

چکیده

با توجه به خواص جالب توجه‌ای که نیمرساناهای نیتروژندار رقیق III-N-V از خود نشان داده‌اند در دهه‌های اخیر این ترکیبات به منظور استفاده در صنایع اپتوالکترونیک مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند. بنابراین بررسی خواص این گروه از ترکیبات و نحوه تغییر آنها در اثر آرایش با عناصر دیگر بسیار مورد علاقه می‌باشد. از سوی دیگر هیدروژن عنصری است که بسیار واکنش‌پذیر بوده و ممکن است در مراحل رشد مواد نیمرسانا حضور داشته باشد. بنابراین این عنصر با واکنشها و کمپلکس‌هایی که می‌تواند تشکیل دهد احتمالا می‌تواند روی خواص اپتیکی و الکترونیکی نیمرساناهای نیتروژندار رقیق تاثیر بگذارد. ما در این پایان نامه به بررسی این آثار روی ترکیبات نیمرسانای GaNAs و GaNP دارای ساختارهای حجمی و چاه کوانتومی به کمک نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های فوتولومینسانس عادی، تحریکی، فوتولومینسانس وابسته به دما و طیف سنجی رامان پرداخته‌ایم. همچنین تغییرات احتمالی بوجود آمده در خواص ساختاری این نمونه‌ها نیز، با مطالعه طیف تفرق اشعه X حاصل از نمونه‌ها انجام شده است. نتایج بدست آمده از مطالعات خواص اپتیکی و الکتریکی و ساختاری انجام شده نشان داده‌اند که اتمهای هیدروژن با تشکیل کمپلکسهای مختلف با اتمهای نیتروژن که موثرترین آنها $(\text{NH}_2^*(\alpha))$ نامیده شده است آنها را غیر فعال می‌کنند و در نتیجه باعث می‌شوند که این ترکیبات خواصی مشابه ترکیباتی با مقدار نیتروژن موثر کمتر و برای غلظتهای بیشتر هیدروژن خواصی مشابه ترکیبات بدون نیتروژن از خود نشان دهند.

انجام عملیات هیدروژندهی می‌تواند بعنوان ابزاری برای مهندسی گاف انرژی روی این گروه از نیمرساناها استفاده شود. همچنین عملیات هیدروژندهی بعد از رشد ترکیبات نیتروژندار روش موثری برای توزیع یکنواخت نیتروژن در نمونه‌ها می‌باشد، زیرا بدلیل الکترون‌گاتیوی محلی قوی بوجود آمده در محل خوشه‌های نیتروژنی، هیدروژنها ابتدا این خوشه‌ها را غیر فعال کرده و سپس اتمهای منفرد نیتروژن را غیر فعال خواهند کرد. عملیات هیدروژندهی بر روی این ترکیبات روش موثری برای غیر فعال کردن مراکز بازترکیب غیر نوری و در نتیجه پایداری نمونه‌ها در برابر تغییرات دمایی است.

مقالات مستخرج از پایان نامه

قسمتی از نتایج این پایان نامه در غالب یک مقاله تحت عنوان :

"مطالعه اثر هیدروژن روی خواص اپتیکی نانو ساختارهای GaNAs/GaAs"

در نهمین کنفرانس ماده چگال انجمن فیزیک ایران - اهواز ۱۶- ۱۵ بهمن ماه ۱۳۸۷ برای ارائه به صورت شفاهی پذیرفته شده و ارائه گردیده است.

فهرست مطالب

عنوان.....صفحه

۱

فصل اول : مقدمه

۱-۱ نیمرسانا چیست؟..... ۲

۲-۱ انواع نیمرسانا :..... ۳

۳-۱ انواع بازترکیب نوری در نیمرسانا :..... ۷

۱-۳-۱ گذار نوار به نوار ۷

۲-۳-۱ بازترکیب اکسیتون آزاد ۷

۳-۳-۱ بازترکیب اکسیتونهای جایگزیده ۸

۴-۳-۱ بازترکیب اکسیتونهای مقید ۸

۵-۳-۱ بازترکیب الکترون(حفره) آزاد با حفره(الکترون)مقید شده ۹

۶-۳-۱ بازترکیب الکترونهای مقید به اتمهای دهنده با حفرههای مقید به اتمهای پذیرنده ۹

۴-۱ نیمرساناهای نیتروژندار رقیق:..... ۹

۵-۱ چرا حضور هیدروژن در محیط مهم می باشد..... ۱۰

۶-۱ آزمایشات و روشهای بررسی خواص اپتیکی و ساختاری نمونههای مورد مطالعه..... ۱۱

۱-۶-۱ اندازه گیری پراش پرتو X با قدرت تفکیک بالا ۱۱

۲-۶-۱ اندازه گیریهای طیفهای فوتولومینسانس عادی و تحریکی (PLE , PL) ۱۲

- ۱-۶-۳ طیف‌سنجی رامان ۱۳
- ۱-۷-۷ نمونه های مورد بررسی..... ۱۴
- ۱-۷-۱ ترکیبات GaNAs مطالعه شده ۱۴
- ۲-۷-۱ ترکیبات GaNP مطالعه شده ۱۵

فصل دوم : اثرات ناشی از اضافه شدن رقیق نیتروژن در نیمرساناهای (III-V) GaAs:N GaP:N

۱۷

- ۱-۲ کاهش شدید گاف انرژی..... ۱۸
- ۲-۲ تبدیل نیمرسانای گاف غیر مستقیم به یک نیمرسانای شبه گاف مستقیم..... ۲۱
- ۳-۲ کاهش وابستگی دمایی گاف انرژی..... ۲۳
- ۴-۲ اثر نیتروژن در خواص الکتریکی نیمرساناهای نیتروژندار رقیق III-V..... ۲۴
- ۱-۴-۲ افزایش جرم موثر الکترون ۲۶
- ۲-۴-۲ کاهش تحرک الکترونی ۲۷
- ۳-۴-۲ کاهش تراکم حاملهای بار ۲۸

فصل سوم : اثر هیدروژن در آلیاژهای نیمرسانای نیتروژن دار رقیق GaNAs

۲۹

- ۱-۳ افزایش گاف انرژی..... ۳۰
- ۲-۳ خنثی شدن دنباله نواری..... ۳۶
- ۳-۳ بهبود راندمان نوری..... ۴۰
- ۴-۳ بررسی طیف منطقه مادون قرمز حاصل از نمونه‌های مورد مطالعه..... ۴۴

۳-۵ افزایش ثابت شبکه و تغییر کرنش در نمونه..... ۴۵

۳-۶ اثر هیدروژن بر خواص الکترونی نیمرسانای نیتروژندار رقیق GaNAs..... ۴۹

۳-۶-۱ کاهش جرم موثر الکترون و افزایش شعاع اکسیتونی..... ۵۰

۳-۶-۲ افزایش تحرک الکترونی پس از عملیات هیدروژندهی در آلیاژهای $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ۵۷

۳-۶-۲-۱ پراکندگی آلیاژی کتره‌ای..... ۵۷

۳-۶-۲-۲ پراکندگی آلیاژی خوشه‌ای..... ۵۹

۳-۶-۳ کاهش تراکم ترازهای بدام اندازنده و در نتیجه افزایش تراکم حاملها..... ۶۲

فصل چهارم: اثر هیدروژن در آلیاژهای نیمرسانای نیتروژندار رقیق GaNP ۶۵

۴-۱ افزایش گاف انرژی..... ۶۶

۴-۲ کاهش جفت شدگی حالات مختلف نوار رسانش..... ۷۲

۴-۲ کاهش شدت طیف PL..... ۷۶

۴-۳ بررسی رفتار دمایی طیفهای PL..... ۷۷

۴-۴ کاهش راندمان نوری..... ۷۹

۴-۵ بررسی طیف منطقه مادون قرمز حاصل از نمونه‌های مورد مطالعه..... ۸۱

۴-۶ افزایش ثابت شبکه و تغییر کرنش نمونه..... ۸۲

۴-۷ اثر بازپخت بر نمونه‌های هیدروژندهی شده..... ۸۴

فصل پنجم: چگونه هیدروژن باعث بوجود آمدن چنین تغییراتی در نیمرساناهای نیتروژندار رقیق می‌شود؟ ۸۷

۱-۵	 روش تئوری	۸۹
۲-۵	 کمپلکسهای تک هیدروژنه در آلیاژهای نیتروژندار رقیق GaPN و GaAsN	۹۰
۳-۵	 کمپلکسهای دو هیدروژنه در آلیاژهای نیتروژندار رقیق GaNP و GaNAs	۹۴
۴-۵	 نتیجه گیری	۱۰۲
مراجع		۱۰۴

فهرست اشکال

عنوان.....	صفحه.....
شکل (۱-۱) : ساختار نواری (الف) GaAs که یک نیمرسانای گاف مستقیم است (ب) GaP که یک نیمرسانای گاف غیر مستقیم است.....	۴
شکل (۲-۱) : منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه های نازک SnO_2 رشد یافته با روش اسپری پیرولیز در دماهای متفاوت. خطی بودن این منحنی بیانگر مستقیم بودن گاف نواری در این ماده می باشد. از این نمودار برای محاسبه گاف نواری استفاده می شود [۱].....	۵

شکل (۳-۱) تصویر شماتیک گذارهای (الف) نوار به نوار (ب) الکترون مقید با اتم دهنده با حفره آزاد (پ) الکترون آزاد با حفره مقید به اتم پذیرنده (ج) الکترون مقید به اتم دهنده با حفره مقید به اتم پذیرنده (د) اکسیتون آزاد (و) اکسیتون جایگزیده (ه) و (ی) اکسیتون مقید..... ۸

شکل (۴-۱) تصویر شماتیک یک سیستم اندازه گیری پراش پرتو X با قدرت تفکیک بالا..... ۱۱

شکل (۵-۱) : تصویر شماتیکی از یک سیستم اندازه گیری PL و PLE..... ۱۳

شکل (۱-۲). (الف) نمایش شماتیک مدل BAC در مورد $GaN_x As_{1-x}$ (ب) محاسبات تئوری مبتنی بر نظریه BAC و اندازه گیریهای تجربی گاف انرژی $GaN_x As_{1-x}$ بر حسب تابعی از مقدار نیتروژن x [۲۷-۲۴]..... ۲۰

شکل (۲-۲) : طیفهای نرمالیزه شده PL (خطوط پر) و PLE (خطوط نقطه چین) مربوط به آلیاژهای GaNP با ساختار حجمی و با درصد نیتروژنهای مختلف ثبت شده در دمای ۲ K که در این پایان نامه مورد بررسی قرار گرفته اند. خطوط عمودی مشخص شده نیز انرژی مربوط به اتمهای منفرد (NA) و جفتهای مختلف (NN_1, NN_3) و خوشه های نیتروژنی (NC) می باشند. موقعیت پیکان انرژی آشکارسازی انتخاب شده برای اندازه گیریهای طیف PLE را نشان می دهد، جهت سهولت در مقایسه طیفهای مربوطه بطور عمودی جابجا شده اند..... ۲۱

شکل (۳-۲) : بستگی طیفی ضریب جذب اصلی به مقدار نیتروژن، اندازه گیری شده در آلیاژهای GaN_xP_{1-x} در دماهای ۲ (خطوط پر) و ۲۵۰ درجه کلوین (منحنیهای چین) خطوط نقطه چین مستقیم برازش شده نیز تایید کننده شبه گاف مستقیم شدن GaN_xP_{1-x} است [۳۱]..... ۲۲

شکل (۴-۲) کاهش وابستگی دمایی تغییرات گاف انرژی با افزایش درصد نیتروژن در آلیاژ GaAsN [۳۲]..... ۲۳

شکل (۵-۲) : پیش بینی های مدل تئوری BAC در مورد جرم موثر الکترون در GaN_xAs_{1-x} ۲۷

شکل (۶-۲) : وابستگی دمایی تحرک الکترونی محاسبه شده بصورت نظری در GaN_xAs_{1-x} با x های متغیر [۳۳]..... ۲۸

شکل (۱-۳) : طیفهای PL (خطوط پر) و PLE (خطوط نقطه چین) مربوط به نمونه های مطالعه شده قبل و بعد از عملیات هیدروژندهی که در این پایان نامه مورد بررسی قرار گرفته اند. (الف) ساختار حجمی

ساختر کوانتومی $\text{GaN}_{0.013}\text{As}_{0.987}$ (ب) ساختار کوانتومی $\text{GaN}_{0.018}\text{As}_{0.982}/\text{GaAs}$ و (ج) ساختار کوانتومی $\text{GaN}_{0.016}\text{As}_{0.984}/\text{GaAs}$ ، جهت سهولت در مقایسه، طیفهای مربوطه بطور عمودی جابجا شده اند. مقدار جابجایی استوک (بر روی شکل با s. s. مشخص شده است) قبل و بعد از عملیات هیدروژندهی نیز روی شکل داده شده است. ۳۱

شکل (۳-۲): طیفهای PL ثبت شده از دو نمونه چاه کوانتومی ۷ دوره‌ای مورد مطالعه در این پایان نامه قبل (خط پر) و بعد (خط منقطع) از هیدروژندهی. جابجایی قرمز ناشی از افزایش درصد نیتروژن و جابجایی آبی ناشی از هیدروژندهی نمونه‌ها نیز بر روی شکل مشخص شده است. ۳۲

شکل (۳-۳): انرژی قله طیف PL، سه نمونه چاه کوانتومی تک لایه GaNAs/GaAs بعنوان تابعی از مقدار هیدروژن ثبت شده در دمای ۱۰ K. خط نقطه چین افقی نیز مربوط به حالت اشباع GaNAs پس از هیدروژندهی می‌باشد [۱۶]. ۳۳

شکل (۳-۴): شبیه سازی رفتار گاف انرژی ساختارهای کوانتومی ترکیبات GaNAs مورد مطالعه در این پایان نامه با مدل (BAC) قبل (■) و بعد (●) از عملیات هیدروژندهی خطوط مربوط به محاسبات تئوری مدل (BAC) می‌باشند. ۳۴

شکل (۳-۵): برازش داده های تجربی سه نمونه چاه کوانتومی تک لایه $\text{GaN}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ با درصد های مختلف نیتروژن، هیدروژندهی شده با غلظتهای مختلف هیدروژن با استفاده از داده‌های مرجع [۴]. نتایج حاصل از برازش در جدول (۳-۱) خلاصه شده است. ۳۵

شکل (۳-۶): (الف) اثر هیدروژن بر موضع قله انرژی طیف PL وابسته به دمای ثبت شده برای ساختار چاه کوانتومی چند گانه $\text{GaN}_{0.016}\text{As}_{0.984}/\text{GaAs}$ مورد مطالعه در این پایان نامه قبل (■) و بعد (▲) از عملیات هیدروژندهی. خطوط منقطع نیز مربوط به برازش معادله وارشنی (۳-۲) با داده‌های تجربی می‌باشد، طیفهای نرمالیزه PL وابسته بدما ثبت شده از نمونه در دماهای مختلف (ب) قبل و (ج) بعد از هیدروژندهی، طیفها جهت سهولت مقایسه در راستای عمودی جابجا شده‌اند. ۳۷

شکل (۳-۷): (الف) اثر هیدروژن بر موضع قله انرژی طیف PL وابسته به دمای ثبت شده برای ساختار حجمی $\text{GaN}_{0.013}\text{As}_{0.987}$ مورد مطالعه در این پایان نامه قبل (■) و بعد (▲) از عملیات هیدروژندهی. خطوط منقطع نیز مربوط به برازش معادله وارشنی (۳-۲) با داده‌های تجربی می‌باشد، طیفهای نرمالیزه PL وابسته بدما ثبت شده از نمونه در دماهای مختلف (ب) قبل و (ج) بعد از هیدروژندهی، طیفها جهت سهولت مقایسه در راستای عمودی جابجا شده‌اند. ۳۸

شکل (۳-۸): شدت طیف PL اندازه‌گیری شده در نزدیکی گاف انرژی برای ساختار حجمی $\text{GaN}_{0.013}\text{As}_{0.987}$ قبل (■) و بعد (▲) از عملیات هیدروژندهی. خطوط منقطع نیز برازش رابطه (۳-۳) با داده‌های تجربی است. نتایج بدست آمده از این برازش در جدول (۳-۳) آورده شده است. ۴۱

شکل (۳-۹): شدت طیف PL اندازه‌گیری شده در نزدیکی گاف انرژی برای ساختار کوانتومی $\text{GaN}_{0.016}\text{As}_{0.984}$ قبل (■) و بعد (▲) از عملیات هیدروژندهی و پس از عملیات (RTA) (●). خطوط منقطع نیز برازش رابطه (۳-۳) با داده‌های تجربی است. نتایج بدست آمده از این برازش در جدول (۳-۳) آورده شده است. ۴۱

شکل (۳-۱۰): طیفهای PL مربوط به ناحیه مادون قرمز ثبت شده از دو نمونه چاه کوانتومی هفت گانه GaNAs/GaAs با درصدهای نیتروژن (الف) $1/6\%$ (ب) $1/8\%$ ، مطالعه شده در این پایان نامه قبل (خط پر) و بعد (خط منقطع) از عملیات هیدروژندهی. ناهمگونی طیف در ناحیه با انرژی 0.9 الکترون ولت بدلیل جذب طیف توسط بخار آب موجود در تکفام ساز می‌باشد. ۴۴

شکل (۳-۱۱): (الف) پرتونگاری با اشعه X با قدرت تفکیک بالا ثبت شده از یک نمونه حجمی $\text{GaN}_{0.0122}\text{As}_{0.9878}$ قبل (as-grown) و بعد از هیدروژندهی (Hydrogenated) (ب) طیف PL در دمای اتاق مربوط به نمونه قسمت (الف) قبل و بعد از هیدروژندهی [۴۴]. ۴۵

شکل (۳-۱۲): بستگی تغییرات نسبی ثابت شبکه در جهت رشد نمونه‌های کاملاً هیدروژندهی شده $(\Delta a_{\perp}/a_0)_H (\%)$ بر حسب تابعی از تغییرات نسبی ثابت شبکه همان نمونه‌ها قبل از هیدروژندهی $(\Delta a_{\perp}/a_0)_N (\%)$. دواير مربوط به نمونه‌های مورد مطالعه در این پایان نامه، مثلثها، مربعها و لوزیها بترتیب مربوط به مراجع [۴۴-۴۶] می‌باشند. ۴۶

شکل (۳-۱۳): منحنی های HRXRD گرفته شده در طول بازپخت در دمای (250°C) مربوط به همان نمونه هیدروژندهی شده در شکل (۳-۸). شکل ضمیمه: طیف PL ثبت شده در دمای اتاق از همان نمونه، قبل (منحنی نقطه‌چین) و بعد از انجام $12/7$ ساعت عملیات بازپخت (منحنی خط پر). ۴۷

شکل (۳-۱۴): طیف های نرمالیزه PL گرفته شده در دمای پایین از دونمونه حجمی GaNAs با غلظت های متفاوت نیتروژن قبل و بعد از عملیات هیدروژندهی. طیفها جهت مقایسه راحت در جهت عمودی جابجا شده اند. ۴۹

شکل (۳-۱۵): طیفهای PL گرفته شده از آلیاژ $\text{GaN}_{0.001}\text{As}_{0.999}$ در دمای 30 K قبل و بعد از هیدروژندهی با مفادیر مختلف هیدروژن (مقدار هیدروژن بر روی هر نمودار مشخص شده است). در

حضور میدان مغناطیسی صفر تسلا (نمودارهای خط پر) و در حضور میدان مغناطیسی ۱۲ تسلا (نمودار های خط منقطع) [۳۲] ۵۰

شکل (۳-۱۶) : جابجایی انرژی با اعمال میدان مغناطیسی مربوط به (الف) بازترکیب الکترون آزاد با حفره مقید به کربن (e,C) خطوط پیوسته نیز برازش رابطه (۳-۴) با داده‌های تجربی است. و (ب) بازترکیب اکسیتون آزاد (E₋) . برای نمونه‌های نشان داده شده در شکل (۳-۱۵) . شکل ضمیمه در قسمت (ب) : بستگی جابجایی انرژی (E₋) به مربع میدان مغناطیسی در میدانهای کوچک خطوط مستقیم نیز نتایج حاصل از برازش رابطه (۳-۵) با داده‌های تجربی است [۱۷] ۵۲

شکل (۳-۱۷) : (الف) بستگی جرم موثر الکترون به قله انرژی ناشی از بازترکیب اکسیتونی آزاد ، اندازه‌گیری شده در دمای ۱۰ K در نمونه های GaN_yAs_{1-y} . دواپر پر (خاکستری) مربوط به نمونه as-grown (مشکی) مربوط به همان نمونه‌های هیدروژندهی شده $GaN_{0.001}As_{0.999}$ در شکل (۳-۱۵) مثلثهای خاکستری نیز مربوط به نمونه‌های as-grown با مقدار نیتروژنهای متفاوت می‌باشند. (ب) بستگی اندازه اکسیتونی به موقعیت قله انرژی ناشی از بازترکیب اکسیتون آزاد در دمای ۱۰ K . خطوط منقطع نیز برای بررسی بهتر رسم شده است [۱۷] ۵۴

شکل (۳-۱۸) : تغییرات جرم موثر حاملها بر حسب تغییرات غلظت هیدروژن در سه نمونه چاه کوانتومی $GaNAs/GaAs$ با مقادیر نیتروژن متفاوت محاسبه شده با استفاده از رابطه (۳-۷) خطوط نقطه چین جهت مشاهده بهتر رسم شده است ۵۶

شکل (۳ - ۱۹) : (الف) وابستگی دمایی تحرک الکترونی محاسبه شده بصورت نظری در GaN_xAs_{1-x} با x های متغیر توسط قی و همکارانش [۵۷] . (ب) محاسبات نظری تحرک نمونه‌های $GaN_xAs_{1-x}/GaAs$ با افزایش غلظت هیدروژن در دمای ۱۰ K با استفاده از رابطه (۳-۸) ۵۸

شکل (۳-۲۰) : تغییرات پراکندگی آلیاژی کترهای ، محدود کنندهی تحرک الکترونها در سیستم GaN_xAs_{1-x} ، محاسبه شده شامل جفتهای نیتروژنی در دماهای ۷۷ و ۳۰۰ کلوین و بدون حضور جفتهای N-N در دمای ۳۰۰ کلوین [۵۷] ۵۹

شکل (۳-۲۱) : مقادیر نظری تحرک الکترونی حاصل از پراکندگی آلیاژی خوشه‌ای و کترهای در سیستم GaN_xAs_{1-x} [۵۸] ۶۰

شکل (۳-۲۲) : تحرک الکترونی نمونه‌های GaN_xAs_{1-x} که با Si آلاش شده‌اند در دمای اتاق [۱۸] . ۶۱

شکل (۳-۲۳) : تغییرات تراکم الکترونی برحسب تغییرات مقدار نیتروژن در سیستم $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ [۱۸].
 ۶۲

شکل (۴-۱) : طیفهای PL ثبت شده مربوط به نمونه‌های مطالعه شده $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ دارای ساختار حجمی قبل و بعد از عملیات هیدروژندهی که در این پایان نامه مورد بررسی قرار گرفته‌اند..... ۶۷

شکل (۴-۲) : طیف PL مربوط به یک نمونه $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}/\text{GaP}$ دارای ساختار چاه کوانتومی چندگانه قبل و بعد از عملیات هیدروژندهی که در این پایان نامه مورد بررسی قرار گرفته است..... ۶۸

شکل (۴-۳) : طیفهای نرمالیزه شده PL و PLE ثبت شده مربوط به نمونه‌های $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ با ساختار حجمی و با مقدار نیتروژن $x = 0.081$ (خطوط پر) مطالعه شده قبل و بعد از عملیات هیدروژندهی با شار هیدروژن $[H_2] = 2 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ و $[H_1] = 1 \times 10^{18}$ (بهمراه طیفهای مربوط به چند نمونه بدون هیدروژن که برای مقایسه آورده شده است، جهت سهولت در مقایسه طیفها، طیفهای مربوطه بطور عمودی جابجا شده‌اند..... ۶۹

شکل (۴-۴) : طیفهای PL نرمالیزه شده مربوط به یک نمونه $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ با ساختار حجمی و با مقدار نیتروژن اولیه $x = 0.06$ (الف) قبل و (ب-ج) بعد از هیدروژندهی با غلظتهای مختلف (خطوط پر)، طیفهای مربوط به دو نمونه بدون هیدروژن (ب) با مقدار نیتروژن $x = 0.12$ و (ج) $x = 0.05$ (خطوط نقطه چین) نیز جهت مقایسه آورده شده است..... ۷۱

شکل (۴-۵) : اثر افزایش نیتروژن و همچنین هیدروژندهی بر طیفهای PLE ثبت شده مربوط به منطقه E_g^{Γ} . تحریک نمونه‌ها با یک لیزر حالت جامد قابل تنظیم انجام شده است..... ۷۳

شکل (۴-۶) : طیفهای پراکندگی رامان اندازه‌گیری شده در دمای اتاق از آلیاژهای $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ با درصد نیتروژنهای مختلف قبل (خطوط نقطه‌چین) و بعد از عملیات هیدروژندهی (خطوط پر). طیفها جهت سهولت در مقایسه بطور عمودی جابجا شده‌اند..... ۷۴

شکل (۴-۷) : تغییرات شدت طیف PL دو نمونه حجمی $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ با مقدار نیتروژنهای مختلف مطالعه شده پس از هیدروژندهی با غلظتهای مختلف که در این پایان نامه مورد بررسی قرار گرفته است. خطوط نقطه چین جهت مشاهده بهتر رسم شده است..... ۷۷

شکل (۴-۸) : طیفهای PL وابسته بدما ثبت شده مربوط به دو نمونه $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ (الف) هیدروژندهی شده و با درصد نیتروژن $X = 0.01$ (ب) بدون هیدروژن با درصد نیتروژن $X = 0.05$ ، جهت سهولت در مقایسه، طیفهای مربوطه بطور عمودی جابجا شده‌اند..... ۷۸

شکل (۴-۹) : تغییرات شدت طیف PL اندازه‌گیری شده در نزدیکی گاف انرژی برای ترکیبات مختلف بدون هیدروژن $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ و یک نمونه هیدروژندهی شده بر حسب عکس دما. خطوط نقطه چین نیز برازش رابطه (۴-۱) با داده‌های تجربی است. نتایج حاصل از این برازش در جدول (۴-۱) خلاصه شده است..... ۸۰

شکل (۴-۱۰) : طیفهای PL مربوط به ناحیه مادون قرمز ثبت شده از (الف) چاه کوانتومی GaNo.01P0.99/GaP و (ب) ساختار حجمی GaN0.006P0.994 قبل (خطوط پر) و بعد از عملیات هیدروژندهی (خطوط نقطه چین)..... ۸۱

شکل (۴-۱۱) : پرتونگاری با اشعه X با قدرت تفکیک بالا ثبت شده از دو نمونه $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ با درصد نیتروژنهای بترتیب (الف) $x = 0.06$ ، $x = 0.17$ (ions/cm²) و (ب) $x = 0.01$ ، $x = 0.18$ (ions/cm²) و $[H] = 8 \times 10^{17}$ (ions/cm²) و بعد از عملیات هیدروژندهی (خطوط منقطع) که در این پایان نامه مورد بررسی قرار گرفته‌اند..... ۸۲

شکل (۴-۱۲) : HRXRD ثبت شده از یک نمونه $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ با ساختار حجمی قبل (خطوط پر) و بعد از عملیات هیدروژندهی (خطوط نقطه چین) و همچنین بعد از عملیات بازپخت حرارتی نمونه هیدروژندهی شده (نمودار رسم شده با علامت ×)..... ۸۳

شکل (۴-۱۳) : طیفهای نرمالیزه شده PL مربوط به نمونه هیدروژندهی شده GaN0.006P0.994 پس از انجام عملیات بازپخت بمدت یک ساعت در دماهای متفاوت (نمودارهای خط پر) به همراه طیف مربوط به نمونه بدون هیدروژن اولیه با همان مقدار نیتروژن (نمودار نقطه چین)..... ۸۴

شکل (۴-۱۴) : طیفهای PL ثبت شده از نمونه GaN0.006P0.994 قبل (خطوط پر) و بعد از عملیات هیدروژندهی با غلظتهای مختلف هیدروژن که نمونه‌ای که با شار هیدروژن فرودی بر نمونه 3×10^{18} هیدروژن دهی شده است تحت عملیات بازپخت حرارتی نیز قرار گرفته است (نمودار نقطه چین)..... ۸۵

شکل (۵-۱) : تصاویر شماتیکی از کمپلکسهای تک هیدروژنه در GaAsN و یا (GaPN) که دارای کمترین انرژی پیکربندی هستند (الف) پیکر بندی (NH_{BC}^+) ، (ب) پیکر بندی (NH_{AB}^+) ۹۱

شکل (۵-۲): انرژی تشکیل بعنوان تابعی از انرژی فرمی برای کمپلکسهای تک هیدروژنه با کمترین انرژی در آلیاژهای نیتروژندار رقیق (الف) GaAsN و (ب) GaPN، انرژی تشکیل کمپلکسهای دوتایی هیدروژن $NH_2^*(\alpha)$ و مولکولهای درون شبکه‌ای H_2 نیز برای مقایسه رسم شده است..... ۹۲

شکل (۵-۳): تصویر شماتیکی از کمپلکسهای از لحاظ الکتریکی غیر فعال $NH_2^*(\alpha)$ پایدار و $NH_2^*(\beta)$ شبه پایدار در آلیاژهای نیتروژندار رقیق (الف) GaNAs و (ب) GaNP. انرژی تشکیل کمپلکسهای دوهیدروژنه در (ج) GaAs و GaNAs و همچنین در (د) GaP و GaNP. که نشان می‌دهد نیتروژن موجب پایداری کمپلکسهای H_2^* در آلیاژهای نیتروژندار رقیق می‌شود..... ۹۵

شکل (۵-۴): چگالی حالات کل مربوط به GaAsN, GaAs و $GaAsNH_2^*$. محاسبات برای یک ابر شبکه ۶۴ اتمی متناظر با نیتروژن ۳/۱۲۵٪ انجام شده است. برای نشان دادن واضحت‌تر اثر کمپلکس NH_2^* بر گاف نواری در سمت راست شکل DOS در نزدیک گاف بزرگتر نشان داده شده است محل ماکزیمم نوار ظرفیت در مبداء و محل مینیمم نوار رسانش با خط نقطه‌چین نشان داده شده است..... ۹۶

شکل (۵-۵): تصویر شماتیکی از فرایند دومرحله‌ای غیرفعال شدن نیتروژن با تشکیل کمپلکس $NH_2^*(\alpha)$ و بزرگ شدن گاف نواری..... ۹۷

شکل (۵-۶): آنالیز تعادلی بین تشکیل NH_2^* در برابر NH_{BC}^+ در آلیاژ GaNAs در دمای $T = 350 \text{ K}$ (الف) مقدار NH_{BC}^+ و NH_2^* (مقیاس سمت چپ) و انرژی فرمی اندازه گرفته شده از محل ماکزیمم نوار ظرفیت (خط رسم شده با نقطه‌چین و مقیاس سمت راست) بعنوان تابعی از مقدار کل هیدروژن. (ب) مقدار نسبی NH_{BC}^+ و NH_2^* بعنوان تابعی از [H]. لازم بذکر است که بگوییم که فرض شده است مقدار هیدروژن از نیتروژن کمتر است و همچنین اثر هیدروژن بر گاف انرژی قابل صرف‌نظر کردن است..... ۹۸

فهرست جداول

عنوان.....صفحه

جدول (۱-۱) : ضرایب x در رابطه (۱-۱) با توجه به نوع گاف نواری ماده [۱].....۶

جدول (۲-۱): مقادیر پارامتر خمشی گاف نواری آلیاژهای سه تایی نیمرسانا [۲-۳].....۷

جدول (۱-۳) : مقادیر E_M ، E_N و C بدست آمده از برازش مدل BAC با مقادیر تجربی استخراج شده از مرجع [۱۶] که در شکل (۳-۳) آورده شده است و مربوط به ساختارهای کوانتومی GaNAs با غلظتهای متفاوت نیتروژن می باشد. ۳۵

جدول (۲-۳) : انرژیهای واکنش و ثابتهای جفتشدگی بدست آمده از برازش دادههای تجربی شدت طیف PL وابسته به دما با رابطه (۳-۳). ۴۳

جدول (۳-۳) : مقدار نیتروژن موثر موجود در نمونه ها (x) قبل و بعد از هیدروژندهی (بدست آمده از برونمایی انجام شده در شکل (۴-۳) و گاف انرژی نمونه ها (E_v) حاصل از دادههای تجربی و نسبت جرم موثر حاملهای آزاد نمونه به جرم موثر نمونه بدون نیتروژن (GaAs) (m^*/m_0). ۵۶

جدول (۴-۳) : محاسبات مربوط به تراکم تله ها در ترکیب چاه کوانتومی $\text{Ga}_{0.012}\text{As}_{0.988}/\text{GaAs}$ پس از هیدروژندهی با غلظتهای مختلف هیدروژن ، مقدار نیتروژن موثر موجود در نمونه با استفاده از مدل BAC و تراکم حاملها با استفاده از نمونه های آدامسیک تخمین زده شده است. ۶۴

جدول (۱-۴) : انرژیهای واکنش و ثابتهای جفت شدگی بدست آمده از برازش دادههای تجربی شدت طیف PL وابسته به دما با رابطه (۱-۴). ۸۰

جدول (۱-۵) فرکانسهای ارتعاشات محلی و شیفت مربوط به ایزوتوپیهای مختلف (برحسب cm^{-1}) کمپلکسهای NH_2^* در آلیاژ GaPN. مد ۱ و ۲ مدهای انبساطی اند درحالی که مد ۳ مد ارتعاشی دژنره دوگانه است. نتایج محاسبه شده با نتایج تجربی مراجع [۸۳-۸۴] مقایسه شده است. ۱۰۰

فصل اول

مقدمه

۱-۱ نیمرسانا چیست؟

نیمرساناها گروهی از مواد هستند که رسانایی الکتریکی آنها بین فلزات و عایق‌ها قرار دارد. یکی از مهمترین مشخصه نیمرساناها که آنها را از فلزات و عایق‌ها متمایز می‌کند گاف انرژی آنهاست. گاف انرژی به صورت فاصله بین مینیمم نوار رسانش و ماکزیمم نوار ظرفیت یک نیمرسانا تعریف می‌شود. ساختار نواری یک نیمرسانا با حل معادله شرودینگر در حضور یک پتانسیل تناوبی مشخص می‌شود. از جمله ویژگی مهم نیمرساناها این است که گاف انرژی آنها که در حقیقت تعیین کننده‌ی میزان رسانندگی این دسته از مواد است تحت تاثیر عواملی مانند تغییر دما، فشار، و میزان ناخالصی... به نحو قابل ملاحظه‌ای تغییر می‌کند. اندازه‌ی گاف انرژی را می‌توان با روشهای تجربی مختلفی تخمین زد. متداولترین روشی که برای این کار استفاده می‌شود اندازه‌گیری توسط طول موجهای جذب یا گسیل شده توسط نیمرسانا می‌باشد. نیمرساناها در ساخت دیودهای نوری و لیزرها بطور گسترده استفاده می‌شوند و بدلیل تنوع پهنای گاف انرژی امکان ساخت دیودها و لیزرهای نیمرسانا با طول موجهای گسترده‌ای از زیر قرمز تا فرابنفش با بازدهی قابل توجه وجود دارد. جذب انرژی توسط نیمرسانا باعث تحریک الکترون‌های نوار ظرفیت و انتقال آنها به نوار رسانش می‌گردد و منجر به تولید زوج الکترون-حفره می‌شود. طول عمر این زوج الکترون-حفره کوتاه بوده و با از دست دادن انرژی از بین می‌روند و انرژی حاصل می‌تواند به شکل گسیل فوتونها (بازترکیب نوری) در طول گاف انرژی نیمرسانا ظاهر شود. انرژی لازم برای تولید این زوج می‌تواند توسط نور، میدان الکتریکی، جریان الکتریکی و یا گرما و... تامین گردد. در هر صورت، فرآیندی را که در نهایت منجر به بازترکیب نوری الکترون-حفره و در نتیجه تولید امواج الکترومغناطیس شود را لومینسانس^۱ گویند و با توجه به منبع استفاده شده در تحریک نیمرسانا آنرا نامگذاری می‌کنند. بعنوان مثال اگر از یک منبع نوری برای تحریک نمونه استفاده شده باشد طیف گسیل شده از نمونه پس از بازترکیب حاملها را فوتولومینسانس^۲ (PL) و اگر تحریک نمونه با اعمال گرما انجام شده باشد طیف گسیل شده را ترمولومینسانس^۳ و... گویند. زوج الکترون-حفره می‌تواند انرژی خود را بصورت غیر تابشی نیز از دست بدهند. بعنوان مثال با تولید فونون (ارتعاشات

^۱ Luminescence

^۱ photoluminescence

^۲ Thermoluminescence

شبکه بلور) و یا با انتقال آن به یک الکترون (یا حفره) از طریق فرایند اوژه^۴ انرژی خود را ازدست بدهند. در این صورت فرایند غیر تابشی رخ داده است. فرایندهای بازترکیب غیرتابشی بازده نوری قطعات الکترونیکی را کاهش می‌دهند.

۱-۲ انواع نیمرسانا :

مواد نیمرسانا در ستون چهارم وستونهای مجاور آن از جدول تناوبی قرار دارند. سیلیسیم و ژرمانیم ، نیمرساناهای گروه چهار ، نیمرساناهای تک عنصری^۵ نامیده می‌شوند. زیرا از اتمهای هم جنس تشکیل شده‌اند. علاوه بر مواد تک عنصری، ترکیب اتمهای گروه سوم و پنجم و نیز ترکیبهای خاصی از گروه دوم و ششم، نیمرساناهای مرکب را بوجود می‌آورند. علاوه بر دسته‌بندی‌های ذکر شده نیمرساناها را برحسب نوع گاف انرژی در دو گروه گاف مستقیم^۶ یا گاف غیرمستقیم^۷ نیز طبقه بندی می‌کنند. هرگاه در ساختار نواری یک نیمرسانا محل مینیمم نوار رسانش مستقیماً در راستای ماکزیمم نوار ظرفیت قرار داشته باشد بازترکیب الکترون و حفره بدون نیاز به حضور فونون (جذب یا گسیل فونون) انجام می‌شود. چنین نیمرساناهایی را نیمرسانای گاف مستقیم می‌نامند. در برخی دیگر از نیمرساناها مینیمم نوار رسانش در راستای ماکزیمم نوار ظرفیت قرار نمی‌گیرد و بازترکیب الکترون و حفره بدلیل حفظ بقای اندازه حرکت مستلزم جذب یا گسیل یک یا چند فونون می‌باشد. این گروه از نیمرساناها ، نیمرساناهای گاف غیر مستقیم نامیده می‌شوند. نیمرساناهای گاف مستقیم غالباً بازده نوری بهتری از خود نشان می‌دهند. بازده نوری خوب نیمرساناهای گاف مستقیم باعث شده است که این مواد برای کاربرد در وسایل اپتوالکترونیکی کاندیدای مناسبتری باشند . نیمرساناهایی مثل GaN ، InP ، InAs ، GaAs ، GaNAs و InGaNAS ... از نوع گاف مستقیم و نیمرساناهایی مانند Si ، Ge ، GaP ، AIP ، AlAs ، GaNP^۸ و... از نوع گاف غیر مستقیم می‌باشند. شکل (۱-۱) تصویر شماتیک ساختار نواری نیمرسانای گاف مستقیم GaAs (۱-۱-الف) و نیمرسانای گاف غیر مستقیم GaP (۱-۱-ب) را

³ Auger process

⁴ Elemental

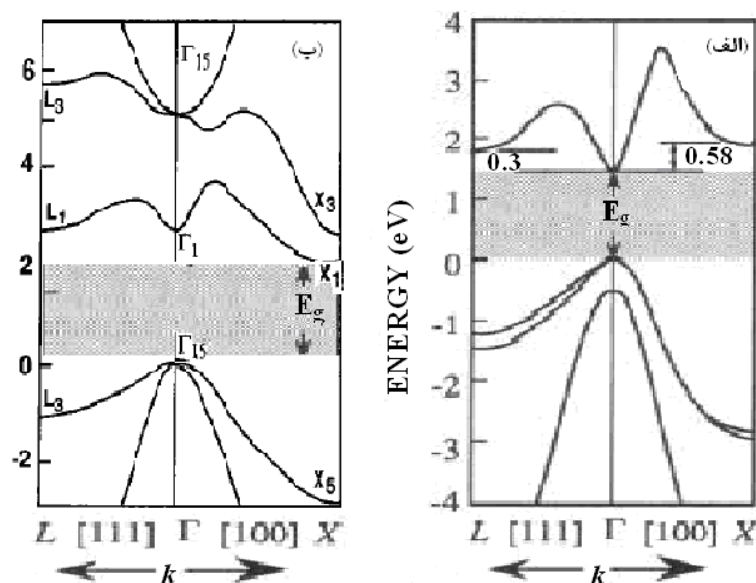
⁵ Direct Semiconductor

⁶ Indirect Semiconductor

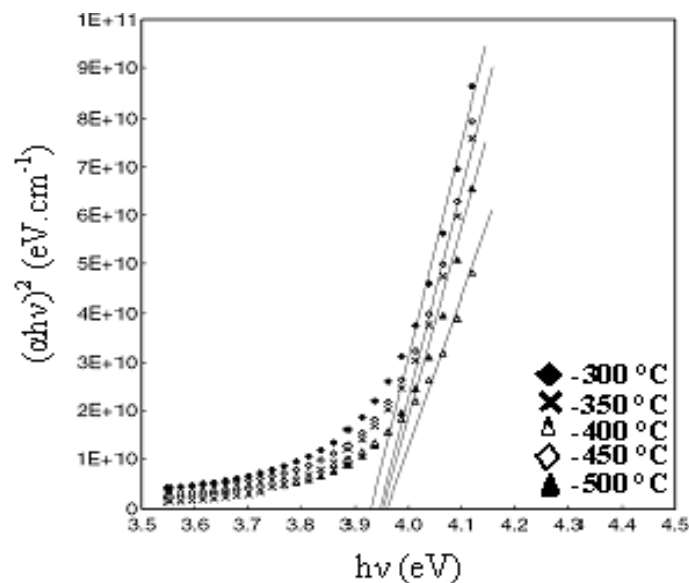
^۱ این نیمرسانا با افزایش مقدار نیتروژن به یک نیمرسانای گاف مستقیم تبدیل می‌شود.

نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود در ساختار نواری GaAs ماکزیمم نوار ظرفیت در راستای مینیمم نوار رسانش قرار دارد و هر دو در نقطه Γ در فضای K می‌باشند. اما در ساختار نواری ترکیب GaP ماکزیمم نوار ظرفیت در منطقه Γ است در حالی که مینیمم نوار رسانش در نقطه X در فضای K قرار دارد. در ترکیبات نیتروژندار رقیق GaNP و GaNAS نیز چون مقدار نیتروژن بسیار اندک است ساختار نواری این ترکیبات نیز بترتیب مشابه شکلهای (الف-۱) و (ب-۱) می‌باشد.

نوع نیمرسانا (گاف مستقیم یا غیر مستقیم) و همچنین اندازه گاف انرژی آنها را با بررسی آزمایشات



شکل (۱-۱): ساختار نواری (الف) GaAs که یک نیمرسانای گاف مستقیم است (ب) GaP که یک نیمرسانای گاف غیر مستقیم است.



شکل (۲-۱): منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه‌های نازک SnO_2 رشد یافته با روش اسپری پایرولیزیز در دماهای متفاوت. خطی بودن این منحنی بیانگر مستقیم بودن گاف نواری در این ماده می‌باشد. از این نمودار برای محاسبه گاف نواری استفاده می‌شود [۱].

جذب و چگونگی تغییرات ضریب جذب نیز می‌توان مشخص کرد. اگر فوتونی با انرژی $h\nu$ به جسمی برخورد کند در صورتیکه انرژی آن حداقل مساوی یا بزرگتر از گاف نواری جسم باشد، فوتون جذب شده و انرژی‌اش صرف تحریک یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش می‌گردد. این پدیده می‌تواند مبنای محاسبه گاف نواری اجسام باشد. گذار اپتیکی در بین ترازهای سهمی‌گون^۱ را می‌توان با استفاده از معادله (۱-۱) مطالعه کرد [۱]:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^x \quad (1-1)$$

در رابطه (۱-۱)، A یک ضریب ثابت، α ضریب جذب ماده و x ضریبی است که با توجه به نوع گذار در لایه می‌تواند مقادیر خلاصه شده در جدول (۱-۱) را اختیار کند. گاف نواری ماده را نیز می‌توان به کمک معادله (۱-۱) محاسبه کرد. بدین صورت که در ترکیبات گاف مستقیم مطابق شکل (۲-۱) نمودار $(\alpha hv)^2$ را بر حسب انرژی فوتون فرودی رسم کرده و قسمت خطی آن را با یک خط راست برازش می‌کنند. از برون‌یابی محل تلاقی این خط با محور انرژی، گاف نواری ماده حاصل می‌شود.

¹ Parabolic bands

همانطور که ذکر کردیم گروه فراوانی از نیمرساناها، نیمرساناهای ترکیبی هستند. غالب نیمرساناهایی

جدول (۱-۱): ضرایب x در رابطه (۱-۱) با توجه به نوع گاف نواری ماده [۱]

نوع گذار	x
مستقیم مجاز	$\frac{1}{2}$
غیرمستقیم مجاز	۲

که در صنایع اپتوالکترونیک استفاده می‌شوند نیز از نوع نیمرساناهای مرکب (آلیاژی) می‌باشند. آلیاژسازی یکی از روشهای معمول برای اصلاح خواص و ایجاد خواص جدید در مواد نیمرسانا برای کاربردهای خاص است. در بسیاری از موارد پارامترهای نیمرساناهای آلیاژی، توسط روابط ساده‌ای به پارامترهای اجزاء تشکیل دهنده این ترکیب مربوط می‌شوند. بعنوان مثال ثابت شبکه و انرژی گاف در یک آلیاژ سه‌تایی مثل (AB_xC_{1-x}) که x و $(1-x)$ به ترتیب درصد مولی آلیاژ پایه AB و AC ترکیب شده در آلیاژ سه‌تایی می‌باشد از روابط زیر که به قانون وگارد^۱ موسوم است بدست می‌آیند:

$$a_{AB_xC_{1-x}} = xa_{AB} + (1-x)a_{AC} \quad (۲-۱)$$

$$E_{g(AB_xC_{1-x})} = xE_{g(AB)} + (1-x)E_{g(AC)} - bx(1-x) \quad (۳-۱)$$

در روابط فوق a_{AB} ، $E_{g(AB)}$ و a_{AC} ، $E_{g(AC)}$ به ترتیب ثابت شبکه و انرژی گاف آلیاژهای پایه (AB) و (AC) می‌باشند. ضریب b نیز در رابطه (۳-۱) موسوم به پارامتر خمشی^۲ می‌باشد که میزانی از غیر خطی بودن تغییرات گاف نواری برحسب x است. در جدول (۲-۱) مقادیر پارامتر خمشی گزارش شده برای برخی از آلیاژهای گروه III-V در گستره $0 < x < 1$ درج شده است [۲-۳]. همانطور که در جدول (۲-۱) دیده می‌شود مقدار پارامتر خمشی برای غالب ترکیبات گروه III-V کمتر از یک الکترون ولت است اما برای آلیاژهای نیمرسانای نیتروژندار رقیق

¹ Vegard's Law

² Bowing parameter

بزرگ می‌باشد. علت وارد شدن پارامتر b این است که آلیاژها غالبا به صورت یک آلیاژ ایده‌آل کاملا کتره‌ای رشد نمی‌کنند و اغلب خوشه‌هایی در آلیاژ تشکیل می‌شوند. برای مثال شکل‌گیری آلیاژ کتره‌ای $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ بدین معنی است که در اطراف اتم

جدول (۲-۱): مقادیر پارامتر خمش گاف نواری آلیاژهای سه تایی نیم‌رسانا [۲-۳]

آلیاژ	پارامتر خمش
$0 < x < 1$	(eV)
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	۰
$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$	۰/۷۸۶
$\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$	۰/۶۹۸
$\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$	۰/۱۷۶
$\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$	۱/۲
$\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$	۰,۵۸
$\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$	۲۶~ برای $x < ۱\%$
$\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$	۱۶~ برای $۱\% < x < ۵\%$

Ga به احتمال $x\%$ اتم‌های نیتروژن و به احتمال $(1-x)\%$ اتم‌های As وجود داشته باشند. اما همواره چنین اتفاقی نمی‌افتد و معمولا مقداری بی‌نظمی در قرارگیری اتمها در شبکه بلوری وجود دارد. بدین ترتیب بزرگی مقدار b نشانگر بی‌نظمی بیشتر در ماده آلیاژی است [۴].

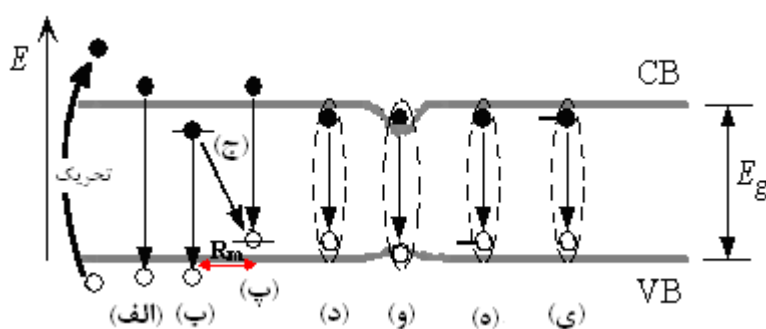
۱-۳ انواع باز ترکیب‌های نواری در نیم‌رسانا :

۱-۳-۱ گذار نوار به نوار^{۱۲}

باز ترکیب یک الکترون آزاد از نوار رسانش با یک حفره آزاد از نوار ظرفیت را گذار نوار به نوار می‌نامند. در این باز ترکیب انرژی گسیل شده معادل با گاف انرژی نیمرسانا می‌باشد شکل (۱-۳-الف).

۱-۳-۲ باز ترکیب اکسیتون آزاد^{۱۳}

گاهی در یک نیمرسانا زوج الکترون-حفره قبل از اینکه باز ترکیب انجام دهند بخاطر برهمکنش کولنی به یکدیگر مقید می‌شوند و اصطلاحاً تشکیل یک اکسیتون می‌دهند.



شکل (۱-۳) تصویر شماتیک گذارهای (الف) نوار به نوار (ب) الکترون مقید با اتم دهنده با حفره آزاد (پ) الکترون آزاد با حفره مقید به اتم پذیرنده (ج) الکترون مقید به اتم دهنده با حفره مقید به اتم پذیرنده (د) اکسیتون آزاد (و) اکسیتون جایگزیده (ه) و (ی) اکسیتون مقید.

اگر اکسیتونها بتوانند آزادانه در شبکه کریستالی نیمرسانا حرکت داشته باشند به آنها اکسیتون آزاد گفته می‌شود. انرژی گسیل شده ($h\nu$) در اثر واهلش یک اکسیتون به اندازه انرژی بستگی کولنی (E_b) بوجود آمده در اکسیتون، کمتر از انرژی گاف نیمرسانا می‌باشد یعنی: $h\nu = E_g - E_b$ شکل (۱-۳-د)

۱-۳-۳ باز ترکیب اکسیتونهای جایگزیده^{۱۴}

¹ Band to Band

² Free Exciton

¹ Localized Exciton

در یک نیمرسانا در اثر عوامل مختلفی ممکن است پتانسیل شبکه دچار اغتشاش شده و لبه‌های نوار رسانش و ظرفیت دچار افت و خیز شوند. وجود این افت و خیزهای پتانسیل بلوری می‌تواند منجر به جایگزیده شدن اکسیتونها شود. در اینصورت انرژی آزاد شده پس از واهلش اکسیتونها به میزان انرژی جایگزیدگی اکسیتون (E_{loc}) کمتر از انرژی اکسیتون آزاد است یعنی :

$h\nu = E_g - E_b - E_{loc}$ شکل (۱-۳-۳) و) بازترکیب نوری در نمونه‌های مورد بررسی در این پایان نامه نیز از نوع بازترکیب اکسیتونهای جایگزیده می‌باشند.

۱-۳-۴ بازترکیب اکسیتونهای مقید^{۱۵}

در اثر حضور آلایشهای نوع n یا p و یا هر دو امکان اینکه الکترون اکسیتون به اتمهای ناخالصی‌های دهنده نوع n یا حفره اکسیتون به اتمهای ناخالصی پذیرنده نوع p مقید شود وجود دارد. در این وضعیت اکسیتون مقید می‌شود و بدیهی است که انرژی حاصل از بازترکیب آن نسبت به انرژی بازترکیب اکسیتون آزاد به میزان انرژی قید (E_{bound}) آلایشها کمتر خواهد بود یعنی:

$$h\nu = E_g - E_b - E_{bound} \text{ شکل (۱-۳-۴) و (۱-۳-۵)}$$

۱-۳-۵ بازترکیب الکترون(حفره) آزاد با حفره(الکترون) مقید شده^{۱۶}

یکی دیگر از حالت‌های بازترکیب نوری عبارت از بازترکیب الکترونهای مقید به اتمهای دهنده با حفره‌های آزاد و یا برعکس بازترکیب الکترونهای آزاد با حفره‌های مقید به اتمهای پذیرنده است در این مورد نیز انرژی حاصل از بازترکیب الکترون و حفره به اندازه انرژی قید اتمهای دهنده و یا پذیرنده (E_D , E_A) از حالت بازترکیب الکترون آزاد با حفره آزاد کمتر است. یعنی :

$$h\nu = E_g - E_D \text{ و } h\nu = E_g - E_A \text{ شکل (۱-۳-۶) و (۱-۳-۷)}$$

² Bound Exciton

¹ Free-to-Bound

۱-۳-۶ باز ترکیب الکترونهای مقید به اتمهای دهنده با حفره‌های مقید به اتمهای پذیرنده^{۱۷}

اگر در یک نیمرسانا هر دو نوع آلایش نوع n و p وجود داشته باشد آنگاه احتمال باز ترکیب الکترونهای مقید به اتمهای دهنده با حفره‌های مقید به اتمهای پذیرنده نیز وجود دارد. انرژی گسیل شده از این باز ترکیب به اندازه مجموع انرژی قید اتمهای دهنده و پذیرنده ($E_D + E_A$) کمتر از باز ترکیب الکترون و حفره آزاد است. این باز ترکیب تنها باز ترکیبی است که مکان هندسی اتم‌هایی که الکترون و حفره را برای باز ترکیب تامین می‌کنند در انرژی آزاد شده تاثیر می‌گذارد. یعنی: $h\nu = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon R_m}$ در این رابطه e بار الکتریکی الکترون ، R_m فاصله جدایی اتمهای دهنده و پذیرنده الکترون و ϵ ثابت دی الکتریک نمونه می‌باشد شکل (۱-۳-ج).

۱-۴ نیمرساناهای نیتروژندار رقیق:

الکترون‌گاتیوی بالا و شعاع کم نیتروژن در مقایسه با دیگر عناصر گروه پنجم و در نتیجه پیوند قوی نیتروژن با عناصر گروه سوم باعث ایجاد خواص جالبی در ترکیب نیتروژن با عناصر گروه سوم جدول تناوبی شده است. بطوریکه این دسته از مواد ، که جزئی از گروه ترکیبات نیمرسانای III-V می‌باشند، با نامی مستقل یعنی ترکیبات نیتروژندار یا تری نیترایدها^{۱۸} (III-N) شناخته می‌شوند. از جمله خصوصیات مهم این گروه در مقایسه با سایر نیمرساناهای III-V پایداری آنها در برابر شرایط سخت محیطی مثل دماهای بالا ، ارتعاشات شدید ، شرایط شیمیایی فعال و ... می‌باشد. این دسته از نیمرساناها بخاطر گستردگی گاف انرژی که از ناحیه مادون قرمز (IR) تا ناحیه (UV) را در بر می‌گیرد بصورت گسترده در ساخت قطعات اپتوالکترونیک استفاده می‌شوند. بدلیل این خصوصیات جالب توجه گروههای تحقیقاتی بسیاری در سراسر دنیا بر روی این گروه از مواد و ساختارهای مختلف ، بویژه ساختارهای کوانتومی آنها مشغول تحقیق و کار می‌باشند.

^{۱۷} Donor Acceptor Pair transition

^۱ III-Nitrides

اگر در ترکیبات گروه III-V مقدار کمی (تا حدود ۵ درصد) نیتروژن اضافه شود گروه دیگری از نیمرساناها را بوجود می‌آورند که اصطلاحاً به آنها نیمرساناهای نیتروژن دار رقیق (III-N-V) گفته می‌شود. این دسته از نیمرساناها می‌توانند به صورت آلیاژهای سه‌تایی مانند: InAsN , GaNP , GaNAs و یا چهارتایی مانند: InGaAsN , AlGaAsN و GaInPN... رشد داده شوند.

۱-۵ چرا حضور هیدروژن در محیط مهم می‌باشد

هیدروژن کوچکترین و سبکترین عنصر موجود در طبیعت است که دارای واکنش پذیری زیادی می‌باشد و به میزان قابل توجهی در محیط اطراف وجود دارد و لذا می‌تواند در مراحل رشد ترکیبات نیمرسانا حضوری خواسته یا ناخواسته داشته باشد [۵-۸]. بدلیل الکترونگاتیوی بالای نیتروژن در ترکیبات نیمرساناهای نیتروژن دار رقیق، هیدروژن می‌تواند با ایجاد پیوندهایی با این عنصر باعث غیرفعال کردن نیتروژنهای موثر شده و لذا منجر به بوجود آمدن تغییرات قابل توجه و جالبی در خواص نمونه‌ها شود. لذا ما در این پایان نامه با هیدروژن دهی دو نمونه از نیمرساناهای نیتروژن دار رقیق (GaNAs , GaNP) به بررسی اثر هیدروژن بر خواص اپتیکی و الکترونیکی و ساختاری این گروه از نیمرساناهای مهم پرداخته‌ایم.

۱-۶ آزمایشات و روشهای بررسی خواص اپتیکی و ساختاری نمونه‌های مورد مطالعه

۱-۶-۱ اندازه گیری پراش پرتو X با قدرت تفکیک بالا^{۱۹}

پراش پرتو x یک تکنیک قوی برای شناختن ساختار بلوری مواد، تعیین نقصهای ساختاری، تعیین جهت ترجیحی رشد بلورکها و اندازه آنها و همچنین بررسی برخی از خصوصیات ساختاری از قبیل حالت کرنشی ساختار (کششی^{۲۰} یا فشاری^{۲۱}) رشد نامتجانس یک نمونه می‌باشد. برای شناسایی مواد مختلف و تعیین فازهای بلوری و جهتگیری صفحات براگ، می‌توان از بانکهای اطلاعاتی موجود نظیر کارتهای JCDPSM^{۲۲}

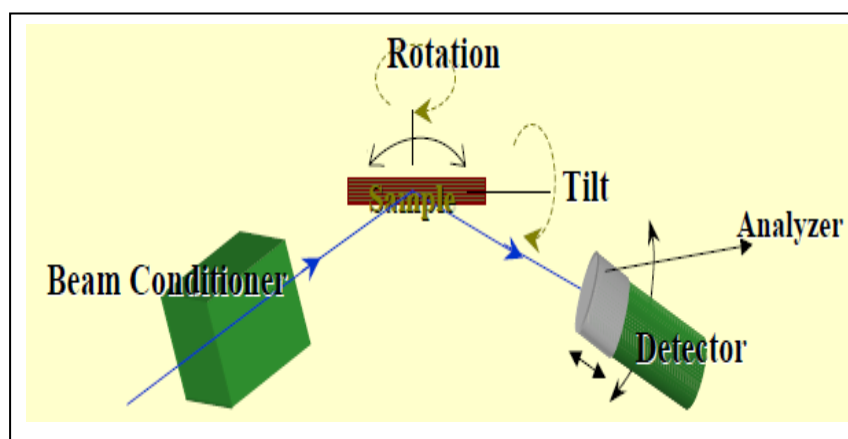
¹ High – Resolution X-Ray Diffraction

² Tensile stress

³ Compressive stress

⁴ Joint Committee for Powder Diffraction Standards

استفاده کرد. در کارت مربوط به هر ماده ، اطلاعاتی از قبیل اندیسه‌های میلر (hkl) متناظر با یک زاویه پراش خاص ، شرایط آزمایشگاهی لازم (از قبیل دما یا فشار) برای ایجاد یک قله پراش و ساختار بلوری ماده موجود است. در این اندازه‌گیری با استفاده از قانون براگ ، $2d\sin(\theta)=n\lambda$ ، با تابش یک طول موج ثابت λ به نمونه و اندازه‌گیری شدت پرتو پراکنده شده در زوایای θ مختلف می‌توان اندازه ثابت شبکه بلوری نمونه را بدست آورد. شکل (۴-۱)



شکل (۴-۱) تصویر شماتیک یک سیستم اندازه‌گیری پراش پرتو X با قدرت تفکیک بالا

۱-۶-۲ اندازه‌گیری‌های طیفهای فوتولومینسانس عادی و تحریکی (PLE , PL)

اندازه‌گیری طیفهای فوتولومینسانس (PL) حاصل از یک نیمرسانا از جمله روشهای بسیار مفید و غیر مخربی است که اطلاعات ارزشمندی درمورد نیمرساناها به ما می‌دهد. از طیفهای PL می‌توان اطلاعاتی از قبیل گاف نواری ، نوع فرایند بازترکیب ، نوع ناخالصی‌ها و نقایص ساختار یک ترکیب نیمرسانا را بدست آورد.

در شکل (۵-۱) تصویر شماتیکی از یک سیستم اندازه‌گیری PL نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود هر سیستم اندازه‌گیری PL از چهار قسمت اصلی تشکیل شده است :

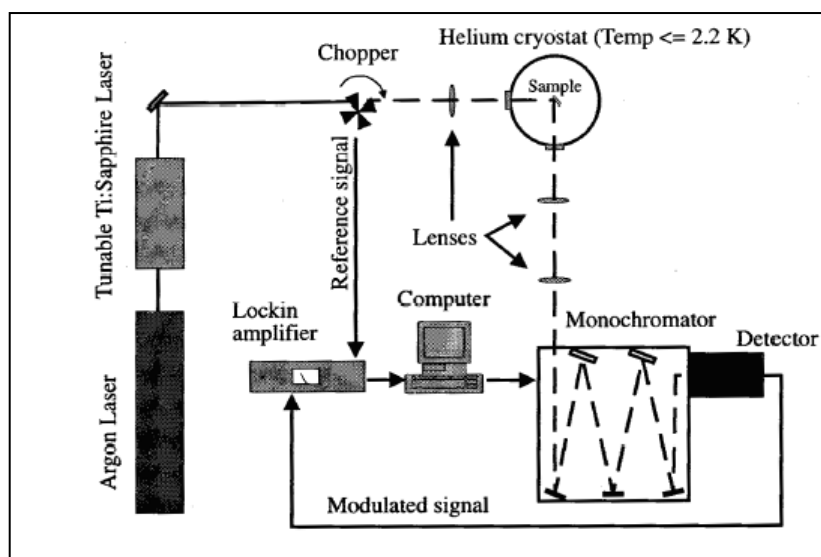
۱- منبع تحریک نوری نمونه که می‌تواند یک لیزر و یا یک لامپ باشد. در این پروژه غالباً از یک لیزر حالت جامد Ti:Sapphire و یا لامپ زنون برای تحریک نمونه‌ها استفاده شده است. لیزر Ti:Sapphire این قابلیت را دارد که پرتوهای با طول موجهای مختلفی را تولید کند.

۲- محفظه سرما سنج^{۲۳} که نمونه مورد آزمایش در آن قرار می‌گیرد تا بتوان اندازه گیری را در دماهای مختلف از حدود دمای هلیوم مایع تا دمای اتاق انجام داد.

۳- تکفام ساز^{۲۴} که از یک مجموعه آینه و توری پراش تشکیل می‌شود که طیف حاصل از نمونه پس از عبور از چند عدسی وارد آن می‌شود و پس از پاشیده شدن به طور مناسب وارد آشکار ساز می‌شود.

۴- آشکار ساز^{۲۵} که طیف رسیده از تکفام ساز را جمع‌آوری و تغییرات شدت آن برحسب طول موج را آشکار می‌کند.

در طیفهای PL عادی که به آنها طیف نشری نیز گفته می‌شود تحریک نمونه با یک طول موج ثابت انجام می‌شود و آنگاه طیف نشری توسط یک آشکار ساز مناسب ثبت می‌شود. در طیفهای PL



^{۲۳} Cryostat
^{۲۴} Monochromator
^{۲۵} Detector

شکل (۵-۱) : تصویر شماتیکی از یک سیستم اندازه گیری PL و PLE

تحریکی^{۲۶} (PLE) که به آن طیف جذبی نیز گفته می شود تحریک نمونه با طول موجهای مختلفی انجام می شود در حالی که آشکارساز روی یک طول موج ثابت قفل شده است. سیستم اندازه گیری PLE همانند سیستم اندازه گیری PL می باشد شکل (۵-۱). اختلاف بین قله های طیف نشری و جذبی به جابجایی استوک^{۲۷} معروف است. اندازه این جابجایی در واقع معیاری از افت و خیزهای نوار رسانش نیز می باشد. در این پایان نامه از اندازه گیری های طیفهای PLE و PL در دماهای مختلف به منظور مطالعه خواص اپتیکی نمونه های GaNAs و GaNP استفاده شده است.

۱-۶-۳ طیف سنجی رامان^{۲۸}

وقتی نور از یک اتم یا مولکول پراکنده می شود ، بیشتر فوتونها به طور کشسان پراکنده می شوند (پراکندگی ریلی)^{۲۹}. این فوتونها انرژی ، بسامد و طول موج یکسانی با فوتونهای فرودی دارند. ولی نسبت کمی از فوتونها (تقریباً یک فوتون از ده میلیون) با طول موج متفاوت (و معمولاً کمتر) پراکنده می شوند که به این پدیده پراکندگی رامان^{۳۰} گفته می شود. طیف سنجی رامان برای شناسایی ساختار مولکولی بسیار مناسب است. با این روش تعیین فرکانسهای چرخشی و ارتعاشی مولکول ، ارزیابی هندسی و حتی تقارن مولکولها امکان پذیر است. در برخی موارد که امکان تعیین ساختار مولکولی وجود ندارد، می توان با تکیه بر فرکانسهای ثبت شده ، قرار گرفتن اتمها در یک مولکول را بررسی کرد. برخی از کاربردهای طیف سنجی رامان به این ترتیب هستند: ۱- شناسایی و جداسازی برخی از ترکیبات آلی و معدنی [۱۱] ۲- تعیین ساختار شیمیایی ترکیبات [۱۱] ۳- تعیین شرایط مرزی برای میدان الکتریکی در نزدیکی سطح [۱۲] ۴- آنالیز ذرات نانو مقیاس برخی از ملکولهای آلی و نانو کریستالهای DNA و نانو تیوپهای کربن و همچنین برای تعیین قطر نانو ذرات

^{۲۶} Excitation

^{۲۷} Stokes shift

^{۲۸} Raman Spectroscopy

^{۲۹} Rayleigh Scattering

^{۳۰} Raman Scattring

معدنی [۱۵-۱۳] می توان از طیف سنجی رامان استفاده نمود. سیستم اندازه گیری طیف سنجی رامان شبیه سیستم اندازه گیری PL است.

۷-۱ نمونه های مورد بررسی

۱-۷-۱ ترکیبات GaNAs مطالعه شده

عبارتند از ساختارهای حجمی $\text{GaN}_{0.013}\text{As}_{0.987}$ و دو نمونه چاه کوانتومی هفت دوره ای $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ با درصد نیتروژنهای متفاوت ($x = 1/6$ و $x = 1/8$) که در دمای 460°C درجه سانتیگراد و در راستای (۱۰۰) روی زیر لایه نیم عایق GaAs به ضخامت ۲۰ نانومتر با استفاده از روش روآراستی پرتو مولکولی (MBE)^{۳۱} رشد داده شده اند و ضخامت لایه های روآراستی شده در ساختار حجمی ۱۱۰۰ نانومتر و در ساختارهای کوانتومی ۷ نانومتر می باشند. دسته دوم نمونه های مورد بررسی در این پایان نامه سه نمونه چاه کوانتومی تک لایه $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ می باشند که بروش روآراستی پرتو مولکولی با استفاده از یک چشمه جامد (SS-MBE)^{۳۲} رشد داده شده اند و مقدار نیتروژن آنها ($x = 0.12, 0.16, 0.29$) می باشد. ضخامت لایه روآراستی شده GaNAs در این نمونه ها ۹ نانومتر است. همچنین یک نمونه ساختار حجمی $\text{GaN}_{0.001}\text{As}_{0.999}$ رشد داده شده بروش روآراستی فاز بخار-آلی (MOVPE)^{۳۳} بر روی زیر لایه GaAs با ضخامت $0.5 \mu\text{m}$ [۱۷]. همه نمونه های مورد بررسی پس از عملیات رشد تحت عملیات هیدروژن دهی با استفاده از یک چشمه کافمن^{۳۴} قرار گرفته اند. شارش یونهای هیدروژن گسیلی به سمت نمونه ها برای نمونه های مختلف متفاوت بوده اند. عملیات هیدروژن دهی همه نمونه ها در دمای 300°C درجه سانتیگراد انجام شده است. دسته سوم نمونه های $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ هستند که برای بررسی خواص الکتریکی مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۸]. این نمونه ها به روش MBE و در دمای 460°C درجه

^{۳۱} Molecular Beam Epitaxy

^{۳۲} Solid-Source Molecular Beam Epitaxy

^{۳۳} Metalorganic Vapor Phase Epitaxy

^{۳۴} Kaufman

سلسیوس بر روی زیر لایه GaAs رشد یافته‌اند و تغییرات درصد نیتروژن در نمونه‌ها در بازه ۰/۷ تا ۰/۸ درصد می‌باشد. این نمونه‌ها با Si آلاینش شده و تراکمی در حدود $6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ داشته‌اند.

۱-۷-۲ ترکیبات GaNP مطالعه شده

عبارتند از ساختارهای حجمی $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ با درصد نیتروژن $x = ۰/۸۱ - ۰/۰۵$ با ضخامتهای $(۰/۷۵ - ۰/۲۵) \mu\text{m}$ که بروش MBE در راستای (۱۰۰) زیر لایه GaP رشد داده شده‌اند. یک نمونه چاه کوانتومی هفت دوره‌ای $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}/\text{GaP}$ که پهنای چاه آن ۷ و پهنای سد آن ۲۰ نانومتر می‌باشد. در این نمونه‌ها نیز عملیات هیدروژن‌دهی بعد از فرایند رشد با استفاده از یک منبع کافمن انجام شده است و تمام شرایط هیدروژن‌دهی مشابه نمونه‌های GaNAS بوده است.

تمام اندازه‌گیری‌های انجام شده در دانشکده فیزیک و تکنولوژی اندازه‌گیری دانشگاه لینشوپینگ کشور سوئد توسط استاد راهنمای اینجانب انجام شده است.

داده‌های بدست آمده برای تفسیر نتایج در دانشگاه صنعتی شاهرود تحت عنوان پایان نامه کارشناسی ارشد مورد مطالعه قرار گرفته است.

در ادامه :

در فصل دوم بطور موجز به آثار حضور نیتروژن به مقدار رقیق در نیمرساناهای (III-V) و بویژه نمونه‌های مختلف GaAs و GaP پرداخته شده است. در فصل سوم اثر هیدروژن‌دهی روی آلیاژهای GaNAS مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در فصل چهارم اثر هیدروژن‌دهی روی آلیاژهای GaNP را مطالعه کرده‌ایم. و در فصل پنجم نیز مقالات مختلفی که علت تغییرات بوجود آمده در آلیاژهای GaNP و GaNAS بعد از عملیات هیدروژن‌دهی را بررسی کرده‌اند را بطور مختصر مطالعه کرده‌ایم.

فصل دوم

اثرات ناشی از اضافه شدن رقیق نیتروژن در

نیمرساناهای (III-V)

GaAs:N, GaP:N

اگر نیتروژن بمقدار کم (کمتر از ۵ درصد) به ترکیبات نیمرسانای گروه III-V اضافه شود منجر به رده‌ی جدیدی از مواد می‌شود که اصطلاحاً به آنها نیمرساناهای نیتروژن دار رقیق (III-N-V) گفته می‌شود. این دسته از نیمرساناها به صورت آلیاژهای سه‌تایی مانند: InAsN, GaNP, GaNAs و یا چهارتایی مانند: InGaAsN, AlGaInP, AlGaInAs... رشد داده می‌شوند.

۲-۱ کاهش شدید گاف انرژی

در نیمرساناهای گروه III-V مشاهده شده است که بعد از ورود نیتروژن کاهش قابل توجه‌ای در گاف انرژی این ترکیبات بوجود می‌آید که نظریه‌های مختلفی به مطالعه این رفتار در آلیاژهای مختلف نیمرساناهای نیتروژن دار رقیق پرداخته‌اند. مدل‌های هم‌ریخت^{۳۵} (مانند مدل دافعه نواری^{۳۶} -BAC، تقریب پتانسیل همدوس^{۳۷}) و چند ریخت^{۳۸} (مانند روش شبه پتانسیل^{۳۹} EPM) برای شبیه‌سازی و درک مکانیسم این رفتار برای این گروه از ترکیبات پیشنهاد شده است [۱۹].

خمش بزرگ گاف نواری که در نیمرساناهای نیتروژن دار رقیق مشاهده می‌شود ناشی از تفاوت قابل ملاحظه اندازه اتمی و نیز الکترونگاتیویته نیتروژن بترتیب (۰/۰۶۸ و ۳/۰۴ nm) در مقایسه با اتمهای جایگزین شده نیمرسانای مادر مثلاً (As) در GaN_xAs_{1-x} و (P) در GaN_xP_{1-x} که اندازه اتمی آنها بترتیب (۰/۱۱ و ۰/۱۲۱) نانومتر و الکترونگاتیویته آنها بترتیب (۲/۱۸ و ۲/۱۹) است می‌باشد. پارامتر خمش در این دو نمونه بسیار بزرگ است و وابسته به ترکیب نمونه‌ها می‌باشد و مقدار آن برای مقادیر $x < 1\%$ بزرگتر، (تقریباً ۲۶ eV) و برای $x > 1\%$ نزدیک به ۱۶ eV گزارش شده است [۱۹].

^{۳۵} Iso morphous

^{۳۶} Band Anti-Crossing

^{۳۷} Coherent Potential approximation

^{۳۸} polymorphous

^{۳۹} Empirical Pseudopotential Method

نظریه BAC وابستگی رفتار گاف انرژی آلیاژهای $(\text{GaN}_x \text{As}_{1-x})$ به تاثیر نیتروژن ، را از طریق شکافتگی نوار رسانش توضیح می دهد. در این نظریه از رابطه (۱-۲) برای شبیه سازی تغییرات نوار رسانش استفاده می شود :

$$E_{\pm}(K) = \frac{1}{2} \times \{ E_N + E_M(K) \pm \sqrt{[E_N - E_M(K)]^2 + 4C^2 x} \} \quad (1-2)$$

در این رابطه : E_N : انرژی حالت های نیتروژن جایگزیده

$E_M(K)$: انرژی نوار رسانش میزبان

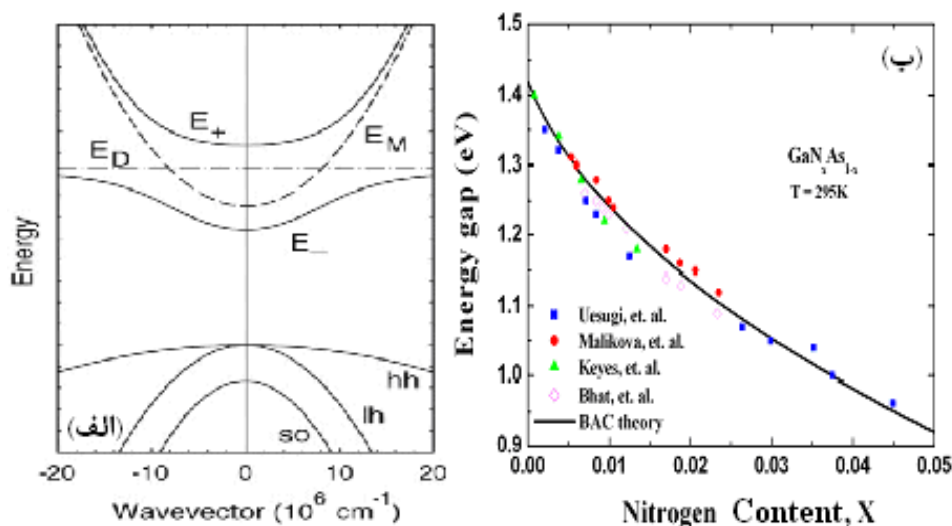
C : پارامتر جفت شدگی

x : کسر مولی نیتروژن

با افزایش نیتروژن به GaAs، نوار رسانش آن به دو زیر نوار غیر سهمی (E_- , E_+) شکافته می شود [۲۰] و تاثیر چندانی بر نوار ظرفیت ندارد [۲۱-۲۲]. شکافتگی که بعلت اختلال ایجاد شده توسط نیتروژن رخ می دهد با افزایش تراکم نیتروژن بیشتر می شود. این نظریه که توضیح ساده و قابل تحلیلی برای محاسبه خواص الکتریکی و اپتیکی آلیاژهای III-N-V ارائه می دهد توسط شان^{۴۰} و همکارانش توسعه یافته است [۲۳]. شکل (۱-۲ - الف) رفتار برهمکنشی بین حالت جایگزیده ایجاد شده توسط نیتروژن های منفرد (E_D) و نوار رسانش GaAs (E_M) را در مدل BAC نشان می دهد. نوارهای رسانش جدید با E_- و E_+ نشان داده شده اند. شکل (۱-۲ - ب) نیز داده های تجربی گاف انرژی $\text{GaN}_x \text{As}_{1-x}$ که بر حسب تابعی از مقدار نیتروژن توسط محققان مختلف [۲۴-۲۷] اندازه گیری شده است را به همراه محاسبات تئوری مبتنی بر نظریه BAC (خط پر) نمایش می دهد. همانطور که در شکل (۱-۲ - ب) نیز بوضوح دیده می شود تغییرات گاف انرژی نمونه های مختلف $\text{GaN}_x \text{As}_{1-x}$ بر حسب تغییرات مقدار نیتروژن ترکیبات با مدل BAC بخوبی قابل پیش بینی است. در این محاسبات مقادیر

^{۴۰} shan

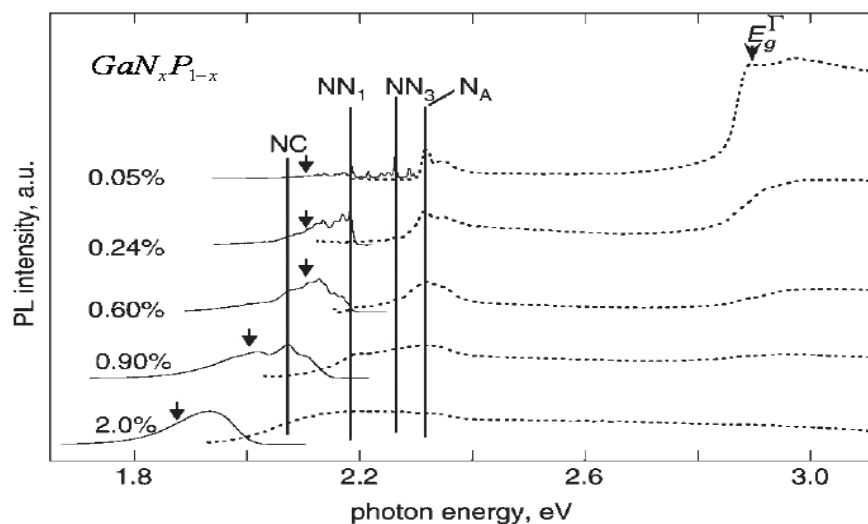
E_N و C بترتیب $1/65$ eV و $2/7$ eV و مقدار گاف انرژی GaAs در صفر درجه کلوین نیز $E_M(K) = 1/42$ eV در نظر گرفته شده است [۱۹].



شکل (۱-۲). (الف) نمایش شماتیک مدل BAC در مورد GaN_xAs_{1-x} (ب) محاسبات تئوری مبتنی بر نظریه BAC و اندازه‌گیریهای تجربی گاف انرژی GaN_xAs_{1-x} بر حسب تابعی از مقدار نیتروژن (x) انجام شده توسط محققین مختلف [۲۴-۲۷].

در شکل (۲-۲) طیفهای PL و PLE ثبت شده در دمای پایین از نمونه‌های مختلف GaNP با ساختار حجمی و با درصد‌های مختلف نیتروژن بررسی شده در این پایان نامه، نشان داده شده است. بر روی طیف‌ها خطوط طیف مربوط به گذارهای ناشی از بازترکیبهای اکسیتونی از ترازهای مربوط به جفت‌های نیتروژنی مانند NN_3 و NN_1 ، خوشه‌های نیتروژنی NC و اتمهای منفرد نیتروژن N_A مشخص شده است [۲۸-۲۹] و همچنین گذارهای مربوط به ترازهای عمیق‌تر که ناشی از سایر خوشه‌های نیتروژنی می‌باشد نیز نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود با افزایش درصد نیتروژن موجود در نمونه‌ها بطور کلی یک جابجایی قرمز در کل طیف PL نمونه‌ها دیده می‌شود و همچنین نقطه شروع جذب در طیف PLE حاصل از نمونه‌ها نیز با افزایش درصد نیتروژن بسمت انرژی‌های کمتر جابجا شده است. غالب گذارهای مشاهده شده در طیف‌های مربوط به ترکیبات GaNP ناشی از بازترکیب اکسیتونهای جایگزیده در ترازهای عمیق نیتروژنی می‌باشند. با افزایش بیشتر نیتروژن در این نمونه لبه نوار رسانش آن بسمت انرژی‌های کمتر جابجا می‌شود. جابجایی لبه نوار

رسانش با افزایش درصد نیتروژن ترکیبات بطور مستقل با اندازه‌گیری‌های طیف جذبی نمونه‌ها آشکار گردیده است [۳۰]. در



شکل (۲-۲): طیف‌های نرمالیزه شده PL (خطوط پر) و PLE (خطوط نقطه چین) مربوط به آلیاژهای GaNP با ساختار حجمی و با درصد نیتروژنهای مختلف ثبت شده در دمای ۲ K که در این پایان‌نامه مورد بررسی قرار گرفته‌اند. خطوط عمودی مشخص شده نیز انرژی مربوط به اتمهای منفرد (N_A) و جفت‌های مختلف (NN_1, NN_3) و خوشه‌های نیتروژنی (NC) می‌باشند. موقعیت پیکان انرژی آشکارسازی انتخاب شده برای اندازه‌گیری‌های طیف PLE را نشان می‌دهد، جهت سهولت در مقایسه طیف‌های مربوطه بطور عمودی جابجا شده‌اند.

حین پایین آمدن لبه نوار رسانش بسیاری از ترازهای جایگزیده با انرژی بیشتر با لبه نوار رسانش برهمکنش می‌کنند و گذارهای ناشی از آنها حذف می‌شوند. لذا حذف تدریجی خطوطی از طیف با انرژیهای بیشتر منجر به کاهش شدت طیف در این بازه انرژی می‌شود و بتدریج بر شدت گذارهای کم انرژی‌تر افزوده می‌شود. بنابراین در کل طیف PL یک جابجایی قرمز مشاهده می‌شود. لذا افزایش مقدار نیتروژن در GaNP نیز باعث کاهش گاف انرژی آن می‌شود.

