



INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Warstwy i struktury kwantowe na bazie ZnO i $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$
otrzymane metodą PA-MBE do zastosowań w optoelektronice.

Dawid Jarosz

Rozprawa doktorska

Oddział Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodnikowych Szerokoprzerwowych ON-4

Zespół wzrostu MBE nanostruktur tlenkowych ON 4.7

Promotor: dr hab. Henryk Teisseyre

Warszawa 2018

Podziękowania

Szczególne podziękowania chciałbym skierować do mojego Promotora dr hab. Henryka Teisseyre, za zaufanie, jakim mnie obdarzył powierzając mi niezwykle ciekawą tematykę badawczą oraz wsparcie udzielone mi podczas prowadzonych prac.

Serdecznie dziękuję Prof. dr hab. Adrianowi Kozaneckiemu, za umożliwienie mi pracy w jego zespole, stworzenie optymalnych warunków laboratoryjnych i naukowych oraz motywację i wszelką pomoc.

Dziękuję również koleżankom i kolegom z zespołu ON 4.7 dr hab. Ewie Przeździeckiej, dr Mieczysławowi Pietrzykowi, dr Marcinowi Stachowiczowi oraz mgr inż. Jackowi Sajkowskemu za pomoc w prowadzonych badaniach.

Dodatkowo, pragnę bardzo podziękować dr Jarosławowi Domagale za pomiary XRD oraz mgr Agnieszce Pieniążek za pomiary SEM jak również dr hab. Sławomirowi Kretowi za pomiary TEM.

Pragnę również podziękować mojej żonie Joannie Jarosz, rodzicom oraz całej rodzinie za okazaną cierpliwość, wyrozumiałość i wiarę w moje możliwości nawet wówczas, gdy mi tej wiary brakowało.

Spis treści:

Abstrakt		6
Cele Pracy		8
Wprowadzenie		9
Rozdział I	Wybrane właściwości ZnO.	12
1.1.	Struktura krystaliczna i parametry sieci dla ZnO.	12
1.2.	Struktura pasmowa w ZnO.	15
1.3.	Luminescencja w ZnO.	17
1.4.	Polarność w ZnO.	21
1.5.	Polaryzacja spontaniczna i piezoelektryczna oraz wbudowane pole elektryczne.	23
1.6.	Domieszkowanie ZnO i elektryczne przewodnictwo.	28
1.7.	Wybrane zagadnienia dotyczące struktur laserowych.	30
1.7.1.	Emisja wymuszona podstawą działania lasera.	30
1.7.2.	Lasery-zarys historyczny.	33
1.7.3.	Pompowanie optyczne ośrodka czynnego.	34
1.7.4.	Struktury laserowe – podstawowe parametry.	35
1.7.5.	Praca lasera.	37
1.7.6.	Mody podłużne rezonatora, rozdzielanie modów laserowych.	38
1.8.	Literatura do rozdziału 1.	40
Rozdział II	Technologia epitaksji z wiązek molekularnych z udziałem plazmy tlenowej oraz inne użyte układy badawcze i pomiarowe.	42
2.1.	Wprowadzenie do technologii wzrostu MBE.	43
2.2.	Układ do epitaksji z wiązek molekularnych z udziałem plazmy tlenowej (PA-MBE).	46
2.2.1.	Plazmowe źródło tlenowe.	46
2.2.2.	Źródła efuzyjne pierwiastków metali Zn i Mg - komórki Knudsena.	46
2.2.3.	Układ pozycjonowania i grzania podłoża.	50
2.2.4.	Układy próżniowe UHV reaktora PA-MBE.	51
2.2.5.	Układ dyfrakcji wysoko energetycznych elektronów RHEED.	52
2.2.6.	Reaktor PA-MBE.	53
2.3.	Podstawy wzrostu w technologii PA-MBE.	53
2.4.	Przygotowanie podłoża szafirowego do wzrostu warstw i struktur ZnO/Zn _{1-x} Mg _x O.	59
2.5.	Mikroskopia sił atomowych AFM.	61
2.6.	Spektroskopia fotoluminescencyjna.	64
2.7.	Dyfrakcja rentgenowska X-ray.	66
2.8.	Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM.	70
2.9.	Wysokociśnieniowa spektroskopia fotoluminescencyjna.	72
2.10.	Literatura do rozdziału 2.	74

Rozdział III	Trójskładnikowe warstwy na bazie ZnO, jako realizacja inżynierii przerwy energetycznej.	75
3.1.	Wyznaczenie warunków stechiometrycznego wzrostu ZnO.	78
3.2.	Zmiana składu Mg po przez zmianę strumieni Mg i Zn.	81
3.3.	Niejednorodność składu Mg w warstwach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	85
3.4.	Zmiana składu Mg po przez zmianę temperatury podłoża.	89
3.5.	Zmiana składu Mg po przez zmianę przepływu tlenu.	97
3.6.	Literatura do rozdziału 3.	110
Rozdział IV	Wpływ ciśnienia hydrostatycznego na wybrane właściwości warstw i struktur kwantowych $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.	111
4.1.	Wpływ ciśnienia hydrostatycznego na optyczne właściwości materiałów półprzewodnikowych i struktur kwantowych o wiązaniami tetraedrycznych.	111
4.2.	Wpływ ciśnienia hydrostatycznego na wbudowane pole elektryczne w strukturach kwantowych $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	114
4.3.	Oddziaływanie elektron - fonon.	119
4.4.	Indukowany ciśnieniem hydrostatycznym wzrost oddziaływania ekscyton-fonon w pojedynczej studni kwantowej $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	123
4.5.	Literatura do rozdziału 4.	129
Rozdział V	Struktury laserowe $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ pompowane optycznie.	130
5.1.	Historia badań emisji wymuszonej w układach ZnO i $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	130
5.2.	Różnice pomiędzy strukturami laserowymi $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na podłożach Al_2O_3 -a oraz ZnO-c.	132
5.3.	Struktura laserowa $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na podłożu Al_2O_3 -a wykonana w IF PAN.	134
5.3.1.	Średnie rozseparowanie modowe w strukturze laserowej $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na podłożu Al_2O_3 -a.	140
5.4.	Struktury laserowe $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na podłożu ZnO-c wykonane w IF PAN.	145
5.4.1.	Średnie rozseparowanie modowe w strukturze laserowej $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na podłożu ZnO-c.	153
5.5.	Literatura do rozdziału 5.	159
Podsumowanie		161
Dodatek		163

Abstrakt (PL)

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej wytworzone były warstwy i struktury $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ przy użyciu technologii PA-MBE. Wyznaczenie parametrów wzrostu skupione było na dwóch rodzajach podłoży: szafirowym o orientacji a oraz ZnO o orientacji c . Po uzyskaniu optymalnych warunków wzrostu, wytworzono struktury laserowe pompowane optycznie na obydwu typach podłoży. Warstwy i struktury kwantowe poddawane były charakteryzacji przy pomocy pomiarów: mikroskopem sił atomowych (AFM), fotoluminescencji (PL), dyfrakcji rentgenowskiej (X-ray), mikroskopem skaningowym (SEM), mikroskopem transmisyjnym (TEM). Struktury laserowe dodatkowo przechodziły proces trawienia plazmowego rezonatorów Fabry’ego-Perota i pomiarów optycznego pompowania struktur laserowych. Przeprowadzone pomiary poprzedzone obliczeniami teoretycznymi, potwierdziły uzyskanie akcji laserowej na badanych strukturach i pozwoliły wyjaśnić anormalne zachowanie średniego rozseparowania modów laserowych.

Rozprawa doktorska zawiera szczegółową analizę wybranych parametrów wzrostu na wysokość składu Mg w trójskładnikowych warstwach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Do przeanalizowanych parametrów wzrostu należą:

- Wzajemny stosunek strumieni: magnezu, cynku i tlenu.
- Temperatura podłoża.
- Przepływ i moc pobudzenia plazmy tlenowej.

W rozprawie przeanalizowano wpływ rotacji podłoża podczas wzrostu na jednorodność składu Mg w trójskładnikowych warstwach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Zaproponowano również innowacyjną metodę szybkiej zmiany składu Mg w kolejnych warstwach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, która będzie objęta ochroną patentową. (numer zgłoszenia patentowego: **P.423624**).

Dodatkową tematyką badawczą był wpływ ciśnienia hydrostatycznego na oddziaływanie ekscyton – fonon w strukturach kwantowych $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

Abstract (EN)

During gathering experimental evidences for PhD thesis, thin layers and quantum structures of $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ were obtained with PA-MBE (Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy) technique. Establishing of the most optimum growth parameter were realized for two kinds of substrates: *a* plane Al_2O_3 and *c* plane ZnO . Obtaining the appropriate growth conditions for both types of substrates allowed for evaporating of optically pumped laser structures. Both thin layers and quantum structures were characterized by following means: atomic force microscopy (AFM), photoluminescence (PL), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM). Additionally some of the obtained laser structures were plasma etched in order to obtain Fabry-Perot resonators on them. This made possible achieving optically pumped lasering. All conducted experimentation preceded by a theoretical calculation for investigated structures proofed that detected emission was in fact a lasering. This also allowed for explanation of observed abnormal laser modes separation.

Thesis contains detailed analysis of the most vital growth parameters which are governing the Mg content in the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys of good crystal quality. Those are:

- Magnesium, zinc and oxygen fluxes ratio.
- Substrate temperature.
- Flux and power of the oxygen plasma.

The influence of the substrate holder stage rotation during the growth on the Mg composition homogeneity in the alloys also was the issue investigated in the experimental part of the PhD thesis. As a result of experimentation, the innovative, fast method of obtaining layers with different Mg content during growth process was proposed, which is a subject of patenting process (patent application no: **P.423624**).

Additional subject of investigation undertaken in this work was influence of the hydrostatic pressure on the exciton-phonon interaction in the $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quantum structures.

Cele Pracy:

Niniejsza rozprawa doktorska została wykonywana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w oddziale: Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokoprzerwowych w zespole ON 4.7 kierowanym przez profesora Adriana Kozaneckiego. Zespół ON 4.7 zajmuje się wzrostem nanostruktur tlenkowych w technologii PA-MBE. Prowadzone badania skoncentrowane były na dwóch materiałach o potencjalnym zastosowaniu w optoelektronice, mianowicie ZnO oraz $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (do składów 30 - 40% Mg) w strukturze wurcytu. Tlenek cynku, jako półprzewodnik o prostej i szerokiej przerwie energetycznej wynoszącej 3.37 eV jest dobrym kandydatem do zastosowania w detektorach i emiterach światła niebieskiego i ultrafioletowego. Głównym celem tej rozprawy doktorskiej było wytworzenie struktury laserowej na bazie $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Niestety, technologia wytwarzania ZnO typu *p* nie jest jeszcze opracowana w takim stopniu, aby wytworzyć diody świecące lub diody laserowe. A zatem niniejsza rozprawa doktorska skupiała się na wytworzeniu struktur laserowych na bazie $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ pompowanych optycznie.

Cel główny podzielony był na dwa kroki: Pierwszy krok zakładał wytworzenie struktury laserowej na podłożu szafirowym o orientacji *a* oraz wykonaniu podstawowej charakteryzacji struktury laserowej. Silne ograniczenie modu optycznego w diodach laserowych jest kluczowym zagadnieniem wpływającym na progowe wartości pompowania struktury w celu uzyskania akcji laserowej.^[1] Podłoże szafirowe pod tym kątem jest stosunkowo korzystne, ponieważ blokuje wyciek modu optycznego ze struktury laserowej. Krok drugi polegał na wytworzeniu struktury laserowej na objętościowym kryształ ZnO-*c*. W tym przypadku wyciek modu optycznego do podłoża jest znaczący i duży nacisk położono na odpowiedni dobór warstwy okładowej, która to skutecznie zablokuje. Brak informacji w znanej literaturze o uzyskaniu akcji laserowej dla struktur $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na objętościowym podłożu ZnO nadawał pionierski charakter prowadzonym badaniom, a tym samym poszerzał zakres wiedzy o nowe fakty. Rozdział poświęcony strukturom laserowym koncentrował się na 2 aspektach: przedstawieniu dowodów uzyskania akcji laserowej oraz wyjaśnieniu anormalnego zachowania średniego rozseparowania modowego.

Do zrealizowania wiodącego celu, niezbędne było osiągnięcie celów pośrednich takich jak:

- Zbadanie wpływu poszczególnych parametrów wzrostu na skład Mg w trójskładnikowych warstwach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.
- Opracowanie metody wytwarzania wysokiej jakości warstw ZnO i $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

Dodatkową tematyką badawczą było pokazanie wpływu ciśnienia hydrostatycznego na oddziaływanie ekscyton – fonon w strukturach kwantowych $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Ponieważ badanie efektów fononowych w ZnO może znaleźć zastosowanie aplikacyjne w laserach opartych o emisję fononową. Jednym z pierwszych doniesień o uzyskaniu wymuszonej emisji fononowej (0.44 THz) na układzie GaAs/AlAs jest praca: Beardsley R. P. et al. z 2010 roku.^[2]

Wprowadzenie

Szeroko zakrojone badania w latach 90 ubiegłego wieku nad półprzewodnikami bazującymi na azotkach grupy III układu okresowego pozwoliły osiągnąć wysokiej, jakości urządzenia, z których korzystamy, na co dzień jak np. diody LED, diody laserowe.

Wysiłek ten został doceniony w 2014 roku. Trzech Japończyków: Isamu Akasaki, Hiroshi Amano oraz Shuji Nakamura otrzymało nagrodę Nobla za opracowanie w latach 90 XX wieku diody świecącej niebieskim światłem. Pierwsze komercyjne diody elektroluminescencyjne emitujące światło widzialne o barwie czerwonej opracował zespół Nicka Holonyaka z General Electronics pod koniec lat 60. Podstawowym materiałem był GaAsP/GaAs następnie arsenek galu zastąpiono GaP, co pozwoliło uzyskać barwę pomarańczową. Od połowy lat 70, jako materiał emitera wykorzystywano fosforek galu oraz czteroskładnikowe materiały GaAlAsP, co w połowie lat 80 doprowadziło do powstania pierwszej generacji diod świecących na czerwono, żółto i zielono.

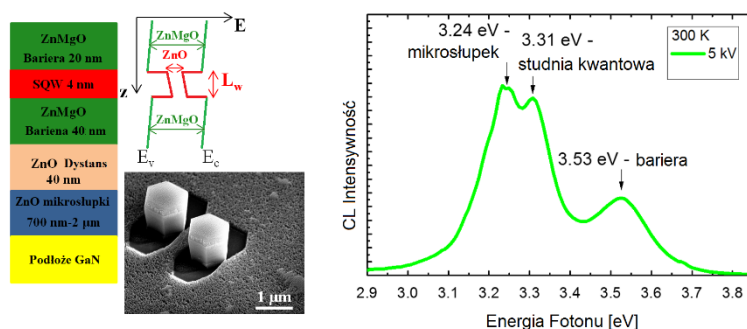
Do uzyskania pełnego spektrum światła białego brakowało tylko diody niebieskiej. Od kilku lat branża oświetleniowa inwestuje w rozwój technologii LED, a sam udział oświetlenia tego typu w segmencie oświetlenia ogólnego rośnie. Przewidywania udziału oświetlenia LED w segmencie oświetlenia ogólnego na rok 2020 to prawie 69%. Dostępne na rynku oświetlenie LED bazuje na GaN, co podkreśla skalę wykorzystania tego półprzewodnika, który nie jest materiałem tanim.

GaN jest materiałem, dla którego dostępność dużych podłożowych kryształów jest mocno ograniczona a same podłoża są bardzo drogie. Innym materiałem o podobnych właściwościach, ale znacznie tańszym jest ZnO. W przypadku ZnO duże objętościowe kryształy wytwarzane metoda hydrotermalną^[3] są łatwo dostępne i stosunkowo tanie.

Podłoże	Orientacja	Wymiary	Cena
Al ₂ O ₃	(0001)	10 x 10 x 0.5 mm	25.95 USD
ZnO	(11-20)	10 x 10 x 0.5 mm	249 USD
GaN	(0001) N-typ	10 x 10 x 0.475 mm	1395 USD

Tabela 1 Zestawienie cen podłoży od MTI Corporation z 2018 roku.

Energia wiązania ekscytynu w GaN wynosi około 25 meV a w przypadku ZnO jest ponad dwukrotnie większa 60 meV i rośnie w strukturach kwantowych. Tak wysoka energia wiązania ekscytynu sprawia, że ekscytyny są stabilne nawet w temperaturze pokojowej. Przykładem mogą być pomiary katodoluminescencji wykonane w temperaturze pokojowej z pojedynczej studni kwantowej ZnO w mikrosłupku ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO. Schemat struktury i profilu energetycznego wraz z widmem CL widoczne są na poniższym rysunku.



Rysunek 1 Schemat struktury i profil energetyczny wraz z widmem katodoluminescencji wykonanym w temperaturze pokojowej z pojedynczej 4 nm studni kwantowej w mikrosłupku ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO.

To wszystko sprawia, że ZnO jest bardzo obiecującym materiałem do badań zarówno nad właściwościami ekscytonowymi jak i aplikacyjnymi pod kątem optoelektroniki. Dostępność stosunkowo tanich podłoży ZnO pozwala na prowadzenie badań rozwijających technologię i poprawę jakości wytwarzanych struktur. Struktury bazujące na tlenku cynku otwierają dostęp do nowych mechanizmów laserowania opartych na emisji ekscytonów. Warto też wspomnieć o możliwości uzyskania kondensatu Bose-Einsteina lub lasera na polarytonach.^[4]

Tlenek cynku był badany już od 1935 roku a jego właściwości do dziś są powszechnie stosowane w przemyśle gumowym, chemicznym czy kosmetycznym. Jednakże dopiero rozwój technologii wzrostu wysokiej jakości monokryształów i epitaksjalnych warstw (MOCVD i MBE) sprawił, że badania tego materiału na nowo stały się atrakcyjne pod kątem zastosowań np. w optoelektronice. Szeroka przerwa energetyczna wynosząca 3.37 eV w 300 °K, duża energia wiązania ekscytonu oraz stosunkowo niska temperatura krystalizacji około 500 °C umożliwiają potencjalne zastosowanie materiałów bazujących na ZnO do produkcji detektorów i emiterów światła niebieskiego i UV. Łatwość trawienia ZnO w większości kwasów i zasad otwiera możliwość tworzenia niskowymiarowych struktur kwantowych jak np. struktury laserowe a dodatkowym aspektem są przewidywane niskie progi uzyskania akcji laserowej przy pobudzeniu optycznym.

Z spośród wielu technik krystalizacji warstw bazujących na ZnO, PA-MBE, czyli epitaksja z wiązek molekularnych z użyciem plazmy tlenowej (z ang. Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy) jest jedną z najbardziej precyzyjnych metod pod względem kontroli parametrów wzrostu takich jak, temperatura podłoża, wzajemne stosunki strumieni pierwiastków będących elementami składowymi warstwy oraz metod monitorowania procesu *in-situ*. Wysoka próżnia w komorze wzrostowej pozwala na zastosowanie takich technik pomiarowych jak dyfrakcji wysoko energetycznych elektronów RHEED, spektroskopii masowej czy reflektometrii laserowej.

Niniejsza rozprawa doktorska opierała się na dwóch filarach: Pierwszy polegał na opracowaniu metod wzrostu trójskładnikowych warstw Zn_{1-x}Mg_xO o dobrze określonej grubości oraz składzie Mg omawianych w rozdziale 3. Filar drugi to aspekty fizyczne takie jak

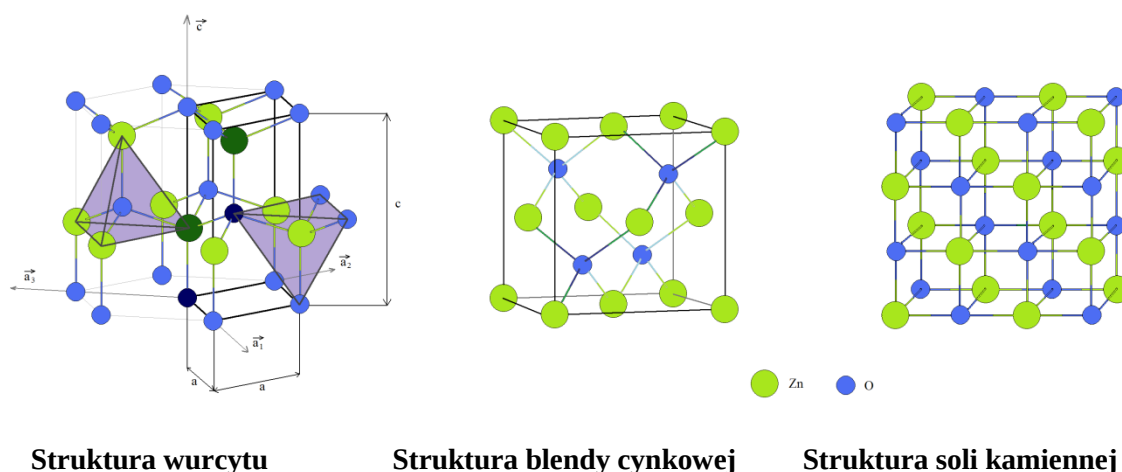
oddziaływanie ekscyton-fonon w studni kwantowej oraz uzyskanie akcji laserowej na pompowanych optycznie strukturach laserowych, co opisano w kolejnych rozdziałach 4 i 5.

Rozdział I

Wybrane właściwości ZnO.

1.1. Struktura krystaliczna i parametry sieci dla ZnO.

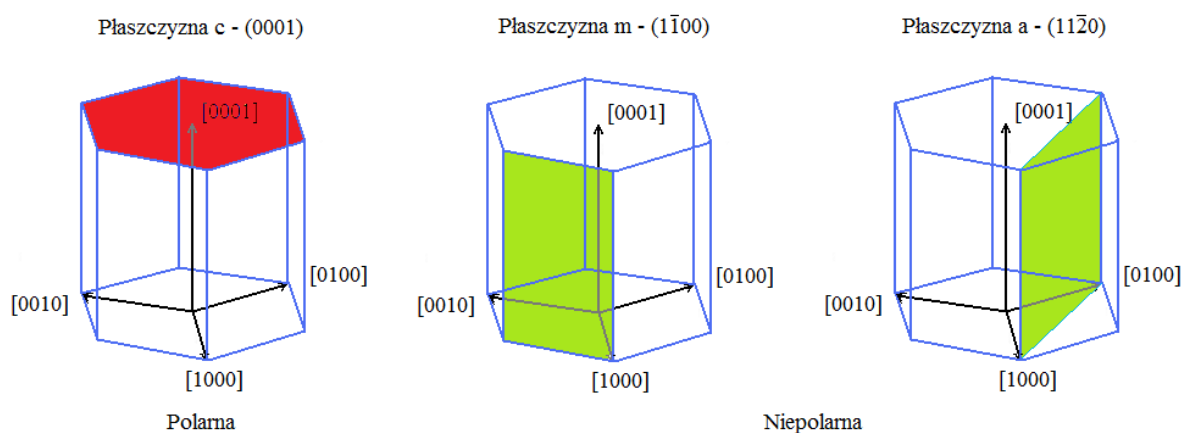
Tlenek cynku składa się z atomów tlenu należących do grupy VI i atomów cynku należących do grupy II układu okresowego pierwiastków. W warunkach naturalnych spotykany, jako minerał (cynkit) posiadający strukturę wurcytową. Wytwarzany syntetycznie tlenek cynku krystalizuje w strukturze wurcytu, ale przy spełnionych określonych warunkach możliwe są też inne struktury krystaliczne np. w wysokich ciśnieniach rzędu 8 - 10 GPa zachodzi przejście fazowe od struktury wurcytu do struktury soli kamiennej.^[5] Stabilną strukturę blendy cynkowej i soli kamiennej, można uzyskać przy wzroście na odpowiednim podłożu takim jak np. MgO czy ZnS.^[6] Próbkę tego typu mają jednak ograniczoną grubość, gdyż po przekroczeniu grubości krytycznej następuje samoistne przejście do struktury wurcytu. Na rysunku R.I.1 przedstawione są schematycznie możliwe struktury krystaliczne dla ZnO.



Rysunek R.I.1 Struktury krystaliczne ZnO przedstawione są za pomocą kresek i kulek. Większe zielone reprezentują cynk (Zn) zaś mniejsze niebieskie tlen (O). ZnO krystalizuje naturalnie w strukturze wurcytu, pod wysokim ciśnieniem około 8 - 10 GPa, przechodzi do struktury soli kamiennej.

Strukturę krystaliczną wurcytu można utworzyć nakładając na siebie dwie podsieci hcp (heksagonalne gęstego upakowania), jedną z kationów cynku a drugą z anionów tlenu. Następnie jedną z tych dwóch podsieci należy przesunąć o długość wiązania kation-anion w kierunku c kryształu ZnO. Komórka elementarna w strukturze wurcytu zawiera 4 atomy o współrzędnych $(0,0,0,0)$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, -1, \frac{1}{2})$, $(0,0,0, \frac{3}{8})$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, -1, \frac{7}{8})$, dwa cynkowe i dwa tlenowe. Atom tlenu jest tetraedrycznie otoczony czterema atomami cynku i podobnie atomy cynku są otoczone czterema atomami tlenu, takie tetragonalne ustawienie jest typowe dla hybrydyzacji

orbitali sp^3 . ZnO jak większość materiałów z grupy II-VI posiada w dużej mierze wiązania jonowe (Zn^{2+} , O^{2-}) o odpowiednich promieniach jonowych 0.074 nm oraz 0.140 nm.^[7] Kation cynku posiada 4 najbliższych sąsiadów będących anionami tlenu i 12 dalszych sąsiadów będących kationami cynku i vice versa. Komórka elementarna należy do przestrzennej grupy symetrii C_{6v}^4 w notacji *de Schönflies* lub $P6_3mc$ w notacji standardowej. Oznacza to, że komórkę elementarną można obrócić o kąty $\pm 60^\circ$, $\pm 120^\circ$ wokół heksagonalnej osi kryształu c oraz posiada ona 2 zestawy 3 płaszczyzn zwierciadlanej symetrii równoległych do tej osi. Brak płaszczyzny symetrii prostopadłej do osi c powoduje, że możliwe są 2 polarności struktury: tlenowa i cynkowa. Na szczególną uwagę zasługują trzy płaszczyzny: (0001) polarna płaszczyzna c , $(1\bar{1}00)$ niepolarna płaszczyzna m , $(11\bar{2}0)$ niepolarna płaszczyzna a .



Rysunek R.I.2 Płaszczyzny naniesione na schemat wurcytowego ZnO. Na czerwono zaznaczono płaszczyznę polarną c – (0001). Kolorem zielonym zaznaczono płaszczyzny niepolarne m – ($1\bar{1}00$) i a – ($11\bar{2}0$).

Płaszczyzna c jest powszechnie stosowana do wzrostów, jako powierzchnia polarna. Na międzywierzchniach związanych z tym kierunkiem wzrostu będą pojawiać się ładunki elektryczne wynikające z efektów polaryzacji spontanicznej i piezoelektrycznej. Pozostałe dwie płaszczyzny a i m są prostopadłe względem siebie i płaszczyzny c . W tych płaszczyznach efekty polaryzacji są skierowane w płaszczyźnie warstw i nie powodują przestrzennej separacji ładunku elektrycznego w studniach kwantowych, kierunki te nazywa się niepolarnymi.

Dla każdej struktury krystalograficznej bardzo ważnymi parametrami materiałowymi są parametry sieci. W wurcytowym ZnO mamy dwa parametry a i c zaznaczone na rysunku R.I.1. Dla idealnego wurcytu stosunek c do a wynosi:

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633 \quad (W.I.1)$$

W przypadku realnych kryształów ZnO istnieje niewielka rozbieżność w tym stosunku.

Jeśli zdefiniujemy parametr, u jako długość wiązania anion-kation równoległego do osi c w komórce elementarnej to wraz ze spadkiem stosunku $\frac{c}{a}$ parametr u wzrasta. Dla idealnej

struktury wurcytu parametr u może być wyrażony po przez parametry sieci a i c za pomocą poniższego równania:^[8]

$$u = \left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (\text{W.I.2})$$

Wybrane wartości parametrów sieci dla wurcytowego ZnO zostały zebrane w tabeli T.I.1.

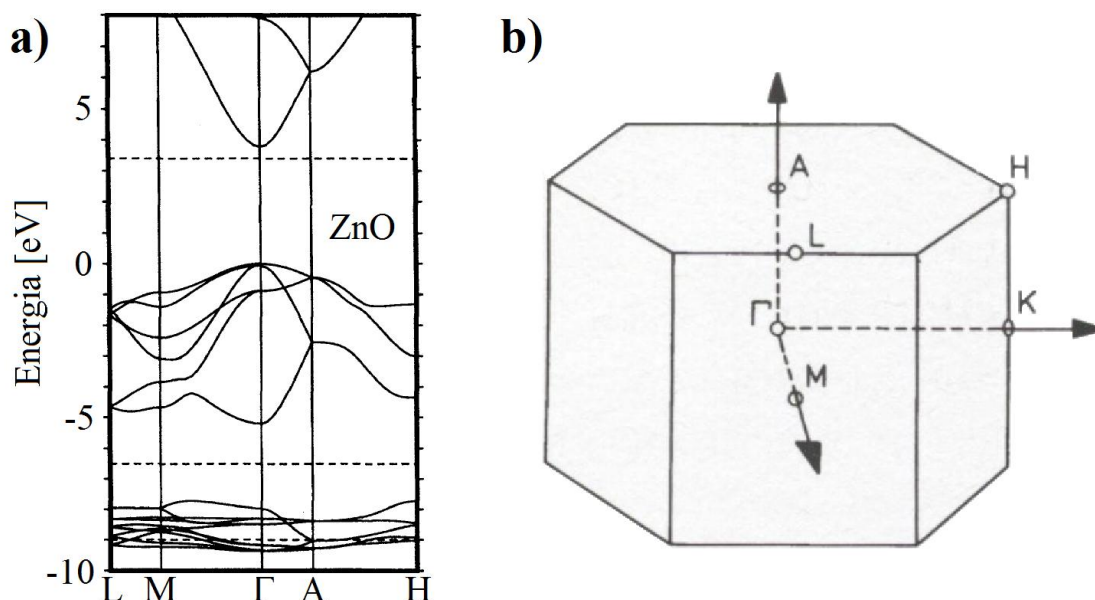
Parametr sieci a [Å]	Parametr sieci c [Å]	c/a	u	Referencje
3.2496	5.2042	1.6018		[9] Karzel H. at al., <i>Phys. Rev. B</i> 53 , 11 425 (1996).
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817	[10] Kisi E and Elcombe M. M., <i>Cryst. Struct. Commun. C</i> 45 , 1867 (1989).
3.2427	5.1948	1.6019	0.3786	[11] Sabine T. M. and Hogg S., <i>Acta Cryst. B</i> 25 , 2254 (1969).
3.2495	5.2069	1.6023		[7] Reeber R. R., <i>J. Appl. Phys.</i> 41 , 5063 (1970).
3.2500	5.2047	1.6014		[12] Albertsson J. at al., <i>Acta Cryst. B</i> 45 , 34 (1989).
3.2499	5.2065	1.6020	0.3819	[13] Abrahams S. C. and Bernstein J. L., <i>Acta Cryst. B</i> 25 , 1233 (1969).

Tabela T.I.1 Mierzone i obliczone wartości parametrów sieci a i c , oraz stosunek c/a wraz z parametrem u dla wurcytowego ZnO.

Trójskładnikowe materiały bazujące na wurcytowym ZnO o niższej lub wyższej wartości przerwy energetycznej jak np. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ i $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ są niezbędne do tworzenia studni kwantowych czy bardziej złożonych układów jak np. struktury laserowe. Wprowadzenie Mg czy Cd do kryształu ZnO wpływa nie tylko na wartość przerwy energetycznej, ale i na parametry sieci krystalicznej, które ulegają zmianie wraz ze zwiększaniem składu danego pierwiastka. W przypadku $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ parametr sieci c maleje a parametr sieci a nieznacznie rośnie wraz ze wzrostem składu Mg.^[14] Dużym ograniczeniem w projektowaniu struktur kwantowych jest występowanie przejścia fazowego powyżej określonych składów dodatkowego pierwiastka. Dla Mg jest to około 30 - 40 % natomiast dla Cd około 70 %.^[15] Przejście fazowe jest efektem niestabilności tlenku magnezu i tlenku kadmu w strukturze wurcytu. Tlenki kadmu i magnezu krystalizują w strukturze soli kamiennej.

1.2. Struktura pasmowa w ZnO.

Możliwość zastosowania danego półprzewodnika w konkretnym urządzeniu jest w dużym stopniu uzależniona od jego elektronowej struktury pasmowej. Do zastosowań optoelektronicznych preferowana jest prosta przerwa energetyczna. Przykładowo dla detektorów i emiterów promieniowania niebieskiego i UV poszukiwany jest półprzewodnik o szerokiej i prostej przerwie energetycznej jak np. GaN czy ZnO. Tlenek cynku jest oceniany, jako dobry kandydat do tego typu zastosowań ze względu na prostą przerwę energetyczną wynoszącą około 3.4 eV. Ten fakt skłonił wiele grup badawczych do przeprowadzenia obliczeń struktury pasmowej tego półprzewodnika.^{[16], [17], [18], [19]} Wyniki uzyskane przez jedną z grup używającą metody: LDA-SIC-PP (z ang. Local Density Approximation Self-Interaction-Corrected Pseudopotentials) zostały przedstawione poniżej.



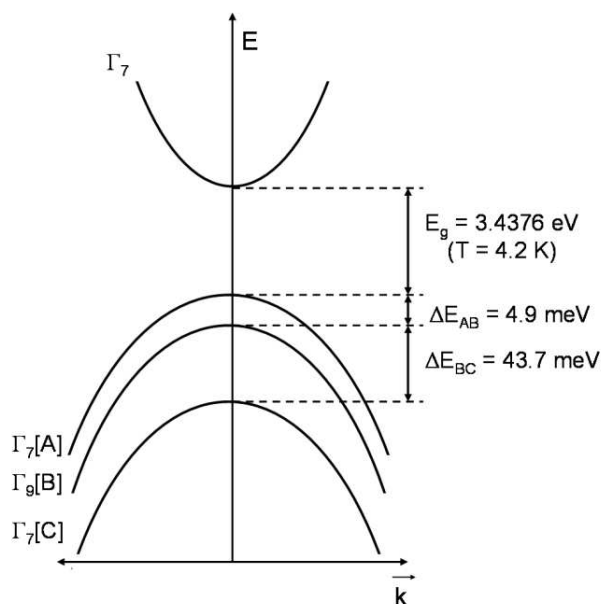
Rysunek R.1.3 a) Struktura pasmowa dla wurcytowego ZnO obliczona przy użyciu metody LDA SIC-PP (z ang. Local Density Approximation Self-Interaction-Corrected Pseudopotentials).^[16]

b) Strefa Brillouina sieci heksagonalnej z punktami wysokiej symetrii oznaczonymi literami:

$$\Gamma, A, M, L, H, K.^{[20]}$$

Struktura pasmowa została wyrysowana wzdłuż linii wysokiej symetrii w heksagonalnej strefie Brillouina. Obliczenia potwierdzają prostą przerwę energetyczną w ZnO, ponieważ maksimum pasma walencyjnego i minimum pasma przewodnictwa występują w punkcie Γ , gdzie wektor falowy $k = 0$. Podpasma walencyjne zaznaczone przy energii -9 eV odpowiadają stanom 3d cynku a kolejna sekwencja 6 podpasz pojawiających się w zakresie od -5 eV do 0 eV przypisywana jest stanom 2p tlenu. Pierwsze dwa podpasma przewodnictwa odpowiadają pustym stanom 3s cynku i są silnie zlokalizowane. W wyniku oddziaływania z polem krystalicznym i sprzężeniem spin-orbita wierzchołek pasma walencyjnego ulega rozszczepieniu na trzy podpasma: A, B, C.

Symetrie kolejnych podpasem pozostawały przez wiele lat tematem dyskusji, ale wyniki eksperymentów magnetooptycznych na trionach jednoznacznie określiły symetrię podpasem, jako: $\Gamma_7, \Gamma_9, \Gamma_7$.^[21] Schematyczne przedstawienie rozszczepienia pasma walencyjnego wraz z eksperymentalnymi wartościami i symetrią widoczne są na poniższym rysunku. Podobne eksperymenty zostały wykonane w naszej grupie przy współpracy z Uniwersytetem Warszawskim i dały podobny wynik.



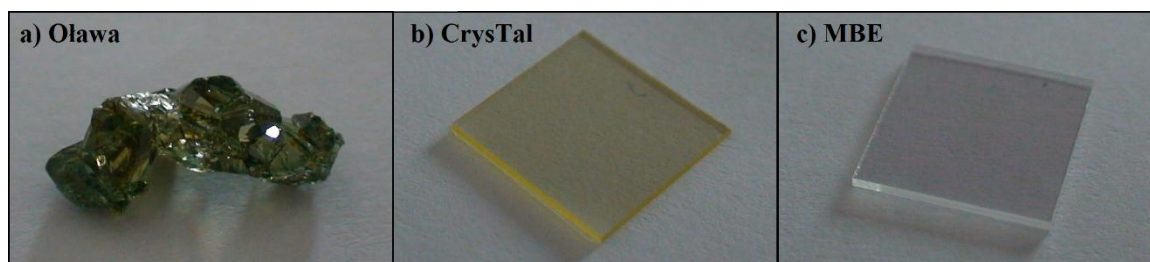
Rysunek R.I.4 Schemat pasmowej struktury i symetrie heksagonalnej fazy ZnO. Przedstawione zostało rozszczepienie pasma walencyjnego na trzy podpasma A, B, C, wraz z eksperymentalnymi wartościami dla temperatury 4.2 °K.^[22]

1.3. Luminescencja w ZnO.

Luminescencja jest zjawiskiem emisji promieniowania elektromagnetycznego mającego inną przyczynę niż temperatura emitującego materiału. Jest to proces odwrotny do absorpcji, ponieważ emisja promieniowania jest formą oddawania energii. Aby zaobserwować zjawisko luminescencji najpierw materiał należy pobudzić tzn. dostarczyć mu energię, która w dalszej kolejności zostanie wyemitowana. Podstawowy podział zjawiska luminescencji następuje ze względu na metodę pobudzenia materiału:

- Fotoluminescencja - luminescencja pobudzona oświetleniem
- Elektronoluminescencja - luminescencja pobudzona wiązką elektronów
- Elektroluminescencja - luminescencja wywołana przepływem prądu
- Chemiluminescencja – luminescencja wywołana reakcją chemiczną
- Sonoluminescencja – luminescencja pobudzona ultradźwiękami
- Rentgenoluminescencja, Radioluminescencja, etc.

W tym podrozdziale opisana jest luminescencja kryształów objętościowych lub warstw ZnO uzyskana na drodze pobudzenia optycznego, czyli fotoluminescencja. Do pomiarów fotoluminescencji użyto kryształów ZnO widocznych na rysunku R.I.5abc.



Rysunek R.I.5 Fotografie mierzonych kryształów i warstw ZnO:

a) Cynkit z Olawy powstał w wyniku wady układu do produkcji tzw. bieli cynkowej.

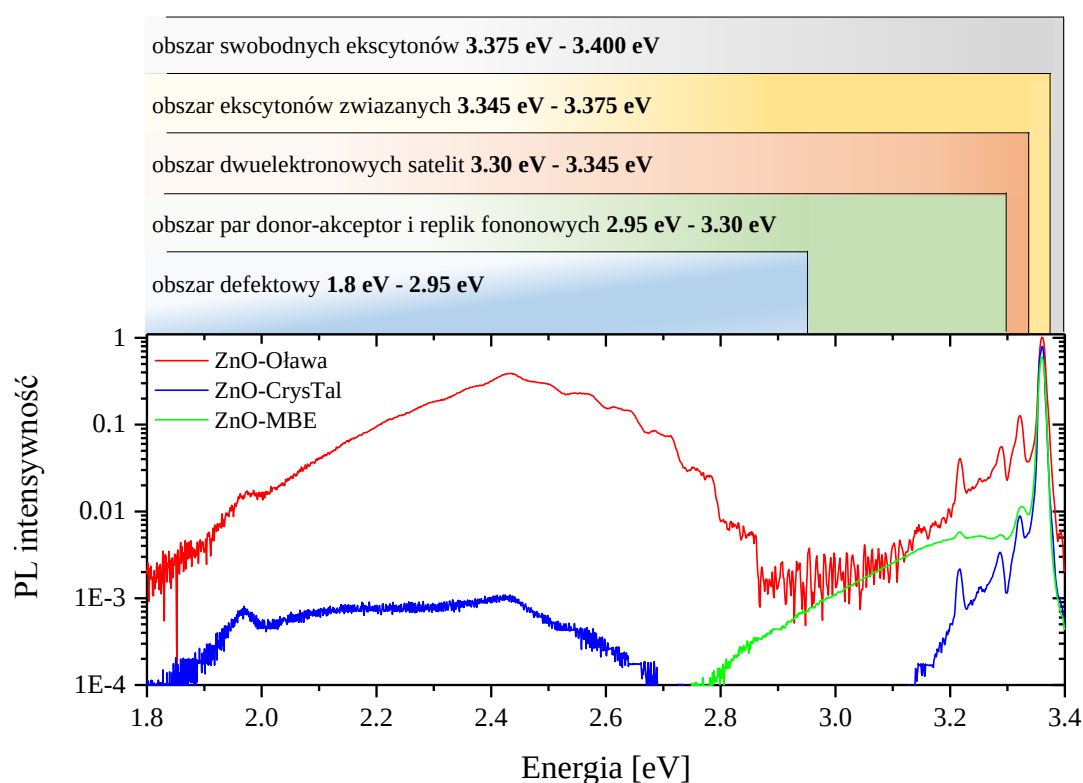
b) Podłoże ZnO firmy CrysTal uzyskane metoda hydrotermalna.

c) Warstwa ZnO na podłożu szafirowym-a, osadzana metodą PA-MBE w IF PAN.

W zależności od metody wytworzenia danego kryształu, widma fotoluminescencji mogą być trochę inne, co przedstawiono na rysunku poniżej. Obecność defektów struktury krystalicznej czy nieintencjonalnych zanieczyszczeń wpływa na pojawianie się linii emisyjnych w widmie fotoluminescencji. Poszczególne piki nie będą tutaj opisywane, ponieważ zostało to już szczegółowo wyjaśnione w wielu pracach np. Ü. Özgür, et al.^[8]

Widmo fotoluminescencji dla ZnO można podzielić na kilka obszarów, w których pojawiają się linie emisyjne od pewnych charakterystycznych przejść. Najszerszy obszar emisji defektowej przypada na zakres energetyczny od 1.8 eV do około 2.95 eV. Emisja z tego obszaru jest bardzo silna dla kryształów ZnO o dużym zdefektowaniu np. pochodzenia naturalnego lub powstałego

nieintencjonalnie. W przypadku ZnO wytwarzanego syntetycznie np. metodą hydrotermalną emisja z obszaru defektowego jest widoczna, ale znacznie słabsza w porównaniu z emisją z pozostałych obszarów. Dla epitaksjalnych warstw ZnO ten obszar nie wykazuje luminescencji. Najbardziej bogate widmo zaznaczone kolorem czerwonym na rysunku R.I.6 pochodzi z objętościowego ZnO z Oławy. Jest to kryształ powstały w rezultacie pewnych wad technicznych pieca służącego do otrzymywania tzw. bieli cynkowej, czyli mikrokrystalicznego tlenku cynku. Trzeba w tym miejscu nadmienić, iż naturalne ZnO zwane cynkitem spotyka się w postaci większych kryształów rzadko. Kryształy cynkitu powstały w rezultacie wady technicznej pieca służącego do generowania par cynku. Powstający ze spalania gazu ziemnego dwutlenek węgla, poprzez szczeliny w wadliwej instalacji pieca, wchodził w kontakt z parami cynku powodując utlenienie cynku do cynkitu, który w postaci małych kryształów osadzał się na ścianach komory. W rezultacie tej reakcji powstawał również tlenek węgla. Pod wpływem tlenku węgla i z udziałem par cynku pierwotne kryształy cynkitu ulegały dalej tzw. chemicznie indukowanej sublimacji przekształcając się w większe kryształy wtórne. Długotrwały, nieprzerwany proces produkcji bieli cynkowej (3-6 miesięcy) sprzyjał nagromadzeniu się setek kilogramów kryształów o zróżnicowanych rozmiarach, kształcie i barwie. Widmo niebieskie pochodzi z podłoża ZnO firmy CrysTal, zostało ono wytworzone metoda hydrotermalną a następnie zostało odpowiednio pocięte i wypolerowane (rysunek R.I.5.b).



Rysunek R.I.6 Widmo fotoluminescencji zebrane w 10 °K z ZnO pochodzącego z 3 źródeł.

Zielona krzywa na rysunku R.I.6 to epitaksjalna warstwa ZnO o grubości około 500 nm wykonana w IF PAN na podłożu szafirowym- α w technologii epitaksji z wiązek molekularnych MBE (rysunek R.I.5c).

Właściwości fotoluminescencyjne ZnO są bezpośrednią konsekwencją przejścia elektronu z wyższego stanu energetycznego do niższego. Wzbudzone elektrony w paśmie przewodnictwa i dziury w paśmie walencyjnym szybko powracają do stanu równowagi emitując kwant promieniowania elektromagnetycznego. W widmach fotoluminescencji z ZnO najmocniejsza emisja pochodzi z obszaru ekscytonowego od 3.345 eV do 3.4 eV. Ekscyton to związany stan elektronu i dziury, które przyciągane są do siebie poprzez wzajemne, elektrostatyczne oddziaływanie Coulombowskie. Jest to elektrycznie neutralna kwazicząsteczka występująca w izolatorach, półprzewodnikach oraz niektórych płynach. Promień ekscytanu w ZnO jest większy od rozmiarów komórki elementarnej i wynosi około 2 nm, co klasyfikuje ekscytony w ZnO, jako ekscytony Wanniera-Motta. Energia wiązania ekscytanu w objętościowym kryształku wynosi około 60 meV. Ideę ekscytonów wprowadził, jako pierwszy Yakov Frenkel w 1931r., kiedy opisywał wzbudzone atomy w sieciach izolatorów. Sugerował, że ten wzbudzony stan może się poruszać w sieci w sposób podobny do cząsteczki, ale bez przenoszenia ładunku. W wurcytowym ZnO można zaobserwować 3 ekscytony swobodne ze względu na rozszczepienie pasma walencyjnego na 3 podpasma: A- ciężkich dziur (Γ_7), B- lekkich dziur (Γ_9), C- rozszczepione przez pole krystaliczne (Γ_7). Rozpatrując realne kryształy należy liczyć się też z obecnością domieszek i defektów, które w obszarze przerwy energetycznej wprowadzają dodatkowo dyskretne elektronowe stany, tym samym zmieniając właściwości optyczne materiału. Zatem musimy rozpatrywać ekscytony w dwóch kategoriach, ekscytonów swobodnych i związanych na defektach i domieszkach. Teoretycznie ekscytony mogą być spulapkowane na naturalnych bądź zjonizowanych donorach i akceptorach. Te dwie klasy związanych ekscytonów są z całą pewnością najbardziej widoczne dla materiałów z prostą przerwą energetyczną, do których zaliczamy ZnO. Występowanie przejść związanych z obecnością akceptorów jest możliwe wyłącznie w ZnO domieszkowanym akceptorami. Linie widmowe wynikające z rekombinacji związanych ekscytonów są zazwyczaj ostre i posiadają charakterystyczne energie dla każdego defektu. W niskotemperaturowych widmach fotoluminescencji (PL) z ZnO obserwuje się wiele ostrych linii widmowych w zakresie od 3.345 eV do 3.375 eV pochodzących z ekscytonów związanych na donorach i akceptorach. Ekscytony związane na neutralnych donorach oznaczane są, jako (D^0X) a na zjonizowanych, jako (D^+X). W przypadku Akceptorów oznaczenia są analogiczne (A^0X) dla neutralnych oraz (A^+X) dla zjonizowanych.

Z ekscytonami związanymi na neutralnych donorach czy akceptorach wiążą się też inne charakterystyczne przejścia w rejonie widmowym od 3.30 eV do 3.345 eV. Przyczyną tych przejść jest TES (z ang. Two-Electron Satellites). Jest to promieniste przejście z neutralnego donoru lub

akceptora pozostawionego w stanie wzbudzonym, na którym był związany ekscyton. Różnica energetyczna pomiędzy linią TES i linią z neutralnego donoru lub akceptora, na którym był związany ekscyton jest równa różnicy pomiędzy stanem podstawowym a pierwszym stanem wzbudzonym tego donoru lub akceptora.

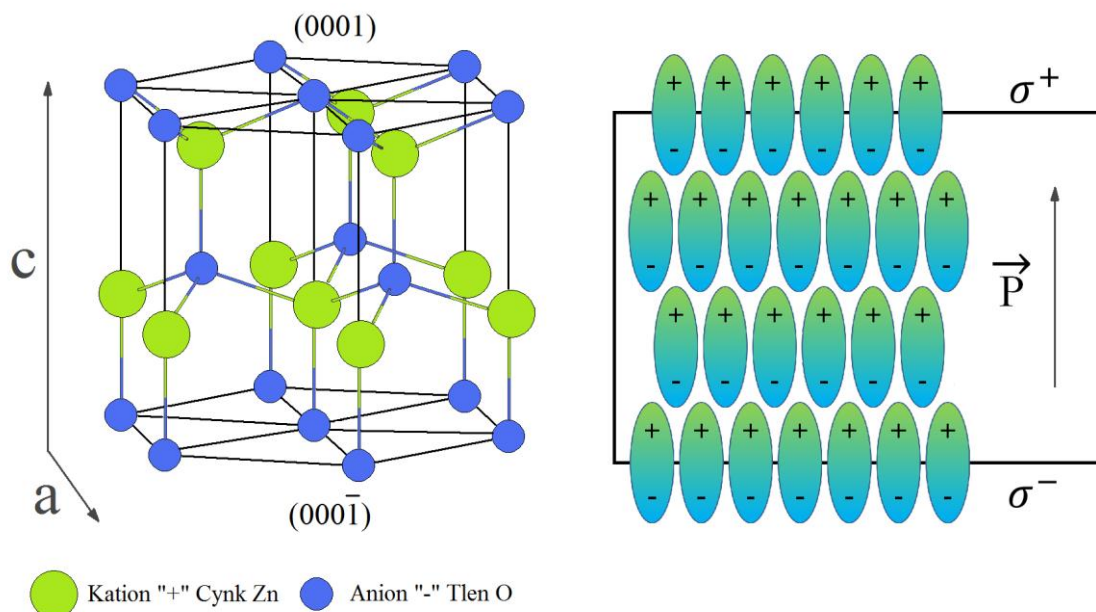
Zazwyczaj obserwowane TES-y pochodzą z ekscytonów „A” związanych na neutralnych donorach, oczywiście, jeżeli ich końcowy stan jest stanem podstawowym. Poruszając się w przybliżeniu masy efektywnej można określić energię wiązania donoru, jako 3/4 różnicy energetycznej pomiędzy stanem podstawowym ekscytynu związanego na neutralnym donorze lub akceptorze a jego TES-em, co pozwala skatalogować różne domieszki obecne w materiale.^{[23], [24]}

Zakres widmowy zawierający przejścia dla par donorowo-akceptorowych (DAP) i replik fononowych (LO) od głównych przejść przypada na obszar od 2.95 eV do 3.30 eV. Powstanie pary donor – akceptor wynika z faktu, że w stanie termicznej równowagi niektóre elektrony mogą zostać przechwycone przez obecne neutralne akceptory. Generuje to tym samym zjonizowany donor (D^+) i akceptor (A^-) pomiędzy którymi istnieje oddziaływanie kulombowskie. Pomiary fotoluminescencji generują wzbudzone elektrony i dziury, które jeśli zostaną wylapane przez zjonizowane donory (D^+) i akceptory (A^-) tworząc neutralne donory i akceptory.

Pary donor-akceptor (DAP) powracając do stanu równowagi gdzie, donor i akceptor są zjonizowane, emitują foton pochodzący z rekombinacji elektronu z neutralnego donoru z dziurą z neutralnego akceptora.

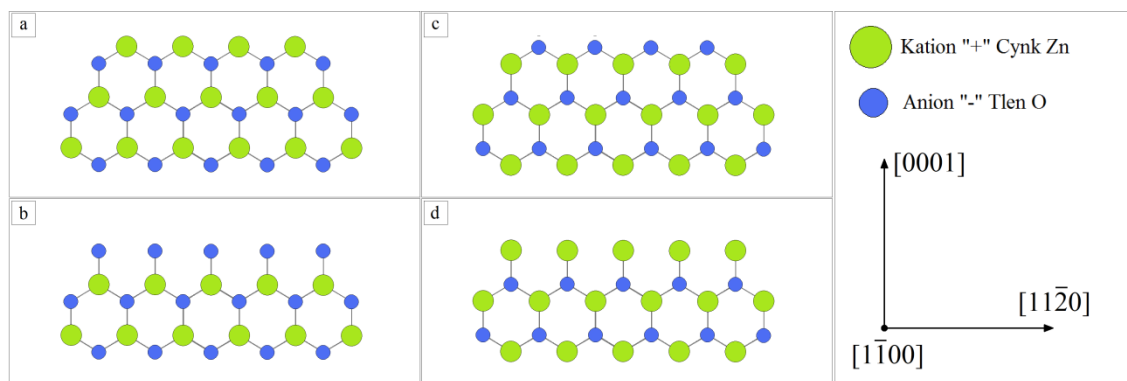
1.4. Polarność w ZnO.

Tlenek cynku posiada wbudowane pole elektryczne wzdłuż kierunku c . Źródłem tego pola jest polaryzacja spontaniczna będąca konsekwencją silnej jonowości wiązań i braku symetrii inwersji wzdłuż kierunku $[0001]$. ZnO jest kryształem złożonym z dwóch rodzajów atomów: kationów cynkowych i anionów tlenowych. Rozkład gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu wzdłuż wiązania kation-anion w kierunku anionu tlenu tworzy dipole elektryczne zaznaczone na poniższym rysunku.



Rysunek R.I.7 Heksagonalna komórka elementarna struktury wurcytowego ZnO. Niebieskim kolorem oznaczono aniony "-" tlenu. Zielony kolor odpowiada kationom "+" cynku.

Suma uporządkowanych dipoli elektrycznych na jednostkę objętości jest miarą polaryzacji, która może być kationowa ($000\bar{1}$) lub anionowa (0001) w zależności od kierunku wiązań kation-anion. Objętościowy kryształ jest obojętny elektrycznie, ponieważ dipole elektryczne nawzajem się kompensują. Jednakże na powierzchniach polarnych kryształu pojawiają się nieskompensowane ładunki o przeciwnych znakach od ostatnich dipolowych płaszczyzn. Górna powierzchnia (0001) na rysunku R.I.7 określana jest, jako polarność tlenowa (anionowa) zaś dolna powierzchnia, ($000\bar{1}$) jako polarność cynkowa (kationowa). W konsekwencji, czego mamy 4 różne sytuacje zaprezentowane na rysunku R.I.8.



Rysunek R.I.8 Cztery rodzaje powierzchni wurcytowego ZnO.^[25]

- a) Polarność (kationowa) cynkowa o powierzchni (kationowej) cynkowej.
- b) Polarność (kationowa) cynkowa o powierzchni (anionowej) tlenowej.
- c) Polarność (anionowa) tlenowa o powierzchni (anionowej) tlenowej.
- d) Polarność (anionowa) tlenowa o powierzchni (kationowej) cynkowej.

ZnO w strukturze wurcytu, jako materiał polarny posiada spontaniczną polaryzację nawet bez naprężeń, co wynika z charakterystycznego ułożenia atomów. Wprowadzając naprężenie np. przez wzrost na sieciowo niedopasowanym podłożu zostaje wygenerowane pole piezoelektryczne w strukturze wurcytowej i całkowita polaryzacja jest sumą polaryzacji spontanicznej i piezoelektrycznej.^{[26], [27]} Dla procesów omawianych w tej rozprawie doktorskiej pomiary polarności nie były wykonywane, ale wszystkie struktury i warstwy były wzrastane na tlenowej stronie podłoża, szafiru-*a* i ZnO-*c*.

1.5. Polaryzacja spontaniczna i piezoelektryczna oraz wbudowane pole elektryczne.

Z punktu widzenia struktury krystalicznej wurcytowe ZnO można opisać, jako szereg naprzemiennie ułożonych płaszczyzn wzdłuż osi c [0001]: tlenowych O^{2-} i cynkowych Zn^{2+} .

Pole spontanicznej polaryzacji (P_{SP}) leży w kierunku [0001], zatem jony o przeciwnych znakach tworzą dodatnio naładowaną powierzchnię (0001) i ujemnie naładowaną powierzchnię (000 $\bar{1}$). Nawet bez czynników zewnętrznych takich jak pole elektryczne czy naprężenie sieciowe, pole spontanicznej polaryzacji wytwarza nie zerowy moment dipolowy. W strukturze wurcytu pojawiają się więc efekty polaryzacyjne i określają polaryzację spontaniczną P_{SP} , która dla ZnO szacowana jest na -0.057 Cm^{-2} natomiast dla teoretycznie założonego $Zn_{0.5}Mg_{0.5}O$ na -0.089 Cm^{-2} i w ogólności jest większa od polaryzacji piezoelektrycznej związanej z naprężeniem kryształu P_{PE} .

Do oszacowania polaryzacji spontanicznej dla $Zn_{1-x}Mg_xO$ można skorzystać z poniższego wzoru, gdzie x jest składem magnezu:^[28]

$$P_{SP(Zn_{1-x}Mg_xO)} = - (0.057 + 0.066x) \text{ Cm}^{-2} \quad (\text{W.I.3})$$

Dla kryształów objętościowych jednorodna polaryzacja spontaniczna jest zwykle skompensowana przez ładunki powierzchniowe. W przypadku struktur kwantowych na międzywierzchniach kolejnych warstw gromadzi się ładunek elektryczny będący jednym ze źródeł wbudowanych pól elektrycznych w heterostrukturach wurcytowych. Niedopasowanie sieciowe pomiędzy kolejnymi warstwami struktur kwantowych jest źródłem naprężeń rozciągających lub ściskających i wywołuje efekty polaryzacji piezoelektrycznej, P_{PE} . Pole piezoelektrycznej polaryzacji (P_{PE}) może być opisane przez współczynniki piezoelektryczne e_{ij} i tensor deformacji ε_j zależnością:

$$P_{PE} = e_{ij}\varepsilon_j = d_{ij}C_{jk}\varepsilon_k \quad j, k = xx, yy, zz, yz, zx, xy \quad (\text{W.I.4})$$

Gdzie: d_{ij} - jest modułem piezoelektrycznym związanym z polaryzacją.

$\sigma_j = C_{jk}\varepsilon_k$ - tensor naprężenia. C_{jk} - tensor elastyczności.

W strukturze wurcytovej tensor piezoelektryczny składa się z trzech niezależnych składników e_{31} , e_{33} , e_{15} . Dwa z tych składników związane są z polaryzacją wywołaną wzdłuż osi c w zerowym polu elektrycznym po przez jednolite naprężenie (e_{33}) bądź w płaszczyźnie wzrostu (e_{31}). Trzeci składnik piezoelektrycznego tensora wynika z naprężenia ścinania (e_{15}) zwykle jest zaniedbywany dla uproszczenia. W tabeli T.I.2 zamieszczono wartości liczbowe dla współczynników piezoelektrycznych uzyskanych na drodze eksperymentu i obliczeń teoretycznych.

Współczynniki piezoelektryczne dla wurcytowego ZnO							
Źródło	a	b	c	d	e	f	g
$e_{31} \text{ (Cm}^{-2}\text{)}$	-0,51	-0.62	-0.51	-0.39	-0.53	-0.55	-0.66
$e_{33} \text{ (Cm}^{-2}\text{)}$	1,21	0.96	1.22	0.92	1.19	1.19	1.30
$e_{15} \text{ (Cm}^{-2}\text{)}$	---	-0.37	-0.45	---	---	-0.46	---

Tabela T.I.2 Zestawienie wartości liczbowych dla współczynników piezoelektrycznych w strukturze wurcytowego ZnO uzyskanych na drodze eksperymentu i obliczeń teoretycznych.

- a) Obliczenia metodą fazy Berri 'ego dla polaryzacji w materiale.^[26]
- b) Metoda Rezonansu-Antyrezonansu z pojedynczego kryształu ZnO.^[29]
- c) Badania Akustyczne z cienkiej warstwy ZnO osadzonej przez rozpylanie magnetronowe na podłożu szafirowym.^[30]
- d) Obliczenia przy użyciu metody *ab initio*.^[31]
- e) Obliczenia kwantowo-mechaniczne.^[32]
- f) Obliczenia teoretyczne przy użyciu okresowej kombinacji linowej orbitali atomowych (ang. LCAO) bazującej głównie na hamiltonianie Hartree-Focka z rozkładem Gaussa dla elektronów.^[33]
- g) Obliczenia z użyciem pseudopotencjałów.^[34]

Dodatni znak tensora piezoelektrycznego jest przyjmowany dla kierunku wzdłuż osi c od kationu (cynku) do anionu (tlenu).^[31] Tensor piezoelektryczny można przedstawić, jako:

$$e_{ij} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (\text{W.I.5})$$

Pole piezoelektryczne jest związane relacją:

$$P_{PE} = e_{33}\varepsilon_z + e_{31}(\varepsilon_x + \varepsilon_y) \quad (\text{W.I.6})$$

Gdzie: $\varepsilon_z = (c - c_0)/c_0$ jest deformacją wzdłuż osi c. $\varepsilon_x = \varepsilon_y = (a - a_0)/a_0$ jest deformacją w płaszczyźnie. e_{33}, e_{31} to współczynniki piezoelektryczne. a, c , to parametry sieci z naprężonej struktury. a_0, c_0 to parametry sieci dla struktury bez naprężeń.

Biorąc pod uwagę również powiązanie parametrów sieci w systemie heksagonalnym dane przez zależność:

$$\frac{c-c_0}{c_0} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \frac{a-a_0}{a_0} \quad (\text{W.I.7})$$

Gdzie: C_{13}, C_{33} są stałymi elastyczności.

Dochodzimy do wyrażenia na pole piezoelektryczne wzdłuż osi c w postaci:

$$P_{PE} = 2 \frac{a-a_0}{a_0} \left(e_{31} - e_{33} \frac{C_{13}}{C_{33}} \right) \quad (\text{W.I.8})$$

W tabeli T.I.3 zebrano wartości liczbowe dla współczynników piezoelektrycznych, stałych elastyczności, parametrów sieci bez naprężeń oraz pola polaryzacji spontanicznej dla ZnO.

Zestawienie wybranych parametrów i stałych fizycznych dla ZnO						
Parametry sieci		Współczynniki piezoelektryczne				
a_0 (nm)	c_0 (nm)	e_{33} (Cm ⁻²)	e_{31} (Cm ⁻²)	e_{15} (Cm ⁻²)		
0.3250 ^[35]	0.5204 ^[35]	0.96 ^[29]	-0.62 ^[29]	-0.37 ^[29]		
Stale elastyczności					Polaryzacja spontaniczna	
C_{11} (Gpa)	C_{12} (Gpa)	C_{13} (Gpa)	C_{33} (Gpa)	C_{44} (Gpa)	P_{SP} (Cm ⁻²)	
209.6 ^[36]	121.1 ^[36]	105.1 ^[36]	210.9 ^[36]	42.5 ^[36]	-0.057 ^[32]	

Tabela T.I.3 Zestawienie wartości liczbowych dla wybranych stałych fizycznych w ZnO.

W ogólności bez zewnętrznego pola elektrycznego, całkowite pole polaryzacji będzie sumą polaryzacji spontanicznej i piezoelektrycznej.

$$P = P_{SP} + P_{PE} \quad (W.I.9)$$

Istnienie pola polaryzacji (P) wzdłuż osi [0001], które jest związane z elektrostatyczną gęstością ładunku w materiale jest źródłem pola elektrycznego wpływającego na dystrybucję nośników. Konsekwencją, czego jest modyfikacja właściwości elektrycznych i optycznych materiału.^[37] Obliczenia wbudowanego pola elektrycznego wykonuje się po przez rozwiązanie równania Poissona i równania Schrödingera w sposób samouzgodniony. Zakłada się szacunkową wartość wbudowanego pola elektrycznego, następnie z równania Poissona otrzymujemy powierzchniową gęstość ładunków na międzywierzchniach, która wprowadza zmiany w wartości wbudowanego pola otrzymanego z równania Schrödingera. Dla nowej wartości wbudowanego pola powtarza się iteracyjnie całą sekwencję aż do momentu, kiedy kolejne iteracje nie wprowadzają znaczących zmian.^[38]

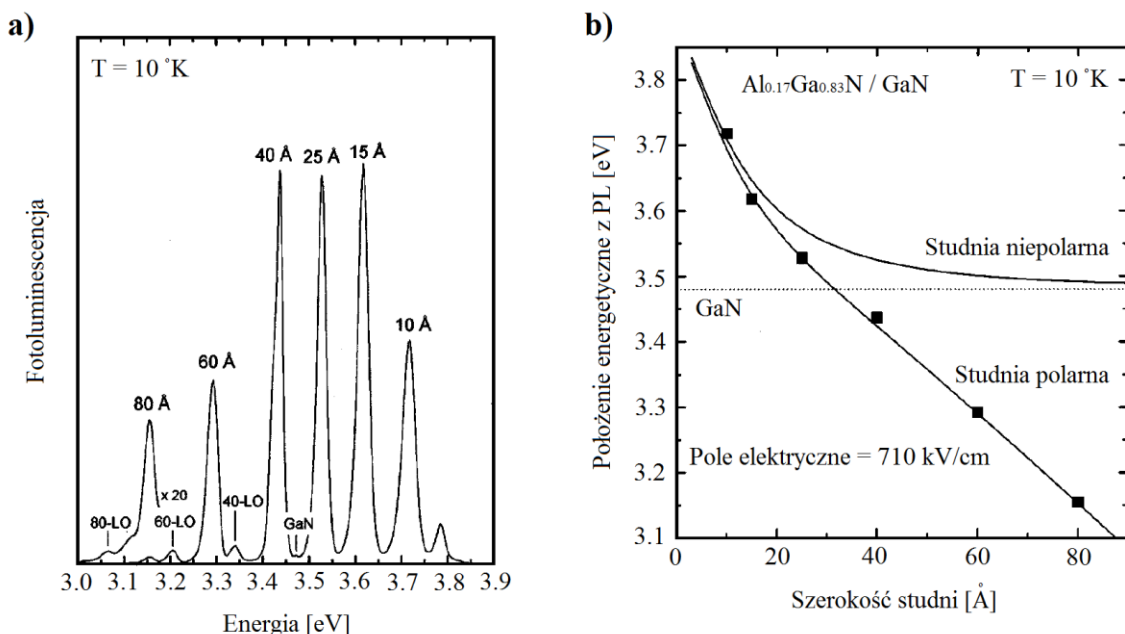
Do zgrubnego oszacowania wbudowanego pola elektrycznego w obszarach polarnej studni kwantowej oraz bariery, które powstało na skutek polaryzacji spontanicznej i piezoelektrycznej można skorzystać ze wzorów:^[39]

$$F_{qw} = \frac{L_b(P_{tot,b} - P_{tot,qw})}{L_{qw}\lambda_b + L_b\lambda_{qw}}, \quad F_b = -\frac{L_{qw}}{L_b} F_{qw} \quad (W.I.10)$$

Gdzie: L_{qw} i L_b oznaczają odpowiednio szerokości studni i bariery. λ_{qw} i λ_b to przenikalność elektryczna dla danych obszarów. F_{qw} jest wbudowanym polem elektrycznym w polarnej studni kwantowej.

Obecność wbudowanego pola elektrycznego w studni kwantowej niesie ze sobą pewne konsekwencje. Pasma energetyczne ulegają wygięciu i tworzy się trójkątna studnia kwantowa

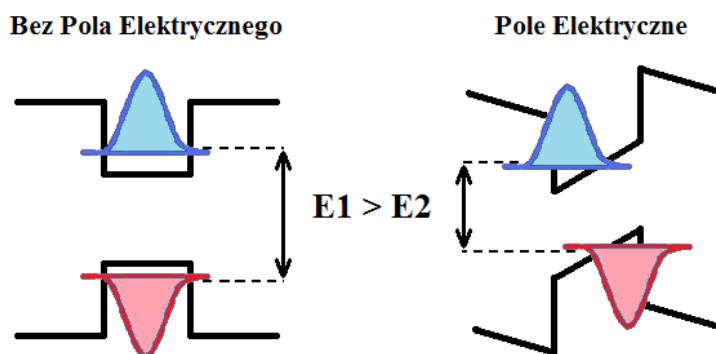
a energia emisji z takiej studni może być mniejsza niż przerwa wzbroniona w objętościowym materiale. Efekt ten był szczegółowo badany w azotkach, poniższy rysunek z pracy: N. Grandjean et al.^[40], przedstawia zależność położenia maksimum emisji ze studni kwantowej w funkcji szerokości studni.



Rysunek R.I.9 a) Widmo fotoluminescencji dla wielostudni polarnych Al_{0.17}Ga_{0.83}N / GaN zebrane w 10 °K.

b) Zależność położenia maksimum emisji ze studni kwantowej w funkcji jej szerokości.^[40]

Powyżej pewnej szerokości studni kwantowej emisja ze studni zachodzi dla wartości energii poniżej wartość przerwy energetycznej w materiale objętościowym. Spowodowane jest to wytworzeniem trójkątnej studni potencjału i przestrzennej separacji nośników, co schematycznie przedstawiono na rysunku R.I.10. Dla ZnO analogiczne eksperymenty również zostały przeprowadzone a graniczną wartością szerokości studni kwantowej, powyżej, której maksimum emisji jest poniżej wartości przerwy energetycznej w objętościowym kryształcie oszacowano na około 4 nm. Zjawisko to nazwane jest kwantowym rozmiarowym efektem Starka (QCSE, ang. Quantum Confined Stark Effect), poniższy rysunek przedstawia schematycznie to zjawisko.^[41]



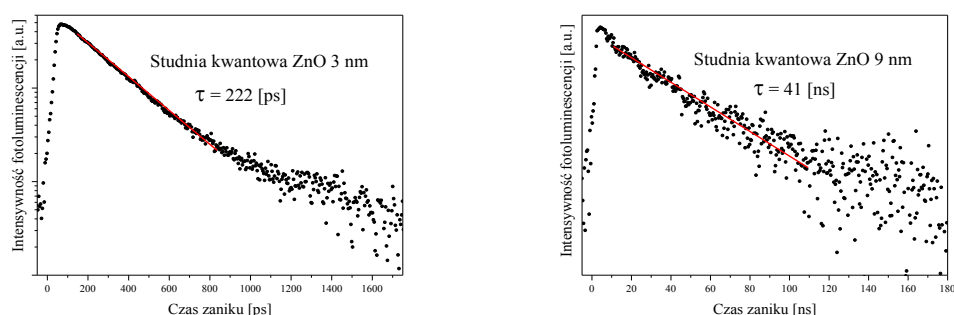
Rysunek R.I.10 Schematyczne profile potencjału dla studni niepolarnej(bez pola elektrycznego) i polarnej (z polem elektrycznym).

