Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственной
университет, 2021

УДК 621.892

Оригинальная статья

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПЛЕНОК $GaAs_{1-y}Bi_y$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО НАПЫЛЕНИЯ

О.В. Девицкий^{1,2}, А.А. Кравцов^{1,2}, И.А. Сысоев²

¹ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук»

344006, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

²ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

355017, Россия, Ставрополь, ул. Пушкина, 1

v2517@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.096

Аннотация: Методом одноосного холодного прессования были изготовлены мишени $GaAs_{1-y}Bi_y$ с содержанием Bi 1 и 22 %. Из полученных мишеней впервые было проведено импульсное лазерное напыление тонких пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$ на подложках $GaAs$ и Si . Были исследованы состав, спектры комбинационного рассеяния и фотолюминесценции тонких пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$, полученных из мишеней с содержанием Bi 1 и 22 %. По данным спектров фотолюминесценции тонких пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$ на подложках $GaAs$ определено, максимальное содержание Bi в пленках не превышает 2,7 %. Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами энергодисперсионного анализа, состав пленок, полученных из мишеней с содержанием Bi 1 и 22 % - $GaAs_{0,975}Bi_{0,025}$ и $GaAs_{0,973}Bi_{0,027}$. Установлено, что фононная мода LO ($GaBi$), связанная с нарушением упорядоченности при смешении фаз $GaAs$ и $GaBi$, находится на частоте 181 см^{-1} . Для тонкой пленки, полученной на подложке Si наблюдалась мода LO ($GaAs$), которая менее выражена и смещена на 3 см^{-1} влево, в то время как запрещенная правилами отбора мода TO ($GaAs$) имеет более высокую интенсивность и ее смещение составляет около 1 см^{-1} относительно частоты TO ($GaAs$) моды тонкой пленки, полученной на подложке $GaAs$.

Ключевые слова: тонкие пленки, импульсное лазерное напыление, $GaAs_{1-y}Bi_y$, комбинационное рассеяние света, фотолюминесценция.

1. Введение

Висмутсодержащие твердые растворы $GaAs_{1-y}Bi_y$ являются достаточно новыми материалами для оптоэлектроники, а также спинтроники в ближнем и среднем инфракрасном диапазоне [1-3]. Введение даже небольших концентраций Bi в твердые растворы соединений A^3B^5 приводит даже к более значительному уменьшению ширины запрещенной зоны ($75\text{ мэВ}/\%Bi$) [4] по сравнению с индием ($15\text{ мэВ}/\%In$) [5]. Однако из-за большого размера атомов Bi их внедрение в твердые растворы соединений A^3B^5 является технологически сложной задачей, для успешной реализации которой необходимы прежде всего

низкие температуры роста пленок (около 370°C) [6] и стехиометрическое соотношение потоков Bi/Ga - 2/4,8 [7]. В тонких пленках $GaAs_{1-y}Bi_y$, полученных при температурах ниже 370°C обычно происходит увеличение генерации разного типа дефектов кристаллической структуры [8], лимитирующих их приборное применение и ухудшающие оптические свойства [9]. На поверхности тонких пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$, полученных при температурах более 370°C наблюдалось образование биметаллических микрокапель $GaBi$ [10], которые существенным образом снижают их структурные и оптические свойства.

Наиболее популярными методами получения тонких пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$ являются молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) [11] и МОС-гидридная эпитаксия [12]. Методом МЛЭ были получены тонкие пленки $GaAs_{1-y}Bi_y$ на подложках $GaAs$ (100) с наивысшей экспериментально подверженной концентрацией Bi - 22 % [13]. Альтернативным МЛЭ методом получения тонких пленок, в том числе и $GaAs_{1-y}Bi_y$ может являться метод импульсного лазерного осаждения (ИЛН) [14]. В работах [15-16] описано получение многокомпонентных пленок $Al_xGa_{1-x}As$ на кремниевых подложках, а также тонких пленок AlN .

Исследование спектров комбинационного рассеяния тонких пленок висмутсодержащих твердых растворов A^3B^5 актуально вследствие того, что объемный кристалл $GaBi$ до сих пор не получен и интерпретация фононных мод, связанных с $GaBi$ в полной мере не изучена. В работах [17-18] описано влияние концентрации висмута в тонких пленках $GaAs_{1-y}Bi_y$ на подложке $GaAs$ от интенсивности и положения продольной оптической фононной моды LO ($GaBi$). Для тонких пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$, полученных на сильно рассогласованных подложках, например Si , подобных исследований описано не было.