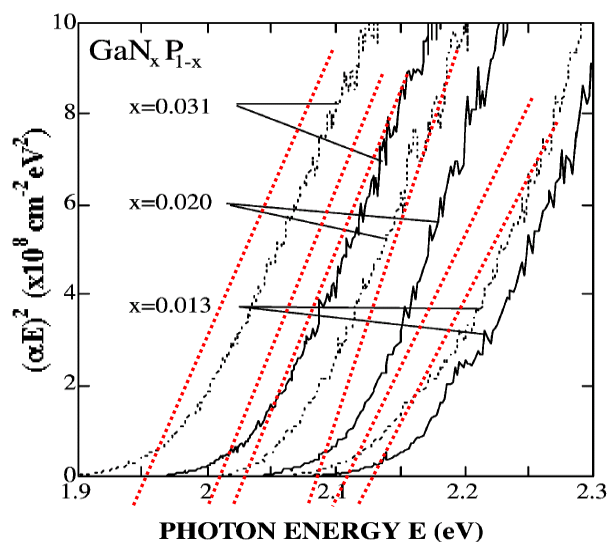
۲-۲ تبدیل نیمرسانای گاف غیر مستقیم به یک نیمرسانای شبه گاف مستقیم^{۴۱}

^{۴۱} Quasi direct

در آلیاژهای GaP که یک نیمرسانای گاف غیر مستقیم می‌باشد ورود نیتروژن منجر به بوجود آمدن ترازهای جایگزیده نزدیک لبه نوار رسانش در فاصله گاف انرژی و در نتیجه باعث آمیخته شدن تمام حالت‌های Γ , X , L نوار رسانش در فضای K شده و این نیمرسانا رفتاری مشابه یک نیمرسانای گاف

مستقیم از خود نشان می‌دهد [۳۱]. اثر دیگری که در شکل (۲-۲) دیده می‌شود کاهش قابل توجه نسبت شدت طیف PLE در منطقه E_g^{Γ} ، به گذارهای اپتیکی که فونونها نیز در آنها دخیل هستند (گاف غیر مستقیم) در ناحیه مینیم نوار رسانش (یعنی در انرژی‌های تحریک نزدیک به $2/6$ الکترون ولت) با افزایش درصد نیتروژن نمونه‌ها است. این پدیده ممکن است بدلیل جفت شدگی قوی بین مینیم نوار رسانش در نقطه X و ترازهای ایجاد شده در نقطه Γ بواسطه افزایش نیتروژن‌ها باشد بطوری که مینیم نوار رسانش بصورت قابل توجهی بسمت Γ متمایل می‌شود و این خود منجر به ظاهر شدن نمونه‌های شبه گاف مستقیم می‌شود.

در ترکیبات $GaN_{x}P_{1-x}$ با افزایش درصد نیتروژن بستگی طیفی ضریب جذب (α) به انرژی فوتونها از حالت ($\alpha \sim E^2$) به حالت ($\alpha \sim \sqrt{E}$) تغییر می‌کند [۳۱]. شکل (۳-۲) طیف‌های وابسته به جذب اصلی در آلیاژهای $GaN_{x}P_{1-x}$ را در دماهای ۲ کلوین (خطوط پر) و ۲۵۰ درجه کلوین (خطوط نقطه چین) نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در این آلیاژها برای مقدار نیتروژن بیشتر از ۱٪ بستگی ضریب جذب α به انرژی فوتونها E (در شکل بستگی $(\alpha E)^2$ به E) بصورت خطی تغییر می‌کند که



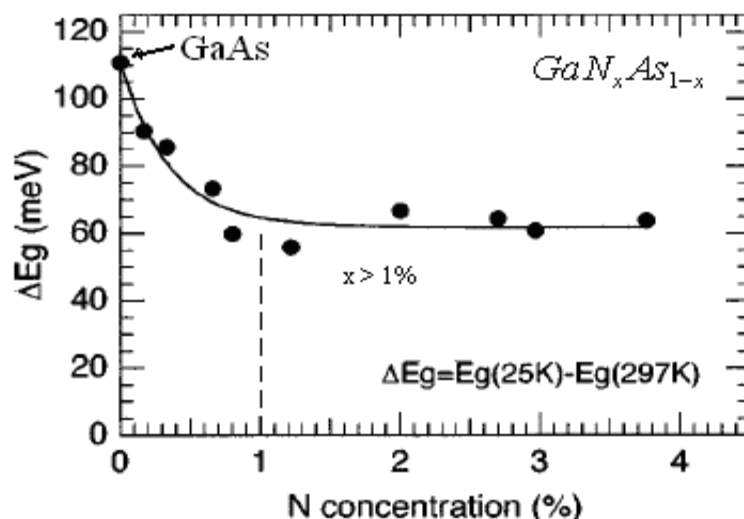
شکل (۳-۲) : بستگی طیفی ضریب جذب اصلی به مقدار نیتروژن، اندازه گیری شده در آلیاژهای $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ در دماهای ۲ (خطوط پر) و ۲۵۰ درجه کلون (منحنی های چین) خطوط نقطه چین مستقیم برازش شده نیز تایید کننده شبه گاف مستقیم شدن $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ است [۳۱].

این رفتار مشابه رفتار آلیاژهای گاف مستقیم است [۳۱]. بنابراین در آلیاژهای $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ با مقادیر نیتروژن ۱٪ $x >$ رفتار گاف نواری مشابه رفتار گاف نواری آلیاژهای گاف مستقیم می باشد.

۳-۲ کاهش وابستگی دمایی گاف انرژی

مطالعات نشان می دهد که با افزایش درصد نیتروژن در ترکیب GaNAs وابستگی گاف انرژی آن به دما در مقایسه با ترکیب مادر GaAs کاهش می یابد [۳۲]. در شکل (۴-۲) تغییرات انرژی گاف (ΔE_g) ترکیبات GaNAs بین دو دمای ۲۵ و ۲۹۷ درجه کلون ($\Delta E_g = E_g(25\text{ K}) - E_g(297\text{ K})$) نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می شود ΔE_g در ترکیب مادر GaAs، در شکل بازای مقدار نیتروژن صفر، در حدود ۱۱۰ میلی الکترون ولت است. این جابجایی قرمز^{۴۲} با افزایش درصد نیتروژن موجود در نمونه GaNAs بمرور کاهش می یابد بطوری که برای ترکیبات با مقدار نیتروژن بیشتر از ۱٪ جابجایی قرمز ΔE_g با افزایش دما از ۲۵ درجه به ۲۹۷ درجه کلون تقریباً ثابت شده و به ۶۰٪ جابجایی مشاهده شده در گاف نواری GaAs کاهش یافته است.

^{۴۲} Red shift



شکل (۲-۴): کاهش وابستگی دمایی تغییرات گاف انرژی با افزایش درصد نیتروژن در آلیاژ GaAsN [۳۲].

این کاهش وابستگی دمایی گاف انرژی ممکن است بدلیل ایجاد حالات انرژی جایگزیده ناشی از نیتروژن‌ها در نزدیکی نوار رسانش که بستگی کمتری دارند و در نتیجه باعث بوجود آمدن گذارهای ناشی از بازترکیب اکسیتون‌های جایگزیده توسط این نیتروژن‌ها می‌شوند، باشد [۳۲]. در آلیاژهای $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ نیز با افزایش مقدار نیتروژن تا حدود ۲٪ نیز بنظر می‌رسد کاهش گاف انرژی با افزایش دما نسبت به ترکیب مادر GaP کاهش می‌یابد و گاف انرژی ترکیبات با افزایش دما پایداری دمایی خوبی نشان می‌دهند، اما برای مقدار نیتروژن‌های بیشتر در حدود ۳/۱٪ رفتار دمایی گاف انرژی نمونه تقریباً مشابه نمونه مادر شده است [۳۱].

۲-۴ اثر نیتروژن در خواص الکتریکی نیمرساناهای نیتروژندار رقیق III-V

شارش خالص الکترون‌ها و حفره‌ها در نیمرسانا تولید جریان الکتریکی می‌کند. فرایند حرکت این ذرات باردار را ترابری گویند. یکی از سازوکارهای مهم ترابری، حرکت حامل‌ها به علت اعمال میدان الکتریکی است که یک جریان سوق ایجاد می‌کند. این جریان تابعی از تراکم الکترون‌ها و حفره‌های متحرک و همچنین سرعت

سوق^{۴۳} (V_d) این حاملهای بار می باشد. بزرگی سرعت سوق متوسط یک حامل بار با شدت میدان الکتریکی (E) متناسب ($V_d = \mu E$) است. ضریب تناسب بین این دو به تحرک^{۴۴} (μ) موسوم است.

تحرک الکترونهاى آزاد در یک نیمرسانا از رابطه ($\mu_n = \frac{q\tau}{m_n^*}$) محاسبه می شود که در آن τ زمان میانگین بین دو برخورد متوالی است. m_n^* جرم موثر الکترونها و q بار الکتریکی حامل بار می باشد. برای حفره ها نیز رابطه مشابهی وجود دارد و لذا رسانندگی کل در یک نیمرسانا را بصورت زیر بیان می کنند:

$$\sigma = e (n\mu_n + p\mu_p) \quad (2-2)$$

که در این رابطه n و p بترتیب چگالی الکترونها و حفره ها می باشند.

برای بررسی تاثیر عوامل مختلف (در این پایان نامه اثر هیدروژندهی) بر خواص ترابری الکتریکی یک نیمرسانا معمولا تاثیر آن عوامل بر تراکم حاملهای بار و نیز تحرک حاملها را بررسی می کنند. سازوکارهای پراکندگی مختلفی از جمله پراکندگی های ذاتی شامل پراکندگی قطبی - نوری^{۴۵} پراکندگی پیزوالکتریک^{۴۶}، پراکندگی فونونی آکوستیک^{۴۷} و پراکندگی های غیر ذاتی شامل پراکندگی ناخالصی یونی^{۴۸} و خنثی^{۴۹}، پراکندگی حاصل از دررفتگی ها^{۵۰} و نیز پراکندگی آلیاژی، تحرک الکترونها و حفره ها را کنترل می کنند. همه عواملی که نام بردیم از عوامل موثر بر تحرک حاملها در سیستم GaNAs می باشند.

احتمال پراکندگی (P) در یک نیمرسانا با رابطه $P = \frac{1}{\tau}$ بیان می شود. این نشان می دهد که هر چه زمان

میانگین بین برخوردها τ کوچکتر باشد احتمال پراکندگی بیشتر است. اگر احتمال هر پراکندگی را مستقل

^{۴۳} Drift Velocity

^{۴۴} Mobility

^۱ Polar Optical Phonon Scattering

^{۴۶} Piezoelectric Scattering

^{۴۷} Acoustic Phonon Scattering

^{۴۸} Ionized Impurity Scattering

^{۴۹} Neutral Impurity Scattering

^{۵۰} Dislocation Scattering

از احتمال پراکندگی‌های دیگر در نظر بگیریم ، در این صورت احتمال پراکندگی کل حاصل جمع احتمال وقوع ساز و کارهای پراکندگی مختلف خواهد بود. در این صورت :

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad (3-2)$$

و یا :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_3} + \dots \quad (4-2)$$

لذا با توجه به رابطه $\mu_n = \frac{q\tau}{m_n^*}$ تحرک کل حاملها با رابطه زیر که به قاعده ماتیسسن^{۵۱} معروف است بدست می‌آید.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} + \frac{1}{\mu_3} + \dots \quad (5-2)$$

۲-۴-۱ افزایش جرم موثر الکترون

همانگونه که بیان شد با توجه به نظریه BAC در نیمرساناهای نیتروژن دار رقیق، قرار گیری نیتروژن در شبکه GaAs سبب اختلال در نوار رسانش می‌گردد که این می‌تواند منجر به تغییر جرم موثر الکترون شود [۴]. با استفاده از مدل BAC و بنا بر تعریف استاندارد جرم موثر [۱۹] :

$$m^*(k_F) = \hbar^2 \left| \frac{k}{\frac{d^2 E(k)}{dk^2}} \right|_{k=k_F} \quad (6-2)$$

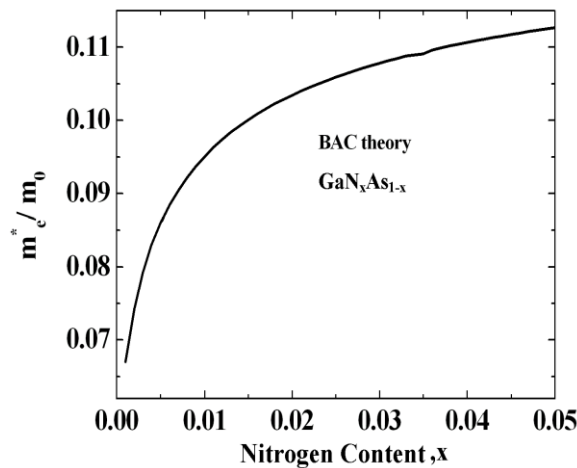
و با استفاده از رابطه (۲-۱) برای محاسبه انرژی آلیاژهای نیتروژن دار رقیق $E(k)$ در رابطه فوق به رابطه زیر برای جرم موثر حاملهای آزاد آلیاژهای نیتروژن دار رقیق می‌رسیم :

^{۵۱} Matthissen

$$m_-^* \approx \hbar^2 \left| \frac{k}{d^2 E_-(k)} \right|_{k=k_F} = \frac{2m_0^*}{\left[1 - \frac{E_M(k_F) - E_N}{\sqrt{(E_M(k_F) - E_N)^2 + 4C^2 x}} \right]} = m_0^* \left[1 + \frac{C^2 x}{(E_N - E_-)^2} \right] \quad (7-2)$$

که در آن m_0^* جرم موثر نیمرسانای بدون نیتروژن و E_- انرژی مینیمم نوار رسانش محاسبه شده در مدل BAC می‌باشد. شکل (۵-۲) نتایج محاسبات انجام شده برای چگونگی تغییر جرم موثر الکترونها با تغییر مقدار نیتروژن موجود در ترکیب GaNAs با استفاده از رابطه (۷-۲) را نشان می‌دهد.

مقادیر کم نیتروژن ($\approx 0.1\%$) جرم موثر الکترون در ترکیب GaAs خالص ($0.067 m_0$) را به حدود $0.4 m_e$ افزایش می‌دهد و در نمونه GaNP با مقدار نیتروژن حدود 2.5% جرم موثر بزرگی برای الکترون در حدود (m_e) گزارش شده است [۱۹].



شکل (۵-۲) : پیش بینی های مدل تئوری BAC درمورد جرم موثر الکترون در GaN_xAs_{1-x} .

۲-۴-۲ کاهش تحرک الکترونی

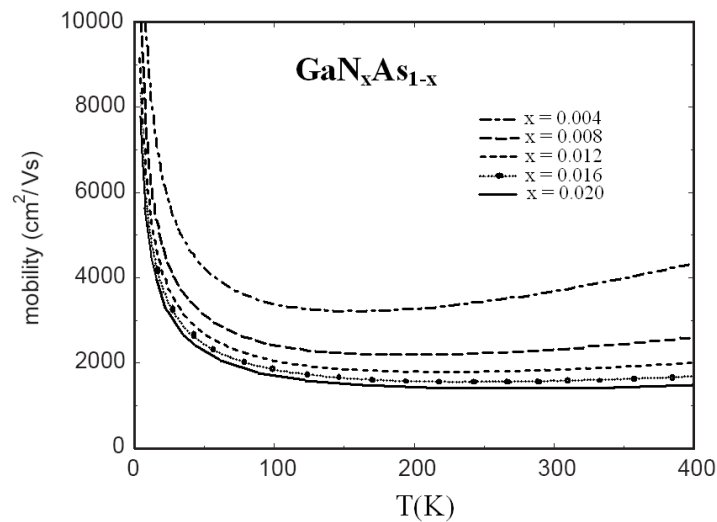
پس از اضافه شدن مقدار ناچیزی نیتروژن در سیستم GaNAs مشاهده شده است که تحرک الکترونی کاهش پیدا کرده است [۳۳].

تحرک الکترونی متأثر از دو عامل عمده سازوکارهای پراکندگی الکترون و جرم موثر الکترون می‌باشد. در مطالعات مختلف پراکندگی آلیاژی^{۵۲} سازوکار غالب پراکندگی الکترونی در سیستم GaNAs بیان شده است [۳۴-۳۵]. پیش بینی‌های نظری منشا این پراکندگی را علاوه بر اتمهای منفرد نیتروژن، جفت‌های N-N و بویژه خوشه‌های نیتروژنی دانسته‌اند [۳۶]. تحرک حامل‌های نوع n با در نظر گرفتن پراکندگی آلیاژی کتره‌ای با رابطه (۸-۲) مشخص می‌شود [۳۳]:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{\sqrt{3m^*k_B T}}{e} \pi \left(\frac{m^*}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left(\frac{dE_c}{dx} \right)^2 a_0^3 x \quad (۸-۲)$$

که در آن $\frac{dE_c}{dx}$ تغییرات لبه گاف نواری بر حسب غلظت نیتروژن، m^* جرم موثر الکترون و a_0 ثابت شبکه GaAs می‌باشد. محاسبات نظری فی^{۵۳} و همکارانش [۳۳] به ازای مقادیر مختلف نیتروژن (x) در شکل (۲-۶) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود با افزایش مقدار نیتروژن

^{۵۲} Alloy Scattering
^{۵۳} Fahy



شکل (۲-۶) : وابستگی دمایی تحرک الکترونی محاسبه شده بصورت نظری در $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ با x های متغیر [۳۳]

در نمونه تحرک کاهش یافته است. بدین ترتیب با توجه به تاثیر نیتروژن هم در افزایش پراکندگی الکترونی و هم در افزایش جرم موثر الکترونها، تحرک الکترونی کاهش قابل توجهی پیدا می کند.

علاوه بر موارد فوق، از آنجایی که اندازه اتمی نیتروژن نسبت به اتمهای آرسنیک که جایگزین آنها شده است بسیار کوچکتر می باشد لذا این تفاوت در اندازه اتمی باعث اختلال در ساختار شبکه GaAs شده و سبب بوجود آمدن تراکم بالایی از دررفتگی ها و تله ها در سیستم GaNAs می شود و می تواند عاملی برای افزایش پراکندگی الکترونها و در نتیجه کاهش تحرک الکترونی بشمار آید.

۲-۴-۳ کاهش تراکم حاملهای بار

اندازه گیری های تجربی با روش مقاومت ویژه نشانگر آن بوده اند که با افزایش غلظت نیتروژن در GaNAs، تراکم حاملها کاهش می یابد که علت این امر را نیز تشکیل ترازهای بدام اندازه های 54 در فاصله گاف انرژی توسط نیتروژن ها دانسته اند [۱۸].

فصل سوم

اثر هیدروژن در آلیاژهای نیمرسانای نیتروژن دار

رقیق GaNAs

در آزمایشات مختلف مشاهده گردیده است که با هیدروژن دهی نمونه‌ها بسیاری از حالت‌های وابسته نیتروژن‌های موجود در نمونه غیرفعال می‌شوند و در نتیجه خواص مربوط به حضور و فعال بودن این حالت‌ها نیز تا حدودی ضعیف شده و یا از بین می‌روند.

۳-۱ افزایش گاف انرژی

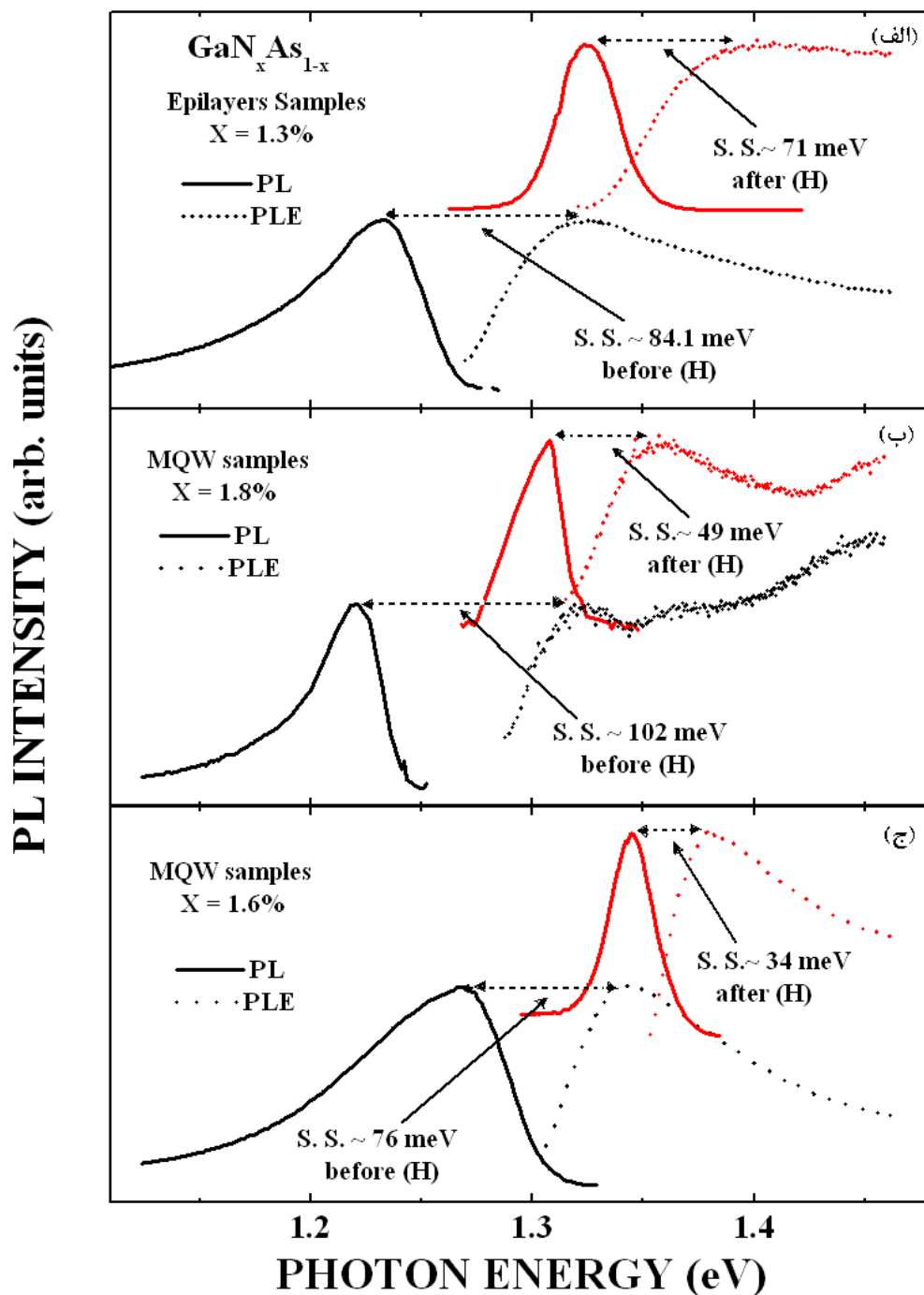
با مطالعه بر روی نمونه‌های مختلف نیم‌رسانای نیتروژن دار رقیق دیده شده است که بعد از هیدروژن دهی این نمونه‌ها، خواص الکترونیکی آنها تغییر می‌کند، از جمله اینکه کاهش گاف نواری که با ورود نیتروژن در نمونه‌ها دیده شده بود متوقف می‌شود. مثلاً در اندازه‌گیری های PL مربوط به ساختار ناهمگون $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ بازای $x \leq 1/10\%$ دیده شده است که پس از هیدروژن دهی نمونه‌ها خطوط طیفی وابسته به حالت‌های نیتروژنی کاملاً حذف شده‌اند که نشانگر غیر فعال شدن نیتروژن‌ها است [۱۶]. در نمونه‌هایی با مقدار نیتروژن در حد آلیاژی $x \geq 1/10\%$ از این ترکیبات، گاف انرژی یک جابجایی آبی^{۵۵} قوی بسمت گاف انرژی نمونه بدون نیتروژن نشان می‌دهد [۱۶]. در شکل (۳-۱) طیف‌های PL و PLE مربوط به ساختارهای حجمی $\text{Ga}_{0.013}\text{As}_{0.987}\text{N}_x$ و دو نمونه چاه کوانتومی چندتایی^{۵۶} $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ با درصد نیتروژن‌های متفاوت ($x = 1/6\%$) و $1/8\%$ = x (قبل و بعد از عملیات هیدروژن دهی (Hydrogenated samples) که در دمای پایین ثبت شده‌اند نشان داده شده است.

^{۵۵} Blue Shift

^{۵۶} Multiple Quantumwell

^{۵۷} نمونه‌ای که هنوز هیدروژن دهی نشده است.

با مقایسه قله طیفهای شکل‌های (۱-۳) یک جابجایی قوی بسمت انرژی‌های بیشتر در موضع قله طیف PL (در نمونه‌ی با ساختار حجمی در حدود ۸۵ meV و در نمونه‌های با ساختار کوانتومی بترتیب در حدود ۷۷ ، ۸۹) و در واقع بسمت مقادیر گزارش شده برای گاف انرژی GaAs برای هر دو نوع ساختار (حجمی و کوانتومی) مشاهده می‌شود که می‌تواند بازتاب افزایش گاف انرژی ساختارهای $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ بعد از عملیات هیدروژن‌دهی باشد.

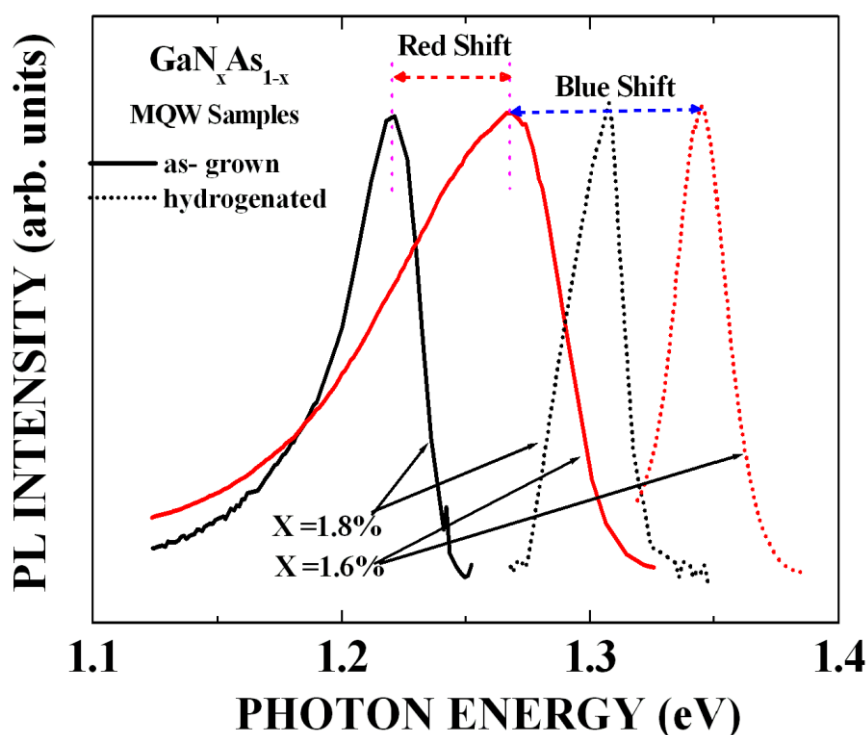


شکل (۱-۳) : طیفهای PL (خطوط پر) و PLE (خطوط نقطه چین) ثبت شده در دمای پایین مربوط به نمونه‌های مطالعه شده قبل و بعد از عملیات هیدروژن‌دهی که در این پایان نامه مورد بررسی قرار گرفته‌اند. (الف) ساختار حجمی $\text{GaN}_{0.013}\text{As}_{0.987}$ (ب) ساختار کوانتومی $\text{GaN}_{0.018}\text{As}_{0.982}/\text{GaAs}$ و (ج) ساختار کوانتومی $\text{GaN}_{0.016}\text{As}_{0.984}/\text{GaAs}$ ، جهت سهولت در مقایسه، طیفهای مربوطه بطور عمودی جابجا شده‌اند. مقدار جابجایی استوک (بر روی شکل با S. S. مشخص شده است) قبل و بعد از عملیات هیدروژن‌دهی نیز روی شکل داده شده است.

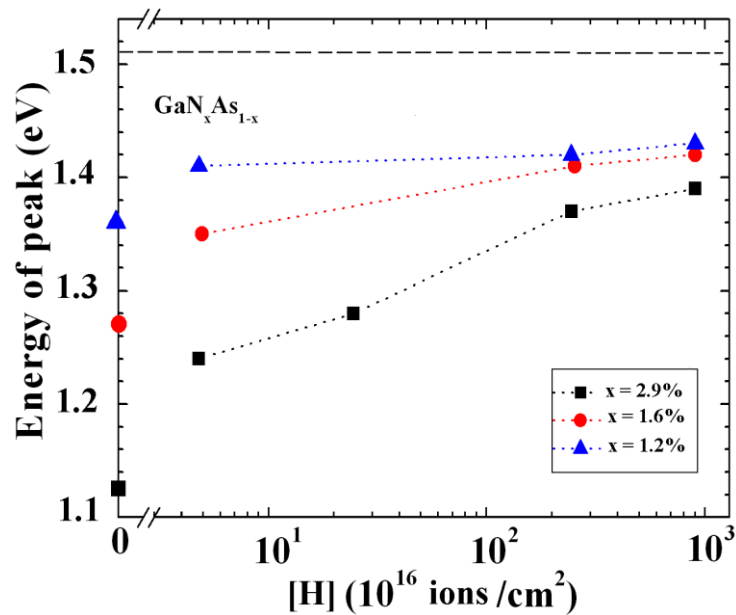
در شکل (۲-۳) طیفهای PL مربوط به دو نمونه GaNAs با ساختار کوانتومی و با مقادیر مختلف نیتروژن قبل و بعد از عملیات هیدروژن دهی نشان داده شده است. در این شکل یک جابجایی قرمز بدلیل افزایش مقدار نیتروژن و جابجایی آبی ناشی از عملیات هیدروژن دهی نمونه ها دیده می شود.

در شکل (۳-۳) انرژی قله PL سه نمونه چاه کوانتومی $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ با مقادیر مختلف نیتروژن ($x = 0.012, 0.016, 0.029$) که بر حسب شار هیدروژن فرودی بر هر نمونه نشان داده شده است.

در این شکل نیز جابجایی آبی بوجود آمده با افزایش غلظت هیدروژن و نیز جابجایی قرمز ناشی از افزایش درصد نیتروژن در نمونه ها بخوبی قابل تشخیص می باشد. در مقالات مختلفی، افزایش گاف انرژی نمونه های نیتروژندار بعد از هیدروژن دهی آنها گزارش شده است [۳۷-۳۸].



شکل (۲-۳): طیفهای PL ثبت شده در دماهای پایین از دو نمونه چاه کوانتومی ۷ دوره ای مورد مطالعه در این پایان نامه قبل (خط پر) و بعد (خط منقطع) از هیدروژن دهی. جابجایی قرمز ناشی از افزایش درصد نیتروژن و جابجایی آبی ناشی از هیدروژن دهی نمونه ها نیز بر روی شکل مشخص شده است.

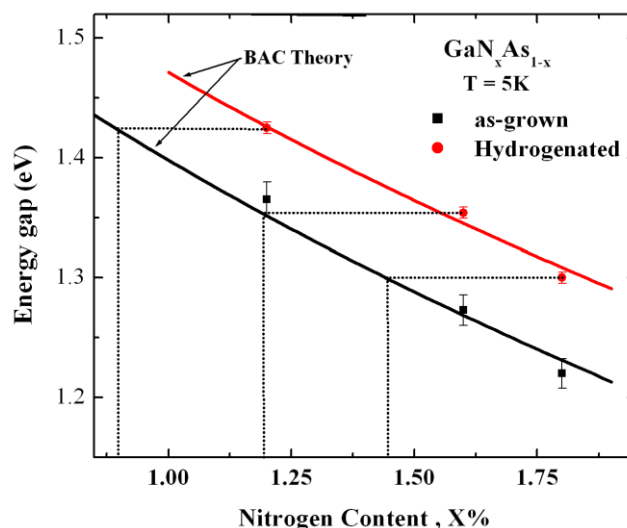


شکل (۳-۳): انرژی قله طیف PL، سه نمونه چاه کوانتومی تک لایه GaNAs/GaAs بعنوان تابعی از مقدار هیدروژن در دمای 10 K. خط منقطع افقی نیز مربوط به حالت اشباع GaNAs پس از هیدروژندهی می باشد [۱۶].

همانطور که در فصل دوم بیان شد و در شکل (۲-۱-ب) نیز نشان داده شد تغییرات گاف نواری آلیاژهای GaNAs با تغییر مقدار نیتروژن نمونه با مدل BAC بخوبی قابل پیش بینی است. بنابراین در این قسمت مدل دافعه نواری BAC را برای شبیه سازی رفتار گاف نواری دو نمونه از آلیاژهای GaNAs مورد مطالعه در این پایان نامه با ساختار کوانتومی و دارای مقادیر نیتروژن ۱/۶٪ و ۱/۸٪ که با شار 10^{18} یون بر سانتیمتر مربع هیدروژن دهی شده اند بکار می بریم. همانطور که قبلاً اشاره شده است در این مدل از رابطه زیر استفاده می شود :

$$E_{\pm}(K) = \frac{1}{2} \times \{ E_N + E_M(K) \pm \sqrt{[E_N - E_M(K)]^2 + 4C^2 x} \} \quad (1-3)$$

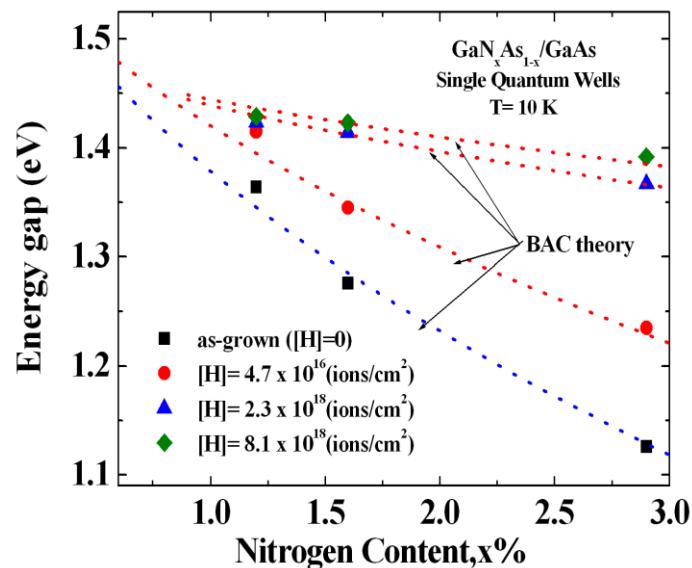
رفتار نمونه ها قبل از عملیات هیدروژن دهی که در این پایان نامه مورد مطالعه قرار گرفته اند نیز با توجه به شکل (۳-۴) (نمودار خط پر) با این مدل قابل پیش بینی می باشد. همانطور که در شکل (۳-۴) می بینیم بعد از هیدروژندهی نمونه های دارای مقادیر نیتروژن ۱/۶٪ و ۱/۸٪، گاف انرژی آنها بترتیب مشابه گاف انرژی نمونه های بدون هیدروژن با مقادیر نیتروژن ۱/۱۹٪ و ۱/۴۴٪ می باشد.



شکل (۳-۴): شبیه سازی رفتار گاف انرژی ساختارهای کوانتومی ترکیبات GaNAs مورد مطالعه در این پایان نامه با مدل (BAC) قبل (■) و بعد (●) از عملیات هیدروژندگی خطوط مربوط به محاسبات تئوری مدل (BAC) میباشند.

بعد از عملیات هیدروژن دهی نیز رفتار گاف انرژی نمونه ها را با مدل BAC با پارامترهای متفاوت دیگری برازش کرده ایم شکل (۳-۴).

با استفاده از برازش رابطه (۳-۱) با داده های تجربی مربوط به نمونه های بدون هیدروژن مقادیر E_N و C بترتیب $۱/۹۹۷$ و $۴/۹۵$ الکترون ولت بدست آمده اند. همچنین انرژی نوار رسانش GaAs در صفر درجه کلوین $E_M = ۱/۸۰۷$ eV بدست آمده است. در تحقیقات انجام شده توسط محققین دیگر کمیت های E_N و C بترتیب $۱/۶۵$ ، $۲/۷$ و $۱/۴۲$ بدست آمده است [۴]. همچنین با برازش رابطه (۳-۱) با داده های تجربی نمونه های هیدروژن دهی شده این کمیات بترتیب $E_N = ۲/۰۵۸۵$ eV، $C = ۴/۸۳$ eV و $E_M = ۱/۸۶۸۵$ eV بدست آمده اند البته بعد از انجام عملیات هیدروژن دهی کاهش هر سه کمیت E_N ، C و E_M مورد انتظار است که در مورد این نمونه ها همانطور که ملاحظه می شود هر سه کمیت افزایش یافته اند علت این رفتار متناقض احتمالا ناشی از شبیه سازی نامناسب انجام شده در مورد اطلاعات نمونه سوم چاه کوانتومی چندگانه با مقدار نیتروژن $x = ۰/۰۱۲$ که برای برازش مناسب انجام شده است می باشد. در شکل (۳-۵) نیز برازش داده های تجربی بدست آمده از شکل (۳-۳)



شکل (۳-۵): برازش داده های تجربی سه نمونه چاه کوانتومی تک لایه $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ با درصد های مختلف نیتروژن ، هیدروژن دهی شده با غلظت های مختلف هیدروژن با استفاده از داده های مرجع [۴] با رابطه (۳-۱). نتایج حاصل از برازش در جدول (۳-۱) خلاصه شده است.

[۱۶] با معادله تئوری BAC نشان داده شده است. نتایج حاصل از برازش در جدول (۳-۱) خلاصه شده است. همانطور که دیده می شود با افزایش غلظت هیدروژن ، انرژی حالات نیتروژن های جایگزیده (E_N) کاهش یافته است و انرژی نوار رسانش میزبان (E_M) نیز به انرژی GaAs خالص نزدیک شده است و مقدار پارامتر جفت شدگی نیز بسیار کاهش یافته است که همه این موارد نشان دهنده این است که مقدار نیتروژن های فعال در نمونه ها کاهش یافته است.

جدول (۳-۱): مقادیر E_N ، E_M و C بدست آمده از برازش مدل BAC با مقادیر تجربی استخراج شده از مرجع [۱۶] که در شکل (۳-۳) آورده شده است و مربوط به ساختارهای کوانتومی GaNAs با غلظت های متفاوت نیتروژن می باشد .

C (eV)	E_M (eV)	E_N (eV)	شار هیدروژن (ions/cm^2)
----------	------------	------------	------------------------------------

0	1/87	1/65	3/65
$4/7 \times 10^{16}$	1/843	1/613	2/85
$2/3 \times 10^{18}$	1/61	1/51	1/1
$8/1 \times 10^{18}$	1/59	1/5	0/9

۳-۲ خنثی شدن دنباله نواری

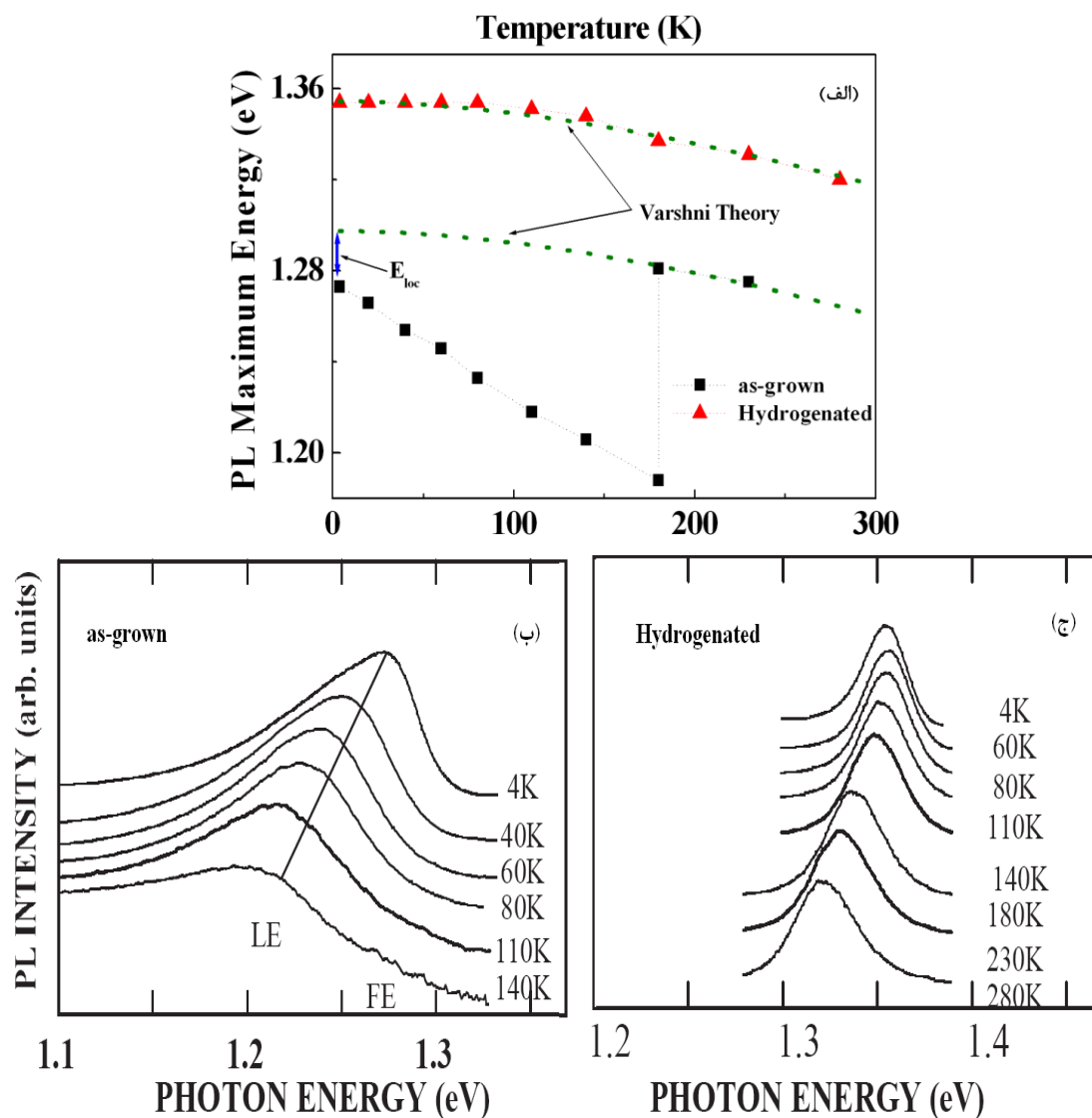
همانطور که در شکل (۱-۳) مشاهده می‌شود طیفهای PL گرفته شده از نمونه‌ها قبل از عملیات هیدروژن‌دهی، در نزدیکی گاف نواری نسبتاً پهن و نامتقارن هستند (خطوط پر پایین هر شکل) که این عدم تقارن ناشی از باز ترکیب اکسیتونهای جایگزیده در افت و خیزهای پتانسیل در لبه‌های نواری (به نام حالت‌های دنباله نواری^{۵۸}) ناشی از توزیع ناهمگن نیتروژن می‌باشد [۳۹]. اما همانطور که در طیفهای PL گرفته‌شده از نمونه‌ها بعد از عملیات هیدروژن‌دهی (خطوط پر بالای هر شکل) قابل مشاهده است پهنای طیف در نزدیکی گاف انرژی کاهش یافته و تقارن خطوط طیفی PL بعد از عملیات هیدروژن‌دهی بهبود یافته است. این آثار می‌تواند نشاندهنده کاهش پتانسیل جایگزیده کننده و برطرف شدن دنباله نواری اتمهای نیتروژن باشد. دلیل وقوع این پدیده احتمالاً تشکیل کمپلکسهای N-H₂ می‌باشد.