W przybliżeniu energię emisji z polarnej studni kwantowej można wyznaczyć z poniższego wzoru:

$$E = E_g(\text{ZnO}) + E_e + E_h - eF_{qw}L_{qw} \quad (\text{W.I.11})$$

Gdzie: $E_g(\text{ZnO})$ jest wartością przerwy energetycznej dla ZnO. E_e , E_h są to różnice energii pomiędzy stanem elektronowym (dziurowym) a minimum (maksimum) pasma przewodnictwa (walencyjnego). $eF_{qw}L_{qw}$ to różnica energii z przekrzywionego pasma w obszarze studni kwantowej o szerokości L_{qw} wynikająca z obecności wbudowanego pola elektrycznego.

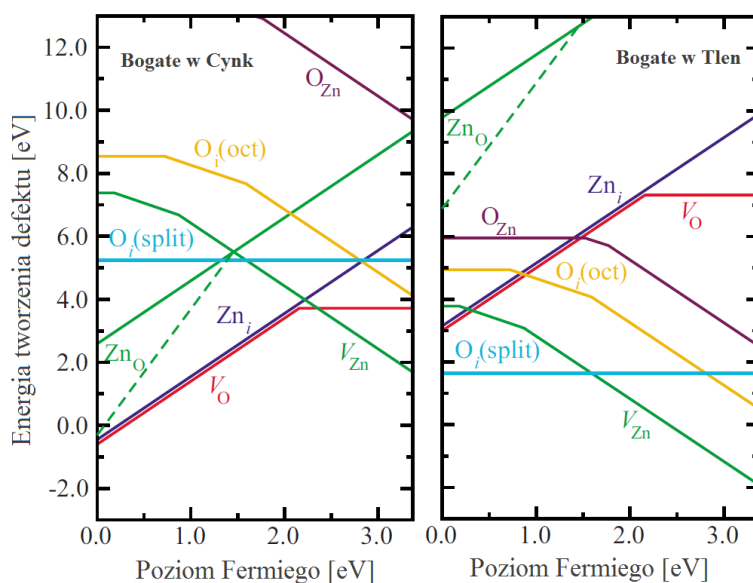
Wbudowane pole elektryczne powoduje przestrzenną separację elektronów i dziur w wyniku, czego zmniejszone jest również przekrywanie się funkcji falowych elektronów i dziur w obszarze aktywnym, co obniża prawdopodobieństwo ich rekombinacji promienistej.^[42] Dowodem tego stwierdzenia mogą być pomiary fotoluminescencji czasowo-rozdzielczej wykazujące zwiększenie czasu życia ekscytynu ze studni szerokiej w porównaniu do czasu życia ekscytynu w studni wąskiej. Ten efekt zmniejsza wydajność urządzeń optoelektronicznych, co jest rezultatem niepożądanym.



Rysunek R.I.11 Intensywność fotoluminescencji w funkcji czasu dla studni kwantowych o szerokościach: 3 i 9 nm wykonanych przez mgr inż. Jacka Sajkowskiego w IF PAN. Pomiary czasowo-rozdzielcze wykonał dr inż. Marcin Syperek z Politechniki Wrocławskiej.

1.6. Domieszkowanie ZnO i elektryczne przewodnictwo.

Elektryczne właściwości tlenku cynku zależą od metody jego krystalizacji. Jakość krystaliczna ma bardzo duży wpływ na koncentrację i proces transportu nośników, przez co modyfikuje własności elektryczne w dość dużym zakresie. Niezależnie od metody wzrostu niedomieszkowane ZnO jest prawie zawsze półprzewodnikiem typu n . Koncentracja nośników dla przewodnictwa elektronowego mieści się w zakresie $10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Osiągnięcie wyższych koncentracji rzędu 10^{20} wymaga już wprowadzenia domieszek donorowych. Najczęściej są to pierwiastki grupy III układu okresowego takie jak: Al (glin), Ga (gal), In (ind), które wbudowują się w miejsce cynku w strukturze wurcytowego ZnO.^[43] Efektywne domieszkowanie zarówno akceptorowe jak i donorowe w przypadku ZnO jest mocno ograniczone przez macierzyste defekty działające jak pułapki, które kompensują daną domieszkę. Wpływ naturalnych defektów w ZnO oraz ich energię tworzenia są opisane np. w pracy: Janotti A. and Van de Walle C. G.^[44] Zależność energii tworzenia defektów od poziomu Fermiego w domieszkowanym ZnO zaczerpnięta z tej pracy przedstawiona jest na rysunku R.I.12.



Rysunek R.I.12 Zależność energii tworzenia naturalnych defektów w ZnO dla warunków wzrostu bogatych w cynk i tlen, jako funkcja poziomu Fermiego w domieszkowanym ZnO.^[44]

Przesunięcie poziomu Fermiego po przez domieszkowanie zmienia energie tworzenia rodzimych defektów, co prowadzi do wzrostu koncentracji defektów oraz kompensacji domieszek.

Dla ZnO mechanizm samokompensacji wprowadza ograniczenia w dwóch aspektach. Mianowicie domieszkowania na typ p oraz uzyskanie zdegenerowanego typu n . Uzyskanie przewodnictwa dziurowego w ZnO jest problemem, który ogranicza pełne wykorzystanie jego potencjału w przyrządach optoelektronicznych. Uzyskiwanie ZnO typu p jest realizowane po przez domieszkowanie elementami z grupy I układu okresowego (Li, Na, K), które powinny podstawiać

się w miejscu cynku lub z grupy V układu okresowego (N, P, As, Sb) zajmujących miejsce tlenu. Domieszkowanie elementami z I grupy wykazuje pozytywny efekt pojawiający się w literaturze^{[45], [46], [47]}, jednakże z drugiej strony znacznie częściej elementy tej grupy wykazują tendencję do wbudowywania się międzywęzłowo, gdzie odgrywają rolę donorów. Dodatkowo ze względu na małe promienie atomowe tych pierwiastków, indukują one naprężenia sieci zmieniające długości wiązań, co prowadzi do tworzenia luk kompensujących domieszkowanie.^[48]

UKŁAD OKRESOWY PIERWIASTKÓW

1	2																	13	14	15	16	17	18
1 H Wodór 1,01																		3 B Bor 10,81	4 C Węgiel 12,01	5 N Azot 14,01	6 O Tlen 16,00	7 F Fluor 19,00	8 Ne Neon 20,18
3 Li Lit 6,94	4 Be Beryl 9,01																	9 Al Alumini 26,98	10 Si Kremn 28,09	11 P Fosfor 30,97	12 S Siarka 32,07	13 Cl Chlor 35,45	14 Ar Argon 39,95
11 Na Sód 22,99	12 Mg Magnez 24,31																	15 Al Alumini 26,98	16 Si Kremn 28,09	17 P Fosfor 30,97	18 S Siarka 32,07	19 Cl Chlor 35,45	20 Ar Argon 39,95
19 K Potas 39,10	20 Ca Wapń 40,08	21 Sc Skand 44,96	22 Ti Tytan 47,88	23 V Wanad 50,94	24 Cr Chrom 52,00	25 Mn Mangan 54,94	26 Fe Żelazo 55,85	27 Co Kobalt 58,93	28 Ni Nikiel 58,69	29 Cu Miedź 63,55	30 Zn Cynk 65,38	31 Ga Gallum 69,72	32 Ge German 72,61	33 As Arsen 74,92	34 Se Selen 78,96	35 Br Brom 79,90	36 Kr Krypton 83,80						
37 Rb Rubid 85,47	38 Sr Stront 87,62	39 Y Cytan 88,91	40 Zr Cyrkon 91,22	41 Nb Niob 92,91	42 Mo Molibden 95,94	43 Tc Technet 97,90	44 Ru Ruten 101,07	45 Rh Rod 102,91	46 Pd Pallad 106,42	47 Ag Srebro 107,87	48 Cd Kadm 112,41	49 In Ind 114,82	50 Sn Cyna 118,71	51 Sb Antymon 121,76	52 Te Tellur 127,60	53 I Jod 126,90	54 Xe Ksenon 131,29						
55 Cs Cez 132,91	56 Ba Baryt 137,33	57 La Lantan 138,91	58 Ce Cer 140,12	59 Pr Praseodym 140,91	60 Nd Neodym 144,24	61 Pm Promet 144,91	62 Sm Samar 150,36	63 Eu Europ 151,96	64 Gd Gadolin 157,25	65 Tb Terb 158,93	66 Dy Dyprym 162,50	67 Ho Holm 164,93	68 Er Erb 167,26	69 Tm Terb 168,93	70 Yb Ytterb 173,04	71 Lu Lutec 174,97	72 Hf Hafn 178,49						
73 Ta Tantal 180,95	74 W Wanad 183,84	75 Re Ren 186,21	76 Os Osm 190,23	77 Ir Iryd 192,22	78 Pt Platyn 195,08	79 Au Złoto 196,97	80 Hg Rtęć 200,59	81 Tl Cynk 204,38	82 Pb Ołów 207,2	83 Bi Bismut 208,98	84 Po Polon 209	85 At Astat 210	86 Rn Radon 222	87 Fr Franc 223	88 Ra Radium 226	89 Ac Aktyn 227	90 Th Tor 232						
91 Pa Protaktyn 231	92 U Uran 238	93 Np Neptun 237	94 Pu Pluton 244	95 Am Americ 243	96 Cm Kurek 247	97 Bk Berkel 247	98 Cf Kaliforn 251	99 Es Einstein 252	100 Fm Ferm 257	101 Md Mendelew 258	102 No Nobel 259	103 Lr Lawrenc 262	104 Rf Rutherford 261	105 Db Dubn 262	106 Sg Seaborg 266	107 Bh Bohr 264	108 Hs Hasek 277						
109 Mt Meitner 288	110 Ds Darmstadt 289	111 Rg Rozenberg 289	112 Cn Copernik 285	113 Nh Nihonim 284	114 Fl Flerow 289	115 Uup Ununpent 289	116 Uuq Ununqu 293	117 Uus Ununsept 294	118 Uuo Ununokt 294														

Domieszki akceptorowe w ZnO

Kation "z" Cynk Zn

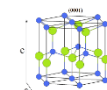
Anion "o" Tlen O

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Wodór 1,01	2 He Hel 4,00	3 Li Lit 6,94	4 Be Beryl 9,01	5 B Bor 10,81	6 C Węgiel 12,01	7 N Azot 14,01	8 O Tlen 16,00	9 F Fluor 19,00	10 Ne Neon 20,18	11 Na Sód 22,99	12 Mg Magnez 24,31	13 Al Alumini 26,98	14 Si Kremn 28,09	15 P Fosfor 30,97	16 S Siarka 32,07	17 Cl Chlor 35,45	18 Ar Argon 39,95
19 K Potas 39,10	20 Ca Wapń 40,08	21 Sc Skand 44,96	22 Ti Tytan 47,88	23 V Wanad 50,94	24 Cr Chrom 52,00	25 Mn Mangan 54,94	26 Fe Żelazo 55,85	27 Co Kobalt 58,93	28 Ni Nikiel 58,69	29 Cu Miedź 63,55	30 Zn Cynk 65,38	31 Ga Gallum 69,72	32 Ge German 72,61	33 As Arsen 74,92	34 Se Selen 78,96	35 Br Brom 79,90	36 Kr Krypton 83,80
37 Rb Rubid 85,47	38 Sr Stront 87,62	39 Y Cytan 88,91	40 Zr Cyrkon 91,22	41 Nb Niob 92,91	42 Mo Molibden 95,94	43 Tc Technet 97,90	44 Ru Ruten 101,07	45 Rh Rod 102,91	46 Pd Pallad 106,42	47 Ag Srebro 107,87	48 Cd Kadm 112,41	49 In Ind 114,82	50 Sn Cyna 118,71	51 Sb Antymon 121,76	52 Te Tellur 127,60	53 I Jod 126,90	54 Xe Ksenon 131,29
55 Cs Cez 132,91	56 Ba Baryt 137,33	57 La Lantan 138,91	58 Ce Cer 140,12	59 Pr Praseodym 140,91	60 Nd Neodym 144,24	61 Pm Promet 144,91	62 Sm Samar 150,36	63 Eu Europ 151,96	64 Gd Gadolin 157,25	65 Tb Terb 158,93	66 Dy Dyprym 162,50	67 Ho Holm 164,93	68 Er Erb 167,26	69 Tm Terb 168,93	70 Yb Ytterb 173,04	71 Lu Lutec 174,97	72 Hf Hafn 178,49
73 Ta Tantal 180,95	74 W Wanad 183,84	75 Re Ren 186,21	76 Os Osm 190,23	77 Ir Iryd 192,22	78 Pt Platyn 195,08	79 Au Złoto 196,97	80 Hg Rtęć 200,59	81 Tl Cynk 204,38	82 Pb Ołów 207,2	83 Bi Bismut 208,98	84 Po Polon 209	85 At Astat 210	86 Rn Radon 222	87 Fr Franc 223	88 Ra Radium 226	89 Ac Aktyn 227	90 Th Tor 232
91 Pa Protaktyn 231	92 U Uran 238	93 Np Neptun 237	94 Pu Pluton 244	95 Am Americ 243	96 Cm Kurek 247	97 Bk Berkel 247	98 Cf Kaliforn 251	99 Es Einstein 252	100 Fm Ferm 257	101 Md Mendelew 258	102 No Nobel 259	103 Lr Lawrenc 262	104 Rf Rutherford 261	105 Db Dubn 262	106 Sg Seaborg 266	107 Bh Bohr 264	108 Hs Hasek 277
109 Mt Meitner 288	110 Ds Darmstadt 289	111 Rg Rozenberg 289	112 Cn Copernik 285	113 Nh Nihonim 284	114 Fl Flerow 289	115 Uup Ununpent 289	116 Uuq Ununqu 293	117 Uus Ununsept 294	118 Uuo Ununokt 294								

Grupa I

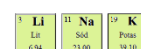
Grupa V

Domieszkowanie akceptorowe w ZnO

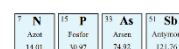


● Kation "2+" Cynk Zn

● Anion "2-" Tlen O



Grupa I



Grupa V

Rysunek R.I.13 Układ okresowy pierwiastków z wyróżnionymi domieszkami akceptorowymi z grupy I i V dla ZnO.

Promienie atomowe elementów z grupy V takich jak: P, As, Sb są większe od promienia atomowego tlenu, co z kolei prowadzi do wbudowywania się ich w zastępstwie za cynk, gdzie stanowią głębokie centra donorowe. W naszej grupie badania nad uzyskaniem ZnO typu *p* prowadzi dr hab. Ewa Przeździecka, której udało się uzyskać heterozłącze *p*-ZnO:As/*n*-GaN pracujące, jako fotodetektor UV.^[49] Wyjaśniono to przez utworzenie kompleksów o charakterze akceptorowym, domieszka zajmuje miejsce cynku stając się donorem, ale towarzyszy temu powstanie dwóch luk cynkowych, co w konsekwencji sprawia, że cały kompleks pełni rolę płytkiego akceptora.^{[50], [51], [52]} Po ponad dziesięciu latach szeroko zakrojonych poszukiwań najlepszej akceptorowej domieszki badania doprowadziły do pierwotnej idei azotu, jako najbardziej obiecującego pierwiastka domieszkującego ZnO na typ *p*.^[53] Niestety azotowe akceptory bardzo łatwo łączą się z wodorem tworząc nieaktywne elektrycznie kompleksy potwierdzone badaniami XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) oraz FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy).^{[54], [55]} Tworzenie wspomnianych kompleksów znacząco ogranicza koncentrację dziur w domieszkowanych azotem kryształach ZnO. Zastosowanie nierównowagowej metody wzrostu takiej jak MBE, która jest pozbawiona wodoru oraz zastosowanie plazmowego źródła azotu pozwoliło uzyskać dziurowy typ przewodnictwa.^[56] Nie mniej jednak stabilny i w pełni powtarzalny typ *p* dla ZnO pozostaje nadal tematem dyskusji i celem dalszych badań nad tym materiałem.

1.7. Wybrane zagadnienia dotyczące struktur laserowych.

1.7.1. Emisja wymuszona podstawą działania lasera.

Laser jest specyficznym źródłem światła monochromatycznego, które emitowane jest w postaci koherentnej wiązki o bardzo małej rozbieżności przestrzennej. W porównaniu z innymi źródłami światła, lasery emitują ściśle określone długości fal, a każdy foton w laserowej wiązce należący do danego modu laserowego posiada taką samą fazę, polaryzację i energię. Naturalnie skolimowana wiązka światła laserowego może być przesyłana na ogromne odległości, przez co lasery są bardzo atrakcyjne do zastosowań zarówno militarnych jak i komercyjnych. Wiązkę laserową można też skoncentrować na bardzo małej powierzchni, dzięki czemu uzyskuje się ogromną powierzchniową gęstość mocy. Dla przykładu laser chirurgiczny, CO₂ z głowicą o mocy 10 W skupia wiązkę na powierzchni rzędu 10⁻⁵ cm², co daje powierzchniową gęstość mocy około 1.25 GW/m². Słowo LASER jest akronimem, który powstał z pierwszych liter pełnej angielskiej nazwy: *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*. Bezpośrednie tłumaczenie, jako wzmacniacz światła oparty o wymuszoną emisję promieniowania nie jest do końca poprawne, ponieważ laser na drodze emisji wymuszonej potrafi wygenerować światło z energii wprowadzonej do ośrodka czynnego różnymi sposobami np. elektrycznie. Podstawą działania lasera jest emisja wymuszona, która została przewidziana już w 1917 roku przez Alberta Einsteina.^[57] Przewidział on, rozważając oddziaływanie światła z materią, że oprócz procesów absorpcji i emisji spontanicznej musi istnieć jeszcze jeden proces emisyjny wywoływany obecnością fotonów. W rozważaniach opartych na modelu atomu Bohra prawdopodobieństwo zajścia procesu absorpcji promieniowania elektromagnetycznego (fotonu), czyli przeskoku elektronu z niższej orbity na wyższą jest proporcjonalna do gęstości promieniowania padającego na pobudzany materiał. Konkurencyjny proces emisji spontanicznej jest procesem czysto stochastycznym, dla którego prawdopodobieństwo zajścia zależy wyłącznie od średniego czasu życia atomu w stanie wzbudzonym. Jeżeli powrót wzbudzonych atomów do stanu podstawowego odbywałby się jedynie poprzez emisję spontaniczną to przy dostatecznie dużej gęstości padającego promieniowania bardzo szybko nastąpiłoby wzbudzenie wszystkich atomów do stanu o podwyższonej energii a z doświadczenia wiemy, że taka sytuacja nie występuje. A zatem musi istnieć proces deekscytacji atomów, którego prawdopodobieństwo zajścia zależy od gęstości promieniowania. Tym procesem jest emisja wymuszona, polegająca na tym, że foton o odpowiedniej energii może spowodować deekscytację wzbudzonego atomu, której towarzyszy emisja kolejnego fotonu o identycznej energii, polaryzacji, fazie i kierunku jak fotonu wymuszającego.

Potwierdzeniem powyższej tezy było wyprowadzenie na drodze poniższych rozważań wzoru na gęstość promieniowania ciała doskonale czarnego o podobnej konstrukcji matematycznej jak dobrze znane już od 1900 roku prawo Plancka. Rozważamy zbiór cząstek oddziałujących

z promieniowaniem elektromagnetycznym o gęstości ρ . Niech liczba przejść absorpcyjnych będzie opisana wzorem:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{abs} = N_1 B_{12} \rho \quad (W.I.12)$$

Gdzie: N_1 - ilość dostępnych stanów podstawowych. B_{12} - współczynnik proporcjonalności dla procesu absorpcji tzw. współczynnik Einsteina. ρ - gęstość promieniowania. Iloczyn $B_{12}\rho$ jest prawdopodobieństwem zajścia procesu absorpcji. Liczba spontanicznych przejść z wyższego stanu energetycznego do niższego nie zależy od gęstości promieniowania a jedynie od średniego czasu życia atomu w stanie wzbudzonym, co możemy zapisać następująco:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{spon} = A N_2 \quad (W.I.13)$$

Gdzie: N_2 - ilość dostępnych stanów wzbudzonych. A - współczynnik proporcjonalności dla procesu emisji spontanicznej tzw. współczynnik Einsteina, który dla tego procesu jest zarazem prawdopodobieństwem emisji spontanicznej. Prawdopodobieństwo emisji wymuszonej jest iloczynem współczynnika proporcjonalności B_{21} tzw. współczynnika Einsteina oraz gęstości promieniowania ρ . Całkowitą liczbę wymuszonych przejść z wyższego stanu energetycznego do niższego stanu energetycznego, którym towarzyszy emisja dodatkowych fotonów identycznych jak te wymuszające można zapisać następująco:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{wym} = N_2 B_{21} \rho \quad (W.I.14)$$

Gdzie: N_2 - ilość dostępnych stanów wzbudzonych. B_{21} - współczynnik proporcjonalności dla procesu emisji wymuszonej tzw. współczynnik Einsteina. ρ - gęstość promieniowania. Schematyczną reprezentację tych procesów przedstawia poniższy rysunek. Atom będący w stanie podstawowym może zaabsorbować kwant promieniowania elektromagnetycznego (foton wzbudzający) o energii większej bądź równej ($E_2 - E_1$) przechodząc do stanu wzbudzonego. Atom wzbudzony po pewnym czasie spontanicznie wraca do stanu podstawowego emitując foton o energii równej ($E_2 - E_1$). Jeżeli foton o energii równej ($E_2 - E_1$) pochodzący np. z emisji spontanicznej napotyka wzbudzony atom to wymusza na nim deekscytację, której towarzyszy emisja fotonu wymuszonego o takiej samej energii, fazie i kierunku jak foton wymuszający. Liczba przejść absorpcyjnych jest równa sumie przejść emisji spontanicznej i wymuszonej:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{abs} = \left(\frac{dN}{dt}\right)_{spon} + \left(\frac{dN}{dt}\right)_{wym} \quad (W.I.15)$$

Warunek ten jest spełniony zarówno w warunkach równowagi termodynamicznej jak i w warunkach nierównowagowych np. w laserach. A zatem po podstawieniu odpowiednich zależności otrzymujemy równanie postaci:

$$N_1 B_{12} \rho = A N_2 + N_2 B_{21} \rho \quad (\text{W.I.16})$$

Z powyższego równania można wyznaczyć wzór na gęstość promieniowania ρ :

$$\rho = \frac{A}{B_{21}} \times \frac{1}{\frac{N_1 B_{12}}{N_2 B_{21}} - 1} \quad (\text{W.I.17})$$

Prawo Plancka opisuje gęstość promieniowania elektromagnetycznego ciała doskonale czarnego, którego temperatura dąży do nieskończoności a układ pozostaje w równowadze termodynamicznej. W warunkach równowagi termodynamicznej ilości stanów podstawowych N_1 i wzbudzonych N_2 opisane są rozkładem Boltzmanna:

$$N_1 = \text{const} e^{-\frac{E_1}{kT}} \quad N_2 = \text{const} e^{-\frac{E_2}{kT}} \quad \frac{N_1}{N_2} = e^{\frac{(E_2 - E_1)}{kT}} = e^{\frac{h\nu}{kT}} \quad (\text{W.I.18})$$

A współczynniki proporcjonalności dla wysokich temperatur są sobie równe: $B_{12} = B_{21} = B$.

A zatem gęstość promieniowania ciała doskonale czarnego przyjmuje postać:

$$\rho = \frac{A}{B} \times \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{W.I.19})$$

Postać matematyczna uzyskanego wzoru jest podobna do prawa Plancka, co potwierdza słuszność założonego procesu emisji wymuszonej:

$$\rho = \frac{8\pi\eta^3 h\nu^3}{c^3} \times \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{W.I.20})$$

Gdzie: η - to współczynnik załamania ośrodka. c - prędkość światła w próżni.

Porównanie tych dwóch wzorów pozwala wyznaczyć stosunek współczynników Einsteina:

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} = D(\nu) h\nu \quad (\text{W.I.21})$$

Gdzie: $D(\nu)$ - jest ilością modów promieniowania w zamkniętej objętości. Współczynnik proporcjonalności emisji spontanicznej A zależy od średniego czasu życia atomu w stanie wzbudzonym τ jak:

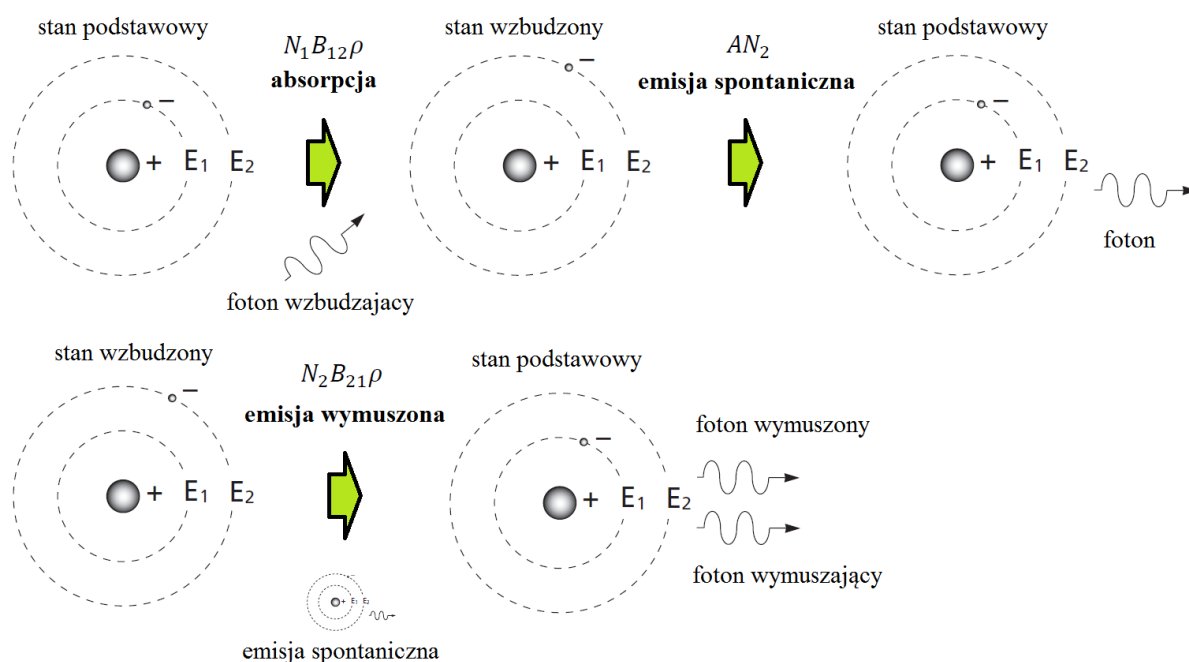
$$A = \frac{1}{\tau} \quad (\text{W.I.22})$$

Wówczas współczynnik proporcjonalności B jest równy:

$$B = \frac{1}{\tau D(\nu) h\nu} \quad (\text{W.I.23})$$

Wyznaczenie współczynników Einsteina pozwoliło oszacować, że w warunkach równowagi termodynamicznej prawdopodobieństwo emisji wymuszonej równe prawdopodobieństwu emisji

spontanicznej w ciele doskonale czarnym np. dla światła czerwonego występuje dopiero przy temperaturach około 14 000 °K. W przypadku warunków nierównowagowych, jakie występują w laserach, gdzie mamy znacznie więcej atomów w stanie wzbudzonym niż w stanie podstawowym prawdopodobieństwo emisji wymuszonej jest znacznie większe w porównaniu do prawdopodobieństwa emisji spontanicznej. Dlatego w przypadku struktur laserowych bardzo ważnym czynnikiem jest możliwość efektywnego pompowania obszaru aktywnego tak, aby uzyskać inwersję obsadzeń a w konsekwencji akcję laserową.



Rysunek R.I.14 Schematyczne przedstawienie procesów absorpcji oraz emisji spontanicznej i wymuszonej.

1.7.2. Lasery- zarys historyczny.

Po ukazaniu się teoretycznej pracy Einsteina przewidującej istnienie procesu emisji wymuszonej podjęto próby wykorzystania tego efektu do wytworzenia działających urządzeń emitujących promieniowanie elektromagnetyczne na drodze emisji wymuszonej. Charles Townes po raz pierwszy zaprezentował w 1952 roku uzyskanie promieniowania elektromagnetycznego w zakresie mikrofalowym na drodze emisji wymuszonej wykorzystując do tego skonstruowane przez siebie urządzenie zwane maserem.^[58] W maserze ośrodkiem czynnym był gazowy amoniak pobudzany mikrofalowo, który krążył w układach wzbudzenia, separacji i emisji. Cząsteczki wzbudzone przechodząc przez separator magnetyczny były kierowane do rezonatora natomiast cząsteczki niewzbudzone omijały rezonator wracając do układu wzbudzania. Dzięki separacji cząsteczek, w rezonatorze zgromadzono gaz, w którym więcej cząsteczek było w stanie wzbudzonym niż w stanie podstawowym, co pozwoliło na uzyskanie przewagi procesów emisji

nad procesem absorpcji. Masery są obecnie stosowane w urządzeniach radioastronomicznych, radarach i łączności satelitarnej. Kolejne prace dotyczyły stworzenia urządzenia opartego o emisję wymuszoną pracującego w zakresie widzialnym tzw. lasera. W tych pracach uczestniczył Theodor Maiman, który jako pierwszy skonstruował w 1960 roku działający laser rubinowy. Zdecydowana większość laserów powieliła schemat budowy lasera rubinowego. Główne elementy lasera to ośrodek czynny, układ pompujący i rezonator optyczny. W pierwszym działającym laserze ośrodkiem czynnym był rubin pompowany optycznie za pomocą ksenonowej lampy błyskowej. Rezonatorem optycznym był układ zwierciadeł pełniący rolę sprzężenia zwrotnego dla światła o wybranym kierunku i długości fali $\lambda = 694.3 \text{ nm}$. Począwszy od roku 1960 rozwój różnego typu laserów był bardzo burzliwy. Stosowano różne ośrodki czynne i szereg metod pompowania, ale szczególne nadzieje pokładano w laserach półprzewodnikowych, których początek datowany jest na rok 1962. W tym okresie kilka znanych laboratoriów badawczych uzyskało homozłącza p-n wykazujące akcję laserową. Niewielkie rozmiary, niskie napięcie zasilania, duża sprawność i możliwość bezpośredniej modulacji laserów półprzewodnikowych miały dokonać przełomu technologicznego, ale szybko okazało się, że parametry generowanego promieniowania zdecydowanie ustępują laserom innych typów. Półprzewodnikowe lasery pracowały impulsowo i wymagały aktywnego chłodzenia do temperatur ciekłego azotu, co negatywnie wpływało na stabilność pracy i parametry generowanego promieniowania oraz bardzo utrudniało zastosowania aplikacyjne. Zaproponowana w 1970 roku nowa konstrukcja heterozłącza p-n spowodowała znaczne obniżenie progu wzbudzenia drgań w laserach heterozłączowych i osiągnięcie ciągłej akcji laserowej w temperaturze pokojowej. W kolejnych latach nacisk położono na optymalizację i wydłużenie żywotności laserowych struktur, co doprowadziło do obecnego stanu, kiedy półprzewodnikowe lasery są powszechnie używane.^[59]

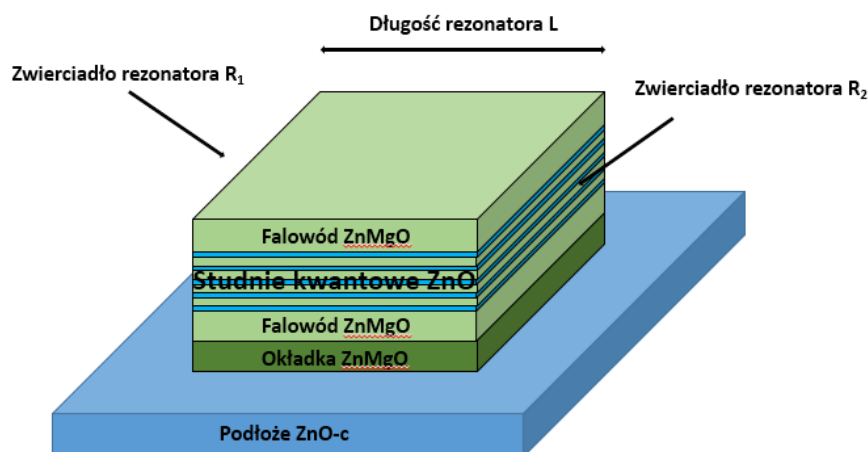
1.7.3. Pompowanie optyczne ośrodka czynnego.

Trudności z uzyskaniem niezawodnego ZnO typu *p* są głównym powodem, dla którego znacząco droższy GaN stał się materiałem bazowym do produkcji struktur laserowych emitujących w zakresie niebieskim i UV. Przewidywania teoretyczne dla struktur laserowych bazujących na ZnO są jednak bardzo optymistyczne. Szybko rozwijające się zapotrzebowanie na bardziej pojemne optyczne nośniki danych napędza rozwój krótkofalowych emiterów światła laserowego. ZnO, jako znacznie tańszy materiał o podobnych właściwościach w porównaniu z GaN jest bardzo atrakcyjnym kandydatem do produkcji struktur laserowych posiadających niskie progi uzyskania akcji laserowej a w szczególności tej bazującej na polarytonach. W porównaniu z GaN, tlenek cynku posiada ponad dwukrotnie większą energię wiązania ekscytynu około 60 meV, co zapewnia stabilną emisję ekscytonową nawet w temperaturze pokojowej. Problemem pozostaje uzyskanie

niezawodnego przewodnictwa typu p w ZnO, które pozwoliłoby na wytworzenie struktur laserowych pompowanych za pomocą prądu elektrycznego. Na chwilę obecną struktury laserowe bazujące na ZnO mogą być pompowane optycznie, co jest pierwszym etapem badania struktur laserowych i pozwala wstępnie zweryfikować czy ten materiał faktycznie posiada perspektywy do dalszego rozwoju w tym kierunku. Pompowanie optyczne jest wygodna i powszechnie stosowaną metodą wzbudzania ośrodków czynnych zarówno stałych jak i ciekłych. Warto wspomnieć, że pierwszy laser rubinowy był pompowany optycznie za pomocą ksenonowej lampy błyskowej o odpowiednio dużej mocy. Pompowanie optyczne ośrodka czynnego może być też realizowane przez wzbudzanie wiązką laserową, co miało miejsce w tej rozprawie doktorskiej. Wybór odpowiedniego źródła światła do układu pompującego jest bardzo ważny, ponieważ wydajność pompowania η_{pomp} jest określona przez stosunek energii zaabsorbowanej przez ośrodek czynny do energii dostarczonej przez układ pompujący. Optymalne wykorzystanie mocy źródła światła zapobiega nadmiernemu nagrzewaniu ośrodka czynnego, przez co wydłuża żywotność i stabilność pracy. Dopasowanie pasma emisji źródła światła w układzie pompującym do pasma absorpcji ośrodka czynnego jest tu kluczowe. W przypadku, gdy źródłem światła wzbudzającego jest laser sytuacja jest prosta, ponieważ laser pompujący dobiera się tak, aby jego częstotliwości pracy były najbardziej zbliżone do maksimum pasma absorpcji wzbudzanego ośrodka. Do wzbudzania struktur laserowych ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO wykonywanych w zakresie tej rozprawy doktorskiej wykorzystano laser impulsowy YAG:Nd emitujący wiązkę o długości fali 355 nm i maksymalnej mocy impulsu 4100 W.

1.7.4. Struktury laserowe - podstawowe parametry.

Laserowe struktury na bazie ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO pobudzone optycznie były wykonane w technologii PA-MBE (z ang. plasma assisted molecular beam epitaxy) na podłożach szafirowych o orientacji a oraz podłożach ZnO o orientacji c . Struktury laserowe składały się z sekwencji warstw: podłoże, okładka Zn_{1-x}Mg_xO o wyższym składzie Mg, falowód dolny Zn_{1-y}Mg_yO o niższym składzie Mg, sekwencja 5 studni kwantowych ZnO, falowód górny Zn_{1-y}Mg_yO, opcjonalnie okładka górna Zn_{1-x}Mg_xO o wyższym składzie Mg. Z tak zaprojektowanej struktury wytrawiane były paski laserowe widoczne na schemacie poniżej. Szerokość paska L jest jednocześnie długością rezonatora Fabry'ego-Perota. Jest to rezonator płasko-równoległy, czyli składający się z dwóch płaskich zwierciadeł na końcach obszaru aktywnego ustawionych naprzeciwko siebie i w tym przypadku wytworzonych na drodze trawienia struktury laserowej.



Rysunek R.I.15 Schemat struktury laserowej.

W celu zoptymalizowanie struktury laserowej już na etapie projektowania zostały wykonane obliczenia teoretyczne pod kątem dwóch parametrów: współczynnika wypełnienia Γ oraz wzmocnienia modowego G . Pierwszy z nich określa jak duża część modu znajduje się w obszarze czynnym względem całości promieniowania. Drugi pełni rolę uzupełniającą względem pierwszego, ponieważ określa nie tylko jak dużo pola optycznego znajduje się w obszarze o dodatnim wzmocnieniu (duża wartości wzmocnienia modowego), ale także czy pole ucieka do podłoża (tzw. *mode leakage*), o czym świadczy niewielka dodatnia lub ujemna wartość wzmocnienia modowego. W przeprowadzonych obliczeniach poszukiwano takiej konfiguracji warstw, która zapewni możliwie najwyższy współczynnik wypełnienia oraz wzmocnienia modowego. Warunkiem utrzymania akcji laserowej jest stała gęstość promieniowania $h\nu$ po przejściu pełnego cyklu w obszarze rezonatora tzw. wzmocnienie dwustronne wiązki. Połączenie aktów emisji wymuszonej, które zwiększają gęstość promieniowania $h\nu$ w obszarze czynnym ze stratami związanymi z absorpcją promieniowania w tym obszarze pozwala wyznaczyć wzmocnienie modowe promieniowania $h\nu$ na jednostkę długości ośrodka czynnego oznaczone, jako G . Dodatkowo dochodzą straty związane z odbiciem promieniowania na zwierciadłach rezonatora. Aby w obszarze wnętrza rezonatora utrzymać gęstość promieniowania $h\nu$ na stałym poziomie to wzmocnienie dwustronne wiązki musi być równe 1.

$$\text{Wzmocnienie dwustronne wiązki} = e^{2GL}R_1R_2 = 1 \quad (\text{W.I.24})$$

Gdzie: L jest długością wnętrza rezonansowej. R_1 , R_2 są to współczynniki odbijalności zwierciadeł rezonatora. G jest wzmocnieniem modowym ośrodka czynnego. W przypadku, gdy wzmocnienie dwustronne wiązki było by mniejsze niż jeden to gęstość promieniowania $h\nu$ uzyskanego na drodze emisji wymuszonej zmniejszałaby się i dochodziłoby do aktów emisji spontanicznej. A zatem do samo podtrzymania się akcji laserowej wymagana jest pewna progowa wartość wzmocnienia modowego G_p wyrażona wzorem:

$$G_p = \frac{1}{2L} \ln \frac{1}{R_1 R_2} \quad (\text{W.I.25})$$

Wzmocnienie poszczególnych modów tzw. wzmocnienie modowe G jest zależne zarówno od współczynnika wzmocnienia ośrodka czynnego dla wszystkich modów $g(N)$ zależnego od poziomu inwersji stanów oraz od wzajemnego przykrycia wzmocnienia ośrodka i optycznego modu tzw. współczynnika wypełnienia Γ .

$$\text{Wzmocnienie modowe} = g(N)\Gamma \quad (\text{W.I.26})$$

Mody laserowe są falami stojącymi, powstającymi w wyniku wielokrotnego odbicia w rezonatorze. Matematyczną postać rozkładów pola odpowiadających poszczególnym modom można uzyskać rozwiązując równania Maxwella, lub wynikające z nich równanie falowe, z odpowiednimi warunkami brzegowymi narzuconymi na pole elektryczne i magnetyczne na granicy ośrodków. Współczynnik wypełnienia jest definiowany, jako stosunek wzmocnienia modowego G do wzmocnienia całkowitego ośrodka $g(N)$:

$$\Gamma = \frac{G}{g(N)} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} g(x) |\varepsilon_x|^2 dx}{\int_{-\infty}^{\infty} |\varepsilon_x|^2 dx} \quad (\text{W.I.27})$$

Dla obszaru studni kwantowych o szerokości d_x powyższe równanie można zredukować do postaci:

$$\Gamma = \frac{\int_{-d_x/2}^{d_x/2} |\varepsilon_x|^2 dx}{\int_{-\infty}^{\infty} |\varepsilon_x|^2 dx} \quad (\text{W.I.28})$$

1.7.5. Praca lasera.

Struktura laserowa zaczyna być pobudzana w celu uzyskania inwersji obsadzeń w obszarze aktywnym. W tym przypadku obszarem aktywnym jest ZnO, które było pobudzane optycznie za pomocą impulsowego lasera YAG:Nd emitującego wiązkę o długości fali 355 nm. Inwersja obsadzeń w tym przypadku oznacza, że więcej niż połowa elektronów z pasma walencyjnego w studni kwantowej ZnO, powinna być przeniesiona na drodze pompowania optycznego do pasma przewodnictwa. Zaabsorbowany kwant promieniowania wzbudzającego powoduje przejście elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa w obszarze studni kwantowej tworząc stan wzbudzony lasera. Elektrony znajdujące się w paśmie walencyjnym studni kwantowej reprezentują stany podstawowe lasera. Wraz ze wzrostem liczby elektronów w paśmie przewodnictwa, czyli górnego laserowego poziomu energetycznego, rośnie ilość aktów spontanicznej rekombinacji nośników, którym towarzyszy emisja fotonu o energii $h\nu$ równa (z dokładnością do poszerzenia linii emisyjnej) energii potrzebnej do przeniesienia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa w obszarze studni kwantowej. Jeżeli foton

o energii $h\nu$ napotyka na swojej drodze elektron pozostający w pasmie walencyjnym to może zostać zaabsorbowany z prawdopodobieństwem proporcjonalnym do współczynnika absorpcji Einsteina B_{12} przenosząc go do pasma przewodnictwa i tworząc tym samym laserowy stan wzbudzony.

W sytuacji, gdy foton o energii $h\nu$ napotyka na swojej drodze elektron w stanie wzbudzonym to z prawdopodobieństwem proporcjonalnym do współczynnika emisji wymuszonej Einsteina B_{21} może wymusić natychmiastową rekombinację napotkanego elektronu, której towarzyszyć będzie emisja kolejnego fotonu będącego dokładnym odwzorowaniem fotonu wymuszającego. Akty emisji wymuszonej będą, zatem zwiększać gęstość promieniowania o energii $h\nu$ rozchodzącego się w obszarze aktywnym. Jeżeli w wyniku pompowania optycznego zostanie wytworzona inwersja obsadzeń to foton o energii $h\nu$ znacznie częściej wywoła akt emisji wymuszonej niż akt absorpcji, co w konsekwencji spowoduje wzmocnienie promieniowania emisji spontanicznej. Sam fakt inwersji obsadzeń nie jest jednak wystarczający, ponieważ wzmocnienia modowe ośrodka czynnego G będące funkcją poziomu inwersji, może nie być wystarczający do skompensowania strat promieniowania w ośrodku czynnym i na zwierciadłach rezonatora. Do utrzymania wzmocnienia promieniowania konieczne są akty emisji spontanicznej. Po osiągnięciu progowej wartości inwersji obsadzeń, czyli takiej wartości, dla której współczynnik wzmocnienia modowego ośrodka czynnego G w całości kompensuje straty promieniowania w ośrodku czynnym i na zwierciadłach rezonatora dochodzi do samo podtrzymania akcji laserowej (przy założeniu stałego pompowania ośrodka czynnego) to oznacza, że gęstość promieniowania o energii fotonów $h\nu$ pochodzi wyłącznie z aktów emisji wymuszonej. Po przekroczeniu granicznej wartości inwersji obsadzeń ustala się stały poziom natężenia promieniowania o energii $h\nu$ a emitowana wiązka jest skolimowana, koherentna i spolaryzowana o ostrej linii emisyjnej. Fotony poruszające się prostopadle do zwierciadeł rezonatora zostają od nich odbite doświadczając zmiany fazy o π i powracają do ośrodka czynnego wymuszając kolejne akty emisji wymuszonej, natomiast fotony o innych kierunkach, opuszczają obszar rezonatora i zanikają. Jednoczesne rozchodzenie się fali przechodzącej przez ośrodek czynny w kierunku zwierciadła rezonatora oraz fali odbitej od tego zwierciadła powoduje powstanie fal stojących a wzmacniane jest promieniowanie na częstościach rezonansowych, co tworzy mody laserowe charakterystyczne dla laserów półprzewodnikowych.

1.7.6. Mody podłużne rezonatora, rozdzielanie modów laserowych.

W półprzewodnikowych strukturach laserowych bardzo często obserwowana jest wielomodowa akcja laserowa wynikająca z faktu, że pasmo wzmocnienia ośrodka czynnego jest szersze niż wartość rozseparowania pomiędzy sąsiednimi modami rezonatora. Modem rezonatora nazywamy każdą falę stojącą powstającą w rezonatorze Fabry'ego-Perota o długości L . Dla fal

stojących w rezonatorze musi być spełniony fazowy warunek wzbudzenia oscylacji wyrażony równaniem:^[59]

$$\frac{4\pi nL}{\lambda_0} = 2m\pi \quad (\text{W.I.29})$$

Gdzie: $m = 1, 2, 3, \dots$ jest numerem kolejnych modów podłużnych rezonatora. n jest współczynnikiem załamania światła dla ośrodka rezonatora. L jest długością rezonatora. λ_0 długość linii centralnej rozchodząca się w rezonatorze. Powyższe równanie oznacza, że na długości rezonatora L powinna odkładać się całkowita liczba połówek długości fali promieniowania rozchodzącego się w ośrodku tego rezonatora. Równanie to jest prawdziwe dla każdego typu rezonatora Fabry'ego-Perota również takiego, w którym nie zachodzi akcja laserowa. Różniczkując powyższe wyrażenie otrzymujemy równanie:

$$\lambda_0 dm + md\lambda_0 = 2Ldn \quad (\text{W.I.30})$$

Po podstawieniu do powyższego równania $dm = -1$ i skorzystaniu z zależności (W.I.29) otrzymamy wzór na odstęp pomiędzy sąsiednimi modami podłużnymi:^[59]

$$d\lambda_0 = \frac{\lambda_0^2}{2nL \left[1 - \left(\frac{\lambda_0}{n} \right) \left(\frac{dn}{d\lambda_0} \right) \right]} \quad (\text{W.I.31})$$

Wynikające z dyspersji współczynnika załamania wyrażenie $\left(\frac{dn}{d\lambda_0} \right)$ w powyższym równaniu odpowiada za zmianę wartości rozseparowania pomiędzy kolejnymi modami.

1.8. Literatura do rozdziału 1

- 1 Perlin P. at al., Appl. Phys. Lett. 95, 261108 (2009).
- 2 Beardsley R. P. at al., Phys. Rev. Lett. 104, 085501 (2010).
- 3 Ehretraut D. at al., Journal of Crystal Growth, 320, 18 (2011).
- 4 Lu T.C. at al., Opt. Express 20, 5530-5537 (2012).
- 5 Bates C.H., White W.B., Roy R., Science 137, 993 (1962).
- 6 Kogure T. Bando Y., J. Electron Microsc. 47, 7903 (1993).
- 7 Reeber R. R. at al., J. Appl. Phys., 41, 5063 (1970).
- 8 Özgür Ü. at al., Journal of Applied Physics 98, 041301 (2005).
- 9 Karzel H. at al., Phys. Rev. B 53, 11 425 (1996).
- 10 Kisi E and Elcombe M.M., Cryst. Struct. Commun. C 45, 1867 (1989).
- 11 Sabine T. M. and Hogg S., Acta Cryst. B 25, 2254 (1969).
- 12 Albertsson J. at al., Acta Cryst. B 45, 34 (1989).
- 13 Abrahams S. C. and Bernstein J.L., Acta Cryst. B 25, 1233 (1969).
- 14 Ohtomo A. at al., Appl. Phys. Lett. 72, 2466 (1998).
- 15 Fan X. F. at al., J. Phys. Condens. Matter. 20, 235221 (2008).
- 16 Vogel D. at al., Phys. Rev. B, 52, R14316 (1995).
- 17 Bloom S. at al., Phys. Stat. Sol. B 58, 561 (1973).
- 18 Usuda M. at al., Phys. Rev. B 66, 125101 (2002).
- 19 Kryshab T. at al., J. Mater. Sci: Mater Electron 18, 1115 (2007).
- 20 Ibach H. and Lüth H., Fizyka Ciała Stałego, Wydawnictwo Naukowe PWN (1996).
- 21 Puls J. at al., Phys. Rev. B 85, 041307 (2012).
- 22 Meyer B. K. at al., Phys. Stat. Sol. (b) 241, 231 (2004).
- 23 Thonke K. at al., Physica B, 308-310, 945 (2001).
- 24 Alves H. at al., Optical Materials, 23, 33 (2003).
- 25 Hellman E. S., MRS Internet J. N. S. R. 3, 11 (1998).
- 26 Bernardini F. at al., Phys. Rev. B 56, R10024 (1997).
- 27 Bernardini F., Fiorentini V., Phys. Rev. B 58, 15292 (1998).
- 28 Yano M. at al., J. Cryst. Growth. 301-302, 353-357 (2007).
- 29 Kobiakov I. B., Solid State Commun. 35, 305 (1980).
- 30 Carlotti G. at al., J. Appl. Phys. Lett. 51, 1889 (1987).
- 31 Dal Corso A. at al., Phys. Rev. B 45 (2003).
- 32 Noel Y. at al., Phys. Rev. B 65, 014111 (2001).
- 33 Catti M. at al., J. Phys. Chem. Solids 64, 2183 (2003).
- 34 Hill N. A., Waghmare U., Phys. Rev. B 62, 8802 (2000).
- 35 Kim D. S. at al., Small 3, 76 (2007).
- 36 Bateman T. B., J. Appl. Phys. 33, 3309 (1962).
- 37 Yu E. T. at al., J. Vac. Sci. Technol. B 17(4), 1742 (1999).
- 38 Klisowska M., Elementy mechaniki kwantowej dla nauczycieli., ARTREKS, Rzeszów (2001).
- 39 Suski T. at al. J. Appl. Phys., 112, 053509 (2012).
- 40 Grandjean N. at al., J. Appl. Phys. 86, 3714 (1999).
- 41 Miller D. A. B. at al., Phys. Rev. Lett. 53, 2173 (1984).
- 42 Vaschenko G. at al., J. Appl. Phys. Lett. 78, 640 (2001).
- 43 Cheong K. Y. at al., Thin Solid Films 410, 142 (2002).

- 44 Janotti A. and Van de Walle C. G., Phys. Rev. B. 76, 165202 (2007).
- 45 Lu J. G. at al., Appl. Phys. Lett. 89, 112113, (2006).
- 46 Valentini A. at al., J. Vac. Sci. Technol. A 9, 286 (1991).
- 47 Ma Z. Q. at al., Thin Solid Films, 515, 8611, (2007).
- 48 Park C. H. at al., Phys. Rev. B 66, 073202, (2002).
- 49 Przeździecka E. at al., Sensors and Actuators A 195, 27-31 (2013).
- 50 Kim K. K. at al., Appl. Phys. Lett. 83, 63 (2000).
- 51 Vaithianathan V. at al., Appl. Phys. Lett. 86, 062101 (2005).
- 52 Limpijumnong S. at al., Phys. Rev. Lett. 92, 155505 (2004).
- 53 Gużewicz E. at al., ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 26143 (2017).
- 54 Xiaonan L. at al., J. Cryst. Growth 287, 94 (2006).
- 55 Limpijumnong S. at al., Phys. B 376, 686 (2006).
- 56 Xin L. G. at al., Optical Materials 19, 229 (2002).
- 57 Hilborn R. C., American Journal of Physics, 50, 982 (1982).
- 58 Gordon J. P. at al., Phys. Rev. 99, 1264 (1955).
- 59 Mroziewicz B., Bugajski M., Nakwaski W., Lasery półprzewodnikowe, PWN, Warszawa (1985).

Rozdział II

Technologia epitaksji z wiązek molekularnych z udziałem plazmy tlenowej oraz inne użyte układy badawcze i pomiarowe.

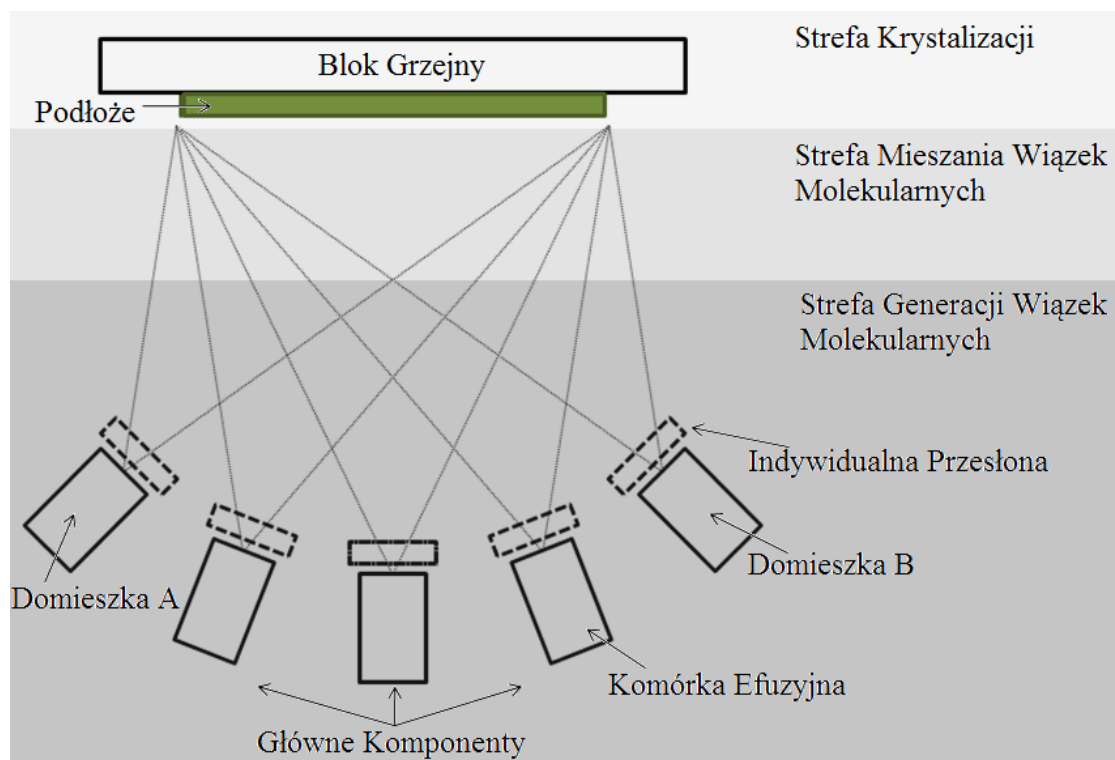
Poniższy rozdział zawiera omówienie technologii MBE – epitaksji z wiązek molekularnych oraz metod charakteryzacji wytworzonych warstw i struktur. Idea metody epitaksji z wiązek molekularnych jest stosunkowo prosta i polega na doprowadzeniu do podłoża jedynie atomów lub molekuł pierwiastków, jakie mają wchodzić w skład wzrastanego kryształu. Jednakże realizacja takiej metody wzrostu kryształów wymaga pewnego poziomu technologicznego, który został osiągnięty w latach 60-tych XX wieku, kiedy to John R. Arthur Jr. i Alfred Y. Cho z Bell Laboratories otrzymali pierwsze struktury oparte na arsenku galu GaAs.^{[1], [2]} Opis wczesnego etapu rozwoju technologii MBE został zamieszczony w pracy McCraya W. P. at al.^[3]



Rysunek R.II.1 Alfred Y. Cho (po prawej) i Charles Radice pracujący wspólnie przy maszynie MBE w Bell Laboratories w roku 1970.

2.1. Wprowadzenie do technologii wzrostu MBE.

Technologia epitaksji z wiązki molekularnej jest uniwersalną metodą tworzenia cienkich warstw, zarówno z półprzewodników, metali i izolatorów.^{[4], [5]} W konwencjonalnych systemach MBE (z ang. Molecular Beam Epitaxy) krystalizacja cienkich warstw zachodzi po przez reakcję pomiędzy generowanymi termicznie atomowymi lub molekularnymi wiązkami komponentów a monokrystalicznym podłożem. Podłoże jest utrzymywane w podwyższonej temperaturze a cały proces zachodzi w ultra wysokiej próżni UHV (z ang. Ultra High Vacuum). Skład wzrastających warstw epitaksjalnych oraz poziom ich domieszkowania zależy głównie od wzajemnego stosunku doprowadzanych wiązek molekularnych. W tej pracy zostanie omówiony również wpływ innych parametrów wzrostu na skład Mg w trójskładnikowych warstwach $Zn_{1-x}Mg_xO$ takich jak temperatura podłoża czy przepływ tlenu. Prowadzenie procesu wzrostu w UHV daje szereg korzyści np. pozwala na precyzyjną kontrolę strumieni doprowadzanych wiązek oraz kontrolowanie innych parametrów wzrostu. Dodatkowo zastosowanie UHV pozwala na użycie metod wstępnej charakteryzacji struktury już na etapie wzrostu, jak dyfrakcja wysoko energetycznych elektronów RHEED (z ang. Reflection High Energy Electron Diffraction) czy spektroskopii elektronów Augera AES (z ang. Auger Electron Spectroscopy). Inne epitaksjalne techniki wzrostu jak np. epitaksja z fazy ciekłej lub gazowej są ograniczone do warunków równowagi termodynamicznej reagentów a główną rolę odgrywają procesy dyfuzji występujące w krystalizującej fazie, która stanowi otoczenie dla monokryształu podłoża. Natomiast w przypadku MBE główne procesy kierujące wzrostem epitaksjalnej warstwy to kinetyka powierzchni podczas zderzenia wiązek reagentów z zewnętrznymi atomami kryształu podłoża. Taka sytuacja powoduje, że warunki wzrostu w tej technologii są dalekie od równowagi termodynamicznej. Ta sytuacja wraz z relatywnie niską prędkością wzrostu powoduje, że technologia MBE jest bardzo elastyczna i umożliwia tworzenie wysoce skomplikowanych struktur cienkowarstwowych. Rysunek R.II.2 przedstawia schematycznie podstawowe elementy układu MBE.



Rysunek R.II.2 Schematyczna ilustracja podstawowych elementów systemu MBE. Kolejne odcienie tła reprezentują trzy strefy podstawowych procesów zachodzących w tej technologii.

Układ MBE jak widać na schemacie jest podzielony na trzy strefy ze względu na zjawiska fizyczne, jakie tam zachodzą. W pierwszej strefie następuje generacja wiązek molekularnych. W drugiej strefie wiązki molekularne ulegają wymieszaniu. W końcowej strefie następuje krystalizacja na podłożu.^[4]

Generacja wiązek molekularnych w pierwszej strefie zachodzi w otoczeniu UHV z komórek efuzyjnych Knudsena. Są to źródła materiałów wzbudzanych termicznie z bardzo dokładną kontrolą temperatury. Zwykle pracują na kontrolerach PID (z ang. Proportional Integral Derivative) wyposażonych w termopary oraz sprzężenie zwrotne gwarantujące stabilność strumienia wiązki przez wiele godzin. Odpowiedni dobór strumieni wiązek, rodzaju podłoża i temperatury pozwala osiągnąć cienkie warstwy epitaksjalne o pożądanym składzie chemicznym. Temperatura efuzyjnego źródła bezpośrednio wpływa na strumień wiązki molekularnej a zatem warunkuje proces wzrostu. Jednorodność warstw epitaksjalnych zarówno pod kątem chemicznego składu jak i grubości warstwy zależą od stabilności wiązek molekularnych, wzajemnego stosunku strumieni oraz geometrii podłoża. Podczas procesu podłoże może być obracane, co dodatkowo sprzyja jednorodności warstw.

Utrzymanie warunków braku równowagi termicznej dla powierzchniowej kinetyki, która kieruje wzrostem warstwy epitaksjalnej wymaga otoczenia UHV. Jest to również warunek konieczny do utrzymania długiej drogi swobodnej dla atomowych lub molekularnych wiązek. Umożliwia to też monitorowanie powierzchni i jakości struktur przez charakteryzacje *in-situ*.

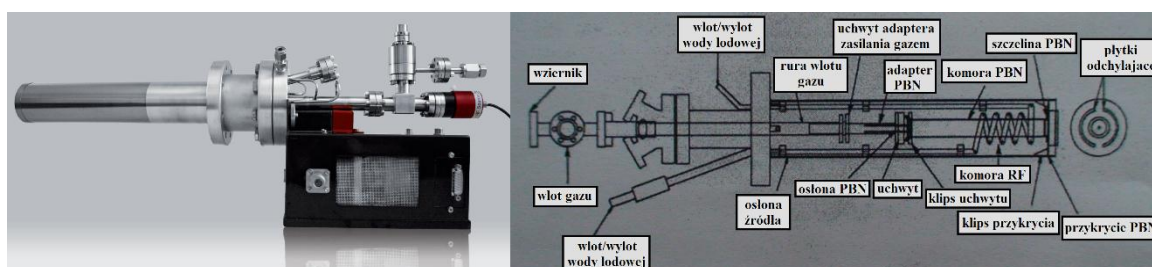
Prowadzenie epitaksji w UHV i użycie komórek efuzyjnych z wysokiej czystości materiałami pozwala uzyskać warstwy z bardzo małym poziomem zanieczyszczeń. W technologii MBE zarówno temperatura podłoża jak i poszczególnych źródeł reagentów są niezależnie ustawiane, co oferuje dużą elastyczność w kontrolowaniu warunków wzrostu i poziomu domieszkowania i pozwala na wytwarzanie wielowarstwowych struktur.

2.2. Układ do epitaksji z wiązek molekularnych z udziałem plazmy tlenowej.

Układy MBE mogą być modyfikowane w zależności od wymagań materiału, który będzie na nich wytwarzany. Dlatego spotyka się pochodne układu MBE jak np. epitaksja z wiązek molekularnych z udziałem plazmy tlenowej (PA-MBE). W tym podrozdziale zaprezentowany został układ PA-MBE znajdujący się w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk, na którym wykonane zostały analizowane warstwy i struktury. Jest to reaktor skonfigurowany do wzrostów tlenku cynku, magnezu i kadmu.

2.2.1. Plazmowe źródło tlenowe.

Modyfikacja układu MBE do PA-MBE polega na zastąpieniu jednej lub kilku standardowych komórek efuzyjnych na źródła plazmowe. Plazmowe źródło tlenowe charakteryzuje się dużą efektywnością w produkcji aktywnego tlenu dzięki użyciu komory rezonansowej, która pobudza za pomocą fal radiowych molekuł gazu O_2 . Energia dysocjacji molekuł O_2 wynosi około $498.34(20) \frac{kJ}{mol}$. Dla porównania, aby podgrzać 1 litr wody o jeden 1 °K należy dostarczyć około 4190 J energii. Aby podgrzać 1 mol tlenu o 1 °K należy dostarczyć około 29.43 J energii. W naszym układzie pracuje źródło plazmowe: ADDON S.A. Model S63 RFX 50/63. Rysunek R.II.3 pokazuje tego typu źródło plazmowe oraz poglądowy schemat budowy. Źródło plazmowe współpracuje z generatorem CESAR™ 136 dostarczonym przez Advanced Energy Industries Inc. o maksymalnej mocy pobudzenia 600 W.

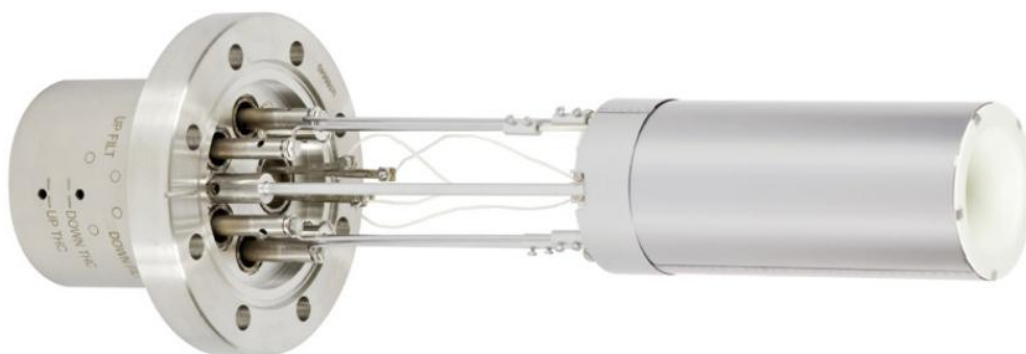


Rysunek R.II.3 Źródło plazmowe ADDON S.A. Model S63 RFX 50/63 oraz poglądowy schemat budowy źródła plazmowego.^[6]

2.2.2. Źródła efuzyjne pierwiastków metali Zn i Mg – komórki Knudseny.

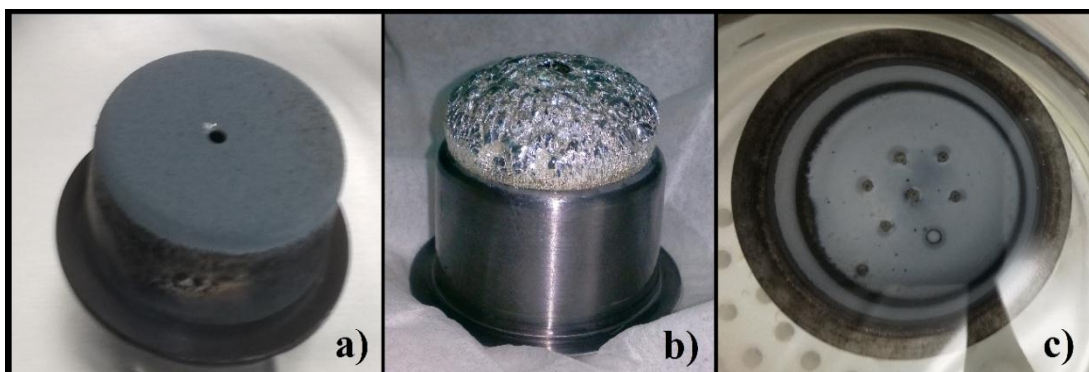
Komórki efuzyjne Knudseny wykonywane są najczęściej z pirolitycznego azotku boru (PBN), pozwalając rozgrzać materiał źródłowy do 1600 °C za pomocą elektrycznych grzejników z precyzyjną regulacją temperatury. Nazwa komórki pochodzi od procesu dyfuzji Knudseny, czyli takiej formy dyfuzyjnego transportu par cząstek materiału wsadowego, że średnia droga swobodna dyfundujących cząstek ograniczona jest poprzez zderzenia z powierzchnią podłoża w MBE, a nie

przez zderzenia z innymi cząstkami wiązki. W przypadku źródeł metali Zn i Mg pracujących w otoczeniu tlenowym stosuje się specjalne komórki efuzyjne z dodatkową strefą grzania u wylotu komórki. Pozwala to na rozwiązanie problemów związanych z tworzeniem się warstw tlenków na materiale źródłowym i zatykania otworów wylotowych z komórek. Stosując jedną strefę grzania materiału w komórce efuzyjnej uzyskujemy dość niskie ciśnienie wiązki ze względu na tworzenie się warstw tlenków metali na powierzchni materiału źródłowego w komórce. Głębokość utlenienia zależna jest zarówno od warunków pracy jak i czasu eksploatacji. W jednostrefowych komórkach efuzyjnych daje się zauważyć punkt progowy zależny od temperatury pracy, kiedy to następuje odparowanie warstwy tlenku i gwałtowny wzrost ciśnienia przy pomiarze strumieniu wiązki danego pierwiastka. W przypadku komórek dwustrefowych wspomniany efekt jest znacznie mniej widoczny. Dość istotnym problemem jest też odkładanie się materiału u wylotu z tygla, gdzie temperatura jest niższa i dochodzi do krystalizacji. Przytykanie się otworu wylotowego podczas pracy powoduje niestabilność wiązki podczas procesu wzrostu. Specjalne dwustrefowe komórki efuzyjne dzięki podgrzaniu wylotu tygla oraz użycia kapselka z małym otworem redukują powierzchnię wylotową i prawdopodobieństwo przenikania tlenu do materiału źródłowego komórki. Dwustrefowe komórki pozwalają uzyskać większe ciśnienie wiązki metalu w tyglu, co blokuje przenikanie tlenu do ich wnętrza. Dodatkowo podgrzany wylot z tygla zapobiega krystalizacji materiału i zatykaniu otworu wylotowego na kapselku, dzięki czemu strumienie wiązek są stabilne przez wiele godzin procesu. Omawiane w doktoracie struktury były wykonane przy użyciu dwustrefowych komórek efuzyjnych Riber ADDON Model. S63DZ/80C.



Rysunek R.II.4 Komórka efuzyjna Riber ADDON Model. S63DZ/80C.^[6]

W tym miejscu opisu źródeł efuzyjnych należy podkreślić indywidualne podejście do każdego materiału wsadowego, ponieważ parametry pracy komórek i zachowanie strumieni Mg i Zn przejawiają znaczące różnice, które na drodze własnych obserwacji zostały opisane poniżej. Pierwszą istotną obserwacją jest fakt utleniania materiału wsadowego i zarastania otworów w kapslach. Na rysunku R.II.5 przedstawione są kapsle z komórek efuzyjnych a) Zn, b) Mg z jednym otworem, c) Mg z dodatkowymi otworami.

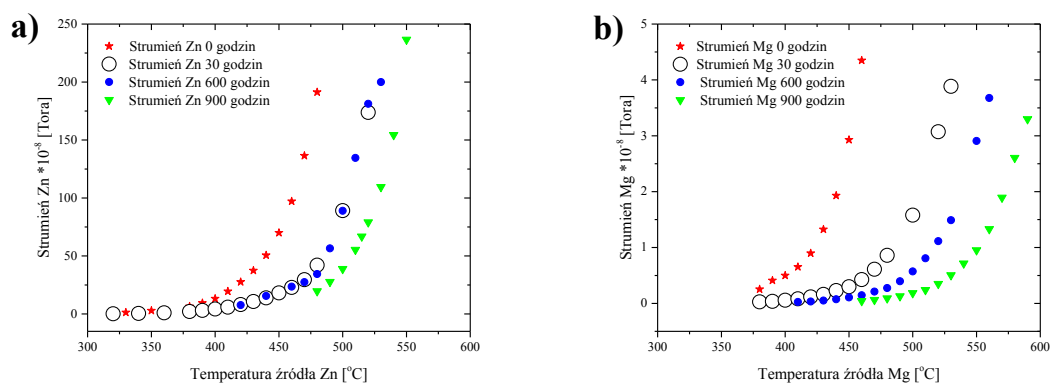


Rysunek R.II.5 Fotografie kapsli z komórek efuzyjnych Knudsena przy wymianie materiału wsadowego.

a) Źródło Zn kapsel standardowy od producenta. b) Źródło Mg kapsel standardowy od producenta.

c) Źródło Mg kapsel pełny od producenta z nawierconymi otworami.

