Matematicko-fyzikální fakulta
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Bc. Miroslav Martínek

Časově rozlišená spektroskopie polovodičů se širokým zakázaným pásem

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Optika a optoelektronika

Praha 2017

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 10. 5. 2017

Martínek Miroslav

Název práce: Časově rozlišená spektroskopie polovodičů se širokým zakázaným pásem

Autor: Miroslav Martínek

Katedra/Ústav: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D., Katedra chemické fyziky a optiky

Abstrakt:
V této práci budou srovnávány experimentální vzorky mnohonásobných kvantových jam ve strukturách InGaN/GaN pomocí metod laserové spektroskopie. Budou zkoumány zejména optické vlastnosti vzorků. Vzorky byly vyrobeny za různých podmínek, a proto je jedním z cílů vzorky porovnat. Znalost vlivu přípravy pak umožní konstrukci vzorků s lepšími vlastnostmi. Tyto materiály pak mají značné využití nejen pro základní výzkum, ale i pro konstrukci zdrojů záření či scintilačních detektorů.
Budou provedena měření absorpce a fotoluminiscence a budou také měřeny jejich dynamické vlastnosti. Bude zkoumán vliv excitačního výkonu a excitační vlnové délky na velikost fotoluminiscence. Z dynamických vlastností bude zkoumán vliv excitační vlnové délky na dobu života absorpce, a jak teplota ovlivňuje dobu života fotoluminiscence. Jednotlivé veličiny budou také porovnávány mezi vzorky a diskutována vhodnost vzorků pro další aplikace.

Klíčová slova: časově rozlišená spektroskopie, mnohonásobné kvantové jámy, laserová spektroskopie, InGaN

Title: Time-resolved spectroscopy of wide-bandgap semiconductors

Author: Miroslav Martínek

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: Doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D., Department of Chemical Physics and Optics

Abstract:
In this thesis experimental samples of multiple quantum wells in the InGaN/GaN structures will be compared using methods of laser spectroscopy. In particular, the optical properties of the samples will be investigated. The samples were prepared under different conditions; therefore one of the aims is to compare them. The knowledge of the influence of preparation enables utilization not only for fundamental research, but also for the construction of radiation sources or scintillation detectors.
Measurements of absorption and photoluminescence will be carried out and their dynamic properties will be measured as well. There will be examined the effect of different excitation power and different excitation wavelength on

the intensity of photoluminescence. From dynamic properties there will be examined the effect of different excitation wavelength on the lifetime of the absorption and how does temperature influence the lifetime of the photoluminescence. Individual quantities will be compared amongst samples and their suitability for further applications will be discussed.

Keywords: Time-resolved spectroscopy, multiple quantum wells, laser spectroscopy, InGaN

Za pomoc s řešením diplomové práce a cenné rady děkuji především vedoucímu své diplomové práce doc. RNDr. Františku Trojánkovi, Ph.D. Za užitečné rady děkuji také kolegům z Oddělení kvantové optiky a optoelektroniky.

Obsah

ÚVOD ..... - 1 -

1. LASEROVÁ SPEKTROSKOPIE ..... - 3 -

1.1. Měření fotoluminiscence ..... - 3 -
1.1.1. Doznívání fotoluminiscence ..... - 5 -
1.2. Měření absorpce ..... - 5 -
1.3. Metody měření časově rozlišené spektroskopie ..... - 6 -
1.3.1. Přímá fotoluminiscenční odezva ..... - 7 -
1.3.2. Rozmítací kamera ..... - 7 -
1.3.3. Excitace a sondování ..... - 9 -
1.3.4. Up-konverze ..... - 11 -
1.4. Detekce ..... - 12 -

2. NÍZKODIMENZIONÁLNÍ STRUKTURY V TERNÁRNÍCH POLOVODIČÍCH ..... - 14 -

2.1. Kvantové jámy ..... - 15 -
2.2. Nekonečně hluboká a konečně hluboká pravoúhlá kvantová jáma ..... - 16 -
2.3. Fotoluminiscence kvantových jam ..... - 18 -
2.4. Ternární polovodiče ..... - 19 -