علاوه بر عوامل فوق جابجایی استوک^{۵۹} نیز در نمونه‌های هیدروژن‌دهی شده کاهش یافته است. جابجایی استوک در واقع اختلاف بین انرژی تحریکی و انرژی گسیل شده از نمونه می‌باشد. در نیمرساناهای نیتروژندار رقیق وجود افت و خیزهای پتانسیل در لبه نوار رسانش ناشی از حضور نیتروژن باعث افزایش جابجایی استوک می‌شود [۳۹]. اما همانطور که در شکل (۱-۳) دیده می‌شود پس از هیدروژن‌دهی نمونه‌ها این جابجایی کاهش یافته است که در واقع تایید کننده کم شدن افت و خیزهای پتانسیل و برطرف شدن دنباله نواری ناشی از حضور نیتروژن است.

^{۵۸} Band Tail

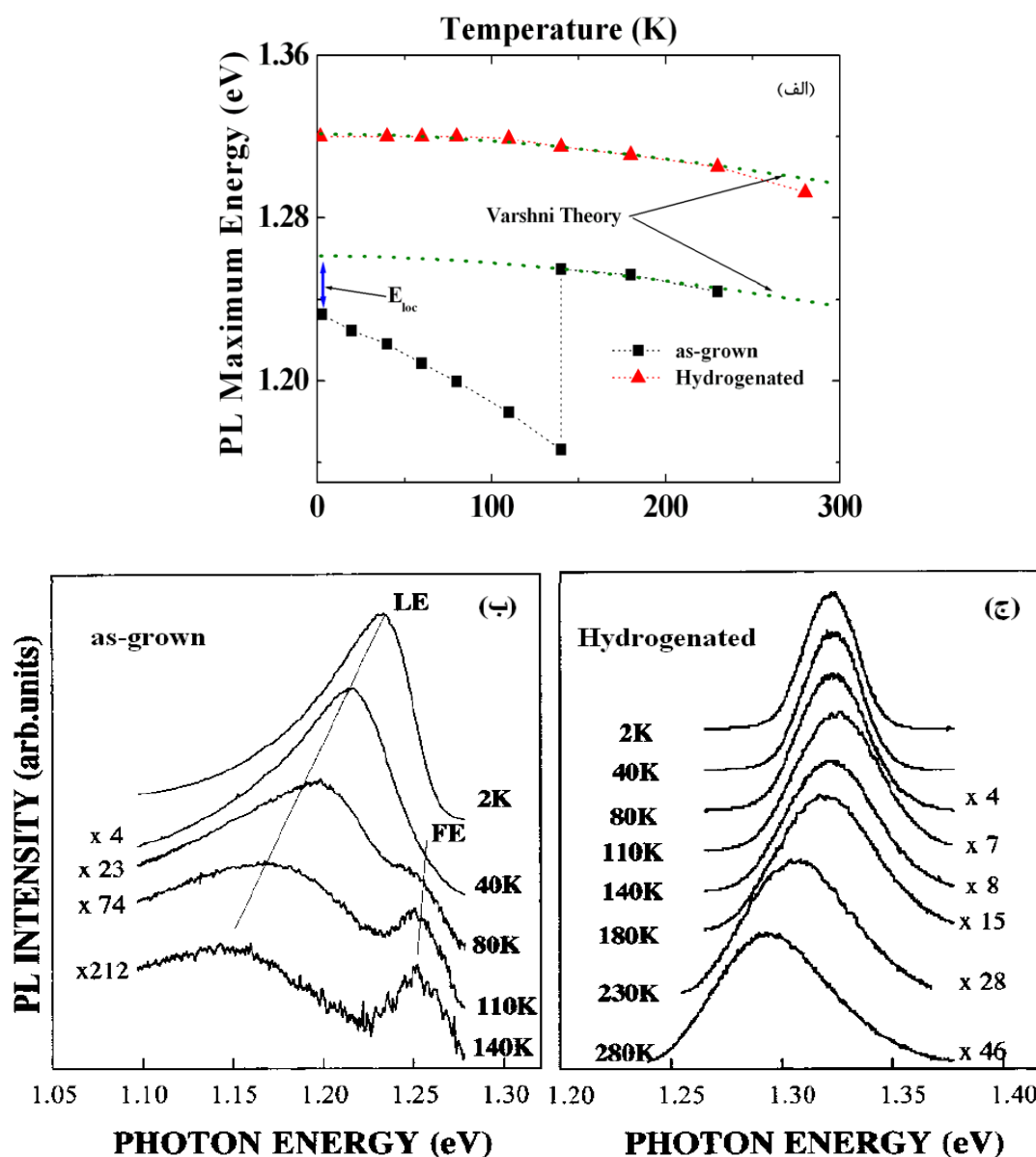
^{۵۹} Stokes shift

دلیلی دیگر که تایید کننده برطرف شدن دنباله نواری و متوقف شدن جایگزیدگی اکسیتونها در ساختارهای مورد مطالعه پس از عملیات هیدروژن دهی است را می توان از نتایج حاصل از اندازه گیری های فوتولومینسانس وابسته به دما بدست آورد. نتایج حاصل از این اندازه گیری ها را در شکل (۳-۶)



شکل (۳-۶): (الف) اثر هیدروژن بر موضع قله انرژی طیف PL وابسته به دمای ثبت شده برای ساختار چاه کوانتومی چند گانه $\text{GaN}_{0.016}\text{As}_{0.984}/\text{GaAs}$ مورد مطالعه در این پایان نامه قبل (■) و بعد (▲) از عملیات هیدروژن دهی. خطوط منقطع نیز مربوط به برازش معادله وارشنی (۳-۲) با داده های تجربی می باشد، طیفهای نرمالیزه PL وابسته به دما ثبت شده از نمونه در دماهای مختلف (ب) قبل و (ج) بعد از عملیات هیدروژن دهی، طیفها جهت سهولت مقایسه در راستای عمودی جابجا شده اند.

و (۷-۳) نشان داده‌ایم. همانطور که در این شکلها دیده می‌شود در نمونه‌های بدون هیدروژن با افزایش دما موضع قله انرژی طیف PL رفتاری که اصطلاحاً آن را S شکل می‌نامند (جابجایی قرمز-آبی-قرمز) از خود نشان می‌دهد، که حکایت از حضور حالت‌های جایگزیده وابسته به اتم‌های نیتروژن دارد. از آنجایی که در نمونه‌های مورد مطالعه معمولاً بازترکیب‌های نوری در دماهای پایین مربوط به



شکل (۷-۳): (الف) اثر هیدروژن بر موضع قله انرژی طیف PL وابسته به دمای ثبت شده برای ساختار حجمی $\text{GaN}_{0.013}\text{As}_{0.987}$ مورد مطالعه در این پایان نامه قبل (■) و بعد (▲) از عملیات هیدروژن‌دهی. خطوط منقطع نیز مربوط به برازش معادله وارشنی (۲-۳) با داده‌های تجربی می‌باشد، طیف‌های نرمالیزه PL وابسته به دما ثبت شده از نمونه در دماهای مختلف (ب) قبل و (ج) بعد از عملیات هیدروژن‌دهی، طیف‌ها جهت سهولت مقایسه در راستای عمودی جابجا شده‌اند.

اکسیتونهای جایگزیده است ، لذا کاهش اولیه مشاهده شده در انرژی قله طیف (جابجایی قرمز) ناشی از این است که ابتداً اکسیتونهایی که پتانسیل جایگزیدگی کمتری دارند با کمی افزایش دما انرژی لازم را برای آزاد شدن بدست آورده و بنابراین در این مرحله از تعداد اکسیتونهای جایگزیده کاسته می‌شود. این مسئله منجر به ظاهر شدن جابجایی قرمز اولیه می‌شود. در ادامه با افزایش بیشتر دما ، تعداد بیشتری از اکسیتونهای جایگزیده انرژی لازم برای رهایی از این حالتها را بدست می‌آورند و آنگاه باز ترکیب اکسیتونهای آزاد غالب می‌گردد که این منجر به یک جابجایی آبی می‌شود. نهایتاً با ادامه یافتن افزایش دما مجدداً شاهد یک جابجایی قرمز هستیم که این پدیده ناشی از رفتار معمول کاهش گاف نواری نیمرساناها با افزایش دما است. مشاهده نمودارهای (۳-۶) و (۳-۷) نشان می‌دهند که بعد از عملیات هیدروژن‌دهی رفتار S شکل کاملاً محو می‌شود. زیرا همانطور که اشاره کردیم بعد از عملیات هیدروژن‌دهی بدلیل تشکیل کمپلکس های $N-H_2$ ، افت و خیز های پتانسیل در لبه نوار رسانش کاهش یافته و در نتیجه وابستگی S شکل قله طیفهای PL وابسته به دما تضعیف می‌گردد.

رفتار قله طیفهای PL وابسته به دما برای نمونه‌های هیدروژن‌دهی شده مورد مطالعه بخوبی با معادله وارشنی^{۶۰} (۳-۲) قابل پیش بینی می‌باشند .

$$E_g(T) = E_0 - \alpha T^2 / (\beta + T) \quad (۳-۲)$$

در این رابطه انرژی گاف نمونه در صفر درجه کلوین : E_0

ثابت وارشنی : α

ماکزیمم دمایی پایداری گاف نواری : β

نمودارهای رسم شده با خطوط نقطه چین در شکل‌های (۳-۶-الف) و (۳-۷-الف) نتایج حاصل از برازش رابطه (۳-۲) با داده‌های تجربی می‌باشد همانطور که در این نمودارها دیده می‌شود بعد از عملیات هیدروژن‌دهی نمونه‌ها رفتار قله طیف در تمام بازه دمایی با یک خط قابل برازش است اما در نمونه‌های هیدروژن‌دهی

^{۶۰} Varshni Equation

نشده رفتار اینگونه نیست. دلیل این پدیده همانطور که توضیح دادیم باز ترکیب اکسیتونهای جایگزیده در دمای پایین و باز ترکیب اکسیتونهای آزاد در دماهای بالاتر برای نمونه‌های بدون هیدروژن و در واقع وجود افت و خیزهای لبه نوار رسانش ترکیبات بدون هیدروژن است .

میزان پتانسیل جایگزیده در نمونه‌های بدون هیدروژن را می‌توان با توجه به برازش داده‌ها با معادله وارثنی تخمین زد. اندازه این پتانسیل در نمونه‌های حجمی و کوانتومی بترتیب ۳۰ و ۲۴ میلی الکترون ولت بدست آمده است. همانطور که دیده می‌شود برای نمونه‌های هیدروژن‌دهی شده اندازه این پتانسیل تقریباً صفر است.

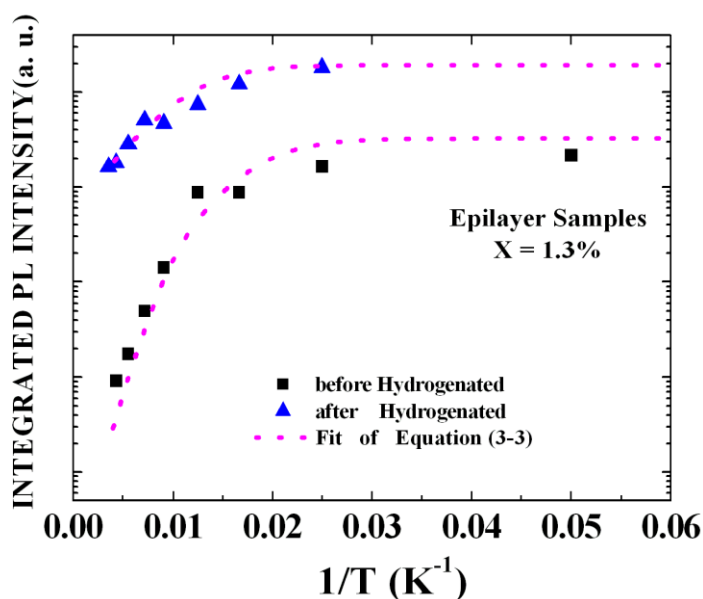
۳-۳ بهبود راندمان نوری

هیدروژن‌دهی بطور قابل توجهی باعث بهبود راندمان نوری ترکیب GaNAs در دماهای بالا می‌شود. در شکل‌های (۳-۸) و (۳-۹) چگونگی تغییر شدت طیف PL برحسب عکس دما (موسوم به منحنی آرنوس^{۶۱}) ، در نزدیکی گاف نواری دو نمونه با ساختارهای حجمی و کوانتومی مورد مطالعه در این پایان نامه نشان داده شده‌اند. با مقایسه این نمودارها دیده می‌شود که شدت طیف مربوط به نمونه‌های بدون هیدروژن با افزایش دما با سرعت بیشتری نسبت به دما در مقایسه با نمونه‌های هیدروژن‌دهی شده کاهش پیدا می‌کند. که این رفتار نشان می‌دهد گذارهای PL در نمونه هیدروژن‌دهی شده از پایداری دمایی بیشتری برخوردار هستند. در هر دوی این نمونه‌ها شدت طیف PL وابسته به دما $I(T)$ از رابطه (۳-۳) پیروی می‌کند

$$I(T)=I(0)/[1+ c_1 \exp(-E_1/kT) + c_2 \exp(-E_2/kT)] \quad (3-3)$$

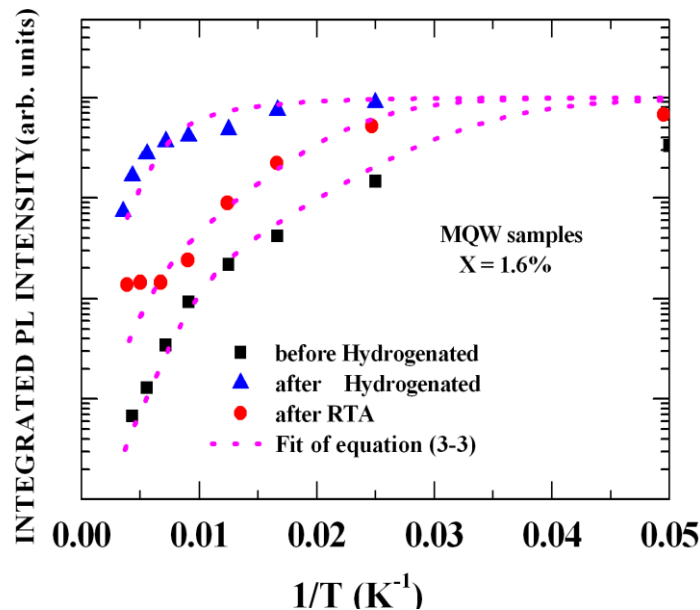
^{۶۱} Arrhenius

در این رابطه دو فرایند گرمایی مشخص می‌شود که متناظر با آنها دو انرژی واکنش E_1 و E_2 در نظر گرفته شده است. از برازش این معادله با داده‌های تجربی، مقدار این انرژی‌ها را بترتیب در حدود ۲۰ و ۷۰ میلی الکترون ولت بدست آورده‌ایم. مقدار این انرژی‌ها همانطور که در جدول (۳-۳) نشان داده شده است برای هر دو نمونه، قبل و بعد از عملیات هیدروژن‌دهی با هم برابر هستند. این نشان



شکل (۳-۸): شدت طیف PL اندازه‌گیری شده در نزدیکی گاف انرژی برای ساختار حجمی $\text{Ga}_{0.013}\text{As}_{0.987}$ قبل (■) و بعد (▲) از عملیات هیدروژن‌دهی. خطوط منقطع نیز برازش رابطه (۳-۳) با داده‌های تجربی است. نتایج بدست آمده از این برازش در جدول (۳-۳) آورده شده است.

]



شکل (۳-۹) : شدت طیف PL اندازه گیری شده در نزدیکی گاف انرژی برای ساختار کوانتومی $\text{GaN}_{0.016}\text{As}_{0.984}$ قبل (■) و بعد (▲) از عملیات هیدروژندهی و پس از عملیات (RTA) (●). خطوط منقطع نیز برازش رابطه (۳-۳) با داده های تجربی است. نتایج بدست آمده از این برازش در جدول (۳-۳) آورده شده است.

می دهد که فرایندهای گرمایی که منجر به تغییر شدت طیف قبل و بعد از عملیات هیدروژندهی می شوند می بایستی یکسان باشند. بنا به دلایل زیر می توانیم این رفتار دمایی را ، که منجر به کاهش

شدت طیف PL می شود به حضور مراکز غیر تابشی^{۶۲} نسبت دهیم :

اولاً: انرژی های واکنش بدست آمده بسیار کوچکتر از آن است که منجر به گریز حاملهای بار از چاه کوانتومی نمونه های GaNAs مورد مطالعه ، که در حدود ۲۰۰ میلی الکترون ولت است ، گردد (توجه شود که ۲۶ meV $\approx kT(300\text{ K})$ است).

ثانیا : انرژی های محاسبه شده برای ساختار حجمی GaNAs نیز بسیار نزدیک به مقادیر بدست آمده برای ساختار کوانتومی است. با توجه به رابطه (۳-۳) اگر ضرایب c_1 و c_2 در این رابطه را متناسب با تعداد مراکز غیر تابشی موجود در نمونه ها در نظر بگیریم ، همانطور که در جدول (۳-۳) دیده می شود ، مقدار این

^{۶۲} Nonradiative centers

ضرایب بعد از عملیات هیدروژن دهی نمونه‌ها بسیار کاهش یافته است که این موضوع می‌تواند مبین این مطلب باشد که هیدروژن‌ها بسیاری از مراکز غیر تابشی را غیر فعال کرده و در نتیجه منجر به بهبود خواص نوری نمونه شده‌اند. در ترکیبات نیتروژندار رقیق (III-N-V) دلیل پایین بودن دما در حین فرایند رشد، افزایش نیتروژن منجر به توزیع غیر یکنواخت اتمهای نیتروژن می‌شود. این امر همراه با تشکیل انواع نقص‌های شبکه بلوری است که معمولاً به شکل مراکز غیر تابشی عمل کرده و باعث افت کیفیت اپتیکی نمونه‌ها می‌گردد. عملیات هیدروژن دهی ابتدا با غیر فعال کردن خوشه‌های نیتروژنی منجر به توزیع یکنواخت‌تر نیتروژن در شبکه بلوری شده و بسیاری از غیر نوری را نیز غیر فعال می‌کند. غیر فعال شدن مراکز غیر نوری توسط هیدروژن‌ها در سایر ترکیبات نیمرساناها نیز دیده شده است [۴۱].

علاوه بر عملیات هیدروژن دهی انجام عملیات بازپخت حرارتی سریع^{۶۳} (RTA) نمونه‌ها نیز از جمله روشهایی است که برای بهبود کیفیت اپتیکی نمونه‌ها استفاده می‌شود. عملیات بازپخت حرارتی سریع

جدول (۲-۳): انرژیهای واکنش و ثابتهای جفتشدگی بدست آمده از برازش داده‌های تجربی شدت طیف PL وابسته به دما با رابطه (۳-۳).

ساختر ترکیبات	E ₁	E ₂			
	(meV)	c ₁	(meV)	c ₂	
GaN _{0.013} As _{0.987} epilayer	بدون هیدروژن	۲۱±۵	۲۰۰	۶۵±۸	۳۰۰۰۰
	هیدروژن دهی شده	۲۱±۵	۳۰	۶۵±۸	۱۰
GaAs/GaN _{0.016} As _{0.984} MQW	بدون هیدروژن	۲۰±۵	۳۰۰	۶۵±۸	۴۰۰۰۰
	هیدروژن دهی شده	۲۰±۵	۳	۶۵±۸	۲۵۰
	بازپخت حرارتی سریع شده	۲۰±۵	۲۰۰	۶۵±۸	۵۰۰۰

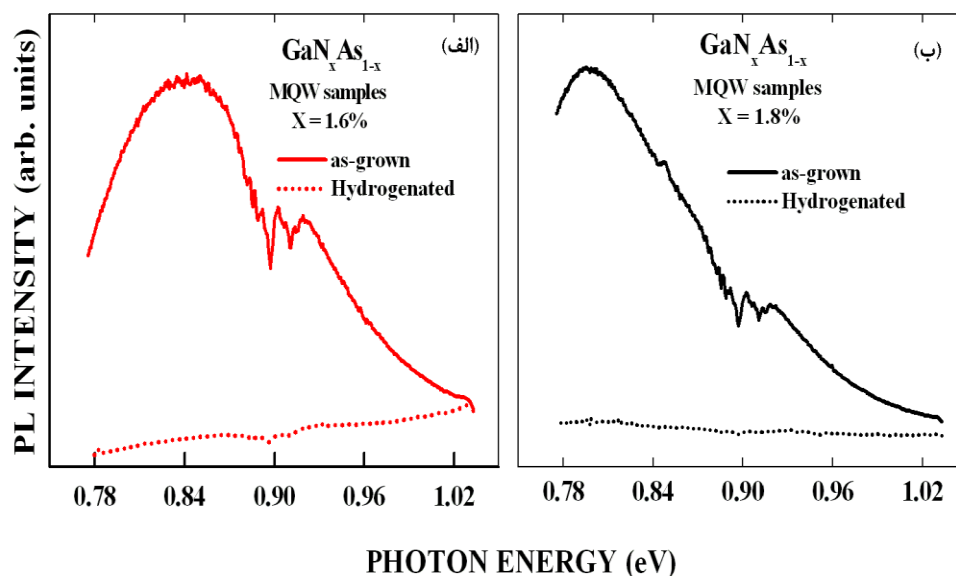
^{۶۳} Rapid Thermal Annealing

پس از رشد ترکیبات نیتروژندار رقیق می‌تواند نقص‌های ناشی از عدم تطابق شبکه‌ای را بهبود بخشد و بدین ترتیب باعث کاهش مراکز بازترکیبی غیر نوری در نمونه شود. در شکل (۳-۹) تغییرات شدت طیف PL ساختار کوانتومی $\text{Ga}_{0.016}\text{As}_{0.984}/\text{GaAs}$ پس از عملیات RTA (دوایر) نیز بر حسب تغییرات عکس دما نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود عملیات هیدروژن‌دهی در مقایسه با عملیات RTA روی نمونه‌ها روش موثرتری برای دستیابی به کیفیت اپتیکی بهتر است. بعد از عملیات RTA نیز رفتار شدت طیف PL نمونه با رابطه تئوری (۳-۳) قابل پیش بینی است. نتایج حاصل از برازش این رابطه با داده‌های تجربی پس از عملیات RTA نیز در جدول (۳-۳) درج شده است.

راندمان بالای بازترکیبهای غیر نوری در ترکیب چهارتایی GaInNAs بعنوان مهمترین فاکتور بازدارنده از استفاده وسیع صنعتی این نیمرسانا در ابزارهای فوتوولتائیک [۴۲] و لیزرهای نزدیک مادون قرمز [۴۳] شناخته شده است. غیرفعال شدن قابل توجه مراکز بازترکیب غیرنوری بعد از عملیات هیدروژن‌دهی نمونه‌ها می‌تواند روشی موثر در بهبود خواص اپتیکی آنها و باز شدن راهی برای استفاده وسیع صنعتی این مواد بشمار آید.

۳-۴ بررسی طیف منطقه مادون قرمز حاصل از نمونه‌های مورد مطالعه

شکل (۳-۱۰) مربوط به طیفهای PL ثبت شده از دو نمونه چاه کوانتومی $\text{GaInAs}/\text{GaAs}$ مورد مطالعه در منطقه مادون قرمز می‌باشد. همانطور که در این شکل دیده می‌شود در نمونه بدون هیدروژن گذارهای تابشی در این ناحیه، که احتمالاً مربوط به بازترکیب حاملها با ترازهای وابسته به خوشه‌های نیتروژنی می‌باشد، با شدت خوبی دیده می‌شود. همانطور که در این اشکال دیده می‌شود تمام این گذارها پس از عملیات هیدروژن‌دهی نمونه‌ها حذف شده‌اند. این مطلب نشان دهنده این است که امکان غیر فعال کردن خوشه‌های نیتروژنی طی عملیات هیدروژن‌دهی وجود دارد. در نمودارهای خط‌پر شکل (۳-۱۰) ناهمگونی طیف در ناحیه با انرژی ۰/۹ الکترون ولت بدلیل جذب طیف توسط بخار آب موجود در تکفام ساز می‌باشد.

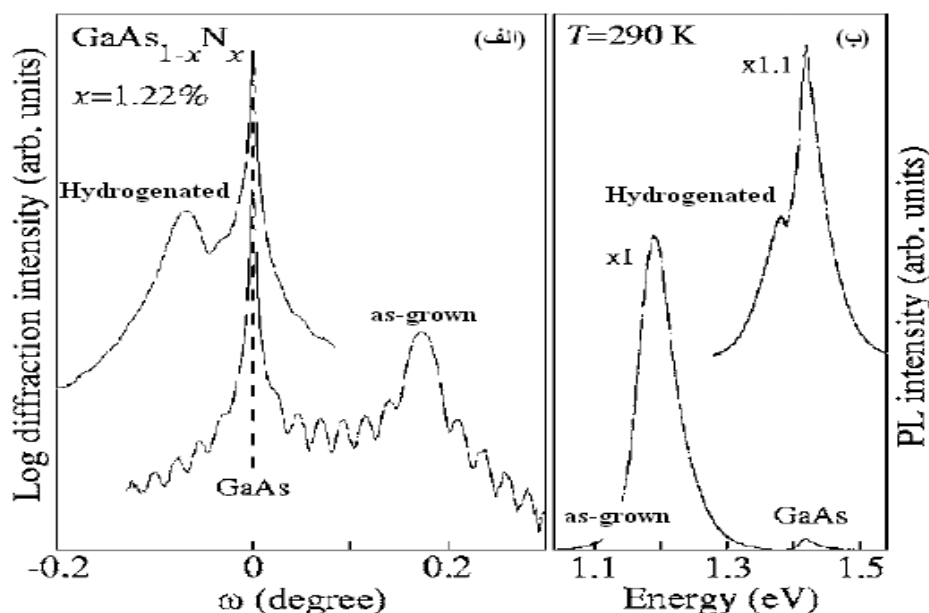


شکل (۳-۱۰) : طیف‌های PL مربوط به ناحیه مادون قرمز ثبت شده از دو نمونه چاه کوانتومی هفت گانه GaNAs/GaAs با درصدهای نیتروژن الف (۱/۶٪ و ب) ۱/۸٪، مطالعه شده در این پایان نامه قبل (خط پر) و بعد (خط منقطع) از عملیات هیدروژن‌دهی.

۳-۵ افزایش ثابت شبکه و تغییر کرنش در نمونه

علاوه بر تغییراتی که در خواص الکترونیکی نیم‌رساناهای نیتروژندار رقیق بعد از هیدروژن‌دهی آنها بوجود می‌آید، بررسی نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های پراش اشعه X با قدرت تفکیک بالا HRXRD که از نمونه‌های مختلف قبل و بعد از عملیات هیدروژن‌دهی آنها گرفته شده است مشخص می‌کند که هیدروژن منجر به بوجود آمدن تغییراتی در خواص شبکه بلوری نمونه‌ها نیز می‌گردد. شکل (۳-۱۱) اندازه‌گیری‌های HRXRD یک نمونه حجمی $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ با مقدار نیتروژن $x = 1/22\%$ قبل و بعد از عملیات هیدروژن‌دهی را نشان می‌دهد [۴۴]. همانطور که دیده می‌شود قبل از هیدروژن‌دهی نمونه، قله

مربوط به لایه روآراستی شده در موقعیتی که زاویه‌ای بزرگتر نسبت به پیک زیر لایه GaAs دارد دیده می‌شود، اما بعد از عملیات هیدروژن‌دهی نمونه، قله مربوطه در زاویه‌ای کوچکتر ظاهر



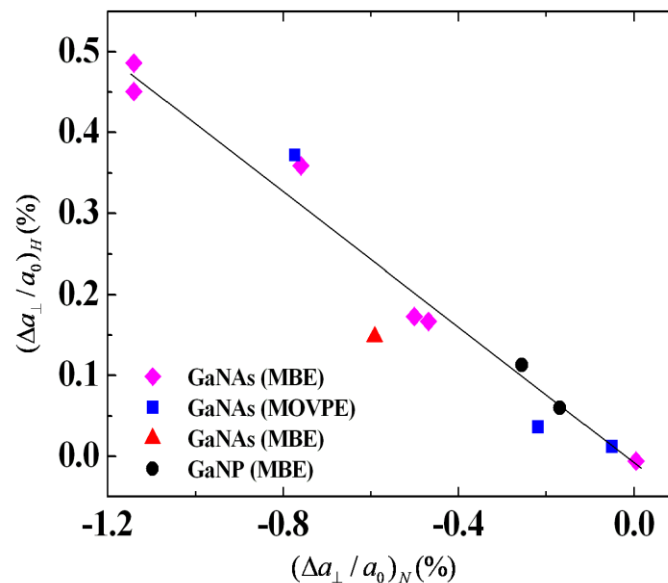
شکل (۳-۱۱): (الف) پرتونگاری با اشعه X با قدرت تفکیک بالا ثبت شده از یک نمونه حجمی $\text{Ga}_{0.9878}\text{N}_{0.0122}\text{As}$ قبل (as-grown) و بعد از عملیات هیدروژن‌دهی (Hydrogenated) (ب) طیف PL ثبت شده در دمای اتاق مربوط به نمونه بررسی شده در قسمت (الف) قبل و بعد از عملیات هیدروژن‌دهی [۴۴].

گردیده است [۴۴]. با توجه به قانون براگ، $2d\sin(\theta) = n\lambda$ ، و اینکه پرتونگاری با یک طول موج ثابت انجام می‌شود، کوچکتر شدن زاویه پراش بدین معنی است که ثابت شبکه (d) افزایش یافته است. بنابراین در نمونه قبل از ورود هیدروژن ثابت شبکه لایه روآراستی شده کوچکتر از زیر لایه می‌باشد و کرنش موجود در شبکه از نوع کششی است و بعد از عملیات هیدروژن‌دهی ثابت شبکه لایه روآراستی شده بزرگتر از زیر لایه گردیده و کرنش شبکه نیز به فشاری تغییر یافته است.

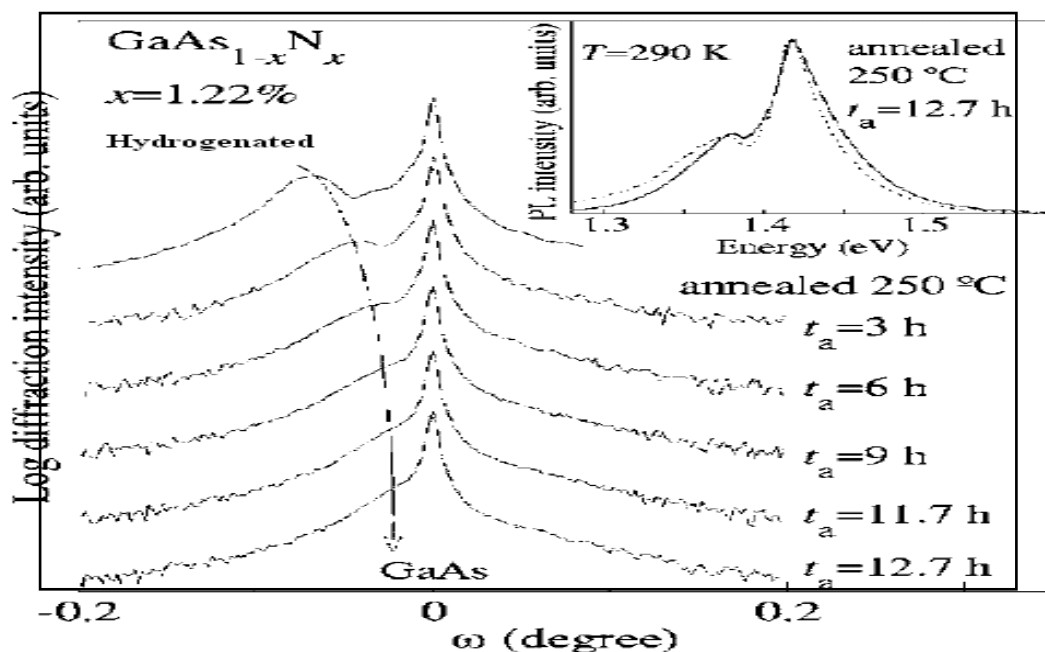
در شکل (۳-۱۲) تغییرات نسبی ثابت شبکه در جهت رشد برای نمونه‌های کاملاً هیدروژن‌دهی شده بر حسب تابعی متناسب با تغییرات نسبی ثابت شبکه نمونه، قبل از عملیات هیدروژن‌دهی

$(\Delta a_{\perp}/a_0)_N$ برای نمونه‌های مختلف $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ رشد داده شده به روش‌های MBE و MOVPE [۴۴-۴۶] و نمونه‌های $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ رشد داده شده به روش MBE مورد مطالعه در این پایان نامه نشان داده شده است.

همانطور که دیده می‌شود کرنش فشاری القا شده بوسیله هیدروژن در نمونه‌های مورد مطالعه بطور



شکل (۳-۱۲): بستگی تغییرات نسبی ثابت شبکه در جهت رشد نمونه‌های کاملاً هیدروژن‌دهی شده $(\Delta a_{\perp}/a_0)_H$ (%) بر حسب تابعی از تغییرات نسبی ثابت شبکه همان نمونه‌ها قبل از عملیات هیدروژن‌دهی $(\Delta a_{\perp}/a_0)_N$ (%). دواير مربوط به نمونه‌های مورد مطالعه در این پایان نامه، مثلثها، مربعها و لوزیها بترتیب مربوط به مراجع [۴۴-۴۶] می‌باشند.



شکل (۳-۱۳): منحنی های HRXRD گرفته شده در طول بازپخت در دمای (۲۵۰°C) مربوط به همان نمونه هیدروژندهی شده در شکل (۳-۸). شکل ضمیمه: طیف PL ثبت شده در دمای اتاق از همان نمونه، قبل (منحنی نقطه چین) و بعد از انجام ۱۲٫۷ ساعت عملیات بازپخت (منحنی خط پر) [۴۴].

خطی متناسب با کرنش کششی نمونه اولیه است. بدین معنی که فقط به مقدار نیتروژن اولیه موجود در نمونه، قبل از عملیات هیدروژندهی، وابسته است و مستقل از شرایطی مانند روش رشد نمونه (MBE، MOVPE) و یا شبکه میزبان نیتروژن (GaP، GaAs) می باشد.

قبلا تصور می شد تشکیل همان کمپلکسهای N-H₂ که بعنوان منشاء تغییرات بوجود آمده در خواص الکترونیکی نیمرساناهای نیتروژندار رقیق معرفی خواهند شد منشاء تغییرات بوجود آمده در شبکه، افزایش ثابت شبکه و تغییر کرنش آن نیز می باشند [۴۸-۴۵]. اما پلمنی^{۶۴} و همکارانش در مقاله ای [۴۴] نشان دادند که این تصور درست نمی باشد. شکل (۳-۱۳) اندازه گیری های HRXRD ثبت شده در طول بازپخت در دمای ۲۵۰°C در محیط N₂ همان نمونه هیدروژندهی شده در شکل (۳-۱۱) را نشان می دهد. همانطور که دیده می شود با افزایش زمان عملیات بازپخت از شدت پیک مربوط به لایه روآراستی شده GaN_xAs_{1-x} هیدروژندار

^{۶۴} Polimeni

کاسته شده و موضع آن نیز بسمت پیک مربوط به زیر لایه (GaAs) جابجا می‌شود بطوری که بعد از تقریباً ۱۳ ساعت عملیات بازپخت در دمای 250°C این قله کاملاً حذف شده و کرنش شبکه نیز تقریباً صفر گردیده است. حال اگر طیف PL ای را که در

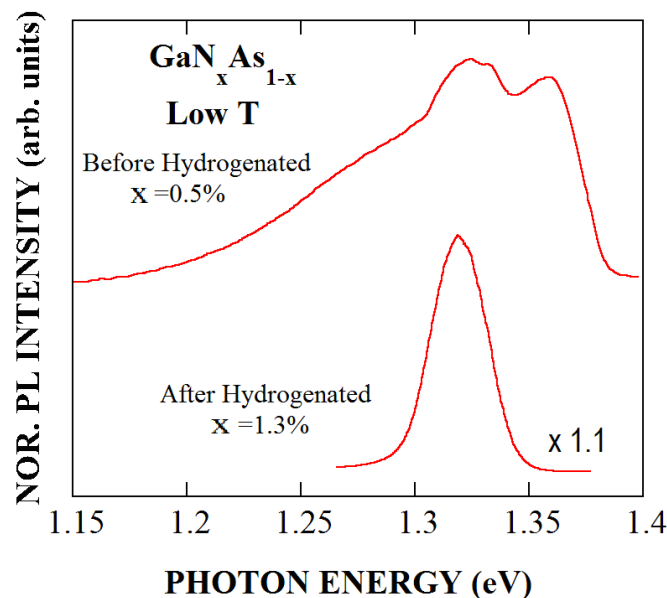
دمای اتاق از این نمونه بازپخت شده گرفته شده است (شکل ضمیمه (۳-۱۳) (نمودار خط پر)) را با طیف PL گرفته شده از نمونه در همین دما ، قبل از انجام عملیات بازپخت (منحنی نقطه چین در نمودار ضمیمه شکل (۳-۱۳)) مقایسه کنیم ، دیده می‌شود که شانه طیف PL که در انرژی (eV) $1/37-1/38$ در نمونه هیدروژن دهی شده وجود داشت و مربوط به غیرفعال شدن نیتروژنهای لایه روآراستی شده GaNAs توسط هیدروژن‌ها بود، همچنان پس از ۱۳ ساعت عملیات بازپخت وجود دارد.

این نشان می‌دهد در حالی که کمپلکسهایی که مسئول تغییر کرنش شبکه بوده‌اند با انجام بازپخت نمونه غیر فعال شده‌اند اما همچنان کمپلکسهایی که باعث تغییر خواص الکترونیکی شده‌اند فعال می‌باشند. بنابراین دو دسته کمپلکس بایستی با ورود هیدروژن در GaNAs بوجود آمده باشند. دسته‌ای که مسئول تغییر خواص الکترونیکی نمونه هستند و از پایداری گرمایی نسبتاً خوبی برخوردارند و دسته دوم که مسئول تغییر کرنش نمونه بوده و از پایداری گرمایی ضعیفی نیز برخوردار می‌باشند.

دیدیم که کاهش مشاهده شده در افت و خیزهای پتانسیل ناشی از کاهش مقدار نیتروژنهای فعال در اثر واکنش با هیدروژن‌ها می‌باشد. افت و خیزهای پتانسیل در لبه گاف نواری GaNAs بازتاب میزان بی نظمی و غیر یکنواختی کرنش محلی در نمونه است و ممکن است بطور جزئی وابسته به حالت‌های الکترونی خوشه های نیتروژنی باشد [۴۹]. همه این اثرات معمولاً به حجم نیتروژن وارد شده بستگی دارد .

بدین منظور در اینجا از طیفهای ثبت شده برای دو نمونه حجمی قبل و بعد از عملیات هیدروژن دهی که شامل درصد های متفاوتی نیتروژن می باشند استفاده می کنیم ، شکل (۳-۱۴). همانگونه که در

این شکل دیده می‌شود محل قله طیف در هر دو نمونه تقریباً در یک محدوده طیفی واقع شده است. لذا بایستی میزان نیتروژن فعال در هر دو نمونه قابل مقایسه باشد. از سوی دیگر طیف PL نمونه‌ی



شکل (۳-۱۴): طیف های نرمالیزه PL گرفته شده در دمای پایین از دونه‌ی حجمی GaNAs با غلظت های متفاوت نیتروژن قبل و بعد از عملیات هیدروژن دهی. طیفها جهت مقایسه راحت تر در جهت عمودی جابجا شده اند.

هیدروژن دهی شده متقارنتر بوده و از نظر پهنا نیز باریکتر شده است. همچنین گذارهای تابشی وابسته به حالت های خوشه ای عمیق در نمونه هیدروژندار محو شده اند. در واقع توزیع نیتروژن در نمونه یکنواخت تر شده است. این امر نشانه گرفتار شدن اتم های هیدروژن در محل هایی از شبکه بلور با بیشترین تجمع نیتروژن ها است. الکترونگاتیوی بالای خوشه های نیتروژنی و کرنش محلی قوی در نواحی با درصد نیتروژن بالا می تواند از علل جذب اتم های هیدروژن در این محلها باشد. تشکیل پیوندهای N-H، به همراه واهلش شبکه محلی می تواند از عوامل خنثی سازی حالت های الکترونی و حالت های دنباله نوازی وابسته به نیتروژن و بهبود کرنش غیر یکنواخت در شبکه بلوری نمونه های مورد مطالعه باشند.

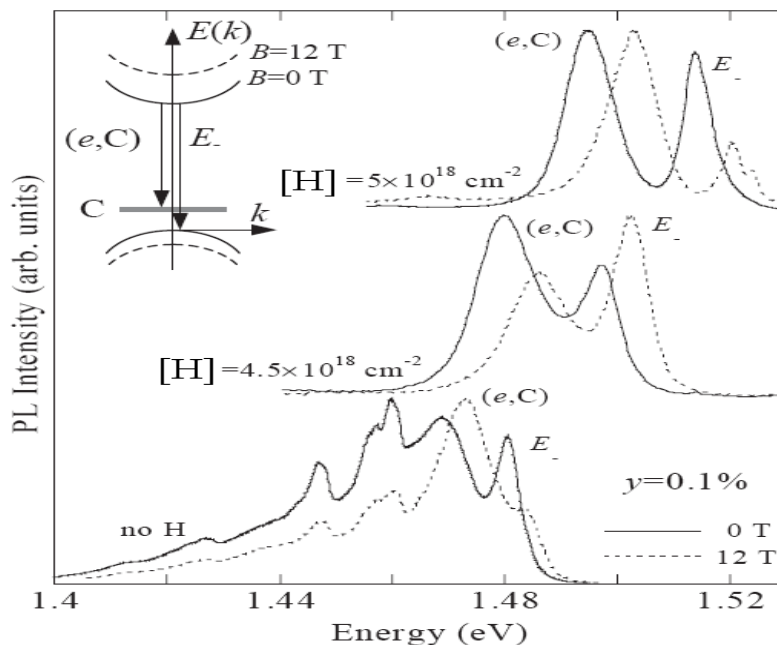
۳-۶ اثر هیدروژن بر خواص الکترونی نیم رسانای نیتروژندار رقیق GaNAs

هیدروژن علاوه بر تغییراتی که در خواص اپتیکی ترکیب GaNAs بوجود می‌آورد منجر به ایجاد تغییرات زیادی در خواص الکتریکی این نیم‌رسانا نیز می‌شود. پس از ورود نیتروژن به مقدار کم در ترکیب مادر GaAs تغییرات زیادی در خواص الکترونی این ترکیب از جمله جرم موثر الکترونها، تحرک حاملها که خود متأثر از جرم موثر حاملها می‌باشد و تراکم حاملها مشاهده شده است. بعد از انجام عملیات هیدروژن‌دهی آلیاژهای GaNAs با توجه به نتایج بدست آمده در بررسی خواص نوری این ترکیب، بسیاری از نیتروژنهای فعال موجود در نمونه احتمالاً با ایجاد پیوندهای N-H غیر فعال شده‌اند. بنابراین با کاهش مقدار نیتروژن فعال موجود در نمونه تغییرات قابل توجه‌ای در خواص الکترونی این نیم‌رسانا مورد انتظار است.