Kapsel cynkowy na rysunku R.II.5a posiada osad, ale mimo tego światło otworu wylotowego pozostaje drożne w przeciwieństwie do identycznego kapsla magnezowego gdzie materiał wsadowy całkowicie zatyka otwór wylotowy rysunek R.II.5b. Zastosowanie niestandardowego kapsla z dodatkowymi otworami widocznego na rysunku R.II.5c pozwoliło uniknąć osadzania Mg na kapslu, przez co materiał wsadowy wystarcza na dwukrotnie dłuższy okres pracy. Niestety więcej otworów to większy dostęp tlenu i kapsel pokrywa się osadem MgO, który systematycznie zarasta otwory wylotowe obniżając strumień Mg. Potwierdzeniem mogą być pomiary strumieni Zn i Mg wykonane w funkcji temperatury.

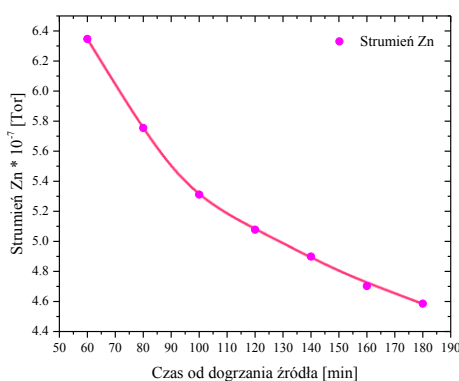


Rysunek R.II.6 a) Zależność strumienia Zn w funkcji temperatury górnej grzałki komórki efuzyjnej.

b) Zależność strumienia Mg w funkcji temperatury górnej grzałki komórki efuzyjnej.

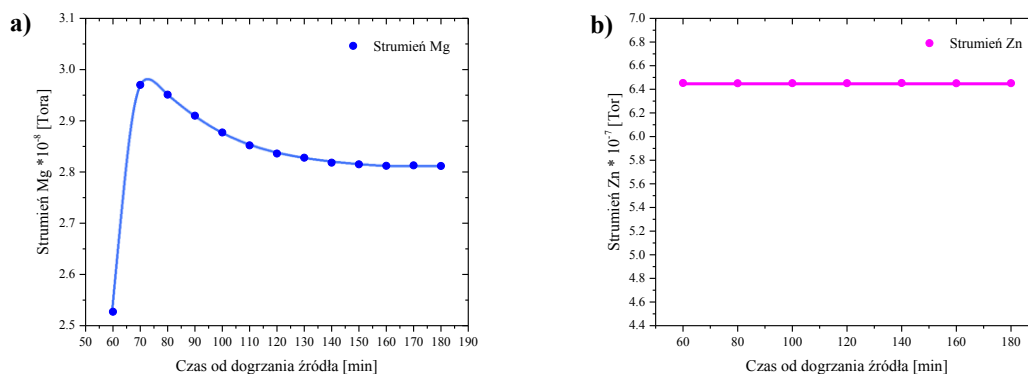
W obydwu przypadkach zależności strumieni Zn i Mg zostały wyznaczone zaraz po wymianie materiałów wsadowych i wytrawieniu kapsli i są zaznaczone kolorem czerwonym na rysunku R.II.6ab. Kolejne zależności oznaczone, jako czarne okręgi zostały wyznaczone po 30 godzinach pracy komórek z tlenem, co spowodowało znaczące zmniejszenie strumieni i konieczność używania wyższych temperatur źródeł, aby otrzymać takie same wartości strumieni Zn i Mg. Podana na wykresach temperatura jest temperaturą górnych grzałek komórek efuzyjnych. Dolne grzałki automatycznie utrzymują gradient temperatury 170 °C. Obserwacja ta stanowi bezpośredni

dowód pojawienie się osadu na kapslach i zmniejszenia światła otworów. Kontynuacja pracy z tlenem powoduje zarastanie otworów, co w przypadku Mg jest znacznie bardziej widoczne niż w przypadku cynku (niebieskie kropki na rysunku R.II.6ab). Zależności zaznaczone na zielono są wyznaczone na około tydzień przed otwarciem układu MBE. Standardowa procedura otwarcia układu i wymiany materiałów wsadowych następuje w dwóch przypadkach. Pierwszy, gdy temperatura górnej grzałki komórki efuzyjnej Mg sięga 600 °C, aby uzyskać strumień $2 \cdot 10^{-8}$ Tora. Ponieważ jest to sygnał, że kapsel Mg jest już tak zarośnięty, że dalsza eksploatacja i dogrzewanie komórki efuzyjnej grozi zaspawaniem kapsla (620 °C). Przypadek drugi to brak stabilności w czasie któregoś ze strumieni. Brak stabilności strumienia w czasie dla przykładu prawie pustej komórki Zn został zaprezentowany na rysunku R.II.7.



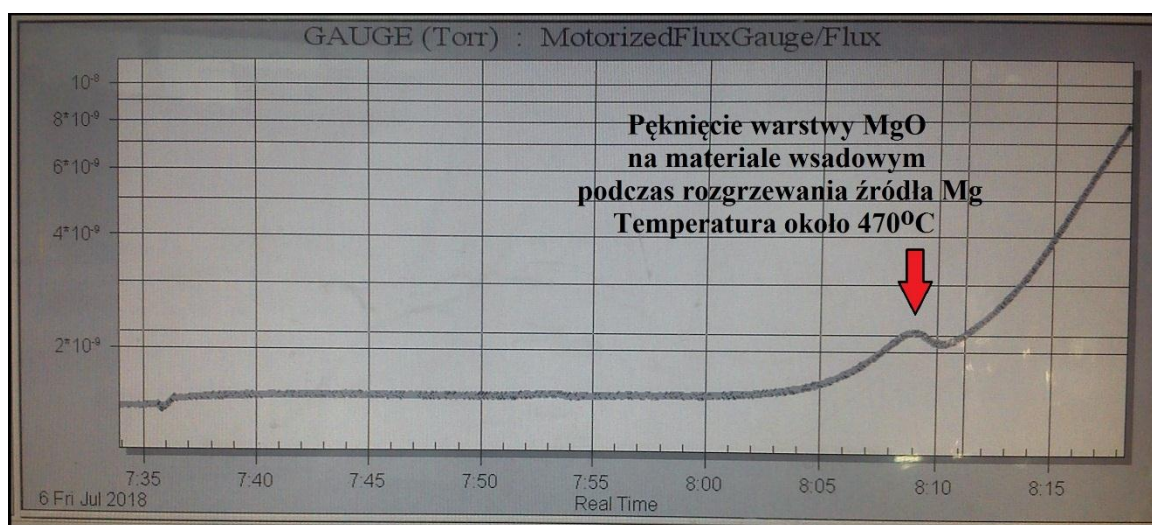
Rysunek R.II.7 Zależność strumienia Zn w funkcji czasu dla komórki efuzyjnej Knudsen z kończącym się materiałem wsadowym.

Pomiar stabilności strumienia jest też bardzo istotny przy ustalaniu parametrów wzrostu. O ile strumień Zn bardzo szybko staje się stabilny po osiągnięciu ustalonych temperatur źródła (15 min) to strumień Mg potrzebuje około 2 godzin. Na rysunku R.II.8ab przedstawiono zależności strumieni Mg i Zn w funkcji czasu od dogrzania komórek efuzyjnych do ustalonych temperatur.



Rysunek R.II.8 a) Zależność strumienia Mg w funkcji czasu po dogrzaniu pełnej komórki efuzyjnej Knudsen. b) Zależność strumienia Zn w funkcji czasu po dogrzaniu pełnej komórki efuzyjnej Knudsen.

Pomiar strumienia Mg powinien być wykonywany każdorazowo po ustalonym okresie czasu od dogrzania komórki efuzyjnej a samo dogrzewanie komórki efuzyjnej każdorazowo powinno odbywać się z taką samą prędkością. Bardzo charakterystyczne dla komórki efuzyjnej z Mg jest też pęknięcie warstwy MgO na materiale wsadowym podczas dogrzewania komórki ujawniające się nietypowym zachowaniu strumienia Mg, co pokazuje rysunek R.II.9. W tym przypadku komórka efuzyjna pracowała z tlenem zaledwie 30 godzin i warstwa MgO pęka w stosunkowo niskiej temperaturze 470 °C im dłużej eksploatowana jest komórka tym moment pęknięcia występuje w wyższych temperaturach i jest lepiej widoczny.



Rysunek R.II.9 Zależność strumienia Mg od czasu dogrzewania komórki efuzyjnej od 150 °C do 540 °C z prędkością grzania 10 °C/min. Obraz z ekranu komputera sterującego reaktorem PA-MBE.

Zdarza się też tak, że moment pęknięcia warstwy MgO na materiale wsadowym następuje już po rozgrzaniu komórki Mg w czasie przeznaczonym na stabilizację strumienia bądź niefortunnie po rozpoczęciu procesu wzrostu, co skutkuje zbyt dużym strumieniem Mg. Prawidłowa procedura rozgrzania Mg powinna zakładać początkowe przegrzanie Mg aż do momentu pęknięcia warstwy MgO a następnie schłodzenie komórki tak, aby uzyskać założony strumień.

2.2.3. Układ pozycjonowania i grzania podłoża.

Układ pozycjonowania i grzania podłoża jest kluczowym elementem każdego układu MBE. Dla układów PA-MBE, gdzie używa się plazmy tlenowej ważny jest dobór odpowiedniego grzejnika. Szeroko używane tantalowe, wolframowe czy platynowe spirale grzejne mogą pracować w otoczeniu tlenowym z typowymi temperaturami około 600 °C jednakże obserwuje się drastyczne skrócenie ich żywotności nawet do mniej niż pół roku (jest to związane z faktem pracy w środowisku plazmy tlenowej). Użycie grafitowych spirali grzejnych również testowano w układach z tlenem i choć żywotność nie ulegała skróceniu to w tle pojawiały się znaczące ślady C, CO, CO₂^[5], co powodowało wbudowywanie się węgla do wzrastających struktur. Kolejnym

krokiem było użycie grzejników z dodatkowym pokryciem np. PG-PBN (Pyrolytic Graphite-Pyrolytic Boron Nitride) lub z gSiC.

Podczas realizacji tej rozprawy używano grzejnika firmy: Riber ADDON z pokryciem gSiC. Przy pracy z maksymalną temperaturą trzeba pamiętać o możliwości odparowania warstwy zabezpieczającej z gSiC. Od spirali grzejnej odprowadzone są specjalnie zaprojektowane kontakty, które wyprowadzają połączenie elektryczne poza obszar grzejny. Taka konstrukcja pozwala uniknąć lokalnego utlenienia w okolicach kontaktów elektrycznych. Do mocowania użyto śrub wolframowych. Układ pozycjonowania podłoża posiada również możliwość obrotów. Rysunek R.II.10 przedstawia układ pozycjonowania podłoża wraz z grzejnikiem wyposażonym w filament Ribera ADDON z gSiC.

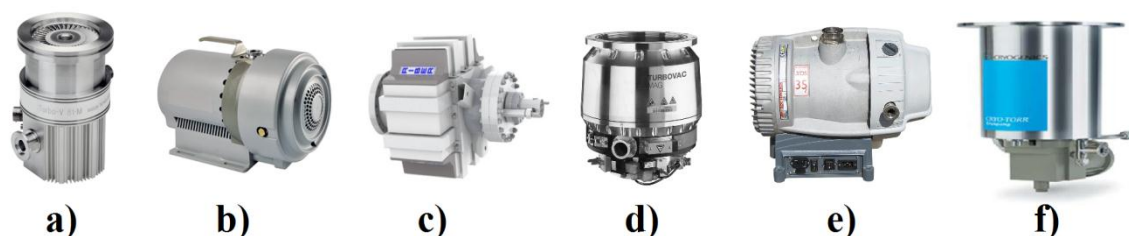


Rysunek R.II.10 Układ pozycjonowania i grzania podłoża z filamentem z gSiC Ribera ADDON.^[6]

2.2.4. Układy próżniowe reaktora PA-MBE.

W skład reaktora MBE wchodzi trzy komory, które są pompowane oddzielnymi układami pomp próżniowych i oddzielone zaworami. Komora ładowania pozwala na częste otwieranie i zamykanie w celu załadunku podłoża bez konieczności ponownego odpompowania pozostałych komór. Proces załadunku odbywa się w osłonie azotowej, a układ próżniowy to w tym przypadku pompa turbomolekularna Agilent Turbo-V 81M o wydajności 46-47 l/s oraz pompa wstępna typu scroll SH-110 o wydajności 110 l/min, co pozwala uzyskać próżnię rzędu 10^{-8} Tora. Kolejna jest komora oczyszczenia przed wzrostowego tzw. Bufor, gdzie podłoże jest wygrzewane w 700 °C. Zastosowana tu pompa tytanowo jonowa PEG 2000S o wydajności pompowania azotu 180 l/s pozwala osiągnąć nominalną próżnię rzędu 10^{-12} Tora. Układ próżniowy zastosowany w głównej komorze wzrostowej opiera się na dużej pompie turbomolekularnej TURBOVAC MAG W 2800CT o wydajności pompowania azotu 2650 l/s i dwóch pompach wstępnych typu scroll XDS 35i EDWARDS z wydajnością 35 l/s każda. Zastosowanie pompy turbomolekularnej zamiast normalnej jonowej jest uzasadnione, ponieważ pompy jonowe nie są w stanie wystarczająco szybko odpompować nadmiaru tlenu z komory a zatem utrzymać dobrej próżni podczas procesu. Ponadto

żywołność pomp jonowych jest znacząco zmniejszona przez prace w stosunkowo niskiej próżni podczas wzrostu (10^{-5} Tora), gdy do komory wzrostu jest dostarczana plazma tlenowa. Dodatkowo w komorze wzrostu zainstalowana jest pompa kriogeniczna CRYO-TORR CRYOPUMP 8, jako pompa wspomagająca. Do jej wad należą drgania podczas pracy, co uniemożliwia obserwację oscylacji RHEED-u, jak i konieczność cyklicznej regeneracji.



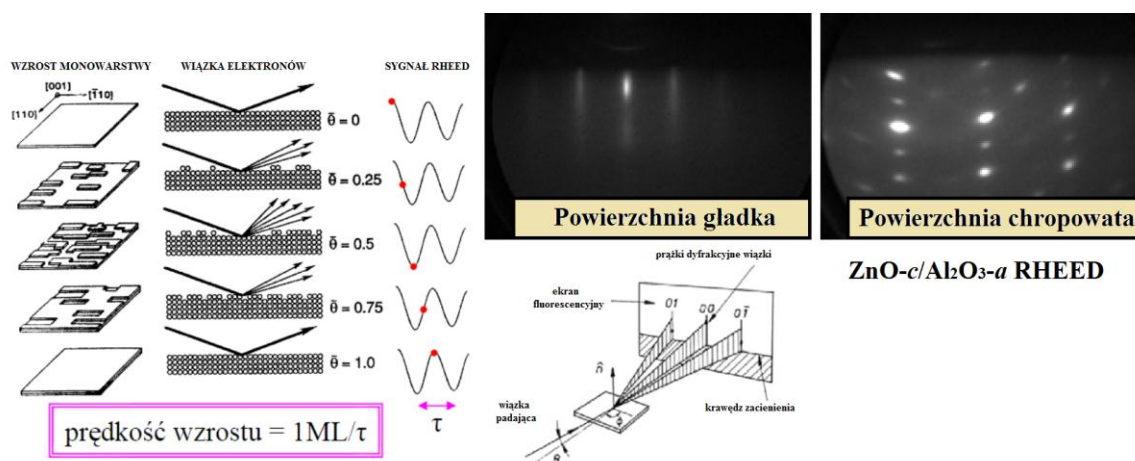
Rysunek R.II.11 Pompy próżniowe używane w reaktorze Riber Compact 21 (ZnO) w IF PAN.

Agilent Turbo-V 81M; b) SH-110; c) PEG 2000S; d) TURBOVAC MAG W 2800 CT;

e) XDS 35i EDWARDS; f) CRYO-TORR CRYOPUMP 8.^[6]

2.2.5. Układ dyfrakcji wysoko energetycznych elektronów.

Kolejnym ważnym i często stosowanym, elementem stanowiska MBE jest układ do dyfrakcji odbiciowej elektronów o dużych energiach (RHEED). Układ składa się z działu elektronowego, fluorescencyjnego ekranu i kamery CCD (charge-coupled device) oraz odpowiedniego oprogramowania. Umożliwia on kontrolę *in-situ* szybkości wzrostu i jakości krystalicznej warstwy. Schematyczne przedstawienie widoczne na rysunku poniżej.



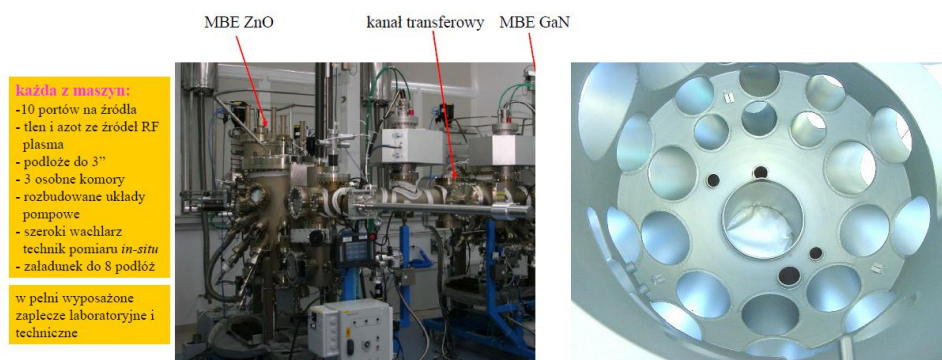
Rysunek R.II.12 Obraz RHEED z gładkiej i chropowatej powierzchni ZnO oraz schemat uzyskiwania prędkości wzrostu.^[7]

Zastosowany układ RHEED to model NEK 150R3 firmy STAIB INSTRUMENTS. Standardowe napięcie przyspieszające w używanym układzie RHEED to 12 keV a kąt padania wiązki elektronów na podłoże jest w granicy od 0.5° do 2.5° . Intensywność sygnału dyfrakcyjnego jest zbierana przez kamerę CCD skorelowaną z komputerem. W przypadku obserwacji podłużnych prążków na ekranie

fluorescencyjnym otrzymujemy informację o dwuwymiarowym wzroście kryształu, jeżeli natomiast pojawiają się kropki wówczas wzrost jest trójwymiarowy a powierzchnia kryształu staje się chropowata. Podczas wzrostu kolejnych monowarstw sygnał RHEED oscyluje. Z prędkości tych oscylacji wyznaczana jest prędkość krystalizacji warstw.^{[8], [9], [10]} Niestety w naszym przypadku mimo wielu wysiłków nie udało się zaobserwować oscylacji RHEED a prędkość krystalizacji wyznaczono z użyciem reflektometrii laserowej.

2.2.6. Reaktor PA-MBE.

Wytwarzanie materiałów tlenkowych w technologii PA-MBE nie jest rzeczą prostą. Budowa tego typu reaktora odbiega od budowy standardowych układów MBE, aby zagwarantować stabilną i niezawodną pracę reaktora nawet w warunkach tlenowych. Chcąc uzyskać efektywne prędkości wzrostu należy liczyć się z nadmiarem tlenu w komorze, który jest bardzo reaktywny chemicznie i utlenia wszystkie podgrzane metalowe elementy reaktora w związku, z czym w konstrukcji muszą być użyte materiały odporne na utlenianie. W naszym przypadku był to reaktor Ribera Compact 21 składający się z 3 połączonych zaworami komór próżniowych z oddzielnymi układami pompowania. Komora ładowania, komora wygrzewania przed wzrostowego i komora główna (wzrostowa). Reaktor posiada 2 źródła plazmowe tlenowe i azotowe oraz 6 komórek na materiały stałe: Zn, Mg, Cd, Al, As, Sb. Układ pozwala na kontrolowanie procesu przez RHEED model NEK 150R3 oraz reflektometrię laserową z detektorem CELESTRON OMNI 32 mm Plössl. Pomiar temperatury podłoża umożliwia pirometr RAYTEK model Marathon MM 2ML. Reaktor pozwala na załadowanie do 8 podłoży. Zdjęcie układu PA-MBE oraz rozkład otworów na komórki efuzyjne i przesłony w kriopanelu reaktora Riber Compact 21 widoczne na rysunku R.II.13.



Rysunek R.II.13 Reaktor PA-MBE Compact 21 Ribera w IF PAN oraz rozkład portów w kriopanelu komory głównej.^[6]

2.3. Podstawy wzrostu w technologii PA-MBE.

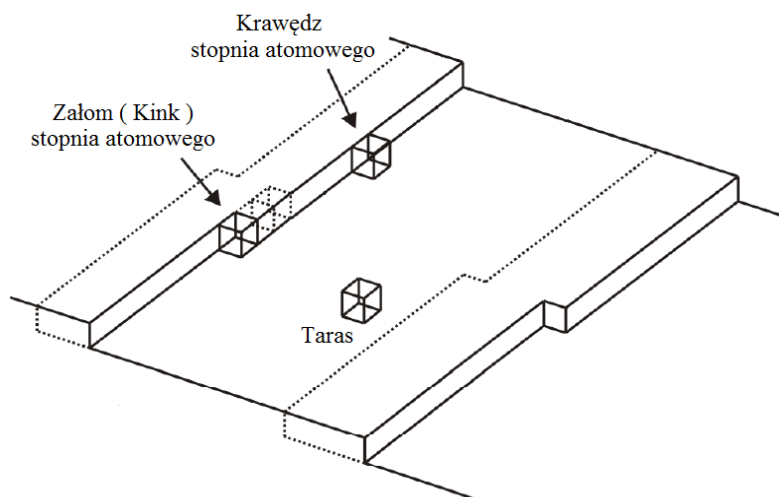
Wzrosty epitaksjalne w zależności od podłoża i materiałów, z jakich ma powstać kryształ można podzielić na dwa rodzaje: homoepitaksjalny i heteroepitaksjalny. Wzrost homoepitaksjalny ma miejsce wówczas, gdy synteza wzrastanego kryształu odbywa się na podłożu z tego samego materiału, co krystalizująca warstwa np. ZnO na podłożu ZnO. Wzrost heteroepitaksjalny polega na krystalizacji warstwy np. tlenek cynku na podłożu z innego materiału niż wzrastany kryształ np. szafir-*a*. Dzięki zastosowaniu podłoża o strukturze krystalicznej możliwie jak najlepiej dopasowanej do struktury krystalicznej wzrastanej warstwy minimalizowane jest niedopasowanie sieciowe prowadzące do powstawania defektów strukturalnych. Rodzaj użytego podłoża jest, zatem kluczowy podczas wzrostu warstw epitaksjalnych. Materiałem, na jakim opiera się ta praca jest ZnO, dlatego poniższa tabela T.II.1 zestawia różne rodzaje używanych podłoży oraz ich niedopasowanie sieciowe w odniesieniu do ZnO. Wykonywanie wzrostów homoepitaksjalnych jest najbardziej korzystne pod kątem, jakości, jednakże bardzo często stosuje się inne podłoża chociażby ze względu na ich dostępność na rynku a co za tym idzie i cenę. Dla ZnO najbardziej optymalnym podłożem ze względu zarówno na cenę jak i niedopasowanie sieciowe jest szafir-*a*.

Material:	Struktura krystaliczna:	Parametry sieciowe:	Niedopasowanie sieciowe:
ZnO	Heksagonalna	$a = 3.250\text{\AA}$ $c = 5.213\text{\AA}$	0%
GaN	Heksagonalna	$a = 3.189\text{\AA}$ $c = 5.185\text{\AA}$	1.8%
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}c$	Heksagonalna	$a = 4.754\text{\AA}$ $c = 12.990\text{\AA}$	18.4% po obrocie o 30°
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}a$	Heksagonalna	$a = 4.754\text{\AA}$ $c = 12.990\text{\AA}$	0.08% kierunek <i>c</i> szafiru 2.5% kierunek <i>m</i> szafiru
6H-SiC	Heksagonalna	$a = 3.080\text{\AA}$ $c = 15.117\text{\AA}$	3.5%
Si	Kubiczna	$a = 5.430\text{\AA}$	40.1%
ScAlMgO_4	Heksagonalna	$a = 3.246\text{\AA}$ $c = 28.195\text{\AA}$	0.09%

Tabela T.II.1 Zestawienie podłoży wraz z ich niedopasowaniem sieciowym do struktury kryształu ZnO.

Proces epitaksji polega na wbudowywaniu się atomów pierwiastków dostarczanych do powierzchni kryształu. Padające atomy mogą przyłączyć się do powierzchni w trzech miejscach pokazanych na rysunku R.II.14.^[11] Czynnikiem warunkującym miejsce przyłączenia kolejnych atomów jest temperatura wzrostu. Odpowiednio dobrana temperatura podłoża pozwala na wzrost warstwy po warstwie i płynięcie stopni atomowych polegające na tym, że atomy docierające do

powierzchni kryształu są wiązane jedynie na załomach stopni atomowych. Energia wiązania atomu w tym miejscu zwanym potocznie z angielskiego kinkiem jest w przybliżeniu równa połowie energii wiązania w kryształach. Aby atomy mogły swobodnie odrywać się od kryształu i dyfundować w kierunku kinku, gdzie zostaną ponownie związane potrzebna jest temperatura równa połowie temperatury topnienia wzrastanego materiału, wówczas kinki stają się aktywne.



Rysunek R.II.14 Schemat miejsc wiązania atomów na powierzchni kryształu.^[11]

Zrozumienie podstawowych procesów zachodzących na powierzchni kryształu podczas wzrostu MBE jest niezwykle istotne. Pozwala on na lepszą kontrolę warunków wzrostu a zatem i na otrzymywanie wyższej, jakości kryształów.^[13] Odpowiednie parametry pozwalają w sposób ilościowy opisać procesy powierzchniowe, jakie zachodzą podczas wzrostu. Prędkość dostarczania atomów jest opisywana przez strumień wiązki i podawana, jako liczba atomów danego pierwiastka, która dociera do jednostki powierzchni podłoża w ciągu sekundy. Wiązka atomów np. Zn jest generowana w komórkach efuzyjnych po przez odparowanie danego pierwiastka. Atomy wiązki docierają do podłoża z temperaturą T_i . Podłoże również posiada pewną temperaturę T_s zazwyczaj niższą od temperatury wiązki T_i . Dostarczane atomy mają różną energię kinetyczną i uderzają w różne miejsca podłoża. W zależności od energii atomu i miejsca uderzenia w podłoże atom może od razu odparować z powierzchni posiadając temperaturę T_e lub wymienić energię z atomami podłoża aż osiągnie równowagę termodynamiczną w T_s . Na opis ilościowy tego procesu pozwala zdefiniowanie współczynnika pojemności cieplnej:

$$a = \frac{T_i - T_e}{T_i - T_s} \quad (\text{W.II.1})$$

Współczynnik pojemności cieplnej jest rozumiany, jako stopień, w jakim atomy docierające do podłoża osiągają równowagę termiczną z podłożem. Przyjmuje on wartość jeden w przypadku, gdy temperatura atomu odparowanego z podłoża jest równa temperaturze podłoża $T_e = T_s$.

Należy zaznaczyć, że osiągnięcie równowagi termicznej nie jest tożsame z przyłączeniem atomu do powierzchni.^[9] Współczynnik przyczepności S_c jest definiowany, jako stosunek atomów zaadsorbowanych na powierzchni N_{abs} do liczby wszystkich atomów dostarczonych do powierzchni N_{tot} w tym samym okresie czasu:

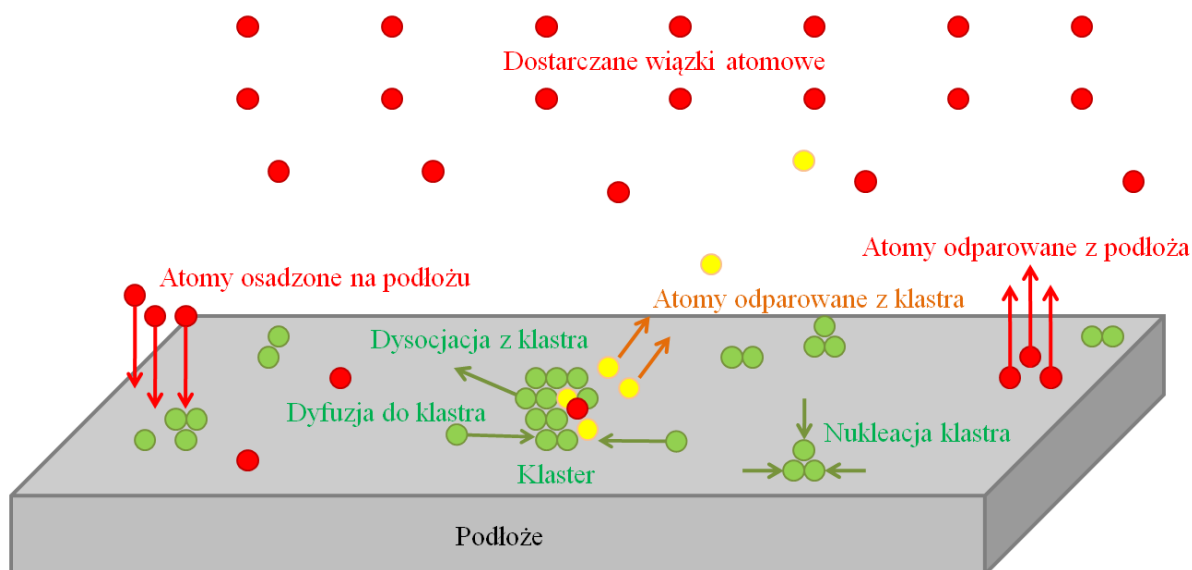
$$S_c = \frac{N_{abs}}{N_{tot}} \quad (W.II.2)$$

W większości przypadków S_c jest znacznie mniejsze od jedynki i może być bardzo małym ułamkiem, gdy energia adsorpcji atomów na podłożu jest niska lub temperatura podłoża jest wysoka. Współczynnik przyczepności S_c jest odwrotnie proporcjonalny do funkcji wykładniczej temperatury oraz odwrotnie proporcjonalny do kwadratu odległości między stopniami atomowymi na powierzchni wzrastanego kryształu.^[13] Nawet przy założeniu, że wszystkie dostarczane atomy osiągają równowagę termiczną z podłożem $a = 1$ to istnieje pewne prawdopodobieństwo związane z temperaturą kryształu, na uzyskanie przez atom będący na powierzchni kryształu energii wystarczającej do jego opuszczenia. A zatem agregacja atomów na powierzchni kryształu w klastry jest konieczna do ich pozostania. W przypadku przeciwnym wszystkie atomy z powierzchni w końcu zostaną odparowane. Możliwa jest, zatem sytuacja gdzie $S_c = 0$ nawet wówczas, gdy $a = 1$. Adsorpcja atomów na powierzchni zachodzi na skutek powstania wiązań van der Waalsa jest to adsorpcja fizyczna lub przez tworzenie znacznie silniejszych wiązań jonowych lub kowalencyjnych tzw. adsorpcja chemiczna. Prędkość adsorpcji atomów na powierzchni kryształu jest proporcjonalna do $v_a \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]$ gdzie v_a jest częstotliwością adsorpcji, E_a jest energią adsorpcji, k to stała Boltzmanna oraz T jest temperaturą podłoża. Rzeczywiste powierzchnie kryształów posiadają skomplikowaną morfologię oraz ich rekonstrukcję a zatem wiązania stają się kierunkowe i prawdopodobieństwo adsorpcji atomu w niektórych miejscach jest większe niż w innych. Zaadsorbowane atomy mogą dyfundować po powierzchni kryształu z jednego miejsca do innego po przez przeskakiwanie termiczne. Współczynnik dyfuzji D jest proporcjonalny do poniższych zależności:

$$D \propto a^2 k_s \propto a^2 \exp\left[-\frac{E_d}{kT}\right] \quad (W.II.3)$$

Gdzie: k_s jest prędkością termicznego przeskoku atomu z miejsca na miejsce, a jest efektywną odległością pomiędzy miejscami przeskoku, E_d jest energią dyfuzji oraz T jest temperaturą kryształu. Należy zauważyć, że proces dyfuzji na rzeczywistych powierzchniach jest anizotropowy i skomplikowany ponadto odpowiada za stopień gładkości wzrastanych warstw. Dyfundujące atomy mogą wiązać się z innymi tworząc klastry o różnych rozmiarach zależnych od ciśnienia wiązki lub prędkości wzrostu. Nukleacja na gładkim podłożu nie jest korzystna energetycznie, dlatego znacznie większa liczba atomów jest potrzebna do utworzenia stabilnego klastra.^[14] Małe klastry ze względu na duży stosunek powierzchni do objętości są energetycznie niestabilne

i prawdopodobnie ulegną dysocjacji. Wzajemne relacje pomiędzy dysocjacją a wzrostem klastra zależą od energii swobodnej klastra i strumienia wiązki dostarczanych atomów.

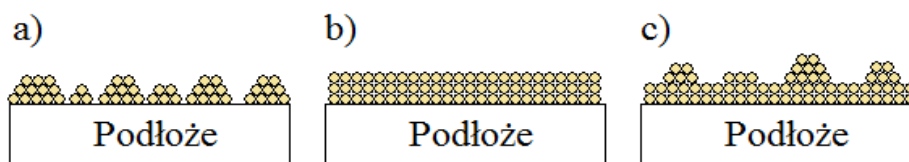


Rysunek R.II.15 Schemat podstawowych procesów powierzchniowych podczas wzrostu kryształu w technice MBE.

Ze względu na relację pomiędzy energią powierzchni warstwy γ_F , energią powierzchni podłoża γ_S i energią interfejsu pomiędzy podłożem i warstwą γ_{FS} , wyróżnia się następujące mechanizmy wzrostu kryształu ze względu na zachowanie powierzchni.

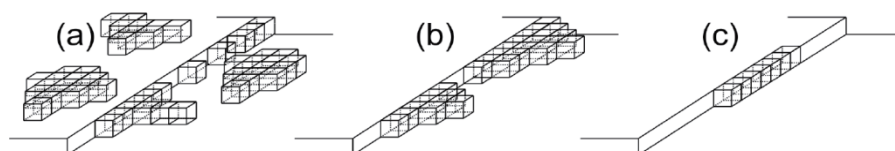
$$\Delta\gamma_n = \gamma_F + \gamma_S - \gamma_{FS} \quad (W.II.4)$$

Trójwymiarowy wzrost wyspowy prowadzący do zwiększenia szorstkości powierzchni kryształu i obniżenia jego jakości dla $\Delta\gamma_n > 0$. Dwuwymiarowy wzrost warstwa po warstwie, który jest najbardziej pożądany ze względu na najlepsze właściwości kryształu. Warstwy narastają jedna po drugiej i kolejna nie powstaje dopóki poprzednia nie jest kompletna dla $\Delta\gamma_n < 0$. Wzrost mieszany jest efektem naprężeń w rosnącym kryształcie początkowy etap odbywa się, jako wzrost warstwa po warstwie, ale od pewnego momentu na skutek niedopasowania sieciowego powstają wyspy dla początkowo $\Delta\gamma_n < 0$ potem $\Delta\gamma_n > 0$.



Rysunek R.II.16 Model zachowania frontu wzrostu: a) wyspowy – mod Volmer-Weber, b) warstwa po warstwie - mod Frank-van der Merwer, c) mieszany – mod Stranski-Krastanov.

Mechanizm wzrostu warstwa po warstwie może przebiegać na 3 sposoby. Pierwszy polega na tworzeniu kolejnej warstwy z zrastających się wysepek o wysokości stopnia atomowego, rysunek R.II.17a. Drugi dopuszcza wiązanie kolejnych atomów tylko wzdłuż krawędzi stopni atomowych, rysunek R.II.17b. Ostatni zaś pozwala na przyłączenie kolejnego atomu tylko na załomie stopni atomowych w tzw. Kinkach, rysunek R.II.17c.^[15]



Rysunek R.II.17 Różne warianty modu wzrostu Frank-van der Merwe (warstwa po warstwie):

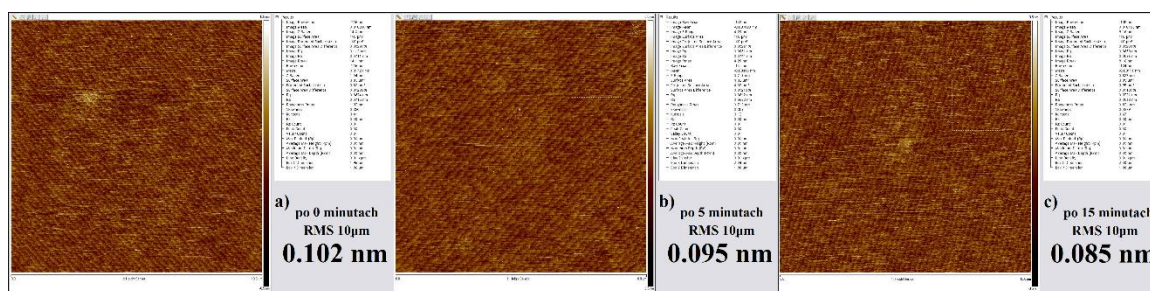
- a) wzrost wysp na powierzchni tarasów, b) zarodkowanie na krawędziach stopni atomowych,
c) zarodkowanie jedynie na załomach stopni atomowych tzw. Kinkach.^[15]

Ostatni wariant jest najbardziej korzystny, gdyż powierzchnia jest pokrywana równoległymi stopniami atomowymi a wbudowywanie się adatomów np. domieszki Mg odbywa się w jednakowych warunkach mianowicie jedynie w kinku, co skutkuje jednorodnością kryształów trójskładnikowych takich jak np. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

2.4. Przygotowanie podłoża szafirowego do wzrostu warstw i struktur $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

Pierwszym krokiem jest chemiczne oczyszczenie podłoża szafirowego. Proces przygotowania podłoża polega na kąpeli w tróchloroetylenie podgrzanym do temperatury 160 °C i gotowanie go przez 10 min. Analogicznie w acetonie i izopropanolu. Zabieg ten ma na celu odtłuszczenie i oczyszczenie podłoża. Podłoże zostaje przemyte wodą destylowaną i trafia ono na 5 min do tzw. piranii, czyli wody utlenionej z kwasem siarkowym w stosunku pół na pół (w temperaturze 150 °C). Pirania usuwana jest z podłoża przez dziesięciokrotne płukanie w wodzie destylowanej. Następnie oczyszczone podłoże zostaje wysuszone azotem i załadowane do maszyny.

Drugi krok to oczyszczanie termiczne. W komorze załadowczej podłoże wygrzewane jest przez godzinę w temperaturze 150 °C w celu pozbycia się grup OH. Po tym wstępnym wygrzaniu podłoże jest chłodzone i przenoszone do komory wygrzewania przed wzrostowego tzw. buforu, gdzie odbywa się właściwe wygrzewanie podłoża w temperaturze 700 °C przez okres, co najmniej 1 godziny. Po ochłodzeniu podłoże zostaje przeniesione do komory wzrostowej. Ostatnim krokiem jest proces tlenowania prowadzony w temperaturze 700 °C przepływie tlenu 2.5 sccm i mocy pobudzenia 350 W przez pół godziny. Następnie podłoże ochładza się do temperatury, w jakiej prowadzony będzie wzrost. Wpływ procesu tlenowania na morfologię powierzchni podłoża został przebadany przy użyciu mikroskopu sił atomowych. Uzyskany rezultat zaprezentowano na poniższym rysunku. Szafir został poddany takiej samej procedurze mycia, trawienia i wygrzewania, po czym dwa podłoża były tlenowane odpowiednio 5 i 15 minut. Po wyjęciu z reaktora natychmiast zostały przeprowadzone pomiary AFM. Proces tlenowania do 15 min poprawił powierzchnie szafiru, dalsza kontynuacja tlenowania nie poprawiała powierzchni.

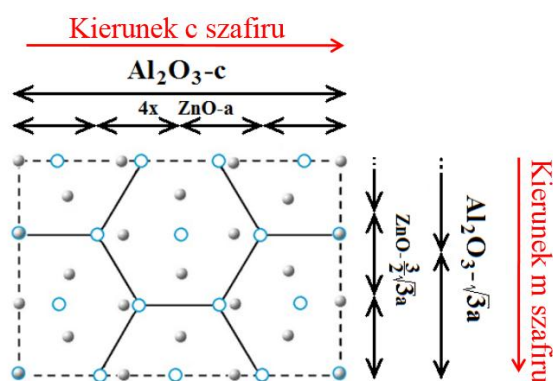


Rysunek R.II.18 Pomiary AFM dla podłoży szafirowych o orientacji *a* firmy SurfaceNet po procesie tlenowania.

a) bez tlenowania, b) po 5 minutach tlenowania, c) po 15 i więcej minutach tlenowania.

Epitaksjalne warstwy ZnO krystalizujące na podłożu szafirowym o orientacji *a* nie zachowują orientacji krystalograficznej szafiru. Jest to specyficzny wzrost epitaksjalny określany w literaturze, jako: uniaxial locked epitaxy. Oś *c* kryształu ZnO jest prostopadła do płaszczyzny podłoża

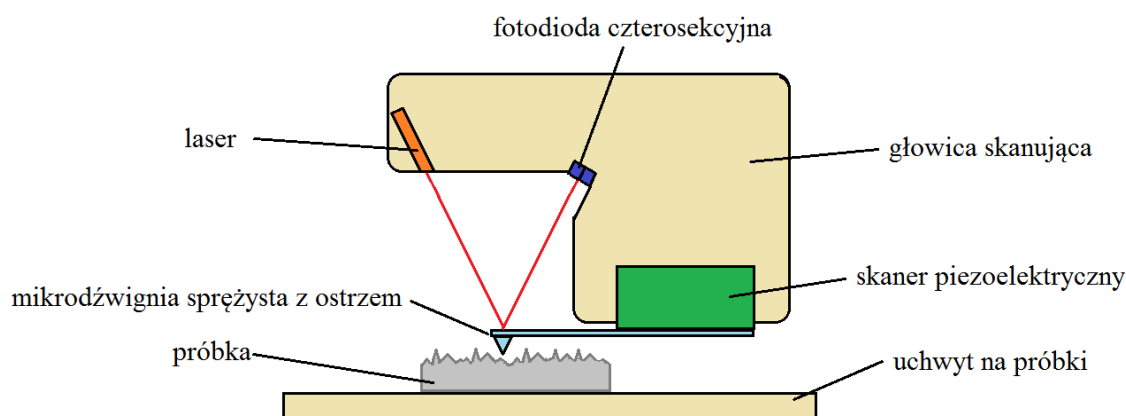
szafirowego natomiast w płaszczyźnie wzrostu zachodzą następujące relacje epitaksjalne: Kierunek a $[11\bar{2}0]$ kryształu ZnO jest równoległy do kierunku c $[0001]$ szafiru oraz kierunek m $[1\bar{1}00]$ kryształu ZnO jest równoległy do kierunku m $[1\bar{1}00]$ szafiru.^[16] Epitaksja na podłożu szafirowym o orientacji a w porównaniu do orientacji c jest korzystna z dwóch powodów. Pierwszym powodem jest brak efektu rotacji kryształu ZnO, który występuje przy wzroście na szafirze o orientacji c (30°). Drugim powodem jest stosunkowo małe niedopasowanie sieciowe, które można oszacować na poziomie 0.08 % wzdłuż osi c szafiru oraz około 2.5 % wzdłuż osi m szafiru. Epitaksjalny wzrost warstw ZnO na szafirze o orientacji a nie wymaga stosowania żadnych warstw pośrednich (butorowych). Schematyczną reprezentację warstw ZnO na podłożu szafirowym o orientacji a przedstawia poniższy rysunek.



Rysunek R.II.19 Schematyczne przedstawienie warstw ZnO na podłożu szafirowym o orientacji a .

2.5. Mikroskopia sił atomowych AFM.

Mikroskop sił atomowych (AFM) jest odmianą mikroskopu ze skanującą sondą. Jego poprzednik skaningowy mikroskop tunelowy (STM) został skonstruowany w 1982 r. a cztery lata później pojawia się AFM pozwalający badać nie tylko materiały przewodzące, ale również izolujące.^[17] Podstawową różnicą pomiędzy tymi mikroskopami są mierzone wielkości fizyczne. W przypadku STM jest to natężenie prądu tunelowego, który przepływa pomiędzy badaną próbką a ostrzem sondy pomiarowej, co narzuca warunek, że mierzony materiał musi być przewodzący. Z kolei dla mikroskopu AFM mierzone jest ugięcie dźwigni, na której znajdują się skanujące ostrze. Dlatego izolujące właściwości badanego materiału nie stanowią żadnego ograniczenia. Ugięcie dźwigni obrazuje siłę występującą pomiędzy ostrzem sondy a atomami tworzącymi powierzchnię badanego materiału i jest miarą odległości między nimi. Amerykańska firma Digital Instruments, jako pierwsza wypuściła na rynek mikroskopy AFM pod nazwą *Nano Scope*, które w bardzo krótkim czasie zyskały dużą popularność. Schemat działania mikroskopu AFM przedstawiony jest poniżej. Pomimo stosunkowo prostych założeń zasady działania tego rodzaju mikroskopu ich realizacja wcale nie jest prosta, gdyż wymaga zastosowania nowoczesnych rozwiązań technologicznych takich jak: piezoelektryczne pozycjonery, MEMS (z ang. Micro-Electro-Mechanical Systems), bardzo szybkie procesory sygnałowe oraz niskoszumowe układy opto-elektroniczne i mikro-elektroniczne. Metoda AFM umożliwia tworzenie obrazów badanych powierzchni z bardzo dużą rozdzielczością względem wszystkich trzech osi. Dzięki tej metodzie możemy uzyskać obraz 10^8 razy powiększony z teoretyczną rozdzielczością względem osi *x*, *y* dochodzącą do 0.1 nm a względem osi *z* nawet do 0.01 nm. Rzeczywista rozdzielczość jest na ogół mniejsza i zależy głównie od rodzaju badanego materiału i warunków, w jakich prowadzony jest pomiar.



Rysunek R.II.20 Schemat mikroskopu AFM.

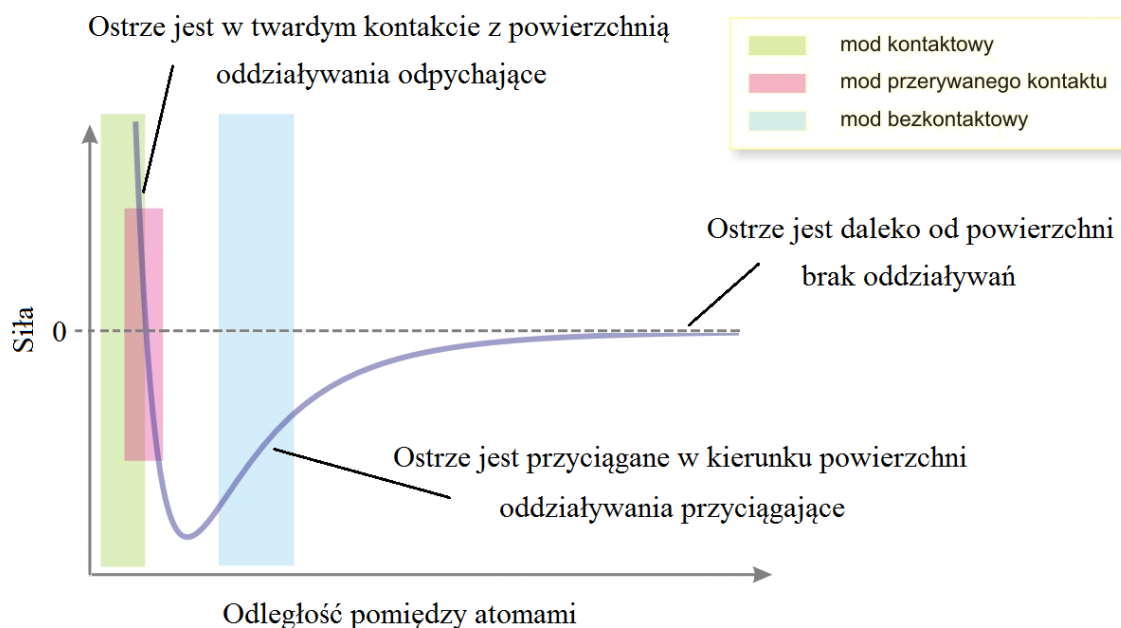
Mikroskop sił atomowych wykorzystuje oddziaływania pomiędzy atomami próbki oraz ostrza sondy skanującej. W skład tych oddziaływań wchodzi siły Kulombowskie i van der Waalsa.

Powodują one przyciąganie się atomów na większych odległościach i ich odpychanie na mniejszych tak jak pokazano na rysunku poniżej. Mikroskop AFM posiada trzy tryby pracy wykorzystujące określone oddziaływania międzyatomowe: kontaktowy, bezkontaktowy i przerywanego kontaktu.

Tryb kontaktowy: charakteryzuje się tym, że ostrze ma bezpośredni kontakt z atomami badanego materiału (z ang. Contact Mode – CM). Ostrze odgrywa rolę profilometru a odległości pomiędzy atomami sondy i próbki są rzędu 0.1 nm, główną rolę odgrywają tu krótko zasięgowe oddziaływania międzyatomowe pomiędzy atomami na czubku ostrza sondy a atomami z powierzchni badanego materiału. Zachodzące na siebie sfery elektronowe odpychają się wzajemnie powodując odgięcie dźwigni sondy w kierunku przeciwnym do próbki.

Tryb bezkontaktowy: wykorzystuje siły przyciągania dalekiego zasięgu (z ang. Non-Contact Mode–NCM). W tym trybie na ostrze sondy mogą działać siły magnetyczne, elektrostatyczne lub przyciągające van der Waalsa oraz kapilarne. Do badania morfologii powierzchni stosuje się siły van der Waalsa działające na odległościach 10 – 100 nm. W tym trybie obrazowanie nie odbywa się statycznie poprzez mierzenie ugięcia dźwigni, ale dynamicznie przez pomiar zmiany amplitudy i częstości drgań sondy pomiarowej. Dźwignia z ostrzem wprowadzana jest w drgania za pomocą elementu piezoelektrycznego o częstotliwości rezonansowej sondy skanującej. Reakcją na siłę działającą na dźwignię z ostrzem skanującym jest zmiana amplitudy i częstości drgań, co jest informacją pozwalającą na wygenerowanie obrazu powierzchni próbki.

Tryb przerywanego kontaktu: jest połączeniem poprzednich dwóch trybów pracy i polega na lekkim i częstym dotykaniu powierzchni próbki przez sondę skanującą (z ang. Tapping Mode–TM). Element piezoelektryczny wprowadza dźwignię wraz z ostrzem w drgania o częstotliwościach rezonansowych zwykle w zakresie 50 – 500 kHz. Następnie ostrze zbliżane jest do powierzchni próbki aż zacznie ją sporadycznie dotykać. W wyniku kontaktu ostrza z powierzchnią próbki następuje dyssypacja energii kinetycznej ostrza, co powoduje zmniejszenie się amplitudy drgań, które jest rejestrowane w układzie sprzężenia zwrotnego, gdzie jest dobierana automatycznie taka częstotliwość drgań, aby siłę oddziaływań pomiędzy ostrzem sondy pomiarowej a badanym materiałem utrzymać na jak najniższym możliwym poziomie. Sonda skanująca napotykająca wierzchołek nierówności powierzchni ma ograniczoną przestrzeń, co zmniejsza jej amplitudę drgań. Jeżeli sonda przechodzi nad wgłębieniem amplituda drgań rośnie. Tryb TM umożliwia uniknięcie uszkodzenia powierzchni oraz wyeliminowanie wpływu sił tarcia i adhezji. Dużą zaletą jest też stabilność i liniowość sygnałów pomiarowych, co gwarantuje powtarzalność wyników.^[18]



Rysunek R.II.21 Zależność siły oddziaływania między atomami od ich wzajemnej odległości.

Do zalet mikroskopu sił atomowych należą:

- Wysoka rozdzielczość (nanometrowa).
- Łatwość przygotowania próbek.
- Elastyczny dobór badanych materiałów.
- Różne środowiska pracy (gaz, ciecze, próżnia).
- Niska inwazyjność pomiarów.
- Mapowanie wielu właściwości powierzchni: (magnetycznych, elektrycznych, chemicznych, mechanicznych).
- Pomiary temperaturowe.

Zamieszczone w tej rozprawie pomiary morfologii powierzchni zostały wykonane w IF PAN na mikroskopie AFM firmy BRUKER (Veeco): Dimension ICON with Scan Asyst w trybie przerywanego kontaktu w warunkach normalnych. Sonda skanująca: OTESPA o częstotliwościach rezonansowych z zakresu 285 – 353 kHz.

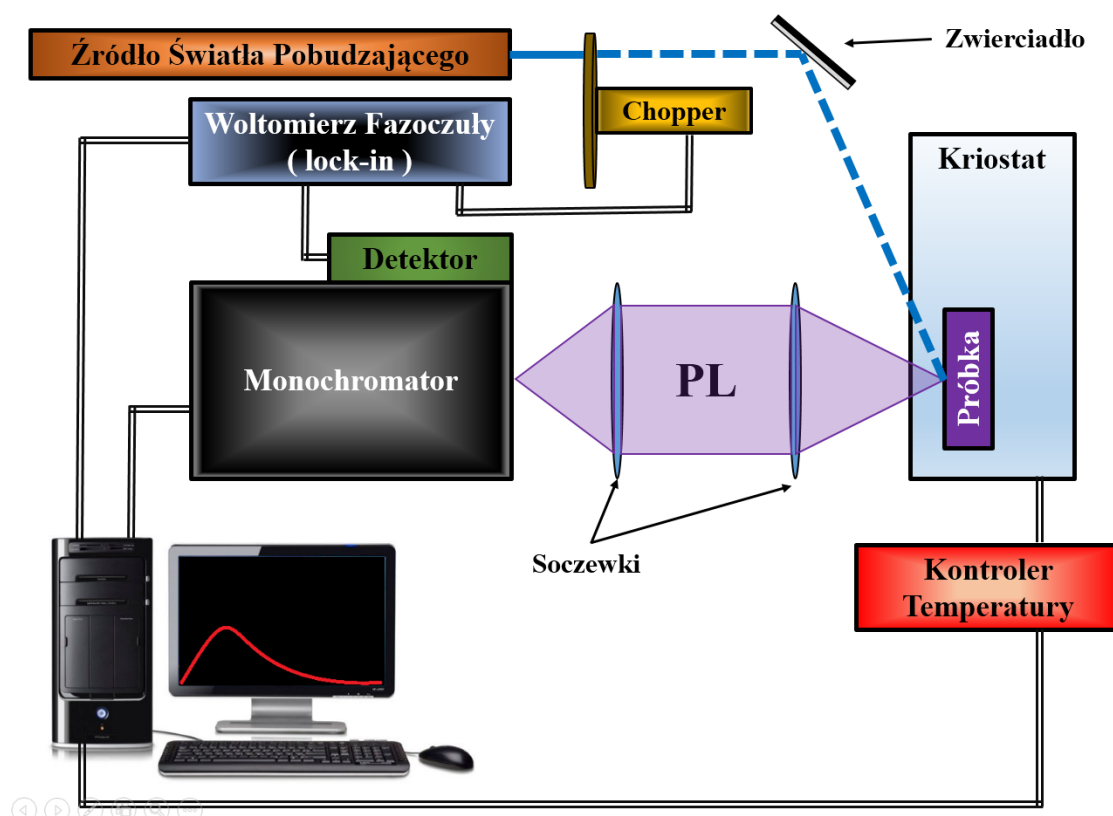
2.6. Spektroskopia fotoluminescencyjna.

Powszechnie stosowaną metodą optycznej charakteryzacji materiałów półprzewodnikowych, jest spektroskopia, która jest techniką nieinwazyjną, szybką i dającą informację na temat procesów rekombinacji promienistej. Fotoluminescencja jest najczęściej stosowaną techniką pomiarową, realizowaną przez pobudzenie materiału przy pomocy światła.

Zawarte w tej pracy widma spektroskopowe zostały otrzymane przy użyciu fotoluminescencji:

- PL - Spektroskopia Fotoluminescencyjna (z ang. PhotoLuminescence Spectroscopy)

W przypadku pomiaru PL stała jest długość fali pobudzenia natomiast monochromator punkt po punkcie zbiera intensywności emisji z próbki dla zadanego zakresu długości fali, w jakim badany materiał może emitować promieniowanie. Schemat układu pomiarowego używanego w tej rozprawie doktorskiej przedstawiony jest na poniższym rysunku. Badany materiał umieszczony jest w kriostacie pozwalającym na schłodzenie próbki i pomiar widm PL w funkcji temperatury od 6 °K do 330 °K. Wiązka światła pobudzającego skierowana jest za pomocą zwierciadeł na próbkę. Sygnał fotoluminescencji (PL) zbierany jest i kierowany do monochromatora przez dwie soczewki. Sterowany przez komputer monochromator z fotopowielaczem zbiera intensywność sygnału PL dla każdej długości fali z zadanego zakresu oddzielnie. Chopper ustawiony jest w wiązce pobudzającej pomiędzy źródłem światła pobudzającego a kriostatem z próbką. Modulacja wiązki pobudzającej z określoną przez chopper częstotliwością powoduje również modulację z tą samą częstotliwością sygnału luminescencji, który zamieniany jest przez fotopowielacz na sygnał napięciowy. Woltomierz fazoczuły typu lock-in mierzy napięcie na wyjściu fotopowielacza z określoną przez chopper częstotliwością i dokonuje uśrednienia, co znacząco poprawia stosunek sygnału do szumu. Wyniki pomiaru w postaci cyfrowej przekazywany jest z lock-ina do komputera. W używanym układzie do pomiarów fotoluminescencji dysponujemy źródłami światła pobudzającego w postaci lasera argonowego Coherent Inova 200, pozwalającego uzyskać pobudzenie w zakresie UV, z którego przy użyciu diafragmy można wybrać jedną z możliwych długości fali np. 302.4 nm oraz oświetlacza ksenonowego z monochromatorem firmy Optical Building Blocks Corporation, KiloArc-1039 o zakresie emisji od 260 nm do 1.2 μ m. Kriostat przepływowy OX135QX oraz kontroler temperatury ITC 5035 wyprodukowała firma OXFORD Instruments. W układzie znajduje się Chopper 3501 firmy NEW FOCUS, Inc. oraz woltomierz fazoczuły firmy EG&G INSTRUMENTS 7265 DSP. Sygnał zbierany jest przez monochromator Spex 750M wraz z fotopowielaczem HAMAMATSU Model: R375, czułym w zakresie: 250 - 650 nm.



Rysunek R.II.22 Schemat układu do pomiarów PL i PLE.

2.7. Dyfrakcja rentgenowska X-ray.

Dyfrakcja rentgenowska pozwala badać strukturę krystalograficzną zarówno kryształów objętościowych, warstw epitaksjalnych jak i półprzewodnikowych struktur kwantowych.

W lampie rentgenowskiej promieniowanie o długości fali około 2 Å powstaje w wyniku hamowania elektronów na anodzie (promieniowanie ciągłe) dodatkowo, jeżeli elektrony posiadają dostateczną energię kinetyczną to mogą oddziaływać z elektronami znajdującymi się na wewnętrznych powłokach elektronowych materiału bombardowanej anody emitując promieniowanie charakterystyczne. Przeprowadzone w tej pracy badania wykonano stosując lampę rentgenowską z anodą miedzianą, której linia $K\alpha_1$ widma charakterystycznego ma długość fali $\lambda = 1.540593 \text{ Å}$.^[19] Promieniowanie rentgenowskie po wyjściu z lampy zostaje uformowane przez układ monochromatora cztero-odbiciowego wraz ze zwierciadłem rentgenowskim i skierowane na badaną próbkę. Ze względu na dyspersję, uformowanej wiązki, która jest rzędu $1.54 \times 10^{-4} \text{ Å}$ w doktoracie przyjęto długość fali padającej na 1.5406 Å .^[20] Uzyskana monochromatyczna i prawie równoległa w płaszczyźnie dyfrakcji wiązka kierowana jest na badany kryształ, ale aby zaobserwować interferencyjne wzmocnienie promieniowania rentgenowskiego odbitego od kryształu musi być spełniony warunek Bragga:^[21]

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (\text{W.II.5})$$

Gdzie:

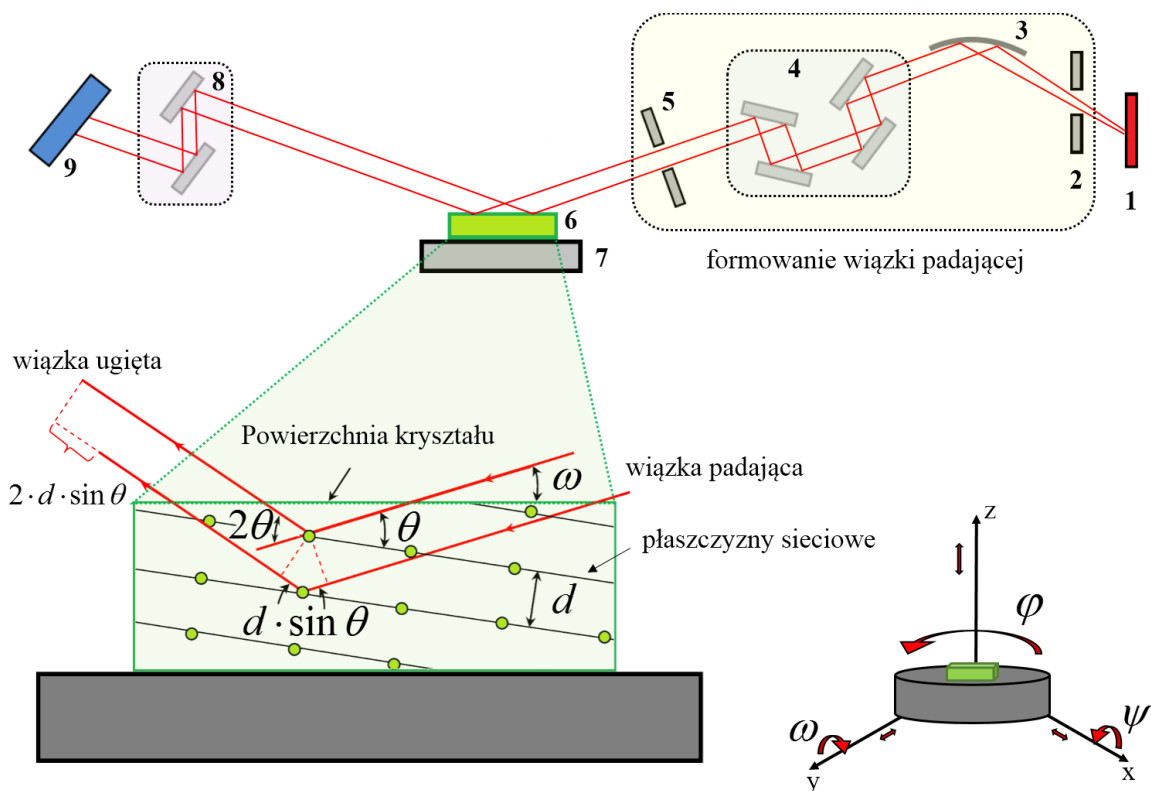
λ - długość fali padającej (1.5406 Å),

d - odległość międzypłaszczyznowa,

θ - kąt padania,

n - liczba naturalna,

Z prawa Bragga wynika, że wzmocnienie nastąpi tylko wtedy, gdy różnica dróg optycznych fali ugiętej na dwóch równoległych płaszczyznach sieciowych będzie równa całkowitej wielokrotności długości fali padającej λ . Schemat blokowy układu do pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej i graficzną reprezentację prawa Bragga przedstawia rysunek R.II.23.



Rysunek R.II.23 Schemat blokowy przebiegu wiązki w dyfraktometrze X'Pert Pro MRD wraz z możliwościami obrotu i przesuwu stolika na próbki oraz graficzne przedstawienie prawa Bragga. 1 – lampa rentgenowska, 2 – szczelina, 3 – zwierciadło paraboliczne promieni X, 4 – monochromator Bartelsa, 5 – szczelina, 6 – badany kryształ, 7 – stolik na próbki, 8 – analizator, 9 – detektor.

Detektorem promieniowania rentgenowskiego ugiętego na sieci krystalicznej badanego materiału był licznik proporcjonalny.^[20] Pomiar może odbywać się zarówno z analizatorem zaznaczonym na rysunku R.II.23, jako numer 8 jak i bez analizatora. Analizator składa się z dwóch kryształów Ge ciętych asymetrycznie, ustawionych na refleks 220 i spełnia on rolę bardzo wąskich szczelin, powodując rozdzielenie pików o bardzo podobnych kątach dyfrakcyjnych 2θ .

Każda struktura krystalograficzna ma związane ze sobą dwie sieci: sieć krystaliczną, która opisuje realną próbkę i sieć odwrotną będącą pewną reprezentacją matematyczną sieci krystalicznej. Obraz dyfrakcyjny kryształu jest obrazem sieci odwrotnej natomiast obraz mikroskopowy przedstawia strukturę krystaliczną w przestrzeni rzeczywistej. Wektory sieci odwrotnej zdefiniowane są za pomocą wektorów sieci krystalicznej następująco:

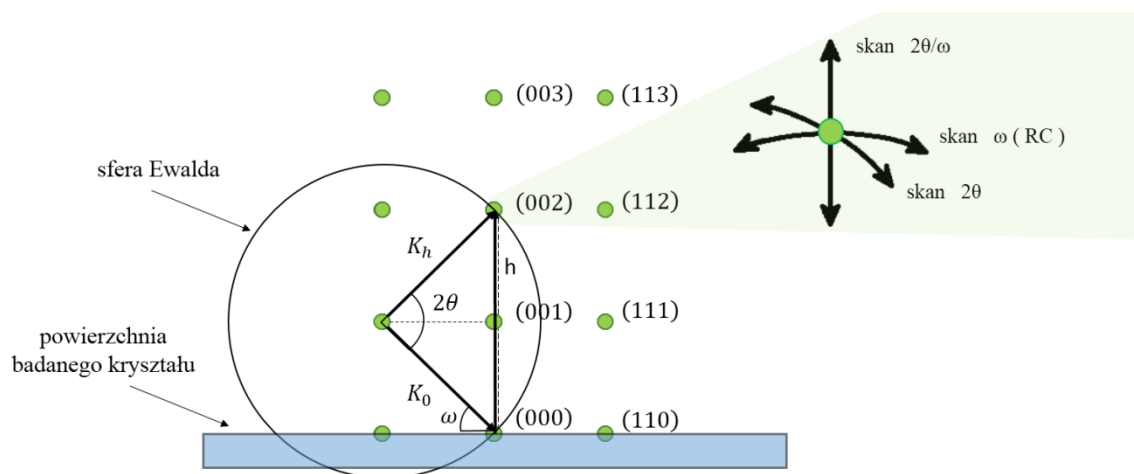
$$b_1 = \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad b_2 = \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad b_3 = \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad (\text{W.II.6})$$

Gdzie: a_1, a_2, a_3 są podstawowymi wektorami sieci krystalicznej, natomiast b_1, b_2, b_3 są podstawowymi wektorami sieci odwrotnej. A zatem, gdy obracamy kryształ, obracamy zarówno sieć rzeczywistą, jak i odwrotną.^[22]

Stosując rachunek wektorowy warunek Bragga można opisać przy pomocy pojęcia wektora dyfrakcji zdefiniowanego w następujący sposób:

$$D = K_h - K_0 \quad (\text{W.II.7})$$

Gdzie: długości wektorów fali padającej i ugiętej wynoszą $|K_0| = |K_h| = 1/\lambda$. Warunek Bragga jest spełniony tylko wówczas gdy wektor dyfrakcji $D=h$, gdzie h jest wektorem węzła sieci odwrotnej reprezentującym rodzinę płaszczyzn sieciowych (hkl), dla których obserwujemy ugięcie fali rentgenowskiej. Długość wektora dyfrakcji spełniającego warunek Bragga wynosi $|D|=|h|= 1/d$ i jest on prostopadły do kierunku płaszczyzn sieciowych (hkl) dających refleks. Pomiary z użyciem dyfraktometru mogą być prowadzone w różnych trybach pracy zaprezentowanych na rysunku R.II.24.



Rysunek R.II.24 Schematyczne przedstawienie 3 rodzajów skanu dla dyfraktometru rentgenowskiego za pomocą sieci odwrotnej i konstrukcji Ewalda.

Skan ω (Rocking Curve – RC) jest wykorzystywany do określenia dezorientacji warstwy względem podłoża. W tym modzie rejestrowane jest natężenie wiązki ugiętej na badanym kryształcie w funkcji kąta padania promieniowania X na powierzchnię kryształu $I(\omega)$. W używanym do pomiarów dyfraktometrze, w trakcie pomiaru wiązka padająca pozostaje nieruchoma, próbka obraca się z określoną prędkością kątową zmieniając kąt ω , natomiast kąt 2θ pomiędzy kierunkiem wiązki padającej i ugiętej pozostaje taki sam. Skanowanie węzła sieci odwrotnej odbywa się po odcinku w kierunku prostopadłym do wektora sieci odwrotnej h dla danego refleksu.