Целью данной работы является получение тонких пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$ на подложках $GaAs$ и Si методом импульсного лазерного напыления, исследование спектров комбинационного рассеяния и фотолюминесценции полученных пленок.

2. Методика исследований

Импульсное лазерное напыление тонких пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$ на подложки $GaAs(100)$ и $Si(100)$ происходило в вакууме при остаточном давлении газов 10^{-4} Па. Использовалось лазерное излучение второй гармоники $AYG:Nd^{3+}$ -лазера с длиной волны 532 нм. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 50 мм, температура подложки достигала значения 370°C. Плотность энергии лазерного импульса F

составляла 2 Дж/см².

Формирование мишени осуществлялось методом одноосного прессования. Для получения мишени смешивались и механически перетирались порошки *GaAs* и кристаллического химически чистого висмута в необходимой пропорции, а затем просеивалась на сите с размером ячейки 20 мкм не менее трех раз. Затем при помощи пресса под давлением 0,207 МПа были сформированы мишени $GaAs_{1-y}Bi_y$ с содержанием висмута 1 и 22 %.

Измерение состава на поверхности мишени и образцов тонких пленок производилось при помощи сканирующего электронного микроскопа MIRA3– LMN с системой определения элементного состава AZtecEnergy Standart/X-max20. Спектры комбинационного рассеяния света были получены с помощью спектрометра inVia Raman Microscope (Renishaw в геометрии $x(y, z)\bar{x}$). Спектры фотолюминесценции были получены с помощью спектрометрического комплекса, собранного на базе монохроматоров МДР-23 (ЛОМО) и МДР-41 (ЛОМО). Длина волны возбуждения составляла $\lambda = 492$ нм, интенсивность люминесценции исследовалась в диапазоне длин волн 800–1000 нм.

3. Объект исследований

На рис. 1 представлены спектры комбинационного рассеяния мишеней $GaAs_{1-y}Bi_y$ с концентрацией висмута 1 и 22 % (а) и тонких пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$ на *GaAs*, полученных методом ИЛН при F равном 1,7 и 2 Дж/см² (б). На рис. 1 а можно идентифицировать продольные *LO* и поперечные *TO* оптические фононные моды *GaAs*.

На спектре мишеней $GaAs_{1-y}Bi_y$ с концентрацией висмута 22 % отмечается широкая и интенсивная мода в 110–140 см⁻¹ вероятнее всего являющейся беспорядочно активированной поперечной акустической фононной модой (*DATA*), её появление связано с наличием в данной мишени значительного количества металлического висмута. Фононную моду на частоте 196 см⁻¹ можно отнести к *LO(GaBi)*, причем её интенсивность напрямую связана с концентрацией висмута. Вероятнее всего при механической обработке кристаллических порошков *GaAs* и *Bi* с концентрацией висмута 1% значительная часть свободного металлического висмута уже на этапе формирования мишени образует твердый раствор с *GaAs*. В пользу данного предположения также указывает тот факт, что для спектра мишени с концентрацией висмута 22 % наблюдается противоположное – интенсивность *LO(GaBi)* значительно меньше (*DATA*) - моды висмута. На спектре можно наблюдать моды на частотах

247 см^{-1} и 262 см^{-1} , которые, по нашему мнению, образованы модами $LO(\text{GaBi})$ и $TO(\text{GaAs})$ соответственно. На частоте 287 см^{-1} идентифицируется $LO(\text{GaAs})$ фоновая мода, причем её положение смещено относительно положения LO фоновой моды объемного GaAs (290 см^{-1} [19]).

На спектрах тонких пленок $\text{GaAs}_{1-y}\text{Bi}_y$ на GaAs , представленных на рис. 1 б можно наблюдать TO и LO фоновые моды GaAs , ($DATA$) фоновую моду, связанную с наличием на поверхности пленки кластеров металлического Bi . Из работы [20] известно, что в полупроводниках с кристаллической решеткой цинковой обманки, в соответствии с правилом отбора, возможны только продольные и поперечные моды оптических фононов.

Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния мишеней $\text{GaAs}_{1-y}\text{Bi}_y$ с концентрацией висмута 1 и 22 % (а) и тонких пленок $\text{GaAs}_{1-y}\text{Bi}_y$ на GaAs (б).