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST ..... - 21 -

3.1. Vzorky ..... - 21 -
3.2. Měření absorpce ..... - 22 -
3.3. Měření fotoluminiscence ..... - 25 -
3.4. Měření časově rozlišené absorpce ..... - 32 -
3.5. Měření časově rozlišené fotoluminiscence za pokojové teploty ..... - 38 -
3.6. Teplotní závislost časově rozlišené fotoluminiscence ..... - 41 -

4. DISKUSE VÝSLEDKŮ ..... - 50 -

5. ZÁVĚR ..... - 54 -

LITERATURA ..... - 55 -

Úvod

Vynález laseru v roce 1960 otevřel pro vědu a obzvlášť optiku nové oblasti výzkumu. Tento přístroj umožnil dosáhnout znatelně vyšších intenzit světla a navíc je vysoce monochromatický, koherentní a časově stabilní. Díky tomu lze měřit opakovaně se stejnými parametry a při použití pulsních laserů přestává být měření časových průběhů omezeno rychlostí detektorů. Lze například použít dvou pulsů – excitační, kterým vzorek vyvedeme z rovnováhy, a sondovací, kterým zkoumáme návrat do rovnováhy. Pomocí změny délky dráhy mezi pulsy lze proměřit časový průběh s do té doby nevídaným časovým rozlišením. Jediná omezení jsou přesnost posuvu a délka pulsu – v dnešní době lze tak dosáhnout rozlišení v řádu desítek femtosekund. Využijeme-li navíc nelineární závislost elektrické polarizace na elektrickém poli při vysokých intenzitách, lze tvořit součtovou frekvenci luminiscence a počátečního pulsu. Počáteční puls zde pak má funkci časové závěrky, a tak je možno proměřit děj po krocích v řádech femtosekund. Další možností je využití rozmítací kamery, která převádí časovou závislost na prostorovou pomocí elektrického pulsu. Je tak možné měřit celý puls najednou s časovým rozlišením v řádu pikosekund. Metodu je třeba volit vždy podle příslušné rychlosti dohasínání, aby bylo možné časový průběh sledovat, ale současně aby metoda nebyla zbytečně podrobná, a proto časově náročná.

Použití těchto metod má za následek možnost zkoumání jevů, které do té doby byly moc rychlé na měření. Jedná se například o měření doby života elektronových hladin v látkách, což lze využít například pro konstrukci ultarychlých spínačů pro dnešní elektroniku.

V minulosti byla zkoumána luminiscence především objemových materiálů, které mají velikost ve všech směrech překračující Bohrův poloměr excitonu. Ten nabývá obvykle hodnot v řádu nanometrů. V dnešní době je ale výzkum zaměřen na kvantové struktury, které mají v jednom či více rozměrech velikost omezenou. V takovém případě totiž vlastnosti přestanou být určeny jen chemickým složením a začne se projevovat takzvaný kvantově-rozměrový jev, kdy vlastnosti závisí na rozměrech struktury. To umožňuje navrhovat modely struktur takovým způsobem, aby měly předem

požadované vlastnosti. Navíc z důvodu prostorového omezení v několika směrech dochází k podstatnému zmenšení potřebných součástek.

Tato práce je zaměřena na polovodiče se širokým zakázaným pásem, konkrétně na GaN a InGaN. Tyto polovodiče jsou v dnešní době velmi zajímavé, protože vyzařují v modré oblasti, a proto se z nich vyrábí bílé LED diody, navíc se dají využívat jako scintilátory. Všechny vzorky tvoří mnohonásobné kvantové jámy mezi InGaN/GaN, ale mají různý počet kvantových jam, různou velikost bariéry a jsou připraveny za jiných podmínek. Lze tak měřit jaký vliv mají tyto proměnné na různé fyzikální veličiny, především na jejich dynamiku. Díky tomu půjde lépe navrhovat uspořádání vzorku tak, aby mělo požadované charakteristiky pro různá zařízení.