۳-۶-۱ کاهش جرم موثر الکترون و افزایش شعاع اکسیتونی

شکل (۳-۱۵) آثار عملیات هیدروژن‌دهی و اعمال میدان مغناطیسی بر خواص اپتیکی ساختار حجمی $\text{Ga}_{0.999}\text{As}_{0.001}\text{N}_x$ رشد داده شده بروش^۱ (MOVPE) را نشان می‌دهد [۱۷]. طیف PL این نمونه قبل و بعد از عملیات هیدروژن‌دهی در حضور میدان مغناطیسی $B = 0\text{ T}$ با خط پر و در حضور میدان $B = 12\text{ T}$ با خط منقطع مشخص شده است.

^۱ Metalorganic Vapor Phase Epitaxy



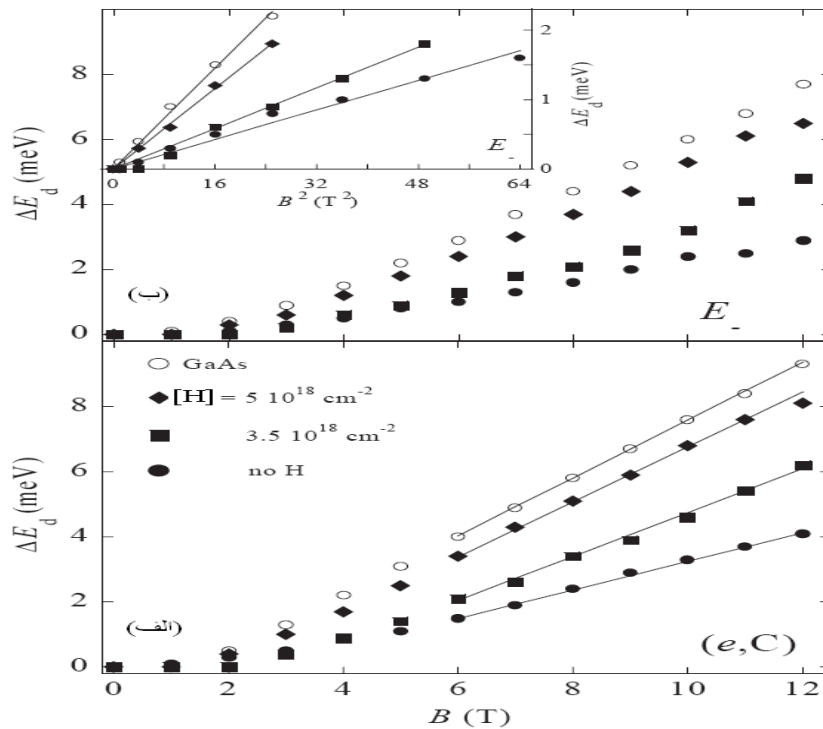
شکل (۳-۱۵): طیفهای PL گرفته شده از آلیاژ $\text{GaN}_{0.001}\text{As}_{0.999}$ در دمای 30 K قبل و بعد از عملیات هیدروژن دهی با مفادیر مختلف هیدروژن (مقدار هیدروژن بر روی هر نمودار مشخص شده است). در حضور میدان مغناطیسی صفر تسلا (نمودارهای خط پر) و در حضور میدان مغناطیسی ۱۲ تسلا (نمودارهای خط منقطع) [۱۷]. در نمونه اولیه (قبل از عملیات هیدروژن دهی (منحنی پایینی) گذارهایی که در طیف PL در انرژی های کمتر از ۱/۴۶۲ eV مشاهده می شوند به حالت های شبه ناخالصی بوجود آمده از جفت های نیتروژنی و خوشه های نیتروژنی نسبت داده شده اند [۵۱-۵۰]. در حالی که گذارهای با انرژی بیشتر، مربوط به بازترکیب های نوری از حالات توسعه یافته^۱ می باشند. بویژه گذار مشاهده شده در انرژی ۱/۴۶۹ eV مربوط به بازترکیب الکترون آزاد با یک حفره مقید به یک کربن که بصورت (e,C) نامگذاری شده است می باشد [۵۱]. قله ۱/۴۸ eV مربوط به بازترکیب اکسیتونی گاف انرژی $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ می باشد که (E-) نامیده شده است. همانطور که در ابتدای فصل دیدیم عملیات هیدروژن دهی ابتدا منجر به غیر فعال شدن خوشه های نیتروژنی و در نتیجه افزایش گاف انرژی $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ می شود. در این نمونه نیز این پدیده مشاهده شده است. (منحنی های وسط و بالایی شکل (۳-۱۵) [۵۲]. در غلظت های بالاتر

^۱ Extended states

هیدروژن بازترکیبهای مربوط به (e,C) و (E-) بسمت مقادیری که در GaAs داشته اند یعنی بترتیب eV ۱/۴۹۳ و eV ۱/۵۱۵ میل می کنند.

در نمونه اولیه بدون هیدروژن با اعمال میدان مغناطیسی همه خطوط طیف PL با انرژی های کمتر از eV ۱/۴۶۲ وجود دارند (منحنی نقطه چین پایین) که این مطابق با انتظار ما از طبیعت جایگزیده جفتها و خوشه های نیتروژنی است. خطوط مربوط به (E-) و (e,C) در نمونه ، قبل و بعد از عملیات هیدروژن دهی ، با افزایش میدان مغناطیسی یک جابجایی آبی پیدا کرده اند که ΔE_h نامیده شده است. در شکل (۳-۱۶) تغییرات ΔE_h (قبل و بعد از عملیات هیدروژن دهی با تعداد یونهای مختلف با علائم پر) برحسب تابعی از میدان مغناطیسی B برای همان نمونه $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ نشان داده شده در شکل (۳-۱۵) و برای GaAs با (دوایر تو خالی) نشان داده شده اند.

جابجایی انرژی (ΔE_h) مربوط به E- شکل (۳-۱۶-ب) با افزایش B با سرعت کمتری نسبت به جابجایی انرژی (e,C) افزایش می یابد و این امر بدلیل بزرگتر بودن جاذبه کولنی بین الکترون و حفره در بازترکیب اکسیتونی E- نسبت به جاذبه بین الکترون آزاد و حفره مقید به کربن در بازترکیب (e,C)



شکل (۳-۱۶): جابجایی انرژی با اعمال میدان مغناطیسی مربوط به (الف) بازترکیب الکترون آزاد با حفره مقید به کربن (e,C) پیوسته نیز برازش رابطه (۳-۴) با داده‌های تجربی است. و (ب) بازترکیب اکسیتون آزاد (E_-). برای نمونه‌های نشان داده شده در شکل (۳-۱۵). شکل ضمیمه در قسمت (ب): بستگی جابجایی انرژی (E_-) به مربع میدان مغناطیسی در میدانهای کوچک خطوط مستقیم نیز نتایج حاصل از برازش رابطه (۳-۵) با داده‌های تجربی است [۱۷].

می‌باشد. ما از جابجایی آبی (e,C) برای بدست آوردن جرم موثر الکترونها در نمونه $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ هیدروژن دهی شده با غلظت‌های مختلف استفاده می‌کنیم.

همانطور که در نمودار شماتیک ضمیمه شده در شکل (۳-۱۵) دیده می‌شود با اعمال میدان مغناطیسی ترازهای مربوط به کربن در انرژی ثابت باقی می‌مانند در حالی که مینیمم نوار رسانش و ماکزیمم نوار ظرفیت جابجا شده‌اند. بنابراین جابجایی آبی (e,C) ناشی از جابجایی نوار رسانش می‌باشد [۵۳].

خطوط پیوسته در شکل (۳-۱۶-الف) حاصل از برازش رابطه (۳-۴) با داده‌های تجربی می‌باشد.

$$E_d = (\hbar e / 2m_e) B \quad (3-4)$$

این رابطه بیان کننده وابستگی تراز لاندائو نوار رسانش به میدان مغناطیسی است ، و جابجایی انرژی ΔE_d مربوط به (e,C) در ناحیه ای که تغییرات ΔE_d نسبت به B بصورت خطی است را نشان می دهد [۵۳]. همانطور که دیده می شود شیب منحنی های برازش شده با افزایش غلظت هیدروژن [H] افزایش می یابد تا جایی که به مقادیر مربوط به نمونه GaAs می رسد. همانطور که در رابطه (۳-۴) دیده می شود. این شیب با جرم موثر الکترون نسبت عکس دارد بنابراین می بینیم که با هیدروژن دهی جرم موثر الکترونها کاهش یافته است.

جابجایی دیامغناطیسی گذارهای اکسیتونی E- در شکل (۳-۱۶-ب) نشان داده شده است. در حد میدانهای کوچک (اختلالهای کوچک) این جابجایی را می توان با رابطه (۳-۵) مدلسازی کرد :

$$\Delta E_d = [e^2 \epsilon_0 / (8\mu)] B^2 \quad (3-5) r_{eh}^2$$

در این رابطه r_{eh} و μ بترتیب فاصله الکترون- حفره و جرم موثر کاهش یافته اکسیتون^۱ می باشد.

برازش این رابطه با داده های تجربی مربوط به E- برحسب B^2 در نمودار ضمیمه شده در شکل (۳-۱۶-ب) نشان داده شده است. در انجام برازش فقط کمیت (r_{eh}^2) متغیر بوده است.

با استفاده از مقدار بدست آمده برای m_e از رابطه (۳-۴) و جرم موثر حفره های گزارش شده در مرجع

[۵۴] می توان جرم کاهش یافته (μ) را محاسبه کرد. آنگاه دیده می شود که در رابطه (۳-۵) اندازه

اکسیتونها ، $r_{exc} = \sqrt{\langle r_{eh}^2 \rangle}$ ، با افزایش غلظت هیدروژن افزایش می یابد ، مطابق با کاهشی که در m_e با همان افزایش غلظت دیده می شود.

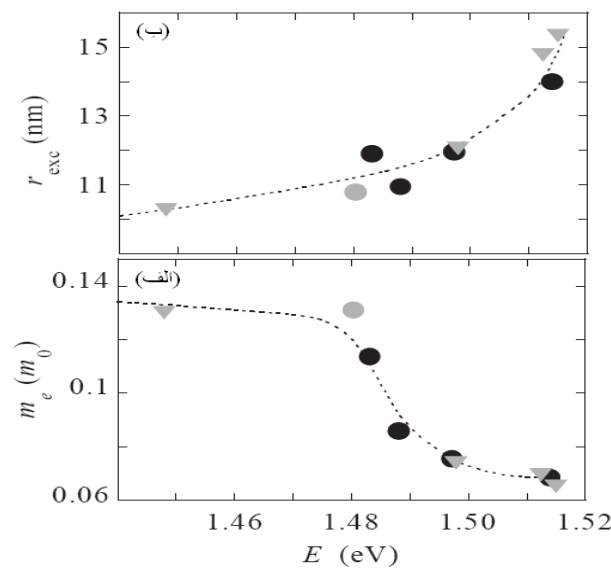
شکل (۳-۱۷ الف و ب) بترتیب تغییرات m_e و r_{exc} را بعنوان تابعی از قله انرژی گاف اکسیتونی GaN_xAs_{1-x}

x نشان می دهد. دواير مربوط به آلیاژ GaN_xAs_{1-x} با درصد نیتروژن ۱/۰٪ = x برای هر دو حالت قبل

$$\mu = \frac{m_e m_h^*}{m_e + m_h^*}$$

(دوایر خاکستری) و بعد از عملیات هیدروژن‌دهی (دوایر مشکی) می‌باشد و مثلث‌های خاکستری نیز مربوط به نمونه‌های بدون هیدروژن است که دارای درصدهای مختلف نیتروژن $[x = 0, x < 0.043 \text{ و } x = 0.043, 0.21]$ می‌باشند [۵۵]. با توجه به نمودارهای (۳-۱۷) می‌بینیم که هر دو کمیت m_e و r_{exc} فقط به مقدار نیتروژن فعال در بلور، صرف‌نظر از اینکه چگونه این مقدار نیتروژن فعال در نمونه بدست آمده‌اند، بستگی دارند. از ابتدا این نیتروژن‌ها به GaAs اضافه شده‌اند یا اینکه در نهایت بعد از عملیات هیدروژن‌دهی GaN_xAs_{1-x} این مقدار نیتروژن فعال در نمونه باقی مانده است.

بنابراین می‌بینیم که جرم موثر الکترون‌ها با سرعت از مقداری که در GaAs ($m_0/0.65$) داشت به $m_0/0.9$ مربوط به $E \sim 1.49$ eV و $m_0/0.13$ مربوط به زمانی که انرژی گاف به $E \sim 1.45$ eV می‌رسد افزایش می‌یابد. متناظر با آن اندازه اکسیتون‌ها با افزایش مقدار نیتروژن فعال کاهش می‌یابد بطوری که از اندازه گزارش شده برای GaAs ($r_{exc} = 15/3$ nm) به $10/3$ nm برای $GaN_{0.002}As_{0.998}$ رسیده است.



شکل (۳-۱۷) : (الف) بستگی جرم موثر الکترون به قله انرژی ناشی از بازترکیب اکسیتونی آزاد، اندازه‌گیری شده در دمای K در نمونه‌های GaN_yAs_{1-y} . دواپر پر (خاکستری) مربوط به نمونه as-grown و (مشکی) مربوط به همان نمونه‌های هیدروژن‌دهی شده $GaN_{0.001}As_{0.999}$ در شکل (۳-۱۵) مثلث‌های خاکستری نیز مربوط به نمونه‌های as-grown با مقدار نیتروژن‌های متفاوت می‌باشند. (ب) بستگی اندازه اکسیتونی به موقعیت قله انرژی ناشی از بازترکیب اکسیتون آزاد در دمای K. ۱۰. خطوط منقطع نیز برای بررسی بهتر رسم شده است [۱۷].

با استفاده از مدل BAC و بنا بر تعریف استاندارد جرم موثر [۱۹] :

$$m^*(k_F) = \hbar^2 \left| \frac{k}{d^2 E(k)} \right|_{k=k_F} \quad (3-6)$$

رابطه (۲-۷) که در زیر آورده شده است برای جرم موثر حامل‌های آزاد آلیاژهای نیتروژندار رقیق بدست آمد :

$$m_-^* \approx \hbar^2 \left| \frac{k}{\frac{d^2 E_-(k)}{dk^2}} \right|_{k=k_F} = \frac{2m_0^*}{\left[1 - \frac{E_M(k_F) - E_N}{\sqrt{(E_M(k_F) - E_N)^2 + 4C^2 x}} \right]} = m_0^* \left[1 + \frac{C^2 x}{(E_N - E_-)^2} \right] \quad (7-3)$$

البته لازم بذکر است که گرچه مدل BAC در پیش بینی تغییرات گاف نواری نمونه‌های مختلف GaNAs بسیار موفق است اما برای محاسبه جرم موثر حاملها چندان موفق نمی‌باشد. لیکن فقط در مورد نشان دادن این مطلب که ورود نیتروژن در نیمرساناهای نیتروژندار رقیق منجر به افزایش جرم موثر شده است موفق بوده و با نتایج تجربی سازگار است [۵۶].

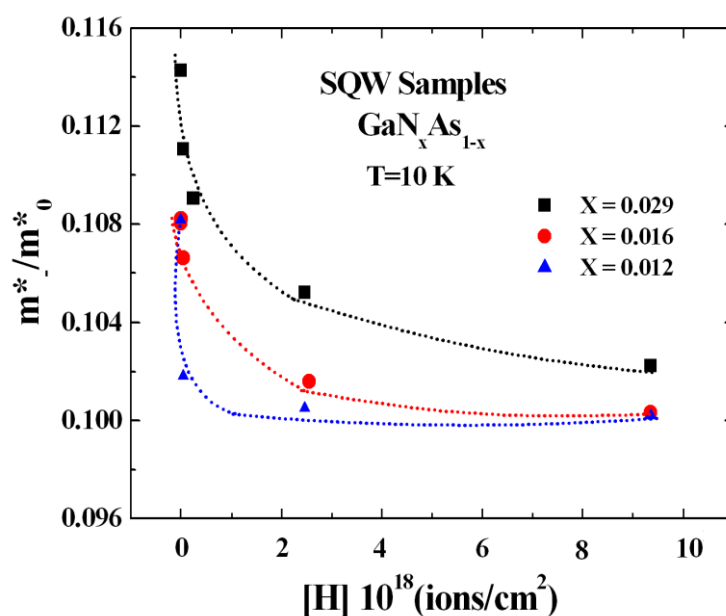
ما نیز جرم موثر حاملهای بار در دو نمونه $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ با ساختار کوانتومی و با درصدهای متفاوت نیتروژن که در این پایان نامه به مطالعه آنها پرداخته‌ایم را با استفاده از رابطه (۷-۳) قبل و بعد از عملیات هیدروژندهی محاسبه کرده‌ایم و نتایج محاسبات در جدول (۴-۳) آورده شده است. لازم بذکر است که در مورد نمونه‌های هیدروژندهی شده ابتدا مقدار نیتروژن موثر باقی مانده در نمونه‌ها بعد از عملیات هیدروژندهی را با برونمایی در شکل (۴-۳) بدست آورده و در رابطه (۷-۳) از این مقدار برای مقدار نیتروژن موجود در نمونه (x) استفاده کرده‌ایم. در انجام محاسبات از مقادیر $E_N = 1/997$ و $C = 4/95 \text{ eV}$ الکترون ولت که از برازش مدل BAC با داده‌های تجربی نمونه‌های بدون هیدروژن بدست آمده‌اند استفاده کرده‌ایم. با مقایسه جرم موثر نمونه‌ها قبل و بعد از عملیات

جدول (۳-۳): مقدار نیتروژن موثر موجود در نمونه‌ها (x) قبل و بعد از هیدروژندهی (بدست آمده از برونمایی انجام شده در شکل (۴-۳) و گاف انرژی نمونه‌ها (E_-) حاصل از داده‌های تجربی و نسبت جرم موثر حاملهای آزاد نمونه به جرم موثر نمونه بدون نیتروژن (GaAs) (m_-^* / m_0^*).

نمونه‌ها	(x) = مقدار نیتروژن موثر	E_-	$\frac{m_-^*}{m_0^*}$
----------	--------------------------	-------	-----------------------

GaN _{0.016} As _{0.984} MQW	بدون هیدروژن	۰/۰۱۶	۱/۲۷۳	۱/۷۴۸
	هیدروژن دهی شده	۰/۰۱۱۹	۱/۳۵۴	۱/۷۰۵
GaN _{0.018} As _{0.982} MQW	بدون هیدروژن	۰/۰۱۸	۱/۲۲	۱/۷۳
	هیدروژن دهی شده	۰/۰۱۲۲	۱/۳	۱/۶۱۵

هیدروژن دهی مشاهده می شود که در هر دو نمونه با هیدروژن دهی جرم موثر حاملها کاهش یافته است که با نتایج تجربی بدست آمده از شکل (۳-۱۷) در توافق است. در شکل (۳-۱۸) نیز تغییرات جرم موثر حاملهای محاسبه شده با استفاده از رابطه (۳-۷) بر حسب تغییرات غلظت هیدروژن برای



شکل (۳-۱۸): تغییرات جرم موثر حاملها بر حسب تغییرات غلظت هیدروژن در سه نمونه چاه کوانتومی GaNAs/GaAs با مقادیر نیتروژن متفاوت محاسبه شده با استفاده از رابطه (۳-۷) خطوط نقطه چین جهت مشاهده بهتر رسم شده است.

سه نمونه چاه کوانتومی GaN_xAs_{1-x}/GaAs با مقدار نیتروژنهای متفاوت نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود با افزایش غلظت هیدروژن در نمونه جرم موثر حاملهای بار کاهش یافته است.

۳-۶-۲ افزایش تحرک الکترونی پس از عملیات هیدروژن دهی در آلیاژهای $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$

همانطور که در بخش (۴-۲) بیان شد تحرک الکترونیهای آزاد در یک نیمرسانا از رابطه $(\mu_n = \frac{q\tau}{m_n^*})$ محاسبه می شود. همانطور که دیده می شود تحرک حاملها با جرم موثر حامل بار بصورت معکوس متناسب است. لذا با توجه به نتایج بخش قبل که اثر عملیات هیدروژن دهی بر جرم موثر الکترونها را بررسی کردیم و دیده شد که با انجام عملیات هیدروژن دهی جرم موثر الکترونها کاهش می یابد. بنابراین تحرک الکترونها در نتیجه کاهش جرم موثر آنها پس از عملیات هیدروژن دهی افزایش می یابد. همانطور که قبلا ذکر کردیم تحرک حاملها متأثر از سازوکارهای مختلف پراکندگی موجود در آلیاژ که در واقع کنترل کننده زمان میانگین (τ) بین برخورد حاملها است می باشد. سازوکارهای پراکندگی مختلفی در آلیاژهای $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ معرفی شده اند که در این بخش ما بصورت مختصر اثر عملیات هیدروژن دهی بر پراکندگی آلیاژی (کتره ای^۸ و خوشه ای) را بررسی می کنیم :

۳-۶-۲-۱ پراکندگی آلیاژی کتره ای

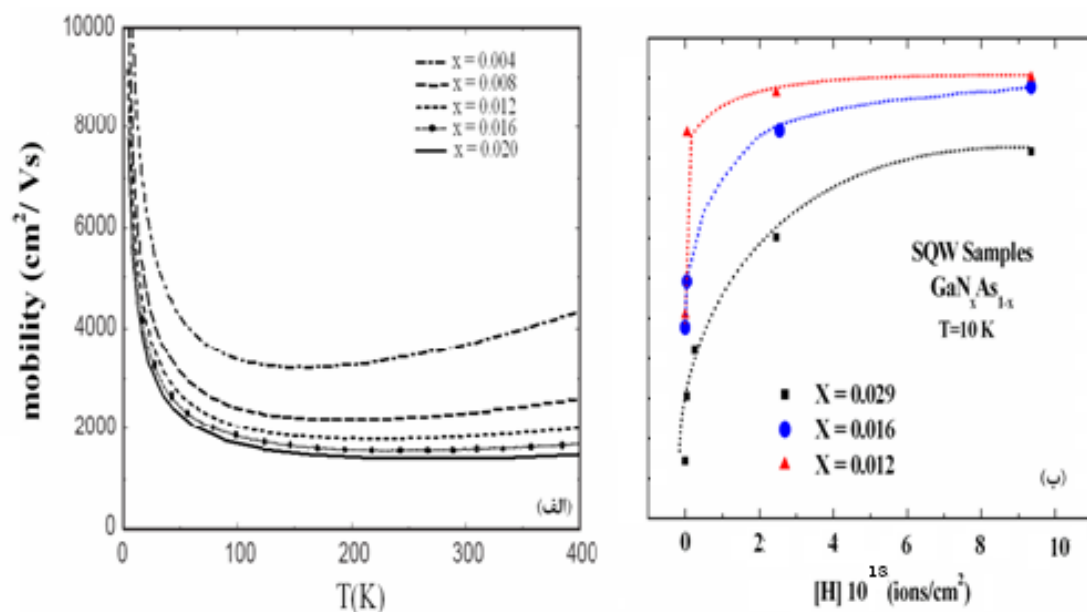
در $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ بدست آوردن مدل پیشرفته و دقیقی برای یک آلیاژ بلور کتره ای کار مشکلی است بویژه آنکه اتمهای نیتروژن اختلال نسبتا بزرگی در ساختار نواری ایجاد می کنند که منجر به پیدایش پراکندگی قوی الکترونی می شود.

اما با استفاده از فرمولبندی های مربوطه ، تحرک حاملهای نوع n با رابطه (۸-۲) که در زیر آورده شده است مشخص می شود [۵۷]:

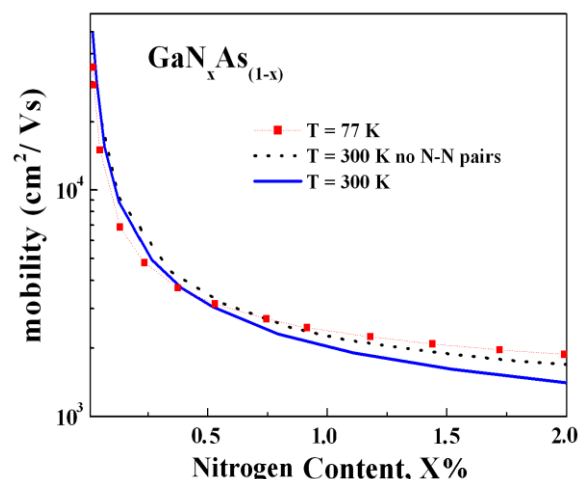
$$\frac{1}{\mu} = \frac{\sqrt{3m^*k_B T}}{e} \pi \left(\frac{m^*}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left(\frac{dE_c}{dx} \right)^2 a_0^3 x \quad (۸-۳)$$

^۸ Random Alloy Scattering

محاسبات نظری فی و همکارانش [۵۷] به ازای مقادیر مختلف نیتروژن (x) در شکل (۳-۱۹-الف) نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می شود با افزایش مقدار نیتروژن در نمونه تحرک کاهش یافته است. در بررسی خواص اپتیکی نمونه ها در قسمت های قبل دیدیم با هیدروژن دهی آلیاژهای $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ مقدار نیتروژن فعال موثر در نمونه ها کاهش می یابد. بنابراین پیش بینی می شود که پس از هیدروژن دهی نمونه ها تحرک ناشی از پراکندگی آلیاژی کتره ای در نمونه افزایش یابد. از طرفی همانطور که در رابطه (۳-۸) دیده می شود تحرک حاملها در نتیجه پراکندگی آلیاژی کتره ای با $(m^*)^{5/2}$ نسبت عکس دارد و همانطور که ذکر کردیم جرم موثر الکترونها با عملیات هیدروژن دهی نمونه ها کاهش می یابد. بنابراین می بایست باز هم تحرک حاملها، پس از اعمال پراکندگی آلیاژی کتره ای افزایش یابد. در شکل (۳-۱۹-ب) محاسبات نظری انجام شده برای تحرک ناشی از پراکندگی آلیاژی کتره ای با استفاده از رابطه (۳-۸) برای سه نمونه چاه کوانتومی $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ با مقادیر نیتروژن اولیه متفاوت و هیدروژن دهی شده با غلظتهای مختلف نشان داده شده است.



شکل (۳ - ۱۹) : (الف) وابستگی دمایی تحرک الکترونی محاسبه شده بصورت نظری در $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ با x های متغیر توسط قی و همکارانش [۵۷]. (ب) محاسبات نظری تحرک نمونه های $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ با افزایش غلظت هیدروژن در دمای ۱۰ K با استفاده از رابطه (۳-۸).



شکل (۳-۲۰): تغییرات پراکندگی آلیاژی کتره‌ای، محدود کننده‌ی تحرک الکترون‌ها در سیستم $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ، محاسبه شده شامل جفتهای نیتروژنی در دماهای ۷۷ و ۳۰۰ کلوین و بدون حضور جفتهای N-N در دمای ۳۰۰ کلوین [۵۷].

همانطور که در این شکل دیده می‌شود تحرک حاملها با افزایش غلظت هیدروژن و در نتیجه کاهش مقدار نیتروژن فعال موثر در نمونه افزایش یافته است. رفتار افزایشی تحرک محاسبه شده از رابطه (۳-۸) با افزایش غلظت هیدروژن مشابه رفتار افزایشی مشاهده شده با کاهش مقدار نیتروژن در محاسبات فی و همکارانش در شکل (۳-۱۹-الف) می‌باشد. شکل (۳-۲۰) نیز مربوط به تغییرات تحرک الکترون‌ها در ترکیب $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ با تغییر مقدار نیتروژن موجود در نمونه محاسبه شده در دو دمای ۷۷ و ۳۰۰ کلوین و همچنین تغییرات تحرک نمونه‌ی هیدروژندهی شده، بدون جفتهای نیتروژنی، در دمای ۳۰۰ کلوین نشان داده شده است [۵۷]. در این ترکیبات نیز با غیر فعال شدن جفتهای نیتروژنی در دمای ثابت ۳۰۰ کلوین تحرک حاملها افزایش یافته است.

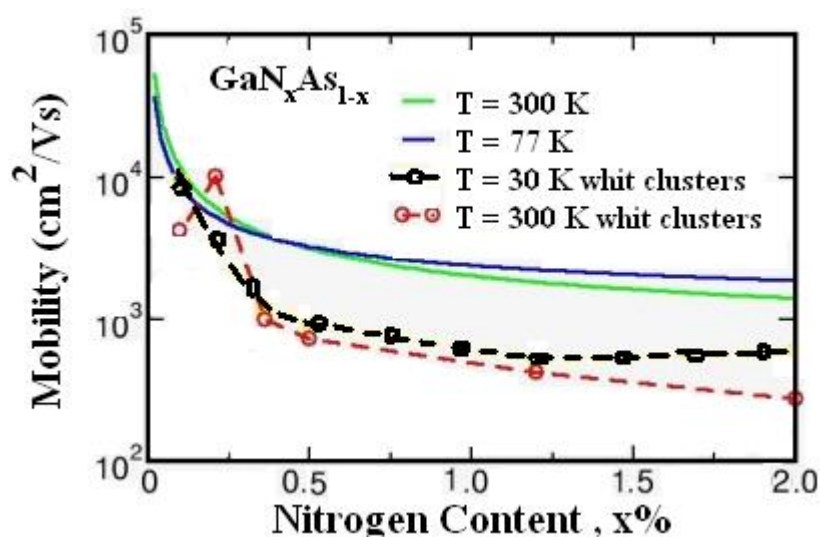
۳-۲-۶-۲ پراکندگی آلیاژی خوشه‌ای

همانطور که قبلاً گفتیم بخاطر شرایط رشد نمونه‌های GaNAs در دماهای پایین توزیع نیتروژن‌ها در داخل نمونه بصورت کاملاً کتره‌ای صورت نمی‌گیرد و خوشه‌هایی در آلیاژ تشکیل می‌شوند. لذا لازم است پراکندگی

حاصل از آنها نیز محاسبه شود. این کار توسط اوریلی^{۶۹} و فی [۵۸] انجام شده و نتایج محاسبات آنها در شکل (۳-۲۱) آورده شده است.

در این شکل منحنی‌های خط چین پراکندگی آلیاژی خوشه‌ای را در دماهای ۳۰ K و ۳۰۰ K و منحنی‌های خط‌پر پراکندگی آلیاژی کتره‌ای را برای همین دو نشان می‌دهد. همان گونه که پیداست تشکیل خوشه‌های نیتروژنی تحرک الکترونی را بشدت کاهش داده است. با توجه به اینکه در مطالعه طیفهای PL ثبت شده از تمام نمونه‌های مورد بررسی که تحت عملیات هیدروژن‌دهی قرار گرفته‌اند مشاهده شد که گذارهای موجود در انرژی‌های پایین که به ترازهای عمیق انرژی ناشی از خوشه‌های نیتروژنی نسبت داده شده بودند حذف شدند و بیان کردیم که در واقع عملیات هیدروژن‌دهی منجر به توزیع یکنواخت‌تر نیتروژنها و برطرف شدن خوشه‌های نیتروژنی در نمونه می‌شود. بنابراین پیش بینی می‌کنیم که احتمالاً عملیات هیدروژن‌دهی تحرک متاثر از این نوع پراکندگی را نیز افزایش دهد.

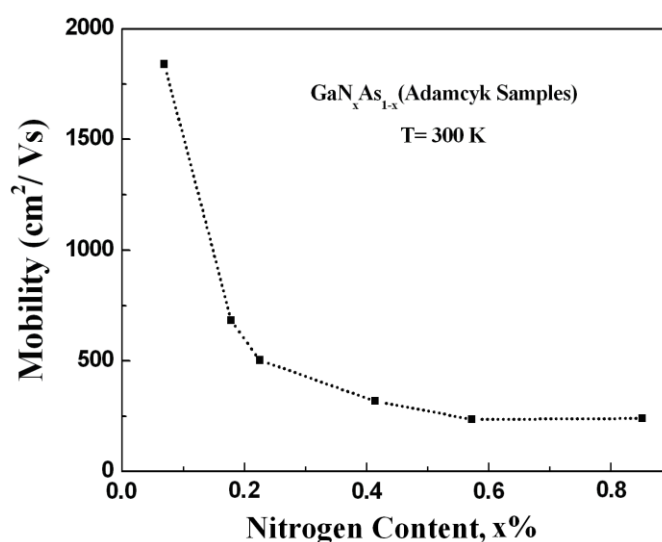
در نهایت پس از محاسبه تحرکهای محدود شده با عوامل مختلف پراکندگی تحرک کل را با استفاده از قاعده ماتیسن بدست می‌آوریم. از آنجایی که داده‌های تجربی که مستقیماً تحرک و تراکم حاملهای بار



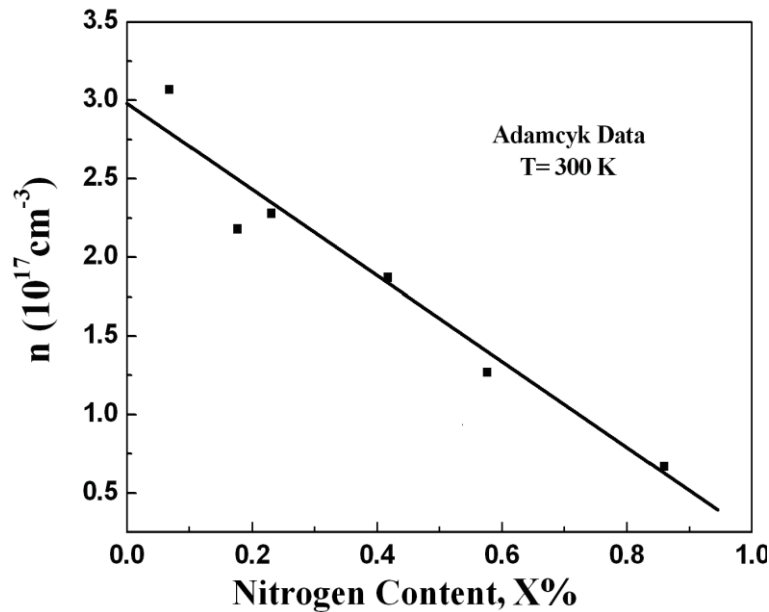
^{۶۹} O'Reilly

شکل (۳-۲۱) : مقادیر نظری تحرک الکترونی حاصل از پراکندگی آلیاژی خوشه‌ای و کتره‌ای در سیستم $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ [۵۸]

پس از عملیات هیدروژن‌دهی را اندازه‌گیری کرده باشند را جهت مقایسه در اختیار نداشته‌ایم بنابراین فقط تغییرات این دو کمیت را تحت تاثیر تغییرات مقدار نیتروژن موجود در نمونه‌ها بررسی می‌کنیم. با توجه به اینکه در مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌های مختلف دیدیم که هیدروژن‌دهی در واقع مقدار نیتروژن فعال موثر در ترکیبات GaNAs را کاهش داد بنابراین پیش بینی می‌کنیم که تغییرات خواص الکتریکی نمونه‌ها نیز با انجام عملیات هیدروژن‌دهی، مشابه رفتار مشاهده شده در نمونه‌ها تحت تاثیر کاهش غلظت نیتروژن باشد. شکل (۳-۲۲) تغییرات تحرک الکترونی نمونه‌های $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ اندازه‌گیری شده با آزمایش اثر هال توسط آدامسیک^{۷۰} [۱۸] را نشان می‌دهد. در این آلیاژها تغییرات درصد نیتروژن GaAs در بازه ۰/۷ تا ۰/۸ درصد می‌باشد. نمونه‌ها با Si آلاش شده و تراکمی در حدود $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ دارند. با توجه به شکل کاهش شدیدی در تحرک الکترونی با افزایش مقدار نیتروژن بویژه در بازه صفر تا ۰/۲ درصد مشاهده می‌شود. بنابراین همانطور که قبلا ذکر کردیم و در محاسبات پراکندگی آلیاژی انجام شده بر روی نمونه‌های مورد مطالعه نیز مشاهده شد با افزایش غلظت هیدروژن و در نتیجه کاهش مقدار نیتروژن فعال در نمونه‌ها احتمالا تحرک حاملها افزایش می‌یابد.



شکل (۳-۲۲) : تحرک الکترونی نمونه‌های $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ که با Si آلاش شده‌اند در دمای اتاق [۱۸].



شکل (۳-۲۳) : تغییرات تراکم الکترونی بر حسب تغییرات مقدار نیتروژن در سیستم $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ [۱۸].

۳-۶-۳ کاهش تراکم ترازهای بدام اندازنده و در نتیجه افزایش تراکم حاملها

شکل (۳-۲۳) تغییرات تراکم حاملها در نمونههای آدامسیک [۱۸] را بر حسب تابعی از غلظت نیتروژن (x) نشان می‌دهد. داده‌ها نشانگر آن است که با افزودن کمتر از ۱ درصد نیتروژن به شبکه GaAs تراکم الکترونهای آزاد در دمای اتاق از $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ تا ۶ برابر کاهش یافته است. این کاهش به حضور تعداد تله‌ها در گاف نواری نمونه‌ها نسبت داده شده است [۱۸].

با انجام یک تحلیل نظری و از طریق حل معادلات مربوط به تراکم حاملها و احتمال اشغال ترازهای ناخالصی، می‌توان تراکم ترازهای بدام اندازنده در گاف نواری $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ را بدست آورد. از آنجا که الکترونها از توزیع آماری فرمی - دیراک پیروی می‌کنند لذا برای احتمال اشغال یک تراز با انرژی E_x خواهیم داشت :

$$f(E_x) = \frac{1}{1 + g e^{(E_x - E_F)/kT}} \quad (۳-۹)$$

که در آن E_F تراز فرمی و g عامل واگنی است. برای حالت‌های بخشنده، g برابر ۰/۵ است و از آنجا که طبیعت ناراستی‌های مربوط به نیتروژن کاملاً مشخص نیست، مقدار g برای این ترازهای بدام اندازنده ۱

فرض شده است [۱۸]. بطور کلی مقدار بار خالص جایگزیده (N_x^0) در تراز انرژی مشخص E_x با رابطه زیر داده می‌شود :

$$N_x^0 = N_x f(E_x) \quad (۱۰-۳)$$

که N_x چگالی حالات انرژی مربوط به انرژی E_x می‌باشد.

برای GaNAs که بصورت نوع n آرایش شده باشد ، تعداد کل الکترونهاى اضافی در ماده، برابر با تعداد اتمهای بخشنده است. شرایط تعادل گرمایی ، چگونگی توزیع این حامل‌های بار را در نوار رسانش ، ترازهای ناخالصی و ترازهای بدام اندازنده که بوسیله نیتروژنها ایجاد شده‌اند مشخص می‌کند. بنابراین از معادله موازنه بار خواهیم داشت:

$$N_d = N_d f_d + N_t f_t + n \quad (۱۱-۳)$$

که N_d و N_t بترتیب تراکم اتمهای بخشنده و ترازهای بدام اندازنده و همچنین f_d و f_t به ترتیب احتمال اشغال ترازهای بخشنده و بدام اندازنده می‌باشند. در این رابطه n تراکم الکترونهاى نوار رسانش است که از طریق اندازه‌گیری اثر هال بدست می‌آید. حال با استفاده از رابطه (۱۲-۳) که تراکم الکترونها در شرایط تعادل گرمایی در یک نیمرسانای ذاتی را نشان می‌دهد [۵۹] و با در نظر گرفتن مینیمم نوار رسانش بعنوان تراز مرجع می‌توان موقعیت تراز فرمی (E_F) را پیدا کرد:

$$n = N_c e^{-(E_c - E_F) / k_B T} \quad (۱۲-۳)$$

دراین رابطه N_c از رابطه (۱۳-۳) بدست می‌آید و چگالی موثر حالتها در لبه نوار رسانش است :

$$N_c = 2.5 \times 10^{19} \left[\frac{m_n^*}{m_0} \right]^{\frac{3}{2}} \left[\frac{T}{300} \right]^{\frac{3}{2}} \text{ (cm}^{-3}\text{)} \quad (۱۳-۳)$$

m_0 جرم سکون الکترون و T دما بر حسب درجه کلوین می‌باشند.

با بکارگیری این روش در داده‌های تجربی آدامسیک برای نمونه‌های مختلف موقعیت تراز فرمی و تراکم ترازهای بدام اندازنده را در نمونه‌های بدون هیدروژن و نمونه‌های هیدروژندهی شده در دمای ۳۰۰ درجه کلوین بدست آورده‌ایم که در جدول (۳-۵) نشان داده شده است. در محاسبات بجای تراز

جدول (۳-۴) : محاسبات مربوط به تراکم تله‌ها در ترکیب چاه کوانتومی $\text{Ga}_{0.012}\text{As}_{0.988}\backslash\text{GaAs}$ پس از هیدروژندهی با غلظتهای مختلف هیدروژن، مقدار نیتروژن موثر موجود در نمونه با استفاده از مدل BAC و تراکم حاملها با استفاده از نمونه‌های آدامسیک تخمین زده شده است.

شار هیدروژن (ions/cm ²)	نیتروژن موثر x %	n (cm ⁻³)	E _F (meV)	N _t (cm ⁻³)
$4/8 \times 10^{16}$	۰/۷۹	$0/84 \times 10^{17}$	-۵۸/۶۶۶	$4/5 \times 10^{17}$
$2/46 \times 10^{18}$	۰/۷۶	$0/91 \times 10^{17}$	-۵۶/۰۸۳	$4/3 \times 10^{17}$
$9/35 \times 10^{18}$	۰/۷۹	$1/024 \times 10^{17}$	-۵۲/۹۱۶	$4/1 \times 10^{17}$

E_d مقدار تقریبی $5/8 \text{ meV}$ - که موقعیت تراز ناخالصی سلیسیوم در شبکه GaAs می‌باشد [۲] را قرار داده‌ایم. در محاسبه f_t نیز انرژی ترازهای بدام اندازنده (E_t) را با توجه به مرجع [۶۰] برابر $0/36 \text{ eV}$ زیر نوار رسانش در نظر گرفته‌ایم و تراکم اتمهای بخشنده سلیسیوم نیز در نمونه‌های آدامسیک برابر $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ می‌باشد.