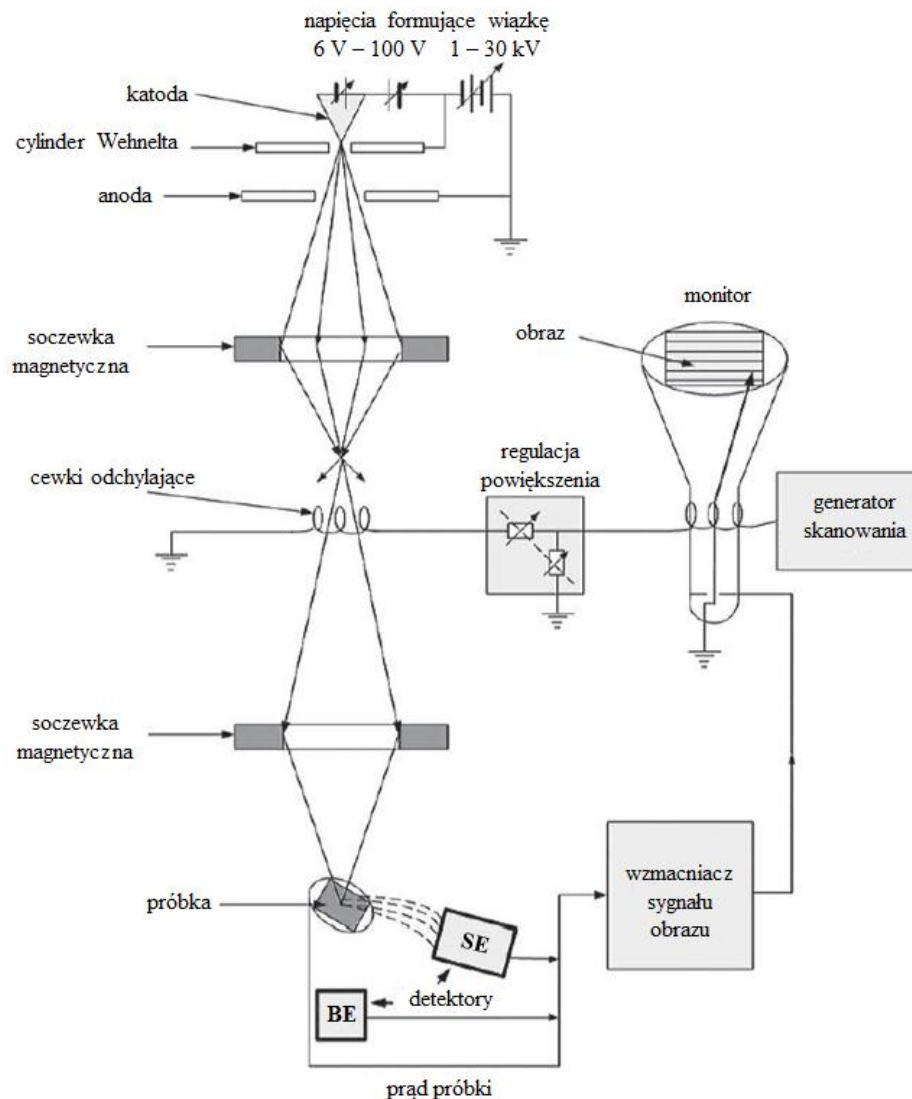
Skan 2θ jest wykorzystywany do wyznaczenia kąta ugięcia θ_0 potrzebnego do wykonania dokładnego pomiaru typu $2\theta/\omega$. W tym modzie stały jest kąt padania wiązki na badany kryształ (ω), a ruchomy detektor zbiera zmiany natężenia wiązki ugiętej na badanym kryształcie w funkcji kąta 2θ . Skanowanie węzła sieci odwrotnej odbywa się wzdłuż sfery Ewalda, prostopadle do wektora wiązki ugiętej K_h .

Skan $2\theta/\omega$ jest wykorzystywany do wyznaczania odległości międzypłaszczyznowych, a więc parametrów sieci krystalicznej. W tym modzie ruchoma jest zarówno próbka jak i detektor. Zmiana kąta ω oraz kąta 2θ odbywa się przez obrót stolika i detektora sprzężonych ze sobą w taki sposób, że prędkość kątowa detektora jest dwa razy większa niż prędkość kątowa obrotu stolika. Skanowanie węzła sieci odwrotnej odbywa się w kierunku równoległym do wektora h .

Mapa RSM (Reciprocal Space Map) jest wykorzystywana do dokładnego wyznaczenia parametrów sieciowych oraz naprężeń, jak również do określenia stopnia wygięcia płaszczyzn sieciowych, zmozaikowania sieci oraz określania struktury defektowej w badanych strukturach.

2.8. Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM.

Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM jest powszechnie stosowaną metodą badawczą, której początki sięgają 1935 roku, kiedy to ukazała się pierwsza praca opisująca idee budowy mikroskopu wykorzystującego skanującą wiązkę elektronów w celu uzyskania obrazu powierzchni badanego materiału. Pierwsze eksperymenty wykonane przez M. Knoll niemieckiego fizyka pozwoliły uzyskać rozdzielczość rzędu 100 μm .^[23] Obecnie SEM jest standardową metodą charakteryzacji materiałów półprzewodnikowych zarówno pod kątem morfologii powierzchni jak i składu chemicznego czy pomiarów katodoluminescencyjnych. Zasada działania SEM oparta jest na skanowaniu powierzchni próbki nanometrową wiązką elektronów uformowaną przez elektro-optyczne układy mikroskopu. Podstawowym elementem mikroskopu jest działło elektronowe z LaB_6 lub wolframu, które pod wpływem temperatury emituje elektrony. Następnie przyłożone napięcie przyspieszające pomiędzy katodą (źródłem) a anodą rzędu 1-30 kV rozpędza emitowane przez katodę elektrony tworząc skanującą wiązkę elektronów. Formowanie wiązki elektronów realizowane jest przez układ soczewek magnetycznych a odchylenie przy użyciu zestawu cewek. Sygnał z powierzchni próbki, zazwyczaj w postaci elektronów wtórnych albo odbitych, dociera do detektora, którego najważniejszymi częściami są scyntylator i fotopowielacz. Scyntylator przekształca energię elektronów wtórnych w impulsy świetlne, które w dalszej kolejności są wzmacniane przez fotopowielacz. Pochodzący z detektora sygnał steruje jasnością obrazu powstającego na monitorze. Wymagania dotyczące preparatyki badanych materiałów nie są tak rygorystyczne jak w przypadku mikroskopu transmisyjnego i badany materiał może być dość gruby a samo przygotowanie próbki nie jest skomplikowane. Schemat budowy mikroskopu SEM przedstawiono poniżej.^[24] Najważniejszą informację w tej metodzie pomiaru uzyskujemy przez detekcję niskoenergetycznych elektronów wtórnych (SE), które powstają w wyniku niesprężystego rozproszenia części pierwotnej wiązki elektronów na przypowierzchniowych warstwach atomowych próbki. Elektrony wtórne emitowane blisko powierzchni o stosunkowo niewielkiej energii są bardzo czułe na topografię powierzchni próbki. Spowodowane jest to tym, że znaczna część z nich opuści wypukłości analizowanego materiału zaś ich niewielka ilość emitowana jest z jego zagłębień w rezultacie wystąpi kontrast topograficzny. Obrazy SEM mają trójwymiarowy charakter ze względu na dużą głębie ostrości, często porównywalną do obrazów widzianych ludzkim okiem. Drugą istotną informacją jest skład chemiczny próbki. Część elektronów z wiązki pierwotnej ulega rozproszeniu wstecznemu na skutek sprężystego odbicia od atomów próbki. Emitowany sygnał tzw. elektronów odbitych (BSE) w znacznym stopniu zależy od liczby atomowej (Z) i wraz z jej wzrostem rośnie. Dzięki tej zależności uzyskujemy kontrast dający informację o chemicznym zróżnicowaniu próbki.^[25]



Rysunek R.II.25 Schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego SEM.^[24]

Do innych sygnałów wykorzystywanych w SEM w celu pozyskania informacji o badanym materiale, zalicza się:

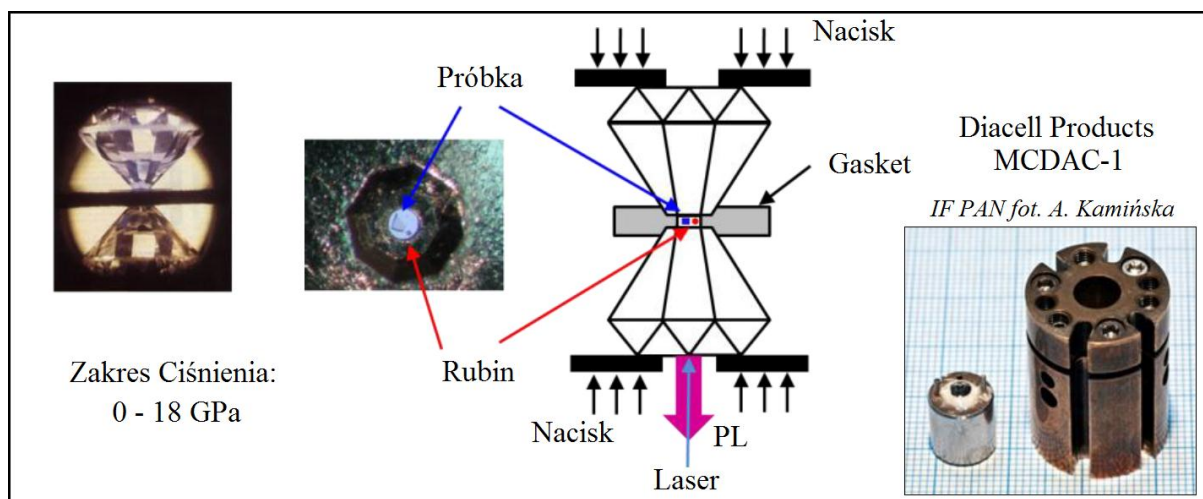
- dyfrakcję elektronów (EBSD); pozwalającą określić odkształcenia wewnętrzne, jak również orientację monokryształów oraz ziaren polikryształów,
- elektrony absorbowane (AE); pojawiający się kontrast spowodowany jest różną zdolnością atomów do absorpcji elektronów, a także z różnicy orientacji krystalograficznej ziaren. Zdolność atomów do pochłaniania elektronów wzrasta wraz ze spadkiem liczby atomowej Z.

Obraz w kontraście AE jest negatywem obrazu elektronów odbitych.^[24]

- emisja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, które jest wykrywane dwoma metodami mikroanalizy rentgenowskiej, poprzez: pomiar długości fali (WDS) albo energii (EDS) wyemitowanego promieniowania.^[26]

2.9. Wysokociśnieniowa spektroskopia fotoluminescencyjna.

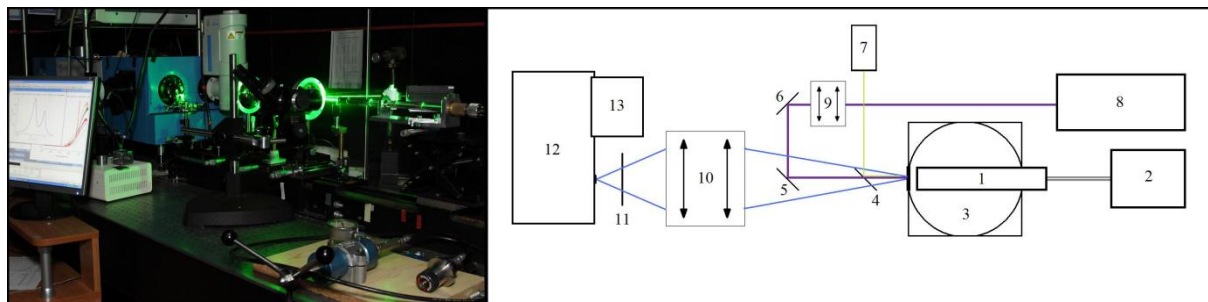
Zastosowanie wysokiego ciśnienia hydrostatycznego pozwala na zmniejszenie stałych sieci krystalicznej. Daje to możliwość testowania modeli teoretycznych opisujących właściwości ciał stałych, gdzie jednym z parametrów wejściowych są właśnie odległości międzyatomowe np. struktura krystaliczna, przejścia fazowe. Wysokociśnieniowe pomiary fotoluminescencji zostały wykonane w ON 4.1 Instytutu Fizyki PAN przy użyciu nisko temperaturowej komory diamentowej (CryoDAC LT, easyLab Technologies) z argonem, jako medium ciśnieniowym. Komora diamentowa składa się z dwóch diamentów o wysokiej czystości (typ IIa), pomiędzy którymi umieszcza się metalową płytkę z otworem pośrodku tak zwaną uszczelkę (ang. gasket). Średnica otworu gdzie umieszczana jest próbka oraz czujnik ciśnienia to około 200-300 μm . W naszym przypadku czujnikiem były małe kryształy rubinu ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$). Poniższy rysunek przedstawia schematyczny przekrój użytej komory diamentowej.



Rysunek R.II.26 Schematyczny przekrój użytej komory diamentowej.

Ciśnieniowa zależność linii R1 pochodząca od rubinu służy do określenia ciśnienia, jakie panuje w komorze diamentowej. Wzrost ciśnienia powoduje obniżenie energii luminescencji rubinu tzw. „red-shift”, który wynosi około 0.0365 nm/GPa. Do generacji nacisku na kowadła diamentowe użyto specjalnego systemu ciągadeł hydraulicznych. Do komory diamentowej załadowana została specjalnie pocieniona (od podłoża) próbka o grubości około 30 μm i kryształ rubinu, po czym kowadła były zamykane w szczelnym pojemniku, do którego wtłaczany był argon. Pojemnik schładzany był w czasie wtłaczania argonu przy użyciu ciekłego azotu co prowadziło do przemiany fazowej argonu (temperatura skraplania Ar 87 °K). Zamknięcie komory polegało na generacji nacisku na kowadła aby zatrzymać argon w stanie stałym który jest medium ciśnieniowym w komorze. Widma fotoluminescencji wysokociśnieniowej były uzyskane przez pobudzenie linią 275.4 nm (4.5 eV) o mocy około 15 mW z lasera argonowego INOVA 400. W układzie

zastosowano monochromator Horiba Jobin-Yvon FHR 1000 a jako detektor użyto kamery CCD chłodzonej ciekłym azotem. Komora diamentowa była umieszczona w kriostacie firmy Oxford Optistat CF chłodzonym przepływowo ciekłym helem a pomiary wykonane były w temperaturze 11 °K. Schemat układu zastosowanego do pomiaru fotoluminescencji ciśnieniowej przedstawia rysunek R.II.27.



Rysunek R.II.27 Schemat układu pomiarowego w IF PAN do pomiarów ciśnieniowych:

1- wsad do kriostatu z komorą diamentową. 2- system ciągadeł hydraulicznych. 3- kriostat przepływowy.

4- zwierciadło ruchome (pozycja próbki). 5, 6- zwierciadła. 7- mikroskop.

8- układ wzbudzeniowy z laserem argonowym. 9, 10- układy soczewek. 11- filtr. 12- monochromator.

13- detektor CCD chłodzony ciekłym azotem.

2.10. Literatura do rozdziału 2

- 1 Cho A. Y., Arthur J. R., Progress in Solid State Chemistry 10, Part 3 157 (1975).
- 2 Cho A. Y., at al., Journal of Crystal Growth, 201-202 1 (1999).
- 3 McCray W. P., at al., Nature Nanotechnology 2 259 (2007).
- 4 Herman M. A. and Sitter, *Molecular beam epitaxy*, 1st end. Springer-Verlag, Berlin, Ch. 1 (1998).
- 5 Chen Y. F., PhD Thesis, Tohoku University (2001).
- 6 Rysunki zaczerpnięte ze stron producentów: Riber ADDON, Agilent Technologies, Oerlikon leybold Vacuum, Edwards, Brooks.
- 7 Żytikiewicz Z. R., *Epitaksja metodą wiązek molekularnych (MBE)*, prezentacja wykładowa (13 kwietnia 2010).
- 8 Harbison J. P., *Molecular Beam Epitaxy*, Concise Encyclopedia of Semiconducting Materials&Related Technologies, ed. Mahajan S. i Kimerling L.C., Pergamon Press, (1992).
- 9 Kalusniak S., at al., Laser and Photon. Rev. 3, 233-242 (2009).
- 10 Panish M.B., Temkin H., *Gas Source Molecular Beam Epitaxy*, Springer-Verlag, (1993).
- 11 Sawicka M. Ł., PhD Thesis, IWC PAN (2014).
- 12 Herman M. A. at al., Vacuum, 32, 555 (1982).
- 13 King-Ning Tu at al., *Electronic Thin Film Science for Electrical Engineers and Materials Scientists*, Macmillan, New York, (1992).
- 14 Venables J. A. *Introduction to surface and thin film processes*; Cambridge University Press (2000).
- 15 Turski H., PhD Thesis, IWC PAN (2015).
- 16 Fons P. at al., Appl. Phys. Lett. 77, 1801 (2001).
- 17 Binning G. at al., Physical Review Letters, 56, 930 (1986).
- 18 Gotszalk T. P., PhD Thesis, Politechnika Wrocławska (2004).
- 19 Hölzer G. at al., Phys. Rev. A 56, 4554 (1997).
- 20 „PANalitical X’Pert PRO MRD. User Manual” Instrukcja obsługi oraz parametry techniczne dyfraktometru.
- 21 Ashcroft N. W. and Mermin N. D., *Fizyka ciała stałego*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe (1986).
- 22 Kittel C., *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowe PWN (1999).
- 23 Knoll M., Z. Tech. Phys. 16 467 (1935).
- 24 Barbacki A., *Mikroskopia elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań (2003).
- 25 Kelsall R. W., *Nanotechnologie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2008).
- 26 Kirkland A.I., *Nanocharacterisation*, The Royal Society of Chemistry, UK (2007).

Rozdział III

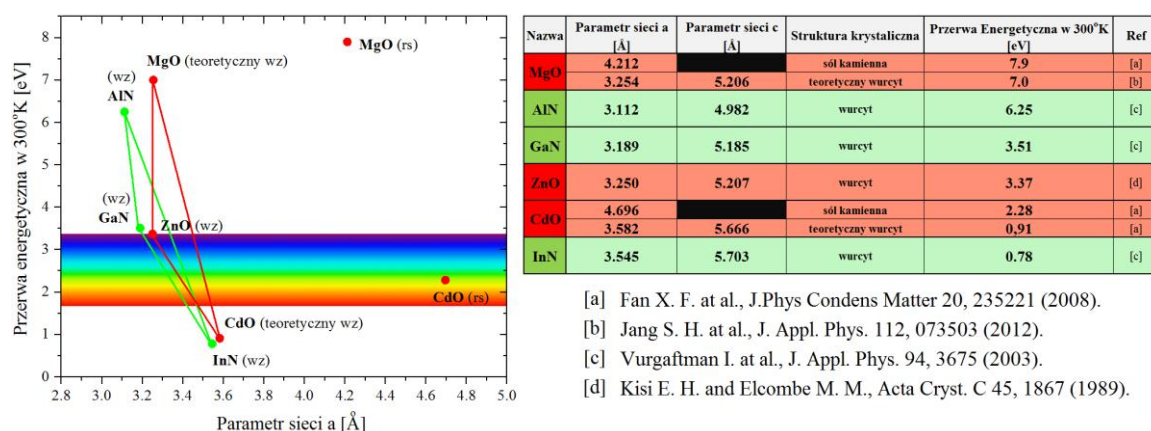
Trójskładnikowe warstwy na bazie ZnO, jako realizacja inżynierii przerwy energetycznej.

Do praktycznego zastosowania ZnO w produkcji urządzeń optoelektronicznych takich jak detektory i emitery promieniowania niebieskiego i UV koniecznym krokiem było wytworzenie trójskładnikowych materiałów na bazie tego półprzewodnika, aby uzyskać możliwość kontroli wielkości przerwy energetycznej za pomocą składu dodawanego pierwiastka np. Mg lub Cd.

Pokrewne tlenki MgO i CdO nie występują naturalnie w strukturze wurcytu.^[1] Istnieją jedynie wartości parametrów sieciowych i przerwy energetycznej dla ich wurcytowych odpowiedników policzone teoretycznie. Ogólne oszacowanie przerwy energetycznej w zależności od składu dodatkowego pierwiastka $E_g(x)$ dla trójskładnikowego półprzewodnika np. $Zn_{1-x}A_xO$ (gdzie: A = Mg lub Cd) może być wyznaczona za pomocą poniższego równania:^[2]

$$E_g(x) = (1 - x)E_{ZnO} + xE_{AO} - bx(1 - x) \quad (W.III.1)$$

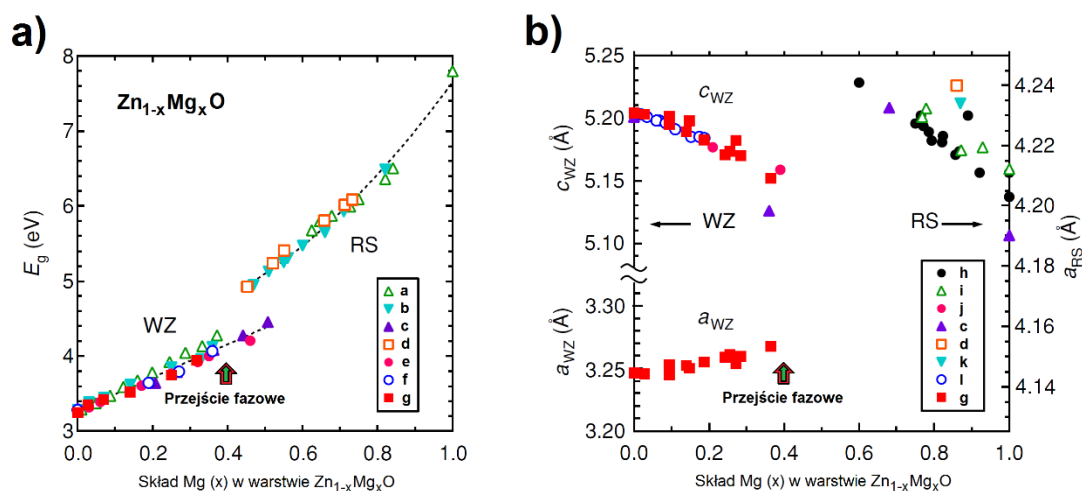
Gdzie: E_{AO} i E_{ZnO} są wartościami przerwy energetycznej dla związków AO (MgO lub CdO) oraz ZnO, natomiast b jest parametrem zależnym między innymi od elektryczności binarnych związków ZnO i AO. Wartość przerwy energetycznej dla półprzewodnika na bazie ZnO może być zmniejszona przez dodanie Cd uzyskujemy wówczas $Zn_{1-x}Cd_xO$ lub zwiększona przez dodanie Mg, co w rezultacie daje $Zn_{1-x}Mg_xO$. Dalsze rozważania w tej rozprawie będą prowadzone dla trójskładnikowych warstw $Zn_{1-x}Mg_xO$ ze względu na fakt, że obszarem aktywnym w rozpatrywanych dalej strukturach kwantowych jest czyste ZnO a obszarem barier warstwy $Zn_{1-x}Mg_xO$. Rysunek R.III.1 przedstawia wartości przerwy energetycznej oraz parametru sieci a dla wybranych tlenków i azotków.



- [a] Fan X. F. at al., J.Phys Condens Matter 20, 235221 (2008).
 [b] Jang S. H. at al., J. Appl. Phys. 112, 073503 (2012).
 [c] Vurgaftman I. at al., J. Appl. Phys. 94, 3675 (2003).
 [d] Kisi E. H. and Elcombe M. M., Acta Cryst. C 45, 1867 (1989).

Rysunek R.III.1 Przerwa energetyczna oraz parametr a sieci krystalicznej dla wybranych półprzewodników.

Doniesienia literaturowe odnośnie uzyskiwanych składow Mg w trójskładnikowych warstwach $Zn_{1-x}Mg_xO$ są zbliżone i pomimo różnych metod krystalizacji są zgodne, że powyżej pewnej wartości składu Mg następują lokalne wytrącenia MgO w strukturze soli kamiennej.^[3] Rysunek R.III.2a oraz R.III.2b przedstawia zależność przerwy energetycznej oraz parametrów sieci a i c w funkcji składu Mg dla trójskładnikowych warstw $Zn_{1-x}Mg_xO$.



Rysunek R.III.2 a) Wartości przerwy energetycznej w trójskładnikowej warstwie $Zn_{1-x}Mg_xO$, jako funkcja składu Mg. b) Wartości parametrów sieci krystalicznej a i c w trójskładnikowej warstwie $Zn_{1-x}Mg_xO$, jako funkcja składu Mg. **Referencje:** a ^[7], b ^[8], c ^[9], d ^[10], e ^[11], f ^[12], g ^[13], h ^[14], i ^[15], j ^[16], k ^[17], l ^[18],

Wraz ze wzrostem składu Mg parametr sieci c maleje a parametr sieci a rośnie.^[13] Przejście fazowe występuje po przekroczeniu około 40% składu Mg. Istnieją prace, w których realizację wyższego składu Mg osiągnięto przez zastosowanie tzw. supersieci, są to cienkie warstwy MgO i ZnO nakładane kolejno na siebie, dzięki czemu przerwa energetyczna takiego kwazistopu może sięgać powyżej 4.4 eV.^[19] Zależność przerwy energetycznej w funkcji składu Mg dla składów w zakresie od 0% do 40% wydaje się być w przybliżeniu liniowa i opisywana jest zależnością:^[20]

$$E_g(x) = 3.37 + 2.51x \quad (W.III.2)$$

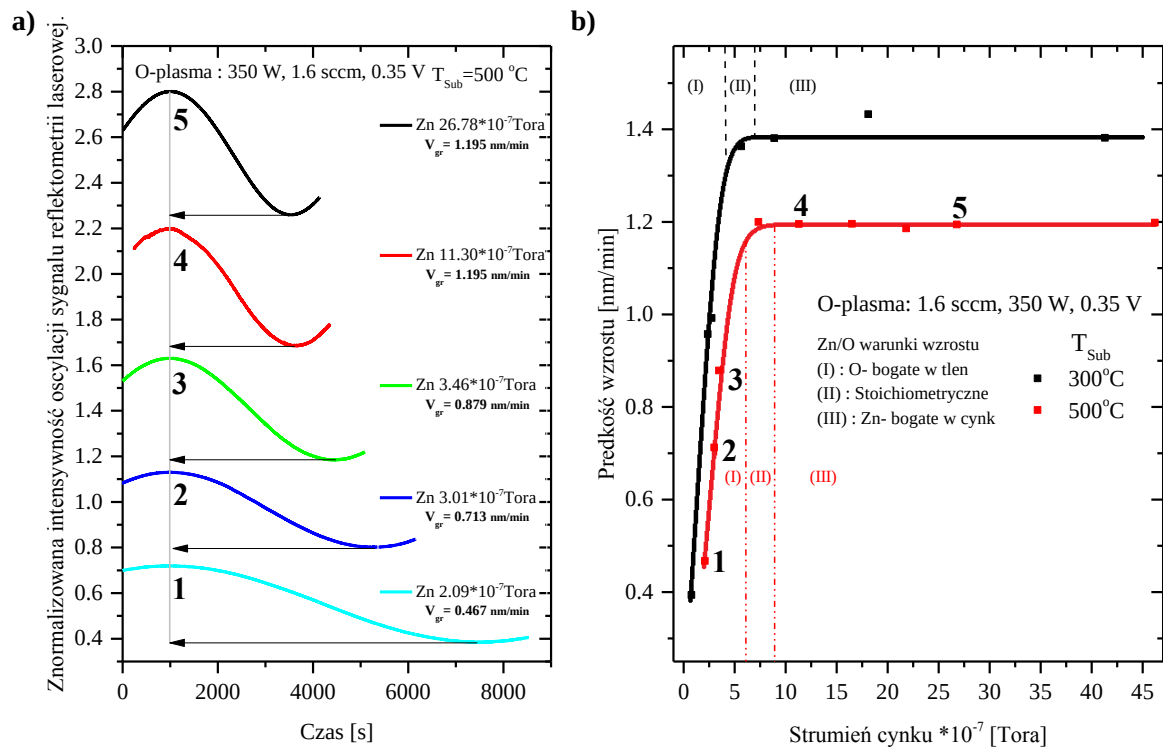
Do określenia składu Mg w warstwach $Zn_{1-x}Mg_xO$ stosuje się różne metody pomiarowe np. X-ray, RBS, PL. Jedną z podstawowych metod charakteryzacji struktur i warstw zawartych w tej rozprawie doktorskiej są pomiary fotoluminescencyjne i na ich podstawie z położenia maksimum emisji w widmie fotoluminescencji $E_{PL}^{100K}(x)$ określany jest skład Mg w warstwach $Zn_{1-x}Mg_xO$. Równanie umożliwiające oszacowanie składu Mg jest zaczerpnięte z pracy B. Laumer et al.^[21] Autorzy pracy porównali składy Mg uzyskane z pomiarów ERDA (z ang. Elastic Recoil Detection Analysis) dla zestawu warstw $Zn_{1-x}Mg_xO$ do około 30% składu Mg z wynikami uzyskanymi z innych pomiarów takich jak absorpcja, dyfrakcja rentgenowska i fotoluminescencja. Uzyskane dopasowanie pozwala na oszacowanie składu Mg na podstawie położenia maksimum emisji z warstwy $Zn_{1-x}Mg_xO$ w widmie PL.^[21]

$$x = \frac{E_{PL}^{10^{\circ}K}(x) - 3.36}{1.51} \quad (\text{W.III.3})$$

Gdzie: $E_{PL}^{10^{\circ}K}(x)$ jest położeniem maksimum emisji w widmie PL zbieranym w 10 °K pochodzącym z warstwy $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Skład Mg w warstwie oznaczony jest, jako x .

3.1. Wyznaczenie warunków stechiometrycznego wzrostu ZnO.

Aby zrealizować wzrost trójskładnikowych warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ w pierwszej kolejności należy określić najlepsze warunki wzrostu dla warstwy ZnO. Spośród wielu parametrów wzrostu stosunek atomów Zn/O oraz temperatura podłoża wydają się być krytyczne i mają wpływ na morfologię powierzchni^[22], tworzenie defektów sieciowych^[23] czy właściwości fotoluminescencyjne.^[22] Idealnym przypadkiem jest sytuacja, gdy na jeden atom cynku przypada jeden atom aktywnego tlenu, a temperatura podłoża jest na tyle wysoka, że droga dyfuzji padających atomów jest wystarczająca na dotarcie do właściwego miejsca w krystalizującej warstwie ZnO. Wzrost ZnO powinien być prowadzony w warunkach stechiometrycznych lub cynkowych, wówczas metal ma większą szansę obsadzić przypisane mu pozycję w kryształ, natomiast tlen ze względu na większą mobilność w porównaniu do cynku również ma szansę obsadzić właściwą pozycję. Wyznaczenie warunków stechiometrycznego wzrostu realizowane jest na podstawie analizy prędkości wzrostu warstw ZnO dla ustalonej temperatury podłoża i parametrów plazmy tlenowej, jako funkcji strumienia dostarczanego cynku. Wykorzystując interferencyjny wzór Fabry–Pérot dla wnęki utworzonej między powierzchniami podłoża, warstwy i próżni przy użyciu reflektometrii laserowej wyznacza się prędkość wzrostu epitaksjalnych warstw.^[24] Rysunek R.III.3a przedstawia znormalizowane oscylacje reflektometrii laserowej dla warstw ZnO wzrastanych w 500 °C przy różnych strumieniach cynku. Z odległości pomiędzy maksimami wyznaczana jest prędkość wzrostu warstw ZnO. Rysunek R.III.3b przedstawia zależność prędkości wzrostu warstw ZnO, jako funkcję strumienia cynku dla 300 °C i 500 °C.^[25] Podczas prowadzonych procesów przepływ tlenu ustawiono na 1.6 sccm, a strumień tlenu pobudzano mocą 350 W, generowało to napięcie na diodzie monitorującej intensywność świecenia plazmy tlenowej o wartości 0.35 V. Detektor intensywności świecenia plazmy tlenowej zbiera sygnał z zakresu od 680 nm do 800 nm, co odpowiada zakresowi atomowemu w widmie emisji plazmy tlenowej.^[26] Wzrost strumienia wiązki Zn powodował zwiększanie prędkości wzrostu warstw ZnO, która uległa wysyceniu dla strumieni Zn wyższych niż $6.8 \cdot 10^{-7}$ Tora dla 300 °C oraz $7.5 \cdot 10^{-7}$ Tora dla 500 °C. Prędkości wzrostu w punktach wysycenia wynosiły odpowiednio 1.38 nm/min dla 300 °C i 1.19 nm/min dla 500 °C.

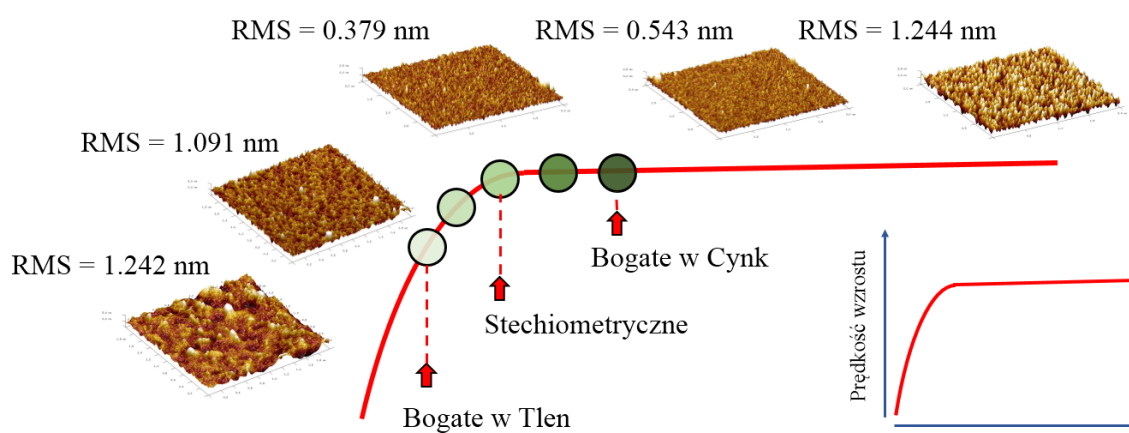


Rysunek R.III.3 a) Znormalizowane oscylacje sygnału reflektometrii laserowej, na podstawie, których oszacowano prędkość wzrostu wybranych warstw ZnO. b) Zależność prędkości wzrostu warstw ZnO w funkcji strumienia Zn dla 2 temperatur podłoża 300°C i 500°C .

Ogólnie rzecz biorąc mamy trzy możliwe warunki wzrostu:

- Warunki tlenowe – charakteryzują się tym, że do powierzchni krystalizującej warstwy ZnO dociera więcej aktywnego tlenu niż cynku. Prędkość wzrostu warstw ZnO w tych warunkach rośnie wraz ze zwiększaniem strumienia cynku. Obszar bogaty w tlen zaznaczono, jako (I) na rysunku R.III.3b.
- Warunki stechiometryczne - charakteryzują się tym, że do powierzchni krystalizującej warstwy ZnO dociera prawie identyczna ilość aktywnego tlenu i cynku. Warunki wzrostu stechiometrycznego oznaczono, jako (II) na rysunku R.III.3b i jest to obszar gdzie, wraz ze zwiększeniem strumienia Zn nieznacznie rośnie prędkość wzrostu warstwy ZnO. Jest to charakterystyczny obszar wysycenia prędkości wzrostu warstw ZnO.
- Warunki cynkowe - charakteryzują się tym, że do powierzchni krystalizującej warstwy ZnO dociera więcej cynku niż aktywnego tlenu. Warunki bogate w cynk oznaczono, jako (III) na rysunku R.III.3b i w tym obszarze nie obserwuje się zmiany prędkości wzrostu pomimo rosnącego strumienia Zn.^[27] Na powierzchni krystalizującej warstwy pojawia się warstwa nieprzereagowanego metalu, która hamuje dalszy wzrost prędkości krystalizacji.

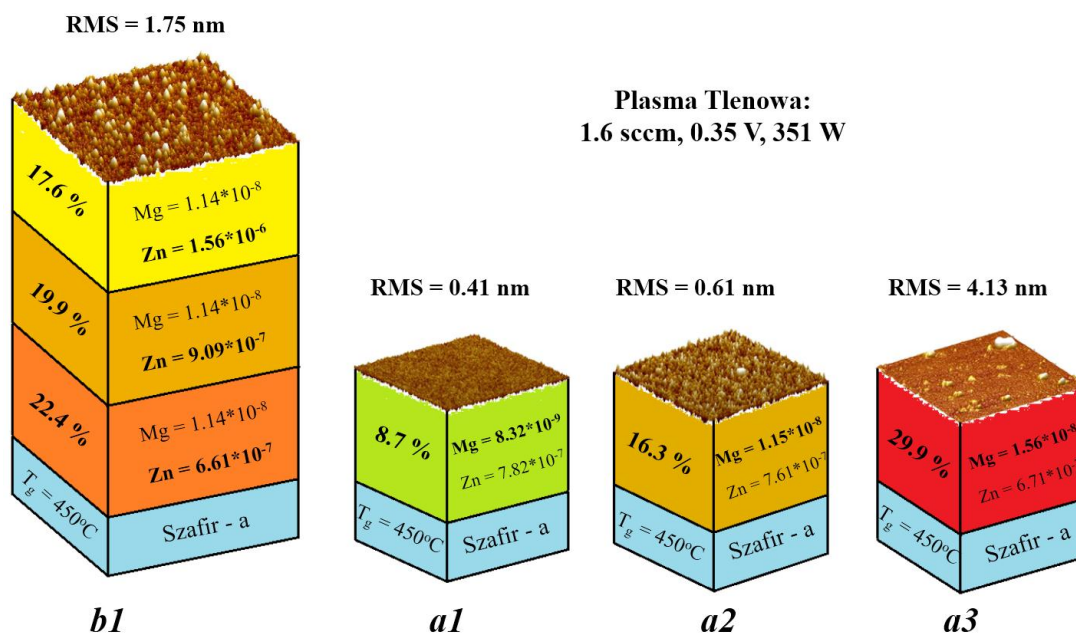
Najbardziej pożądanymi warunkami krystalizacji dla warstw $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ są warunki stechiometryczne lub bliskie stechiometrii, ale już cynkowe, ponieważ wzrastane warstwy charakteryzują się małą chropowatością powierzchni i wysoką jakością krystaliczną co pokazuje rysunek III.4.^[25] Poniższy rysunek wykonano na podstawie warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ wzrastanych na podłożach szafirowych o orientacji a .



Rysunek III.4 Wizualizacja 3D powierzchni warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (100-120 nm) wzrastanych przy różnych stosunkach Zn/O oraz chropowatość powierzchni mierzona mikroskopem sił atomowych (AFM).

3.2. Zmiana składu Mg po przez zmianę strumieni Mg i Zn.

Zmiana składu Mg w trójskładnikowych warstwach $Zn_{1-x}Mg_xO$, która polega na zmniejszaniu lub zwiększaniu wzajemnego stosunku strumieni Mg i Zn jest powszechnie stosowana przez wiele grup badawczych.^{[21], [28], [29]} Metoda ta jest powszechnie stosowana w wariancie, w którym zmianie ulega strumień Mg, ponieważ posiadając ustalone warunki wzrostu dla warstw ZnO możemy wytwarzać trójskładnikowe warstwy $Zn_{1-x}Mg_xO$ przez dodawanie Mg. Dla ustalonych warunków wzrostu takich jak: temperatura wzrostu, parametry plazmy tlenowej czy strumień głównego metalu (Zn) im wyższy strumień Mg zastosujemy tym więcej Mg wbuduje się w kryształ. Wykreślenie zależności składu Mg w warstwie $Zn_{1-x}Mg_xO$, jako funkcji stosunku strumienia Mg do całkowitego strumienia metalu pozwala już na etapie ustalania warunków wzrostu oszacować końcowy skład Mg w warstwie. W ramach tej rozprawy doktorskiej zostały wyznaczone dwie takie zależności. Pierwsza zależność charakteryzowała się tym, że zmiana stosunku strumieni $\frac{Str. Mg}{Str. Mg+Str. Zn}$ realizowana była głównie przez zmianę strumienia Mg. Jest to wariant powszechnie stosowany, ponieważ nie zmienia warunków prowadzenia wzrostu w znacznie bardziej metaliczne. Natomiast w drugiej zależności strumień Mg był cały czas taki sam a zmianie ulegał strumień Zn. Zmiana strumienia cynku była w takim zakresie, aby wzrost warstw był prowadzony w warunkach bogatych w cynk lub stechiometrycznych, wówczas prędkość wzrostu była ograniczona przez dostępny tlen i nie ulegała zmianie pomimo manipulacji strumieniem Zn. Jednakże warunki wzrostu przesuwają się ze stechiometrycznych do bogatych w metal. Prezentowana struktura b1 była wstępnie traktowana, jako testowa, ale uzyskany rezultat był na tyle widoczny, że zaniechano powtarzania procesów na oddzielnych podłożach na rzecz struktur laserowych. Na rysunku R.III.5 przedstawione zostały warstwy i struktura $Zn_{1-x}Mg_xO$ oraz ich parametry wzrostu. Dla każdej próbki zmierzono chropowatość powierzchni za pomocą mikroskopu sił atomowych. Warstwy a1, a2, a3 wykorzystano do wykreślenia zależności pierwszej widocznej na rysunku R.III.6a, natomiast na podstawie struktury b1 wykreślono zależność drugą widoczną na rysunku R.III.6b.



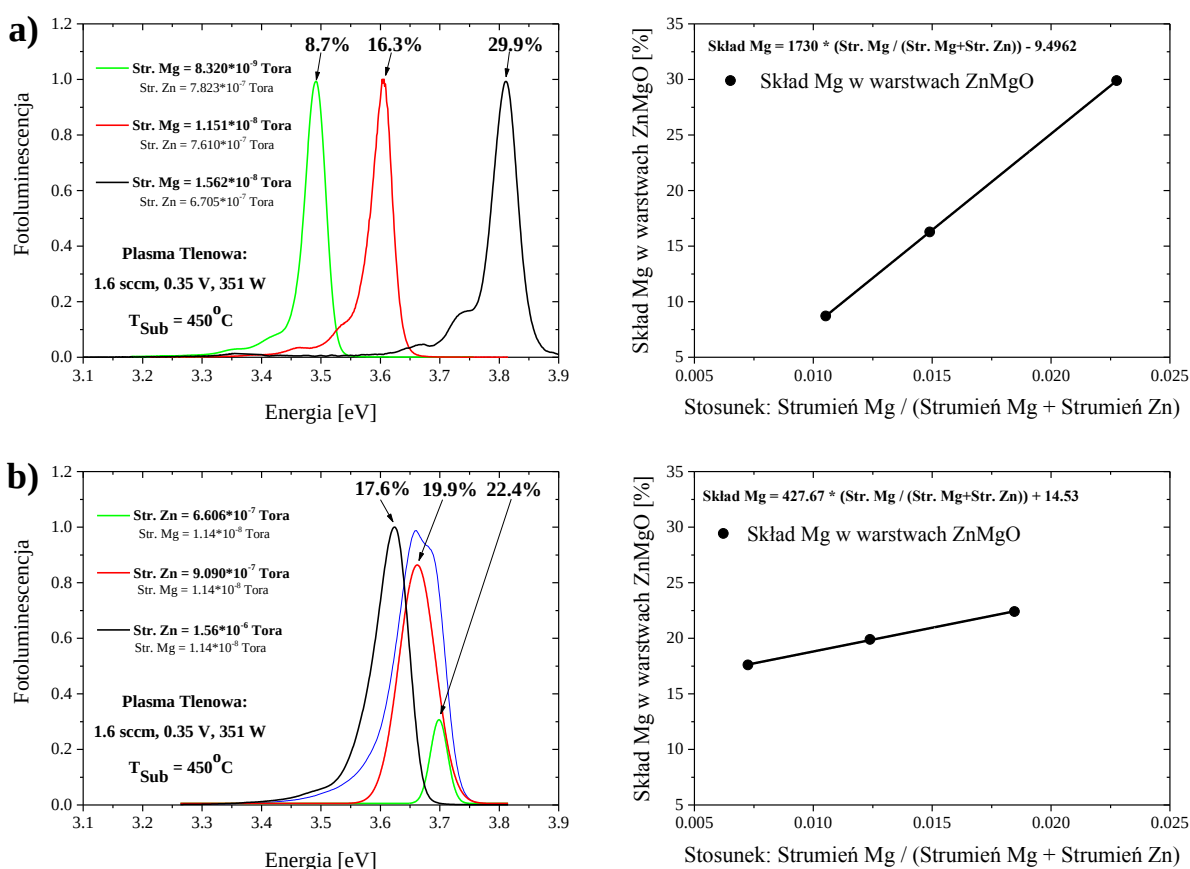
Rysunek R.III.5 Schematyczna reprezentacja użytych struktur wraz z warunkami wzrostu i pomiarami chropowatości powierzchni wykonanymi za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM).

Zwiększanie stosunku strumienia Mg do całkowitego strumienia metalu (Mg + Zn) spowodowało pogorszenie morfologii powierzchni, które może być też pewnego rodzaju potwierdzeniem zwiększającego się składu Mg w warstwach $Zn_{1-x}Mg_xO$. Pomiary fotoluminescencji oraz zależności składu Mg, jako funkcji stosunku strumienia Mg do całkowitego strumienia metalu przedstawione są na rysunku R.III.6ab. Obie zależności są liniowe jednakże współczynniki nachylenia prostej oraz wartość czynnika b w dopasowanych liniowych są różne w zależności od tego czy stosunek strumieni zmieniany był przez manipulację strumienia Mg czy Zn. Dla struktury b1 pomiar PL (rysunek R.III.6b) wykonywany był przy pobudzaniu i zbieraniu sygnału od strony warstwy (czarna krzywa) oraz od strony podłoża (niebieska krzywa). Pobudzenie od strony warstwy dla tej konfiguracji pozwala zaobserwować maksimum emisji jedynie z $Zn_{1-x}Mg_xO$ o najniższym składzie Mg, ponieważ ewentualna emisja z warstw o wyższym składzie Mg będzie całkowicie pochłaniana przez warstwy o niższym składzie Mg. Pobudzenie i pomiar od strony szafirowego podłoża pozwala zaobserwować świecenie dla wszystkich składów Mg, ale efektywne emisje widoczne są jedynie z pierwszych dwóch warstw licząc od podłoża, które zostały uwydatnione przez dopasowanie krzywymi Gaussa: czerwoną i zieloną na rysunku R.III.6b. Składy Mg w warstwach $Zn_{1-x}Mg_xO$ zostały oszacowane na podstawie maksimum emisji w widmie fotoluminescencji ze wzoru:^[21]

$$x = \frac{E_{PL}^{10K}(x) - 3.36}{1.51} \quad (W.III.4)$$

Gdzie: $E_{PL}^{10K}(x)$ jest położeniem maksimum emisji w widmie PL zbieranym w 10 °K pochodzącym z warstwy $Zn_{1-x}Mg_xO$. Skład Mg w warstwie oznaczony jest, jako x .

Zaobserwowane różne współczynniki nachylenia dopasowanych prostych są skutkiem tego, że prędkość wzrostu kryształu jest w przybliżeniu stała, ponieważ ogranicza ją tlen a z dostarczanych do powierzchni kryształu atomów Mg i Zn to właśnie Mg znacznie chętniej jest wiązany w kryształ^[30], dlatego nawet niewielka zmiana stosunku strumienia Mg do strumieni metali uzyskana poprzez manipulację strumieniem Mg powoduje znacznie bardziej dynamiczną zmianę składu Mg w warstwie $Zn_{1-x}Mg_xO$. Innymi słowy prawie cały Mg, który został zaadsorbowany na powierzchni kryształu zostaje wbudowany do krystalizującej warstwy $Zn_{1-x}Mg_xO$.



Rysunek R.III.6 a) Znormalizowane widma fotoluminescencji zbierane w 10 °K ze struktur a1, a2, a3 oraz zależność składu Mg w warstwach $Zn_{1-x}Mg_xO$ w funkcji stosunku strumienia Mg do całkowitego strumienia metali. Zmiana stosunku $\frac{\text{Str. Mg}}{\text{Str. Mg} + \text{Str. Zn}}$ realizowana głównie przez zmianę strumienia Mg.

b) Znormalizowane widma fotoluminescencji zbierane w 10 °K ze struktury b1 od strony podłoża (niebieska krzywa) i od strony warstwy (czarna krzywa) oraz zależność składu Mg w warstwach $Zn_{1-x}Mg_xO$ w funkcji stosunku strumienia Mg do całkowitego strumienia metali. Zmiana stosunku $\frac{\text{Str. Mg}}{\text{Str. Mg} + \text{Str. Zn}}$ realizowana przez zmianę strumienia Zn. Krzywe czerwona i zielona to dopasowanie Gaussa do krzywej niebieskiej.

W literaturze pojawia się równanie pozwalające na oszacowanie składu Mg lub Zn w warstwie $Zn_{1-x}Mg_xO$ z wzajemnego stosunku strumieni wiązek Mg i Zn, uwzględniający współczynniki przyczepności danego pierwiastka z ang. sticking coefficient. W tym podejściu wyznacza się parametr k równy:

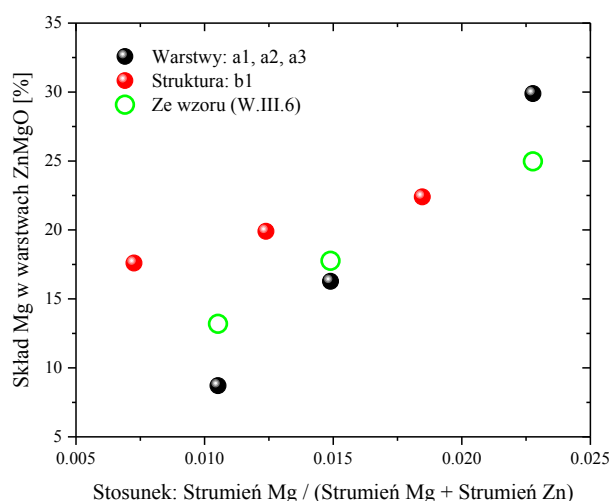
$$k = \frac{\gamma_{Zn}}{\gamma_{Mg}} \quad (W.III.5)$$

Gdzie: γ_{Zn} - to parametr przyczepności atomów Zn do powierzchni krystalizującej warstwy, γ_{Mg} - to parametr przyczepności atomów Mg do powierzchni krystalizującej warstwy.

Po oszacowaniu wartości parametru k , który w tym przypadku wynosi około 0.07 można oszacować wartość składu Mg lub Zn z poniższych równań:^[31]

$$Skład\ Mg = \frac{BEP_{Mg}}{BEP_{Zn} \cdot k + BEP_{Mg}}, \quad Skład\ Zn = \frac{BEP_{Zn} \cdot k}{BEP_{Zn} \cdot k + BEP_{Mg}} \quad (W.III.6)$$

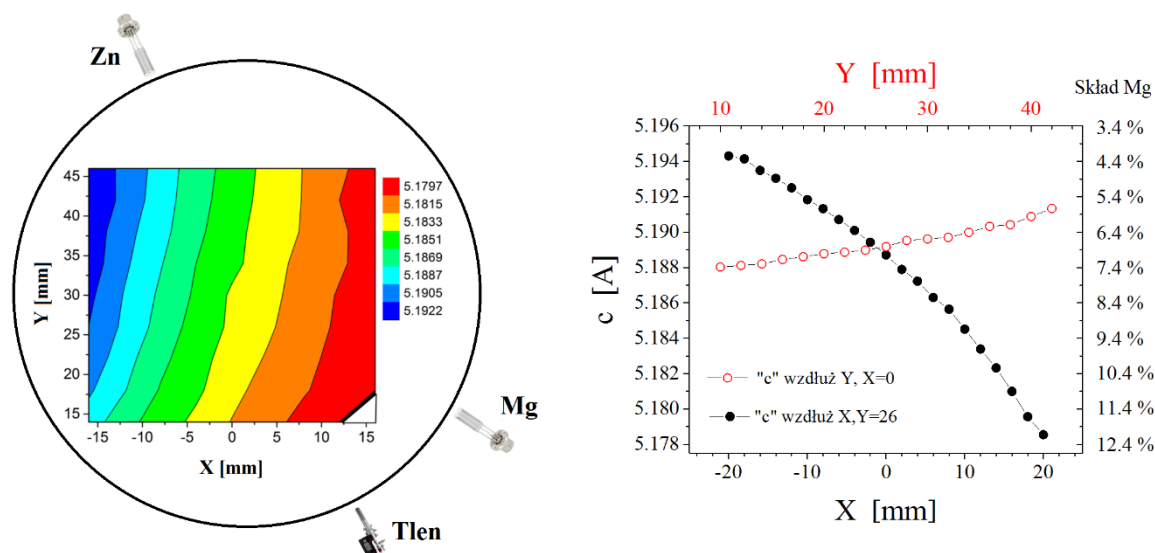
Należy zauważyć, że takie podejście jest jedynie szacunkowe, ponieważ, nie uwzględnia zmiany warunków wzrostu np. z bogatych w tlen na bogate w metal oraz zmian w prędkościach krystalizacji warstwy. Stosowanie powyższej zależności jest uzasadnione w przypadku wzrostu w warunkach stechiometrycznych, gdzie wzajemny stosunek strumieni Mg i Zn, modyfikowany jest po przez zmianę strumienia Mg, co nieznacznie zmienia warunki wzrostu oraz prędkość krystalizacji. W sytuacji, gdy jesteśmy w warunkach metalicznych i mamy niedobór tlenu pierwiastek o większym współczynniku przyczepności (Mg) wbudowuje się kosztem drugiego pierwiastka metalicznego (Zn) o niższym współczynniku. Wartości składu Mg wyliczone ze wzoru (W.III.6) dla $k = 0.07$ zostały naniesione na prezentowane na rysunku R.III.6 zależności.



Rysunek R.III.7 Zależność składu Mg w warstwach $Zn_{1-x}Mg_xO$ w funkcji stosunku strumienia Mg do całkowitego strumienia metali wyznaczona z pomiarów PL dla warstw a1, a2, a3 i struktury b1 oraz obliczona ze wzoru W.III.6 dla $k = 0.07$

3.3. Niejednorodność składu Mg w warstwach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

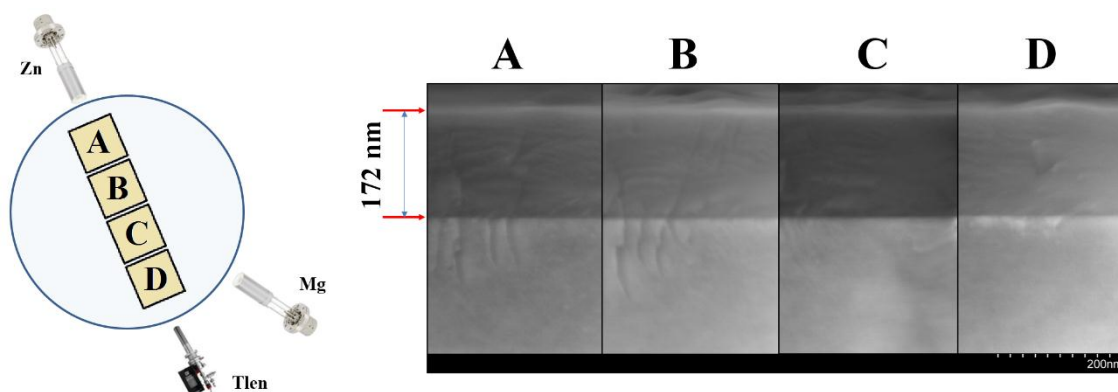
Bardzo częstym zjawiskiem pojawiającym się w warstwach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ wytwarzanych w technologii PA-MBE bez obracania podłożem jest gradient składu Mg wzdłuż jednej z osi płaszczyzny, w jakiej krystalizuje warstwa. Obserwowany efekt jest raczej niepożądany i wynikać może z dwóch powodów. Pierwszy to naturalny gradient gęstości strumieni Mg, Zn i tlenu w różnych geometrycznych położeniach na molibloku (moliblok to mocowanie uchwytu, na którym jest podłoże). Drugim powodem jest nierównomierne podgrzewanie podłoża podczas procesu wzrostu wynikające z rozkładu temperatury na molibloku a tym samym na podłożu. Wpływ rotacji podłoża na koncentrację domieszki był raportowany już wcześniej na przykładzie innych materiałów.^{[32], [33]} Podczas realizacji prac związanych z tą rozprawą doktorską został zauważony gradient składu Mg dla struktur, w których nie zastosowano rotacji podłoża podczas wzrostu. Na dwu calowym szafirze o orientacji a wykonano warstwę $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ bez rotacji podłoża podczas wzrostu a następnie wykonano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej mapowanie pod kątem parametru sieci c .



Rysunek R.III.8 Podłoże szafirowe- a o średnicy dwóch cali z naniesionym obszarem mapowania pod kątem parametru sieci c oraz geometrią komórek efuzyjnych i komórki plazmowej. Zależność parametru sieciowego c , jako funkcja położenia geometrycznego wzdłuż osi X i Y .

Parametr sieci c maleje ze wzrostem składu Mg w trójskładnikowej warstwie $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ^[13], co zostało zaprezentowane dla skanu wzdłuż osi X i Y . Na powyższym rysunku zaznaczono również geometrię efuzyjnych komórek Mg, Zn i plazmowej komórki tlenowej, w której wykonana była badana warstwa. Mapowanie za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego potwierdziło gradient składu Mg i pozwoliło na zlokalizowanie obszaru maksymalnego składu Mg, które znajduje się po tej stronie podłoża, po której usytuowana jest komórka magnezowa.

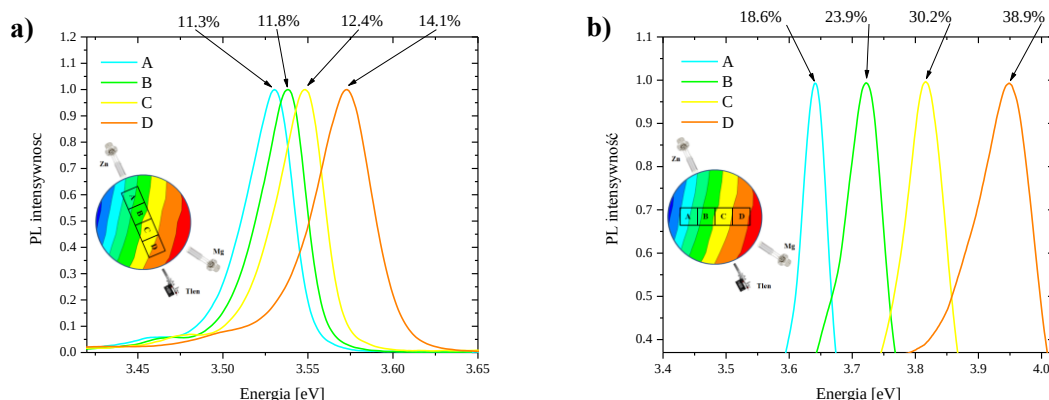
W celu wyjaśnienia przyczyny gradientu składu Mg w pierwszej kolejności zostało wykluczone nierównomierne podgrzewanie podłoża, ponieważ spirala grzewcza była równoległa do molibloku a pomiary temperatury z użyciem pirometru nie wykazały większej różnicy niż 5 °C niezależnie od miejsca pomiaru na 2 calowym podłożu szafirowym. Krok drugi wykluczył wpływ tlenu w następujący sposób: Została wykonana warstwa ZnO na 4 identycznych podłożach szafirowych-*a* zamocowanych na specjalnie zaprojektowanym i wykonanym uchwycie, który został zorientowany tak jak na rysunku R.III.9.



Rysunek R.III.9 Schematyczne przedstawienie ułożenia komórek w używanym reaktorze PA-MBE oraz pomiary grubości warstw ZnO z 4 różnych położeń na molibloku za pomocą SEM.

Wzrost prowadzony był w warunkach bogatych w cynk, co gwarantowało, że prędkość wzrostu jest ograniczona przez ilość aktywnego tlenu, który docierał do powierzchni krystalizującej warstwy. Pomiar grubości warstw ZnO z miejsc oznaczonych, jako A, B, C, D eliminuje podejrzenie istnienia znaczącego gradientu gęstości strumienia aktywnego tlenu, ponieważ niezależnie od miejsca pomiaru grubość warstwy ZnO wynosiła około 172 nm. Korzystając z nowego uchwytu możliwe było wykonanie warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na 4 identycznych podłożach szafirowych o wymiarach 10 x 10 mm i orientacji *a* oraz wykonanie na nich pomiarów fotoluminescencji. Wykonane zostały 2 zestawy próbek w konfiguracjach takich jak zamieszczono na rysunku R.III.10ab.

Konfiguracja **a** była wzdłuż linii łączącej efuzyjną komórkę cynkową z plazmową komórką tlenową. Konfiguracja **b** była wzdłuż linii maksymalnego gradientu składu Mg wyznaczonego z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej.

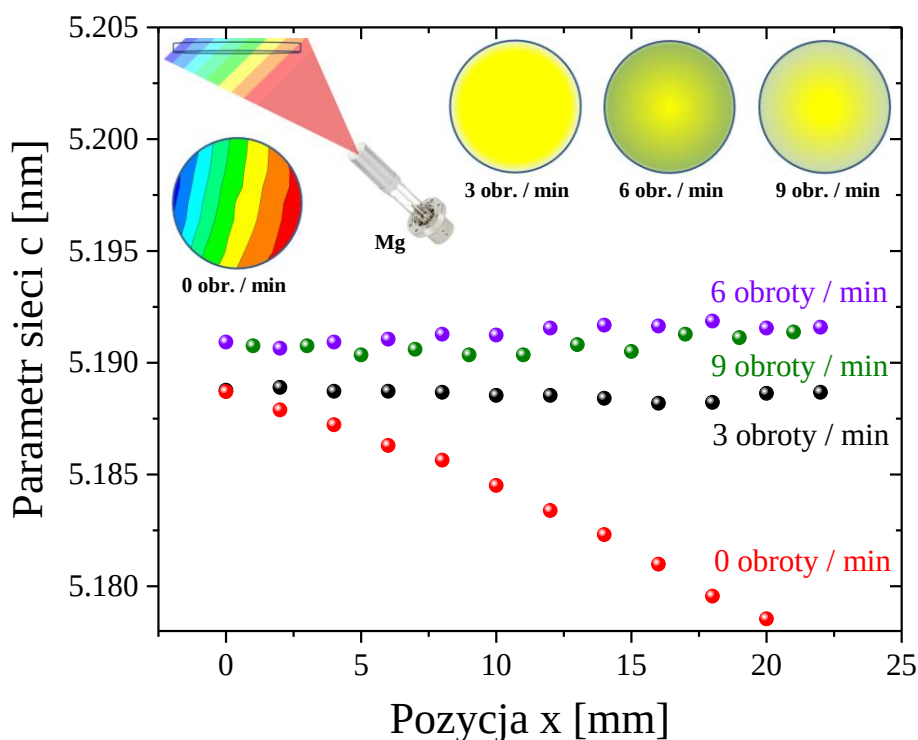


Rysunek R.III.10ab Widma fotoluminescencji z dwóch serii warstw Zn_{1-x}Mg_xO wzrastanych w konfiguracjach jak na rysunkach.

Pomiary fotoluminescencji przedstawione na rysunku R.III.10ab dla dwóch konfiguracji ustawienia specjalnego uchwytu potwierdzają gradient składu Mg, jak również potwierdzając tendencję z pomiarów rentgenowskich. Rozbieżność składu Mg dla granicznych pomiarów w konfiguracji **b** sięga 20%, co jednoznacznie wskazuje, że powodem gradientu jest niejednorodna gęstość strumienia Mg. W poprzednim podrozdziale wykazano, że zmieniając stosunek strumienia Mg do strumienia metalu za pomocą manipulacji strumieniem Zn otrzymujemy efektywnie niewielką różnicę składu Mg w warstwie Zn_{1-x}Mg_xO. Gradient składu Mg wywołany przez niejednorodną gęstość strumienia Zn nie powinien być większy niż 3-5%. Natomiast skład Mg w warstwie Zn_{1-x}Mg_xO silnie zależy od ilości dostarczanych atomów Mg, dlatego nawet niewielka zmiana gęstości strumienia Mg powoduje duże zmiany składu w krystalizującej warstwie.

Pomimo tego, że gradient składu Mg jest efektem niepożądanym dla odpowiednio małego podłoża np. 10 x 10 mm umocowanego na brzegu uchwytu w konfiguracji drugiej można wykonywać naprzemiennie warstwy o dwóch różnych składach Mg (pozycja A i pozycja D) jak np. zwierciadła dyfrakcyjne Bragga.

Wprowadzenie rotacji podłoża podczas wzrostu w znacznym stopniu niweluje efekt gradientu składu Mg. Odpowiednio dobrana prędkość rotacji pozwala na prawie całkowite usunięcie gradientu, co widoczne jest na rysunku R.III.11. Pomiar parametru sieciowego *c*, wykonywany był od środka 2" podłoża szafirowego do brzegu dla 4 warstw Zn_{1-x}Mg_xO wzrastanych przy 4 różnych prędkościach rotacji: 0, 3, 6, 9 obrotów/min.



Rysunek R.III.11 Zależność parametru sieci c , jako funkcja odległości od środka podłoża dla 4 prędkości rotacji.

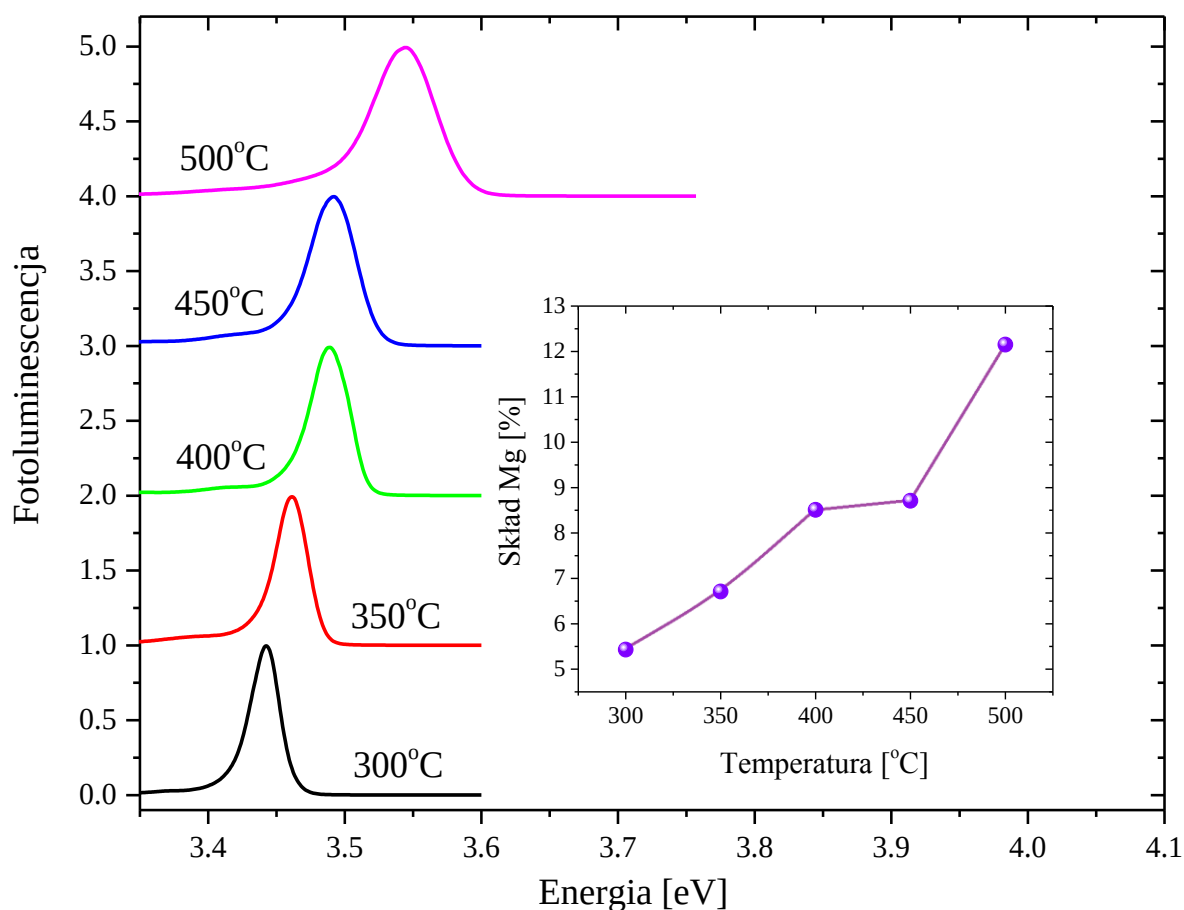
Dla prędkości rotacji podłoża ustawionej tak, że podłoże przechodzi przez ognisko strumienia Mg z okresem równym całkowitej wielokrotności czasu potrzebnego do wykrystalizowania nieparzystej wielokrotności połowy monowarstwy danego kryształu, gradient składu jest najmniejszy. A zatem optymalną prędkość rotacji podłożem podczas wzrostu można oszacować w następujący sposób:

$$V_{rotacji} = \frac{2V_{gr}}{c \cdot n} \quad (W.III.7)$$

Gdzie: $V_{rotacji}$ jest optymalną prędkością rotacji podłoża [obr/min]. V_{gr} jest prędkością krystalizacji warstwy [nm/min]. c jest parametrem sieci krystalizującej warstwy $Zn_{1-x}Mg_xO$ w ciągu 1 obrotu [nm/obr]. n jest nieparzystą liczbą naturalną dla nas $n = 3$. A zatem dla oszacowanej prędkości krystalizacji wynoszącej 2.34 nm/min i parametru sieci c równego 0.519 nm/obr optymalna prędkość rotacji podłożem wynosi 3 obroty/minutę.

3.4. Zmiana składu Mg po przez zmianę temperatury podłoża.

Temperatura podłoża podczas procesu krystalizacji warstwy ZnO czy $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ jest kluczowym parametrem podobnie jak wzajemny stosunek strumieni tlenu, cynku i magnezu. Dla warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ zaobserwowano zmiany składu Mg w zależności od temperatury, w jakiej prowadzono proces wzrostu.^[25] Dla pięciu temperatur podłoża zostały wykonane warstwy $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, których widma fotoluminescencji przedstawione są na rysunku R.III.12. Maksimum emisji z warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ przesuwają się w stronę wyższych energii wraz ze wzrostem temperatury podłoża, co wskazuje na wzrost składu Mg. Zależność składu Mg w funkcji temperatury podłoża podczas wzrostu przedstawia wstawka na rysunku R.III.12. Dla zakresu temperatur od 400 °C do 450 °C widoczne jest plateau składu Mg.