V první kapitole budou nejprve přiblíženy různé metody laserové spektroskopie. Bude ukázáno jejich uspořádání, výhody a informace, které z nich je možno získat. Budou diskutovány metody pro měření statických i dynamických vlastností, přičemž hlavní důraz bude dán na metody použité v této práci. Druhá kapitola se zabývá nízkodimenzionálními strukturami polovodičů se širokým zakázaným pásem. Zaměřena bude na vliv těchto struktur na měřené veličiny. Bude také zvláště zaměřena na studovaný materiál – GaN a InGaN.

V experimentální části práce budou zkoumány experimentální vzorky. Pomocí různých metod laserové spektroskopie dojde k jejich charakterizaci. Při ní se zaměříme převážně na určení absorpce a fotoluminiscence. Ty budou měřeny jak staticky, tak bude zjišťována jejich dynamika. Při měření fotoluminiscence bude studován vliv teploty, excitačního výkonu a excitační vlnové délky na průběh spektra. Jelikož jsou vzorky rozdílně připravované, bude kladen velký důraz na jejich porovnání. Cílem je určit, jak různé typy vzorků ovlivňují své vlastnosti, což pak bude následně využito pro výrobu vzorků s lepšími parametry. Získané výsledky pak budou na konci práce shrnuty.

1. Laserová spektroskopie

Obor laserové spektroskopie se zabývá elektromagnetickými spektry a jejich interpretací. Lze sledovat jak absorpční, tak emisní spektra, přičemž oba druhy spekter jsou pro každou látku unikátní. Kromě identifikace látek jsou převážně používány pro studium mikroskopických vlastností a procesů v látkách [2]. Tato spektra nejsou ve většině případů hladká, ale obsahují čáry a pásy odpovídající různým procesům při interakci světla s látkou. Ty pak lze přiřadit například rotacím a vibracím molekul nebo elektronovým přechodům mezi energetickými stavy v látce [2]. Velmi zajímavé je sledovat i časovou závislost průběhu různých spekter po excitaci látky, což umožňuje například sledovat, jakým způsobem na sebe jednotlivé stavy látky přechází nebo po jaké době k přechodu dojde. Znalost těchto průběhů je totiž klíčová pro konstrukci velmi rychlých součástek.

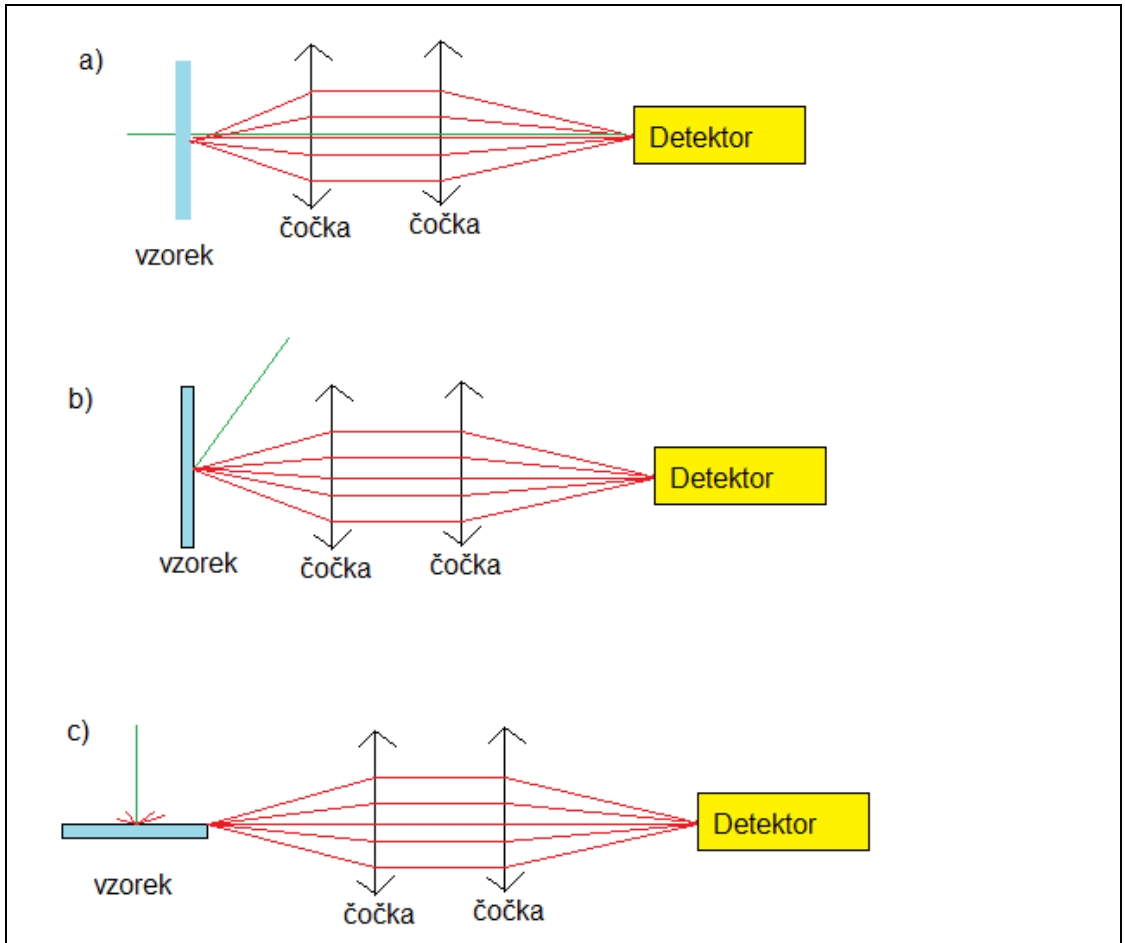
Také je možno sledovat změny absorpce či reflektivity v závislosti na vlnové délce při jedné konkrétní excitační vlnové délce (takzvané emisní spektrum). Opačná možnost – závislost absorpce či reflektivity na jedné konkrétní vyzařované vlnové délce, ale pro různé excitační vlnové délky - se využívá například pro optimalizaci excitační vlnové délky.