Однако на спектре тонкой пленки, полученной из мишени с концентрацией Bi 22% присутствует широкий пик на частоте 181 см^{-1} , который возник в результате появления $LO(\text{GaBi})$ активированного нарушением упорядоченности при смешении фаз GaAs и GaBi , для спектра тонкой пленки, полученной из мишени с концентрацией Bi 1% данная фоновая мода практически отсутствует.

Для того, чтобы оценить вклад подложки на положение активных фоновых мод спектров тонких пленок $\text{GaAs}_{1-y}\text{Bi}_y$ при одинаковых условиях ИЛН были получены тонкие пленки на подложках Si . Спектры комбинационного рассеяния, которых изображены рис. 2. Из рис. 2 видно, что для пленки, полученной на подложке Si наблюдается мода $LO(\text{GaAs})$, которая менее выражена и незначительно (на 3 см^{-1}) смещена влево, в то

время как запрещенная правилами отбора мода $TO(GaAs)$ имеет высокую интенсивность и практически отсутствует ее смещение (около 1 см^{-1}) относительно $TO(GaAs)$ моды тонкой пленки, полученной на подложке $GaAs$. Фононная мода, ассоциированная с $LO(GaBi)$ присутствует на спектрах обеих пленок, что может свидетельствовать о том, что состав пленок одинаков. Причиной нарушения правила отбора фононных мод в решетке цинковой обманки могут быть как сильные упругие напряжения из-за рассогласования периодов решетки твердого раствора $GaAs_{1-y}Bi_y$ и подложки $GaAs$, так и нарушение дальнего порядка. Следует отметить некоторое смещение LO -мод $GaAs$ от их характерных значений для состояния объемного материала, что также обусловлено наличием упругих напряжений на гетерогранице.

Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния тонких пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$ на $GaAs$ и Si .

Таким образом, можно говорить о существовании в выращенных пленках фазовых включений с ближним порядком упорядочения в пределах первой сферы образования химических связей.

На рис. 3 показаны спектры фотолюминесценции тонких пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$ на $GaAs$, полученные при температуре 300 К.

На показанных спектрах видно, что тонкие пленки полученные из мишеней с разным содержанием Bi имеют разные значения максимумов фотолюминесценции. Тонкая пленка $GaAs_{1-y}Bi_y$, полученная из мишени с содержанием Bi 22 % имеет максимум фотолюминесценции при длине

волны 1020 нм, что соответствует значению запрещенной зоны 1,216 эВ. Для тонкой пленки, полученной из мишени с значительно меньшим содержанием Bi – 1% максимум фотолюминесценции находился на длине волны 1005 нм, что соответствует значению запрещенной зоны 1,234 эВ. На основании полученных данных, о значении запрещенной зоны тонких пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$, полученных из мишеней с содержанием Bi 1 и 22 % при помощи модели антипересечения валентной зоны [20-22] можно оценить содержание Bi в пленках в 2,5 и 2,7% соответственно. Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами энергодисперсионного анализа, состав пленок, полученных из мишеней с содержанием Bi 1 и 22 % – $GaAs_{0.975}Bi_{0.025}$ и $GaAs_{0.973}Bi_{0.027}$. Очевидно, что увеличение содержания Bi до 22% мишени лишь незначительно повышает его концентрацию в полученных из неё тонких пленках. Это можно объяснить прежде всего тем, что в процессе ИЛН отношения потоков атомов Bi/Ga вероятнее всего не меняется, а большая часть избыточного Bi образует на поверхности пленки так называемые микрокапли.

Рис. 3. Спектры фотолюминесценции тонких пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$ на $GaAs$.

5. Заключение

Проведенные исследования по получению тонких пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$ методом импульсного лазерного напыления показали, что значение доли Bi в исходных мишенях слабо влияет на состав, получаемых пленок. На спектрах тонких пленок $GaAs_{1-y}Bi_y$ на $GaAs$, полученной из мишени с

концентрацией Bi 1% наблюдалось появление $LO(GaBi)$ фононной моды вследствие нарушения упорядоченности при смешении фаз $GaAs$ и $GaBi$, для спектра тонкой пленки, полученной из мишени с концентрацией Bi 1% данная фононная мода практически была менее выражена.

Работа выполнена с использованием Центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета (ЦКП СКФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0029 (соглашение № 075-15-2021-687) в рамках государственного задания Федерального исследовательского центра Южного научного центра РАН (номер государственной регистрации АААА-А19-119040390081-2).