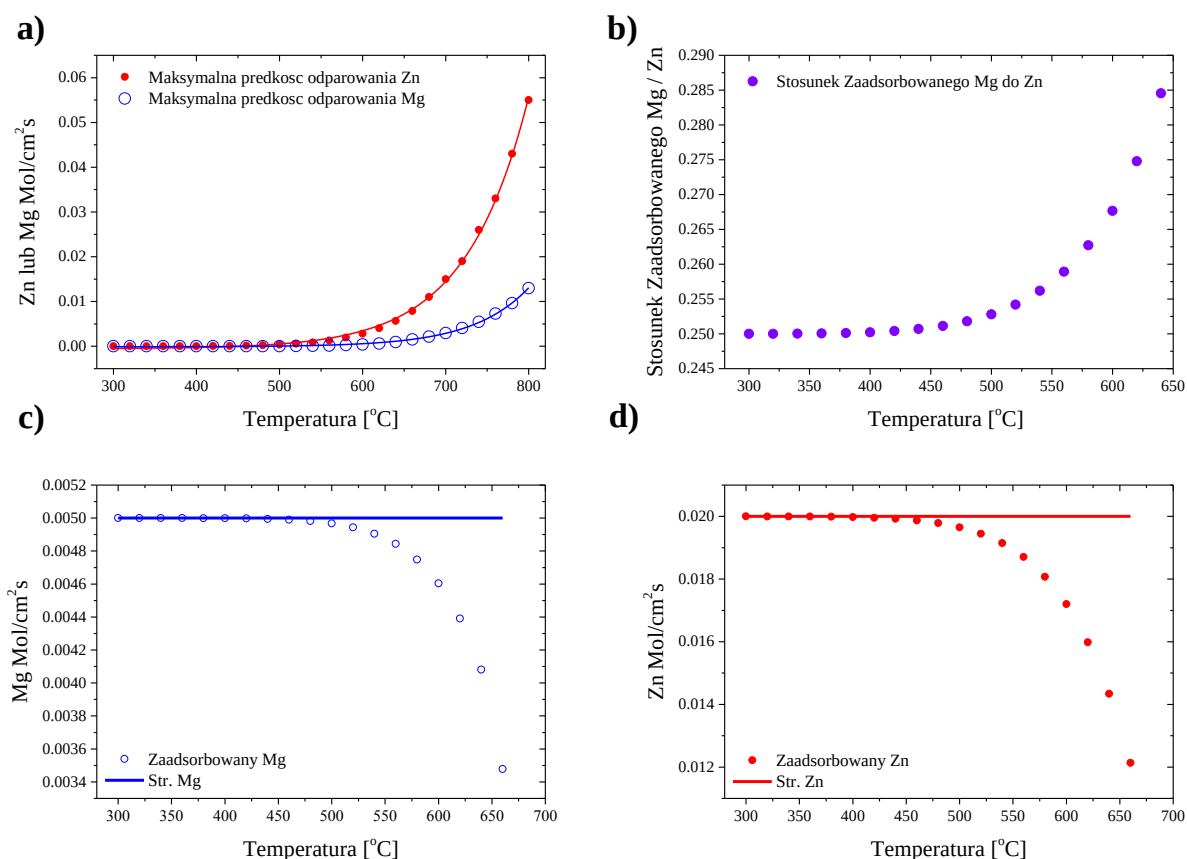
Rysunek R.III.12 Widma fotoluminescencji z warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ wzrastanych przy różnych temperaturach podłoża. Wstawka przedstawia zależność składu Mg w warstwach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, w funkcji temperatury podłoża podczas wzrostu.

W pierwszym podejściu do wyjaśnienia efektu zwiększenia składu Mg wraz ze wzrostem temperatury podłoża rozpatruje się maksymalną prędkość ewaporacji dla atomów Mg i Zn. W wielu

pracach dotyczących tego zagadnienia maksymalna prędkość ewaporacji poszczególnych pierwiastków jest obliczana przy użyciu równania Hertza-Knudsen:[34]

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{P_i(T)}{[2\pi M_i RT]^{\frac{1}{2}}} \times N_A \quad (\text{W.III.8})$$

Gdzie: M_i oraz $P_i(T)$ to masa atomowa danego pierwiastka i jego ciśnienie parcyjne, i jest symbolem danego pierwiastka, R i T to molowa stała gazowa oraz temperatura a N_A to liczba Avogadro. Wyrysowanie maksymalnej prędkości ewaporacji dla atomów Zn i Mg przedstawia rysunek R.III.13a. Zakładając, że dostarczamy do podłoża stabilne strumienie Mg i Zn oraz uwzględniając ewaporację (rysunek R.III.13cd) a także fakt, że zwiększenie temperatury powoduje szybszą ewaporację Zn w porównaniu do Mg, otrzymujemy zwiększoną liczbę atomów Mg na powierzchni kryształu (rysunek R.III.13.b), co może się przekładać na zwiększenie składu Mg w warstwie $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.



Rysunek R.III.13 a) Maksymalna prędkość ewaporacji atomów Zn i Mg, jako funkcja temperatury.

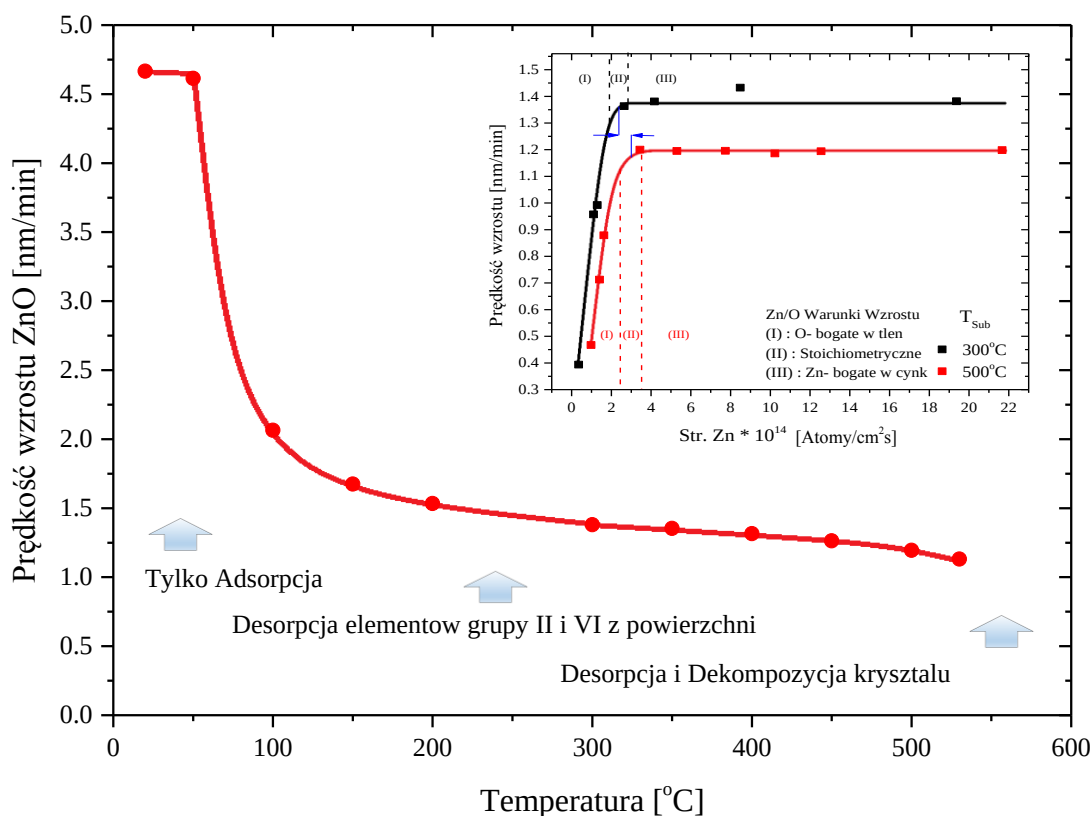
b) Stosunek zaadsorbowanych atomów Mg do atomów Zn, jako funkcja temperatury podłoża.

c) Przykładowy strumień Mg oraz wartość zaadsorbowanych atomów Mg na powierzchni kryształu oszacowany przy założeniu ewaporacji zgodnej ze wzorem Hertza-Knudsen.

d) Przykładowy strumień Zn oraz wartość zaadsorbowanych atomów Zn na powierzchni kryształu oszacowany przy założeniu ewaporacji zgodnej ze wzorem Hertza-Knudsen.

Prezentowane wyniki z występującym plateau składu Mg w zakresie temperatur 400 °C do 450 °C nie były odosobnionym przypadkiem, ponieważ analogiczna seria warstw wykonana w naszej grupie również miała identyczne zachowanie składu Mg wraz ze wzrostem temperatury podłoża. Teoretyczne przewidywania zakładające odparowanie atomów Mg i Zn z powierzchni kryształu oparte o równanie Hertza-Knudseny nie przewidują pojawienia się plateau. Użycie równania Hertza-Knudseny niestety jest błędne w przypadku ewaporacji z powierzchni krystalizującej warstwy $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ w technologii PA-MBE.^[25] Podczas procesu wzrostu reaktor jest dynamicznie odpompowywany, ponadto atomy na powierzchni ulegają związaniu w kryształ, czego powyższe równanie nie bierze pod uwagę. Teoretyczne modelowanie procesu ewaporacji nie jest trywialne, jednak istnieje eksperymentalny sposób wyjaśnienia obserwowanej zmiany składu Mg wraz ze zmianą temperatury podłoża podczas procesu wzrostu warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

Przeprowadzone eksperymenty polegały na wyznaczeniu szacunkowej ilości atomów Zn i Mg dostarczanej do powierzchni kryształu oraz oszacowaniu stosunku atomów Mg do atomów Zn, które nie odparowały z powierzchni przy danej temperaturze wzrostu. Semiempiryczny model brał pod uwagę również ewentualny termiczny rozkład kryształu. Na rysunku R.III.14 jest przedstawiona zależność prędkości wzrostu warstw ZnO w funkcji temperatury podłoża podczas procesu krystalizacji. Dla niskich temperatur 20 °C ewaporacja Zn jest zanedbywalna, a wszystkie atomy docierające do powierzchni kryształu zostają zaadsorbowane i wbudowane. Dopiero przy pewnej granicznej temperaturze około 50 °C zachodzi gwałtowne zmniejszenie prędkości krystalizacji, co sugeruje pojawienie się ewaporacji Zn z powierzchni kryształu. Dla prędkości krystalizacji w 20 °C przy znanym ciśnieniu strumienia Zn możemy wyznaczyć szacowaną liczbę dostarczanych atomów Zn do 1 cm² w czasie 1 s. Liczbę atomów, która dociera do powierzchni próbki można wyznaczyć z prędkości wzrostu.



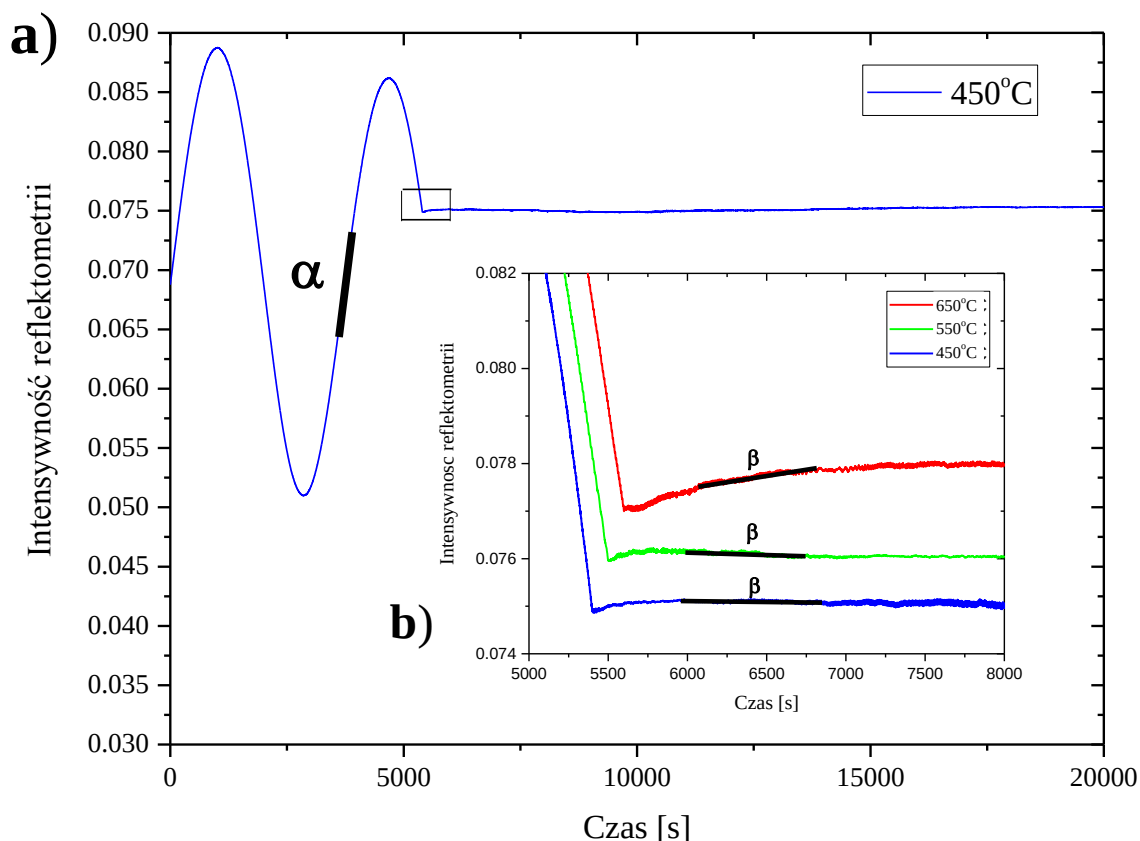
Rysunek R.III.14 Zależność prędkości wzrostu dla warstw ZnO w funkcji temperatury podłoża.

Wstawka reprezentuje zależność prędkości wzrostu dla warstw ZnO, jako funkcję strumienia Zn dla 2 temperatur 300 °C i 500 °C.

Zależność prędkości krystalizacji warstwy ZnO od temperatury podłoża podczas procesu wzrostu podzielona jest na 3 obszary. Dla niskich temperatur (20 °C – 50 °C) obserwujemy obszar, gdzie wszystkie dostarczane atomy Zn zostają zaadsorbowane na powierzchni warstwy. Powyżej temperatury 50 °C pojawia się dodatkowo desorpcja elementów grupy II i VI z powierzchni krystalizującej warstwy. Obszar trzeci dopuszcza możliwość dekompozycji termicznej kryształu ZnO. Zmiana temperatury podłoża powoduje również przesunięcie warunków stechiometrycznego wzrostu, co widoczne jest na wstawce w rysunku R.III.14.

W prezentowanych próbkach podczas procesów wzrostu strumień Zn został dobrany tak, aby dla temperatury podłoża 500 °C warunki wzrostu były bogate w cynk, ale bliskie stechiometrii. Wszystkie warstwy w tym podrozdziale zostały wykonane przy takich samych ustawieniach strumieni Zn, Mg i tlenu. Dla wysokich temperatur wzrostu ponad 500 °C istnieje podejrzenie termicznego rozpadu kryształu ZnO, co zostało sprawdzone przy użyciu metody zaproponowanej w pracy Grandjean N. et al.^[24] Do przeprowadzenia takiego eksperymentu oczywiście bardziej precyzyjną metodą było by użycie spektroskopii masowej z ruchomą głowicą detektora, niestety w naszym przypadku głowica jest na stałe wbudowana w komorę wzrostową, co uniemożliwia jej użycie bezpośrednio nad wzrastającą warstwą ZnO, dlatego użyto metody zaproponowanej

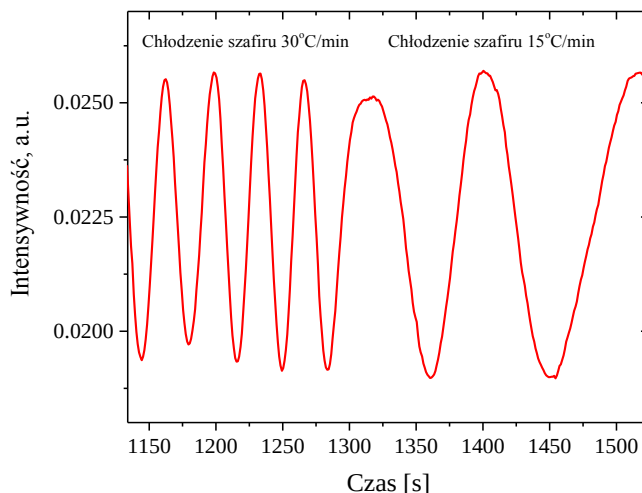
w cytowanej.^[24] Dla oszacowania ewentualnej prędkości termicznego rozpadu kryształu ZnO wykonano pomiar sygnału z reflektometrii laserowej podczas procesu wzrostu warstw ZnO oraz po odcięciu strumieni Zn i tlenu dla 3 temperatur podłoża. Wykresy widoczne na rysunku R.III.15ab posiadają zaznaczone odcinki α i β , których kąt nachylenia do osi czasu jest proporcjonalny do prędkości wzrostu warstwy ZnO dla α oraz prędkości termicznego rozkładu kryształu ZnO dla β .



Rysunek III.15 a) Oscylacje reflektometrii laserowej podczas wzrostu warstwy ZnO w 450 °C. b) Zmiana intensywności sygnału reflektometrii laserowej podczas możliwej ewaporacji z warstwy ZnO, jako funkcja temperatury podłoża. Nachylenie α i β są proporcjonalne do prędkości wzrostu i możliwej ewaporacji warstwy ZnO.

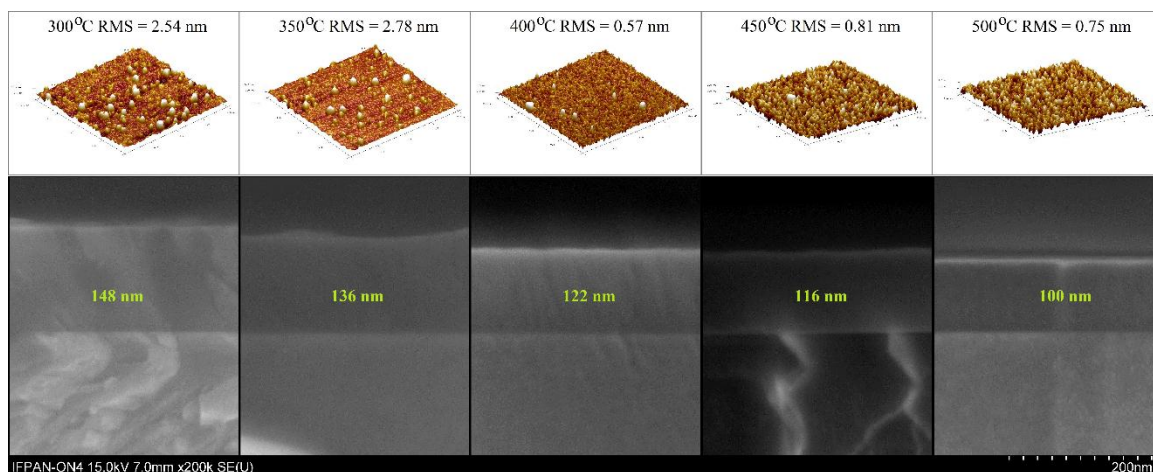
Po odcięciu strumieni Zn i tlenu sygnał ulegał nieznacznej zmianie a po kilku minutach ulegał pełnej stabilizacji, co pozwala stwierdzić, że w zakresie temperatur podłoża od 300 °C do 500 °C termiczny rozkład warstw ZnO nie następuje. Jest to również potwierdzone obliczeniami teoretycznymi.^[34] Początkowa zmiana intensywności sygnału reflektometrii laserowej jest wynikiem nieznacznej zmiany temperatury podłoża po odcięciu strumieni Zn i tlenu, ponieważ użyty detektor jest czuły na zmiany temperatury podłoża. Eksperymentalne potwierdzenie tego wniosku przedstawia rysunek R.III.16, gdzie pokazane jest zachowanie sygnału reflektometrii laserowej zbieranego z podłoża szafirowego podczas chłodzenia z dwiema prędkościami.

Dla prędkości zmiany temperatury podłoża rzędu 1°C/min zmiana intensywności może wyglądać tak jak obserwowano w początkowych minutach po odcięciu strumieni Zn i tlenu na rysunku R.III.15b.



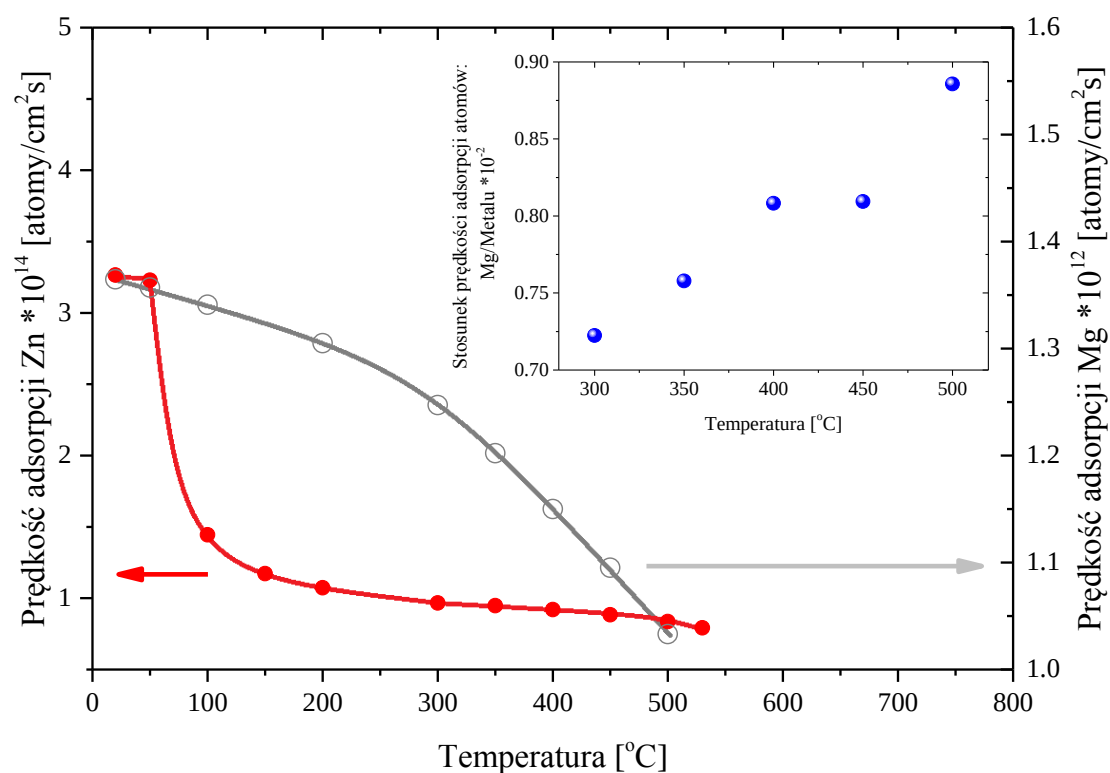
Rysunek R.III.16 Zmiana intensywności sygnału reflektometrii laserowej zbierana z podłoża szafirowego podczas chłodzenia podłoża z dwiema prędkościami.

A zatem przeprowadzone eksperymenty pozwoliły wykluczyć termiczny rozkład kryształu w zakresie temperatur od 300 °C do 500 °C. Odpowiednio dobrane strumienie cynku, magnezu i tlenu gwarantowały wzrost w warunkach metalicznych lub stechiometrycznych dla badanych warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ wzrastających w zakresie temperatur od 300 °C do 500 °C. Kluczową kwestią jest oszacowanie liczby atomów Mg i Zn, które mogą zostać zaadsorbowane w danej temperaturze krystalizacji. W tym celu wyznaczono zależność prędkości krystalizacji warstw ZnO i MgO dla różnych temperatur wzrostu przy identycznie ustawionych strumieniach magnezu, cynku, i tlenu jak w przypadku omawianych warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Rysunek R.III.18 powstał w następujący sposób: Dla każdej temperatury podłoża została wykonana warstwa MgO i ZnO, której grubość wyznaczono z pomiaru elektronowym mikroskopem transmisyjnym TEM. Z oszacowanej na podstawie pomiaru TEM objętości warstwy ZnO i MgO wyliczono liczbę atomów Zn i Mg, które zostały wbudowane do tych warstw ZnO i MgO. Znając czas krystalizacji danej warstwy i liczbę wbudowanych atomów oszacowano prędkość adsorpcji atomów Zn i Mg dla danej temperatury wzrostu. Dla warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ należy pamiętać, że magnez znacznie chętniej zostaje wbudowany w kryształ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ niż cynk. Zatem należy rozpatrywać stosunek dostarczonej do powierzchni warstwy $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ liczby atomów magnezu do liczby dostarczonych atomów metalu a nie tylko cynku. Na tym etapie należy wyznaczyć liczbę wbudowanych atomów metali (Zn i Mg) w warstwy $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ krystalizujące w różnych temperaturach podłoża podczas wzrostu. Pomiary grubości warstw wykonane za pomocą SEM przedstawione zostały na rysunku R.III.17.



Rysunek R.III.17 Trójwymiarowa wizualizacja morfologii powierzchni $2 \times 2 \mu\text{m}$ uzyskana za pomocą mikroskopu sił atomowych oraz grubości poszczególnych warstw uzyskane na skaningowym mikroskopie elektronowym.

Pomimo iż stosunek zaadsorbowanych atomów Mg do Zn maleje, co zostało wyznaczone na podstawie prędkości wzrostu warstw ZnO i MgO w zakresie temperatur od 20°C do 500°C i pokazane na rysunku R.III.18 to stosunek zaadsorbowanych atomów Mg (warstwa MgO) do atomów metali dla warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ rośnie, co pokazano na wstawce rysunku R.III.18.



Rysunek R.III.18 Prędkość adsorpcji atomów Zn i Mg, w zależności od temperatury podłoża. Wstawka przedstawia zależność stosunku prędkości adsorpcji atomów Mg do prędkości adsorpcji atomów metalu (Zn i Mg), jako funkcję temperatury podłoża.

Przedstawione wartości odwzorowują jedynie zachowanie się składu Mg i nie można ich traktować jeden do jednego, ponieważ ilość zaadsorbowanych atomów Mg jest oszacowana dla wzrostu warstw MgO w strukturze kubicznej na podłożu MgO, podobnie atomy cynku wyznaczone są dla warstw ZnO na podłożu szafirowym-*a*, nie mniej jednak kształt krzywej pokrywa się z wynikami uzyskanymi z pomiarów PL, co wyjaśnia obserwowany efekt. Obserwowane plateau składu Mg pojawiające się w zakresie temperatur od 400 °C do 450 °C jest wynikiem zarówno malejącego stosunku prędkości adsorpcji atomów Mg do atomów Zn jak i zmian w prędkości krystalizacji warstwy $Zn_{1-x}Mg_xO$. Wraz ze wzrostem temperatury podłoża prędkość krystalizacji maleje a w zakresie temperatury wzrostu od 400 °C do 450 °C pojawia się pewnego rodzaju plateau. Zmniejszenie objętości warstwy $Zn_{1-x}Mg_xO$ dla wyższych temperatur podłoża i fakt, że Mg znacznie chętniej wbudowuje się w kryształ niż Zn powoduje zwiększenie składu magnezu. Obszar plateau składu Mg i prędkości krystalizacji to zakres temperaturowy, w którym wzrost warstw $Zn_{1-x}Mg_xO$ charakteryzuje się najlepszymi własnościami krystalograficznymi oraz morfologią powierzchni, co potwierdzają pomiary mikroskopem sił atomowych widoczne na rysunku R.III.17.

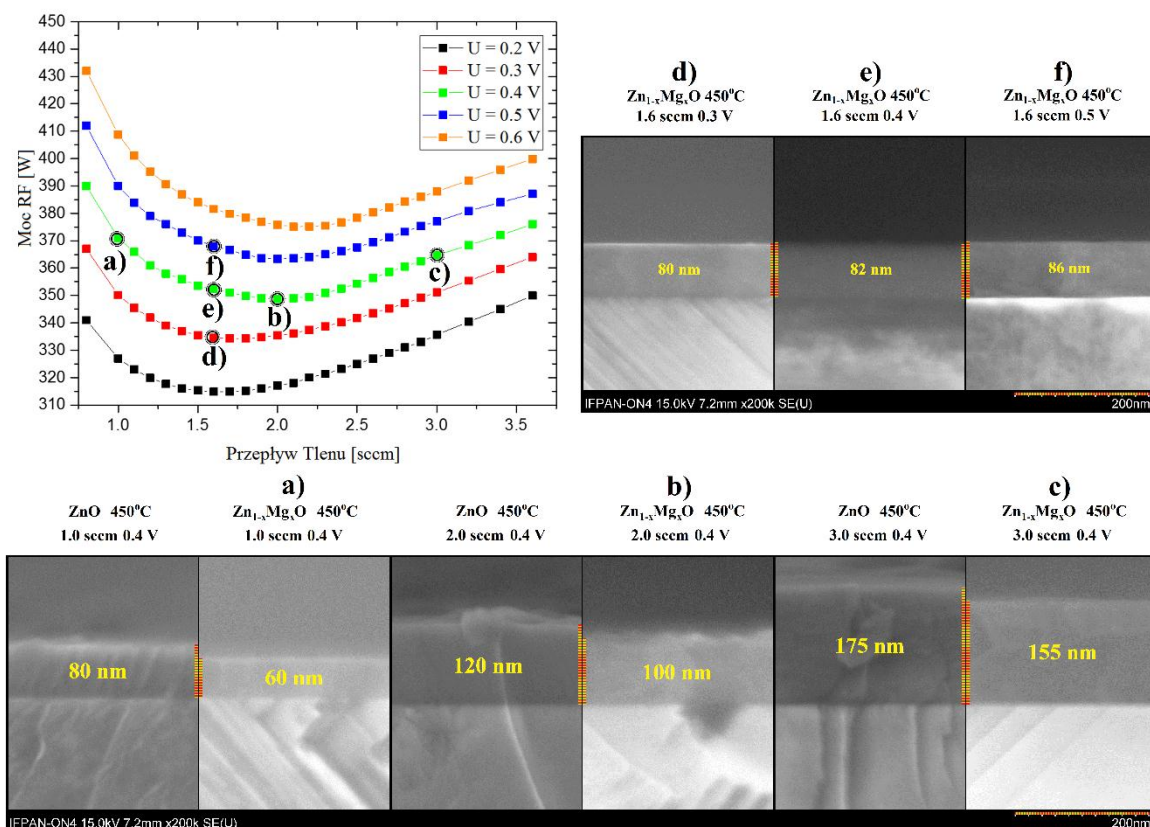
Podsumowując, zbadano wpływ temperatury podłoża podczas procesu wzrostu na skład Mg w warstwach $Zn_{1-x}Mg_xO$. Zaproponowano eksperymentalne oszacowanie liczby zaadsorbowanych atomów Zn i Mg i na tej podstawie wyjaśniono obserwowany efekt wzrostu składu Mg wraz ze wzrostem temperatury podłoża.

3.5. Zmiana składu Mg przez zmianę przepływu tlenu.

W procesie krystalizacji warstw ZnO i $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ podstawowym budulcem kryształu są atomy Zn i Mg oraz aktywny tlen, który dostarczany jest do powierzchni kryształu z plazmowego źródła tlenowego. Plazmowe źródło tlenowe zamienia nieaktywne cząsteczki tlenu O_2 na aktywną plazmę tlenową za pomocą fal radiowych o częstotliwości 13.56 MHz. Praca tlenowej komórki plazmowej sterowana jest przez dwa parametry, przepływ tlenu oraz moc pobudzenia wiązki tlenu. Natomiast monitorowanie aktywnej plazmy tlenowej odbywa się po przez pomiar intensywności charakterystycznej emisji plazmy w zakresie od 680 nm do 800 nm, które zamieniane jest na napięcie elektryczne przez diodę krzemową. Zakres detekcji przypada na obszar emisji tlenu atomowego^[26], co nie daje żadnych informacji o intensywności emisji w zakresie przypadającym na tlen molekularny wzbudzony. A zatem jedyną informacją o pracy plazmowego źródła tlenowego w czasie procesu wzrostu jest napięcie z diody Si, która pracuje w zakresie od 680 nm do 800 nm. Podobnie monitorowana jest plazma azotowa z tą różnicą, że obszar detekcji przypada na zakres od 750 nm do 850 nm. Zarówno dla plazmy azotowej jak i tlenowej można wyrysować zależność mocy pobudzania w funkcji przepływu gazu dla wybranych wartości napięcia z diody monitorującej pracę komórki plazmowej. Jednakże informacje zawarte w tych wykresach nie są tożsame. Dla plazmowej komórki azotowej prędkość wzrostu GaN jest w przybliżeniu stała dla danego napięcia U (z diody monitorującej pracę źródła plazmowego) pomimo różnych wartości przepływu azotu. W wypadku wzrostu GaN analogiczne eksperymenty zostały przedstawione w pracy: Kłosek K. et al.^[35]

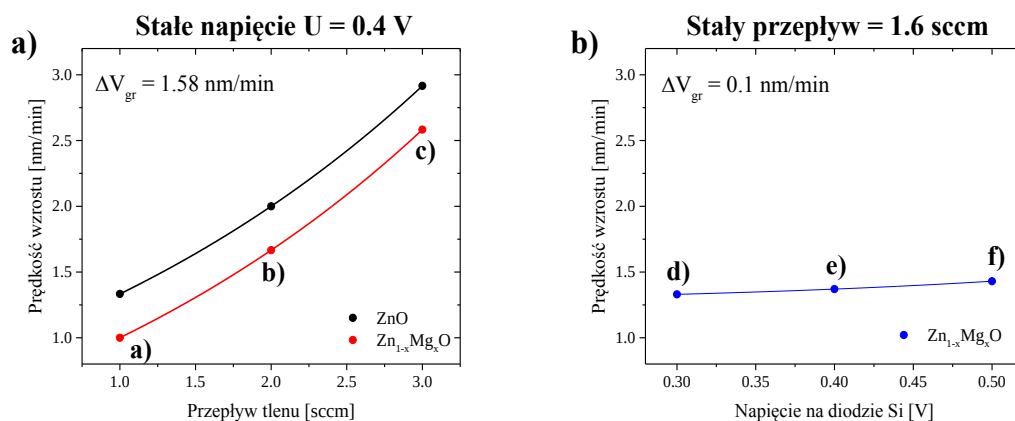
W przypadku plazmowego źródła tlenowego tak nie jest. Pomimo utrzymania stałego napięcia U (z diody monitorującej pracę źródła plazmowego) prędkość wzrostu warstw ZnO czy $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ silnie zależy od przepływu tlenu. Bardzo silna zależność prędkości wzrostu od parametrów pracy plazmowego źródła tlenowego bezpośrednio wpływa na skład Mg w trójskładnikowych warstwach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, co zostało zaobserwowane i przeanalizowane w tym podrozdziale.

Zależność mocy generacji plazmy tlenowej, jako funkcja przepływu tlenu dla kilku wartości napięcia U z diody monitorującej intensywność emisji promieniowania tlenu atomowego została przedstawiona na rysunku R.III.19. W wybranych punktach oznaczonych, jako: a), b), c), d), e), f) wykonane zostały warstwy $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, dla których grubości oszacowano z pomiarów skaningowym mikroskopem elektronowym SEM. Dla punktów a), b), c) wykonano również warstwy ZnO dla porównania prędkości wzrostu pomiędzy ZnO a $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.



Rysunek R.III.19 Zależność mocy generacji plazmy tlenowej, jako funkcja przepływu tlenu dla kilku wartości napięcia z diody monitorującej intensywność świecenia z zakresu emisji tlenu atomowego oraz zdjęcia SEM z warstw ZnO i $Zn_{1-x}Mg_xO$ wzrastających w parametrach pracy plazmowego źródła tlenowego oznaczonych, jako: a), b), c), d), e), f).

Rysunek R.III.20ab przedstawia zależność prędkości wzrostu dla warstw ZnO i $Zn_{1-x}Mg_xO$ w funkcji przepływu tlenu przy stałym napięciu $U = 0.4$ V oraz w funkcji napięcia U dla stałego przepływu tlenu 1.6 sccm.

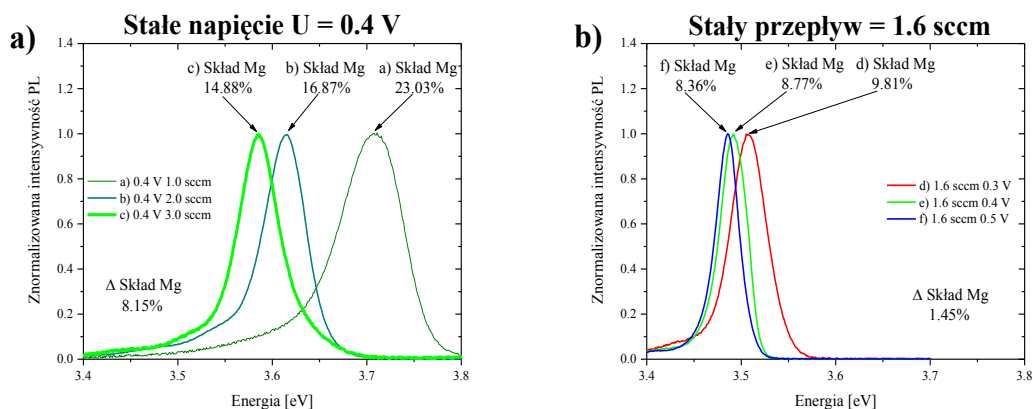


Rysunek R.III.20 a) Zależność prędkości wzrostu warstw ZnO i $Zn_{1-x}Mg_xO$ w funkcji przepływu tlenu dla stałego napięcia $U = 0.4$ V.

b) Zależność prędkości wzrostu warstw $Zn_{1-x}Mg_xO$ w funkcji napięcia U dla stałego przepływu tlenu 1.6 sccm.

Badane warstwy wykonane były w 2 seriach: pierwsza zawierała warstwy a), b), c) wykonane przy stałej wartości napięcia $U = 0.4$ V i trzech wartościach przepływu tlenu 1, 2, 3 sccm. Strumień cynku ustawiony był na $1.4 \cdot 10^{-6}$ Tora a strumień magnezu na $1.0 \cdot 10^{-8}$ Tora. Temperatura podłoża wynosiła 450 °C. Seria druga zawierała warstwy d), e), f) wykonane dla stałej wartości przepływu tlenu równej 1.6 sccm i trzech wartości napięcia z diody monitorującej prace tlenowego źródła plazmowego $U = 0.3$ V, $U = 0.4$ V, $U = 0.5$ V. Strumień cynku ustawiony był na $1.4 \cdot 10^{-6}$ Tora a strumień magnezu na $8.3 \cdot 10^{-9}$ Tora. Temperatura podłoża wynosiła 450 °C. Każda warstwa wzrastana była przez 60 min na identycznie przygotowanym podłożu szafirowym o orientacji a . Na podstawie grubości poszczególnych warstw uzyskanych z pomiaru SEM oszacowano prędkości wzrostu.

Zaobserwowano bardzo silną zależność prędkości wzrostu od przepływu tlenu dla stałego napięcia $U = 0.4$ V zarówno dla warstw ZnO jak i $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Takie zachowanie nie występuje w przypadku plazmowej komórki azotowej i wzrostu warstw GaN.^[35] Zwiększenie mocy generacji plazmy spowodowało zwiększenie napięcia U z diody monitorującej prace plazmowego źródła tlenowego oraz nieznaczne zwiększenie prędkości wzrostu warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Zmiana prędkości wzrostu warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ przy założeniu, że prawie cały dostarczany Mg zostaje wbudowany do krystalizującej warstwy, powinna być również widoczna poprzez różnice w składzie Mg. Dla warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ wykonane zostały pomiary fotoluminescencji przedstawione na rysunku R.III.21ab.



Rysunek R.III.21 a) Widma fotoluminescencji zebrane w 10 °K z warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ wykonanych w punktach: a), b), c) z rysunku R.III.19.

b) Widma fotoluminescencji zebrane w 10 °K z warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ wykonanych w punktach: d), e), f) z rysunku R.III.19.

Stosunkowo duża różnica w składach Mg (R.III.20a) widoczna jest przy dużej zmianie prędkości wzrostu warstwy $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (R.III.20a). Natomiast prędkość wzrostu warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ silnie zależy od przepływu tlenu. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że można opracować metodę zmiany składu Mg w kolejnych warstwach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ opartą o zmianę prędkości wzrostu po przez

zmianę przepływu tlenu. Dla lepszego zrozumienia obserwowanego efektu należało zgromadzić informację o widmie emisji plazmy tlenowej dla kilku parametrów pracy źródła oraz wpływie zmiany przepływu tlenu i napięcia U z diody monitorującej pracę źródła plazmowego na warunki stechiometrycznego wzrostu. Następnie opracować schemat pozwalający na zaprojektowanie warstwy o określonym składzie Mg i określonej grubości warstwy.

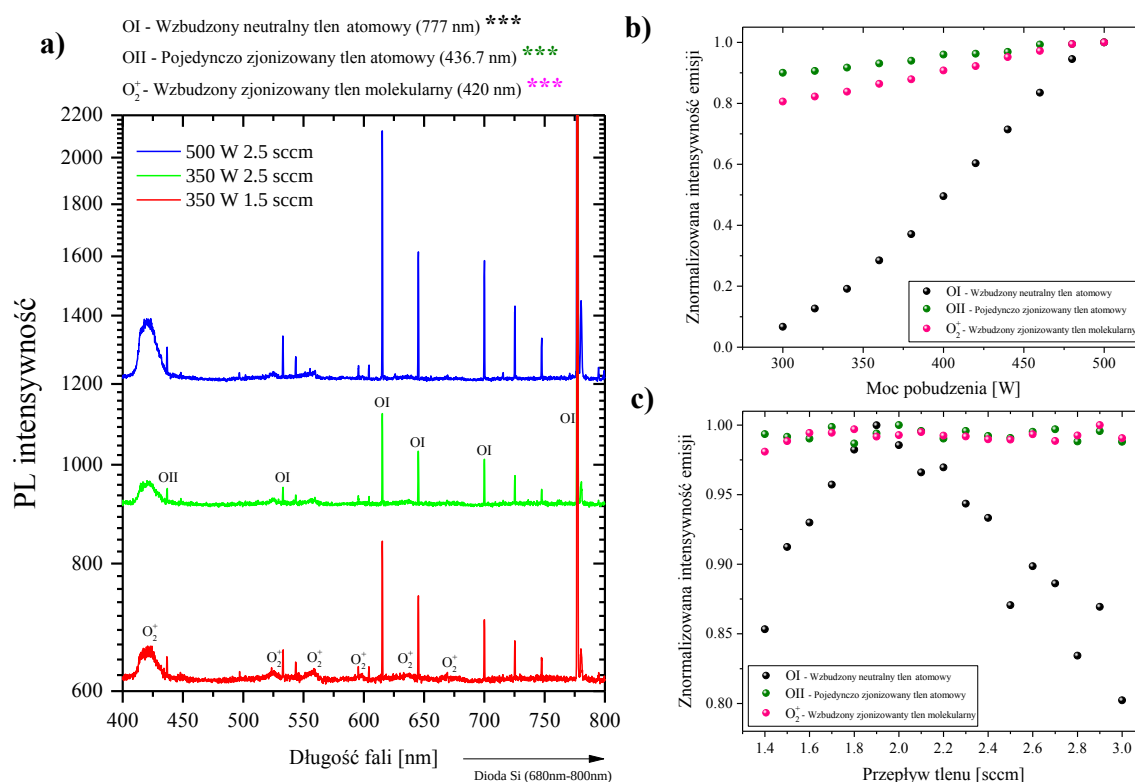
Widmo emisji z używanej plazmy tlenowej w zakresie od 400 nm do 800 nm dla trzech ustawień pracy źródła zostało zaprezentowane na rysunku R.III.22a. Opis widma emisyjnego z plazmy tlenowej oparty jest na pracy: Casey Boutwell R. et al.^[36] W emisyjnym widmie z plazmy tlenowej wyróżniane są 3 aktywne obszary przypisane do: wzbudzonego neutralnego tlenu atomowego OI, pojedynczo zjonizowanego tlenu atomowego OII oraz wzbudzonego zjonizowanego tlenu molekularnego O_2^+ . Do analizy zmian intensywności z poszczególnych obszarów emisji wykorzystano następujące linie:

OI - Wzbudzony neutralny tlen atomowy (777 nm) ***

OII - Pojedynczo zjonizowany tlen atomowy (436.7 nm) ***

O_2^+ - Wzbudzony zjonizowany tlen molekularny (420 nm) ***

Rysunek R.III.22b przedstawia zależności znormalizowanych intensywności linii odpowiadających 3 rodzajom aktywnego tlenu w funkcji mocy pobudzenia plazmy dla przepływu tlenu 2.5 sccm. Rysunek R.III.22c przedstawia zależności znormalizowanych intensywności linii odpowiadających 3 rodzajom aktywnego tlenu w funkcji przepływu tlenu dla mocy generacji plazmy 350 W.



Rysunek R.III.22 a) Widma emisji z plazmowego źródła tlenowego dla trzech ustawień parametrów.

b) Znormalizowana intensywność emisji dla OI, OII, O₂⁺ jako funkcja mocy pobudzenia dla stałego przepływu tlenu 2.5 sccm.

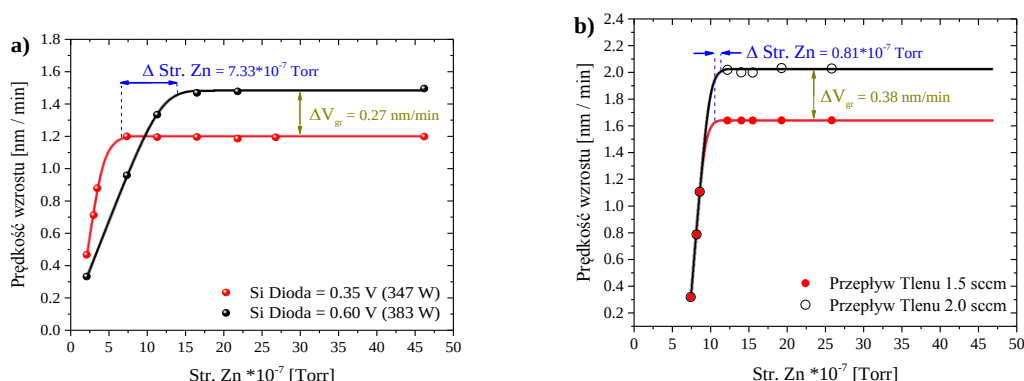
c) Znormalizowana intensywność emisji dla OI, OII, O₂⁺ jako funkcja przepływu tlenu dla stałej mocy pobudzenia 350 W.

Wraz ze wzrostem mocy generacji plazmy tlenowej (b), znormalizowane intensywności wszystkich 3 rodzajów aktywnego tlenu rosną. W przypadku zmiany przepływu tlenu przy stałej mocy pobudzenia (c), zmiany znormalizowanej intensywności linii z wzbudzonego zjonizowanego tlenu atomowego OII oraz wzbudzonego zjonizowanego tlenu molekularnego O₂⁺ są stosunkowo niewielkie i można w przybliżeniu przyjąć, że nie ulegają zmianie w przeciwieństwie do znormalizowanej intensywności linii z wzbudzonego neutralnego tlenu atomowego OI. Znormalizowana intensywność linii przypisanej do OI posiada wyraźne maksimum dla przepływu 1.9 sccm przy mocy pobudzenia 350 W.

Wyznaczenie warunków stechiometrycznego wzrostu warstw ZnO jest tożsame ze znalezieniem punktu przegięcia na wykresie prędkości wzrostu ZnO zależnego od strumienia cynku dla ustalonych parametrów pracy plazmowego źródła tlenowego oraz temperatury podłoża.

Dla 4 ustawień pracy plazmowego źródła tlenowego wyznaczono warunki stechiometrycznego wzrostu warstw ZnO (rysunek R.III.23ab). Badane 4 struktury to sekwencje kilku warstw ZnO wzrastanych jedna po drugiej na szafirowych podłożach o orientacji *a*, przy identycznych temperaturach wzrostu, ale innych parametrach pracy plazmowej komórki tlenowej

dla każdej z 4 struktur. Prędkości wzrostu każdej z warstw ZnO wyznaczone były *in-situ* z reflektometrii laserowej.



Rysunek R.III.23 a) Zależność prędkości wzrostu warstw ZnO, jako funkcja strumienia Zn dla przepływu tlenu 1.6 sccm i dwóch napięć na diodzie Si 0.35 V (347 W) i 0.60 V (383 W).

b) Zależność prędkości wzrostu warstw ZnO, jako funkcja strumienia Zn dla napięcia na diodzie Si 0.4 V (354-350 W) i dwóch wartości przepływu tlenu 1.5 sccm i 2.0 sccm.

Zwiększenie mocy generacji plazmy tlenowej z 347 W do 383 W, powoduje zwiększenie ilości wszystkich 3 rodzajów wzbudzonego tlenu (R.III.22b): neutralnego atomowego OI, zjonizowanego atomowego OII, zjonizowanego molekularnego O₂⁺. Wzrost ilości aktywnego tlenu, biorącego udział w krystalizacji warstwy ZnO, powoduje zarówno zwiększenie prędkości wzrostu warstw ZnO, jak i przesunięcie warunków stechiometrycznych w stronę wyższego strumienia cynku. Efekt ten jest dobrze widoczny na rysunku R.III.23a.

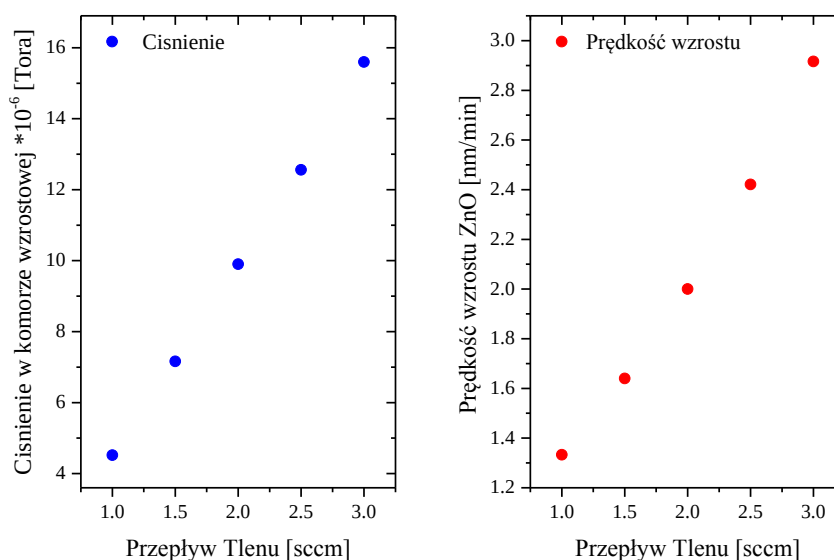
Wymagany wzrost strumienia cynku celem utrzymania warunków stechiometrycznych wynosi: $7.33 \cdot 10^{-7}$ Tora, co zwiększa prędkość wzrostu warstwy ZnO o 0.27 nm/min, czyli wygenerowany po przez zwiększoną ilość aktywnego tlenu przyrost strumienia cynku równy przykładowo $1 \cdot 10^{-7}$ Tora, powoduje przyrost prędkości krystalizacji warstwy ZnO o około 0.037 nm/min.

Zwiększenie przepływu tlenu z 1.5 sccm do 2.0 sccm przy takim samym napięciu diody monitorującej pracę plazmowego źródła tlenowego $U = 0.4$ V (354-350 W), powoduje duży wzrost prędkości krystalizacji warstwy ZnO oraz niewielkie przesunięcie warunków stechiometrii w stronę wyższego strumienia cynku (R.III.23b). A zatem, ilość aktywnego tlenu, która odpowiada za wzrost warstwy ZnO uległa stosunkowo niewielkiej zmianie, jak pokazuje rysunek R.III.22c. Natomiast na prędkość krystalizacji warstwy ZnO musi mieć wpływ jakiś dodatkowy czynnik, ponieważ przyrost prędkości wzrostu ZnO związany ze zwiększeniem ilości aktywnego tlenu, który krystalizuje w warstwie ZnO powinien wynosić około 0.037 nm/min, a wynosi aż 0.47 nm/min.

Nie jest jasne, dlaczego prędkość krystalizacji warstw ZnO i Zn_{1-x}Mg_xO tak silnie zależy od przepływu tlenu, ponieważ sama analiza wzrostu ilości aktywnych rodzajów tlenu tego nie wyjaśnia. Możliwe, że istnieje jakaś ukryta zależność w wzajemnym stosunku różnych rodzajów aktywnego tlenu, ale istnieje też możliwość powiązania tego efektu z ciśnieniem, jakie panuje

w komorze wzrostu przy różnych przepływach tlenu. Zwiększenie ilości tlenu wzbudzonego neutralnego atomowego OI, zjonizowanego atomowego OII czy zjonizowanego molekularnego O_2^+ , przez zwiększenie mocy generacji plazmy odbywa się kosztem nieaktywnego tlenu molekularnego, ale całkowita gęstość strumienia tlenu nie ulega zmianie i ciśnienie par przy powierzchni krystalizującej warstwy jest stała dla każdej mocy generacji plazmy tlenowej.

Zwiększenie przepływu tlenu przy stałej mocy generacji plazmy z rysunku R.III.22c nie powoduje znaczących zmian w ilości aktywnego tlenu, OI, OII, O_2^+ . Natomiast, obserwowany jest znaczący wzrost ciśnienia w komorze wzrostowej przez zwiększenie ilości tlenu molekularnego, który nie bierze udziału w procesie krystalizacji, ale zwiększa ciśnienie strumienia par przy powierzchni krystalizującej warstwy. Sprzyja to przyspieszeniu procesu krystalizacji, ale nie przesunęła znacząco warunków stechiometrycznego wzrostu, co obserwowane jest na rysunku R.III.23b. Zwiększenie ciśnienia strumienia par przy powierzchni krystalizującej warstwy utrudnia proces re-ewaporacji już zaadsorbowanych na powierzchni kryształu atomów metali i tlenu, co zwiększa prawdopodobieństwo ich trwałego związania w kryształach. Należy zauważyć, że istnieje limit zwiększenia ciśnienia strumienia par, zbyt duże ciśnienie doprowadzi do wzajemnego reagowania ze sobą atomów lub molekuł strumienia jeszcze zanim dotrą do podłoża, co skutkować będzie załamaniem głównego założenia metody wzrostu MBE. Rysunek R.III.24 przedstawia zależności prędkości wzrostu warstw ZnO oraz ciśnienia panującego w komorze wzrostu reaktora PA-MBE, jako funkcję przepływu tlenu.



Rysunek R.III.24 a) Zależność ciśnienia w komorze wzrostowej reaktora PA-MBE, jako funkcja przepływu tlenu. b) Zależność prędkości krystalizacji warstw ZnO, jako funkcja przepływu tlenu.

Na podstawie powyższych wyników nie można jednoznacznie stwierdzić, że w procesie krystalizacji warstw ZnO za prędkość krystalizacji odpowiada ciśnienie strumienia par przy

powierzchni wzrastanej warstwy ZnO, ale faktem jest, że zwiększona ilość aktywnego tlenu nie jest wystarczająca do wyjaśnienia obserwowanej zmiany w prędkości krystalizacji warstwy ZnO dla zmienionego przepływu tlenu. Możliwe, że eksperyment zmieniający ciśnienie strumienia par przy powierzchni krystalizującej warstwy ZnO z udziałem nieaktywnego molekularnego azotu pozwoliłby na wyjaśnienie pewnych aspektów, ale na chwilę obecną nie dysponujemy takimi wynikami.

Podsumowując, jeżeli jakiś wzbudzony tlen O_I , O_{II} , O_2^+ , bierze udział w procesie wzrostu warstw ZnO i $Zn_{1-x}Mg_xO$ to jego ilość określa warunki stechiometrycznego wzrostu, a za pomocą przepływu tlenu możemy manipulować prędkością krystalizacji nie zmieniając drastycznie warunków stechiometrycznego wzrostu. Dodatkowo biorąc pod uwagę fakt, że przy wzroście warstw $Zn_{1-x}Mg_xO$ dostarczany Mg prawie w całości zostaje wbudowany do warstwy $Zn_{1-x}Mg_xO$, to manipulując prędkością krystalizacji za pomocą przepływu tlenu otrzymujemy metodę zmiany składu Mg w kolejnych trójskładnikowych warstwach $Zn_{1-x}Mg_xO$.

Do opracowania schematu pozwalającego na oszacowanie przepływu tlenu w taki sposób, aby uzyskać warstwę $Zn_{1-x}Mg_xO$ o określonej grubości i składzie Mg przy ustalonych parametrach wzrostu takich jak: strumienie Zn, Mg, temperatura podłoża podczas wzrostu oraz stałe napięcie na diodzie monitorującej pracę tlenowego źródła plazmowego, niezbędny był zestaw kilku warstw $Zn_{1-x}Mg_xO$ przygotowany w bardzo precyzyjnie dobranych warunkach wzrostowych:

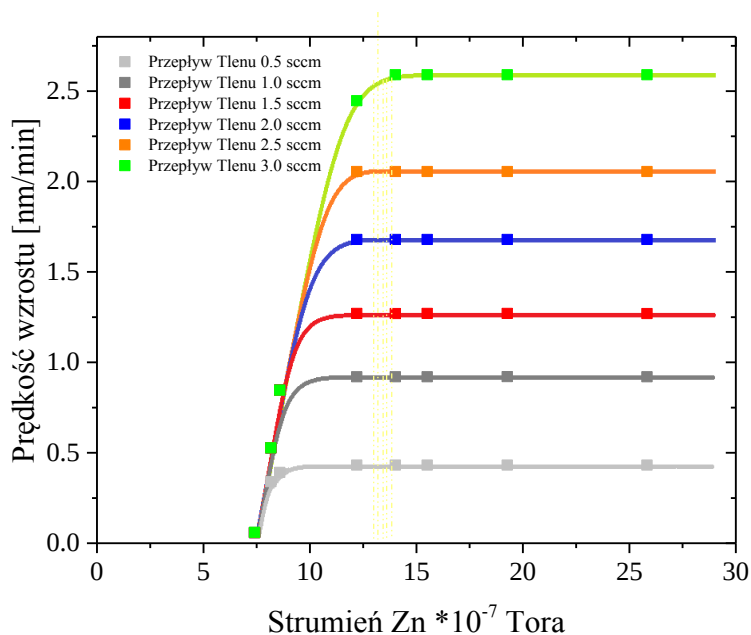
- Dla największego użytego przepływu tlenu (3.0 sccm) warunki wzrostu muszą być stechiometryczne.
- Dla każdej warstwy temperatura wzrostu musi być taka sama.
- Wszystkie strumienie: Zn, Mg i tlenu muszą być stabilne.
- Wszystkie warstwy muszą być wykonane przy jednym uruchomieniu układu PA-MBE i w jak najkrótszym czasie.
- Każde podłoże musi być przygotowane w identyczny sposób na identycznych uchwytach.

Do wykonania było 8 warstw $Zn_{1-x}Mg_xO$:

- 2 dla przepływu tlenu 3.0 sccm, $U = 0.4$ V, jednego ustawienia strumienia Zn i dwóch różnych ustawień strumieni Mg.
- 6 dla jednego ustawienia strumieni: Zn, Mg. Jednego napięcia $U = 0.4$ V i sześciu różnych ustawień przepływu tlenu.

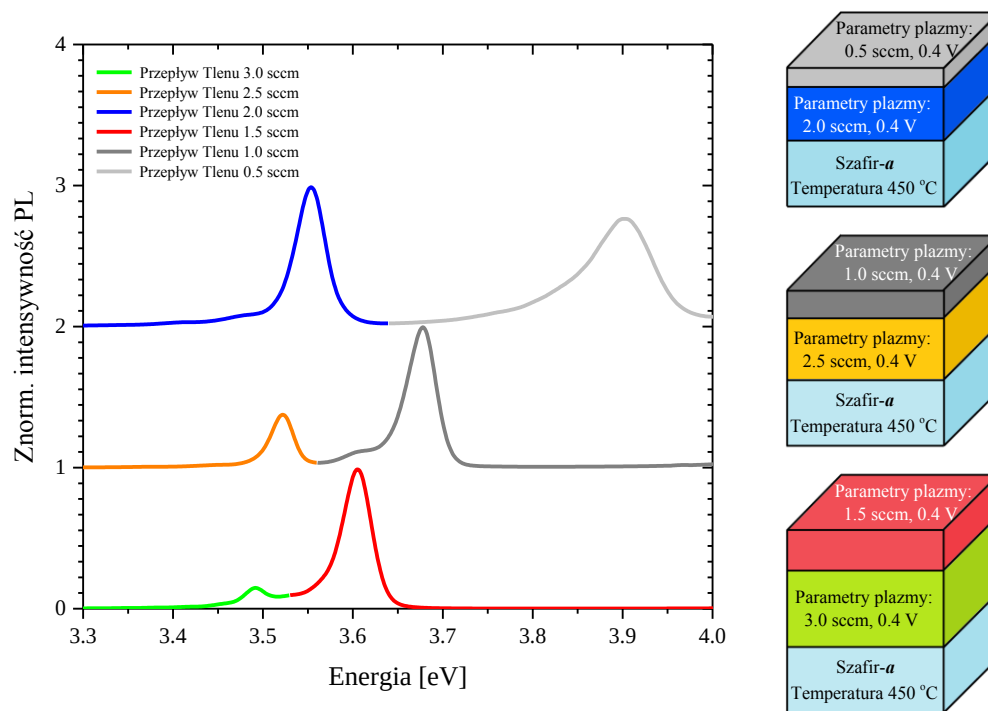
Realizacja takiego zadania była bardzo trudna i wymagała pewnego kompromisu, mianowicie warstwy musiały być podwójne, ponieważ podczas jednego załadowania układu można użyć tylko 4 molibloków (moliblok to mocowanie na uchwyt, na którym jest podłoże). Ponadto tylko 4 zestawy uchwytów X1-X4 nadawały się do tak precyzyjnego eksperymentu. Kluczową rolę odgrywał też czas prowadzenia całej sekwencji wzrostów, który szacowany był na 48 godzin nie

licząc przygotowania podłoży, co trwało kolejne 24 godziny. Każdy z 4 molibloków wraz z uchwytem został wytrawiony w 5% HCl a następnie wygrzany w komorze załadowczej przez godzinę w 150 °C. Każde podłoże szafirowe o orientacji *a* zostało wytrawione w H₂O₂ : H₂SO₄ w stosunku 1 : 1 przez 10 minut w 150 °C. Następnie osuszone podłoża szafirowe załadowano na wcześniej wygrzane molibloki z uchwytami i załadowano do maszyny PA-MBE. Podłoża przeszły proces wygrzewania w 150 °C przez godzinę w komorze ładowania, wygrzewania głównego w 700 °C przez godzinę w komorze buforowej oraz tlenowania w komorze wzrostowej przez 30 minut w 700 °C przy przepływie tlenu 2.5 sccm i mocy generacji plazmy 350 W. Dopiero na tak przygotowanych podłożach gotowych do wzrostu można było przystąpić do realizacji zaplanowanego zadania. Do oszacowania wymaganego strumienia Zn wykonano wcześniej eksperymenty wyznaczające warunki stechiometrycznego wzrostu dla warstw Zn_{1-x}Mg_xO przy 6 ustawieniach przepływu tlenu od 3.0 sccm do 0.5 sccm, utrzymując stałe napięcie $U = 0.4$ V oraz temperatury podłoża 450 °C. Strumień Mg był stały $1.4 \cdot 10^{-8}$ Tora.

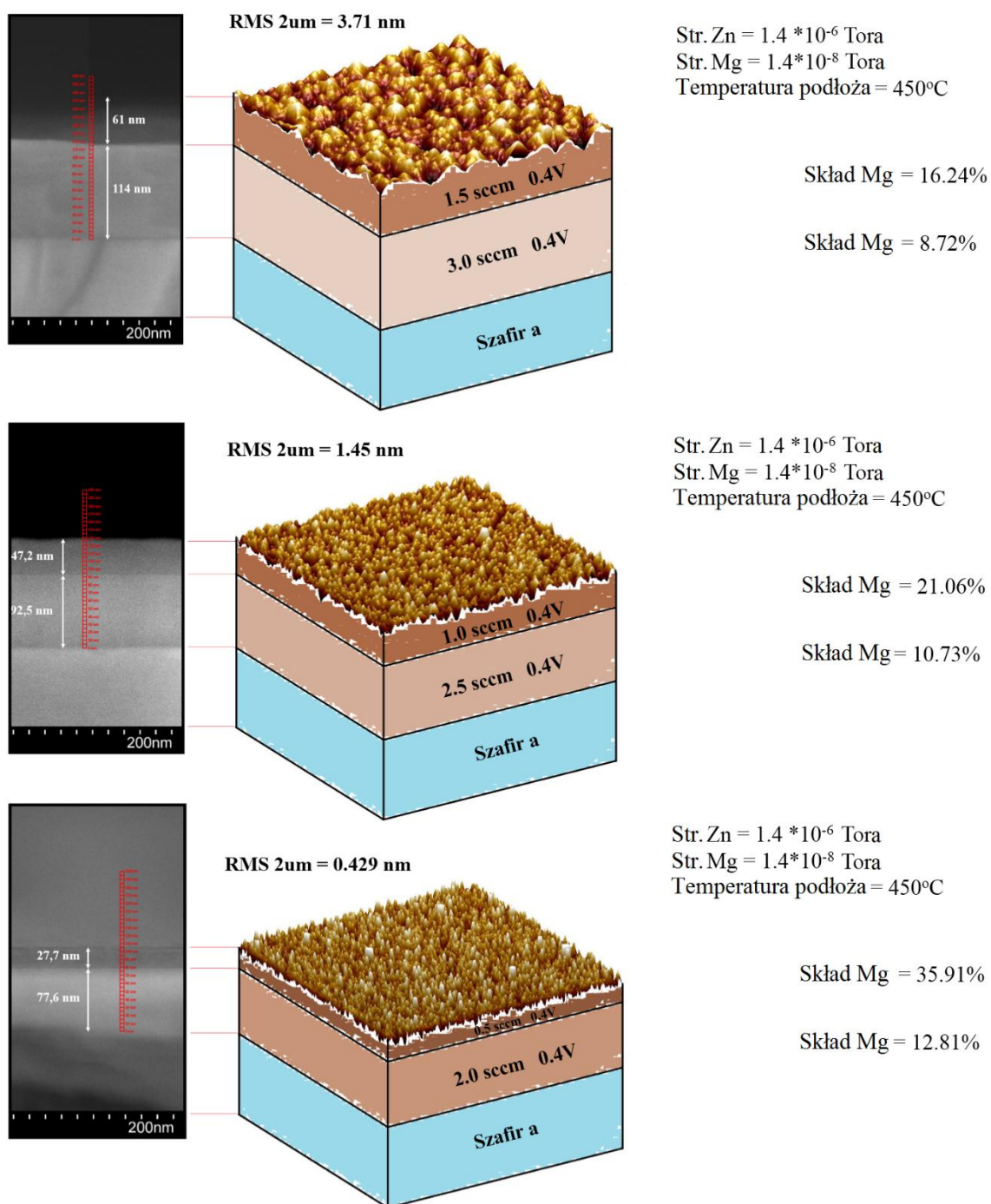


Rysunek R.III.25 Zależność prędkości krystalizacji warstw Zn_{1-x}Mg_xO, jako funkcja strumienia Zn dla kilku wartości przepływu tlenu przy stałym napięciu $U = 0.4$ V.

Dla strumienia Zn równego $1.4 \cdot 10^{-6}$ Tora i strumienia Mg równego $1.4 \cdot 10^{-8}$ Tora przy przepływie tlenu 3.0 sccm i napięciu $U = 0.4$ V oraz temperaturze podłoża podczas wzrostu równej 450 °C uzyskano warunki stechiometrycznego wzrostu warstwy Zn_{1-x}Mg_xO. Wyznaczone parametry wzrostu zostały użyte podczas epitaksji struktur widocznych na rysunku R.III.27.



Rysunek R.III.26 Widma fotoluminescencji zbierane w 10 °K z podwójnych warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ krystalizujących przy różnych wartościach przepływu tlenu.



Rysunek R.III.27 Pomiary SEM, AFM, schemat struktur oraz warunki wzrostu warstw $Zn_{1-x}Mg_xO$ z oszacowanymi wartościami składu Mg. Warstwy krystalizowały na podłożach szafirowych o orientacji a, przez 45 minut każda.

Na podstawie pomiarów SEM określono grubości poszczególnych warstw $Zn_{1-x}Mg_xO$ krystalizujących w tych samych warunkach wzrostu (oprócz przepływu tlenu) oraz wyliczono prędkości wzrostu. Natomiast z pomiarów fotoluminescencji (R.III.26) oszacowano wartość składu Mg zmieniającą po przez prędkość krystalizacji warstw $Zn_{1-x}Mg_xO$ ze wzoru:^[25]

$$x = \frac{E_{PL}^{10^K}(x) - 3.36}{1.51} \quad (W.III.9)$$

Gdzie: $E_{PL}^{10^K}(x)$ jest położeniem maksimum emisji w widmie PL zbieranym w 10 °K pochodzącym z warstwy $Zn_{1-x}Mg_xO$. Skład Mg w warstwie oznaczony jest, jako x .

Dla przepływów tlenu: 3.0 sccm, 2.5 sccm, 2.0 sccm, 1.5 sccm, 1.0 sccm, 0.5 sccm, oszacowano składy Mg na: 8.72%, 10.73%, 12.81%, 16.24%, 21.06%, 35.91%. Grubości poszczególnych warstw oraz schemat struktur z wizualizacją 3D powierzchni zostały przedstawione na rysunku R.III.27. Dla warstwy wykrystalizowanej przy przepływie tlenu 3.0 sccm i grubości 114 nm uzyskano skład Mg na poziomie 8.72%. Po przeliczeniu składu Mg na ilość atomów Mg w warstwie $Zn_{1-x}Mg_xO$ otrzymujemy liczbę atomów Mg, jaka się może wbudować w kryształ $Zn_{1-x}Mg_xO$ w ciągu 45 minut niezależnie od prędkości krystalizacji i oznaczamy ją, jako γ_{Mg} . Używając poniższego wzoru, gdzie γ_{Mg} jest maksymalną liczbą atomów Mg, jaka może zostać wbudowana w kryształ w czasie 45 minut a γ_{ZnMg} jest liczbą atomów metali (Mg i Zn), jaka wbudowała się w czasie 45 minut dla danego przepływu tlenu możemy oszacować teoretyczny skład Mg w warstwie wzrastanej przy ustalonym przepływie tlenu:

$$\text{Skład Mg} = \frac{\gamma_{Mg}}{\gamma_{ZnMg}} \cdot 100\% \quad (W.III.10)$$

Wartości składu Mg uzyskanych teoretycznie z powyższego wzoru oraz uzyskanych z pomiarów PL dla kilku przepływów tlenu zostały zestawione w poniższej tabeli. Wartości składu Mg w pierwszym wierszu tabeli są tożsame, ponieważ oszacowano je z tego samego pomiaru PL.