همانطور که با مقایسه محاسبات انجام شده در جدول (۳-۵) دیده می‌شود با افزایش غلظت هیدروژن و در نتیجه کاهش مقدار نیتروژن فعال موثر در نمونه ، تراکم ترازهای بدام اندازنده حاملها کاهش یافته است. بنابراین احتمالاً تراکم حاملها در نمونه افزایش می‌یابد. محاسبات مشابهی نیز برای نمونه‌های دیگری از ترکیبات GaNAs با درصد نیتروژن‌های مختلف در مرجع [۴] انجام شده است.

فصل چهارم

اثر هیدروژن در آلیاژهای نیمرسانای نیتروژندار

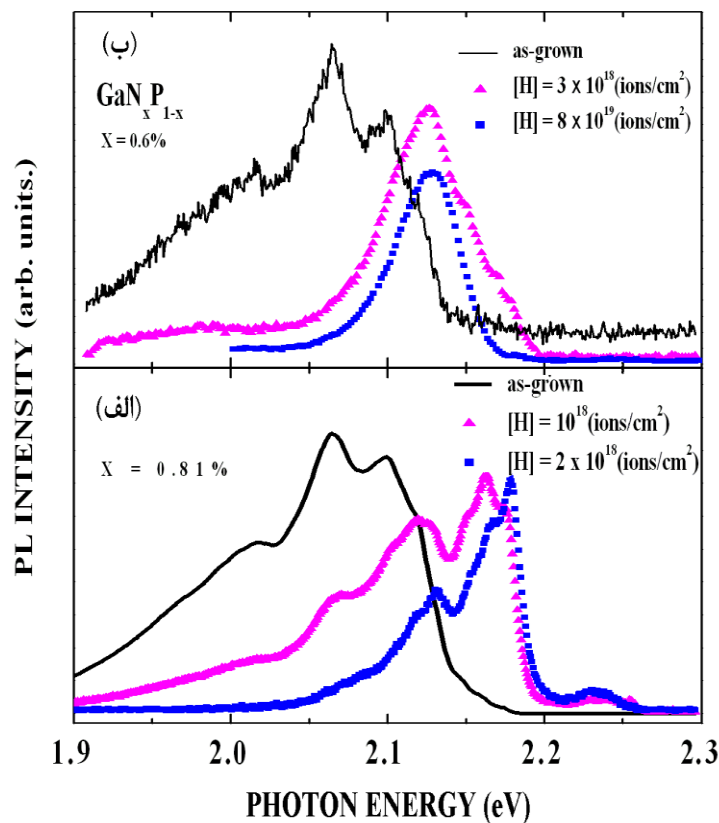
رقیق GaNP

در فصل قبل اثر هیدروژن بر آلیاژهای نیمرسانای نیتروژندار رقیق GaNAs را بررسی کردیم و مشاهده شد که بسیاری از اثرات اندازه‌گیری شده وابسته به حضور نیتروژن پس از عملیات هیدروژن‌دهی تقریباً خنثی می‌شوند. مطالعات زیادی که بر روی آلیاژهای GaNP انجام شده است مشخص می‌کند که در این دسته از آلیاژها نیز حضور هیدروژن در نمونه‌ها می‌تواند تغییرات قابل توجهی در خواص اپتیکی آنها بوجود آورد. بسیاری از تغییرات مشاهده شده در این نیمرسانا نیز مشابه نمونه‌های GaNAs هیدروژن‌دهی شده است. در این فصل به مطالعه اثر حضور هیدروژن در آلیاژهای نیتروژندار رقیق GaNP می‌پردازیم.

۴-۱ افزایش گاف انرژی

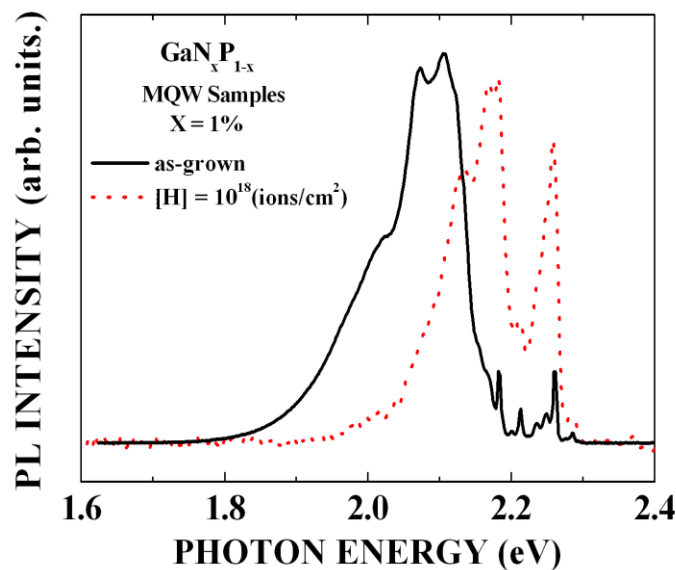
در شکل (۴-۱) طیفهای PL ثبت شده مربوط به نمونه‌های مطالعه شده $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ در این پایان نامه نشان داده شده است. نمونه‌های مورد بررسی دارای ساختار حجمی و مقادیر مختلف نیتروژن بدون هیدروژن و همچنین هیدروژن‌دهی شده با غلظتهای مختلف هیدروژن می‌باشند.

با مقایسه طیفهای شکل (۴-۱) یک جابجایی آبی قابل توجه کلی، در خطوط طیف PL ثبت شده از نمونه‌ها با افزایش درصد هیدروژن در نمونه‌ها، مشاهده می‌شود که می‌تواند بازتاب افزایش گاف انرژی نمونه‌ها بعد از عملیات هیدروژن‌دهی باشد. دلیل این پدیده احتمالاً غیر فعال شدن حالات جایگزیده وابسته به حضور نیتروژن در فاصله گاف انرژی است. با بوجود آمدن ترازهای جایگزیده پس از ورود نیتروژن بدرون نمونه‌ها و برهمکنش این ترازها با لبه نوار رسانش نیمرسانای میزبان، گذارهای با انرژی بیشتر حذف می‌شوند و در نتیجه مرکز طیف PL حاصل از نمونه‌ها بسمت انرژی‌های کمتر جابجا می‌شود و لذا یک جابجایی قرمز در نمونه‌ها مشاهده می‌شود. پس از انجام عملیات هیدروژن‌دهی بر روی نمونه‌ها احتمالاً تعدادی از ترازهای جایگزیده وابسته به نیتروژن (بسته به میزان هیدروژن) غیر فعال می‌شوند و لذا گذارهای با انرژی بیشتر بار دیگر در خطوط طیف PL ترکیبات ظاهر می‌شوند. بنابراین مرکز خطوط طیف PL بسمت انرژی‌های بیشتر جابجا می‌شود.



شکل (۴-۱): طیفهای PL ثبت شده مربوط به نمونه‌های مطالعه شده $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ دارای ساختار حجمی قبل و بعد از عملیات هیدروژن‌دهی که در این پایان نامه مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

اگر چه که در نمونه‌های GaNAs نیز پس از عملیات هیدروژن‌دهی نمونه‌ها چنین جابجایی آبی در طیف PL حاصل از نمونه‌ها مشاهده شده است اما لازم است توضیح دهیم در آن ترکیبات پس از انجام عملیات هیدروژن‌دهی خطوط طیف با انرژی‌های کم کاملاً حذف شدند و کل طیف در موقعیت انرژی‌های بیشتر ظاهر شد. اما همانطور که توضیح دادیم در نمونه‌های GaNP خطوط طیف در انرژی‌های کم حذف نمی‌شوند بلکه شدت خطوط ظاهر شده در انرژی‌های بیشتر بسیار بزرگتر از انرژی‌های کمتر می‌باشد بطوری که مرکز طیف به موقعیت انرژی‌های بزرگتری منتقل می‌شود. این مطلب در شکل (۴-۱ الف) قابل مشاهده است.

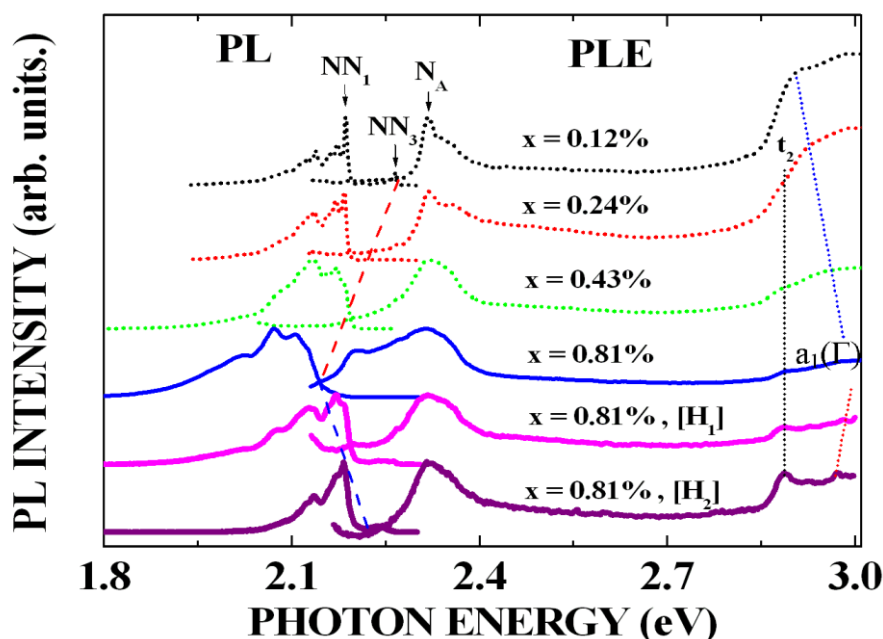


شکل (۴-۲): طیف PL مربوط به یک نمونه $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}/\text{GaP}$ دارای ساختار چاه کوانتومی چندگانه قبل و بعد از عملیات هیدروژن دهی که در این پایان نامه مورد بررسی قرار گرفته است.

اگر چه که ما انتظار داریم با افزایش غلظت هیدروژن در نمونه‌ها همواره ظاهر شدن خطوط طیفی با انرژی‌های بیشتر ادامه یابد اما همانطور که در شکل (۴-۱ ب) می‌بینیم با افزایش غلظت هیدروژن از $[H] = 3 \times 10^{18} (\text{ions/cm}^2)$ به $[H] = 8 \times 10^{19} (\text{ions/cm}^2)$ نه تنها دیگر خطوط با انرژی بیشتر ظاهر نشده‌اند بلکه حتی برخی از خطوط طیفی که پس از عملیات هیدروژن دهی با غلظت $[H] = 3 \times 10^{18} (\text{ions/cm}^2)$ ظاهر شده بودند نیز حذف شده‌اند. این رفتار می‌تواند ناشی از اشباع شدن نمونه از هیدروژن باشد. لذا با افزایش بیشتر هیدروژن در این نمونه، دیگر اتم نیتروژنی که بتواند با اتمهای هیدروژن پیوند برقرار کند وجود ندارد بنابراین اتمهای هیدروژن همانند یک ناخالصی رفتار می‌کنند و ممکن است منجر به کاهش کیفیت اپتیکی نمونه شوند. در شکل (۴-۲) طیفهای PL مربوط به یک نمونه GaNP دارای ساختار چاه کوانتومی چندگانه قبل و بعد از عملیات هیدروژن دهی نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود در این نمونه نیز پس از عملیات هیدروژن دهی شدت خطوط طیفی با انرژی بیشتر نسبت به خطوط با انرژی کمتر افزایش یافته است. بطوری که مرکز طیف بسمت انرژی‌های بیشتر جابجا شده است. مقایسه طیف PL ترکیبات دارای ساختار کوانتومی و ساختار حجمی نشان می‌دهد که قله طیف نمونه‌های

کوانتومی در انرژی‌های بیشتری نسبت به نمونه‌های با ساختار حجمی ظاهر شده است که علت این امر نیز جابجایی آبی ناشی از اثر محدودیت کوانتومی^{۷۱} می‌باشد.

با مقایسه طیفهای PLE ثبت شده از نمونه‌ها که در واقع لبه جذب اصلی را در یک نمونه نشان می‌دهند نیز می‌توان چگونگی تغییرات گاف انرژی را بررسی کرد. در شکل (۳-۴) طیفهای PL و PLE ثبت شده مربوط به یک نمونه $\text{GaN}_{0.0081}\text{P}_{0.9919}$ دارای ساختار حجمی قبل و بعد از عملیات هیدروژن‌دهی نشان داده شده است. طیفهای اپتیکی چند نمونه GaNP دارای درصدهای مختلف نیتروژن، بدون هیدروژن و با ساختار حجمی نیز جهت سهولت در مقایسه آورده شده است. با دقت در این شکل، که تقریباً مشابه شکل (۲-۲) است ولی برخی از طیفها، مربوط به نمونه‌های هیدروژن‌دهی شده می‌باشند، همانطور که قبلاً در فصل دوم توضیح دادیم و در شکل (۳-۴) با خط منقطع



شکل (۳-۴): طیفهای نرمالیزه شده PL و PLE ثبت شده مربوط به نمونه‌های $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ با ساختار حجمی و با مقدار نیتروژن $x = 0.12\%$ (خطوط پر) مطالعه شده قبل و بعد از عملیات هیدروژن‌دهی با شار هیدروژن $([\text{H}_1] = 1 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2 \text{ و } [\text{H}_2] = 2 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2)$ به همراه طیفهای مربوط به چند نمونه بدون هیدروژن که برای مقایسه آورده شده است، جهت سهولت در مقایسه طیفها، طیفهای مربوطه بطور عمودی جابجا شده‌اند.

^{۷۱} Quantum Confinement Effect

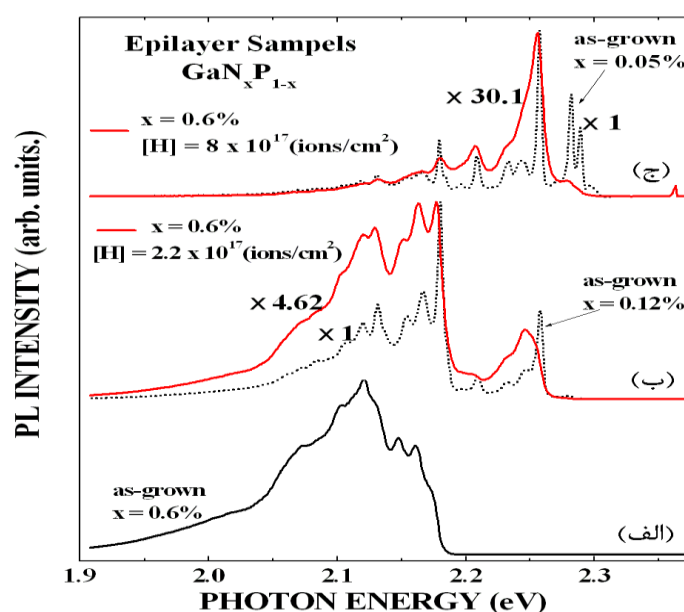
دیده می‌شود با افزایش درصد نیتروژن در نمونه‌های بدون هیدروژن نقطه شروع جذب طیف PLE نمونه‌ها بسمت انرژی‌های کمتر جابجا می‌شود. نمای کلی طیفهای PL ثبت شده از این نمونه‌ها نیز این جابجایی قرمز را نشان می‌دهد. که بیانگر کاهش گاف انرژی نمونه‌ها است. اما همانطور که در شکل با دنبال کردن خط منقطع روی طیفهای نمونه‌های هیدروژن‌دهی شده دیده می‌شود نقطه شروع جذب در طیفهای PLE ثبت شده از نمونه‌های هیدروژن‌دهی شده بسمت انرژی‌های بیشتر جابجا شده است و این جابجایی آبی در طیفهای PL این نمونه‌ها نیز بوضوح دیده می‌شود. مشاهده جابجایی آبی در طیفهای PL و PLE نمونه‌های مختلف پس از عملیات هیدروژن‌دهی تایید کننده افزایش گاف انرژی می‌باشد.

مقایسه طیفهای PL و PLE نمونه‌ها نشان می‌دهد که هیدروژن‌دهی بطور موثری غلظت نیتروژنهای فعال در نمونه را کاهش می‌دهد. با مقایسه طیفهای PL و PLE نمونه حجمی $\text{Ga}_{0.0081}\text{P}_{0.9919}$ دارای هیدروژن ($[\text{H}_2] = 2 \times 10^{18} \text{ (ions/cm}^2\text{)}$) با نمونه‌های بدون هیدروژن دیده می‌شود که طیفهای نمونه هیدروژن‌دهی شده بسیار شبیه به نمونه بدون هیدروژن دارای درصد نیتروژن موثر $x = 0.12\%$ می‌باشد. این مقایسه نشان می‌دهد که هیدروژن‌دهی نمونه $\text{Ga}_{0.0081}\text{P}_{0.9919}$ تقریباً 0.69% از نیتروژنهای فعال موجود در نمونه اولیه را غیر فعال کرده است. بنابراین در شکل (۳-۴) دو اثر برجسته القا شده توسط هیدروژن در نمونه‌ها دیده شد: i) غیر فعال شدن ترازهای جایگزیده ناشی از نیتروژن‌ها (ii) تبدیل خواص نوار رسانش نمونه هیدروژن‌دهی شده به خواص نمونه‌هایی با مقدار نیتروژن موثر کمتر.

اثر دیگری که با افزایش مقدار نیتروژن در ترکیب GaNP معمولاً مشاهده می‌شود افزایش شدت خطوط طیفی وابسته به اتمهای منفرد نیتروژن و جفتهای نیتروژنی می‌باشد. در شکل (۳-۴) انرژی‌های مربوط به اتمهای منفرد نیتروژن و جفتهای نیتروژنی بر روی طیف PLE ثبت شده از نمونه‌ها بترتیب با اندیسهای N_A و NN_1 ، NN_3 مشخص شده‌اند. همانطور که در شکل (۳-۴) دیده می‌شود با افزایش مقدار نیتروژن از 0.12% به 0.81% شدت مربوط به خطوط طیفی نامبرده افزایش قابل توجهی یافته‌اند. اما با افزایش غلظت شار هیدروژن فرودی بر نمونه $\text{Ga}_{0.0081}\text{P}_{0.9919}$ ابتدا از شدت خط طیفی NN_1 و پس از آن از شدت خط طیفی

NN₃ بشدت کاسته شده است. بنابراین اثر تبدیل خواص نوار رسانش نمونه هیدروژن دهی شده به خواص نمونه‌ای با مقدار نیتروژن موثر کمتر که در بالا ذکر کردیم از کاهش قابل توجه شدت طیف PLE در ناحیه مربوط به جذب اکسیتونی توسط جفتهای نیتروژنی مجزا (مثل NN₁ و NN₃) نیز آشکار می‌شود. این کاهش برای خط طیفی مربوط به NN₁ نمونه‌ها پس از هیدروژن دهی (با شار هیدروژن فرودی برابر با: $[H_2] = 2 \times 10^{18} \text{ (ions/cm}^2\text{)}$) بسیار شدیدتر است. این اثرات نشان می‌دهد که هیدروژن ابتدا ترازهای جایگزیده عمیقتر مربوط به خوشه‌های نیتروژنی را غیر فعال می‌کند و بعد از آن اتمهای منفرد نیتروژن را غیر فعال می‌کند. این موضوع در مرجع‌های [۶۳-۶۱] نیز گزارش شده است.

در شکل (۴-۴) نیز رفتار طیف PL نمونه GaN_{0.006}P_{0.994} پس از هیدروژن دهی با شارش یون فرودی $[H_1] = 2/2 \times 10^{17} \text{ (ions/cm}^2\text{)}$ و $[H_2] = 8 \times 10^{17} \text{ (ions/cm}^2\text{)}$ (نمودارهای خط پر) بترتیب مشابه

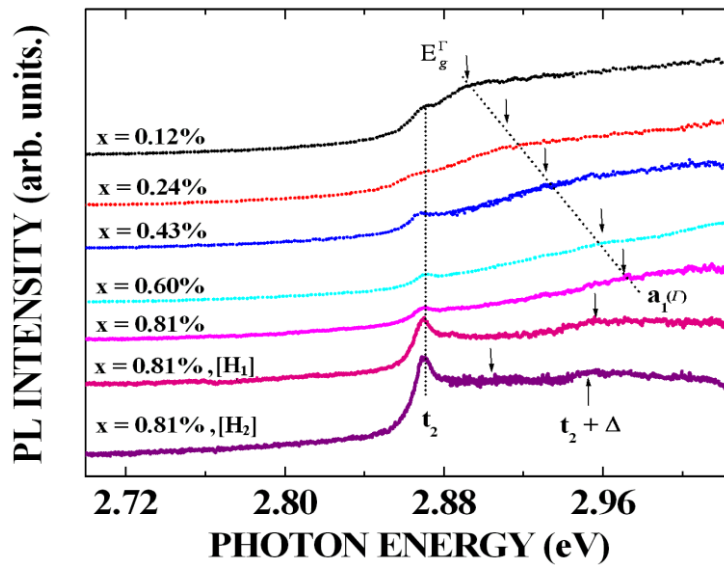


شکل (۴-۴): طیفهای PL نرمالیزه شده مربوط به یک نمونه GaN_xP_{1-x} با ساختار حجمی و با مقدار نیتروژن اولیه $x = 0.006$ (الف) قبل و (ب-ج) بعد از عملیات هیدروژن دهی با غلظتهای مختلف (خطوط پر)، طیفهای مربوط به دو نمونه بدون هیدروژن (ب) با مقدار نیتروژن $x = 0.012$ و $x = 0.005$ (خطوط چین) نیز جهت مقایسه آورده شده است. رفتار نمونه‌های بدون هیدروژن، با درصد نیتروژن فعال کمتر (0.012) و (0.005) (نمودارهای نقطه‌چین) می‌باشد که تایید کننده اثر القا شده در نوار رسانش ترکیبات هیدروژن دهی شده که در بالا ذکر کردیم

می‌باشد. اما در این مقایسه یک تفاوت بین خطوط طیفی نمونه‌های هیدروژن‌دهی شده و نمونه‌های بدون هیدروژن با درصد نیتروژن فعال موثر برابر دیده می‌شود. خط طیفی نمونه‌های هیدروژن‌دهی شده در مقایسه با نمونه‌های بدون هیدروژن مخصوصاً در غلظت‌های بالاتر هیدروژن پهن‌تر است. علت این اثر می‌تواند مربوط به افزایش بی‌نظمی‌های آلیاژ در اثر حضور کمپلکس‌های غیر فعال N-H باشد. با مشاهده ضرایب یکسان سازی قله طیف نمونه‌های هیدروژن‌دهی شده با نمونه‌های بدون هیدروژن که در شکل (۴-۴) آورده شده است دیده می‌شود که شدت طیف نمونه‌های هیدروژن‌دهی شده نیز در مقایسه با نمونه‌های بدون هیدروژن با مقدار نیتروژن موثر برابر بسیار کاهش یافته است. علت این اثر نیز ممکن است ناشی از حضور همین کمپلکس‌های N-H باشد.

۴-۲ کاهش جفت شدگی حالات مختلف نوار رسانش

هیدروژن‌دهی حالات نوار رسانش گسترش یافته را نیز تحت تاثیر قرار می‌دهد. اولین اثر، افزایش قابل توجه نسبت شدت گذارهای اپتیکی نزدیک منطقه E_g^F به شدت گذارهای نزدیک مینیمم نوار رسانش است که در شکل (۳-۴) دیده می‌شود. اثر دوم جابجایی قرمز مولفه $a_1(\Gamma)$ با افزایش غلظت هیدروژن می‌باشد که در شکل (۵-۴) با فلش مشخص شده است. این جابجایی قرمز افزایش گاف انرژی که در طیف‌های PL ترکیبات $GaN_{x-1}P_x$ دیده شده بود را تایید می‌کند. جابجایی مولفه E_g^F نوار رسانش در طیف‌های PLE ثبت شده از نمونه‌ها در محدوده تا ۳ الکترون ولت بصورت واضح‌تر در شکل (۵-۴) نشان داده شده است. مشاهده تغییرات خواص PLE ترکیبات GaNP پس از عملیات هیدروژن‌دهی دلایل آشکاری برای کاهش شدید برهمکنش و ترکیب حالت‌های گسترش یافته نوار رسانش فراهم می‌آورند. همانطور که قبلاً توضیح دادیم وجود ترازهای جایگزیده ناشی از حضور نیتروژن‌ها در فاصله گاف انرژی باعث ترکیب ترازهای گسترش یافته نوار رسانش Γ ، X و L در فضای



شکل (۴-۵): اثر افزایش نیتروژن و همچنین هیدروژندگی بر طیفهای PLE ثبت شده مربوط به منطقه E_g^Γ . تحریک نمونه‌ها با یک لیزر حالت جامد قابل تنظیم انجام شده است.

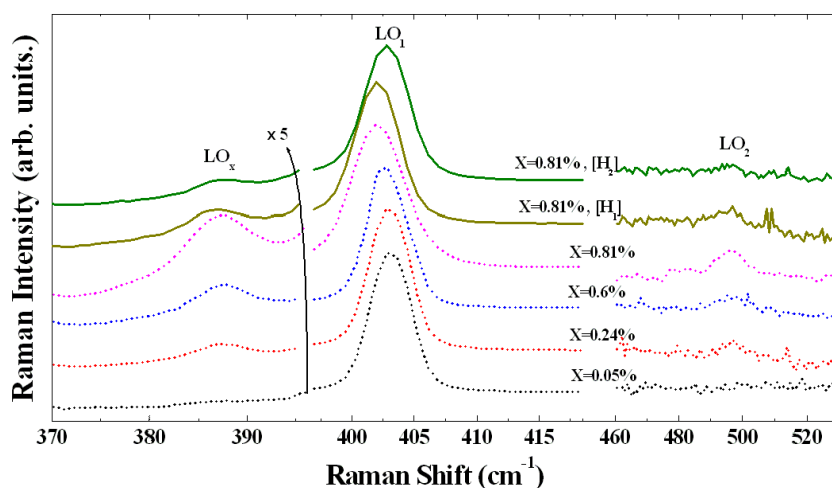
K می‌شوند. علاوه بر این حضور ترازهای جایگزیده با افزایش نیتروژن باعث دفع حالت‌های نوار رسانش $a_1(\Gamma)$ که وابسته به نیتروژن‌ها هستند بطرف انرژی‌های بیشتر می‌شود. همچنین برهمکنش ترازهای

جایگزیده وابسته به نیتروژن‌ها با لبه نوار رسانش باعث جابجایی لبه نوار رسانش بسمت انرژی‌های کمتر می‌شوند. جابجایی قرمزی که پس از انجام عملیات هیدروژندگی ترکیبات $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ در مولفه $a_1(\Gamma)$ نوار رسانش آنها دیده می‌شود می‌تواند آشکار کننده غیر فعال شدن ترازهای جایگزیده وابسته به نیتروژن‌ها و در نتیجه کاهش دافعه ناشی از حضور این ترازها بر $a_1(\Gamma)$ و همچنین کاهش جفت‌شدگی ترازهای مختلف نوار رسانش باشد.

اثر جالب توجه دیگر مربوط به یک قله نسبتاً تیز روی طیف PLE در انرژی ۲/۸۷ الکترون ولت (قله t_2 در شکل‌های (۴-۵) و (۳-۴)) که در آلیاژهای $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ با مقدار نیتروژن ۰/۰۵٪/۰/۰۵٪ ظاهر می‌شود می‌باشد. این قله با هیدروژندگی نمونه‌ها حذف نمی‌شود بلکه فقط شدت آن زیاد می‌شود. این قله نتیجه گذارهای اپتیکی مستقیم (بدون شرکت فونون)، بین ماکزیمم نوار ظرفیت و مولفه t_2 حالت‌های L یا X_3 نوار رسانش می‌باشد [۶۴]. این گذارها که در ترکیب GaP بدلیل قانون پایستگی تکانه غیر مجاز می‌باشند در آلیاژهای

$\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ احتمالاً بخاطر اختلال شدید بوجود آمده توسط نیتروژن‌ها انجام این گذارها مجاز شده‌اند. شدت قویتر این پیک در ترکیبات هیدروژن‌دهی شده شاید پدیده غیر قابل انتظاری نباشد، زیرا درجه بی‌نظمی بوجود آمده پس از عملیات هیدروژن‌دهی بر روی نمونه و در نتیجه پتانسیل اختلالی شبکه افزایش می‌یابد. کاهش جفت‌شدگی بین حالت‌های متفاوت نوار رسانش ترکیبات $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ پس از انجام عملیات هیدروژن‌دهی با بررسی نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری‌های طیف پراکندگی رامان^{۷۲} نمونه‌های مورد مطالعه در این پایان نامه نیز تایید می‌شود. در شکل (۴-۶) طیف‌های رامان ثبت شده از آلیاژهای $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ با درصد نیتروژن $x = 0.81\%$ قبل و بعد از عملیات هیدروژن‌دهی نشان داده شده است. طیف رامان مربوط به ترکیبات بدون هیدروژن $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ با درصد نیتروژن‌های متفاوت نیز جهت سهولت در مقایسه آورده شده است.

همانطور که در شکل (۴-۶) مشاهده می‌شود افزایش درصد نیتروژن در ترکیبات $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ همراه با ظهور یک قله اضافی که آنرا LO_x می‌نامند، می‌باشد. قله LO_x ناشی از پراکندگی فونون‌های اپتیکی طولی از لبه منطقه بریلوئن است [۶۵-۶۶]. با افزایش غلظت هیدروژن در عملیات هیدروژن‌دهی



شکل (۴-۶): طیف‌های پراکندگی رامان اندازه‌گیری شده در دمای اتاق از آلیاژهای $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ با درصد نیتروژن‌های مختلف قبل (خطوط نقطه‌چین) و بعد از عملیات هیدروژن‌دهی (خطوط پر). طیف‌ها جهت سهولت در مقایسه بطور عمودی جابجا شده‌اند.

^{۷۲} Raman Scattering

نمونه‌ها شدت قله LO_x بصورت قابل توجهی کاهش می‌یابد. حضور قله LO_x در ترکیبات GaN_xP_{1-x} بطور طبیعی به میزان بی‌نظمی آلیاژ نسبت داده می‌شود [۶۵، ۶۸-۶۷]. حضور این قله در ترکیب GaP بدلیل قانون پایستگی تکانه غیر مجاز است، بنابراین تضعیف مشاهده شده قله LO_x پس از انجام عملیات هیدروژن‌دهی نمونه‌ها می‌تواند نشانه کاهش بی‌نظمی آلیاژ باشد. البته این حدس در مورد ترکیبات هیدروژن‌دهی شده بسیار غیر محتمل است زیرا حضور هیدروژن در ترکیبات، خود باعث افزایش بی‌نظمی آلیاژ می‌شود. از طرف دیگر این مد پراکندگی رامان، زمانی که حالت‌های بینابینی^{۷۳} دخیل در پراکندگی رامان مولفه Γ ندارند، (در فضای k بصورت خیلی زیاد گسترده شده‌اند)، نیز مشاهده شده است [۶۶-۶۷]. لذا حضور مد رامان برای حالت‌های نوار رسانش در آلیاژهای GaN_xP_{1-x} (و دیگر آلیاژهای نیتروژندار رقیق) بصورت قوی مورد انتظار است. زیرا حضور اتم‌های نیتروژن یک جفت‌شدگی قوی بین حالت‌های مختلف نوار رسانش در منطقه بریلوئن القا می‌کنند [۶۹]. بنابراین کاهش شدت قله LO_x در ترکیبات هیدروژن‌دهی شده می‌تواند وابسته به کاهش جفت‌شدگی حالات مختلف نوار رسانش باشد. این نتیجه با نتایج بدست آمده از مطالعه طیف‌های PLE ثبت شده از نمونه‌ها که قبلاً توضیح داده شد در توافق است.

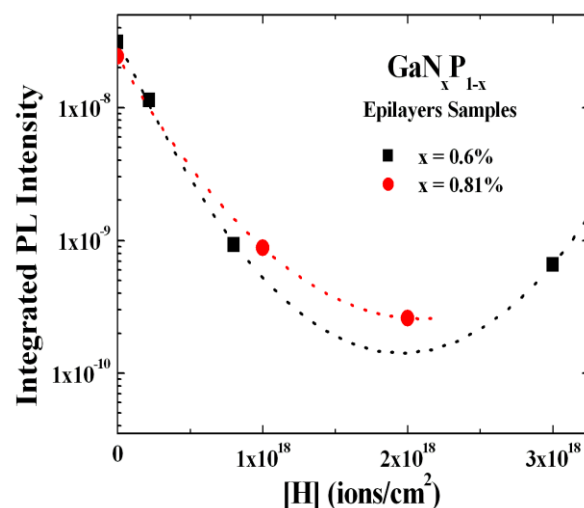
اندازه‌گیری‌های پراکندگی رامان همچنین دلایل تجربی آشکاری را برای بیان منشاء فیزیکی تغییرات بوجود آمده پس از عملیات هیدروژن‌دهی نمونه‌ها فراهم می‌کند. تغییرات القا شده توسط هیدروژن در خواص الکترونیکی نمونه‌ها در نتیجه شکستن پیوند Ga-N، احتمالاً بخاطر تشکیل کمپلکس‌های مختلف اتم‌های N و H است. در شکل (۴-۶) قله مشاهده شده در پراکندگی رامان نزدیک به $496/5 \text{ cm}^{-1}$ که با LO_2 نشان داده‌ایم همبسته با ارتعاشات پیوند Ga-N است [۸، ۱۳]. مشاهده کاهش قابل توجه شدت قله LO_2 پس از انجام عملیات هیدروژن‌دهی ترکیب GaN_xP_{1-x} شکستن پیوندهای Ga-N را تایید می‌کند. اثر مشابهی در آلیاژهای Ga(In)NAs نیز مشاهده شده است، که نشانگر تشابه رفتار هیدروژن در این دو نوع ترکیب می‌باشد. اگر چه بطور دقیق ساختار میکروسکوپی کمپلکس‌های H-N شناخته شده نیست، لیکن تشکیل این کمپلکس‌ها اثرات زیادی بر اعوجاج محلی شبکه و همچنین بر تمام شبکه بلوری ترکیبات

^{۷۳} Intermediate states

می‌گذارد. دلیل تجربی این پدیده نیز از تغییرات فرکانس ارتعاش پیوند Ga-P حاصل می‌شود. در شکل (۴-۶) قله مشاهده شده در فرکانس نزدیک به 405 cm^{-1} که با LO_1 نشان داده شده است، مربوط به ارتعاشات پیوند Ga-P می‌باشد و فرکانس این قله وابسته به کرنش متوسط شبکه است [۶۵]. همانطور که در شکل (۴-۶) مشاهده می‌شود با افزایش شار هیدروژن فرودی بر نمونه موقعیت قله LO_1 بسمت فرکانسهای بیشتر متمایل می‌شود و این رفتار درست عکس رفتار این قله با افزایش مقدار نیتروژن موجود در ترکیبات می‌باشد. بنابراین با افزایش هیدروژن جهت کرنش شبکه نیز در حال معکوس شدن است.

۴-۳ کاهش شدت طیف PL

اثر دیگری که بعد از هیدروژن‌دهی نمونه‌های مختلف GaNP مشاهده می‌شود کاهش شدید شدت طیف PL نمونه‌ها همراه با افزایش غلظت هیدروژن می‌باشد. این اثر احتمالاً بدلیل فعالیت احتمالی کمپلکسهای N-H تشکیل شده در نمونه بعنوان مراکز بازترکیب غیر نوری و در نتیجه کاهش راندمان نوری نمونه‌ها می‌باشد [۶۱]. در شکل (۴-۷) کاهش راندمان نوری دو نمونه GaN_xP_{1-x} با ساختار حجمی و با درصدهای مختلف نیتروژن پس از عملیات هیدروژن‌دهی با غلظتهای مختلف شار هیدروژن فرودی بر نمونه‌ها نشان داده شده است. کاهش راندمان نوری در این نمونه‌ها پس از هیدروژن‌دهی، اگر ترکیبات با این مقدار نیتروژن شبه گاف مستقیم شده باشند، می‌تواند نشانه تبدیل این ترکیبات از حالت شبه گاف مستقیم به نمونه گاف غیر مستقیم باشد که اثبات این فرضیه نیاز به انجام آزمایشات بیشتر دارد. همانطور که در بررسی اثر نیتروژن در نیمرساناهای (III-V) توضیح دادیم حضور نیتروژن در سیستم GaP که خود یک نیمرسانای گاف غیر مستقیم است باعث بوجود آمدن ترازهای انرژی جایگزیده‌ای در فاصله گاف انرژی و نزدیک به لبه نوار رسانش می‌شود.

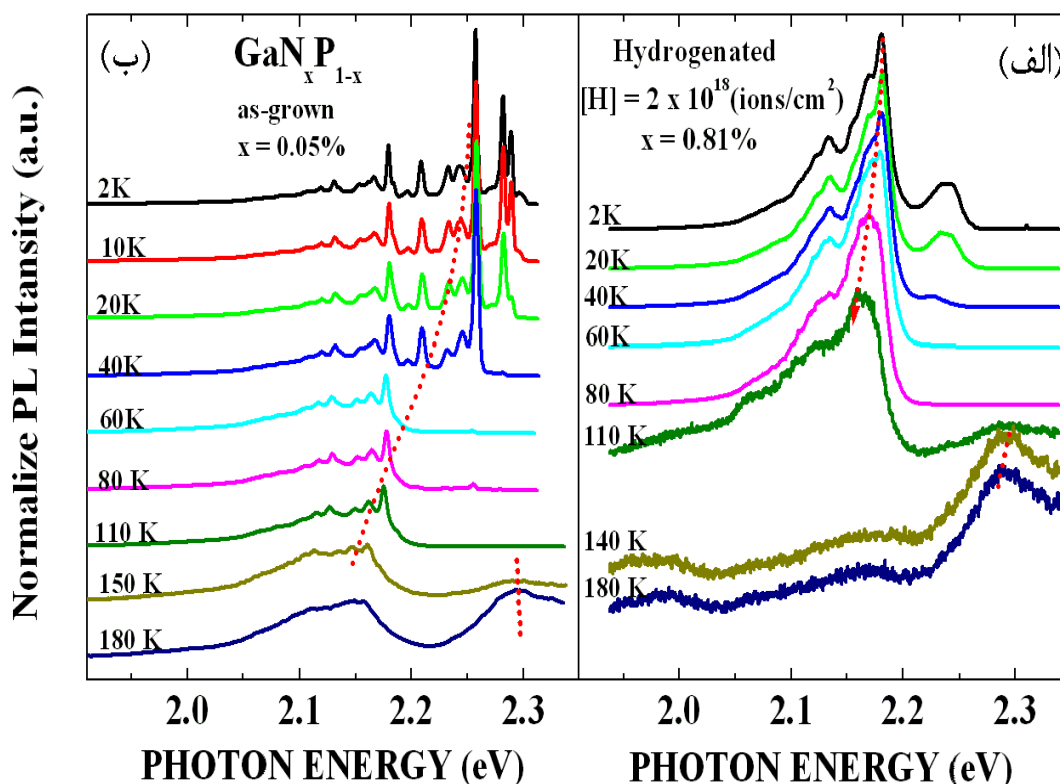


شکل (۴-۷) : تغییرات شدت طیف PL دو نمونه حجمی $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ با مقدار نیتروژنهای مختلف مطالعه شده پس از هیدروژندگی با غلظتهای مختلف که در این پایان نامه مورد بررسی قرار گرفته است. خطوط نقطه چین جهت مشاهده بهتر رسم شده است.

حضور این ترازها باعث ترکیب مینیممهای مختلف نوار رسانش در فضای K شده و در نتیجه آلیاژهای GaPN در بازه‌های خاصی از مقدار نیتروژن به یک نیمرسانای شبه گاف مستقیم تبدیل می‌شود [۴۹]. با انجام عملیات هیدروژندگی بر روی نمونه‌های مختلف GaNP حضور هیدروژن باعث غیر فعال شدن بسیاری از نیتروژن‌ها می‌شود در نتیجه تعداد زیادی از ترازهای جایگزیده در فاصله گاف انرژی از بین می‌روند و لذا رفتار نمونه بسمت رفتار GaP که یک نیمرسانای گاف غیر مستقیم است سوق می‌یابد.

۴-۴ بررسی رفتار دمایی طیفهای PL

در ترکیبات GaNP بدون هیدروژن غالب گذارها، ناشی از باز ترکیب اکسیتونهای جایگزیده در افت و خیزهای پتانسیل القا شده توسط نیتروژن‌ها می‌باشند. در شکل (۴-۸) وابستگی دمایی طیفهای PL دو نمونه حجمی $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ با درصد نیتروژنهای متفاوت بترتیب $x = 0.01/0.05$ و $x = 0.01/0.05$ (الف) و $x = 0.01/0.05$ (ب) نشان داده شده است. همانطور که در نمودار مربوط به نمونه هیدروژندگی شده شکل (۴-۸ الف) دیده می‌شود موضع قله ماکزیمم طیفهای PL این نمونه با افزایش دما رفتار S شکل (جابجایی قرمز- آبی- قرمز) از خود نشان می‌دهد.



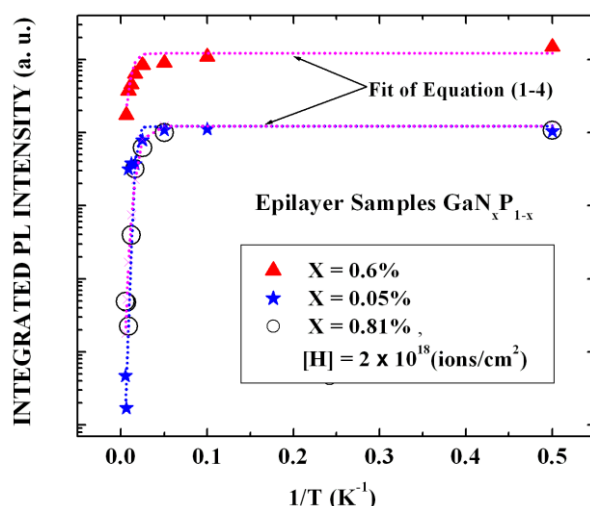
شکل (۴-۸) : طیفهای PL وابسته به دما ثبت شده مربوط به دو نمونه $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ (الف) هیدروژندهی شده و با درصد نیتروژن $X = 0.81\%$ (ب) بدون هیدروژن با درصد نیتروژن $X = 0.05\%$ ، جهت سهولت در مقایسه، طیفهای مربوطه بطور عمودی جابجا شده‌اند.