Библиографический список:

1. **Arlauskas, A.** *GaAsBi* photoconductive terahertz detector sensitivity at long excitation wavelengths / A. Arlauskas, P. Svidovsky, K. Bertulis et al. // *Applied Physics Reviews*. – 2012. – V. 5. – № 2. – P. 022601-1-022601-3. DOI: 10.1143/APEX.5.022601.
2. **Thomas, T.** Requirements for a *GaAsBi* 1 eV sub-cell in a *GaAs*-based multi-junction solar cell / T. Thomas, A. Mellor, N.P. Hylton, et al. // *Semiconductor Science and Technology*. – 2015. – V. 30. – № 9. – Art. № 094010. 6 p. DOI: 10.1088/0268-1242/30/9/094010.
3. **Hunter, C.J.** Absorption characteristics of $GaAs_{1-x}Bi_x$ – *GaAs* diodes in the near-infrared / C.J. Hunter, F. Bastiman, A.R. Mohmad et al. // *IEEE Photonics Technology Letter*. – 2012. – V. 24. – I. 23. – P. 2191-2194. DOI: 10.1109/LPT.2012.2225420.
4. **Sweeney, S.J.** Bismide-nitride alloys: promising for efficient light emitting devices in the near and mid-infrared / S.J. Sweeney, S. R. Jin // *Journal Applied Physics*. – 2013. – V. 113. – I. 4. – P. 043110-1-043110-6. DOI: 10.1063/1.4789624.
5. **Woolley, J.C.** Optical energy gap variation in $Ga_xIn_{1-x}As$ alloys / J.C. Woolley, M.B. Thomas, A.G. Thompson // *Canadian Journal of Physics*. – 1968. – V. 46. – № 2. – P. 157-159. DOI: 10.1139/p68-023.
6. **Rockett, T.B.O.** Influence of growth conditions on the structural and opto-electronic quality of *GaAsBi* / T.B.O. Rockett, R.D. Richards, Y. Gu et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 2017. – V. 477. – P. 139-143. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.02.004.
7. **Lu, X.** Effect of molecular beam epitaxy growth conditions on the Bi content of $GaAs_{1-x}Bi_x$ / X. Lu, D.A. Beaton, R.B. Lewis, T. Tiedje, M.B. Whitwick // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92. – I. 19. – P. 192110-1-192110-3. DOI: 10.1063/1.2918844.
8. **Mooney, P.M.** Deep level defects in n -type *GaAsBi* and *GaAs* grown at low temperatures / P.M. Mooney, K.P. Watkins, Z. Jiang et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 113. – I. 13. – P. 133708-1-133708-6. DOI: 10.1063/1.4798237.
9. **Vardar, G.** Mechanisms of droplet formation and Bi incorporation during molecular beam epitaxy of *GaAsBi* / G. Vardar, S.W. Paleg, M.V. Warren et al. // *Applied Physics Letters*. – 2013. – V. 102. – I. 4. – P. 042106-1-042106-4. DOI: 10.1063/1.4789369.
10. **Masnadi-Shirazi, M.** Bandgap and optical absorption edge of $GaAs_{1-x}Bi_x$ alloys with $0 < x < 17.8\%$ / M. Masnadi-Shirazi, R.B. Lewis, V. Bahrami-Yekta et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 116. – I. 22. – P. 223506-1-223506-6. DOI: 10.1063/1.4904081.
11. **Tixier, S.** Molecular beam epitaxy growth of $GaAs_{1-x}Bi_x$ / S. Tixier, M. Adamczyk, T. Tiedje et al. // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 82. – I. 14. – P. 2245-2247. DOI: 10.1063/1.1565499.
12. **Kunishige, O.** New semiconductor alloy $GaAs_{1-x}Bi_x$ grown by metal organic vapor phase epitaxy / O. Kunishige, O. Hiroshi // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1998. – V. 37. – № 11A. – P. L1283-L1285. DOI: 10.1143/JJAP.37.L1283.
13. **Lewis, R.B.** Growth of high Bi concentration $GaAs_{1-x}Bi_x$ by molecular beam epitaxy / R.B. Lewis, M. Masnadi-Shirazi, T. Tiedje // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 101. – I. 8. – P. 082112-1-082112-4. DOI: 10.1063/1.4748172.
14. **Chowdhury, F.R.** Nanocrystalline *GaAs* thin films by pulsed laser deposition / F.R. Chowdhury, M. Gupta,