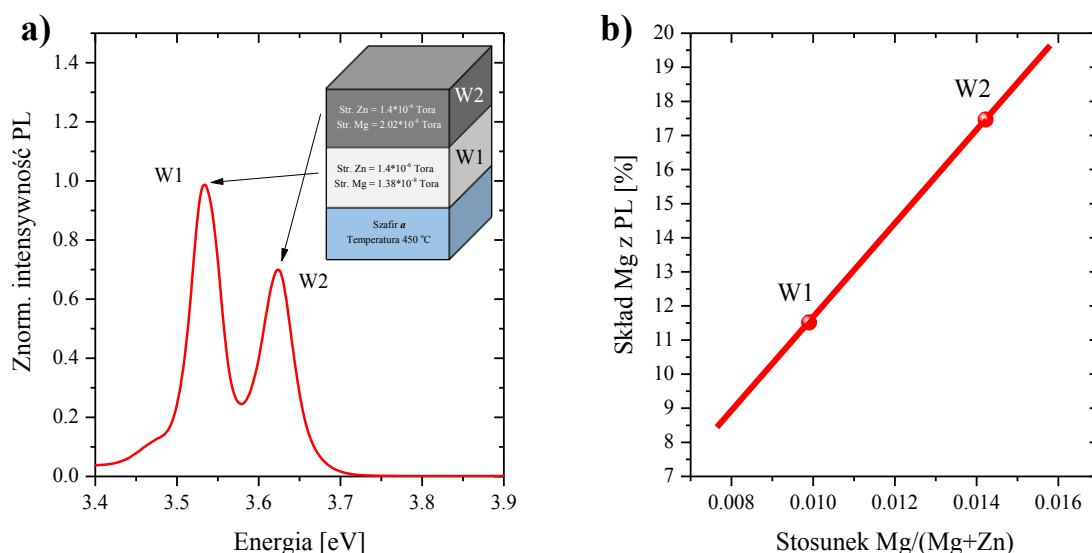
Przepływ Tlenu	Skład Magnezu	
	Model	Pomiar Fotoluminescencji
3.0 sccm	8.7 %	8.7 %
2.5 sccm	10.7 %	10.7 %
2.0 sccm	12.8 %	12.8 %
1.5 sccm	16.3 %	16.2 %
1.0 sccm	21.1 %	21.1 %
0.5 sccm	35.9 %	35.9 %

Tabela T.III.1 Zestawienie składów Mg obliczonych teoretycznie i wyznaczonych z pomiarów PL dla warstw $Zn_{1-x}Mg_xO$ krystalizowanych przy różnych wartościach przepływu tlenu.

Uzyskana zgodność potwierdza słuszność interpretacji obserwowanego efektu zmiany składu Mg wraz ze zmianą przepływu tlenu oraz fakt, że prawie cały dostarczany do powierzchni kryształu Mg zostaje związany w kryształach. Za pomocą tej metody zmiana składu Mg w kolejnych warstwach może być osiągnięta w przeciągu 30 sekund a ponad to zmiany składu Mg są powtarzalne.

Wykonano jeszcze jedną strukturę z dwiema warstwami $Zn_{1-x}Mg_xO$, gdzie skład Mg zmieniony był po przez zwiększenie strumienia Mg. Temperatura podłoża podczas wzrostu 450 °C. Strumień Zn = $1.4 \cdot 10^{-6}$ Tora. Parametry pracy plazmowego źródła tlenowego to 3.0 sccm, U = 0.4 V, 363 W. Czas epitaksji każdej z warstw 60 min. Strumień Mg użyty w pierwszej warstwie

licząc od podłoża to: $1.38 \cdot 10^{-8}$ Tora. Strumień Mg użyty w drugiej warstwie licząc od podłoża to: $2.02 \cdot 10^{-8}$ Tora. Na podstawie tej struktury, wyrysowano prostą pozwalającą oszacować skład Mg w warstwie $Zn_{1-x}Mg_xO$ na podstawie stosunku: strumienia Mg do strumienia metalu (Zn + Mg) dla następujących warunków wzrostu: Temperatura podłoża podczas wzrostu 450 °C. Strumień Zn = $1.4 \cdot 10^{-6}$ Tora. Parametry pracy plazmowego źródła tlenowego to 3.0 sccm, $U = 0.4$ V, 363 W. Poniższy rysunek przedstawia widmo fotoluminescencji zebrane w 10 °K oraz schemat struktury.



Rysunek R.III.28 a) Znormalizowane widmo fotoluminescencji wraz ze schematem struktury.

b) Zależność składu Mg w warstwach $Zn_{1-x}Mg_xO$ w funkcji stosunku strumienia Mg do całkowitego strumienia metali. Zmiana stosunku $\frac{\text{Str. Mg}}{\text{Str. Mg} + \text{Str. Zn}}$ realizowana przez zmianę strumienia Mg.

Podsumowując, na podstawie przeprowadzonych eksperymentów uzyskano wystarczający zestaw danych pozwalający napisać sekwencję komend w arkuszu kalkulacyjnym, które pozwalają oszacować przepływ tlenu tak, aby uzyskać planowany skład Mg w warstwie $Zn_{1-x}Mg_xO$.

Zaproponowana w tym podrozdziale metoda zmiany składu Mg w kolejnych warstwach $Zn_{1-x}Mg_xO$ pozwala wykonać skomplikowane struktury złożone z warstw o różnym składzie Mg i o różnych grubościach z bardzo dużą precyzją i powtarzalnością. Porównując ją do powszechnie stosowanej metody stosunku strumieni Mg do metalu (Zn + Mg) uzyskujemy znaczące skrócenie czasu oczekiwania na ustabilizowanie warunków wzrostu z około 60 min do zaledwie 30 s. Niestety odbywa się to kosztem zmniejszenia prędkości krystalizacji samej warstwy, nie mniej jednak w przypadku struktur złożonych z wielu warstw o różnym składzie Mg a stosunkowo niewielkiej grubości, całkowity zysk czasowy może być znaczący. Prezentowana metoda została zgłoszona do objęcia jej ochroną patentową (P.423624).

3.6. Literatura do rozdziału 3

- 1 Özgür Ü. at al., J. Appl. Phys. 98, 041301 (2005).
- 2 Van Vechten J. A. and Bergstresser T. K., Physical Review B: Condensed Matter 1, 3351 (1970).
- 3 Fan X. at al., J. Phys. Condens. Matter. 20, 235221 (2008).
- 4 Jang S. H. at al., J. Appl. Phys. 112, 073503 (2012).
- 5 Vurgaftman I. at al., J. Appl. Phys. 94, 3675 (2003).
- 6 Kisi E. H. and Elcombe M. M., Acta Cryst. C45, 1867 (1989).
- 7 Takeuchi I. at al., J. Appl. Phys. 94, 7336 (2003).
- 8 Chen J. at al., J. Phys.: Condens. Matter 15, L475 (2003).
- 9 Takagi T. at al., Japan. J. Appl. Phys. 42, L401 (2003).
- 10 Choopun S. at al., Appl. Phys. Lett. 80, 1529 (2002).
- 11 Minemoto T. at al., Thin Solid Films 372, 173 (2000).
- 12 Sharma A. K. at al., Appl. Phys. Lett. 75, 3327 (1999).
- 13 Ohtomo A. at al., Appl. Phys. Lett. 72, 2466 (1998).
- 14 Rigamonti R., Gazz. Chim. Ital. 76, 474 (1946).
- 15 Bundesmann C. at al., Appl. Phys. Lett. 81, 2376 (2002).
- 16 Zhang Y. T. at al., J. Cryst. Growth 268, 140 (2004).
- 17 Narayan J. at al., Solid State Commun. 121, 9 (2002).
- 18 Matsumoto Y. at al., Japan. J. Appl. Phys. 38, L603 (1999).
- 19 Fujita S. at al., Journal of Crystal Growth 278, 264 (2005).
- 20 Morkoc H. and Özgür Ü., Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology (2009).
- 21 Laumer B. at al., J. Appl. Phys. 113, 233512 (2013).
- 22 Tarsa E. J. at al., J. Appl. Phys. 82, 5472 (1997).
- 23 Heying B. at al., J. Appl. Phys. 88, 1855 (2000).
- 24 Grandjean N. at al., Appl. Phys. Lett. 74, 1854 (1999).
- 25 Jarosz D. at al., Journal of Alloys and Compounds, 766, 398 (2018).
- 26 Johnson M. A. L., Journal of Electronic Materials, 25, 5 (1996).
- 27 Hang-Ju Ko at al., Journal of Applied Physics, 92, 4354 (2002).
- 28 El-Shaer A., Superlattices and Microstructures 42, 129-133 (2007).
- 29 Wierzbicka A., Appl. Surf. Science. 404, 28-33 (2017).
- 30 Ullah M. B. at al., Proc. of SPIE 10105, 101050J-1 (2017).
- 31 Wen M. C. at al., Journal of Crystal Growth 477, 169 (2017).
- 32 Cheng K.Y. at al., Appl. Phys. Lett., 39, 15 (1981).
- 33 Alavi K. at al., Journal of Vacuum Science & Technology B 1, 146 (1983).
- 34 Lamoreaux R. H., J.Phys.Chem. 16, 3 (1987).
- 35 Kłosek K. at al., Thin Solid Films 534, 107-110 (2013).
- 36 Casey Boutwell R. at al., Journal of Alloys and Compounds, 584, 327-330 (2014).

Rozdział IV

Wpływ ciśnienia hydrostatycznego na wybrane właściwości warstw i struktur kwantowych ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO.

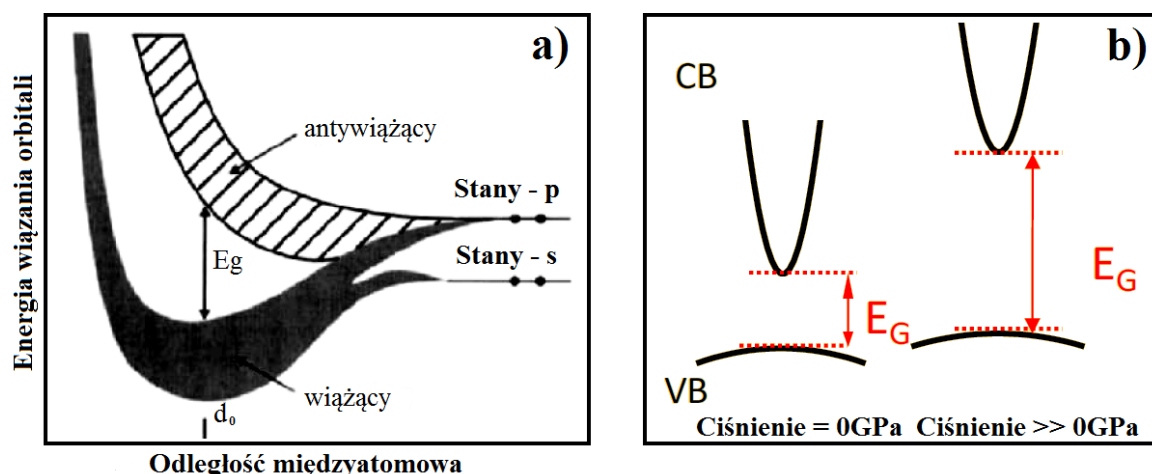
Pomiary wysokociśnieniowe są powszechnie stosowane w badaniach materiałów półprzewodnikowych. Zastosowanie wysokiego ciśnienia hydrostatycznego pozwala na kontrolowaną redukcję odległości międzyatomowych oraz ciągłą modyfikację wiązań chemicznych. Możliwość zmiany zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego pozwala, zatem na testowanie modeli teoretycznych opisujących właściwości ciał stałych, gdzie jednym z parametrów wejściowych są właśnie odległości międzyatomowe np. struktura krystaliczna, przejścia fazowe.

4.1. Wpływ ciśnienia hydrostatycznego na optyczne właściwości materiałów półprzewodnikowych i struktur kwantowych o wiązaniach tetraedrycznych.

Na własności optyczne materiałów półprzewodnikowych i struktur kwantowych główny wpływ mają: przerwa energetyczna i położenia poziomów energetycznych nośników. Aby dokonać zmiany tych parametrów należy zaprojektować nową strukturę. Zastosowanie zewnętrznego ciśnienia umożliwia wprowadzenie pewnych zmian np. wartości przerwy energetycznej dla jednej próbki.

Półprzewodniki o tetraedrycznej koordynacji wiązań chemicznych posiadają silne wiązania kowalencyjne z udziałem hybrydyzacji stanów walencyjnych *s* i *p*. Dla struktur krystalicznych takich jak diament, blenda cynkowa czy wurreyt o wiązaniach tetraedrycznych można przy użyciu podejścia ciasnego wiązania przez liniową kombinację orbitali atomowych uzyskać pasmową strukturę kryształu. Cztery zewnętrzne orbitale sp^3 ulegają hybrydyzacji prowadzącej do powstania orbitali wiążących i antywiązących (symetryczna i antysymetryczna kombinacja orbitali). W ciałach stałych orbitale te przybierają postać pasm. Energia wiązania i antywiązania jest źródłem pasm energetycznych, które otwierają strukturę pasmową kryształu.

Oddziaływania z najbliższymi sąsiadami określają energie stanów elektronowych w kryształach, co może być schematycznie przedstawione zależnością energii wiązania orbitali od odległości międzyatomowych jak na rysunku R.IV.1a.^[1]



Rysunek R.IV.1 a) Zmiana energii poziomów atomowych wraz ze zmianą odległości międzyatomowych. Odległość d_0 to odległość równowagi w ciele stałym. b) Schemat wpływu ciśnienia na przerwy energetyczne kryształów półprzewodnikowych.

Na powyższym rysunku d_0 jest wartością równowagową stałej sieci oznacza to, że dla tej wartości d całkowita energia kryształu jest minimalna. Wartość przerwy energetycznej można zapisać, jako różnicę energii pomiędzy stanami wiążącymi (B) i antywiązącymi (AB), jako:

$$E_g = \varepsilon_{AB} - \varepsilon_B = 2\sqrt{V_2^2 + V_3^2} \quad (\text{W.IV.1})$$

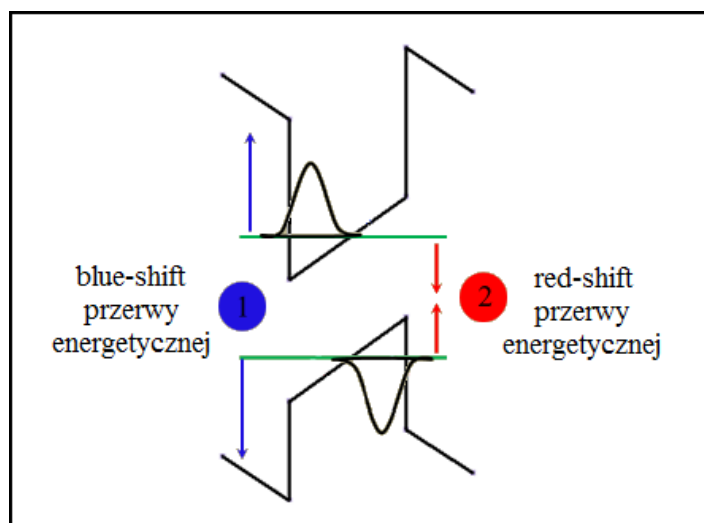
Gdzie: ε_{AB} - stany antywiązące, ε_B - stany wiążące, V_2 - energia kowalencyjna, V_3 - energia polarna. Przesuwając się z wartością d poniżej d_0 , energia stanu wiążącego tj. pasmo walencyjne ulega stosunkowo niewielkiej zmianie, pozostając blisko jej minimum. Natomiast stany antywiązące tj. pasmo przewodnictwa wędruje w stronę wyższych energii. Takie zachowanie jest tożsame z przyłożeniem ciśnienia hydrostatycznego redukującego wartość d . W zależności ciśnieniowej główny wkład wnosi energia kowalencyjna V_2 , podczas gdy energia polarna V_3 jest niezależna od ciśnienia, gdyż determinuje ją różnica poziomów atomowych.^{[2], [3], [4]}

Podsumowując, dla większości kryształów o wiązaniach tetraedrycznych przyłożenie zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego powoduje zwiększenie przerwy energetycznej a więc również energii emisji o charakterze pasmo przewodnictwa – pasmo walencyjne, co schematycznie przedstawia rysunek R.IV.1b. Pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego zmniejszają się odległości międzyatomowe w wyniku, czego oddziaływanie pomiędzy atomami jest silniejsze i rośnie przerwa energetyczna. Podobny efekt obserwuje się dla tzw. ciśnienia chemicznego wynikającego ze zmiany składu chemicznego stopów potrójnych jak np. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, która prowadzi do zmiany parametrów sieci. Dla $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ wraz ze wzrostem składu Mg przerwa energetyczna rośnie a objętość komórki elementarnej $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ maleje. Odwrotnie jest dla $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, wraz ze wzrostem składu Cd przerwa energetyczna maleje a objętość komórki elementarnej rośnie.

Przyłożenie zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego do polarnej studni kwantowej np. ZnO modyfikuje energię emitowanych fotonów, dE_{PL}/dp , poprzez zmianę wbudowanego pola elektrycznego (QCSE). Wzrost ciśnienia hydrostatycznego prowadzi do zwiększenia wbudowanego pola elektrycznego, co było obserwowane wcześniej w azotkach.^{[5], [6], [7]}

Zwiększenie wbudowanego pola elektrycznego pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego było też obserwowane na strukturze ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO wykonanej w IF PAN. Wielkość współczynnika ciśnieniowego dla energii emitowanego światła koreluje się z szerokością studni kwantowych. Wraz ze wzrostem szerokości studni, współczynnik ciśnieniowy maleje, co ilustruje udział kwantowego efektu Starka. Możemy zauważyć, że dwa przeciwstawne mechanizmy mają wpływ na współczynnik ciśnieniowy fotoluminescencji studni kwantowej ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO. Schematyczne przedstawienie tych mechanizmów widoczne jest na rysunku R.IV.2.^[8]

- „blue-shift” wzrost ciśnienia hydrostatycznego powoduje zwiększenie przerwy energetycznej w obszarze studni dla ZnO. Współczynnik ciśnieniowy wynosi około 24.7-26.8 meV/ GPa.^[9]
- „red-shift” wzrost ciśnienia hydrostatycznego powoduje zwiększenie wbudowanego pola elektrycznego, które z kolei obniża energię przejść. Współczynnik ciśnieniowy wynosi około 0.012 MV/(cm*GPa).^[10]



Rysunek R.IV.2 Schemat wpływu ciśnienia hydrostatycznego na strukturę kwantową z wbudowanym polem elektrycznym.

- 1) „blue-shift” normalny wzrost przerwy energetycznej wywołany ciśnieniem – strzałki niebieskie.
- 2) „red-shift” anomalne obniżenie E_g wywołane wzrostem wbudowanego pola elektrycznego – strzałki czerwone.

4.2. Wpływ ciśnienia hydrostatycznego na wbudowane pole elektryczne w strukturach kwantowych ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO.

Tlenek cynku podobnie jak GaN krystalizuje w strukturze wurcytu i jest materiałem polarnym. Powszechnie wiadomo, że w heterostrukturach bazujących na ZnO czy GaN w obszarze studni kwantowej istnieje wbudowane pole elektryczne będące skomplikowanym wynikiem polaryzacji spontanicznej P_{SP} i piezoelektrycznej P_{PE} . Polaryzacja spontaniczna jest związana z naturą wiązań chemicznych oraz rozkładem ładunków pomiędzy kationem i anionem. Dla ZnO pole spontanicznej polaryzacji P_{SP} leży w kierunku [0001] a jego wartość wynosi: -0.057 Cm^{-2} .^[11] Polaryzacja piezoelektryczna P_{PE} jest związana z nieprężeniami wytworzonymi przez niedopasowanie sieciowe pomiędzy kolejnymi warstwami heterostruktury np. ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO. Obliczenie wbudowanego pola elektrycznego w obszarze studni kwantowej nie jest trywialne i wymaga użycia metody samouzgodnionej. Wbudowane pole elektryczne dla obszaru studni kwantowej w heterostrukturze ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO może być rzędu 0.35 MV/cm .^[10] Powszechnie uważa się, że ciśnienie hydrostatyczne słabo modyfikuje wartość polaryzacji spontanicznej P_{SP} , natomiast może modyfikować polaryzację piezoelektryczną P_{PE} a w konsekwencji zmieniać wartość wbudowanego pola elektrycznego. Energia przejścia rekombinacyjnego w studni kwantowej z wbudowanym polem elektrycznym może być opisana następująco:^[8]

$$E_{PL} = E_g + E_e + E_h - E_x - eL_{qw}F_{int(qw)} \quad (\text{W.IV.2})$$

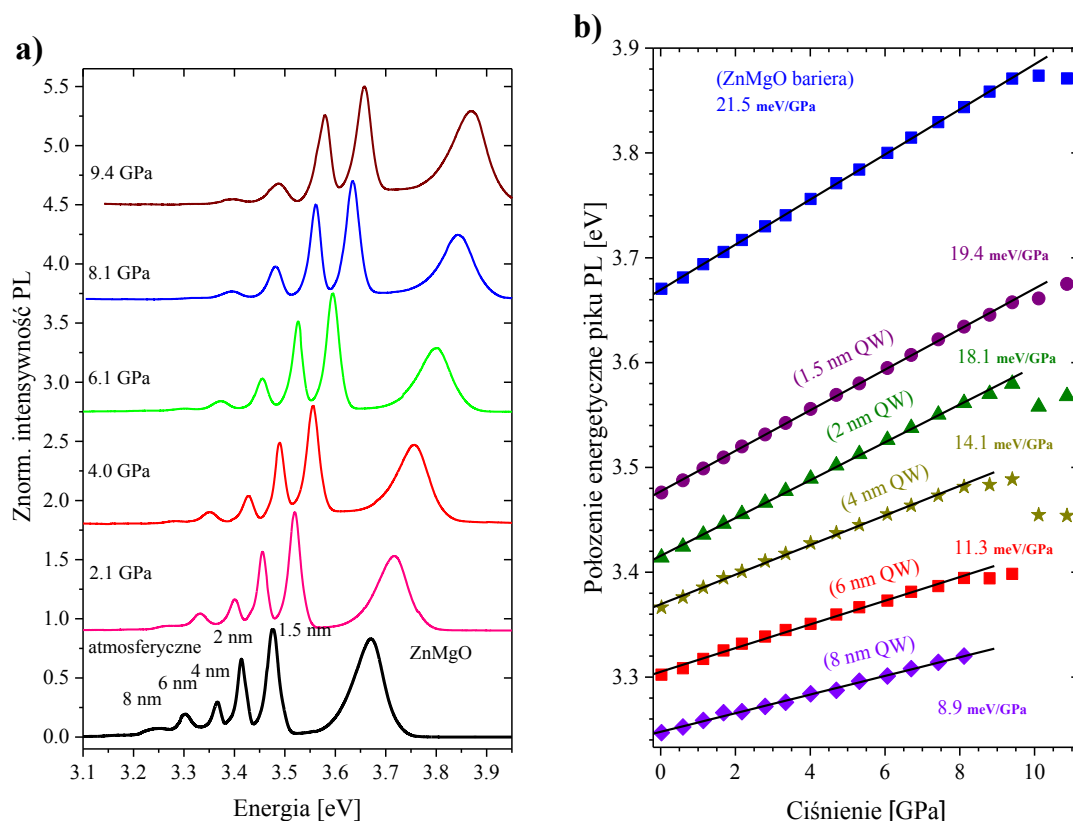
Gdzie: E_g - energia przerwy wzbronionej, E_e i E_h - energie poziomów kwantowych elektronów i dziur w studni kwantowej, e - dodatni ładunek elementarny, E_x - energia wiązania ekscytynu, $F_{int(qw)}$ - wartość wbudowanego pola elektrycznego w studni, L_{qw} - szerokość studni kwantowej. Wprowadzając zależność ciśnieniową dostajemy postać:

$$\frac{dE_{PL}}{dp} = \frac{dE_g}{dp} + \frac{dE_e}{dp} + \frac{dE_h}{dp} - \frac{dE_x}{dp} - eL_{qw} \frac{dF_{int(qw)}}{dp} \quad (\text{W.IV.3})$$

Zależności ciśnieniowe E_e , E_h , E_x , są niewielkie, więc możemy je pominąć otrzymując ostateczną postać wzoru na współczynnik ciśnieniowy energii fotoluminescencji zależny od przerwy energetycznej, szerokości studni i wbudowanego pola elektrycznego.

$$\frac{dE_{PL}}{dp} \approx \frac{dE_g}{dp} - eL_{qw} \frac{dF_{int(qw)}}{dp} \quad (\text{W.IV.4})$$

A zatem efekty związane z wbudowanym polem elektrycznym mogą być badane przy użyciu metody wysokociśnieniowej, co pozwoliłoby oszacować wzrost wbudowanego pola elektrycznego w strukturze kwantowej ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO wyindukowanego przez ciśnienie hydrostatyczne.



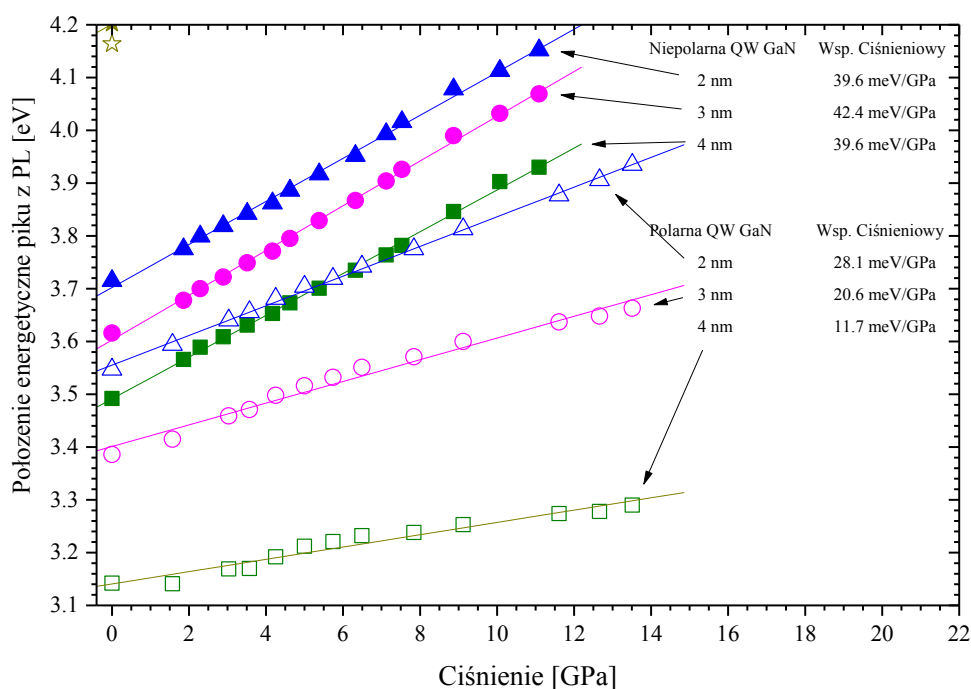
Rysunek R.IV.3 a) Widma fotoluminescencji dla struktury zawierającej 5 studni kwantowych ZnO o szerokościach: 8, 6, 4, 2 i 1.5 nm rozdzielonych 10 nm barierami $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ wzrastanych na podłożu szafirowym o orientacji *a*, zbierane w 10 °K dla kilku ciśnień hydrostatycznych.

b) Ciśnieniowa zależność położenia energetycznego pików fotoluminescencji ze struktury kwantowej $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ zawierającej 5 studni ZnO o różnej szerokości. ^[12]

W naszej grupie wykonano strukturę kwantową $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na podłożu szafirowym-*a* zawierającą 5 studni kwantowych ZnO o szerokościach: 8, 6, 4, 2 i 1.5 nm rozdzielonych 10 nm barierami $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. ^[12] Pomiędzy podłożem a pierwszą studnią ZnO (8 nm) znajdowała się 300 nm warstwa $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Skład Mg w warstwie $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ oszacowano z maksimum emisji w widmie PL na 16 %. W kilku wartościach ciśnienia hydrostatycznego generowanego w specjalnej komorze diamentowej zebrano widma PL i wykreślono zależności ciśnieniowe położenia energetycznego pików fotoluminescencji dla każdej ze studni oraz bariery. W zależności od szerokości studni kwantowej współczynniki ciśnieniowe ulegały zmianie.

Im szersza studnia tym mniejsza wartość współczynnika ciśnieniowego. Efekt ten powiązano ze wzrostem wbudowanego pola elektrycznego. Zmniejszenie współczynnika ciśnieniowego dla coraz szerszych studni można wyjaśnić następująco: Ze wzrostem ciśnienia hydrostatycznego, wbudowane pole elektryczne rośnie w ten sam sposób dla cienkich i szerokich studni, ale dla szerszych studni ze względu na QCSE przesunięcie w stronę niższych energii jest bardziej wyraźne. Dla cienkich studni przesunięcie z ciśnieniem powinno być takie jak dla objętościowego ZnO.

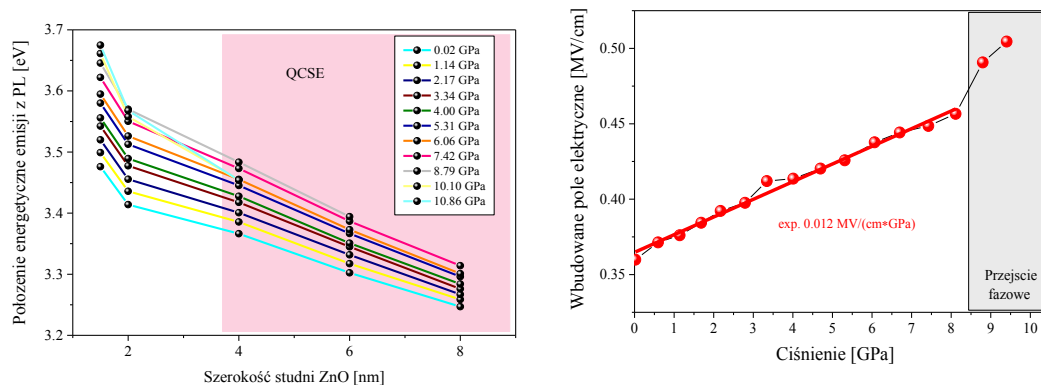
Mamy, zatem dwa efekty jeden związany ze zmianą przerwy energetycznej (Blue Shift) a drugi z kwantowym wymiarowym efektem Starka (Red Shift) związanym ze wzrostem wbudowanego pola elektrycznego. Jednakże ten dodatkowy Red Shift nie w pełni kompensuje Blue Shift związany z ciśnieniowo indukowanymi zmianami przerwy energetycznej, dając współczynnik ciśnieniowy równy 8.9 meV/GPa, co jest wartością znacznie mniejszą w porównaniu z objętościowym ZnO (20 meV/GPa). Porównując analogiczną zależność dla studni kwantowych w strukturach GaN/AlGaIn wzrastających na kierunku polarnym i nie polarnym zauważamy, że dla studni niepolarnych współczynniki ciśnieniowe nie zależą od szerokości studni a dla studni polarnych zależą.^[12]



Rysunek R.IV.4 Ciśnieniowe zależności położenia energetycznego pików fotoluminescencji ze struktur kwantowych: polarnej i niepolarnej GaN/AlGaIn zawierających po 3 studnie GaN o różnej szerokości.^[12]

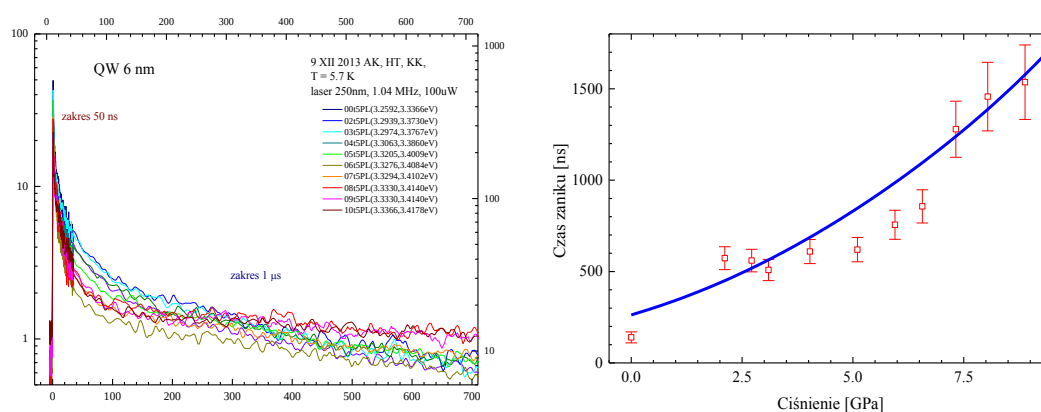
Ważnym wynikiem jest fakt, że współczynniki ciśnieniowe dla linii pochodzących od wszystkich studni kwantowych wzrastających wzdłuż niepolarnego kierunku (bez wbudowanego pola elektrycznego) są niezależne od ich szerokości. Wynik ten ujawnił, że dla tych niepolarnych kwantowych studni GaN/AlGaIn kwantowe ograniczenia są niezależne od ciśnienia hydrostatycznego. Pokazał również, że dla studni polarnych zachowanie współczynników ciśnieniowych zależy od ich szerokości ze względu na wzrost wbudowanego pola elektrycznego. Autor szacuje szybkość wzrostu pola na około 80 kV/(cm*GPa).^[13] Wracając do struktury ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO z polarnymi studniami ZnO o różnej szerokości na podstawie równania W.IV.4 można oszacować przyrost wbudowanego pola elektrycznego na GPa. Wyrysowując zależności położenia energetycznego pików PL dla kilku wartości ciśnienia hydrostatycznego w funkcji

szerokości studni kwantowej otrzymujemy w przybliżeniu zależności liniowe, których nachylenie do osi x jest tożsame z przyrostem wbudowanego pola elektrycznego w studniach kwantowych ZnO. Autorzy pracy: Teisseyre H. et al.^[10], oszacowali ciśnieniowy współczynnik przyrostu wbudowanego pola elektrycznego w obszarze studni kwantowej ZnO na 0.012 MV/(cm*GPa).



Rysunek R.IV.4 Zależność położenia energetycznego emisji fotoluminescencji dla kilku wartości ciśnienia hydrostatycznego w funkcji szerokości studni kwantowej ZnO oraz zależność wbudowanego pola elektrycznego dla obszaru studni ZnO w funkcji ciśnienia hydrostatycznego.^[10]

Jednym z eksperymentów potwierdzających indukowany ciśnieniem hydrostatycznym wzrost wbudowanego pola elektrycznego w obszarze studni kwantowej ZnO jest czasowo rozdzielcza fotoluminescencja dla kilku wartości ciśnienia hydrostatycznego.



Rysunek R.IV.5 Pomiary czasowo rozdzielczej fotoluminescencji i czas zaniku dla studni kwantowej ZnO 6 nm wykonane dla kilku wartości ciśnienia hydrostatycznego przez Krzysztofa Koronę z Uniwersytetu Warszawskiego.

Wraz ze wzrostem ciśnienia hydrostatycznego rośnie wbudowane pole elektryczne w obszarze studni kwantowej ZnO. Wzrost pola elektrycznego prowadzi do większej separacji elektronów i dziur a co za tym idzie do mniejszego przekrywania się funkcji falowych i wydłużenia czasu zaniku luminescencji z obszaru studni kwantowej. Wyniki eksperymentalne wykonane przez Krzysztofa Koronę z Uniwersytetu Warszawskiego dla 6 nm studni kwantowej ZnO wykonanej

w IF PAN przedstawiono na rysunku R.IV.5. W wyniku zwiększenia ciśnienia hydrostatycznego zaobserwowano znaczące wydłużenie czasu zaniku luminescencji z obszaru 6 nm studni kwantowej ZnO, co potwierdza efekt wzrostu wbudowanego pola elektrycznego.

4.3. Oddziaływanie elektron – fonon.

Oddziaływania elektron–fonon w szerokoprzernowych półprzewodnikach nie jest do końca poznane.^[14] Wiadomo, że oddziaływanie pomiędzy elektronami i fononami ma duży wpływ na optyczne i elektryczne właściwości półprzewodników.^[15] Fonony mogą uczestniczyć zarówno w procesie blisko przerwowej emisji jak i absorpcji, co prowadzi do zwiększenia absorpcji blisko krawędzi pasma i poszerzenia pików emisyjnych. Elektrony w kryształach mogą ulegać rozproszeniu na fononach przechodząc z jednego stanu do innego, co w konsekwencji redukuje ich ruchliwość oraz zwiększa oporność półprzewodnika. Badanie efektów fononowych może znaleźć zastosowanie aplikacyjne w laserach opartych o emisję fononową. Jednym z pierwszych doniesień o uzyskaniu wymuszonej emisji fononowej (0.44 THz) na układzie GaAs/AlAs jest praca: Beardsley R.P. et al. z 2010 roku.^[16]

Dlatego podstawowa wiedza na temat oddziaływania elektron–fonon jest bardzo ważna dla poprawienia warunków pracy półprzewodnikowych urządzeń. Obliczenia elektronowej struktury pasmowej dla wurcytowych półprzewodników w przybliżeniu adiabatycznym pozwalają uzyskać istotne informacje o optycznych i elektrycznych właściwościach tych materiałów. Jednakże sieć krystaliczna nie pozostaje w bezruchu, jest to układ dynamiczny, w którym atomy sieci wychylają się z położeń równowagi wprowadzając zaburzenie periodyczności potencjału, które wpływa na elektrony w kryształach i generuje energię oddziaływania elektron–fonon. Pomimo ostatnich osiągnięć w dziedzinie fizyki i technologii powiązanej z tlenkiem cynku oraz materiałami pokrewnymi ich fundamentalne fizyczne właściwości jak np. oddziaływanie elektron – fonon pozostaje nadal niezbyt dobrze zrozumiane. To oddziaływanie jest również interesujące w przypadku azotków, gdyż występują liczne podobieństwa pomiędzy ZnO a GaN. Jednakże efekty tego oddziaływania są znacznie silniejsze w tlenkach, co podkreślono w pracy Makino et al.^[17], porównując stałą sprzężenia ekscyton – fonon LO dla ZnO i GaN, zauważamy, że w przypadku ZnO jest prawie dwukrotnie większa.

Ekscyton jest to kwazicząstka składająca się z elektronu i dziury oddziałujących ze sobą kulombowsko. Elektron wchodzący w skład ekscytonu może oddziaływać z fononami. Ogólnie jest kilka typów oddziaływania elektronu z fononem. Pierwszym typem oddziaływania jest interakcja kulombowska pomiędzy elektronami a elektrycznym polem związanym z podłużnym optycznym fononem LO, zwana, jako oddziaływanie Fröhlicha. Drugie oddziaływanie powiązuje potencjał deformacyjny zarówno z fononami optycznymi jak i akustycznymi. Ostatnim typem jest oddziaływanie piezoelektryczne z fononami akustycznymi.^[18]

Jedną z powszechnie znanych optycznych właściwości dla fotoluminescencji z kwantowych studni ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO jest pojawienie się powtórzenia fononowego głównej emisji ze studni kwantowej. Fonony te pojawiają się po stronie niższych energii od linii głównej. Pojawienie się fononów LO związane jest z oddziaływaniem Fröhlicha, które odgrywa dominującą

role ze względu na silnie jonową naturę ZnO. Warto też wspomnieć, że efekt ten, nie tylko występuje w strukturach ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO, ale również w azotkach jak np. GaN/AlGaN lub InGaN/GaN. Relacją wiążącą intensywność fononu LO z intensywnością linii zero-fononowej (ZPL), czyli emisją ze studni kwantowej można opisać parametrem Huang-Rhys (S). Intensywności fononowych replik podlegają rozkładowi Poissona:^[18]

$$I_n = I_0 \frac{S^n}{n!} \quad (\text{W.IV.5})$$

Gdzie: I_n - intensywność repliki fononowej, I_0 - intensywność linii zero-fononowej (ZPL), n - n-ta replika fononowa.

Jak już było wspomniane wcześniej w jonowych kryształach jak i w polarnych półprzewodnikach sprzężenie pomiędzy elektronem i fononem jest powodowane głównie przez oddziaływanie Frölicha. Miara tego oddziaływania może być wyrażona przez pewną stałą, zwaną stałą Fröhlich.

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar} \left(\frac{m}{2\hbar\omega_{LO}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (\text{W.IV.6})$$

Gdzie: ϵ_{∞} i ϵ_0 - są odpowiednio elektryczną i dielektryczną stałą, m - jest masą efektywną wynikającą ze struktury pasmowej, ω_{LO} - częstotliwość fononowa. Wartości dla tej stałej wynoszą:^{[19], [20], [21]}

$$\alpha_{ZnO} = 0.85$$

$$\alpha_{GaN} = 0.44$$

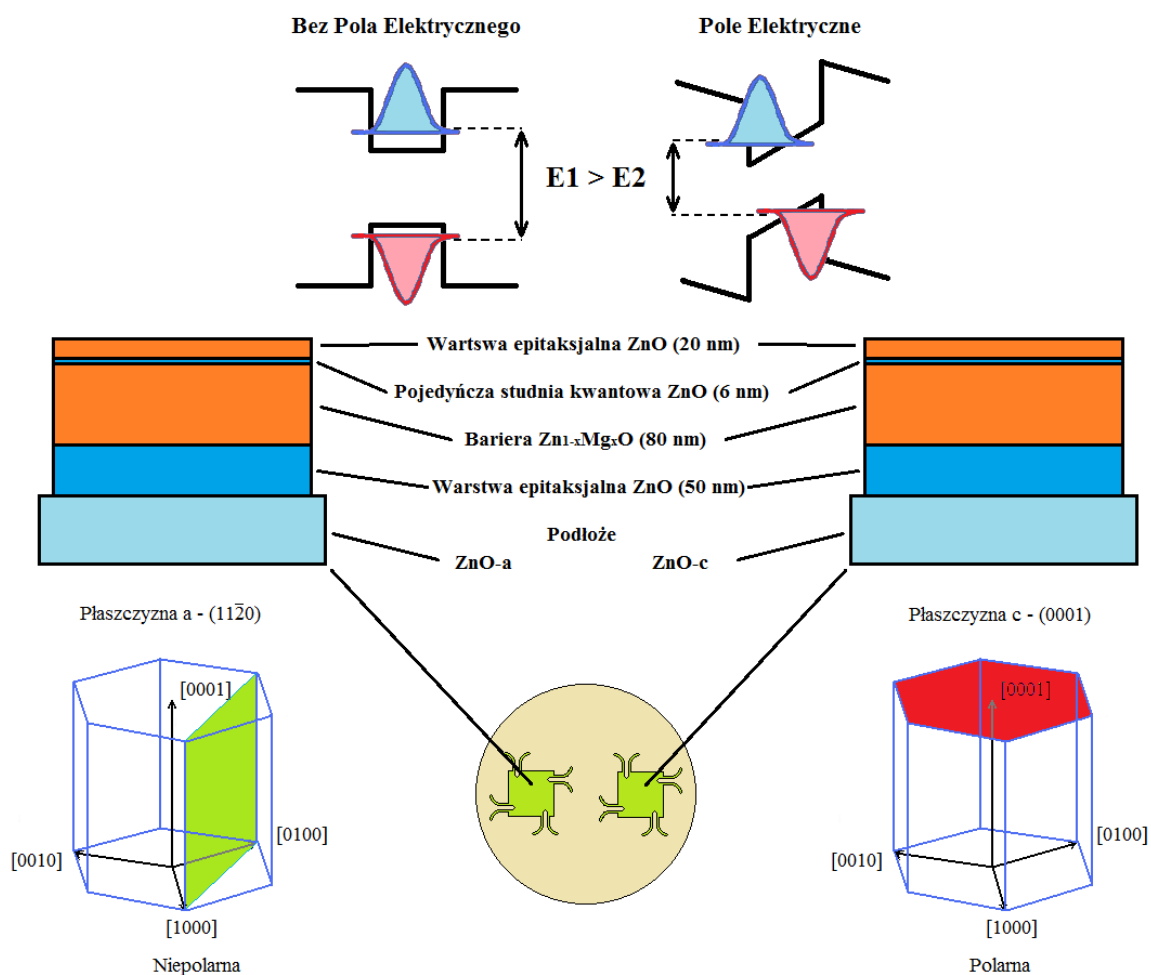
$$\alpha_{GaAs} = 0.068$$

Na wartość sprzężenia pomiędzy linią zero-fononową a jej repliką ma wpływ również szerokość studni kwantowej, co widzimy na przykładzie ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO zaprezentowanym w pracy: Lange et al.^[22] Generalnie dwa czynniki mają wpływ na intensywność replik fononowych:

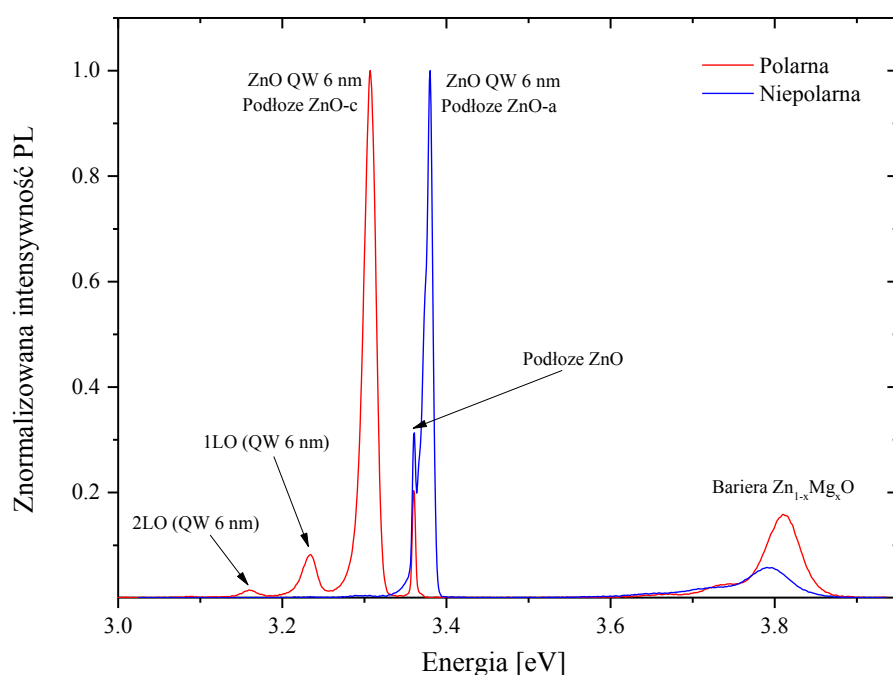
- stopień zlokalizowania ekscytonu w studni
- wbudowane pole elektryczne

Aby zaprezentować wyraźny wpływ wbudowanego pola elektrycznego na powtórzenia fononowe wykonano dwie struktury kwantowe ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO z pojedynczą polarną i niepolarną studnią kwantową ZnO. Aby uzyskać jak najlepsze porównanie, obie struktury zostały wykonane na podłożach od tego samego dostawcy i w trakcie tego samego procesu wzrostu. W tym celu został zaprojektowany i wykonany specjalny uchwyt widoczny na poniższym rysunku. Po stronie lewej zamocowano niepolarne podłoże ZnO-*a*, natomiast po stronie prawej polarne podłoże ZnO-*c*. Wzrost prowadzony był w warunkach stechiometrycznych, co zostało wcześniej wyznaczone. Temperatura podłoż podczas wzrostu wynosiła 460 °C, Przepływ tlenu 1.6 sccm, 350 W, $U = 0.35$ V, strumień Zn = $6.72 \cdot 10^{-7}$ Tora, strumień Mg = $1.56 \cdot 10^{-8}$ Tora, prędkość rotacji podłoż to 3 obroty / min. Schemat struktur oraz profili studni kwantowych widoczny jest na rysunku

R.IV.6. Na podłożach ZnO-a i ZnO-c wykonana została 50 nm warstwa epitaksjalnego ZnO, następnie warstwa $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ o grubości 80 nm, pojedyncza studnia kwantowa ZnO 6 nm i powtórnie warstwa $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ o grubości 20 nm. Rysunek R.IV.6 zawiera również schemat komórki elementarnej ZnO z zaznaczoną płaszczyzną, na której zachodzi proces epitaksji. Dla tych dwóch pojedynczych studni kwantowych wykonano pomiary fotoluminescencji widoczne na rysunku R.IV.7.



Rysunek R.IV.6 Schemat specjalnego uchwytu na podłoża oraz schematy komórki elementarnej ZnO z zaznaczonymi płaszczyznami, na których prowadzono proces epitaksji. Schemat struktur kwantowych z pojedynczą polarną i niepolarną studnią kwantową oraz schematyczne przedstawienie profili tych studni.



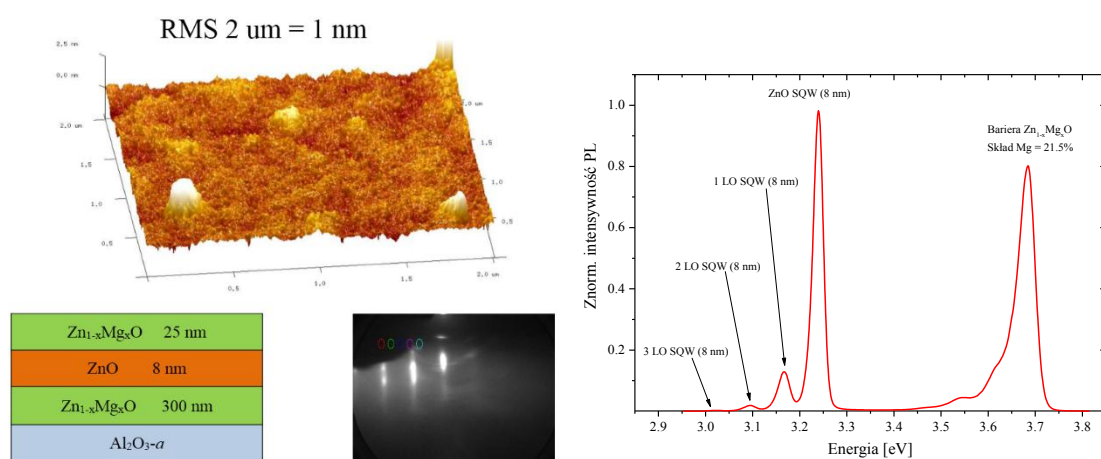
Rysunek R.IV.7 Znormalizowane widma fotoluminescencji zebrane w 10 °K z polarnej i niepolarnej 6 nm studni kwantowej ZnO.

Na zamieszczonych widmach PL bardzo wyraźnie widać jak wbudowane pole elektryczne wzmacnia intensywność powtórzeń fononowych od studni kwantowej. Jest to konsekwencją elektrostatycznej natury oddziaływania elektron-fonon zwanej oddziaływaniem Fröhlicha. Widoczne są ostre piki od podłoży ZnO występujące równo przy energii 3.36 eV oraz prawie identyczna emisja z warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ przy energii około 3.8 eV. Bardzo wyraźnie widoczny jest też kwantowy rozmiarowy efekt Starka QCSE, ponieważ dla pojedynczej polarnej studni kwantowej ZnO, energia emisji jest poniżej energii emisji z objętościowego podłoża ZnO, natomiast dla studni niepolarnej emisja jest powyżej emisji z objętościowego podłoża ZnO.

Do zbadania wpływu wbudowanego pola elektrycznego na oddziaływanie ekscyton – fonon bardzo dobrym eksperymentem jest wysokociśnieniowa fotoluminescencja, ponieważ jak to już zostało pokazane w tym podrozdziale zwiększając ciśnienie hydrostatyczne powodujemy wzrost wbudowanego pola elektrycznego. Do badań wysoko ciśnieniowej fotoluminescencji wykorzystano 8 nm pojedynczą studnię kwantową $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ wzrastaną na podłożu szafirowym o orientacji a .

4.4. Indukowany ciśnieniem hydrostatycznym wzrost oddziaływania ekscyton-fonon w pojedynczej studni kwantowej ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO.

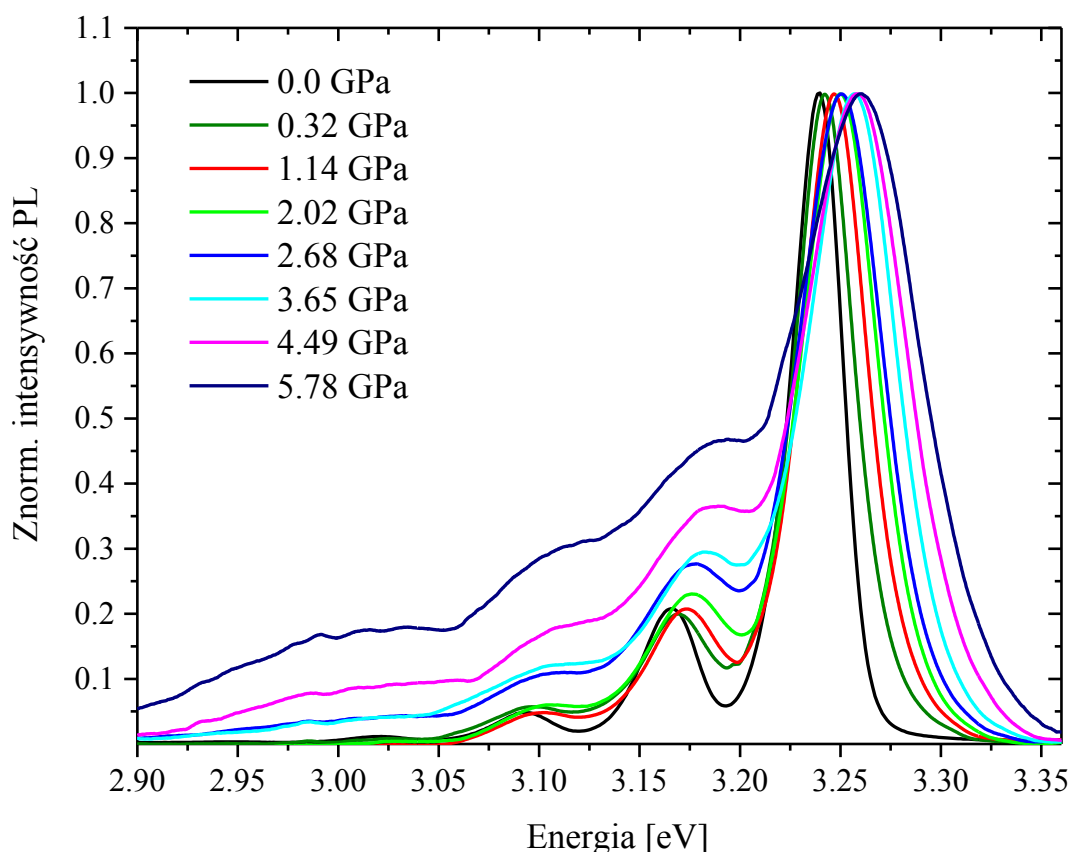
Do wysokociśnieniowej fotoluminescencji została wykonana pojedyncza polarna studnia kwantowa ZnO o szerokości 8 nm na podłożu szafirowym o orientacji *a*. Temperatura podłoża 460 °C, przepływ tlenu 2.5 sccm, 400 W, $U = 0.56$ V, strumień Zn = $6.94 \cdot 10^{-7}$ Tora, strumień Mg = $2.40 \cdot 10^{-8}$ Tora. Warstwa ZnO na podłożu szafirowym o orientacji *a*, krystalizuje w kierunku *c*, oznacza to, że w obszarze studni kwantowej istnieje wbudowane pole elektryczne. Schemat struktury wraz z wizualizacją powierzchni 3D wykonaną mikroskopem sił atomowych AFM oraz obrazem RHEED po wzroście przedstawia rysunek R.IV.8. Na poniższym rysunku zamieszczono też znormalizowane widmo fotoluminescencji w skali logarytmicznej, aby podkreślić doskonale widoczne powtórzenia fononowe z 8 nm studni kwantowej ZnO.



Rysunek R.IV.8 Schemat struktury wraz z wizualizacją powierzchni 3D wykonaną mikroskopem sił atomowych AFM oraz obrazem RHEED i widmo PL w 10 °K.

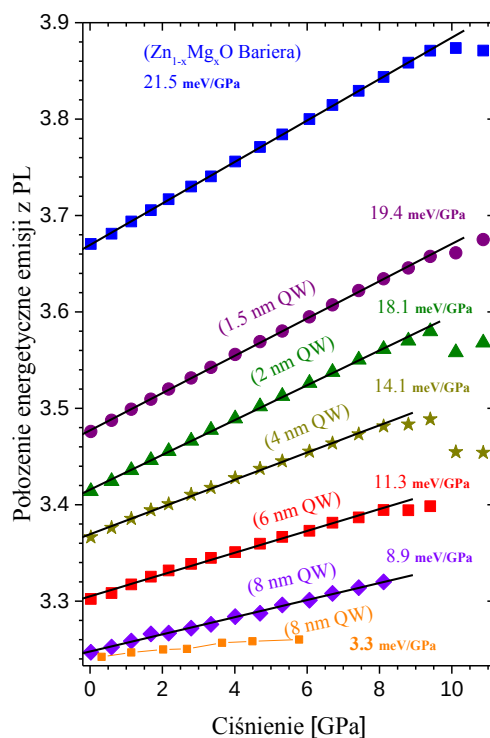
Niska chropowatość powierzchni oraz striki widoczne na obrazie RHEED po zakończonym procesie wzrostu wskazują na dobrą jakość wytworzonej struktury. Na widmie PL zebranych w 10 °K widoczna jest emisja z bariery Zn_{1-x}Mg_xO o składzie około 21.5% oraz emisja ze studni kwantowej ZnO (8 nm), której towarzyszą bardzo wyraźne 3 powtórzenia fononowe. Prezentowana struktura została spolerowana od strony podłoża i po przeprowadzeniu odpowiedniej preparatyki wykonano pomiary fotoluminescencji wysokociśnieniowej. Rezultaty eksperymentu przedstawia rysunek poniżej.^[23]

Na widmie fotoluminescencji zebranych przy bardzo niskim ciśnieniu doskonale widoczna jest linia zero-fononowa (emisja ze studni kwantowej ZnO 8 nm) jak i asystujące jej repliki fononowe po stronie niższych energii.



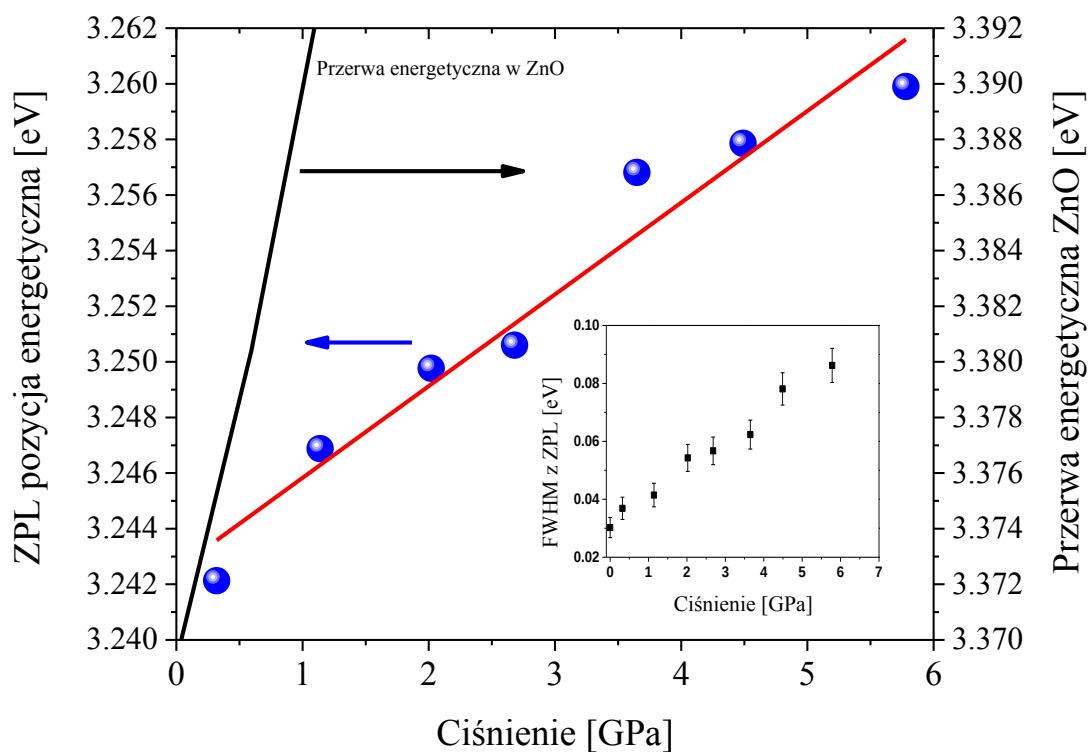
Rysunek R.IV.9 Emisja fotoluminescencji ze studni kwantowej wraz z replikami fononowymi w różnych ciśnieniach hydrostatycznych. Zmieniające się proporcje pomiędzy intensywnościami linii zero-fononowej a jej replikami świadczą o spowodowanej ciśnieniem hydrostatycznym zmianie stałej sprzężenia elektron-fonon. (Równanie W.IV.6)

Wraz ze wzrostem ciśnienia hydrostatycznego aż do 6 GPa, obserwowaliśmy wzrost wzajemnej intensywności z replik fononowych w stosunku do linii zero-fononowej. Ciśnienie 6 GPa jest jeszcze wartością poniżej ciśnienia granicznego, gdzie następuje przemiana fazowa ZnO (8.5 GPa).^[24] Wzrost ciśnienia powodował też lekkie przesunięcie emisji ze studni kwantowej w stronę wyższych energii i wzrost szerokości połówkowej pików (FWHM). Podczas eksperymentu obserwowany był spadek ogólnej intensywności widma wraz ze wzrostem ciśnienia hydrostatycznego, jednakże wyniki zostały znormalizowane do intensywności linii zero-fononowej, co reprezentuje rysunek R.IV.9.^[23] Pierwsza (1LO) i druga (2LO) replika fononowa jest wyraźnie widoczna podczas każdego kroku ciśnieniowego. Ciśnieniowa zależność położenia energetycznego pików fotoluminescencji z omawianej pojedynczej 8 nm studni kwantowej (kolor pomarańczowy) została naniesiona na prezentowane już wcześniej wyniki dla wielostudni ZnO o różnej szerokości dla porównania.^[10]



Rysunek R.IV.10 Ciśnieniowa zależność położenia energetycznego pików fotoluminescencji ze struktury kwantowej ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO zawierającej 5 studni ZnO o różnej szerokości^[10] oraz naniesione wyniki uzyskane z omawianej 8 nm pojedynczej studni kwantowej ZnO.

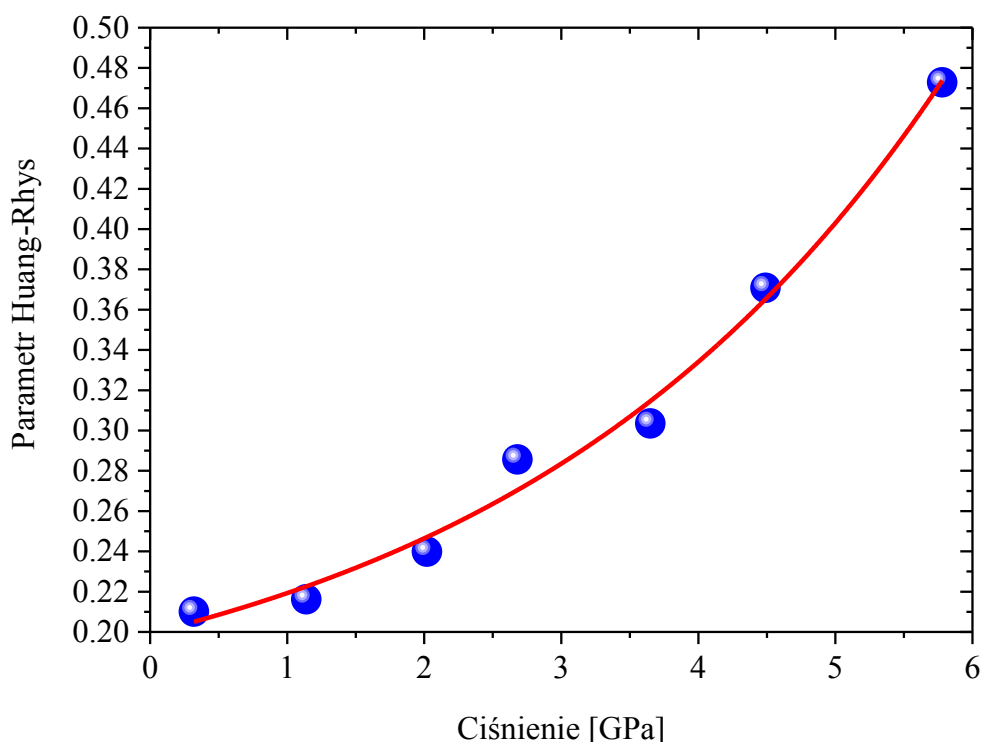
Oszacowany współczynnik ciśnieniowy dla omawianej pojedynczej 8 nm studni wynosił około 3.3 meV/GPa, co jest wartością mniejszą niż ta uzyskana dla 8 nm studni ze struktury z kilkoma studniami o różnej szerokości.^[10] Różnica ta wskazuje, że dla pojedynczej studni efekt zmiany pola elektrycznego wywołany ciśnieniem hydrostatycznym musi być większy niż ten obserwowany w cytowanej pracy. Może to być spowodowane różnicami w składach Mg w barierach Zn_{1-x}Mg_xO. W przypadku pojedynczej studni, skład Mg w barierze oszacowano na 21.5% podczas gdy w wielostudni wartość składu Mg wynosiła 16%. Zależności ciśnieniowe położenia linii zero-fononowej pochodzącej z pojedynczej studni kwantowej ZnO o szerokości 8 nm oraz objętościowego ZnO przedstawione są na rysunku R.IV.11.^[23]



Rysunek R.IV.11 Zależności ciśnieniowe położenia linii zero-fononowej pochodzącej ze studni kwantowej $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ o szerokości 8 nm oraz objętościowego ZnO. Wstawka przedstawia zależność ciśnieniową szerokości połówkowej piku zero-fononowego.

Wzrost szerokości połówkowej piku zero-fononowego wywołany ciśnieniem został zamieszczony w prawym dolnym rogu na rysunku R.IV.11.^[23] Ciśnieniowo wyindukowany wzrost wbudowanego pola elektrycznego prowadzi do poszerzenia linii spektralnych, zarówno z linii zero-fononowej jak i z jej replik fononowych.

Oszacowane wartości parametru Huang-Rhys (S), jako funkcję ciśnienia hydrostatycznego prezentuje rysunek R.IV.12.^[23]



Rysunek R.IV.12 Indukowany ciśnieniem hydrostatycznym wzrost parametru Huang-Rhys (S) ze studni kwantowej ZnO o szerokości 8 nm.

Zagadnienie sprzężenia ekscytynu z replikami LO w strukturach ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO było poruszane przez M. Lange et al.^[22] Ich model zakładał, że linia zero-fononowa ma dwa komponenty: silnie i słabo zlokalizowane ekscytyny, ale repliki fononowe pochodzą tylko od ekscytynów silnie zlokalizowanych. Próbuąc powtórzyć ich model wykonane zostały dopasowania funkcją Voigta dla widma zebranego bez ciśnienia hydrostatycznego, ale wyniki nie były zgodne z tym modelem. W naszej opinii prawdą jest że linia zero-fononowa ma dwa komponenty, ale zarówno jeden jak i drugi mają swój wkład w repliki fononowe z różnymi parametrami Huang-Rhys. W naszym przypadku wierzymy, że oba te składniki mają wpływ na repliki fononowe i są zależne od wyidealizowanego ciśnieniem hydrostatycznym wbudowanego pola elektrycznego. Dlatego do oszacowania wartości parametru Huang-Rhys (S) postępowaliśmy w poniższy sposób. Przy użyciu funkcji Voigta dopasowano model do wyników eksperymentalnych i oszacowano parametr S na podstawie pierwszej (1LO) i drugiej (2LO) repliki fononowej. Linia zero-fononowa nie została wzięta pod uwagę, ponieważ jak wcześniej raportował Lange et al.^[22] obliczenie parametru Huang-Rhys S jest prawidłowe tylko przy użyciu replik fononowych, gdyż emisja ze studni zawiera dwa komponenty z silnie i słabo zlokalizowanych ekscytynów. Natomiast wkład do replik fononowych pochodzi tylko od silnie zlokalizowanych ekscytynów. Z faktu, że intensywność replik fononowych ma rozkład Poissona parametr S może być obliczany z poniższego wzoru:

$$S_n = (n + 1) \frac{I_{n+1}}{I_n} \quad (\text{W.IV.7})$$

Gdzie: I_n - jest intensywnością z n-tej repliki fononowej. W naszym przypadku był on liczony z 1LO i 2LO replik fononowych. Jak przedstawiono na rysunku R.IV.12 parametr S, rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia hydrostatycznego. Wzrost parametru Huang-Rhys (S) odzwierciedla oddziaływanie ekscyton-fonon przy wzroście ciśnienia hydrostatycznego. Natura tego oddziaływania jest elektrostatyczna a zatem zmiany wbudowanego pola elektrycznego indukowane ciśnieniem hydrostatycznym bardzo silnie modyfikują wartość parametru Huang-Rhys. Teoretyczna wartość parametru Huang-Rhys może być obliczona przy użyciu równania:^[25]

$$S = \frac{e^2}{\pi \hbar \omega_{LO}} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_S} \right) \int_0^\infty |\rho_h(q)|^2 dq \quad (\text{W.IV.8})$$

Gdzie: $\rho_h(q)$ jest gęstością ładunku indukowaną na międzywierzchniach w studni kwantowej. A zatem indukowany ciśnieniem hydrostatycznym wzrost wbudowanego pola elektrycznego powodują większą separację elektronów i dziur w obszarze studni kwantowej, co powoduje efektywny wzrost gęstości ładunków na międzywierzchniach studnia /bariera. Wzrost gęstości ładunków na międzywierzchniach studnia /bariera powoduje wzrost wartości całki w równaniu na parametr Huang-Rhys (W.IV.8). Jednakże nie istnieje dokładny model teoretyczny pozwalający obliczyć o ile gęstość ładunku rośnie, a całe rozważania mają charakter bardziej jakościowy niż ilościowy.

Podsumowując przez zastosowanie pomiarów wysokociśnieniowych mogliśmy zwiększyć naprężenie w naszej strukturze, co wpłynęło na zwiększenie wbudowanego pola elektrycznego po przez element piezoelektryczny. W naszym modelu wzrost gęstości ładunku elektronów i dziur w kwantowej studni prowadzi do poszerzenia funkcji falowej w przestrzeni wektora falowego k i wzrostu parametru Huang-Rhys. A zatem zastosowanie ciśnienia hydrostatycznego modyfikuje sprzężenie pomiędzy ekscytonem a fononem LO.