دلیل مشاهده رفتار S شکل در این نمونه نیز مشابه توضیحی است که در مورد ترکیبات GaNAs بیان کردیم. در این نمونه هیدروژن دهی شده با افزایش بیشتر دما از ۱۱۰ درجه کلین بتدریج بازترکیب اکسیتونهای آزاد در نمونه هیدروژندهی شده غالب می‌شود.

همانطور که در شکل (۴-۸ ب) دیده می‌شود نمونه‌ی با درصد نیتروژن $x = 0.05\%$ بدون هیدروژن نیز با افزایش بیشتر دما از $T > 150$ کلین بدلیل بازترکیب اکسیتونهای آزاد قله طیف در انرژی‌های بیشتری ظاهر شده است و بتدریج شکل S دیده می‌شود. بنابراین با مقایسه رفتار دمایی نمونه‌ی هیدروژن دهی شده با درصد نیتروژن $x = 0.81\%$ با نمونه بدون هیدروژن با درصد نیتروژن $x = 0.05\%$ که تقریباً مشابه می‌باشند می‌توان دریافت که احتمالاً مقدار نیتروژن فعال باقی مانده در این نمونه هیدروژن دهی شده باید در حدود 0.05% باشد.

۴-۵ کاهش راندمان نوری

همانطور که در ترکیبات GaNAs دیدیم پس از انجام عملیات هیدروژن دهی ، با غیر فعال شدن بسیاری از نیتروژن‌ها مراکز غیر نوری بوجود آمده توسط آنها نیز غیر فعال شدند و راندمان نوری این ترکیبات بسیار بهبود یافت. اما در ترکیبات GaNP از آنجایی که این ترکیب در درصد‌های کم نیتروژن یک نیم‌رسانای گاف غیر مستقیم است لذا نمی‌توان رفتار این ترکیب را مشابه ترکیبات GaNAs بررسی کرد و در ترکیبات GaNP هیدروژن مشابه ترکیبات GaNAs عمل نمی‌کند. در شکل (۴-۹) منحنی‌های آرینوس دو نمونه GaNP با مقدار نیتروژن‌های متفاوت بدون هیدروژن و یک نمونه با مقدار نیتروژن $x = 0.081$ پس از انجام عملیات هیدروژن دهی نشان داده شده است. با مقایسه این نمودارها دیده می‌شود که کاهش شدت طیف با افزایش دما ، در نمونه‌های بدون هیدروژن با افزایش مقدار نیتروژن با سرعت کمتری صورت می‌گیرد. این رفتار نشان می‌دهد که افزایش مقدار نیتروژن در ترکیبات GaNP منجر به پایداری دمایی گذارهای PL می‌شود. اما از آنجایی که نمونه بدون هیدروژن با مقدار نیتروژن برابر با نمونه هیدروژن دهی شده در اختیار نداشته‌ایم لذا تغییر شدت طیف PL نمونه هیدروژن دهی شده را با نمونه بدون هیدروژن $x = 0.06$ که تقریباً مقدار نیتروژن‌های اولیه آنها بهم نزدیک می‌باشد انجام می‌دهیم. همانطور که دیده می‌شود شدت طیف PL نمونه هیدروژن دهی شده با افزایش دما با سرعت بیشتری نسبت به نمونه بدون هیدروژن کاهش می‌یابد بنابراین هیدروژن دهی منجر به ناپایدار شدن گذارهای PL در مقابل افزایش دما می‌شود که این درست عکس رفتاری است که در نمونه‌های GaNAs مشاهده کردیم. مقایسه نمودارهای شکل (۴-۹) نشان می‌دهد که رفتار نمودار آرینوس ترکیب $\text{GaN}_{0.05}\text{P}_{1-x}$ با مقدار نیتروژن اولیه $x = 0.05$ نیز تقریباً مشابه نمونه هیدروژن دهی شده است و شدت طیف این نمونه نیز با افزایش دما سرعت کاهش پیدا می‌کند این مقایسه نیز تایید می‌کند که مقدار نیتروژن فعال باقی مانده در نمونه هیدروژن دهی شده نزدیک به 0.05% است.



شکل (۹-۴): تغییرات شدت طیف PL اندازه‌گیری شده در نزدیکی گاف انرژی برای ترکیبات مختلف بدون هیدروژن $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ و x یک نمونه هیدروژن‌دهی شده بر حسب عکس دما. خطوط نقطه چین نیز برازش رابطه (۱-۴) با داده‌های تجربی است.

تغییرات شدت طیف PL همه نمونه‌های $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ مورد مطالعه در این پایان نامه را با رابطه (۳-۳) فصل قبل که در زیر دوباره آورده شده است برازش داده‌ایم.

$$I(T) = I(0) / [1 + c_1 \exp(-E_1/kT) + c_2 \exp(-E_2/kT)] \quad (۱-۴)$$

برازش این رابطه با داده‌های تجربی در جدول (۱-۴) نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود در تمام نمونه‌ها انرژی واکنش‌های E_1 و E_2 با هم برابر هستند. این نشان می‌دهد که فرایندهای گرمایی که منجر به تغییر شدت طیف با افزایش مقدار نیتروژن و همچنین پس از انجام عملیات هیدروژن‌دهی می‌شوند یکسان می‌باشند. لذا کاهش شدت طیف PL در ترکیبات $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$

جدول (۱-۴): انرژیهای واکنش و ثابتهای جفت شدگی بدست آمده از برازش داده‌های تجربی شدت طیف PL وابسته به دما با رابطه (۴-۱).

	E_1		E_2	
X%, مقدار نیتروژن	(meV)	c_1	(meV)	c_2

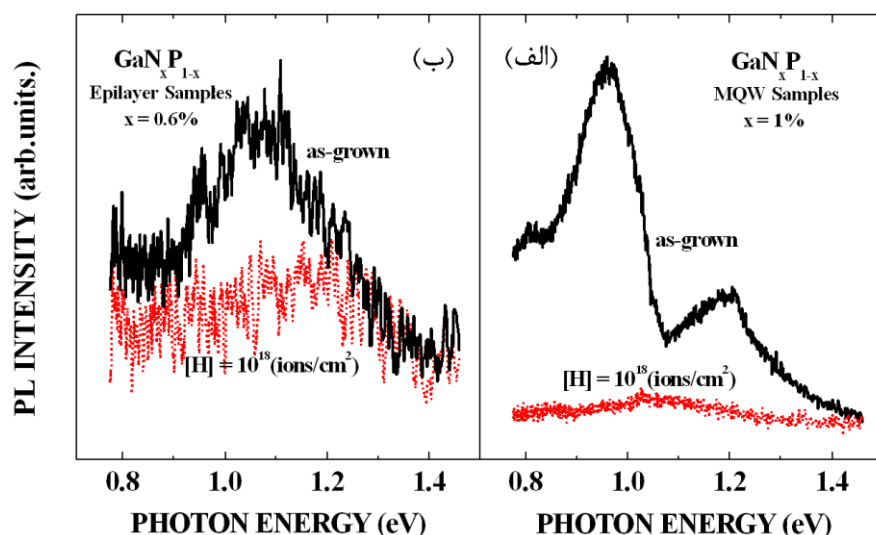
$\% / 0.5$	22 ± 5	200	60 ± 5	200000
$\% / 6$	22 ± 5	22	60 ± 5	1000
$\% / 81 + [H]$	22 ± 5	300	60 ± 5	70000

نیز احتمالا وابسته به میزان حضور مراکز غیر تابشی است. با توجه به رابطه (۴-۱) ضرایب c_1 و c_2 را متناسب با تعداد مراکز غیر تابشی موجود در نمونه‌ها در نظر گرفته‌ایم. همانطور که در جدول (۴-۱) دیده می‌شود، مقدار این ضرایب، بخصوص c_2 ، با کاهش درصد نیتروژن موثر ترکیبات بسیار افزایش یافته است که این درست عکس رفتاری است که در نمونه‌های GaNAS مشاهده شده بود.

۴-۶ بررسی طیف منطقه مادون قرمز حاصل از نمونه‌های مورد مطالعه

انجام عملیات هیدروژن‌دهی پس از رشد نمونه‌های مختلف GaN_xP_{1-x} گذارهای منطقه مادون قرمز طیف PL حاصل از این نمونه‌ها را نیز تحت تاثیر قرار می‌دهد.

طیف حاصل از مطالعه دو نمونه GaN_xP_{1-x} یکی با ساختار کوانتومی و با مقدار نیتروژن $x = 1\%$ و نمونه دیگر با ساختار حجمی و با $x = 6\%$ در شکل (۴-۱۰) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود در نمونه‌های بدون هیدروژن گذارهای با شدت خوبی در این ناحیه دیده می‌شود. این گذارهای کم انرژی احتمالا مربوط به بازترکیب حاملها از حالت‌های وابسته به خوشه‌های نیتروژنی می‌باشند. همانطور که در نمودارهای مربوط به نمونه‌های هیدروژن‌دهی شده دیده می‌شود

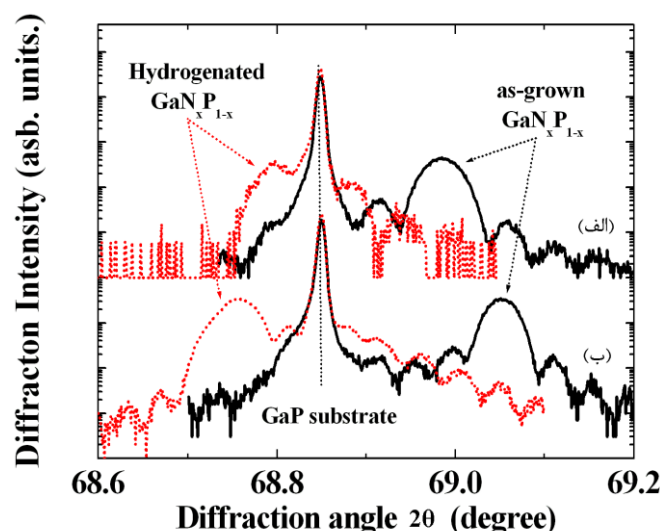


شکل (۴-۱۰) : طیفهای PL مربوط به ناحیه مادون قرمز ثبت شده از (الف) چاه کوانتومی $\text{GaNP}_{0.01}\text{Po}_{0.99}/\text{GaP}$ و (ب) ساختار حجمی $\text{GaNP}_{0.006}\text{Po}_{0.994}$ قبل (خطوط پر) و بعد از عملیات هیدروژن دهی (خطوط نقطه چین).

شدت این گذارها بطور قابل توجهی کاهش یافته است و در بیشتر این بازه شدت صفر شده است. این مطلب نشان می دهد که اکثر خوشه های نیتروژنی با انجام عملیات هیدروژن دهی غیر فعال می شوند.

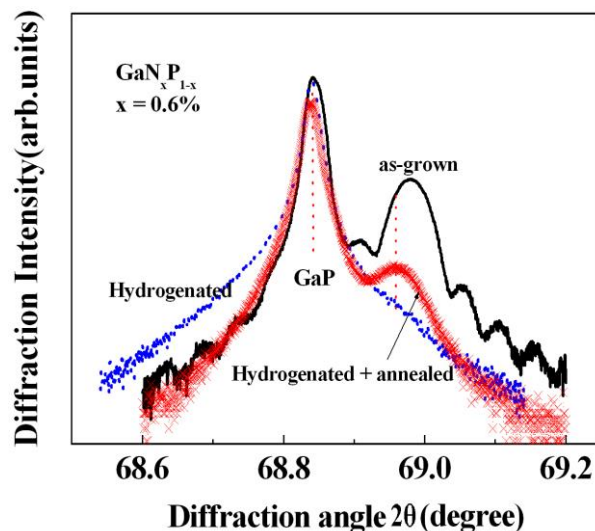
۴-۷ افزایش ثابت شبکه و تغییر کرنش نمونه

هیدروژن دهی بعد از رشد نمونه های GaNP نیز مشابه نمونه های GaNAs علاوه بر تغییر خواص اپتیکی و الکترونیکی آنها منجر به تغییر خواص شبکه بلوری نمونه ها نیز می شود. نتایج حاصل از اندازه گیری های پراش اشعه X، ثبت شده از دو نمونه با ساختار حجمی و با مقدار نیتروژنهای ۰/۶٪ و ۰/۸۱٪ قبل و بعد از انجام عملیات هیدروژن دهی در شکل (۴-۱۱) نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود قبل از هیدروژن دهی ترکیبات، قله مربوط به لایه روآراستی شده در زاویه ای بزرگتر نسبت به قله مربوط به زیر لایه GaP دیده می شود. اما پس از هیدروژن دهی نمونه ها قله مربوطه در زاویه ای کوچکتر ظاهر گردیده است. بنابراین با توجه به قانون براگ ثابت شبکه لایه روآراستی شده GaNP که در اثر وجود نیتروژن نسبت به ثابت شبکه GaP کاهش پیدا کرده بود با ورود هیدروژن به



شکل (۴-۱۱): پرتونگاری با اشعه X با قدرت تفکیک بالا ثبت شده از دو نمونه GaNP با درصد نیتروژنهای بترتیب (الف) $[H] = 8 \times 10^{17} (\text{ions/cm}^2)$ ، $x = 0.06$ و (ب) $[H] = 2 \times 10^{18} (\text{ions/cm}^2)$ ، $x = 0.11$ مطالعه شده قبل (خطوط پر) و بعد از عملیات هیدروژن دهی (خطوط منقطع) که در این پایان نامه مورد بررسی قرار گرفته اند.

شبکه و ایجاد پیوندهای مختلف N-H افزایش می یابد و تقریباً برابر ثابت شبکه GaP شده و با افزایش غلظت هیدروژن بزرگتر از آن نیز گردیده است. به همین دلیل کرنش کششی موجود در شبکه GaNP بتدریج کاهش یافته و با افزایش هیدروژن موجود در نمونه ها کرنش فشاری در شبکه ظاهر گردیده است. در شکل (۴-۱۲) طیفهای HRXRD ثبت شده از همان نمونه GaNP با مقدار نیتروژن $x = 0.06$ که در شکل (۴-۱۱-الف) نشان داده شده بود را قبل و بعد از عملیات هیدروژن دهی با غلظت هیدروژن کمتر دیگری نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود عملیات هیدروژن دهی با مقدار هیدروژن کمتر فقط منجر به حذف کامل قله مربوط به لایه روآراستی شده GaNP و در نتیجه حذف کامل کرنش موجود در شبکه شده است. در شکل (۴-۱۲) طیف HRXRD ثبت شده از همین نمونه هیدروژن دهی شده پس از آنکه بر روی آن عملیات بازپخت حرارتی انجام شده است (نمودار رسم شده با علامت × قرمز) نیز نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود بازپخت نمونه هیدروژن دهی شده منجر به حذف هیدروژن ها و بازگشت خواص نمونه بدون هیدروژن می شود.

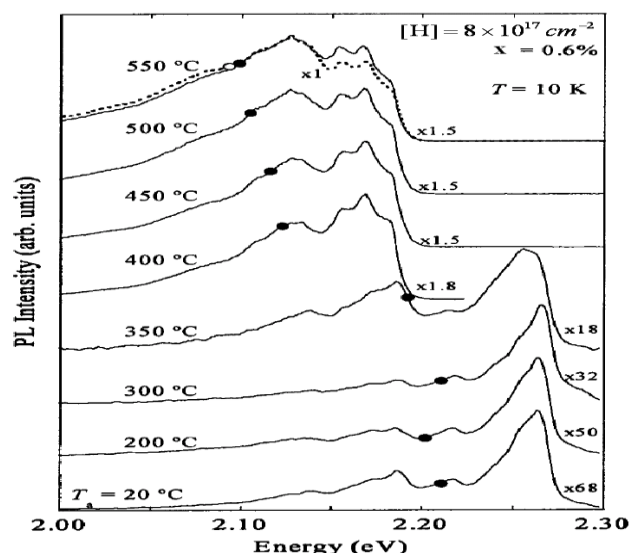


شکل (۴-۱۲): HRXRD ثبت شده از یک نمونه GaNP با ساختار حجمی قبل (خطوط پر) و بعد از عملیات هیدروژندهی (خطوط نقطه چین) و همچنین بعد از عملیات بازپخت حرارتی نمونه هیدروژندهی شده (نمودار رسم شده با علامت ×).

۴-۸ اثر بازپخت بر نمونه‌های هیدروژندهی شده

در بررسی آزمایشات انجام شده آشکار گردیده است که اگر نمونه‌های هیدروژندهی شده را تحت عملیات بازپخت حرارتی قرار دهیم اکثر تغییرات بوجود آمده در خواص اپتیکی و شبکه ترکیب GaNP ناشی از هیدروژندهی معکوس می‌شوند و نهایتاً در دمایی مناسب خواص نمونه بدون هیدروژن دوباره حاصل می‌شوند. به این ترتیب می‌توان هیدروژنها را از نمونه دفع کرد.

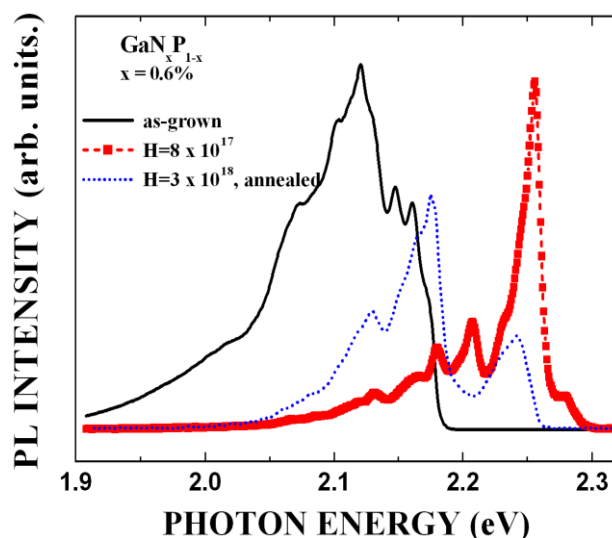
در شکل (۴-۱۳) رفتار طیف PL یکی از نمونه‌های GaNP هیدروژندهی شده با مقدار شار هیدروژن فرودی $[H] = 8 \times 10^{19} \text{ (ions/cm}^2\text{)}$ پس از انجام عملیات بازپخت حرارتی بمدت یک ساعت در دماهای مختلف مطالعه شده است. طیف PL این نمونه قبل از عملیات بازپخت در شکل (۴-۴ ج) و طیف نمونه بدون هیدروژن آن نیز در شکل (۴-۴ الف) نشان داده شده است. همانطور که در نمودارهای شکل (۴-۱۳) دیده می‌شود با افزایش دمای عملیات بازپخت ترکیبات موقعیت انرژی مرکز طیف (دایره پر مشکی) به سمت انرژی‌های کمتر جابجا شده است بطوری که در دمای 550°C طیف PL ثبت شده از نمونه بازپخت شده نمودار خط‌پر کاملاً مشابه نمونه بدون هیدروژن اولیه (نمودار نقطه)



شکل (۴-۱۳): طیفهای نرمالیزه شده PL مربوط به نمونه هیدروژن دهی شده $\text{GaN}_{0.006}\text{P}_{0.994}$ پس از انجام عملیات بازپخت بمدت یک ساعت در دماهای متفاوت (نمودارهای خط پر) به همراه طیف مربوط به نمونه بدون هیدروژن اولیه با همان مقدار نیتروژن (نمودار نقطه چین) [۶۱].

چین) می باشد و مرکز طیف آنها نیز بسیار نزدیک بهم قرار گرفته است [۶۱]. اثر دیگری که پس از انجام عملیات بازپخت حرارتی دیده می شود افزایش شدت طیف PL نمونه ها می باشد این امر را نیز می توان با مقایسه ضرایب نرمالیزه کردن طیفها که بر روی شکل مشخص شده است نشان داد. همانطور که دیدیم بازپخت حرارتی ترکیبات هیدروژن دهی شده در دماهای مناسب اکثر اثرات القا شده توسط هیدروژن ها را که جابجا کردن مرکز طیف بسمت انرژی های بیشتر و کاهش شدت طیف PL این ترکیبات بود را معکوس می کند. بنابراین حدس می زنیم که عملیات بازپخت حرارتی منجر به حذف هیدروژن ها و بازگشت خواص نمونه بدون هیدروژن می شود. همانطور که در شکل (۴-۱۲) مشاهده شد بازپخت حرارتی نمونه هیدروژن دهی شده منجر به بازگشت خواص شبکه بلوری این ترکیبات به حالت قبل از عملیات هیدروژن دهی نیز شد.

شکل (۴-۱۴) نیز طیفهای PL ثبت شده از همان نمونه $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ با مقدار نیتروژن $x = 0.6\%$ قبل و بعد از عملیات هیدروژن دهی با مقادیر مختلف هیدروژن را نشان می دهد. در این شکل نمودار نقطه



شکل (۴-۱۴) : طیفهای PL ثبت شده از نمونه $\text{GaN}_{0.006}\text{P}_{0.994}$ قبل (خطوط پر) و بعد از عملیات هیدروژندهی با غلظتهای مختلف هیدروژن که نمونه‌ای که با شار هیدروژن فرودی بر نمونه 3×10^{18} هیدروژندهی شده است تحت عملیات بازپخت حرارتی نیز قرار گرفته است (نمودار نقطه چین).

چین مربوط به نمونه هیدروژندهی شده با بیشترین مقدار شار فرودی بر نمونه می‌باشد که پس از عملیات هیدروژن دهی تحت بازپخت حرارتی قرار گرفته است. همانطور که در شکل‌های (۴-۱) مشاهده کردیم با افزایش شار هیدروژن فرودی بر نمونه معمولاً مرکز طیف به موقعیت انرژی‌های بیشتر منتقل می‌شود. اما در شکل (۴-۱۴) با توجه به اینکه علاوه بر افزایش شار هیدروژن، نمونه پس از عملیات هیدروژن دهی تحت عملیات بازپخت حرارتی نیز قرار گرفته است نه تنها مرکز طیف به انرژی‌های بیشتر منتقل نشده است بلکه بسمت انرژی‌های کمتر نیز جابجا شده است. لذا در این نمونه نیز عملیات بازپخت حرارتی منجر به خارج شدن بسیاری از اتم‌های هیدروژن شده است.

فصل پنجم

چگونه هیدروژن باعث بوجود آمدن چنین
تغییراتی در نیمرساناهای نیتروژندار رقیق می-
شود؟

همانطور که گفته شد هیدروژن عنصری است که عموماً بعنوان یک ناخالصی در طول فرایند رشد نیمرساناها بطور خواسته یا ناخواسته حضور دارد و اغلب نسبت به سایر نواقص ذاتی و ناخالصیهای موجود در نیمرساناها منجر به اثر قویتری روی خواص الکترونیکی نیمرساناها، با غیر فعال کردن ترازهای عمیق و کم عمق و یا مراکز هم الکترون^{۷۴} می شود.

در فصل دوم بیان شد که نیتروژن نیز اثراتی را روی ساختار الکترونیکی مولفه های نیمرسانای معمول III-V ایجاد می کند: از جمله اضافه شدن درصد کمی نیتروژن می تواند به همراه کاهش ثابت شبکه GaAs بصورت غیر معمول در مقایسه با سایر نیمرساناهای III-V منجر به کاهش قابل توجه گاف انرژی آن شود و فرصت مناسبی برای مهندسی گاف انرژی برای استفاده در لیزرها و ابزارهای اپتیکی با طول موج بلند فراهم سازد [۷۵-۷۰].

همچنین دیدیم که اضافه شدن ناخالصی هم ظرفیت N در GaP باعث می شود این نیمرسانا که یک نیمرسانای گاف غیر مستقیم^{۷۵} است همانند یک نیمرسانا با گاف انرژی شبه مستقیم^{۷۶} رفتار کند و راندمان اپتیکی آن نیز بهبود یابد [۷۶]. اختلاف زیاد بین الکترون گاتیوی اتمهای نیتروژن با سایر عناصر گروه پنجم جدول تناوبی و همراه شدن آن با فعالیت شیمیایی زیاد اتمهای هیدروژن باعث بوجود آمدن اثرات فیزیکی و شیمیایی جدید زیادی در نیمرساناهای نیتروژندار رقیق شده است که تئوری های موجود در صدد توجیه این رفتار هیدروژن هستند [۸۲-۸۱].

در این فصل ما با مطالعه مقالات و تحقیقات انجام شده توسط محققین ، به بررسی این موضوع که چگونه نیتروژن و هیدروژن می توانند متقابلاً رفتار الکترونیکی یکدیگر را تغییر دهند پرداخته ایم.

در GaNAs یک اتم هیدروژن با برقراری پیوند با نیتروژن می تواند صرفاً بعنوان یک دهنده الکترون^{۷۷} رفتار کند در حالی که در GaAs و GaN هیدروژن بعنوان یک آمفوتر^{۷۸} رفتار می کند. وجود نیتروژن به مقدار کم

^{۷۴} Isoelectronic centers

^{۷۵} Indirect band gap

^{۷۶} Quasi-direct band gap

^{۷۷} Donor

^{۷۸} Amphoteric

در GaNAs نیز منجر به پایداری کمپلکس‌های $N-H_2^*$ درمقابل مولکولهای H_2 که قبلا در GaAs پایدار بوده‌اند می‌شود.

طیف‌نگاری ناحیه مادون قرمز ثبت شده از نمونه GaP آرایش شده با N، پیدایش سه قله آشکار در cm^{-1} ۱۴۹/۸، ۲۰۵۴/۱ و ۲۸۸۵/۵ را نشان داده است که آنها را مربوط به ارتعاشات محلی کمپلکس‌های وابسته به نیتروژن دانسته‌اند. نتایج مشابه‌ای برای GaAs آرایش شده با نیتروژن نیز گزارش شده است و تصور می‌شود که تشکیل کمپلکس‌های دوتایی هیدروژن^{۷۹} (H-N-H) با تقارن مثلثی که فرض می‌شود دو اتم هیدروژن مستقیماً به یک اتم نیتروژن پیوند خورده‌اند مسئول بوجود آمدن این تغییرات باشند [۸۳-۸۴]. اما در این مدل چندین مشکل وجود دارد: اولاً نیتروژن با پنج اتم همسایه خود پیوند برقرار کرده است (عدد کئوردیناسیون آن ۵ خواهد بود) که این امر قبلاً هرگز در هیچ نیترایدی مشاهده نشده است. دوماً فرکانس‌های کشسانی مربوط به دو اتم هیدروژن با یکدیگر اختلاف قابل توجه‌ای در حدود cm^{-1} ۸۳۰ دارند در حالی که بیشترین اختلاف بین فرکانس‌های پیوندهای N-H در مولکول آمونیاک (NH_3) که شکافتگی سه‌گانه دارند در حدود cm^{-1} ۱۰۰ می‌باشد. بنابراین اختلاف مشاهده شده در فرکانس ارتعاشی کمپلکس‌های دوتایی هیدروژن (H-N-H) با تقارن مثلثی که احتمال تشکیل آن بیان شده است بسیار عجیب است.

در این فصل با استفاده از روش‌های تئوری اصولی اولیه در محاسبه ساختار الکترونیکی به بررسی ساختار و پایداری کمپلکس‌های تک هیدروژنه و دوهیدروژنه^{۸۰} در آلیاژهای نیتروژندار رقیق GaPN و GaNAs پرداخته شده است [۸۵].

۵-۱ روش تئوری

محاسبات بر پایه تئوری تابع چگالی با تقریب چگالی محلی^{۸۱} (LDA) [۸۶] در چارچوب یک شبه‌پتانسیل که با کد (VASP) گزارش شده است انجام شده است [۸۷]. کمپلکس‌های هیدروژن در آلیاژهای (GaPN) GaNAs

^{۷۹} dihydride

^{۸۰} Monohydride and dihydride complexes

^{۸۱} Local density approximation

نیز با اضافه کردن تعداد یک یا دو اتم هیدروژن در یک ابرشبکه^{۸۲} ۶۴ اتمی که یک اتم (P) As با یک اتم نیتروژن جایگزین شده است (معادل با آلیاژی با نیتروژن ۳/۱۲۵٪) شبیه‌سازی شده است.

در این روش تئوری ابتدا با استفاده از رابطه (۵-۱) انرژی تشکیل پیکربندی‌های مختلف هیدروژن که احتمال تشکیل آنها وجود دارد محاسبه می‌شود. آنگاه هر پیکربندی که برای هر اتم هیدروژن انرژی تشکیل کمتری داشته باشد کمپلکسی است که احتمال تشکیل آن در این آلیاژها محتملتر است.

$$E_f = \frac{1}{n} [E_{tot}(\text{host} + nH, q) - E_{tot}(\text{host}) - n\mu_H + qE_F] \quad (5-1)$$

در رابطه فوق $E_{tot}(\text{host} + nH, q)$ انرژی کل کمپلکسهای هیدروژن شامل n اتم هیدروژن با بار الکتریکی q که اگر هیدروژن الکترون از دست داده باشد علامت بار مثبت و اگر بعنوان پذیرنده الکترون رفتار کرده باشد این علامت منفی و اگر بعنوان یک عامل خنثی باشد بار آن صفر است (به همراه انرژی شبکه میزبان است. $E_{tot}(\text{host})$ انرژی کل شبکه میزبان خالص در نبود هیدروژن که می‌تواند هر کدام از آلیاژهای (GaAs, GaPN, GaAsN و یا GaP) باشد، است. μ_H نیز پتانسیل شیمیایی مولکولهای هیدروژن که در واقع انرژی هر اتم یک مولکول H_2 در فضای آزاد و در دمای $T = 0$ است و E_F نیز انرژی فرمی اندازه‌گیری شده نسبت به ماکزیمم نوار ظرفیت شبکه میزبان می‌باشند.

۵-۲ کمپلکسهای تک هیدروژنه در آلیاژهای نیتروژندار رقیق GaPN و GaAsN

با محاسبات انجام شده با رابطه (۵-۱) برای حالات باری مختلف هیدروژن $(+, 0, -)^{۸۳}$ ، در پیکربندی‌های مختلف قرار گیری اتم هیدروژن در شبکه شامل: در مرکز پیوند Ga-N بسمت نیتروژن (NH_{BC}) و یا دور از نیتروژن بسمت Ga (GaH_{BC})، خارج از فاصله پیوند Ga-N نزدیک به نیتروژن (NH_{AB})، نزدیک به As (AsH_{AB}) و یا نزدیک به Ga (GaH_{AB}) و یا دیگر پیکربندی‌های ممکن، مشخص شده است که پیکربندی (NH_{BC}) در تمام

^{۸۲} Supercell

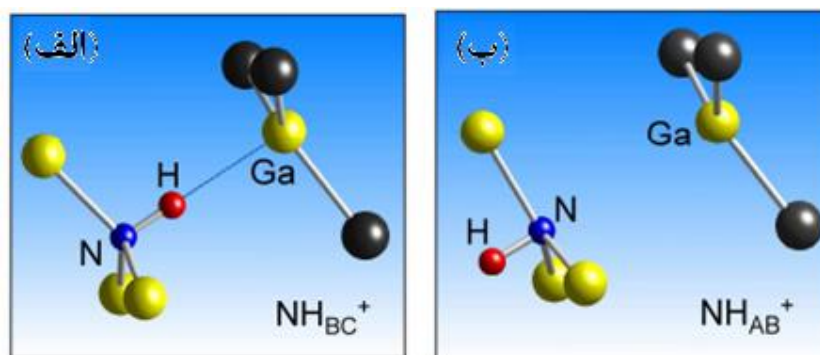
^{۸۳} (+) هرگاه هیدروژن بشکل یک دهنده الکترون رفتار کند (donor)، (-) هرگاه هیدروژن بشکل یک پذیرنده الکترون رفتار کند (acceptor)، (0) هرگاه هیدروژن خنثی باشد.

حالات باری هیدروژن دارای کمترین انرژی پیکربندی است. انرژی سایر پیکربندی‌ها لااقل ۱ eV بیشتر از این پیکربندی است، البته بجز (NH_{AB}) که در حالتی که هیدروژن دهنده الکترون باشد انرژی حدود ۰/۴ eV بیشتر از (NH_{BC}) است. در شکل (۵-۱) تصویر شماتیک دو پیکربندی (NH_{BC}^+) و (NH_{AB}^+) که در هر دو علامت (+) نشانه این است که هیدروژن دهنده الکترون است نشان داده شده است.

در پیکربندی (NH_{BC}^+) شکل (۵-۱ الف) اتم هیدروژن قویا با اتم نیتروژن پیوند دارد و طول پیوند آن ۱/۰۵ Å است. اتم گالیم نیز در جهت [111] نسبت به صفحه اصلی تشکیل شده از سه اتم از نزدیکترین اتمهای As، قرار گرفته است و طول پیوند Ga-H نیز ۰/۵۰ Å بزرگتر از مجموع شعاع کوالانسی نسبیشان می‌باشد. اتم نیتروژن نیز در راستای $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ قرار گرفته است.

در پیکربندی (NH_{AB}^+) شکل (۵-۱ ب) اتم هیدروژن در مکان غیر پیوندی $^{A^4}(AB)$ قویا به اتم نیتروژن پیوند خورده و طول پیوند N-H (۱/۰۵ Å) است. در این مورد نیز اتمهای H, N, Ga در یک جهت نسبت به همان صفحه تشکیل شده از سه اتم آرسناید [۱۱۱] قرار گرفته‌اند.

همانطور که گفتیم انرژی پیکربندی (NH_{AB}^+) در حدود ۰/۴ eV بیشتر از پیکربندی (NH_{BC}^+) می‌باشد و این امر به این دلیل است که چگالی باری الکترونها در فاصله بین Ga-N (یعنی مکان (BC))



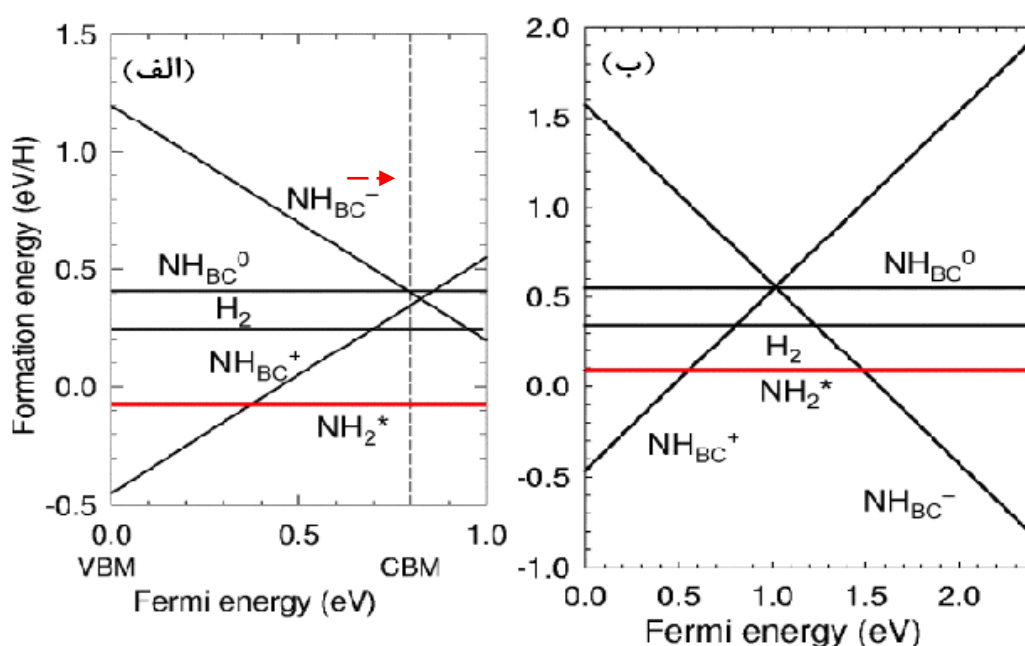
شکل (۵-۱): تصاویر شماتیکی از کمپلکسهای تک هیدروژنه در GaAsN و یا (GaPN) که دارای کمترین انرژی پیکربندی هستند (الف) پیکر بندی $(\text{NH}_{\text{BC}}^+)$ ، (ب) پیکربندی $(\text{NH}_{\text{AB}}^+)$.

بیشتر از خارج این فاصله است. بنابراین انرژی بستگی کولنی برای H^+ در مکان (BC) بزرگتر است.

از طرفی در ترکیب GaN خالص یون H^+ مکان (AB) کنار نیتروژن را ترجیح می‌دهد [۸۸]. این پدیده می‌تواند ناشی از این امر باشد که در آلیاژهای GaAsN و GaPN طول پیوند Ga-N بزرگتر از طول همین پیوند در آلیاژ GaN خالص است و لذا کرنش بوجود آمده در شبکه آلیاژهای GaNP و GaNAS پس از عملیات هیدروژن‌دهی کمتر می‌باشد و همین کاهش کرنش شبکه می‌تواند مسئول پایداری کمپلکسهای هیدروژنی که هیدروژن در محل (BC) قرار گرفته است در این آلیاژها باشد.

در شکل (۵-۲) انرژی تشکیل کمپلکسهای تک هیدروژنه که کمترین انرژی را نسبت به سایر کمپلکسهای ممکن داشته‌اند بعنوان تابعی از انرژی فرمی (E_F) در آلیاژهای GaAsN و GaPN نشان داده شده است.

در آلیاژ GaNAS که نمودار آن در شکل (۵-۲-الف) نشان داده شده است، همانطور که به وضوح مشخص است، بازای تمام مقادیر ممکن برای انرژی فرمی اتمهای هیدروژن بشکل کمپلکسهای تک



شکل (۵-۲): انرژی تشکیل بعنوان تابعی از انرژی فرمی برای کمپلکسهای تک هیدروژنه با کمترین انرژی در آلیاژهای نیتروژندار رقیق (a) GaAsN و (b) GaPN، انرژی تشکیل کمپلکسهای دوتایی هیدروژن $NH_2^*(\alpha)$ و مولکولهای درون شبکه‌ای H_2 نیز برای مقایسه رسم شده است.

اتمی منحصرآ یک دهنده الکترون خواهند بود زیرا تا زمانی که انرژی فرمی بیشتر از مینیمم نوار رسانش^{۸۵} (CBM) شود انرژی تشکیل کمپلکسها تک هیدروژنه با این حالت باری هیدروژن (NH_{BC}^+) کمترین مقدار را نسبت به سایر حالات باری هیدروژن (NH_{BC}^- ، NH_{BC}^0) خواهند داشت.

با توجه به همین شکل علت ظاهر شدن هیدروژن بصورت آمفوتر در ترکیباتی مثل (GaAs, GaN) بوضوح قابل فهم می‌باشد. زیرا این ترکیبات گاف انرژی بزرگتری دارند در نتیجه مکان مینیمم نوار رسانش، خط نقطه چین در شکل (۵-۲-الف)، سمت انرژی‌های بیشتر جابجا می‌شود و آنگاه در این حالت بتدریج با افزایش انرژی فرمی به نقطه‌ای می‌رسیم که بازای آن انرژی، انرژی تشکیل کمپلکسهای تک هیدروژنه با حالات باری (NH_{BC}^+ ، NH_{BC}^-) با هم برابر می‌شوند و با افزایش بیشتر انرژی فرمی از آن به بعد انرژی تشکیل کمپلکسی که هیدروژن در آن پذیرنده الکترون (حالت باری منفی NH_{BC}^-) است کمتر می‌شود. و در واقع هیدروژن در این آلیاژها بصورت آمفوتر رفتار خواهد کرد [۸۹-۸۸، ۸۱].

بنابراین این رفتار متفاوت هیدروژن در آلیاژهای GaAsN و GaPN می‌تواند بطور استثنائی مربوط به اثر خمش بزرگ گاف نواری ناشی از نیتروژن باشد. نیتروژن‌ها در واقع محل مینیمم نوار رسانش GaAsN و GaPN را بسیار پایین آورده بطوری که در زیر محل مینیمم نوار رسانش GaAs و GaP قرار می‌گیرد. در مورد آلیاژ InGaAsN، اضافه شدن درصد کمی In محل مینیمم نوار رسانش آن را حتی از GaNAs هم پایینتر می‌آورد بنابراین در این آلیاژها که محل تقاطع ترازهای انرژی (NH_{BC}^+ ، NH_{BC}^-) بسیار بالاتر از نوار رسانش قرار می‌گیرد هیدروژن منحصرآ بشکل یک دهنده الکترون رفتار می‌کند. بطور کلی هرگاه مینیمم نوار رسانش ماده میزبان بسیار پایین باشد آنگاه تک اتم هیدروژن می‌تواند منحصرآ بشکل یک دهنده الکترون رفتار کند [۹۰]. در آلیاژهای ZnO و InN این رفتار هیدروژن مشاهده شده است [۹۱، ۹۲، ۸۲].

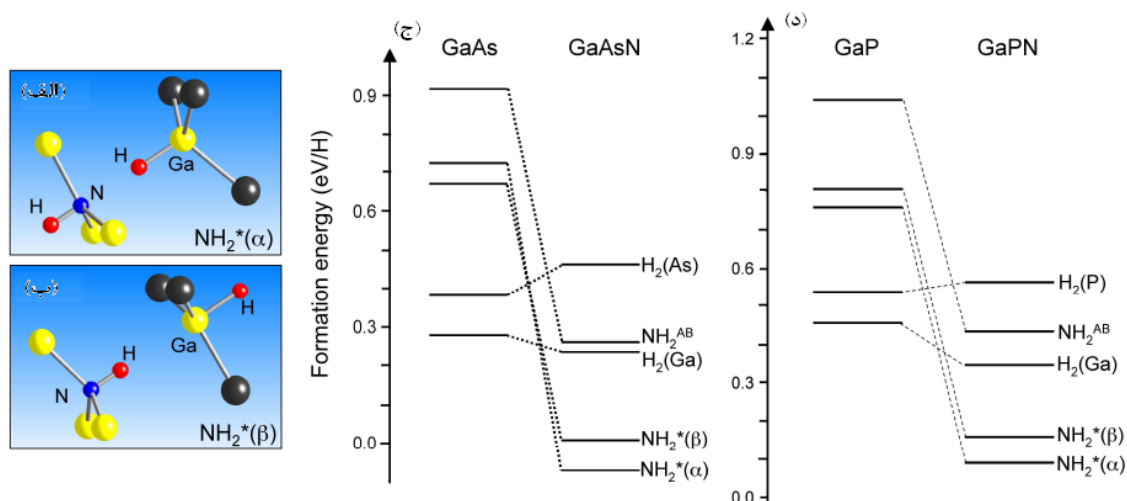
^{۸۵} Conduction band minimum

۵-۳ کمپلکسهای دو هیدروژنه در آلیاژهای نیتروژندار رقیق GaNP و GaNAs

آزمایشات انجام شده توسط محققین مختلف نشان می‌دهد که کل غلظت هیدروژن [H] در آلیاژ رشد داده شده InGaNAs و بطور ناخواسته، آرایش شده نوع-n بسیار بیشتر از مقدار الکترونهای آزاد موجود می‌باشند [۷۸، ۷۹]. اگر در این آلیاژها فقط کمپلکسهای تک هیدروژنه NH_{BC}^+ وجود داشت قطعا تعداد الکترونهای آزاد بوجود آمده در آلیاژ بسیار بیشتر از غلظت هیدروژن موجود در نمونه می‌گردید. بنابراین پیش بینی می‌شود که هیدروژنها بصورت ترکیبات غیر فعال الکتریکی مثل مولکولهای H_2 درون شبکه‌ای و یا کمپلکسهای NH_2^* نیز موجود باشند [۹۳]. علاوه بر این محاسبات مختلف انجام شده نشان داده‌اند که تشکیل کمپلکسهای تک هیدروژنه NH_{BC}^+ فقط اثر بسیار ضعیفی بر گاف انرژی خواهند داشت [۸۵]. بنابراین حضور یک ناخالصی دیگری غیر از کمپلکس فعال NH_{BC}^+ می‌تواند مسئول باز شدن دوباره گاف انرژی آلیاژهای نیتروژندار رقیق پس از عملیات هیدروژن‌دهی باشد [۹۴-۹۵].