- Y.Y. Tsui // Photonics North 2012, 6-8 June 2012, Montréal, Canada: proceedings of SPIE; ed. by J.-C. Kieffer. – Bellingham, WA: SPIE, 2012. – V. 8412. – P. 84121U-1-84121U-7. DOI: 10.1117/12.2001471.
15. **Lunin, L.S.** Pulsed laser deposition of $Al_xGa_{1-x}As$ and GaP thin films onto Si substrates for photoelectric converters / L.S. Lunin, M.L. Lunina, O.V. Devitsky, I.A. Sysoev // Semiconductor. – 2017. – V. 51. – I. 3. – P. 387-391. DOI: 10.1134/S1063782617030174.
16. **Devitsky, O.V.** Pulsed laser deposition of aluminum nitride thin films onto sapphire substrates / O.V. Devitsky, D.A. Nikulin, I.A. Sysoev // Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics. – 2020. – V. 20. – № 2. – P. 177-184. DOI: 10.17586/2226-1494-2020-20-2-177-184.
17. **Verma, P.** Raman studies on $GaAs_{1-x}Bi_x$ and $InAs_{1-x}Bi_x$ / P. Verma, K. Oe, M. Yamada et. al. // Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 89. – I. 3. – P. 1657-1663. DOI: 10.1063/1.1336561.
18. **Li, J.** $GaAs_{1-y}Bi_y$ Raman signatures: illuminating relationships between the electrical and optical properties of $GaAs_{1-y}Bi_y$ and Bi incorporation / J. Li, K. Forghani, Y. Guan et. al. // AIP Advances. – 2015. – V. 5. – I. 6. – P. 067103-1-067103-6. DOI: 10.1063/1.4922139.
19. **Steele, J.A.** Raman scattering reveals strong LO-phonon-hole-plasmon coupling in nominally undoped $GaAsBi$: optical determination of carrier concentration / J.A. Steele, R.A. Lewis, M. Henini et. al. // Optics Express. – 2014. – V. 22. – I. 10. – P. 11680-11689. DOI: 10.1364/OE.22.011680.
20. **Alberi, K.** Valence band anticrossing in $GaBi_xAs_{1-x}$ / K. Alberi, O.D. Dubon, W. Walukiewicz et. al. // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 91. – I. 5. – P. 051909-1-051909-3. DOI: 10.1063/1.2768312.
21. **Mohmad, A.R.** Localization effects and band gap of $GaAsBi$ alloys / A.R. Mohmad, F. Bastiman, C.J. Hunter et. al. // Physica Status Solidi b. – 2014. – V. 251. – I. 6. – P. 1276-1281. DOI: 10.1002/pssb.201350311.
22. **Lu, X.** Composition dependence of photoluminescence of $GaAs_{1-x}Bi_x$ alloys / X. Lu, D.A. Beaton, R.B. Lewis et. al. // Applied Physics Letters. – 2009. – V. 95. – I. 4. – P. 041903-1-041903-3. DOI: 10.1063/1.3191675.

References:

1. Arlauskas A., Svidovsky P., Bertulis K. et al. $GaAsBi$ photoconductive terahertz detector sensitivity at long excitation wavelengths, *Applied Physics Reviews*, 2012, vol. 5, no. 2, pp. 022601-1-022601-3. DOI: 10.1143/APEX.5.022601.
2. Thomas T., Mellor A., Hylton N.P. et al. Requirements for a $GaAsBi$ 1 eV sub-cell in a $GaAs$ -based multi-junction solar cell, *Semiconductor Science and Technology*, 2015, vol. 30, no. 9. art. no. 094010, 6 p. DOI: 10.1088/0268-1242/30/9/094010.
3. Hunter C.J., Bastiman F., Mohmad A.R. et al. Absorption characteristics of $GaAs_{1-x}Bi_x$ – $GaAs$ diodes in the near-infrared, *IEEE Photonics Technology Letter*, 2012, vol. 24, issue 23, pp. 2191-2194. DOI: 10.1109/LPT.2012.2225420.
4. Sweeney S.J., Jin S.R. Bismide-nitride alloys: promising for efficient light emitting devices in the near and mid-infrared, *Journal Applied Physics*, 2013, vol. 113, issue 4, pp. 043110-1-043110-6. DOI: 10.1063/1.4789624.
5. Woolley J.C., Thomas M.B., Thompson A.G. Optical energy gap variation in $Ga_xIn_{1-x}As$ alloys, *Canadian Journal of Physics*, 1968, vol. 46, no. 2, pp. 157-159. DOI: 10.1139/p68-023.
6. Rockett T.B.O., Richards R.D., Gu Y. et al. Influence of growth conditions on the structural and optoelectronic quality of $GaAsBi$, *Journal of Crystal Growth*, 2017, vol. 477, pp. 139-143. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.02.004.
7. Lu X., Beaton D.A., Lewis R.B., Tiedje T., Whitwick M.B. Effect of molecular beam epitaxy growth conditions on the Bi content of $GaAs_{1-x}Bi_x$, *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 92, issue 19, pp. 192110-1-192110-3. DOI: 10.1063/1.2918844.
8. Mooney P.M., Watkins K.P., Jiang Z. et al. Deep level defects in n -type $GaAsBi$ and $GaAs$ grown at low temperatures, *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 113, issue 13, pp. 133708-1-133708-6. DOI: 10.1063/1.4798237.
9. Vardar G., Paleg S.W., Warren M.V. et al. Mechanisms of droplet formation and Bi incorporation during molecular beam epitaxy of $GaAsBi$, *Applied Physics Letters*, 2013, vol. 102, issue 4, pp. 042106-1-042106-4. DOI: 10.1063/1.4789369.
10. Masnadi-Shirazi M., Lewis R.B., Bahrami-Yekta V. et al. Bandgap and optical absorption edge of

- $GaAs_{1-x}Bi_x$ alloys with $0 < x < 17.8\%$, *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 116, issue 22, pp. 223506-1-223506-6. DOI: 10.1063/1.4904081.
11. Tixier S., Adamcyk M., Tiedje T. et al. Molecular beam epitaxy growth of $GaAs_{1-x}Bi_x$, *Applied Physics Letters*, 2003, vol. 82, issue 14, pp. 2245-2247. DOI: 10.1063/1.1565499.
12. Kunishige O., Hiroshi O. New semiconductor alloy $GaAs_{1-x}Bi_x$ grown by metal organic vapor phase epitaxy, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1998, vol. 37, no. 11A, pp. L1283-L1285. DOI: 10.1143/JJAP.37.L1283.
13. Lewis R.B., Masnadi-Shirazi M., Tiedje T. Growth of high Bi concentration $GaAs_{1-x}Bi_x$ by molecular beam epitaxy, *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 101, issue 8, pp. 082112-1-082112-4. DOI: 10.1063/1.4748172.
14. Chowdhury F.R., Gupta M., Tsui Y.Y. Nanocrystalline $GaAs$ thin films by pulsed laser deposition, *Proceedings of SPIE, Photonics North 2012*, 6-8 June 2012, Montréal, Canada, ed. by J.-C. Kieffer, Bellingham, WA, SPIE, 2012, vol. 8412, pp. 84121U-1-84121U-7. DOI: 10.1117/12.2001471.
15. Lunin L.S., Lunina M.L., Devitsky O.V., Sysoev I.A. Pulsed laser deposition of $Al_xGa_{1-x}As$ and GaP thin films onto Si substrates for photoelectric converters, *Semiconductor*, 2017, vol. 51, issue 3, pp. 387-391. DOI: 10.1134/S1063782617030174.
16. Devitsky O.V., Nikulin D.A., Sysoev I.A. Pulsed laser deposition of aluminum nitride thin films onto sapphire substrates, *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 177-184. DOI: 10.17586/2226-1494-2020-20-2-177-184.
17. Verma P., Oe K., Yamada M. et. al. Raman studies on $GaAs_{1-x}Bi_x$ and $InAs_{1-x}Bi_x$, *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 89, issue 3, pp. 1657-1663. DOI: 10.1063/1.1336561.
18. Li J., Forghani K., Guan Y. et. al. $GaAs_{1-y}Bi_y$ Raman signatures: illuminating relationships between the electrical and optical properties of $GaAs_{1-y}Bi_y$ and Bi incorporation, *AIP Advances*, 2015, vol. 5, issue 6, pp. 067103-1-067103-6. DOI: 10.1063/1.4922139.
19. Steele J.A., Lewis R.A., Henini M. et. al. Raman scattering reveals strong LO-phonon-hole-plasmon coupling in nominally undoped $GaAsBi$: optical determination of carrier concentration, *Optics Express*, 2014, vol. 22, issue 10, pp. 11680-11689. DOI: 10.1364/OE.22.011680.
20. Alberi K., Dubon O.D., Walukiewicz W. et. al. Valence band anticrossing in $GaBi_xAs_{1-x}$, *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 91, issue 5, pp. 051909-1-051909-3. DOI: 10.1063/1.2768312.
21. Mohamad A.R., Bastiman F., Hunter C.J. et. al. Localization effects and band gap of $GaAsBi$ alloys, *Physica Status Solidi b*, 2014, vol. 251, issue 6, pp. 1276-1281. DOI: 10.1002/pssb.201350311.
22. Lu X., Beaton D.A., Lewis R.B. et al. Composition dependence of photoluminescence of $GaAs_{1-x}Bi_x$ alloys, *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 95, issue 4, pp. 041903-1-041903-3. DOI: 10.1063/1.3191675.