4.5. Literatura do rozdziału 4

- 1 Paul W. and Suski T., High Pressure Semiconductor Physics I, Academic Press; 1st Ed, ISBNB 0127521623 (1998).
- 2 Van Vechten J. A., Phys. Rev. 182, 891 (1969).
- 3 Van Vechten J. A., Phys. Rev. 187, 1007 (1969).
- 4 Camphusen D. L. at al., Phys. Lett. 26, 184 (1971).
- 5 Tuchman J. A. and Herman I. P., Phys. Rev. B 45, 11929 (1992).
- 6 Vaschenko G. at al., Physica Status Solidi (b), Volume 235, Issue 2, pages 238-247 (2003).
- 7 Łepkowski S. P. at al., Phys. Rev. B. 72, 245201 (2005).
- 8 Perlin P. at al., Phys. Rev. B 64, 115319 (2001).
- 9 Mang A. at al., Solid State Communications, 94, 251-254 (1995).
- 10 H. Teisseyre, Journal of Applied Physics, 119, 215702 (2016).
- 11 Yano M. at al., J. Cryst. Growth. 301-302, 353-357 (2007).
- 12 Teisseyre H. at al., J. Appl. Phys., 105, 063104 (2009).
- 13 Dużyńska A. at al., High Pressure Res. 32, 354-363 (2012).
- 14 Nakamura S., Semicond. Sci. Technol. 14, R27 (1999).
- 15 Yu P. Y. and Cardona M. Fundamentals of semiconductors, physics and materials properties, Springer-Verlag, Berlin (1998).
- 16 Beardsley R. P. at al., Phys. Rev. Lett. 104, 085501 (2010).
- 17 Makino T. at al., Appl. Phys. Lett. 78, 1237 (2001).
- 18 Zhang X. B. at al., J. Phys.: Condens. Matter 13, 7053–7074 (2001).
- 19 Dalven R., Phys. Rev. B 3, 1953 (1971).
- 20 Barker A. S. at al., Phys. Rev. B 7, 743 (1973).
- 21 Adachi S., J. Appl. Phys. 58, 1-29 (1985).
- 22 Lange M. at al., Phys. Rev. B 86, 045318 (2012).
- 23 Jarosz D. at al., Appl. Phys. Advances, 6, 035106 (2016).
- 24 Dużyńska A. at al., High Pressure Res. 32, 354-363 (2012).
- 25 Gurskii A. L. and Voitikov S. V., Solid State Communications 112, 339-343 (1999).

Rozdział V

Struktury laserowe ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO pompowane optycznie.

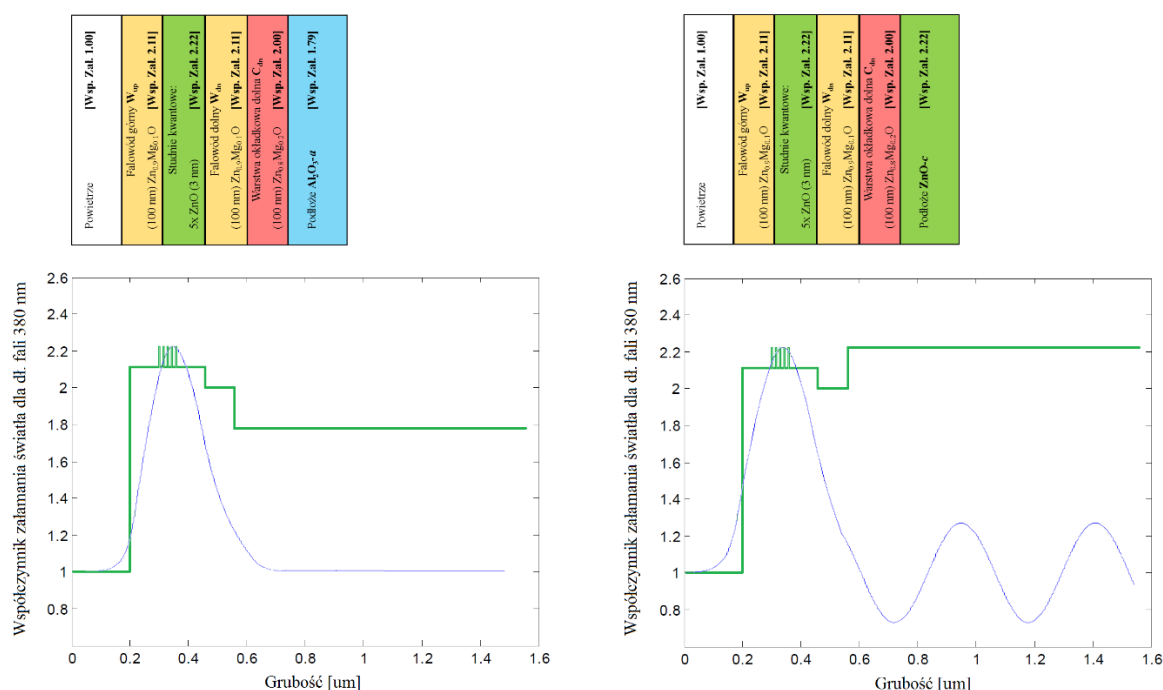
5.1. Historia badań emisji wymuszonej w układach ZnO i ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO.

Tlenek cynku ze względu na wysoką energię wiązania ekscytynu jest bardzo interesującym materiałem do uzyskania emisji wymuszonej opartej na ekscytonach, dla którego przewidywane są niższe wartości progowe uzyskania rekombinacji niż w wypadku emisji z plazmy elektronowo-dziurowej. Istnieją liczne doniesienia literaturowe o uzyskaniu optycznie pompowanej akcji laserowej i wzmocnieniu spontanicznej emisji w ZnO. Wzmocnienie spontanicznej emisji zaobserwowano np. na samoorganizujących się włóknach ZnO, gdzie autorzy pracy obserwowali zwężenie szerokości połówkowej linii emisyjnej z 11 nm (przy pobudzaniu optycznym z powierzchniową gęstością mocy 35 kW/cm²) do 3 nm (przy pobudzaniu optycznym z powierzchniową gęstością mocy powyżej 300 kW/cm²).^[1] Uzyskano również akcję laserową o emisji przypadkowej na różnych typach nanostrukturach ZnO, takich jak nanodruły^[2], nanostruktury powstałe w wyniku wygrzewania nanopudru ZnO^[3], nanokokardki^[4], nanoigły^[5] czy nanosłupki.^[6] Uzyskaniu akcji laserowej oprócz progowej wartości gęstości mocy impulsu pompującego, która mieści się w dość szerokim zakresie (od 8 kW/cm² dla samoorganizujących się włókien ZnO^[7] do 867 kW/cm² dla nanosłupków ZnO^[6]) towarzyszy charakterystyczna wielomodowa emisja laserowa. Emisja wymuszona w ZnO posiada początkowo wkład jedynie od niesprężystych zderzeń pomiędzy ekscytonami **EE** a wraz ze wzrostem gęstości mocy pobudzenia zaczyna dominować emisja pochodząca z rekombinacji plazmy elektron-dziura **EHP**. Wartości progowe pojawienia się emisji wymuszonej **EE** mogą być nawet 2-3 razy niższe niż w przypadku **EHP**.^{[2], [4], [8]} Uzyskanie lasera o emisji przypadkowej zostało zaobserwowane na samoorganizujących się wnękach rezonansowych Fabry-Perota np. w polikrystalicznej warstwie ZnO wzrastanej na polikrystalicznym podłożu krzemowym^[9] czy w warstwie pudru ZnO o rozmiarach ziaren około 100 nm.^[10] Ten typ laserów posiada samoorganizujące się wnęki rezonansowe o rozmiarach mniejszych niż emitowana długość fali a akcja laserowa zachodzi we wszystkich kierunkach. Laser o emisji przypadkowej w ZnO uzyskało wiele grup na różnych nanostrukturach ZnO takich jak: nanocząsteczki^[11], nanosłupki^{[12], [13]}, nanoigły^[5], nanodruły.^[14] Jedno z pierwszych doniesienia o uzyskaniu emisji wymuszonej na plenernej warstwie ZnO osadzonej na podłożu szafirowym o orientacji *c* przy użyciu metody MBE pochodzi z pracy: Zu P. et al.^[15] Autorzy używając techniki laserowej epitaksji, wykonali około 50 nm warstwę ZnO o średnim rozmiarze ziaren około 55 nm i uzyskali progową wartość gęstości mocy pompowania

optycznego na poziomie 24 kW/cm^2 . Uzyskanie akcji laserowej o określonym kierunku emisji po raz pierwszy zaobserwowali Huang M. H. at al.^[16] Na podłożu szafirowym o orientacji a wzrastali pionowe nanodrutu ZnO o średnich wymiarach średnicy 70-100 nm i wysokości 2-10 μm , gdzie na powierzchniach (0001) nanodrutu uzyskiwali rezonator Fabry-Perota. Uzyskanie akcji laserowej na nanosłupkach krystalizujących z roztworu chemicznego na podłożu Si w 95°C również zostało osiągnięte a autorzy pracy podają progową wartość gęstości mocy pompowania optycznego na 70 kW/cm^2 .^[17] Pierwsze doniesienia o uzyskaniu emisji wymuszonej na supersieci $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ wykonanej w technologii MBE na podłożu ScAlMgO_4 pochodzą z pracy: Ohtomo A. at al..^[18] Autorzy uzyskali progową wartość gęstości mocy pompowania około 11 kW/cm^2 . Należy zauważyć, że podłoża ScAlMgO_4 są niemalże perfekcyjnie dopasowane sieciowo do warstw ZnO, niemniej jednak są bardzo drogie. Uzyskanie akcji laserowej na zaprojektowanej strukturze $\text{ZnCdO}/\text{ZnO}/\text{ZnMgO}$ na podłożu szafirowym oraz progowej gęstości mocy pompowania optycznego rzędu 60 kW/cm^2 raportowane było przez Sadofev S. at al. w 2007 roku.^[19] Prowadzone są również prace nad strukturami laserowymi z dyfrakcyjnymi zwierciadłami Bragga. Przykładem może być praca: Kalusniak S. at al..^[20] Jednakże w znanej nam literaturze dotyczącej emisji wymuszonej i akcji laserowej uzyskanej w ZnO dla struktur laserowych na objętościowych kryształach podłożowych ZnO nie ma. Powodem takiego stanu rzeczy mogą być znaczące różnice pomiędzy strukturą laserową $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na powszechnie stosowanych podłożach szafirowych a do tej pory niestosowanych podłożach ZnO.

5.2. Różnice pomiędzy strukturami laserowymi ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO na podłożach Al₂O₃-a oraz ZnO-c.

Na etapie projektowania struktur laserowych ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO zostały wykonane obliczenia teoretyczne przez profesora Tomasza Czystanowskiego. Dotyczyły one wyznaczenia rozkładu pola optycznego w kierunku pionowym do warstw epitaksjalnych i optymalizacji struktury laserowej pod kątem dwóch parametrów: współczynnika wypełnienia Γ oraz wzmocnienia modowego G . Poniżej przedstawiono 2 identyczne schematy struktury laserowej oraz rozkładu pola optycznego dla podłoża Al₂O₃-a oraz podłoża ZnO-c. Rysunek R.V.1 przedstawia znaczącą różnicę pomiędzy tymi dwoma rodzajami podłoży.



Rysunek R.V.1 Schematy struktur laserowych na podłożach Al₂O₃-a i ZnO-c oraz zależność współczynnika załamania światła dla dł. fali 380 nm z naniesionym rozkładem pola optycznego w przedstawionej strukturze laserowej.

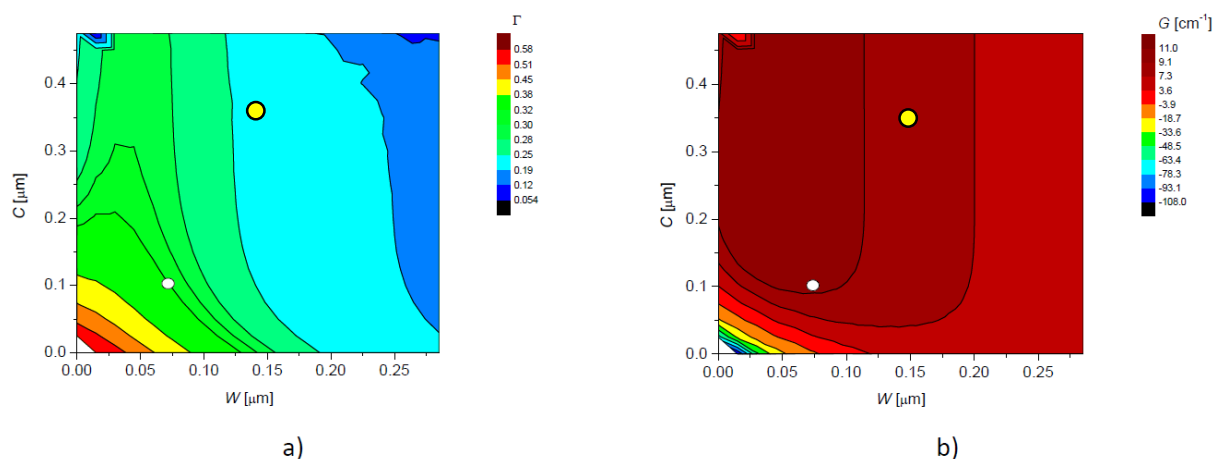
W przypadku podłoża szafirowego współczynnik załamania światła dla podłoża jest mniejszy od tego w obszarze studni kwantowej, co jest bardzo korzystne pod kątem ograniczenia optycznego. Taka konfiguracja tworzy duży kontrast współczynnika załamania światła pomiędzy powietrzem a strukturą oraz podłożem a struktura. Pole optyczne jest wciskane do obszaru falowodowego zarówno od góry jak i od dołu struktury laserowej. Niedopasowanie sieciowe pomiędzy podłożem szafirowym a strukturą laserową generuje naprężenia, które sprzyjają generacji i propagacji defektów krystalicznych do obszaru struktury laserowej, co pogarsza parametry pracy takiej struktury. Poprawa, jakości krystalicznej struktury laserowej po przez redukcję gęstości defektów związanych z niedopasowaniem sieciowym pomiędzy podłożem a strukturą wpłynęłaby korzystnie

na parametry pracy struktury laserowej. Zastosowanie podłoża ZnO znacząco redukuje gęstość defektów krystalicznych związanych z niedopasowaniem sieciowym pomiędzy podłożem a strukturą laserową jednakże pojawia się tu poważny problem z ograniczeniem pola optycznego, które wycieka do podłoża ZnO. Wytworzenie struktury laserowej ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO na podłożu ZnO nie jest proste, ponieważ wymaga zaprojektowania całej struktury w taki sposób, aby zablokować wyciek pola optycznego do podłoża oraz wymusić maksymalne wypełnienie obszaru aktywnego przez pole optyczne. Profesor Tomasz Czystanowski wykonując obliczenia teoretyczne założył, że skład Mg w obszarach okładek C_{up}, C_{dn} wynosi 20%, natomiast w obszarach falowodu W_{up}, W_{dn} wynosi 10%. Obszar aktywny składa się z 5 studni kwantowych ZnO o szerokości 3 nm rozdzielonych 10 nm obszarami falowodu. Współczynniki załamania światła dla długości fali 380 nm zostały przyjęte, jako: 2.22 dla ZnO, 2.11 dla falowodów o składzie Mg 10%, 2.00 dla warstwy okładkowej o składzie Mg 20%, 1.79 dla podłoża Al₂O₃, 1.00 dla powietrza. Przyjęto wzmocnienie materiałowe w studniach kwantowych na poziomie 100 cm⁻¹.

Wyciekający mod optyczny do podłoża był sporym problemem również w przypadku struktur laserowych np. InGaN/GaN. W jednej z prac znajdujemy porównanie identycznych struktur laserowych wzrastanych na standardowym podłożu GaN oraz na plazmonicznym podłożu GaN o podwyższonej koncentracji elektronów. Autorzy pracy przygotowali podłoże GaN domieszkowane tlenowymi donorami, które przesunęły poziom Fermiego w stronę wyższych energii, co skutkowało zwiększeniem gęstości elektronów w paśmie walencyjnym do około 5*10¹⁹ cm⁻³. Zwiększona liczba elektronów powodowała przesunięcie głównej krawędzi absorpcji zmieniając współczynnik załamania z n = 2.53 do n = 2.46. Zastosowanie 10 μm takiej warstwy GaN o wyższej koncentracji elektronów pozwalało dwukrotnie zmniejszyć progowe wartości uzyskania akcji laserowej w takiej strukturze.^[25]

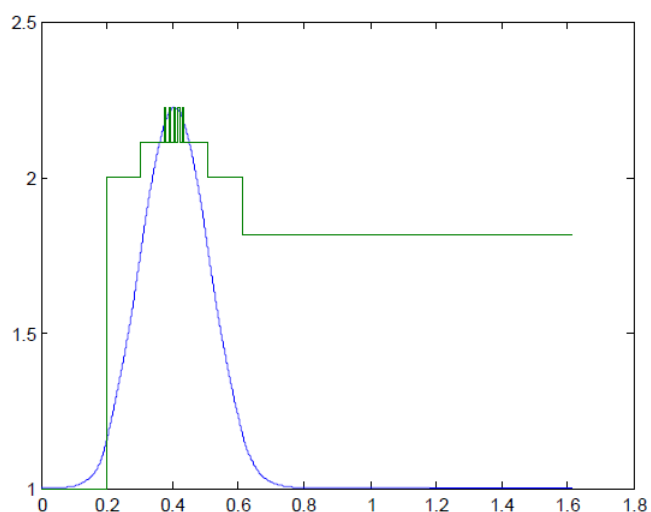
5.3. Struktura laserowa $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na podłożu Al_2O_3 -a wykonana w IF PAN.

Struktury laserowe $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ zostały wykonane na dwucalowych podłożach szafirowych o orientacji a produkowanych przez SurfaceNet. Podłoża były poddawane kąpeli chemicznej w podgrzanej do 150 °C mieszaninie $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ przez 5 minut następnie kąpeli wodnej i suszeniu azotem. Po załadowaniu do reaktora podłoże przechodziło proces rozgrzewania do 150 °C w komorze wstępnej a następnie wygrzewania właściwego przez 60 min w temperaturze 700 °C. Przed rozpoczęciem wzrostu podłoże rozgrzane do 700 °C było tlenowane przez 30 minut. Temperatura wzrostu wynosiła 460 °C. Profesor Tomasz Czyszanowski wykonał obliczenia teoretyczne dla struktur laserowych na podłożach Al_2O_3 -a używając różnych konfiguracji parametrów grubościowych poszczególnych warstw. Najbardziej korzystną konfiguracją okazała się symetryczna struktura laserowa posiadająca identyczną górną i dolną warstwę okładkową oznaczoną, jako **C**. Rysunek R.V.2 przedstawia zależność współczynnika wypełnienia i wzmocnienia modowego od grubości warstwy okładkowej (obie okładki mają grubość **C**) oraz od grubości warstwy falowodowej (obie warstwy mają grubość **W**). Uzyskanie struktury o możliwie najszerszych warstwach falowodowych umożliwiających generację dużej ilości nośników przy równocześnie zachowanym dużym współczynniku wypełnienia i wzmocnienia modowego wymaga zastosowania układu zaznaczonego białą kropką na rysunku R.V.2. W tej rozprawie doktorskiej zaprezentowana zostanie struktura zaznaczona żółtą kropką, ponieważ używany model teoretyczny nie uwzględniał faktu niedopasowania sieciowego pomiędzy podłożem szafirowym a warstwą okładki **C**. Niedopasowanie sieciowe generuje defekty strukturalne, które propagują nawet na 200 nm wzrastanej warstwy, dlatego zdecydowano zwiększyć szerokości warstw okładkowych **C** do 350 nm oraz falowodowych **W** do 150 nm.



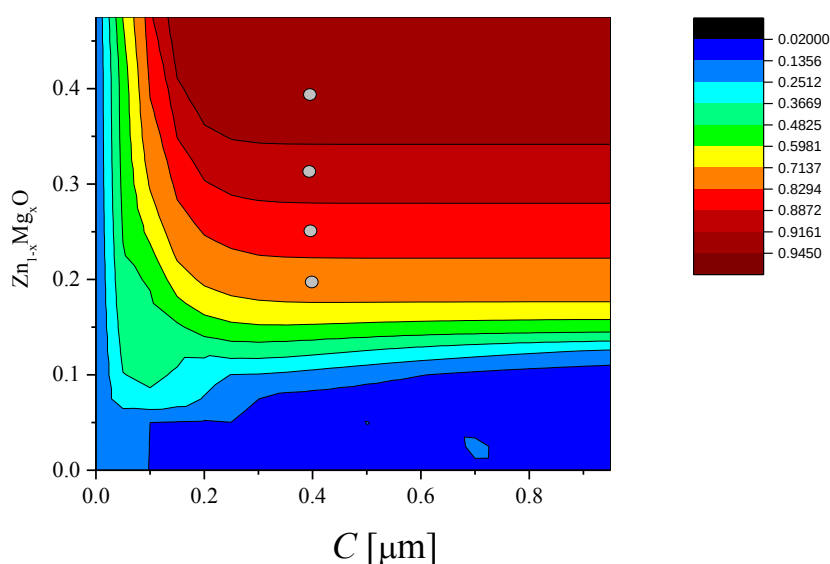
Rysunek R.V.2 Mapa współczynnika wypełnienia a) oraz wzmocnienia modowego b) w funkcji szerokości obu warstw okładkowych **C** i obu warstw falowodowych **W**. Biała kropka odpowiada strukturze proponowanej, natomiast żółta strukturze przedstawionej w rozprawie doktorskiej.

Rozkład modu w strukturze z symetrycznymi okładkami i falowodem pokazany jest na poniższym rysunku R.V.3.



Rysunek R.V.3 Rozkład modu podstawowego w kierunku pionowym (niebieska krzywa) oraz rozkład współczynnika załamania (zielona krzywa, której odpowiadają wartości na pionowej osi wykresów).

Założony skład Mg w warstwach okładkowej **C** i falowodowej **W** był odpowiednio równy 20% i 10% jednakże nie należy ich traktować, jako wartości krytyczne a jedynie wartości minimalne. Skład Mg i grubość warstwy okładkowej **C** jest bardzo ważnym parametrem, który przesuwają pole optyczne wpływając na współczynnik wypełnienia Γ . Poniższy wykres przedstawia wartość współczynnika wypełnienia Γ , jako funkcji składu Mg w warstwie okładkowej **C** oraz jej grubości.



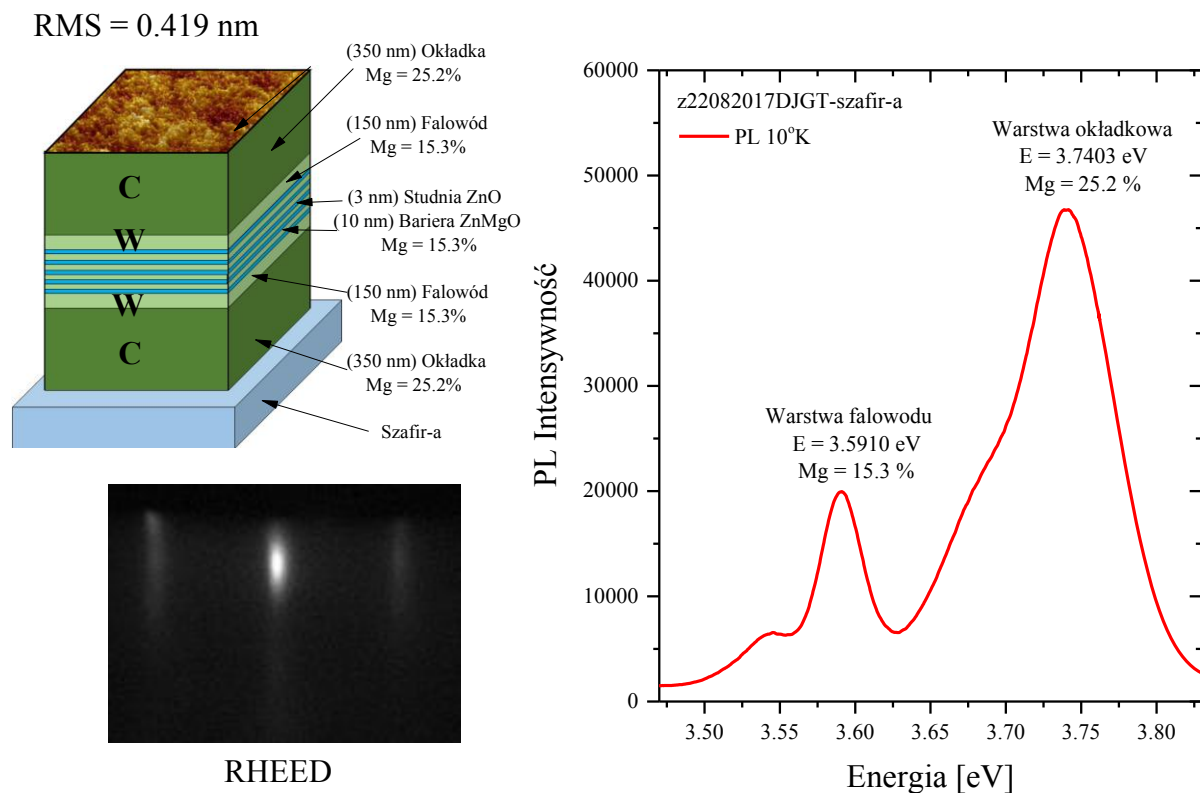
Rysunek R.V.3 Współczynnik wypełnienia modowego Γ , jako funkcja składu Mg w warstwie okładkowej **C** oraz jej grubości.

Należy zauważyć, że warstwa okładki dolnej powinna być grubsza niż 200 nm i posiadać możliwie najwyższy skład Mg. Jak już zostało wspomniane w poprzednich rozdziałach zwiększanie składu Mg prowadzi do powstawania wytrąceń mieszanej fazy $Zn_{1-x}Mg_xO$ i pogarszania morfologii powierzchni a zatem należy optymalnie dobrać skład Mg w poszczególnych warstwach.

Zaprezentowane poniżej wyniki zostały uzyskane ze struktury laserowej wykonanej przy przepływie tlenu 1.6 sccm i mocy generacji plazmy tlenowej 400 W. Strumień Zn utrzymany był na stałym poziomie około $1.22 \cdot 10^{-6}$ Tora a zmiana składu Mg realizowana była po przez użycie dwóch strumieni Mg: w okładkach $2 \cdot 10^{-8}$ Tora oraz w falowodach $1.21 \cdot 10^{-8}$ Tora. Schematyczne przedstawienie struktury wraz z grubościami poszczególnych warstw oszacowanych na podstawie pomiaru prędkości krystalizacji z reflektometrii laserowej widoczne jest na poniższym rysunku. Uzyskana bardzo niska wartość chropowatości powierzchni 0.419 nm oraz obraz RHEED uzyskany po zakończeniu procesu wzrostu potwierdzają dobrą, jakość prezentowanej struktury. Pomiar PL wykonany w 10 °K z obszaru emisji $Zn_{1-x}Mg_xO$ ujawnił wyraźne 2 piki pochodzące z warstwy okładkowej **C** i falowodowej **W** badanej struktury laserowej. Przy użyciu równania zaczerpniętego z pracy B. Laumer et al.^[21] oszacowano skład Mg w warstwach na 25.2 % dla okładek **C** oraz 15.3% dla falowodu **W**:

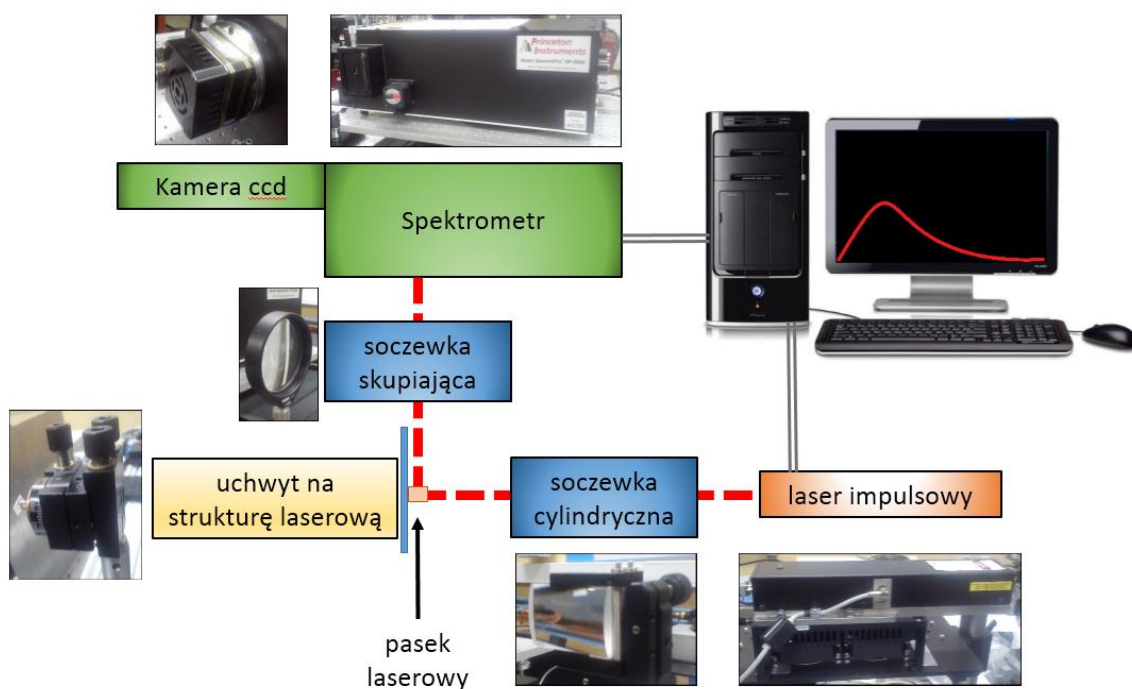
$$x = \frac{E_{PL}^{10^0K}(x) - 3.36}{1.51} \quad (W.V.1)$$

Gdzie: $E_{PL}^{10^0K}(x)$ jest położeniem maksimum emisji w widmie PL zbieranym w 10 °K pochodzącym z warstwy $Zn_{1-x}Mg_xO$. Skład Mg w warstwie oznaczony jest, jako x .



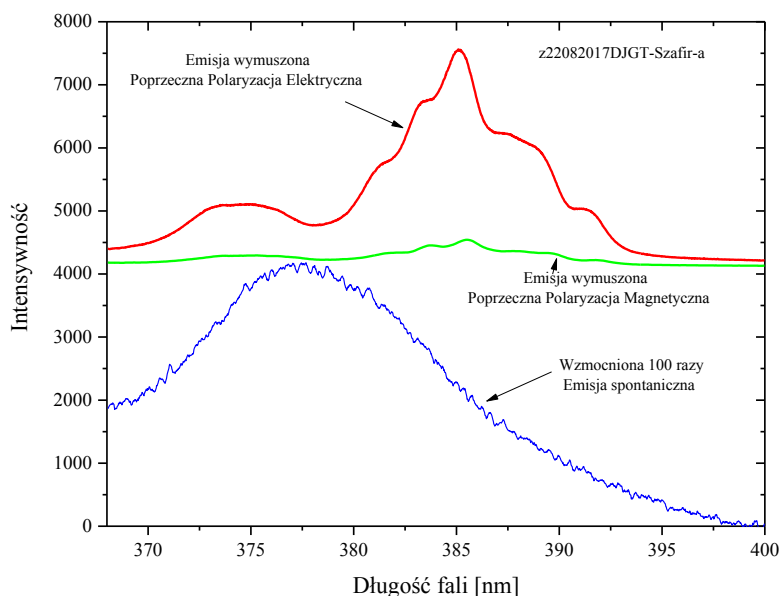
Rysunek R.V.4 Schematyczne przedstawienie struktury laserowej wraz z obrazem RHEED i chropowatością powierzchni uzyskanej z pomiaru AFM oraz widmo PL zebrane w 10°K z obszaru emisji warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

Po przeprowadzeniu tej wstępnej charakteryzacji, struktura laserowa została poddana procesowi wycinania rezonatora o szerokości 0.5 mm przy użyciu trawienia chemicznego oraz plazmowego. Gotową strukturę laserową z rezonatorem 0.5 mm zamocowano na specjalnym uchwycie w układzie do optycznego pobudzania struktur laserowych. Schemat zbudowanego i używanego układu do pobudzania optycznego struktur laserowych $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, przedstawiono na poniższym rysunku.



Rysunek R.V.5 Schemat zbudowanego układu do optycznego pobudzania struktur laserowych $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

W układzie do optycznego pobudzania struktur laserowych przed szczeliną spektrometru zamontowano polaryzator i przy maksymalnej gęstości mocy pobudzenia zebrano widmo dla poprzecznej polaryzacji elektrycznej i magnetycznej oraz widmo bez polaryzatora poniżej progu uzyskania akcji laserowej. Zebrane wyniki przedstawia poniższy rysunek.

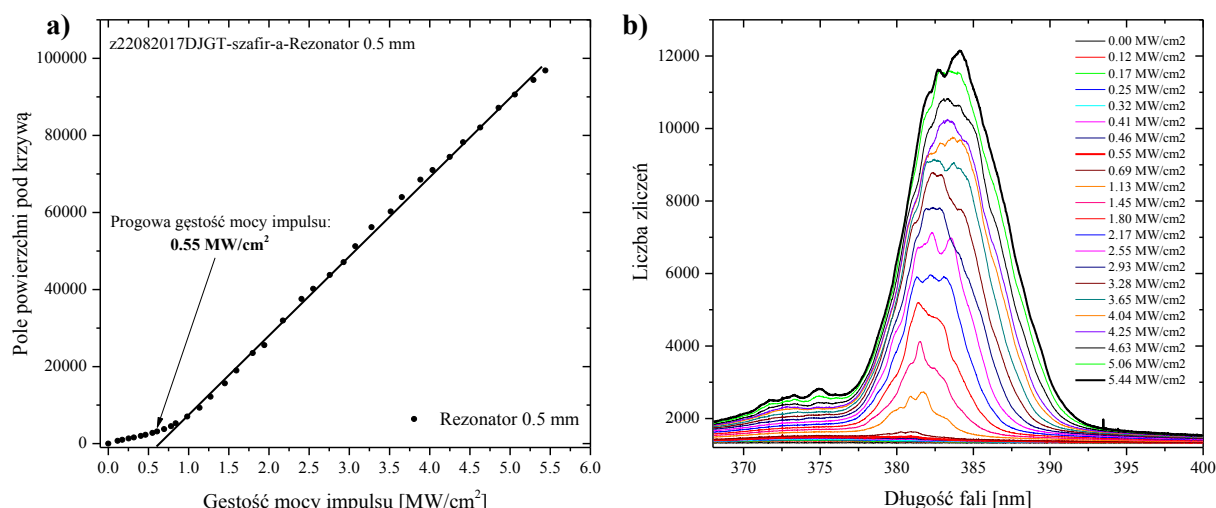


Rysunek R.V.6 Emisja wymuszona ze struktury laserowej $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ dla poprzecznej polaryzacji elektrycznej i magnetycznej przy pobudzaniu powyżej progu uzyskania akcji laserowej oraz emisja spontaniczna bez polaryzatora dla pobudzania poniżej progu.

Dowodami na uzyskanie akcji laserowej w prezentowanej strukturze są:

- widoczne mody laserowe charakterystyczne dla laserów półprzewodnikowych,
- silna zależność modów laserowych od ustawienia polaryzatora widoczna na rysunku R.V.6
- uzyskanie progu generacji widocznego na rysunku R.V.7a.

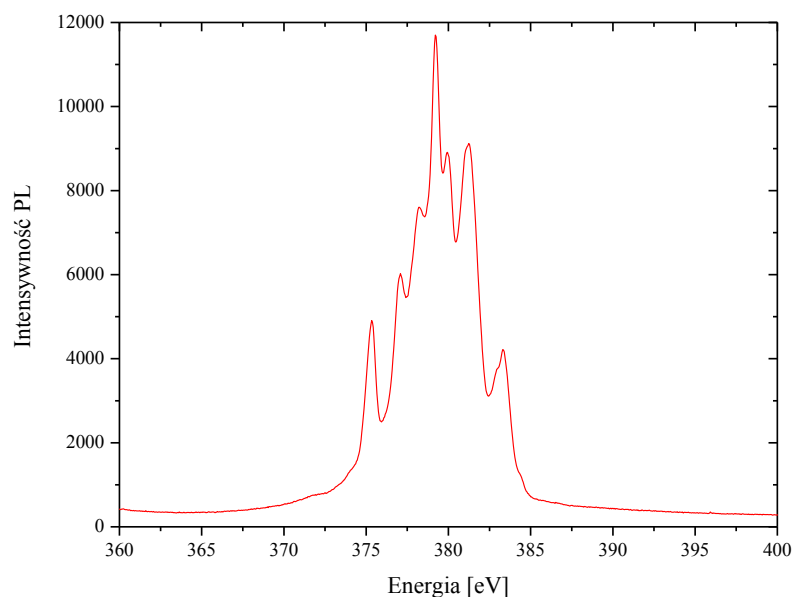
Pomiary struktury laserowej w funkcji gęstości mocy pobudzenia pozwalają na wyznaczenie progowej wartości gęstości mocy pobudzenia widocznego na poniższym rysunku.



Rysunek R.V.7 a) Zależność pola powierzchni pod krzywą z rysunku b, jako funkcja gęstości mocy pobudzenia.

b) Wybrane widma emisji ze struktury laserowej zebrane w temperaturze pokojowej dla różnych gęstości mocy pobudzenia.

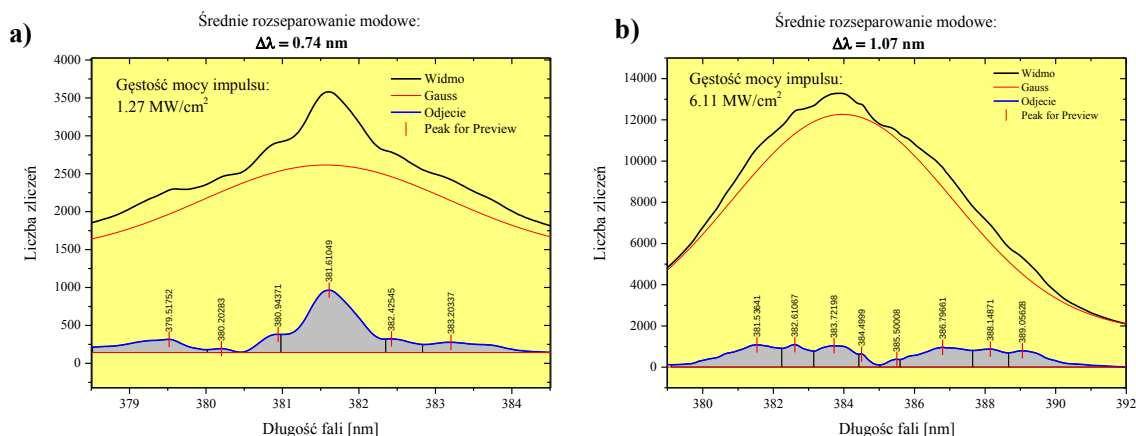
Progowa wartość gęstości mocy pobudzenia wynosi 0.55 MW/cm^2 dla rezonatora 0.5 mm i jest wyznaczona z pierwszego widma, gdzie pojawiają się widoczne mody laserowe. Pomiary w funkcji gęstości mocy pobudzenia wykonano bez polaryzatora a ustawienie geometryczne struktury laserowej zostało delikatnie skalibrowane tak, aby uzyskać możliwie najniższą progową gęstość mocy pobudzenia. Należy zauważyć, że widmo emisji ze struktury laserowej jest bardzo czułe na geometrię układu i nawet niewielka zmiana kąta mocowania struktury prowadzi do zmian widma emisji. Widmo emisji z tej samej struktury laserowej, ale w delikatnie zmienionym położeniu prezentuje poniższy rysunek.



Rysunek R.V.8 Widmo emisji ze struktury laserowej zebrane w temperaturze pokojowej w delikatnie zmienionej geometrii pomiaru. Gęstość mocy pobudzenia 5.44 MW/cm^2 .

5.3.1. Średnie rozseparowanie modowe w strukturze laserowej $\text{ZnO/Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na podłożu Al_2O_3 -a.

Charakterystyczne dla półprzewodnikowych struktur laserowych rozseparowanie modowe dla widm zebranych w takiej geometrii, aby uzyskać najniższą progową wartość gęstości mocy pobudzenia zostało uwydatnione po przez odjęcie od widma emisji dopasowanego rozkładu Gaussa a następnie wyznaczenie punktów lokalnego maksimum przy użyciu pierwszej pochodnej. Taka procedura została przedstawiona dla dwóch wartości gęstości mocy pobudzenia. Przy niskiej gęstości mocy pobudzenia równej 1.27 MW/cm^2 średnie rozseparowanie modowe wynosiło 0.74 nm (rysunek R.V.9a) natomiast przy gęstości mocy 6.11 MW/cm^2 średnie rozseparowanie modowe wzrosło do wartości 1.07 nm (rysunek R.V.9b).



Rysunek R.V.9 a) Uwydatnione mody laserowe dla gęstości mocy impulsu równej 1.27 MW/cm^2 .

b) Uwydatnione mody laserowe dla gęstości mocy impulsu równej 6.11 MW/cm^2 .

Rozpatrując przypadek wysokiej gęstości mocy impulsu pompującego, teoretyczna wartość średniego rozseparowania modowego dla rezonatora 0.5 mm, wynosi około 0.07 nm. Teoretyczna wartość średniego rozseparowania modowego została wyznaczona z równania:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2nL} \quad (\text{W.V.2})$$

W którym założono, że współczynnik załamania światła w obszarze falowodu jest równy 2.067 a centralna emitowana długość fali to 384 nm. Współczynnik załamania światła dla trójskładnikowego materiału $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ jest zależny zarówno od długości fali jak i składu Mg. W pracy: C.W. Teng at al.^[22], autorzy podają wzór na współczynnik załamania światła w postaci:

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{A_0\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}} \quad (\text{W.V.3})$$

Gdzie parametry dopasowania $A_0(x)$ i $\lambda_0(x)$ są funkcjami składu Mg w warstwie $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ wyznaczonymi z dopasowania do wyników zawartych we wspomnianej pracy:

$$A_0 = 3,99689 * e^{\frac{-x}{404,93332}} - 1,33689 \quad (\text{W.V.4})$$

$$\lambda_0 = 34,61592 * e^{\frac{-x}{8,14188}} + 179,68408 \quad (\text{W.V.5})$$

Średnie rozseparowane modowego uzyskane na drodze eksperymentu jest znacznie większe niż to uzyskane na drodze obliczeń teoretycznych. W tej rozprawie doktorskiej skupiono się na przeanalizowaniu wartości średniego rozseparowania modowego przy użyciu 3 modeli teoretycznych.

Model A. Jest to najprostsze podejście zakładające, że współczynnik załamania światła n jest stały. Z warunku rezonansu dla obszaru rezonatora:

$$2nL = m\lambda \quad (\text{W.V.6})$$

Gdzie: L i λ są odpowiednio długością rezonatora i długością emitowanej fali. m jest numerem kolejnych modów podłużnych rezonatora. n jest współczynnikiem załamania światła. Można policzyć pierwszą pochodną i otrzymać następującą zależność:

$$0 = m\Delta\lambda + \lambda\Delta m \quad (\text{W.V.7})$$

Po przekształceniu i podstawieniu za Δm wartość -1 oraz skorzystaniu z równania W.V.6 otrzymujemy wzór na rozseparowanie modowe w postaci:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2nL} \quad (\text{W.V.2})$$

Model B. Jest to model uwzględniający dyspersję współczynnika załamania światła od długości fali emitowanej w rezonatorze, czyli $n = n(\lambda)$. A zatem pochodna z równania W.V.6 przybiera postać:

$$2L(dn/d\lambda)\Delta\lambda = m\Delta\lambda + \lambda\Delta m \quad (\text{W.V.8})$$

Wyznaczona wartość rozseparowania modowego przyjmuje postać:

$$\Delta\lambda(\lambda) = \frac{\lambda/2L}{(dn/d\lambda) - (n/\lambda)} \quad (\text{W.V.9})$$

Aby uzyskać wartość $\frac{dn}{d\lambda}$ obliczono pierwszą pochodną ze wzoru na współczynnik załamania światła $n = n(x, \lambda)$ (W.V.3), gdzie x jest składem Mg w obszarze rezonatora:

$$n'(\lambda) = \frac{1}{2 \sqrt{1 + \frac{A_0 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}}} * \left[\frac{2A_0 \lambda}{\lambda^2 - \lambda_0^2} - \frac{2A_0 \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} \right] \quad (\text{W.V.10})$$

Model C. Jest to model zaproponowany w pracy: Jiang H. X. and Lin J. Y., Appl. Phys. Lett., 74, 1066 (1999), który dodatkowo zakłada zmianę współczynnika załamania światła w obszarze rezonatora od gęstości elektronów n_e wygenerowanych na skutek intensywnego pompowania struktury laserowej $n = n(x, \lambda, n_e)$. Autorzy podają wzór na średnie rozseparowanie modowe w postaci:

$$\Delta\lambda(\lambda, n_e) = \Delta\lambda_{n_e=0} * [1 + (2L/\lambda)(2\pi e^2/n_0 m^* \omega^2)n_e] \quad (\text{W.V.11})$$

Gdzie: $\Delta\lambda_{n_e=0}$ jest wartością średniego rozseparowania modowego z **modelu B**. L jest długością rezonatora w nm. λ jest centralną długością emitowanej fali w nm. e jest ładunkiem elektronu w układzie CGS ($e = 3.33563 \cdot 10^{-10}$). n_0 jest współczynnikiem załamania w obszarze rezonatora. m^* jest to masa efektywna nośników w układzie CGS ($m^* = 1.82188 \cdot 10^{-28}$). ω jest częstotliwością laserowej emisji. n_e to gęstość nośników wygenerowana na skutek optycznego pompowania struktury laserowej. Gęstość wygenerowanych elektronów n_e zależy od powierzchniowej gęstości mocy impulsu pompującego, a zatem **model C** dopuszcza możliwość zwiększenia wartości średniego rozseparowania modowego wraz ze wzrostem gęstości mocy impulsu pompującego.

Do uzyskania teoretycznej wartości rozseparowania modowego tożsamej z wartością eksperymentalną dla gęstości mocy impulsu równej 6.11 MW/cm^2 należy przyjąć, że pompowanie optyczne struktury generuje gęstość nośników równą $2.217 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Proponowana gęstość wygenerowanych nośników wydaje się być realna do osiągnięcia ze względu na fakt, że pompowanie optyczne struktury laserowej to około $5.46 \cdot 10^{19}$ fotonów o energii wystarczającej do wzbudzenia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa padających w ciągu 1s na 1 cm^2 powierzchni pobudzanej. Dla przypadku gęstości mocy impulsu 1.27 MW/cm^2 wygenerowana gęstość nośników powinna wynosić $1.522 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Liczba fotonów przypadająca

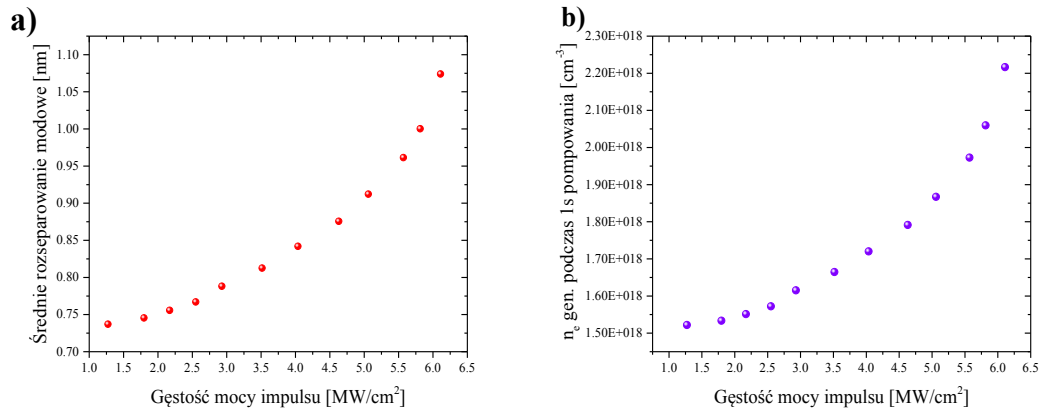
na 1s pompowania optycznego w tym przypadku wynosi około $1.14 \cdot 10^{19}$ fotonów na powierzchnię 1cm^2 . Dla wybranych 12 gęstości mocy impulsu pompującego oszacowano wartości średniego rozseparowania modów laserowych. Wartość średniego rozseparowania modowego oraz centralnej długości fali emisji zamieszczono w dodatku. Wraz ze wzrostem gęstości mocy impulsu pompującego strukturę laserową, obserwowane jest zwiększenie wartości średniego rozseparowania modów laserowych, co w przedstawionym przez H.X. Jiang i J.Y. Lin podejściu daje się prosto wyjaśnić po przez zwiększanie gęstości wygenerowanych nośników.^[23]

Do oszacowania czy gęstości generowanych nośników n_e jest osiągalna podczas optycznego pompowania struktury laserowej należy najpierw oszacować ilość fotonów pobudzających strukturę laserową, jakie padają na powierzchnię 1 cm^2 w czasie 1s. Oszacowanie liczby fotonów padających na powierzchnię 1 cm^2 w ciągu 1s można zrobić w następujący sposób:

$$l_{\text{fotonów}} = \frac{P_{\text{exc}} \cdot \nu_{\text{impulsu}} \cdot t_{\text{impulsu}}}{E_{\text{fotonu}}} \quad (\text{W.V.12})$$

Gdzie: P_{exc} jest powierzchniową gęstością mocy impulsu pompującego [W/cm^2].

ν_{impulsu} jest częstotliwością impulsów pompujących [Hz]. t_{impulsu} jest czasem trwania impulsu pompującego [s]. E_{fotonu} jest energią fotonu pompującego [J]. $l_{\text{fotonów}}$ jest liczbą fotonów pompujących, jakie padają na powierzchnię 1 cm^2 w czasie 1s [$\frac{1}{\text{cm}^2\text{s}}$]. Dla zastosowanej długości fali impulsu pobudzającego 355 nm energia fotonu wynosi około $E_{\text{fotonu}} = 5,5956 \cdot 10^{-19}\text{J}$.



Rysunek R.V.10 a) Średnie rozseparowanie modowe w funkcji gęstości mocy impulsu pompującego.

b) Oszacowana gęstość wygenerowanych nośników podczas pompowania optycznego.

Podobne podejście zostało zaprezentowane w pracy K. Komodo at al.^[24], gdzie autorzy zakładają, że moc pompującego światła można transformować na efektywną gęstość prądu wstrzykiwania nośników $J = k \cdot P_{\text{in}}$. Poniższa tabela zestawia wartości średniego rozseparowania modowego dla wybranych gęstości mocy impulsu pompującego uzyskane z eksperymentu oraz na drodze obliczeń teoretycznych przy użyciu modeli **A**, **B**, **C**.

Powierzchniowa gęstość mocy impulsu pompującego. Wyznaczona z eksperymentu.	Średnie rozseparowanie modowe. Wyznaczone z eksperymentu.	Średnie rozseparowanie modowe. Wyznaczone z modelu A.	Średnie rozseparowanie modowe. Wyznaczone z modelu B.	Średnie rozseparowanie modowe. Wyznaczone z modelu C.	Dopasowana do eksperymentu gęstości wygenerowanych elektronów. Model C.	Współczynnik załamania światła.	Centralna linia emisji. Wyznaczona z eksperymentu.	Oszacowana liczba fotonów.
P_{exc}	$\Delta\lambda_{Eksp.}$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda(\lambda)$	$\Delta\lambda(\lambda, n_e)$	n_e	$n = n(x, \lambda)$	$\lambda_{Centralna}$	$I_{fotonów}$
[MW/cm ²]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[cm ⁻³]		[nm]	[cm ⁻² s ⁻¹]
1,27	0,74	0,07	0,057	0,74	1,52E+18	2,069	381,7	1,14E+19
1,80	0,75	0,07	0,057	0,75	1,53E+18	2,069	382	1,61E+19
2,17	0,76	0,07	0,057	0,76	1,55E+18	2,069	382,3	1,94E+19
2,55	0,77	0,071	0,057	0,77	1,57E+18	2,069	382,4	2,28E+19
2,93	0,79	0,071	0,057	0,79	1,62E+18	2,068	382,6	2,62E+19
3,52	0,81	0,071	0,057	0,81	1,66E+18	2,068	383	3,14E+19
4,04	0,84	0,071	0,058	0,84	1,72E+18	2,067	383,3	3,61E+19
4,63	0,88	0,071	0,058	0,88	1,79E+18	2,067	383,6	4,14E+19
5,06	0,91	0,071	0,058	0,91	1,87E+18	2,067	383,7	4,52E+19
5,57	0,96	0,071	0,058	0,96	1,97E+18	2,067	383,8	4,98E+19
5,82	1,00	0,071	0,058	1,00	2,06E+18	2,067	383,9	5,20E+19
6,11	1,07	0,071	0,058	1,07	2,22E+18	2,067	384	5,46E+19

Tabela T.V.1 Wartości średniego rozseparowania modowego uzyskane z eksperymentu oraz obliczeń teoretycznych.

Uzyskanie zgodności pomiędzy eksperymentem a teorią zaproponowaną w pracy: H.X. Jiang i J.Y. Lin^[23], wymagała dopasowania wygenerowanej po przez pompowanie optyczne, gęstości nośników n_e w zakresie 1.5 do 2.2 *10¹⁸ cm⁻³. Są to wartości realne do osiągnięcia, ponieważ nawet przy pompowaniu z powierzchniową gęstością mocy impulsu 1.27 MW/cm² liczba fotonów przypadająca na 1s pompowania optycznego w tym przypadku wynosi około 1.14*10¹⁹ fotonów na powierzchnię 1cm².

Podsumowując, udało się wykonać strukturę laserową ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO na podłożu szafirowym o orientacji a . Przedstawiono dowody potwierdzające uzyskanie wielomodowej akcji laserowej oraz zbadano średnie rozseparowanie modowe w funkcji powierzchniowej gęstości mocy pompowania optycznego. Przedstawione zostały 3 modele teoretyczne, z których **model C** zaproponowany przez H.X. Jiang i J.Y. Lin^[23] pozwala wytłumaczyć wyniki eksperymentalne.

5.4. Struktury laserowe $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na podłożu ZnO-c wykonane w IF PAN.

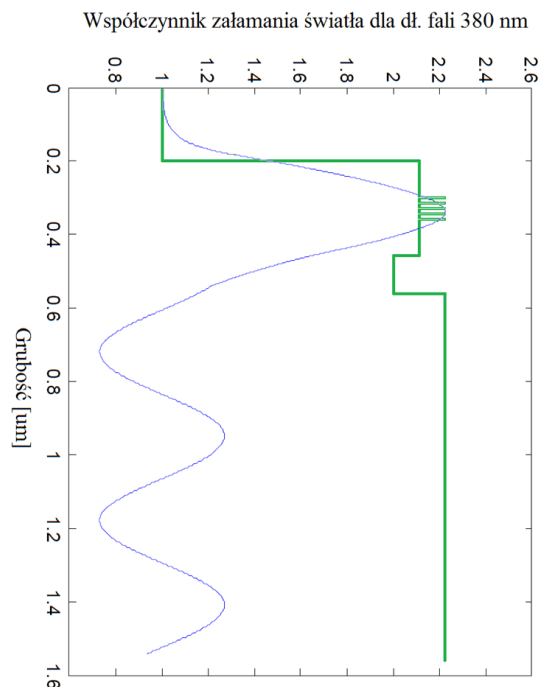
Wytworzenie struktury laserowej $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na objętościowym podłożu ZnO było kolejnym krokiem zrealizowanym w tej rozprawie doktorskiej. W znanej nam literaturze o strukturach laserowych bazujących na ZnO nie ma informacji o uzyskaniu akcji laserowej w homoepitaksjalnych strukturach laserowych $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na objętościowym ZnO .

Wzrost struktur laserowych prowadzony był na objętościowych kryształach podłożowych ZnO-c od firmy CrysTal. Podłoża od tego dostawcy miały wymiary $10 \times 10 \times 0.5$ mm i były gotowe do wzrostu, dlatego procedura ładowania pomijała czyszczenie chemiczne. Podłoża ZnO-c po załadowaniu do reaktora przechodziły proces rozgrzewania do 150°C w komorze wstępnej a następnie wygrzewania właściwego przez 60 min w temperaturze 700°C . Przed rozpoczęciem wzrostu podłoża rozgrzewano do 700°C i tlenowano przez 30 minut. Temperatura wzrostu wynosiła 460°C .

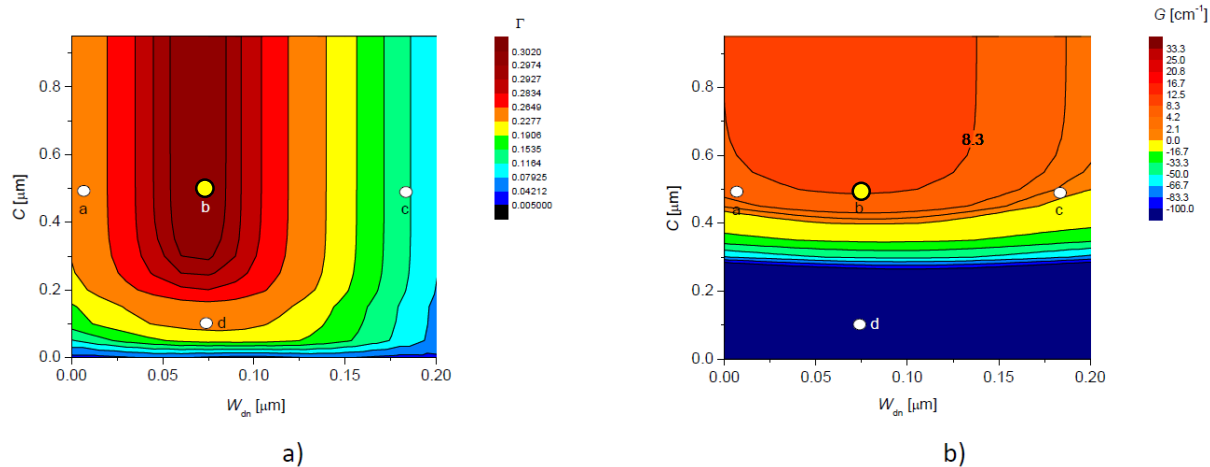
Współczynnik załamania podłoża (ZnO) jest znacznie większy w porównaniu z podłożem szafirowym. Taka konfiguracja przyczynia się do silnego wycieku modu optycznego do podłoża. Aby temu zapobiec należy skupić się na doborze odpowiednio grubej warstwy okładkowej. Podczas projektowania struktury laserowej posłużono się wynikami obliczeń teoretycznych wykonanych przez profesora Tomasza Czyszanowskiego w celu dobrania odpowiednich grubości warstw falowodowych $\mathbf{W}_{\text{up}}$, $\mathbf{W}_{\text{dn}}$ oraz warstwy okładkowej $\mathbf{C}$ tak, aby zablokować wyciek modu optycznego do podłoża i jednocześnie uzyskać wysokie wartości współczynnika wypełnienia $\mathbf{\Gamma}$ oraz wzmocnienia modowego $\mathbf{G}$. Proponowana struktura laserowa posiada jedynie dolną warstwę okładkową $\mathbf{C}$, ponieważ silne wciskanie modu optycznego od strony powietrza jest na tyle duże, że górna warstwa okładkowa nie jest potrzebna. Schemat struktury wraz z oznaczeniami został przedstawiony na rysunku R.V.11. Rysunek R.V.12 pokazuje zależność $\mathbf{\Gamma}$ i $\mathbf{G}$ od grubości dolnej warstwy okładkowej $\mathbf{C}$ i dolnej warstwy falowodowej $\mathbf{W}_{\text{dn}}$. Górna warstwa falowodowa $\mathbf{W}_{\text{up}}$ posiada grubość: $\mathbf{W}_{\text{up}} = 200 - \mathbf{W}_{\text{dn}}$. Największe znaczenie dla zachowania dużych wartości $\mathbf{\Gamma}$ i $\mathbf{G}$ posiada grubość warstwy okładkowej $\mathbf{C}$, ponieważ zbyt cienka warstwa okładkowa $\mathbf{C}$ prowadzi do silnego wycieku pola optycznego do podłoża. Optymalny stosunek $\mathbf{W}_{\text{dn}}/\mathbf{W}_{\text{up}} = 0.6$ pozwala uzyskać duże wartości $\mathbf{\Gamma}$ i $\mathbf{G}$ oraz minimalne $\mathbf{C}$. Rozkład modu optycznego w sugerowanej strukturze pokazany jest na rysunku R.V.13.

$$W_{up} + W_{dn} = 200 \text{ nm}$$

	Powietrze	[1.00]
W_{up}	Falowod górny	[2.11]
	Studnie ZnO	[2.22]
W_{dn}	Falowod dolny	[2.11]
C	Dolna warstw okładkowa	[2.00]
	Podłoże ZnO-c	[1.00]



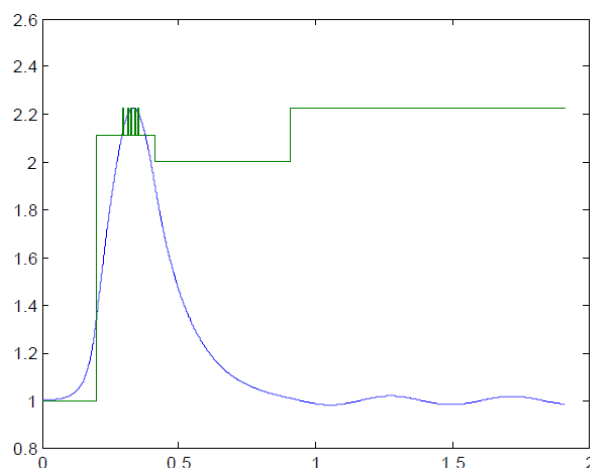
Rysunek R.V.11 Schemat modelowanej przez profesora Tomasza Czystanowskiego struktury laserowej wraz z oznaczeniami.



Rysunek R.V.12 a) Mapa, współczynnika wypełnienia modowego w funkcji szerokości warstwy okładkowej C i dolnej warstwy falowodowej W_{dn} .

b) Mapa, wzmocnienia modowego w funkcji szerokości warstwy okładkowej C i dolnej warstwy falowodowej W_{dn} .

Przy założeniu, że: $W_{up} = 200 - W_{dn}$. Żółta kropka odpowiada optymalnej strukturze.

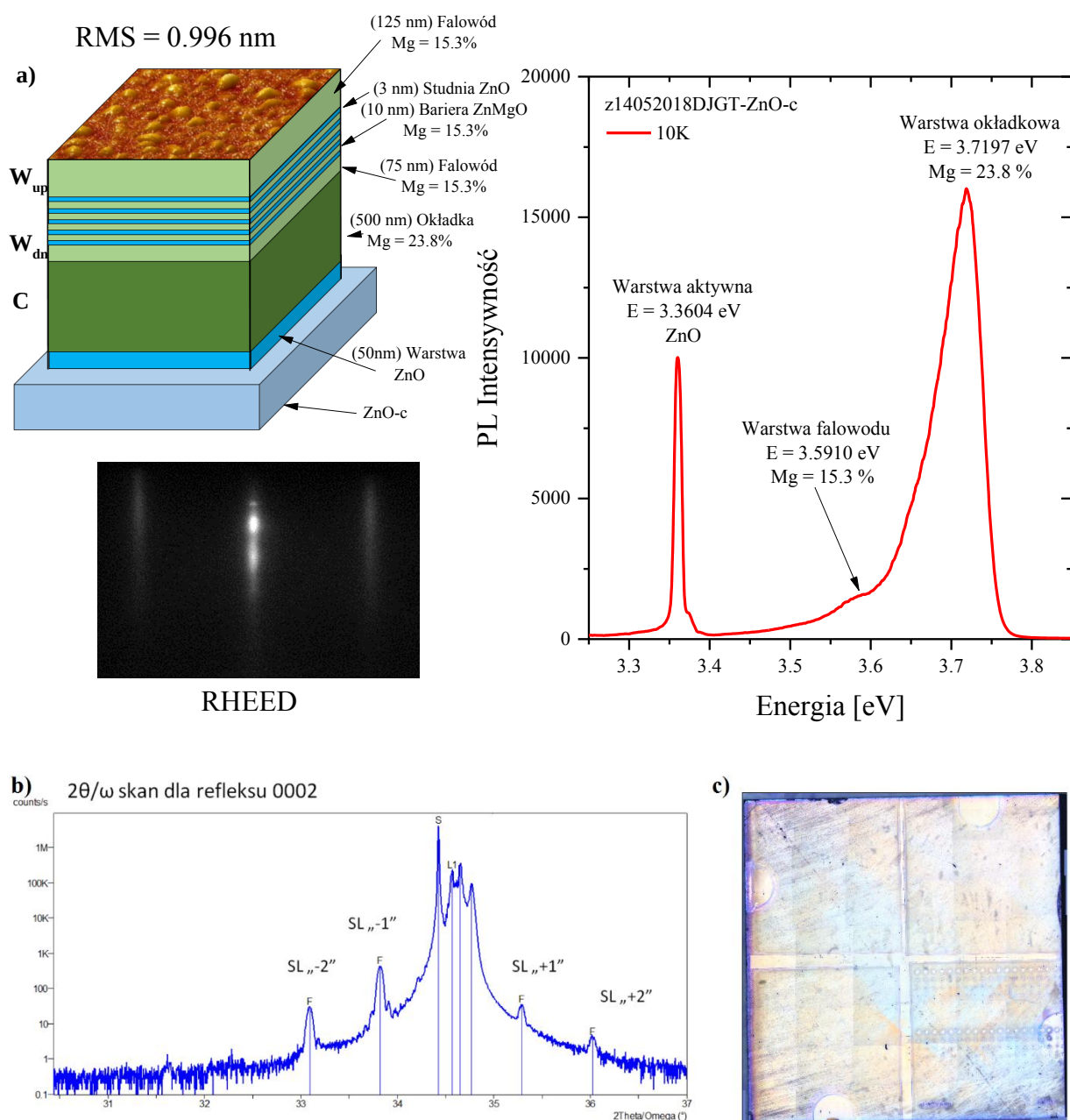


Rysunek R.V.13 Rozkład modu podstawowego w kierunku pionowym (niebieska krzywa) oraz rozkład współczynnika załamania (zielona krzywa, której odpowiadają wartości na pionowej osi wykresów) dla $W_{up} = 125 \text{ nm}$, $W_{dn} = 75 \text{ nm}$, $C = 500 \text{ nm}$.

Zastosowanie podłoża ZnO znacząco zmniejsza niedopasowanie sieciowe pomiędzy strukturą laserową $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ a krysztalem podłożowym, co w konsekwencji generuje znacznie mniej defektów strukturalnych w przeciwieństwie do podłoży innego typu.

Struktura laserowa była osadzana na tlenowej powierzchni podłoża ZnO-c w 460°C . Zmiana składu Mg realizowana była poprzez zmianę strumienia Mg z wartości: $1.6 \cdot 10^{-8}$ Tora dla warstwy okładkowej C do $1.37 \cdot 10^{-8}$ Tora dla obszaru falowodu W_{up} , W_{dn} . Przepływ tlenu ustawiono na 1.6 sccm przy mocy 350 W, strumień cynku wynosił: $6.8 \cdot 10^{-7}$ Tora.

Schemat struktury laserowej wraz z pomiarami: PL, AFM, RHEED, X-ray oraz zdjęciem optycznym po trawieniu, przedstawia poniższy rysunek R.V.14. Struktura laserowa z14052018DJGT posiada dolną warstwę okładki $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ o grubości 500 nm i składzie $\text{Mg} = 23.8\%$ wyznaczonym z pomiarów PL przy użyciu równania z pracy: B. Laumer et al.^[21] oraz obszar falowodu o składzie $\text{Mg} = 15.3\%$. Pomiary AFM wykazały niską chropowatość powierzchni wynoszącą 0.996 nm, które wraz z obrazem RHEED i skanem $2\theta/\omega$ dla refleksu 0002 potwierdzają wysoką jakość struktury. Na rysunku R.V.14b zamieszczono skan $2\theta/\omega$ dla refleksu 0002, gdzie wyraźnie widać pik oznaczony, jako S pochodzący od podłoża ZnO-c, pik L1 pochodzi z obszaru aktywnego (studnia + bariera) oraz kolejne dwa piki przypisane do falowodu i okładki $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ o różnych składach Mg. Piki oznaczone, jako F są kolejnymi refleksami od pików L1 i na ich podstawie można określić grubość obszaru aktywnego (studnia + bariera), który szacowany jest na 12.8 nm $\pm$ 0.2 nm.

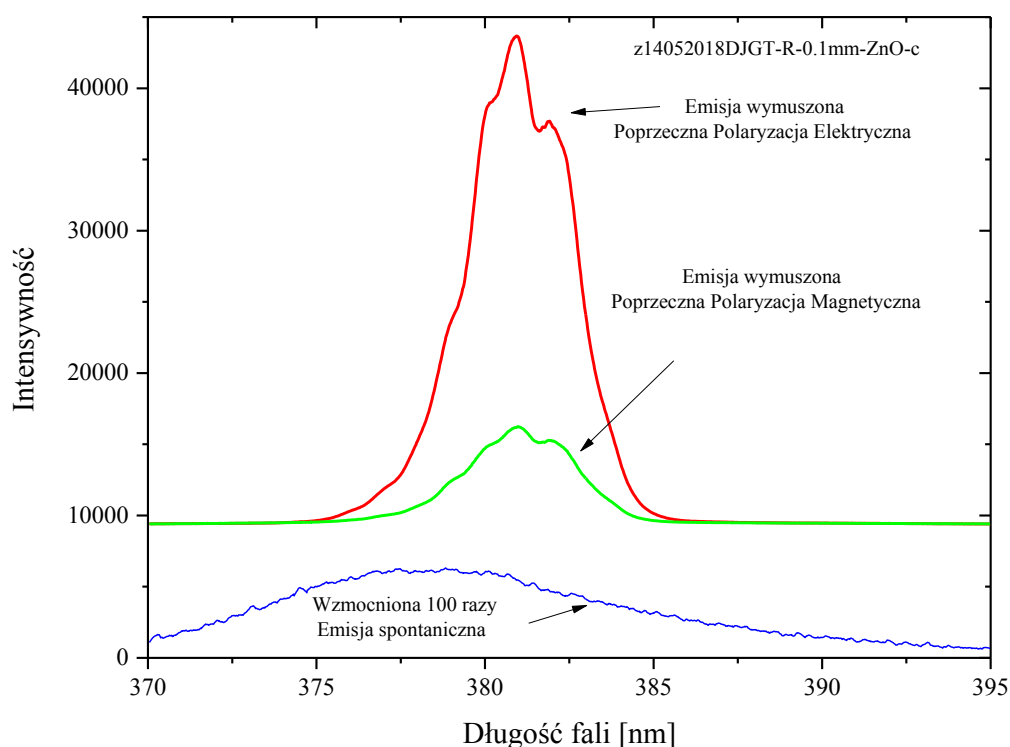


Rysunek R.V.14 a) Schemat struktury laserowej z wartością chropowatości powierzchni i obrazem RHEED po procesie oraz widmo PL zebrane w 10°K. b) Skan $2\theta/\omega$ dla refleksu 0002 z homoepitaksjalnej struktury laserowej $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na objętościowym podłożu ZnO-c. c) Optyczne zdjęcie struktury laserowej po wytrawieniu plazmowym rezonatorów $R_1 = 0.1 \text{ mm}$, $R_2 = 0.2 \text{ mm}$, $R_3 = 0.3 \text{ mm}$, $R_4 = 0.4 \text{ mm}$.