برای شناختن این ناخالصی دیگر، کمپلکسهای دوهیدروژنه مختلفی که شامل دو اتم هیدروژن در نزدیکی یک اتم نیتروژن قرار داشته‌باشد مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. نتایج نشان داده شده در شکل (۵-۳)، آشکار می‌کند که نیتروژن کمپلکسهای پایداری مثل (NH_2^*) که در آن یک اتم هیدروژن مستقیما به اتم نیتروژن پیوند خورده و اتم هیدروژن دوم با اتم گالیمی که در نزدیکی نیتروژن قرار دارد پیوند تشکیل می‌دهد.

کمپلکس $NH_2^*(\alpha)$ که تصویر شماتیک آن در شکل (۵-۳-الف) نشان داده شده است، کمپلکس دوهیدروژنه با کمترین انرژی تشکیل ($E_f = -0.07 \text{ eV/H}$) در ترکیبات GaNAs می‌باشد. در این کمپلکس، مشابه کمپلکس تک هیدروژنه NH_{AB}^+ نشان داده شده در شکل (۵-۱-ب)، یک اتم هیدروژن در محل (AB) با اتم نیتروژن پیوند می‌خورد که طول این پیوند $1.05 \text{ \AA}$ است. هیدروژن



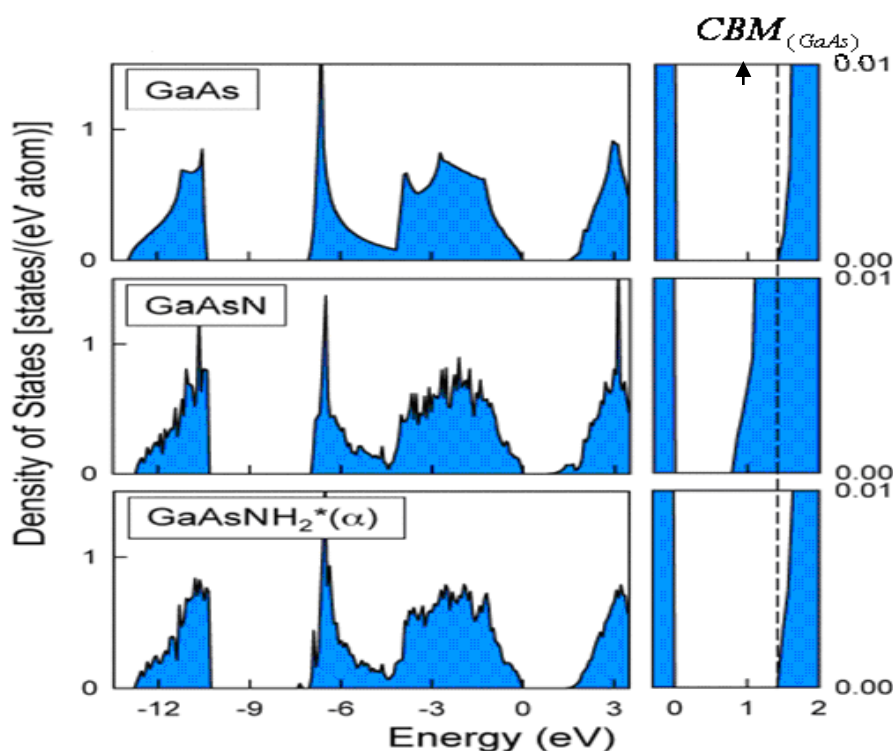
شکل (۵-۳): تصویر شماتیکی از کمپلکسهای از لحاظ الکتریکی غیر فعال $\text{NH}_2^*(\alpha)$ پایدار و $\text{NH}_2^*(\beta)$ شبه پایدار در آلیاژهای نیتروژندار رقیق (الف) GaNAs و (ب) GaNP. انرژی تشکیل کمپلکسهای دوهیدروژنه در (ج) GaAs و GaNAs و همچنین در (د) GaP و GaNP. که نشان می‌دهد نیتروژن موجب پایداری کمپلکسهای H_2^* در آلیاژهای نیتروژندار رقیق می‌شود.

دوم در مکان (BC) با اتم گالیم پیوند دارد و طول این پیوند نیز در GaNAs، $1.54 \text{ \AA}$ می‌باشد.

بین هیدروژن دوم قرار گرفته در مکان (BC) و نیتروژن هیچ پیوند شیمیایی وجود ندارد زیرا جدایی N-H بیش از ۹۰٪ بزرگتر از مجموع شعاع کوالانسیشان که $1.07 \text{ \AA}$ است می‌باشد [۹۶]. کمپلکس دو هیدروژنه ممکن دیگر $\text{NH}_2^*(\beta)$ است. تصویر شماتیک این کمپلکس در شکل (۵-۳-ب) نشان داده شده است. انرژی تشکیل این کمپلکس در حدود 0.1 eV/H از انرژی تشکیل کمپلکس $\text{NH}_2^*(\alpha)$ بیشتر است. طول پیوند N-H در این کمپلکس $1.05 \text{ \AA}$ و طول پیوند Ga-H $1.60 \text{ \AA}$ می‌باشد. بعلاوه این اختلاف انرژی احتمال تشکیل آن ضعیف می‌باشد.

همانطور که در شکل (۵-۳-ج) نشان داده شده است انرژی کمپلکس $\text{NH}_2^*(\alpha)$ در آلیاژ GaNAs حدود 0.3 eV/H کمتر از انرژی مولکولهای درون شبکه‌ای H_2 است. در حالی که در ترکیب GaAs مولکولهای H_2 بسیار پایدارتر از کمپلکسهای ممکن دوتایی هیدروژن H_2^* تشکیل شده در این ترکیب می‌باشد. لازم به ذکر است که انرژی کمپلکسهای NH_2^* در GaNAs در حدود 0.7 eV/H نسبت به کمپلکسهای H_2^* متناظرشان در

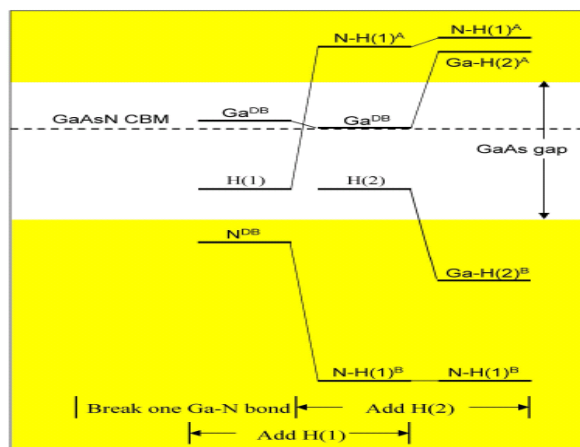
ترکیب GaAs کاهش یافته است. این کاهش احتمالاً بدلیل اختلاف انرژی ۱/۵ الکترون ولت بین پیوندهای N-H و As-H در مولکولهای آمونیاک NH_3 و AsH_3 است [۸۵]. آنالیزی از چگالی حالات در آلیاژهای GaAs، GaAsN و $GaAsNH_2^*$ در شکل (۴-۵) نشان داده شده است. ستون سمت راست شکل (۴-۵) لبه نوار رسانش آلیاژهای نامبرده را در مقیاس بزرگتری نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود تا زمانی که نیتروژن اضافه شود لبه نوار رسانش (CBM) در GaAs بسمت انرژی‌های کمتر جابجا می‌شود. بطوری که بازای مقدار نیتروژن $[N] = ۳/۱۲۵\%$ این جابجایی در حدود ۰/۶ eV می‌باشد. همانطور که در ستون سمت راست شکل (۴-۵) نشان داده شده است تشکیل کمپلکسهای $NH_2^*(\alpha)$ مینیمم نوار رسانش را بسمت مقدار قبلی آن در GaAs شیف می‌دهد. این نتایج برای ابر شبکه‌هایی با ۶۴، ۳۲ و ۱۲۸ اتم که متناظر با مقدار نیتروژن بترتیب ۶/۲۵، ۳/۱۲۵ و ۱/۵۶۲۵ درصد می‌باشد نیز محاسبه شده است [۸۵].



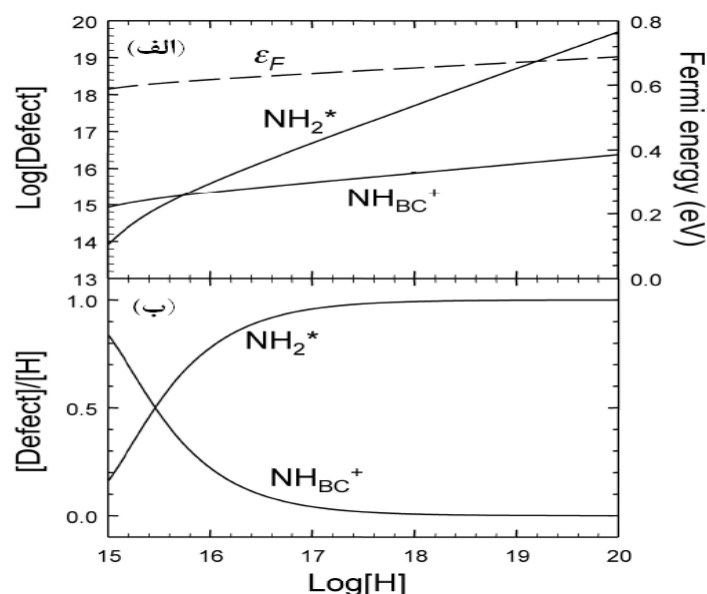
شکل (۴-۵) : چگالی حالات کل مربوط به GaAs، GaAsN و $GaAsNH_2^*$. محاسبات برای یک ابر شبکه ۶۴ اتمی متناظر با نیتروژن ۳/۱۲۵٪ انجام شده است. برای نشان دادن واضحتر اثر کمپلکس NH_2^* بر گاف نواری در سمت راست شکل DOS در نزدیک گاف بزرگتر نشان داده شده است محل ماکزیمم نوار ظرفیت در مبداء و محل مینیمم نوار رسانش با خط نقطه‌چین نشان داده شده است [۸۵].

اثرات بوجود آمده را می‌توان بطور کیفی در شکل شماتیک (۵-۵) بررسی کرد. همانطور که در این شکل نشان داده شده است بعد از انجام عملیات هیدروژندهی دو فرایند کلی در نظر گرفته می‌شود. اول: شکستن پیوند Ga-N و در نتیجه ایجاد دو پیوند معلق یکی مربوط به نیتروژن در نوار ظرفیت و دیگری مربوط به گالیم در نزدیکی نوار رسانش. و دوم: ایجاد پیوند اولین اتم هیدروژن با نیتروژن معلق و در نتیجه ایجاد دو تراز، که یکی با $(N-H^A)$ نشان داده شده است و در عمق نوار ظرفیت قرار دارد و تراز دوم که با $(N-H^B)$ نشان داده شده است و در نوار رسانش GaAs قرار گرفته است. در نهایت پیوند هیدروژن دوم با گالیم معلق که باعث بوجود آمدن ترازهای مشابهی در فاصله نوار ظرفیت و نوار رسانش GaAs می‌شود [۹۷-۹۸]. نتیجه نهایی این فرایند غیر فعال شدن کامل یک اتم نیتروژن با تشکیل کمپلکس NH_2^* و شرکت نکردن آن اتم در فرایند کاهش گاف انرژی در GaAs می‌باشد.

همانطور که در شکل‌های (۵-۲ الف - ب) نشان داده شد انرژی تشکیل کمپلکس تک‌هیدروژنه NH_{BC}^+ با افزایش انرژی فرمی افزایش می‌یابد. در شکل (۵-۶) نتایج حاصل از بررسی‌ها و مقایسات انجام شده با دقت زیاد بین دو کمپلکس تک‌هیدروژنه NH_{BC}^+ و دو هیدروژنه NH_2^* نشان داده شده است.



شکل (۵-۵): تصویر شماتیکی از فرایند دومرحله‌ای غیرفعال شدن نیتروژن با تشکیل کمپلکس $NH_2^*(\alpha)$ و بزرگ شدن گاف نواری [۸۵].



شکل (۵-۶): آنالیز تعادلی بین تشکیل NH_2^* در برابر NH_{BC}^+ در آلیاژ GaNAs در دمای $T = 350 \text{ K}$ (الف) مقدار NH_{BC}^+ و NH_2^* (مقیاس سمت چپ) و انرژی فرمی اندازه گرفته شده از محل ماکزیمم نوار ظرفیت (خط رسم شده با نقطه چین و مقیاس سمت راست) بعنوان تابعی از مقدار کل هیدروژن. (ب) مقدار نسبی NH_2^* و NH_{BC}^+ بعنوان تابعی از $[\text{H}]$. لازم بذکر است که بگوییم که فرض شده است مقدار هیدروژن از نیتروژن کمتر است و همچنین اثر هیدروژن بر گاف انرژی قابل صرف نظر کردن است [۸۵].

در این تحلیل فرض شده است که مقدار هیدروژن $[\text{H}]$ کمتر از مقدار نیتروژن $[\text{N}]$ موجود در آلیاژ GaNAs باشد. همانطور که در شکل (۵-۶ ب) دیده می شود مقدار نسبی $[\text{NH}_{\text{BC}}^+]/[\text{H}]$ با افزایش مقدار $[\text{H}]$ کاهش می یابد در حالی که مقدار نسبی $[\text{NH}_2^*]/[\text{H}]$ با افزایش مقدار هیدروژن افزایش می یابد. البته این موضوع جالب توجه است که مقدار مطلق $[\text{NH}_{\text{BC}}^+]$ همراه با افزایش مقدار $[\text{H}]$ افزایش می یابد. در شکل (۵-۶ الف) تغییرات انرژی فرمی نیز نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود در آلیاژهای GaNAs با افزایش مقدار هیدروژن انرژی فرمی افزایش می یابد.

در مقدار هیدروژن $[\text{H}] = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ مقدار کمپلکس تک هیدروژنه $[\text{NH}_{\text{BC}}^+]$ محاسبه شده برابر 10^{16} cm^{-3} می باشد که با مقدار تجربی الکترونهای آزاد ($7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) سازگاری خوبی دارد [۷۹]. این موضوع پیش بینی می کند که اکثریت هیدروژنهای منفرد یونیزه شده باشند. آنگاه زمانی که با افزایش مقدار $[\text{H}]$ مقدار آن نسبت به $[\text{N}]$ قابل مقایسه می شود نقش هیدروژن بسمت عامل بازگرداننده گاف GaAs

تشکیل کمپلکسهای NH_2^* سوق پیدا می‌کند. همانطور که هیدروژن بتدریج در طول عملیات هیدروژندهی بعد از رشد، در ترکیبات زیاد می‌شود غلظت کمپلکس NH_2^* نیز افزایش می‌یابد [۹۴-۹۵]. در حالی که غلظت نیتروژنهای فعال غیر هیدروژندهی شده^{۸۶} کاهش می‌یابد و در نتیجه گاف انرژی افزایش می‌یابد. زیرا کاهش گاف انرژی بوجود آمده توسط نیتروژنها متناسب با غلظت نیتروژنهای فعال می‌باشد. این فرایند تا زمانی کامل می‌شود که مقدار هیدروژن بیشتر از دو برابر مقدار نیتروژن موجود در نمونه باشد که در این هنگام منجر به ظاهر شدن نمونه با گاف انرژی تقریبا برابر با گاف انرژی GaAs مرجع، می‌شود. همین نتایج مستقیما برای آلیاژهای InGaAsN نیز قابل اعمال است زیرا محل مینیمم نوار رسانش آن حتی از GaAsN نیز پایینتر است [۸۵]. همانطور که در GaNAs، نیتروژن نقش کلیدی در پایداری کمپلکسهای NH_2^* در مقابل مولکولهای H_2 برعهده داشت در آلیاژ GaPN نیز کمپلکس $\text{NH}_2^*(\alpha)$ کمترین انرژی تشکیل $\text{NH}_2^*(\alpha)$ را دار می‌باشند و انرژی کمپلکس $\text{NH}_2^*(\beta)$ حدود 0.1 eV/H بیشتر از $\text{NH}_2^*(\alpha)$ می‌باشد. در مورد پایدارترین کمپلکس، $\text{NH}_2^*(\alpha)$ ، در آلیاژ GaPN نیز طول پیوندهای H-Ga و H-N چگونگی تشکیل این پیوندها تقریبا مشابه پیوندهای تشکیل شده در GaNAs است [۹۶].

در این آلیاژ نیز سایر کمپلکسهایی که امکان تشکیلشان وجود دارد بررسی شده‌اند و مشخص شد که انرژی تشکیل این کمپلکسها بسیار بیشتر از کمپلکس $\text{NH}_2^*(\alpha)$ خواهد بود مثلا کمپلکسی که هر دو اتم هیدروژن آن در مکان (AB) قرار داشته باشند (NH_2^{AB})، یکی نزدیک نیتروژن و دیگری نزدیک گالیم، طول پیوند H-N و H-Ga در این کمپلکس بترتیب $1.05 \text{ \AA}$ و $1.61 \text{ \AA}$ است. بررسی‌ها نشان داده‌اند که انرژی تشکیل این کمپلکس نیز در حدود 0.3 eV/H از کمپلکس $\text{NH}_2^*(\alpha)$ بیشتر می‌باشد و امکان تشکیل آن بسیار بعید خواهد بود. در شکل‌های (۵-۳-ج-د) تغییراتی که نیتروژن در انرژی جفتهای مختلف هیدروژن در GaNAs و GaPN بوجود می‌آورد، نشان داده شده است. نتایجی که در مورد کمپلکسهای تشکیل شده در آلیاژهای GaPN بدست آمده است به این ترتیب هستند:

^{۸۶} Non-hydrogenated N

اول : درمورد مولکولهای درون شبکه‌ای H_2 ، نیتروژن مقداری انرژی $H_2(V)$ مولکولهای هیدروژنی که در یک ساختار چهاروجهی درون شبکه‌ای نزدیک عناصر گروه پنج قرار دارند را افزایش می‌دهد اما انرژی $H_2(Ga)$ ، مولکولهای هیدروژنی که در یک ساختار چهاروجهی درون شبکه‌ای نزدیک گالیم قرار دارند ، را کاهش می‌دهد. علت این امر این است که نیتروژن بسیار الکترون‌گاتر از فسفر است بنابراین می‌تواند نسبت به فسفر الکترونهای بیشتری را از اطراف گالیم دور کند و از آنجایی که مولکولهای هیدروژن نواحی با چگالی بار کمتری را ترجیح می‌دهند نتیجه این انتقال بار توسط نیتروژن این خواهد شد که مولکولهای $H_2(Ga)$ بسیار پایدارتر از مولکولهای $H_2(N)$ خواهند شد.

دوم : در GaN نیز مشابه $GaNAs$ نیتروژن بطور سیستماتیک انرژی کمپلکسهای NH_2^* را در حدود eV/H 0.7 کاهش می‌دهد و دلیل آن نیز اختلاف انرژی eV $1/5$ بین پیوندهای $N-H$ و $P-H$ در مولکولهای NH_3 و PH_3 بیان شده است [۸۵].

پیوند غیر معمول ولی قوی $H-N$ منجر به بوجود آمدن سوالات زیادی شده است. مثلاً اینکه آیا جفت‌های هیدروژن پایدار می‌مانند و یا به دو کمپلکس انفرادی $H-N$ تجزیه می‌شوند؟ مخصوصاً وقتی که غلظت نیتروژن در نمونه بیشتر از هیدروژن باشد این امر منجر به افزایش تعداد $H-N$ می‌شود.

جدول (۵-۱) فرکانسهای ارتعاشات محلی و شیفت مربوط به ایزوتوپهای مختلف (برحسب cm^{-1}) کمپلکسهای NH_2^* در آلیاژ GaN مد ۱ و ۲ مدهای انبساطی اند درحالی که مد ۳ مد ارتعاشی دژنره دوگانه است. نتایج محاسبه شده با نتایج تجربی مراجع [۸۴-۸۳] مقایسه شده است

مد	(جابجایی) ۱	(جابجایی) ۲	(جابجایی) ۳
$NH_2^*(\alpha)$	تئوری. ۳۰۸۱/۲ (۶/۳)	۲۰۵۲/۳ (۰/۴)	۹۶۸/۳ (۱/۲)
	تجربی. ۲۸۸۵/۵ (۵/۴)	۲۰۵۴/۱ (۱/۷)	۱۰۴۹/۸
$NH_2^*(\beta)$	تئوری. ۳۱۶۴/۸	۱۶۸۲/۹	۸۵۲/۱

با محاسبه انرژی تشکیل کمپلکسهای دو هیدروژنه $NH_2^*(\alpha)$ نسبت به جفتهای مجزای H-N در حالات باری مختلف دیده می‌شود که برای انرژی فرمی $\epsilon_F \leq 0.5 \text{ eV}$ تشکیل دو کمپلکس تک هیدروژنه NH_{BC}^+ از لحاظ انرژی تشکیل مناسبتر است و برای انرژی فرمی های $0.5 \leq \epsilon_F \leq 1$ الکترون ولت تشکیل کمپلکسهای دو هیدروژنه $NH_2^*(\alpha)$ ارجحیت خواهد داشت. این محاسبات بوضوح در شکل (۵-۲) نشان داده شده است. مدهای ارتعاشی محلی محاسبه شده مربوط به کمپلکسهای NH_2^* در GaNP را در جدول (۵-۱) آورده‌ایم [۹۹]. با توجه به این جدول لازم بذکر است که:

۱- بالاترین فرکانس مد ۱ در $3081/2 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات پیوند H-N می‌باشد. این مد جابجایی در حدود $6/3 \text{ cm}^{-1}$ دارد که مربوط به ایزوتوپهای مختلف نیتروژن (^{14}N به ^{15}N) است که با مقادیر تجربی بدست آمده (۵/۴) $2885/5 \text{ cm}^{-1}$ که در جدول (۵-۱) در زیر مقدار محاسبه شده آورده شده است توافق خوبی دارد [۸۴-۸۳]. همانطور که در مدل NH_2^* انتظار داشتیم این مدهای مربوط به H-N کمتر تحت تاثیر ایزوتوپهای مختلف گالیم (^{69}Ga - ^{71}Ga) قرار می‌گیرند.

۲- میانگین محدوده فرکانس مد ۲ در $2051/3 \text{ cm}^{-1}$ ، می‌تواند مربوط به پیوند H-Ga ، که هیدروژن آن در مکان (BC) قرار دارد ، باشد. تغییرات بوجود آمده در فرکانس مد ، مربوط به تغییر ایزوتوپهای نیتروژن و گالیم در حدود $0/4 \text{ cm}^{-1}$ است در حالی که شیفت مربوط به ایزوتوپهای مختلف مشاهده شده بصورت تجربی $1/7 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد که تقریباً نتایج محاسبه شده قابل قبول می‌باشد. اختلاف فرکانسهای محاسبه شده برای مد ۱ و ۲ $1028/9 \text{ cm}^{-1}$ است و اگر اثرات غیر هارمونیک نیز وارد شود 861 cm^{-1} خواهد بود که این مقدار با مقادیر تجربی 831 cm^{-1} توافق خوبی دارد [۳۹].

این اختلاف فرکانس بین مدها نمی‌تواند با مدل H-N-H توجیه شود [۸۳-۸۴]. زیرا در این مدل هر دو هیدروژن به یک نیتروژن متصل شده‌اند و لذا اختلاف فرکانسهای آنها بسیار کوچکتر خواهد بود و لذا این امر نیز دلیل دیگری برای رد شدن این مدل است.

علاوه بر این اختلاف بین فرکانس ارتعاش پیوند H-N در کمپلکس $\text{NH}_2^*(\alpha)$ ($2885/5 \text{ cm}^{-1}$) نسبت به مد طبیعی آن در مولکول آمونیاک (NH_3) (3444 cm^{-1}) می‌تواند مربوط به پیوند ضعیف بوجود آمده در جامدات ناشی از بار میزبان باشد [۱۰۰].

۳- سرانجام کوچکترین فرکانس مشاهده شده در $968/3 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به تبهگنی دوگانه ناشی از ارتعاشات پیوند H-N است که جابجایی مشاهده شده در این مد ($1/2 \text{ cm}^{-1}$) ناشی از جایگزینی ایزوتوپیهای مختلف ^{14}N بوسیله ^{15}N می‌باشد.

۵-۴ نتیجه‌گیری

با بررسی‌های انجام شده مشاهده شد که تک اتم هیدروژن با قرار گرفتن در محل بین اتمهای N و Ga ، که این مکان با $(\text{BC})^{\text{ay}}$ نشان داده شده است، در هر شرایطی یعنی در هر دو نوع نیمرسانا (n,p) می‌تواند پایدارترین کمپلکس تک هیدروژنه را تشکیل دهد ، در حالی که در ترکیبات اصلی اولیه ($\text{GaAs}, \text{GaP}, \text{GaN}$) هرگاه این ترکیبات در حالت یک نیمرسانای نوع (p) قرارداشته باشد هیدروژن در محل (BC) پایدارترین کمپلکس تک هیدروژنه را تشکیل می‌دهد و اگر ترکیبات در حالت نیمرسانای (n) باشند آنگاه اتم هیدروژن با قرار گرفتن در مکانی در راستای پیوند N-Ga و خارج از فاصله بین این دو اتم، نزدیک به اتم Ga ، که آن مکان با $(\text{AB})^{\text{aa}}$ نشان داده شده است ، پایدارترین کمپلکس را تشکیل می‌دهد.

در GaNAs تک اتم هیدروژن بازای تمام موقعیتهای تراز فرمی در فاصله گاف نواری بعنوان یک دهنده الکترون رفتار می‌کند. این رفتار هیدروژن بسیار شگفت‌انگیز است زیرا در نیمرساناهای معمولی با توجه به موقعیت تراز فرمی ، هیدروژن می‌تواند در هر کدام از حالات باری (دهنده و یا پذیرنده الکترون) ظاهر شود.

^{ay} Bond-center site

^{aa} Antibonding site

پیوند شیمیایی قوی بین H و N می‌تواند دلیلی برای استحکام پیدا کردن کمپلکسهای دوتایی هیدروژن وابسته به نیتروژن NH_2^* در آلیاژهای GaPN و GaNAs باشد. این درحالیست که کمپلکسها مشابه در ترکیبات اصلی اولیه (GaAs, GaP, GaN) در مقابل مولکولهای H_2 ترکیبات ناپایداری بوده‌اند [۹۶-۹۸]. فرکانسهای ارتعاشی محاسبه شده و همچنین جابجایی ایزوتوپیهای این کمپلکسها (NH_2^*) در آلیاژ GaPN با مقادیر تجربی اندازه‌گیری شده [۹۶] توافق خوبی دارد.

در مقابل مدل H-N-H پیشنهاد شده که دو هیدروژن مستقیماً به یک نیتروژن بشکل یک کمپلکس مثلثی پیوند خورده‌اند، بسیار ناپایدار است [۸۳-۸۴]. بطوری که بصورت خود به خود به کمپلکسهای (NH_2^*) تبدیل می‌شوند. علاوه بر این تشکیل این کمپلکسهای (NH_2^*) در GaNAs منجر به معکوس شدن کاهشی که در گاف انرژی GaAs ناشی از حضور نیتروژن مشاهده شده بود می‌شود [۹۷-۹۸]. این یافته‌ها در مورد آلیاژهای InGaAsN نیز صادق است بنابراین یک توجیه کیفی برای مشاهدات تجربی فراهم می‌سازد [۹۵-۹۴]. البته نتایج مشابهی نیز توسط دیگر گروههای تئوری بدست آمده است [۱۰۳-۱۰۱].

مراجع :

- [1] A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube (Eds) , (1993) "Fundamental of Solar cells" Academic, New York.
- [2] J. Singh, (1995) "Semiconductor Optoelectronics" McGraw-Hill, Inc.
- [3] W. G. Bi, C. W. Tu , (1997) **Appl. Phys. Lett.** **70**, 1608.
- [4] شریعتمداری طهرانی. ف. (۱۳۸۵)، پایان نامه ارشد " بررسی خواص ترابری الکتریکی در نیمرساناهای نیتروژندار رقیق " دانشکده فیزیک ، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [5] M. Sato, "In GaN and related Materials" edited by Stephen J. Pearton (Gordon and Breach).
- [6] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, J. Olson, R. King, D. Joslin, and N.Karam, (2001) **Appl. Phys. Lett.** **78**, 748.
- [7] H. P. Xin, C. W. Tu, and M. Geva, (1999) **Appl. Phys. Lett.** **75**, 1416.
- [8] H. P. Xin, C. W. Tu, and M. Geva, (2000) **J. Vac. Sci. Technol. B** **18**, 1476.
- [9] Yuheng Wang, Jin Ma, Feng Ji, Xuhu Yu, Honglei Ma , (2005) **Journal of Luminescence** **114** 71–76.
- [10] B. D. Cullity ,(1978) "Elements of X-ray Diffractionsv" Addison Wesley, London, p. 102.
- [11] B. Dragnea, (2004)"Near Filed Scanning Optical Microscopy": **Chemical Imaging, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, Dekker Publication.
- [12] Hallen H.D. Ayars E.J. Jahncke C.L., (2003) **Journal of Microscopy**, vol. 210, no. 3, pp. 252-254(3).
- [13] Y. Inouye, N. Hayazawa, K. Hayashi, et al , (1999) **Proc. SPIE**, **3791**, 40.
- [14] N. Hayazawa, Y. Inouye, et al , (2002) **J. Chem. Phys.**, **117**, 1296.
- [15] Hayazawa, T.Yano, H. Watanabe, et al , **Chem. Phys. Lett.**,**376**, 174, 2003.
- [16] A. Polimeni, G.Baldassarri, et al, (2002) **Semicond.Sci.Technol.** **17**. 797-802.
- [17] A. Polimeni, F. Masia, et al, (2003) **Physica. B.** **340-342** pp 371-376.
- [18] M. Adamcyk, (2002) PhD thesis" Epitaxial Growth Of Dilute Nitride-Arsenide Compound" University of British Columbia.
- [19] I. A. Buyanova, W. M. Chen, (2004) "Physics and Aplication of Dilute Nitrides" Taylor &Francis , Books.INC.

- [20] W. Walukiewicz , (2003) **Physica E** **20**,300-307.
- [21] P. Krispin , et al , (2001) **Appl.Phys.****89(11)**,6294-6301.
- [22] I. Vurgaftman , J. R. Meyer , (2003) **Appl.Phys.Rev.****94**,3675.
- [23] W. Shan, et al , (1999) **Phys.Rev.Lett.****82**,1221.
- [24] Lindsay. A and O'Reilly. E. P, (1999) **Solid State Commun.** **112**443.
- [25] M. Weyers, M. Sato and H. Ando, Japan., (1992) **Appl. Phys.** **31**L853
- K. Uesugi, N. Marooka and I. Suemune, (1999) **Appl. Phys. Lett.****74** 1254.
- [26] Liu Xiao, Pistol M-E, Samuelson L, Schwetlick S and Seifert W, (1990) **Appl.Phys.Lett.** **56** 1451.
- [27] Keyes. B. M, Geisz. J. F, et al, (1999) **NCPV photovoltaics program review AIP Conf. Proc.** **462** 511.
- [28] Thomas, D.G., and Hopfield, J.J.,(1966) **Phys. Rev.**, **150**, pp. 680–689.
- [29] Zhang, Y., Fluegel, B., et al,(2000) **Phys. Rev. B, Condens. Matter**, **62**, pp. 4493–4500.
- [30] Rudko, G.Yu, Buyanova, I.A., Chen, W.M., Xin, H.P., and Tu, C.W., (2002) **Appl. Phys. Lett.**, **81**, pp. 3984–3986 .
- [31] G. Yu. Rudko, I. A. Buyanova, et al, (2003) **Solid-State Electronics** **47** 495.
- [32] Katsuhiko. Uesugi, Ikuo. Suemune, et al, **Appl. Phys. Lett.****76**,10.
- [33] S. Fahy, E. P. O'Reilly, (2004) **Physica. E.** **21.** 881-885.
- [34] C. Skierbiszewski, (2002) **Semicond. Sci. Technol.** **17**,769.
- [35] W. Li, et al, (2001) **Phys.Rev.B** **64**,113308.
- [36] S. Fahy, E. P. O'Reilly, (2003) **Appl.Phys.Lett.****83**,3731.
- [37] M. Izadifard, I. A. Buyanova, et al, (2004) **Physica.E** **20.** 313-316.
- [38] I. A. Buyanova, M. Izadifard, et al, (2003) **Appl. Phys. Lett.** **82**, 3662.
- [39] I. A. Buyanova, W. M. Chen, and B. Monemar, (2001) **MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.** **6**, **2**.
- [40] Fang-I. Lai, S. Y. Kuo, et al, (2006) **J. of Crystal Growth** **291**, 30.
- [41] S. J. Pearton, Int. J. Mod. (1994) **Phys. B** **8**, 1247.

- [42] S. R. Kurtz, A. A. Allerman et al , (1999) **Appl. Phys. Lett.** **74**,729.
- [43] R. Fehs, S. Jin et al, (2001) **Electron. Lett.** **37**, 1518.
- [44] G. Bisognin, D. De Salvador et al, (2006) **Appl. Phys. Lett.** **89**,061904.
- [45] A. Polimeni, G. Ciatto et al , (2003) **Phys. Rev. B** **68**,085204.
- [46] P. J. Klar, H. Gruning et al , (2003) **Phys. Rev. B** **67**,121206(R).
- [47] I. A. Buyanova, M. Izadifard et al , (2004) **Phys. Rev. B** **70**, 245215.
- [48] Mao-Hua Du, Sukit Limpiyumng, and S. B. Zhang, (2005) **Phys. Rev. B** **72**,073202.
- [49] P. R. C. Kent, A. Zunger, (2001) **Phys. Rev. B** **64**, 115208.
- [50] P.J. Klar, et al., (2000) **Appl. Phys. Lett.** **76**, 3439.
- [51] T. Makimoto, et al., (1997) **Appl. Phys. Lett.** **70** , 2984.
- [52] M. Bissiri, et al., (2002) **Phys. Rev. B** **66**, 033311.
- [53] J. A. Rossi, et al., (1970) **Phys. Rev. Lett.** **25** , 1614.
- [54] I. Vurgaftman, et al., (2001) **J. Appl. Phys.** **89** , 5815.
- [55] F. Masia, et al., (2003) **Appl. Phys. Lett.** **82**, 4474.
- [56] P. N. Hai, W. M. Chen, I. A. Buyanova, et al, (2000) **Appl. Phys. Lett.** **77**, 1843.
- [57] S. Fahy, E. P. O'Reilly, (2004) **Physica. E.** **21**. 881-885.
- [58] S. Fahy, A. Lindsay, E. P. O'Reilly (2004)"Theory of electron mobility in dilute nitride semiconductors" ,NMRC and Department of Physics, University College Cork, Ireland.
- [59] H. Markoc, (1999)"Nitride Semiconductors and Devices", Springer Verlag Berlin Heidelberg New York.
- [60] R. J. Kaplar, et al, (2001) **Appl. Phys.** **90(7)**, 3405-3408.
- [61] A. Polimeni , M. Bissiri , M. Felici , M. Capizzi , (2003) **Phys. Rev. B.** **67** , 201303(R).
- [62] M. Singh and J. Weber, (1988) **Appl. Phys. Lett.** **54**, 424.
- [63] I. A. Buyanova, M. Izadifard, W. M. Chen, A. Polimeni, M. Capizzi, H. P. Xin, and C. W. Tu, (2003) **Appl. Phys. Lett.** **82**, 3662.

- [64] I. A. Buyanova, M. Izadifard, W. M. Chen, H. P. Xin, and C. W. Tu, (2004) **Phys. Rev. B** **69**, 201303(R).
- [65] I. A. Buyanova, W. M. Chen, E. M. Goldys, H. P. Xin, and C. W. Tu, (2001) **Appl. Phys. Lett.** **78**, 3959.
- [66] S. Yoon, M. J. Seong, J. F. Geisz, A. Duda, and A. Mascarenhas, (2003) **Phys. Rev. B** **67**, 235209.
- [67] D. Schmeltzer and R. Beserman, (1980) **Phys. Rev. B** **22**, 6330.
- [68] C. Ramkumar, K. P. Jain, and S. C. Abbi, (1996) **Phys. Rev. B** **54**, 7921.
- [69] P. R. C. Kent and A. Zunger, (2001) **Phys. Rev. B** **64**, 115208.
- [70] M. Weyers, M. Sato, and H. Ando, Jpn. (1992) **J. Appl. Phys. (Part 1)** **31**, L853.
- [71] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, (1995) **Phys. Rev. B** **51**, 10568.
- [72] S.-H. Wei and A. Zunger, (1996) **Phys. Rev. Lett.** **76**, 664.
- [73] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, and Y. Yazawa, Jpn. (1996) **J. Appl. Phys. (Part 1)** **35**, 1273.
- [74] S. R. Kurtz, A. A. Allerman, E. D. Jones, J. M. Gee, J. J. Banas, and B. E. Hammons, (1999) **Appl. Phys. Lett.** **74**, 729.
- [75] D. J. Friedman, J. F. Geisz, S. R. Kurtz, and J. M. Olson, (1998) **J. Cryst. Growth** **195**, 409.
- [76] M. Singh and J. Weber, (1989) **Appl. Phys. Lett.** **54**, 424.
- [77] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, J. Olson, R. King, D. Joslin, and N. Karam, (2001) **Appl. Phys. Lett.** **78**, 748.
- [78] H. P. Xin, C. W. Tu, and M. Geva, (1999) **Appl. Phys. Lett.** **75**, 1416.
- [79] H. P. Xin, C. W. Tu, and M. Geva, (2000) **J. Vac. Sci. Technol. B** **18**, 1476.
- [80] Stephen J. Pearton, M. Sato, (1997) "in GaN and related Materials" (Gordon and Breach Science Publishers, The Netherlands), **Vol. 32**.
- [81] S. K. Estreicher, (1995) **Mat. Sci. Engr. Reports** **14**, 319.
- [82] S. Limpijumnong and C. G. Van de Walle, (2001) **Phys. Stat. Sol. (b)** **228**, 303.
- [83] B. Clerjaud, D. Cote, W.-S. Hahn, A. Lebkiri, W. Ulrici, and D. Wasik, (1996) **Phys. Rev. Lett.** **77**, 4930.
- [84] B. Clerjaud, D. Cote, W.-S. Hahn, A. Lebkiri, W. Ulrici, and D. Wasik, (1997) **Phys. Stat. Sol. (a)** **159**, 121.

- [85] A. Janotti, (2004) **Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 813** © Materials Research Society.
- [86] P. Hohenberg and W. Kohn, (1964) **Phys. Rev. 136, B864**. W. Kohn and L. J. Sham, (1965) **Phys. Rev. 140, A1133**.
- [87] G. Kresse and J. Furthmüller, (1996) **Phys. Rev. B. 54, 11169**; G. Kresse and J. Furthmüller, (1996) **Comput. Mat. Sci. 6, 15**.
- [88] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, (1995) **Phys. Rev. Lett. 75, 4452**.
- [89] L. Pavesi and P. Giannozzi, (1992) **Phys. Rev. B 46, 4621**.
- [90] S.-H. Wei and A. Zunger, (1998) **Appl. Phys. Lett. 72, 2011**.
- [91] C. G. Van de Walle, (2000) **Phys. Rev. Lett. 85, 1012**.
- [92] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, (2003) **Nature 423, 626**.
- [93] K. J. Chang and D. J. Chadi, (1989) **Phys. Rev. Lett. 62, 937**; (1990) **Phys. Rev. B 42, 7651**.
- [94] G. Baldassarri H. v., H. M. Bissiri, A. Polimeni, M. Capizzi, M. Fischer, M. Reinhardt, and A. Forchel, (2001) **Appl. Phys. Lett. 78, 3472**.
- [95] A. Polimeni, G. Baldassarri H. v., H. M. Bissiri, M. Capizzi, M. Fischer, M. Reinhardt, and A. Forchel, (2001) **Phys. Rev. B 63, 201304(R)**.
- [96] A. Janotti, S. B. Zhang, and Su-Huai Wei, (2002) **Phys. Rev. Lett. 88, 125506**.
- [97] A. Janotti, S. B. Zhang, Su-Huai Wei, and C. G. van de Walle, (2002) **Phys. Rev. Lett. 89, 86403**.
- [98] A. Janotti, S. B. Zhang, Su-Huai Wei, and C. G. van de Walle, (2004) **Optical Materials 25, 261**.
- [99] John E. Northrup, (1989) **Phys. Rev. B. 39, 1434**.
- [100] Chris G. Van de Walle, (1998) **Phys. Rev. Lett. 80, 2177**.
- [101] Yong-Sung Kim and K. J. Chang, (2002) **Phys. Rev. B 66, 155402**.
- [102] W. Orellana and A. C. Ferraz, (2002) **Appl. Phys. Lett. 81, 481**.
- [103] A. Amore Bonapasta, F. Filippone, P. Giannozzi, M. Capizzi, and A. Polimeni, (2002) **Phys. Rev. Lett. 89, 216401**.