Original paper

STUDY OF THE COMPOSITION OF $GaAs_{1-y}Bi_y$ FILMS OBTAINED BY PULSED LASER DEPOSITION

O.V. Devitsky^{1,2}, A.A. Kravtsov^{1,2}, I.A. Sysoev²

¹*Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of The Russian Academy of Sciences,
Rostov-on-Don, Russia*

²*North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.096

Abstract: Uniaxial cold pressing was used to fabricate the $GaAs_{1-y}Bi_y$ targets with the Bi content of 1 and 22 %. From the obtained targets, pulsed laser deposition of $GaAs_{1-y}Bi_y$ thin films on the $GaAs$ and Si substrates was carried out for the first time. We studied the composition, Raman and PL spectra of thin $GaAs_{1-y}Bi_y$ films obtained from targets with 1 and 22 % of Bi . According to the photoluminescence spectra of thin $GaAs_{1-y}Bi_y$ films on $GaAs$ substrates, it was determined that the maximum content of Bi in the films did not exceed 2,7 %. The results obtained well correlate with the results of the energy dispersive analysis, the composition of films obtained from targets with the Bi content of 1 and 22 % - $GaAs_{0,975}Bi_{0,025}$ and $GaAs_{0,973}Bi_{0,027}$. It was found that the LO ($GaBi$)

phonon mode of associated with disordering during mixing of *GaAs* and *GaBi* phases to be at a frequency of 181 cm^{-1} . For the thin film obtained on the *Si* substrate, the mode *LO* (*GaAs*) was observed that was less pronounced and shifted by 3 cm^{-1} to the left, while the mode *TO* (*GaAs*), forbidden by the selection rules, had a higher intensity and its shift was of about 1 cm^{-1} relative to the frequency of the mode *TO* (*GaAs*) of the thin film obtained on the *GaAs* substrate.

Keywords: thin films, pulsed laser deposition, $\text{GaAs}_{1-y}\text{Bi}_y$, Raman light scattering, photoluminescence.

Девицкий Олег Васильевич – к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук»; старший научный сотрудник научно-образовательного центра фотовольтаики и нанотехнологии ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет».

Кравцов Александр Александрович – к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ электроники и фотоники ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук», научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории керамики и технохимии научно-лабораторного комплекса чистых зон физико-технический факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет».

Сысоев Игорь Александрович – д.т.н., доцент, директор научно-образовательного центра фотовольтаики и нанотехнологии ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет».

Oleg V. Devitsky – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Physics and Technology of Semiconductor Nanoheterostructures for Microwave Electronics and Photonics, Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Senior Researcher, Scientific and Educational Center for Photovoltaics and Nanotechnology North-Caucasus Federal University.

Aleksandr A. Kravtsov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Physics and Technology of Semiconductor Nanoheterostructures for Microwave Electronics and Photonics, Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Researcher, Scientific Research Laboratory of Ceramics and Technochemistry, Scientific and Laboratory the complex of clean zones of the Faculty of Physics and Technology of the Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education North-Caucasus Federal University.

Igor A. Sysoev – Dr. Sc., Associate Professor, Director of the Scientific and Educational Center for Photovoltaics and Nanotechnology North-Caucasus Federal University.

Поступила в редакцию/received: 27.08.2021; после рецензирования/revised: 27.09.2021; принята/accepted 01.10.2021.