Po wykonaniu podstawowej charakterystyki struktury laserowej, została ona poddana procesowi wytrawiania plazmowego rezonatorów o szerokościach: $R_1 = 0.1 \text{ mm}$, $R_2 = 0.2 \text{ mm}$, $R_3 = 0.3 \text{ mm}$, $R_4 = 0.4 \text{ mm}$. Na potrzeby innej tematyki badawczej w prawym dolnym rogu wytrawiono też dyski o różnej średnicy, ale to nie będzie przedmiotem tej rozprawy.

Przygotowaną strukturę laserową z czterema rezonatorami zamontowano do układu pobudzania optycznego struktur laserowych i wykonano pomiary ujawniające akcję laserową dla każdego z rezonatorów. Widmo emisji dla rezonatora 0.1 mm przy pobudzaniu z gęstością mocy

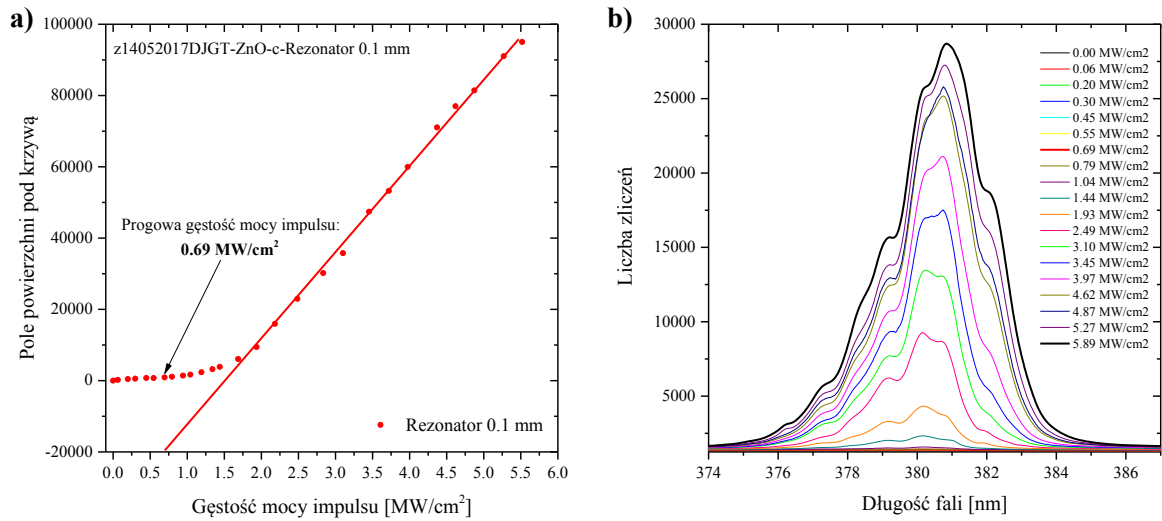
impulsu pompującego równą 5.81 MW/cm^2 dla poprzecznej polaryzacji elektrycznej i magnetycznej oraz widmo emisji spontanicznej poniżej progu uzyskania akcji laserowej bez polaryzatora przedstawia rysunek R.V.15.



Rysunek R.V.15 Emisja wymuszona ze struktury laserowej ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO dla poprzecznej polaryzacji elektrycznej i magnetycznej przy pobudzeniu powyżej progu uzyskania akcji laserowej oraz emisja spontaniczna bez polaryzatora dla pobudzenia poniżej progu.

Pomiary z gęstością mocy impulsu pompującego, pokazują wyraźne progi uzyskania akcji laserowej dla każdego z rezonatorów, rysunki: R.V.(16-19)ab. Widoczne mody laserowe charakterystyczne dla półprzewodnikowych struktur laserowych oraz silna zależność widma emisji wymuszonej od ustawienia kąta polaryzatora optycznego, potwierdzają uzyskanie akcji laserowej.

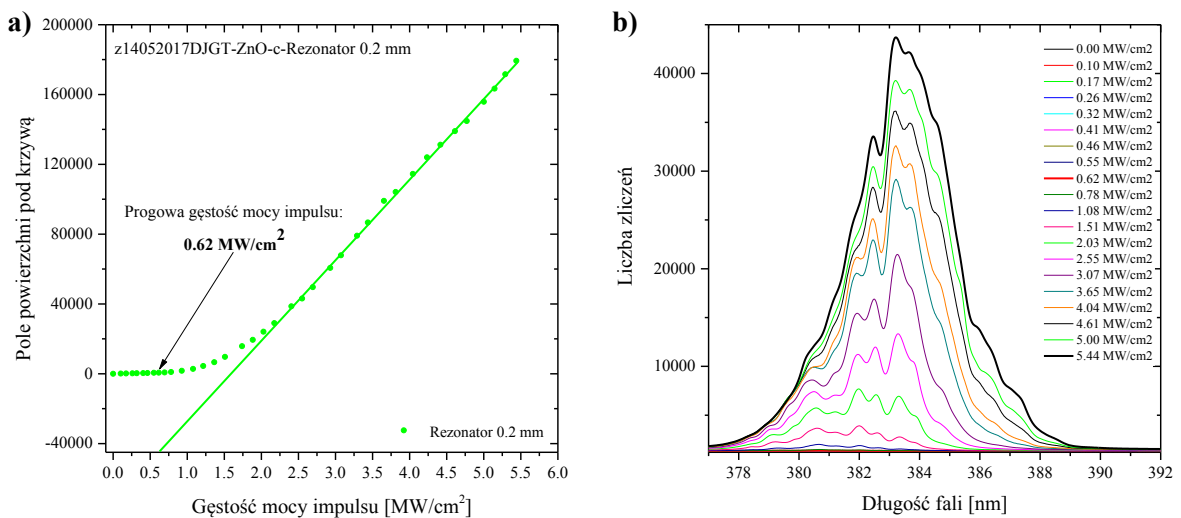
Rezonator 0.1 mm



Rysunek R.V.16 a) Zależność pola powierzchni pod krzywą z rysunku b, jako funkcja gęstości mocy impulsu pompującego.

b) Wybrane widma emisji ze struktury laserowej o rezonatorze 0.1 mm zebrane w temperaturze pokojowej dla różnych gęstości mocy impulsu pompującego.

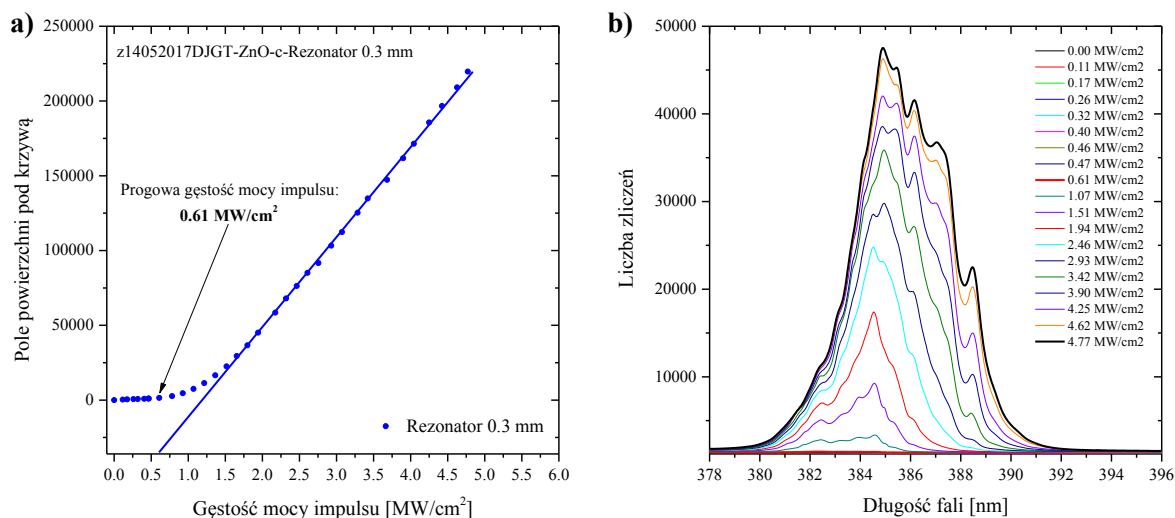
Rezonator 0.2 mm



Rysunek R.V.17 a) Zależność pola powierzchni pod krzywą z rysunku b, jako funkcja gęstości mocy impulsu pompującego.

b) Wybrane widma emisji ze struktury laserowej o rezonatorze 0.2 mm zebrane w temperaturze pokojowej dla różnych gęstości mocy impulsu pompującego.

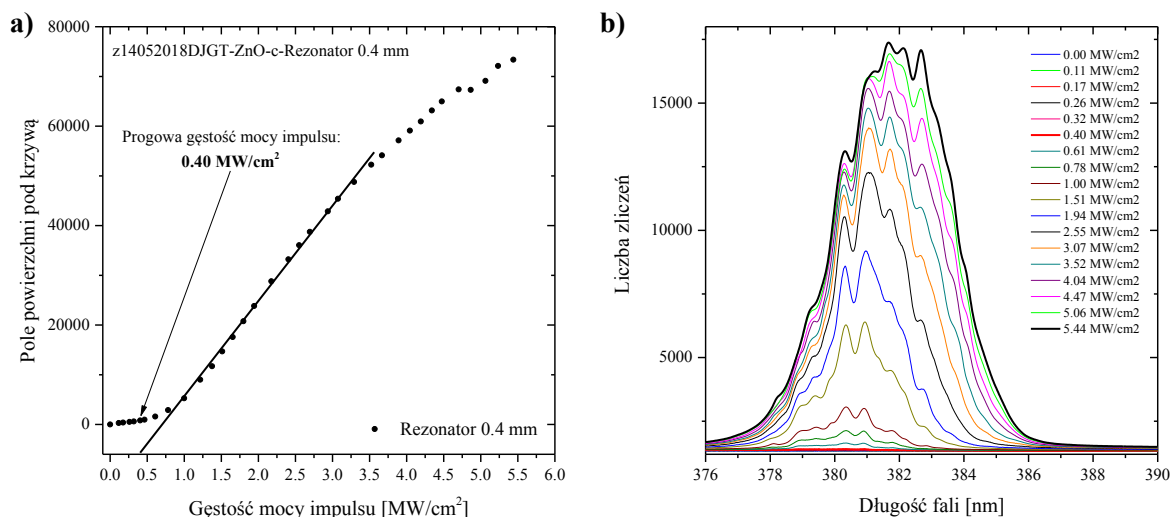
Rezonator 0.3 mm



Rysunek R.V.18 a) Zależność pola powierzchni pod krzywą z rysunku b, jako funkcja gęstości mocy impulsu pompującego.

b) Wybrane widma emisji ze struktury laserowej o rezonatorze 0.3 mm zebrane w temperaturze pokojowej dla różnych gęstości mocy impulsu pompującego.

Rezonator 0.4 mm



Rysunek R.V.19 a) Zależność pola powierzchni pod krzywą z rysunku b, jako funkcja gęstości mocy impulsu pompującego.

b) Wybrane widma emisji ze struktury laserowej o rezonatorze 0.4 mm zebrane w temperaturze pokojowej dla różnych gęstości mocy impulsu pompującego.

Wraz ze wzrostem długości rezonatora (L) progowa gęstość mocy impulsu pompującego obniża się. W pracy: K. Komodo et al.^[24], autorzy wyprowadzają równanie na progową gęstość mocy impulsu pompującego, zależne między innymi od długości rezonatora (L) w następującej postaci:

$$P_{th} = \frac{d}{k\eta_{spon}\Gamma\beta} \left[(\Gamma\beta J_0 + \alpha_i) + \frac{1}{L} \ln\left(\frac{1}{R}\right) \right] \quad (W.V.30)$$

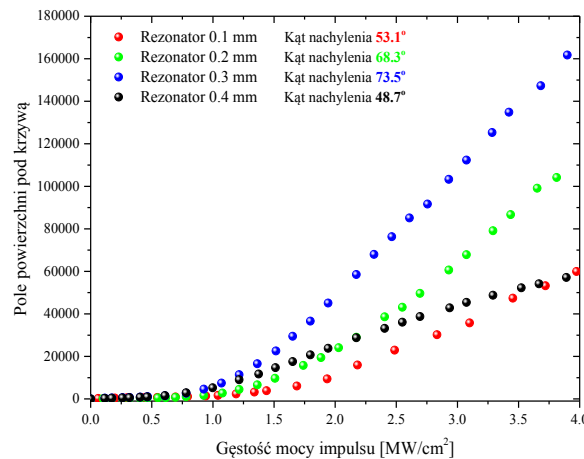
Gdzie: P_{th} jest progową gęstością mocy impulsu pompującego. d jest wysokością rezonatora.

Γ jest współczynnikiem wypełnienia dla pola optycznego w strukturze laserowej.

η_{spon} jest wewnętrzną kwantową efektywnością dla emisji spontanicznej. α_i jest współczynnikiem strat wewnętrznych rezonatora. R jest odbijalnością zwierciadeł rezonatora. k jest współczynnikiem pozwalającym transformować gęstość mocy impulsu pompującego na efektywną gęstość prądu wstrzykiwania J . βJ_0 jest wartością kąta nachylenia prostej z zależności P_{th} od L^{-1} .

J_0 jest postulowaną wartością progowej gęstości prądu wstrzykiwania. Powyższe równanie posiada długość rezonatora (L) w mianowniku, co wraz ze wzrostem tego parametru obniża wartość całego wyrażenia.

Podwojona długość rezonatora $2L$ powinna być równa nieparzystej wielokrotności połowy długości fali emitowanej przez strukturę laserową, ponieważ wówczas następuje najlepsze wzmocnienie modów laserowych. Dla prezentowanych długości rezonatorów wartość: 0.3 mm jest najbardziej zbliżona do pełnej nieparzystej wielokrotności połowy długości fali emitowanej przez strukturę laserową, co znajduje odzwierciedlenie w największej wartości kąta nachylenia prostej do osi x wykresu z poniższego rysunku R.V.20.



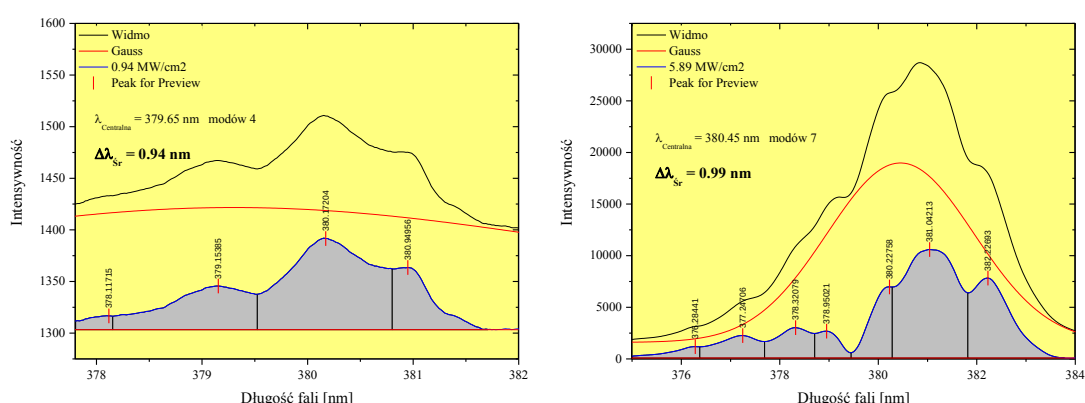
Rysunek R.V.20 Zależność pola powierzchni pod widmami emisji ze struktur laserowych dla czterech rezonatorów wraz z wartościami kąta nachylenia do osi x (Gęstość mocy impulsu).

5.4.1. Średnie rozseparowanie modowe w strukturze laserowej

ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO na podłożu ZnO-c.

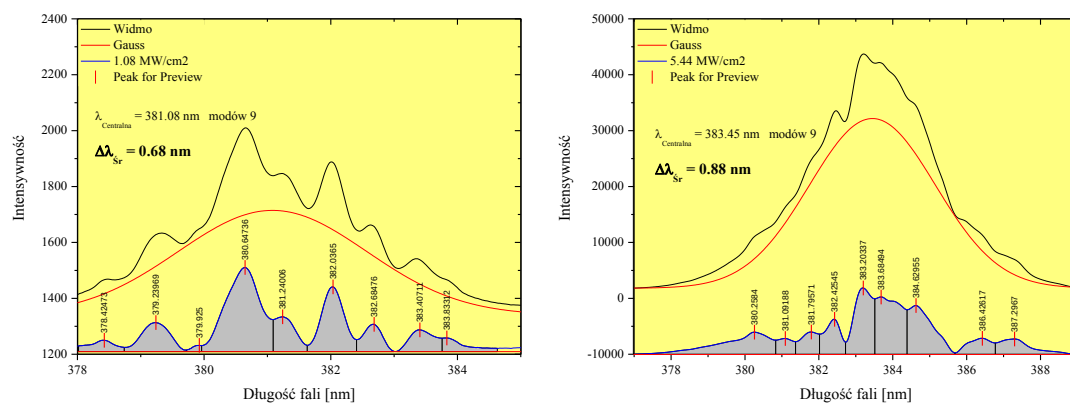
Dla każdego z rezonatorów średnie rozseparowanie modów laserowych zostało wyznaczone dla wybranych 9 gęstości mocy impulsu pompującego. Analogicznie jak w przypadku struktury laserowej na podłożu szafirowym, dla każdego widma emisji wykonano dopasowanie rozkładem Gaussa takim, że jego wartość nie przekracza wartości widma emisyjnego struktury laserowej. Położenie maksimum z rozkładu Gaussa przyjmowane jest za długość fali centralnej emitowanej ze struktury laserowej w konkretnych warunkach pobudzenia. W celu uwydatnienia modów laserowych od widm emisyjnych odjęto dopasowane rozkłady Gaussa. Widmo z odjętym rozkładem Gaussa zostało przepuszczone przez algorytm wykorzystujący pierwszą pochodną do szukania lokalnych maksimów i na tej podstawie oszacowano średnie rozseparowanie modów laserowych. Poniżej zostały zamieszczone po dwa wykresy dla każdego z rezonatorów, gdzie wyrysowano widma emisji z odjętym rozkładem Gaussa i naniesioną liczbą modów laserowych znalezionych przez algorytm oraz wartością średniego rozseparowania modowego.

Rezonator 0.1 mm



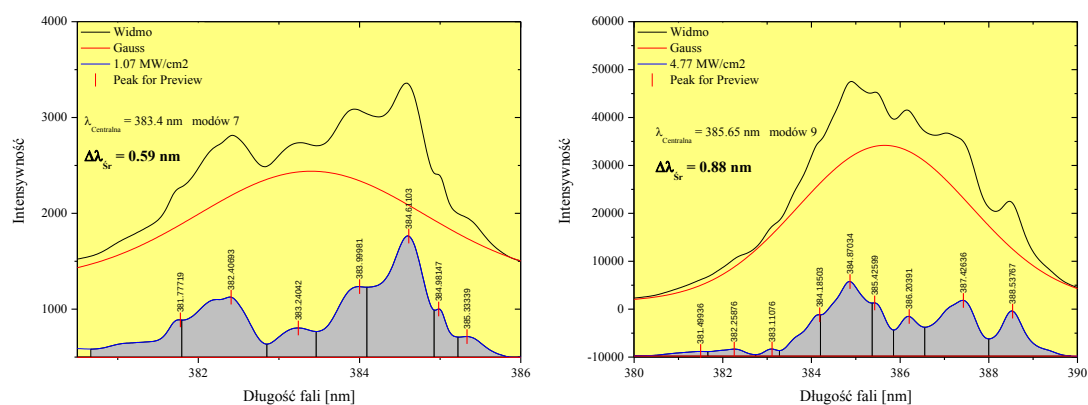
Rysunek R.V.21 Przedstawione mody laserowe dla wybranych gęstości mocy impulsu pompującego wraz z centralnymi długościami emitowanych fal oraz wartościami średniego rozseparowania modowego dla rezonatora 0.1 mm.

Rezonator 0.2 mm



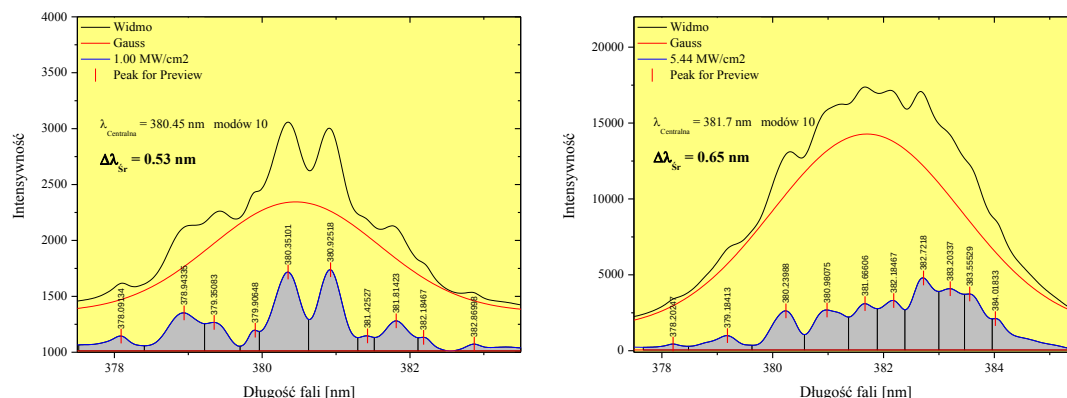
Rysunek R.V.22 Przedstawione mody laserowe dla wybranych gęstości mocy impulsu pompującego wraz z centralnymi długościami emitowanych fal oraz wartościami średniego rozseparowania modowego dla rezonatora 0.2 mm.

Rezonator 0.3 mm



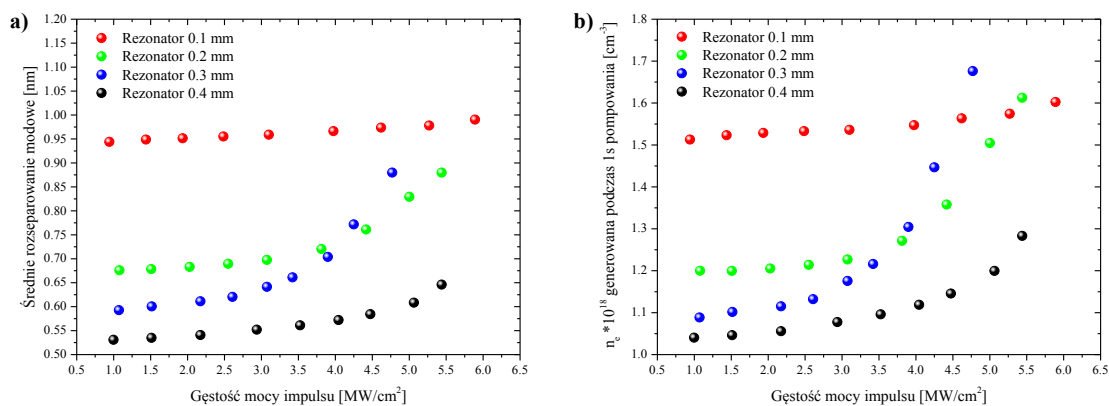
Rysunek R.V.23 Przedstawione mody laserowe dla wybranych gęstości mocy impulsu pompującego wraz z centralnymi długościami emitowanych fal oraz wartościami średniego rozseparowania modowego dla rezonatora 0.3 mm.

Rezonator 0.4 mm

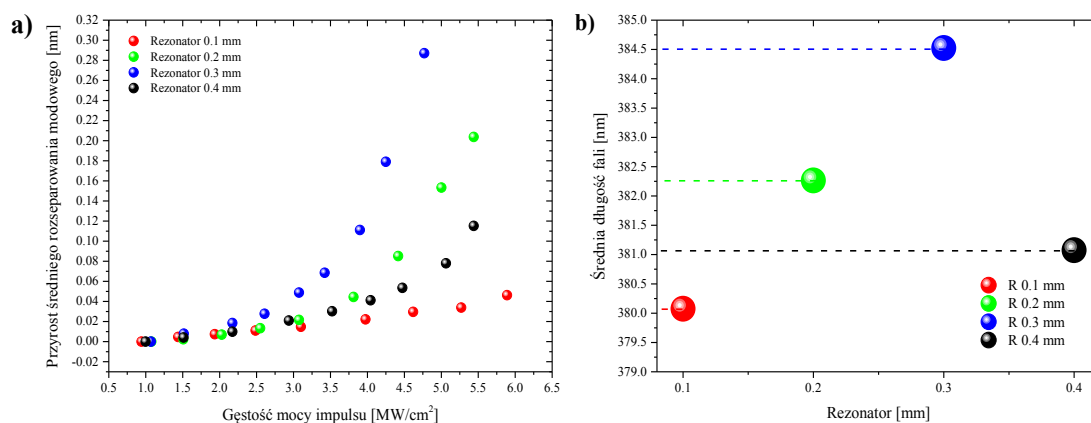


Rysunek R.V.24 Przedstawione mody laserowe dla wybranych gęstości mocy impulsu pompującego wraz z centralnymi długościami emitowanych fal oraz wartościami średniego rozseparowania modowego dla rezonatora 0.4 mm.

Średnie rozseparowanie modowe dla każdego z rezonatorów jest kilka razy większe niż to wynikające z teoretycznych **modeli A i B** omawianych w przypadku struktury laserowej na szafirze. Analogicznie zastosowanie **modelu C** przedstawionego w pracy: H.X. Jiang i J.Y. Lin^[23], pozwala dopasować wartość średniego rozseparowania modowego po przez gęstość nośników generowaną na skutek optycznego pompowania struktury laserowej. Wartość gęstości nośników potrzebna do dopasowania teoretycznego średniego rozseparowania modowego do wartości uzyskanej z eksperymentu, mieści się w zakresie od 1.0 do $1.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Należy zauważyć, że oszacowana liczba fotonów pompujących jest rzędu 10^{19} , co sprawia, że potrzebne wartości n_e są realne do osiągnięcia. Zamieszczona tabela T.V.2 jest zestawieniem wartości średniego rozseparowania modowego uzyskanego zarówno z eksperymentu jak i obliczeń teoretycznych dla każdego z rezonatorów. Analizując zebrane w tabeli T.V.2 wartości można stwierdzić, że największe średnie rozseparowanie modowe uzyskujemy dla rezonatora 0.1 mm a jego wartość maleje ze wzrostem długości rezonatora L . Zwiększenie gęstości mocy impulsu pompującego powoduje, wzrost generowanej gęstości nośników n_e , co w konsekwencji zwiększa wartość średniego rozseparowania modowego. Graficzne przedstawienie tych zależności znajdują się poniżej na rysunku R.V.25ab.



Rysunek R.V.25 a) Średnie rozseparowanie modowe w funkcji gęstości mocy impulsu pompującego. b) Oszacowana gęstość wygenerowanych nośników n_e podczas pompowania optycznego.



Rysunek R.V.26 a) Przyrost średniego rozseparowania modowego w funkcji gęstości mocy impulsu pompującego. b) Średnia długość fali emitowanej ze struktury laserowej dla każdego z rezonatorów.

W zależności od długości rezonatora zmienia się efektywność przyrostu średniego rozseparowania modowego, co wyraźnie widać na rysunku R.V.26. Obserwowana zależność związana jest ze średnią długością fali emitowaną z danego rezonatora, co pokazuje wykres b.

Powierzchniowa gęstość mocy impulsu pompującego. Wyznaczona z eksperymentu.	Średnie rozseparowanie modowe. Wyznaczone z eksperymentu.	Średnie rozseparowanie modowe. Wyznaczone z modelu A.	Średnie rozseparowanie modowe. Wyznaczone z modelu B.	Średnie rozseparowanie modowe. Wyznaczone z modelu C.	Dopasowana do eksperymentu gęstość wygenerowanych elektronów. Model C.	Współczynnik zakamania światła.	Centralna linia emisji. Wyznaczona z eksperymentu.	Oszacowana liczba fotonów.
P_{exc}	$\Delta\lambda_{Eksp.}$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda(\lambda)$	$\Delta\lambda(\lambda, n_e)$	n_e	$n = n(x, \lambda)$	$\lambda_{Centralna}$	$I_{fotonów}$
[MW/cm ²]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[cm ⁻³]		[nm]	[cm ⁻² s ⁻¹]
Rezonator 0.1 mm	Rezonator 0.1 mm	Rezonator 0.1 mm	Rezonator 0.1 mm	Rezonator 0.1 mm	Rezonator 0.1 mm	Rezonator 0.1 mm	Rezonator 0.1 mm	
5,89	0,99	0,349	0,282	0,99	1,60E+18	2,071	380,5	5,26E+19
5,27	0,98	0,349	0,282	0,98	1,57E+18	2,071	380,5	4,71E+19
4,62	0,97	0,349	0,282	0,97	1,56E+18	2,071	380,5	4,13E+19
3,97	0,97	0,349	0,282	0,97	1,55E+18	2,071	380,5	3,55E+19
3,10	0,96	0,348	0,281	0,96	1,54E+18	2,071	380,2	2,77E+19
2,49	0,96	0,348	0,281	0,96	1,53E+18	2,072	380,0	2,22E+19
1,93	0,95	0,347	0,280	0,95	1,53E+18	2,072	379,8	1,73E+19
1,44	0,95	0,347	0,280	0,95	1,52E+18	2,072	379,7	1,29E+19
0,94	0,94	0,347	0,280	0,94	1,51E+18	2,072	379,7	8,42E+18
P_{exc}	$\Delta\lambda_{Eksp.}$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda(\lambda)$	$\Delta\lambda(\lambda, n_e)$	n_e	$n = n(x, \lambda)$	$\lambda_{Centralna}$	$I_{fotonów}$
[MW/cm ²]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[cm ⁻³]		[nm]	[cm ⁻² s ⁻¹]
Rezonator 0.2 mm	Rezonator 0.2 mm	Rezonator 0.2 mm	Rezonator 0.2 mm	Rezonator 0.2 mm	Rezonator 0.2 mm	Rezonator 0.2 mm	Rezonator 0.2 mm	
5,44	0,88	0,177	0,144	0,88	1,61E+18	2,067	383,5	4,86E+19
5,00	0,83	0,177	0,144	0,83	1,50E+18	2,067	383,3	4,47E+19
4,42	0,76	0,177	0,144	0,76	1,36E+18	2,068	383,1	3,95E+19
3,81	0,72	0,177	0,144	0,72	1,27E+18	2,068	382,9	3,41E+19
3,07	0,70	0,177	0,143	0,70	1,23E+18	2,068	382,5	2,75E+19
2,55	0,69	0,176	0,143	0,69	1,21E+18	2,069	382,2	2,28E+19
2,03	0,68	0,176	0,142	0,68	1,21E+18	2,069	381,8	1,81E+19
1,51	0,68	0,175	0,142	0,68	1,20E+18	2,07	381,5	1,35E+19
1,08	0,68	0,175	0,142	0,68	1,20E+18	2,07	381,1	9,63E+18
P_{exc}	$\Delta\lambda_{Eksp.}$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda(\lambda)$	$\Delta\lambda(\lambda, n_e)$	n_e	$n = n(x, \lambda)$	$\lambda_{Centralna}$	$I_{fotonów}$
[MW/cm ²]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[cm ⁻³]		[nm]	[cm ⁻² s ⁻¹]
Rezonator 0.3 mm	Rezonator 0.3 mm	Rezonator 0.3 mm	Rezonator 0.3 mm	Rezonator 0.3 mm	Rezonator 0.3 mm	Rezonator 0.3 mm	Rezonator 0.3 mm	
4,77	0,88	0,120	0,098	0,88	1,68E+18	2,065	385,7	4,26E+19
4,25	0,77	0,120	0,097	0,77	1,45E+18	2,065	385,5	3,80E+19
3,90	0,70	0,120	0,097	0,70	1,30E+18	2,065	385,3	3,48E+19
3,42	0,66	0,119	0,097	0,66	1,22E+18	2,065	385,0	3,06E+19
3,07	0,64	0,119	0,097	0,64	1,18E+18	2,066	384,9	2,75E+19
2,61	0,62	0,119	0,097	0,62	1,13E+18	2,066	384,7	2,33E+19
2,17	0,61	0,119	0,097	0,61	1,12E+18	2,066	384,5	1,94E+19
1,52	0,60	0,119	0,096	0,60	1,10E+18	2,067	383,7	1,35E+19
1,07	0,59	0,118	0,096	0,59	1,09E+18	2,067	383,4	9,57E+18
P_{exc}	$\Delta\lambda_{Eksp.}$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda(\lambda)$	$\Delta\lambda(\lambda, n_e)$	n_e	$n = n(x, \lambda)$	$\lambda_{Centralna}$	$I_{fotonów}$
[MW/cm ²]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[cm ⁻³]		[nm]	[cm ⁻² s ⁻¹]
Rezonator 0.4 mm	Rezonator 0.4 mm	Rezonator 0.4 mm	Rezonator 0.4 mm	Rezonator 0.4 mm	Rezonator 0.4 mm	Rezonator 0.4 mm	Rezonator 0.4 mm	
5,44	0,65	0,088	0,071	0,65	1,28E+18	2,069	381,7	4,86E+19
5,06	0,61	0,088	0,071	0,61	1,20E+18	2,07	381,7	4,52E+19
4,47	0,58	0,088	0,071	0,58	1,15E+18	2,07	381,7	4,00E+19
4,04	0,57	0,088	0,071	0,57	1,12E+18	2,07	381,6	3,61E+19
3,52	0,56	0,088	0,071	0,56	1,10E+18	2,07	381,5	3,15E+19
2,94	0,55	0,088	0,071	0,55	1,08E+18	2,07	381,3	2,62E+19
2,17	0,54	0,088	0,071	0,54	1,06E+18	2,07	381,0	1,94E+19
1,51	0,54	0,087	0,071	0,54	1,05E+18	2,071	380,8	1,35E+19
1,00	0,53	0,087	0,071	0,53	1,04E+18	2,071	380,5	8,92E+18

Tabela T.V.2 Wartości średniego rozseparowania modowego uzyskane z eksperymentu oraz obliczeń teoretycznych dla każdego z rezonatorów.

Podsumowując wytworzono pierwszą homoepitaksjalną strukturę laserową ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO na objętościowym ZnO. Uzyskano dowody na akcję laserową w postaci progowych gęstości mocy impulsu pompującego, silnej zależności widm emisyjnych od polaryzacji optycznej oraz dobrze widocznych modów laserowych. Średnie rozseparowanie modowe uzyskane eksperymentalnie zostało dokładnie przeanalizowane a jego wartości wyjaśnione na drodze teoretycznych rozważań zaczerpniętych z pracy: H.X. Jiang i J.Y. Lin.^[23]

5.5. Literatura do rozdziału 5

- 1 Xu C. X. at al., Appl. Phys. Lett., 86, 011118 (2005).
- 2 Johnson J. C. at al., J. Phys. Chem. B, 107, 8816 (2003).
- 3 Szarko J. M. at al., Chem. Phys. Lett., 404, 171-176 (2005).
- 4 Djurisić A. B. at al., J. Phys. Chem. B, 109, 19228 (2005).
- 5 Lau S. P. at al., Appl. Phys. Lett., 87, 013104 (2005).
- 6 Han X. at al., Appl. Phys. Lett., 86, 223106 (2005).
- 7 Choy Jin-Ho at al., Appl. Phys. Lett., 84, 287 (2004).
- 8 Kwok W. M. at al., Appl. Phys. Lett., 87, 093108 (2005).
- 9 Cao H. at al., Appl. Phys. Lett., 73, 3656 (1998).
- 10 Cao H. at al., Phys. Rev. Lett., 82, 2278 (1999).
- 11 Lau S. P. at al., Small 2005, 1, 956-959 (2005).
- 12 Yu S. F. at al., Appl. Phys. Lett., 84, 3241 (2004).
- 13 Liu X. at al., Chem. Mater., 16, 5414 (2004).
- 14 Hsu-Cheng Hsu at al., J. Appl. Phys., 97, 064315 (2005).
- 15 Zu P. at al., Solid state Communications 103, 459-463 (1997).
- 16 Huang M. H. at al., Science, 292, 1897 (2001).
- 17 Choy Jin-Ho at al., Adv. Mater., 15, 1911 (2003).
- 18 Ohtomo A. at al., Appl. Phys. Lett., 77, 2204 (2000).
- 19 Sadofev S. at al., Appl. Phys. Lett., 91, 231103 (2007).
- 20 Kalusniak S. at al., Appl. Phys. Lett., 98, 011101 (2011).
- 21 Laumer B. at al., J. Appl. Phys., 113, 233512 (2013).
- 22 Teng C. W. at al., Appl. Phys. Lett., 76, 979 (2000).
- 23 Jiang H. X. and Lin J. Y., Appl. Phys. Lett., 74, 1066 (1999).
- 24 Komodo K. at al., J. Appl. Phys., 76, 2621 (1994).
- 25 Perlin P. at al., Appl. Phys. Lett., 95, 261108 (2009).

Podsumowanie

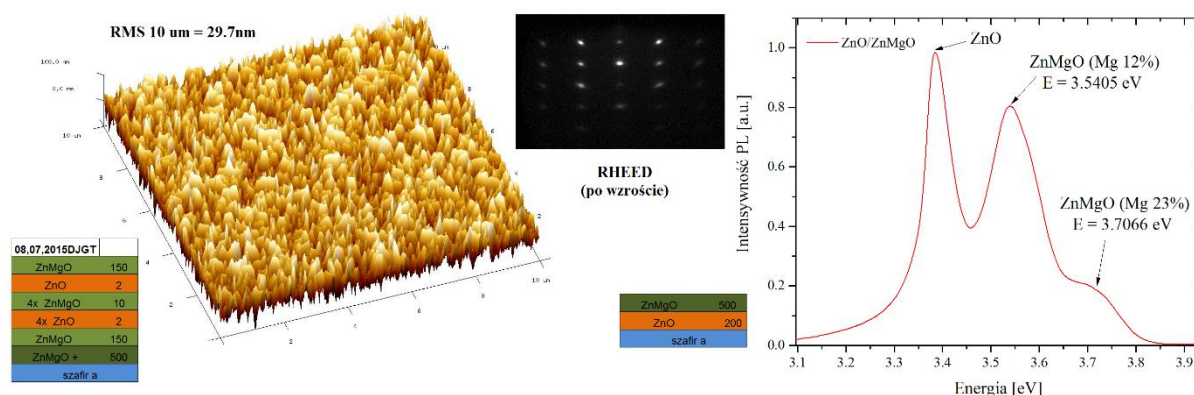
W niniejszej rozprawie doktorskiej celem głównym było wytworzenie pompowanych optycznie struktur laserowych na bazie $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na podłożach Al_2O_3 -a i ZnO -c oraz przedstawienie dowodów uzyskania akcji laserowej i wyjaśnienie anormalnego zachowania średniego rozseparowania modowego. Zrealizowanie głównego założenia pracy nie było trywialne zwłaszcza w przypadku struktur laserowych na podłożach ZnO -c, ponieważ przewidywany jest tu silny wyciek pola optycznego do podłoża ZnO . Obliczenia teoretyczne wykonane przez profesora Tomasza Czyszanowskiego pozwoliły zaprojektować strukturę laserową w taki sposób, aby znacząco zmniejszyć utratę pola optycznego przy jednoczesnym zachowaniu wysokich wartości współczynnika wypełnienia Γ oraz współczynnika wzmocnienia modowego G . Ogromne nakłady pracy oraz czasu włożone w opracowanie optymalnych warunków wzrostu warstw ZnO i $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ pozwoliły na wytworzenie struktur laserowych zarówno na podłożu Al_2O_3 -a jak i na do tej pory nieraportowanym podłożu ZnO -c. Duży nacisk został położony na zbadanie wpływu wybranych parametrów wzrostu na skład Mg w trójskładnikowych warstwach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, które stanowiły warstwę okładkową i falowód w strukturach laserowych. Wyznaczono warunki stechiometrycznego wzrostu warstw ZnO i $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Zbadano wpływ temperatury podłoża podczas wzrostu na skład Mg w warstwie $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ i zaproponowano eksperymentalną metodę oszacowania ilości wbudowanych atomów poszczególnych metali. Wyznaczono optymalną prędkość rotacji podłożem dla używanych warunków wzrostu w celu uzyskania jak najlepszej jednorodności warstwy $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Wykazano, że zmiana składu Mg w warstwach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ realizowana przez zmianę stosunku strumieni Mg do Metalu podczas wzrostu jest bardziej dynamiczna w przypadku manipulacji strumieniem Mg niż w przypadku manipulacji strumieniem Zn. Przeanalizowano wpływ parametrów pracy plazmowej komórki tlenowej na skład Mg w warstwach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ i opracowano metodę szybkiej zmiany składu Mg w kolejnych warstwach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ za pomocą przepływu tlenu, która zostanie objęta ochroną patentową (**P.423624**). Na potrzeby tej rozprawy doktorskiej i innych tematów badawczych nie ujętych w tej pracy zostały zaprojektowane i wykonane specjalne uchwyty na podłoża epitaksjalne, które umożliwiały prowadzenie procesów wzrostu na kilku różnych podłożach jednocześnie. Wykorzystywany w tej rozprawie układ do pobudzania optycznego struktur laserowych został zaprojektowany i zbudowany dzięki wsparciu z grantu: **2014/13/B/St7/01773**. Dodatkową tematyką badawczą było pokazanie wpływu ciśnienia hydrostatycznego na oddziaływanie ekscyton – fonon w strukturach kwantowych $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. W trakcie realizacji doktoratu zdarzały się częste awarie a dodatkowo napotkano kilka ukrytych wad układu MBE, które zostały zidentyfikowane i usunięte, o czym wspomniano w dodatku. Dokładne przeanalizowanie pracy źródeł efuzyjnych Zn i Mg oraz tlenowego źródła plazmowego, jak i wpływu temperatury podłoża czy jego rotacji podczas wzrostu

pozwoili na usunięcie ukrytych wad układu MBE, opracowanie optymalnych warunków wzrostu a w konsekwencji wytworzenia struktur laserowych zarówno na podłożach Al_2O_3 -a jak i ZnO -c. Wytworzona w tej rozprawie doktorskiej struktura laserowa jest pierwszą homoepitaksjalną strukturę laserową $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na objętościowym ZnO . Uzyskano dowody na akcję laserową w postaci progowych gęstości mocy impulsu pompującego, silnej zależności widm emisyjnych od polaryzacji optycznej oraz dobrze widocznych modów laserowych. Średnie rozseparowanie modowe uzyskane eksperymentalnie zostało dokładnie przeanalizowane a jego wartości wyjaśnione na drodze teoretycznych rozważań zaczerpniętych z pracy: H.X. Jiang i J.Y. Lin., Appl. Phys. Lett., 74, 1066 (1999).

Dodatek:

Pierwsze struktury laserowe - problemy techniczne.

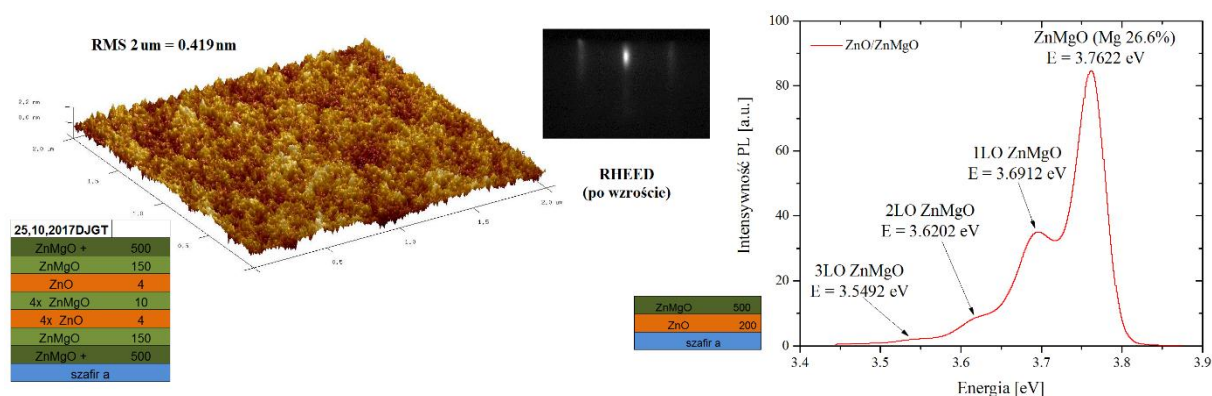
W ramach tego doktoratu zostało wykonane około 60 struktur laserowych $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ na podłożach szafirowych o orientacji a oraz podłożach ZnO o orientacji c . Sekwencje poszczególnych warstw oraz parametry wzrostu były modyfikowane ze względu na skład Mg, grubość studni kwantowych, grubość warstw okładkowych i falowodów. Niefortunnie część struktur laserowych nie wykazywała perspektyw do prowadzenia na nich dalszej preparatyki ze względu na złą jakość powierzchni oraz międzywierzchni spowodowaną awaryjnością układu PA-MBE. W tym miejscu zostaną wymienione problemy, z jakimi spotkałem się podczas pracy na układzie PA-MBE o istnieniu, których nie wiedzieliśmy. Struktury laserowe posiadają warstwę okładkową o stosunkowo wysokim składzie Mg, co wymagało często użycia strumienia Mg wyższego niż $2 \cdot 10^{-8}$ Tora i prowadzeniu wzrostu stosunkowo długo, około 250 min dla uzyskania 500 nm warstwy. Pierwsze struktury laserowe posiadające taką warstwę okładkową miały bardzo chropowatą powierzchnię, pomimo że proces wzrostu prowadzony był w optymalnych warunkach. Poniższy rysunek R.D.1 przedstawia schemat struktury laserowej, wizualizację powierzchni wraz z jej chropowatością oraz obrazem RHEED po procesie oraz widmo PL z warstw $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.



Rysunek R.D.1 Schemat struktury laserowej wraz z wizualizacją powierzchni i obrazem RHEED po wzroście oraz widmo PL z warstw $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (stare źródło Mg).

Bardzo duża chropowatość powierzchni około 30 nm stanowiła niewyjaśniony problem, ponieważ warunki optymalnego wzrostu i składu Mg były wcześniej wyznaczone. Struktury z pojedynczą studnią kwantową wykazywały gładką powierzchnię i stabilny skład Mg w barierach. Jedynym tropem, jaki pozostawał był czas prowadzenia procesu. Zarówno warstwy kalibracyjne jak i testowe struktury, mieściły się w zakresie grubości od 100 do 300 nm, natomiast w przypadku struktur laserowych sama warstwa okładkowa miała grubość 500 nm. Wykonana została około 500 nm warstwa $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ mająca na celu zbadanie wpływu czasu wzrostu na jej parametry.

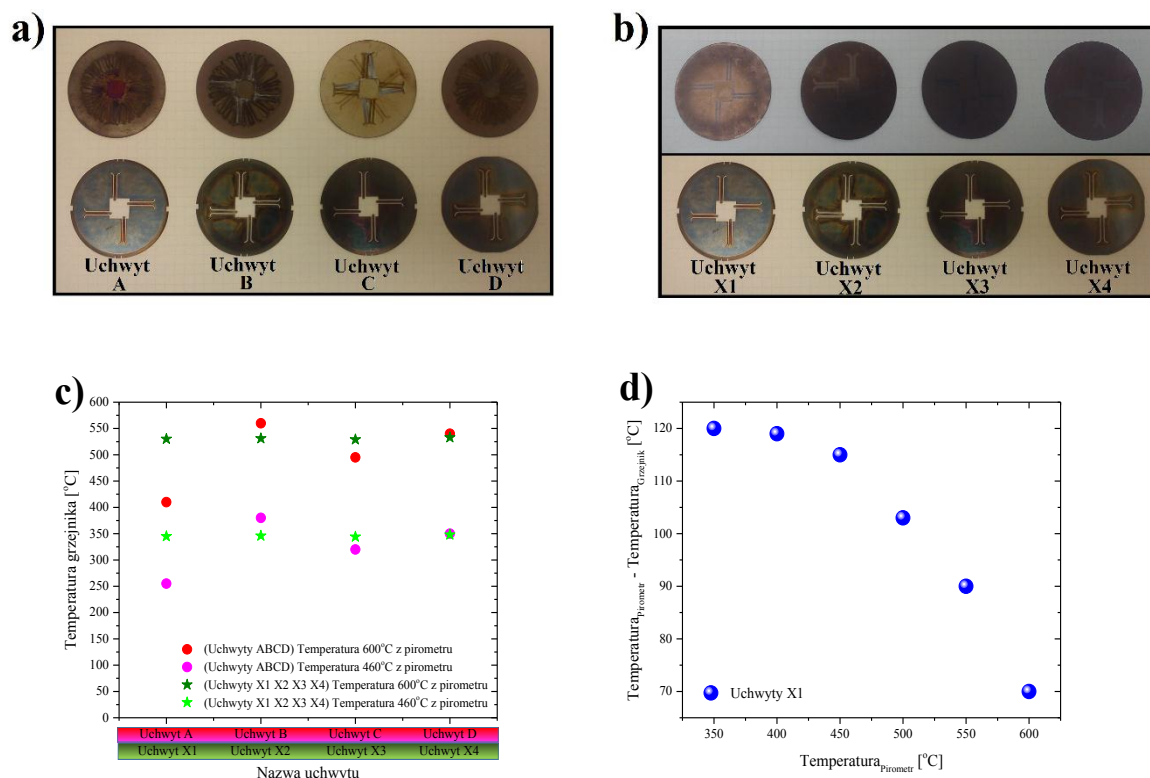
Pomiary PL widoczne na rysunku R.D.1 wykazały podwójny skład Mg. Zmiana składu Mg była spowodowana niestabilnością strumienia Mg, co zostało w dalszej kolejności potwierdzone i ujawniło ukryty defekt konstrukcyjny posiadanego źródła Mg. Źródło Mg od początku pracy nie utrzymywało wymaganego gradientu temperatury 150 °C problem był zgłaszany do producenta, ale ze względu na stabilną pracę komórki efuzyjnej był bagatelizowany i nie było podstaw do reklamacji. Dokładna analiza strumienia Mg przy otwartej przesłonie wykazała, że strumień Mg potrafi być stabilny nawet przez ponad 3 godziny pracy następnie gwałtownie rośnie i utrzymuje się na wyższym poziomie niż początkowo, co skutkowało dodatkowym wyższym składem Mg w warstwach powyżej 350 nm. Rezultat ten wyjaśnił nieudane procesy, ponieważ jeżeli podczas wzrostu warstwy okładkowej o dużym składzie Mg strumień Mg po 3 godzinach ulegał podwojeniu to w warstwie $Zn_{1-x}Mg_xO$ pojawiały się wytrącenia fazy kubicznej $Zn_{1-x}Mg_xO$ i morfologia powierzchni ulegała drastycznemu pogorszeniu. Po udokumentowaniu obserwacji i przedstawieniu dowodów na zebraniu ON 4.7 podjęto decyzję o zakupie nowego źródła Mg, które znacząco poprawiło, jakość kolejnych procesów. Przykładem tego jest struktura laserowa wykonana z nowym źródłem Mg oraz warstwy $ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO$ widoczne na rysunku R.D.2.



Rysunek R.D.2 Schemat struktury laserowej wraz z wizualizacją powierzchni i obrazem RHEED po wzroście oraz widmo PL z warstw $ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO$ (nowe źródło Mg).

Morfologia powierzchni struktury laserowej poprawiła się około 60 razy, co potwierdza też obraz RHEED po procesie. Warstwa $Zn_{1-x}Mg_xO$ o grubości około 500 nm posiada jeden skład Mg i widoczne są wyraźne powtórzenia fononowe. Zakup nowego źródła Mg był dużym krokiem do przodu, jednakże niewystarczającym, ponieważ procesy, a w tym struktury laserowe nie były w pełni powtarzalne nawet przy identycznie ustawionych parametrach wzrostu. W wyniku szeregu obserwacji stwierdzono, że powtarzalność procesów była uzależniona między innymi od użycia tego samego uchwytu na podłożu. W trakcie wzrostów używane były 4 komplety uchwytów oznaczone na rysunku R.D.3a jako A B C D. Pomiary temperatury podłoża zamocowanego na wspomnianych uchwytach z użyciem pirometru wykazały duże rozbieżności w zależności od użytego uchwytu sięgające nawet $\Delta T = 150$ °C (rysunek R.D.3c). Komplety uchwytów A B C D

nie były od jednego dostawcy oraz częstotliwości, z jakimi każdy z nich był użytkowany nie były identyczne. Zakup czystego molibdenu i wycięcie nowych uchwytów znacząco poprawiło powtarzalność procesów. Nowe uchwyty oznaczone, jako X1 X2 X3 X4 widoczne na rysunku R.D.3b posiadały rozbieżności temperatury w zależności od użytego uchwytu na poziomie $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ (rysunek R.D.3c).



Rysunek R.D.3 a) Fotografia starych uchwytów ABCD. b) Fotografia nowych uchwytów X1 X2 X3 X4. c) Zależność temperatury grzejnika od użytego uchwytu dla 2 temperatur z pirometru 600 °C i 460 °C. d) Zależność różnicy temperatur pomiędzy piometrem a grzejnikiem w funkcji temperatury z pirometru.

Różnica pomiędzy temperaturą pirometru a temperaturą grzejnika maleje wraz ze wzrostem temperatury dla każdego z uchwytów. Przykładową zależność różnicy temperatur pomiędzy piometrem a grzejnikiem w funkcji temperatury z pirometru dla uchwytu X1 przedstawia rysunek R.D.3d. Uzyskanie dobrej, jakości warstw o dobrej powtarzalności otwierało drogę do tworzenia struktur laserowych, które miały być poddawane dalszej preparatyce mającej na celu wytworzenie rezonatora Fabry’ego-Perota. Po niedługim czasie normalnego użytkowania układu PA-MBE zauważono pogorszenie wszystkich prowadzonych procesów i podjęto próby zdiagnozowania przyczyny. Powodem problemów okazał się węgiel, który nieintencjonalnie wprowadzany był do komory wzrostowej z grzejnika nad układem pozycjonowania podłoża. Jedna z wsuwek trzymających obudowę spirali grzewczej obluźowała się i w momencie podnoszenia lub opuszczania grzejnika pomiędzy spiralą grzewczą a obudową występował łuk elektryczny, który rozpylał

materiał spirali grzewczej po komorze wzrostowej. Ponadto zdarzały się też błędy ludzkie jak i oczywiste awarie zatrzymujące prowadzenie prac oraz wymuszające przeprowadzenie procesów kalibracyjnych. W początkowym etapie tworzenia rezonatora Fabry’ego-Perota struktura laserowa była polerowana od strony podłoża a następnie zwierciadła tworzone przez łupnięcie pocienionej próbki. Jedna ze struktur laserowych na dwustronnie polerowanym ZnO-c została niefortunnie spolerowana od strony warstwy. Typowe awarie nie będą opisywane a jedynie zaznaczone na poniższej osi czasu doktoratu.

↓ 11.04.2017 - nowe źródło Mg ↓ 15.06.2017 - nowe uchwyty X1 X2 X3 X4 ↓ 27.02.2018 – łuk elektryczny

Data	Powód Otwarcia Układu PA-MBE.
12-12-2012	Standardowa wymiana wsadów Mg, Zn.
25-02-2013	Standardowa wymiana wsadów Mg, Zn.
15-03-2013	Spalony próżniomierz w komorze głównej.
04-04-2013	Naprawa widelca i wózka.
10-06-2013	Standardowa wymiana wsadów Mg, Zn.
12-08-2013	Brak strumienia Mg - zarożniety dekiel
30-10-2013	Spalone włókno RHEED.
13-12-2013	Strącony moliblok w komorze Buforowej.
10-02-2014	Standardowa wymiana wsadów Mg, Zn.
16-07-2014	Standardowa wymiana wsadów Mg, Zn. Nowa komórka Cd.
28-08-2014	Standardowa wymiana wsadów Mg, Zn. Spalony RHEED.
07-04-2015	Wymiana ekranu RHEED, cynk w dekle komórki Zn.
24-08-2015	Uszkodzenie Piecyka i wymiana na stary typ! Problemy z Cd.

Data	Powód Otwarcia Układu PA-MBE.
29-09-2015	Nowy piecyk grubszy od poprzedniego!
29-02-2016	Standardowa wymiana wsadów Mg, Zn. Problemy z Cd.
31-08-2016	Standardowa wymiana wsadów Mg, Zn. Problemy z Cd.
13-02-2017	Problemy z komórką Zn wymiana termopary.
11-04-2017	Problemy z komórką Zn wymiana termopary. Nowa komórka Mg! Zniszczenie piecyka!
10-05-2017	Nowy piecyk!
12-07-2017	Spalony Flux i zatkany dekiel Zn.
18-09-2017	Zatkany dekiel Zn. Wymiana szatera Zn.
20-11-2017	Standardowa wymiana wsadów Mg, Zn. Spalone włókno RHEED.
18-12-2017	Trawienie plazmowej komórki tlenowej!
27-02-2018	Skrzywiona łapka w komorze głównej! Naciek na zaworze! Łuk elektryczny na piecyku.
13-06-2018	Standardowa wymiana wsadów Mg, Zn.

Awaria o dużym wpływie na kolejne procesy

Awaria nie wpływająca na kolejne procesy

Standardowe otwarcie układu

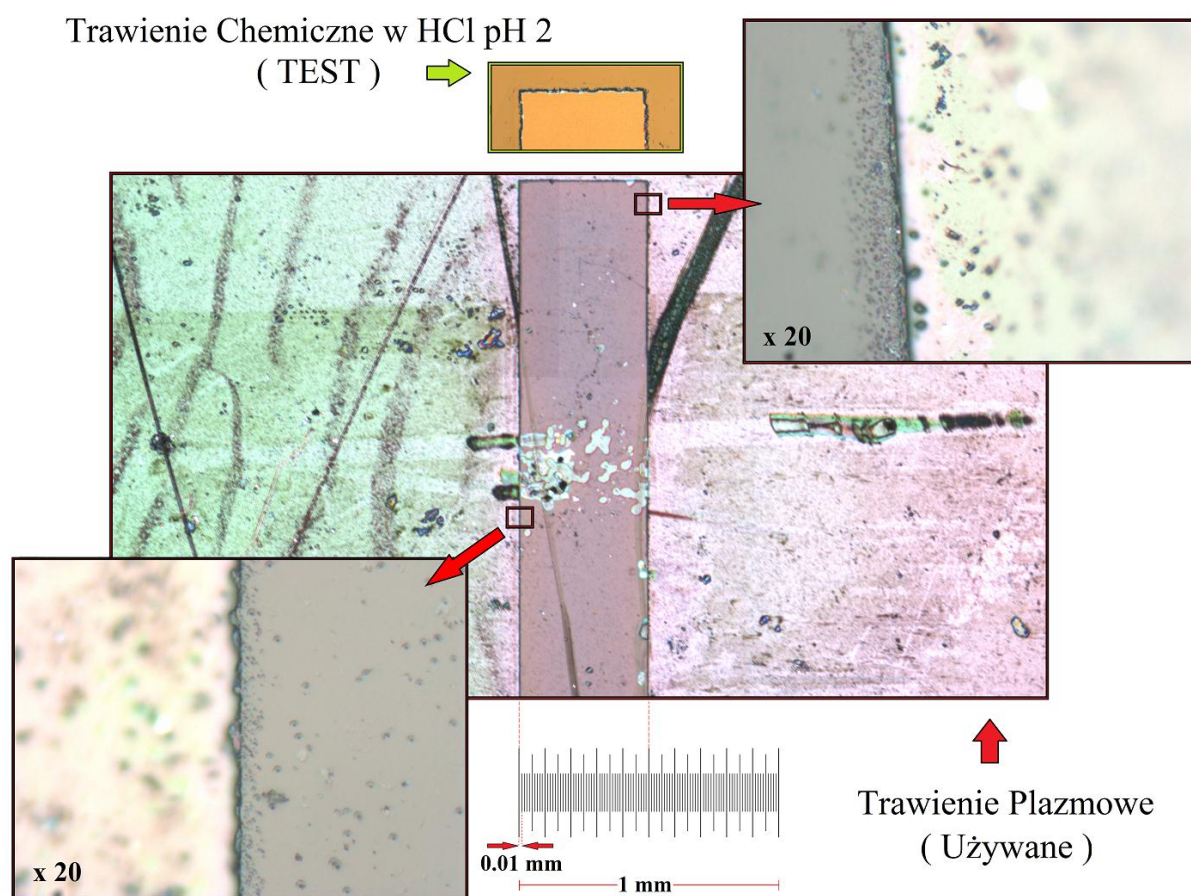


Rysunek R.D.4 Oś czasu doktoratu z zaznaczonymi otwarciami układu PA-MBE oraz powodem otwarcia.

Podsumowując, czas realizacji doktoratu był mocno wydłużony ze względu na liczne i często poważne problemy techniczne w układzie PA-MBE. Duży upór i sumienność w prowadzeniu długotrwałych procesów kalibracyjnych pozwoliły ujawnić ukryte wady układu i skutecznie je usunąć. Bardzo duży nakład pracy, zarówno autora niniejszej rozprawy doktorskiej jak i całego zespołu ON 4.7 pozwolił na zakończenie sukcesem wszystkich założeń tego doktoratu.

Pierwsze struktury laserowe – trawienie rezonatora.

Z wytworzonych struktur laserowych zarówno na podłożu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-a}$ jak i ZnO-c wycinane były rezonatory Fabry’ego-Perota o długości L . W przypadku struktury laserowej na podłożu ZnO-c zostały wycięte 4 rezonatory o długościach: $R1 = 0.1$ mm, $R2 = 0.2$ mm, $R3 = 0.3$ mm, $R4 = 0.4$ mm. Dla struktury laserowej na podłożu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-a}$ rezonator miał długość 0.5 mm. Wszystkie struktury laserowe wchodzące w skład tej rozprawy doktorskiej wytrawiane były plazmowo. Zastosowanie trawienia plazmowego pozwoliło uniknąć efektu trapezowego, który występuje w przypadku trawienia chemicznego. Początkowo rezonatory powstawały przez łupnięcie spolerowanej od strony podłoża struktury laserowej lub przez trawienie chemiczne w HCl o pH 2. Testowy rezonator widoczny na pomarańczowej wstawce w rysunku R.D.5 został zamieszczony jedynie dla porównania.

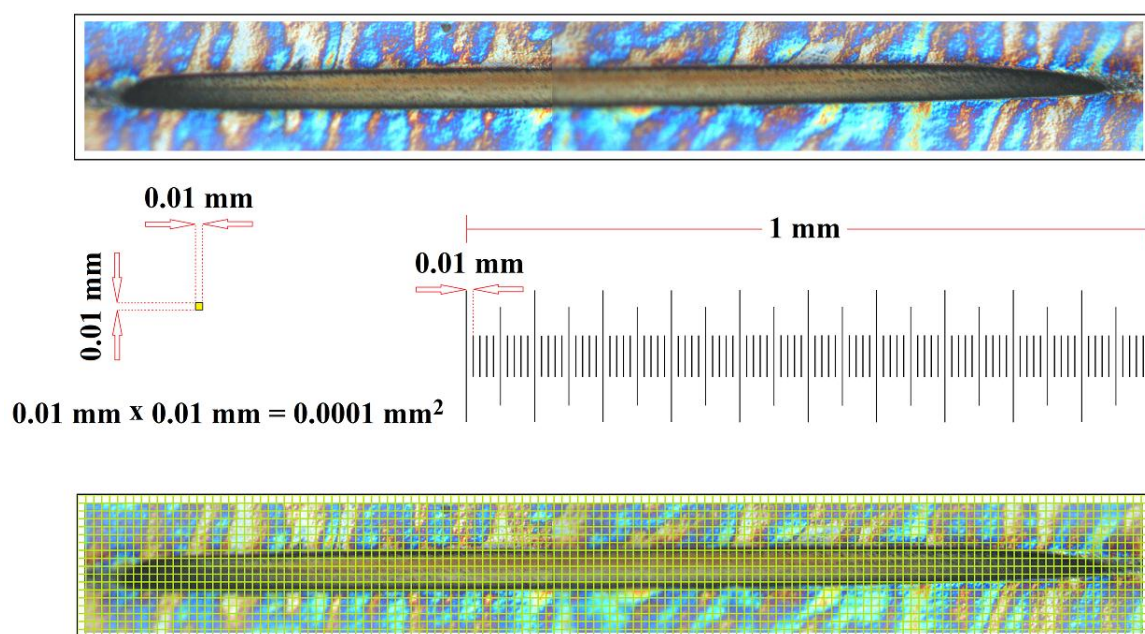


Rysunek R.D.5 Zdjęcia wytworzonego rezonatora 0.5 mm za pomocą testowego trawienia chemicznego oraz używanego trawienia plazmowego, wykonane mikroskopem optycznym.

Powyższy rysunek przedstawia rezonator 0.5 mm wytrawiony plazmowo wraz z powiększonymi obszarami krawędzi zwierciadeł. Przy pomocy trawienia plazmowego wykonano wszystkie rezonatory badane w tej rozprawie doktorskiej.

Pierwsze struktury laserowe – powierzchniowa gęstość mocy impulsu pompującego.

Wytrawione paski laserowe były montowane do układu pobudzania struktur laserowych wyposażonego w impulsowy laser YAG:Nd emitujący impulsową ($5 \cdot 10^{-9}$ s) wiązkę o długości fali 355 nm i maksymalnej mocy impulsu 4100 W. Do oszacowania powierzchniowej gęstości mocy impulsu pompującego niezbędne jest oszacowanie powierzchni plamki lasera pompującego. W tym celu zastosowano papier fotograficzny światłoczuły, który został zamontowany na miejscu struktury laserowej i naświetlony impulsową wiązką przez 30 minut. Wypalony obszar w warstwie światłoczułej został sfotografowany pod mikroskopem optycznym razem ze skalą. Na poniższym rysunku znajduje się zdjęcie wypalonego obszaru plamki lasera pompującego struktury laserowe.



$$\text{Powierzchnia paska lasera} = 553 \text{ kwadraty} = 553 \times 0.0001 \text{ mm}^2 = 0.0553 \text{ mm}^2$$

Rysunek R.D.6 Wyznaczona powierzchnia paska pobudzającego.

Używane źródło pobudzania posiada wbudowany miernik mocy generowanego promieniowania, który wraz z wyznaczoną powierzchnią paska wzbudzającego pozwala oszacować powierzchniową gęstość mocy impulsu. W naszym przypadku maksymalna powierzchniowa gęstość mocy impulsu wynosi około 7.40 MW/cm².

Podziękowanie:

Niniejsza rozprawa doktorska powstała dzięki częściowemu wsparciu z grantu:

Kwantowe Struktury ZnO/ZnMgO i CdZnO/ZnO dla wysokowydajnych optycznie
pompowanych emiterów światła niebieskiego i zielonego.

Numer: **2014/13/B/St7/01773.**

Wykaz publikacji naukowych:

- A. Pieniążek, H. Teisseyre, **D. Jarosz**, J. Sufczyński, B. S. Witkowski, S. Kret, M. Boćkowski, A. Reszka, M. Godlewski, A. Kozanecki, B. J. Kowalski, Growth and optical properties of ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO quantum well on ZnO microrod. *Nanoscale* (2018) Przyjęte do publikacji. [Punkty MNiSW za rok 2018 = 40]
- M. Stachowicz, M. A. Pietrzyk, **D. Jarosz**, P. Dłużewski, E. Alves, A. Kozanecki, Backscattering analysis of short period ZnO/MgO superlattices., *Surface & Coatings Technology* 355, 45-49 (2018), [Punkty MNiSW za rok 2017 = 35]
- **D. Jarosz**, H. Teisseyre, M. Stachowicz, A. Pieniążek, S. Kret, J. Z. Domagała, A. Kozanecki, Influence of substrate temperature on incorporation of magnesium into Zn_{1-x}Mg_xO layers growth by Molecular beam epitaxy., *Journal of Alloys and Compounds* 766, 398-401 (2018), [Punkty MNiSW za rok 2017 = 35]
- E. Guzewicz, E. Przeździecka, D. Snigurenko, **D. Jarosz**, B.S. Witkowski, P. Dłużewski, W. Paszkowicz, *Abundant Acceptor Emission from Nitrogen-Doped ZnO Films Prepared by Atomic Layer Deposition under Oxygen-Rich Conditions.*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, (2017), [Punkty MNiSW za rok 2016 = 40]
- H. Teisseyre, J. Lyons, A. Kamińska, D. Jankowski, **D. Jarosz**, M. Boćkowski, A. Suchocki, Ch.G. Van de Walle, *Identification of yellow luminescence centers in Be-doped GaN through pressure-dependent studies.*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50, 22LT03 (2017), [Punkty MNiSW za rok 2016 = 35]
- **D. Jarosz**, H. Teisseyre, A. Kamińska, A. Suchocki, A. Kozanecki, *Pressure induced increase of the exciton phonon interaction in ZnO/(ZnMg)O quantum wells.*, *AIP ADVANCES* 6, 035106 (2016), [Punkty MNiSW za rok 2015 = 25]
- E. Przeździecka, M. Stachowicz, W. Lisowski, E. Guzewicz, J.W. Sobczak, R. Jakiela, A. Jabłoński, **D. Jarosz**, A. Kozanecki, *The chemical states of As 3d in highly doped ZnO grown by Molecular Beam Epitaxy and annealed in different atmospheres.*, *Thin Solid Films* 605, 283-288 (2016), [Punkty MNiSW za rok 2015 = 30]
- M.A. Pietrzyk, M. Stachowicz, **D. Jarosz**, R. Minikayev, M. Zielinski, P. Dłużewski, A. Kozanecki, *Properties of ZnO/ZnMgO nanostructures grown on r-plane Al₂O₃ substrates by molecular beam epitaxy.*, *Journal of Alloys and Compounds* 650, 256-261 (2015), [Punkty MNiSW za rok 2015 = 35]
- M.A. Pietrzyk, M. Stachowicz, A. Wierzbicka, P. Dłużewski, **D. Jarosz**, E. Przeździecka, A. Kozanecki, *Growth conditions and structural properties of ZnMgO nanocolumns on Si(111).*, *Journal of Crystal Growth* 408, 102-106 (2014), [Punkty MNiSW za rok 2014 = 30]

Zgłoszenia patentowe:

- Sposób wytwarzania nanostruktur kwantowych / heterostruktur oraz trójskładnikowych związków Zn_{1-x}Mg_xO na podłożach zawierających nanostruktury. (**P.419727**)
- Sposób wytwarzania struktur z trójskładnikowymi warstwami Zn_{1-x}Mg_xO. (**P.423624**)