1.1. Měření fotoluminiscence

Dodáme-li látce nějakým způsobem energii, musí se tato látka navrátit do rovnováhy. Jedním ze způsobů, jak toho dosáhnout, je pomocí vyzáření světla. Tento děj se nazývá luminiscence. Případ, že energie je dodávána rovněž pomocí světelného záření, nejčastěji laserového paprsku, je označován jako fotoluminiscence.

Ve většině případů je fotoluminiscence vyzařovaná ze vzorku všesměrová. Nevýhoda této vlastnosti je, že přispívá k nízké velikosti fotoluminiscenčního signálu. Z tohoto důvodu je třeba omezovat možné ztráty na minimum. Vysílání fotoluminiscence do všech směrů umožňuje využít různá uspořádání, přičemž naměřené hodnoty se poté mohou lišit. Jednotlivá uspořádání totiž určí, z kterých částí vzorku fotoluminiscence vychází.

Nejjednodušší je takzvané uspořádání na průchod (viz Obr. 1a)). Jednou z hlavních nevýhod ale je, že se excitační a fotoluminiscenční signál překrývají. Fotoluminiscenční signál bývá ve většině případů řádově menší než excitační, a proto je třeba excitační signál dodatečně zeslabit, nejčastěji spektrálním filtrem. Fotoluminiscenční a excitační signál často mívají podobnou vlnovou délku a je někdy nemožné dostatečně potlačit excitaci bez zmenšení fotoluminiscence. Pro toto uspořádání je také třeba, na rozdíl od následujících, mít správně upraveny obě strany vzorku. Pokud je totiž povrch vzorku moc hrubý, dochází k zvýšení rozptylu světla a změně naměřeného signálu. Nevýhodou také je, že může docházet k reabsorbci záření, která je ale spektrálně závislá [2].



Obr. 1: Možná experimentální uspořádání sběru fotoluminiscence (značená červeně, excitační svazek modrozeleně)
a) uspořádání na průchod b) uspořádání na odraz
c) sběr fotoluminiscence z hrany

Kvůli množství omezení uspořádání na průchod je pro řadu experimentů upřednostňováno uspořádání na odraz (viz Obr. 1b)). V tomto případě je excitační svazek veden pod jiným úhlem než je sbírán fotoluminiscenční signál [2]. Toto uspořádání sice nemá nevýhody toho předchozího, ale díky dopadu záření pod úhlem dojde většinou ke zvýšenému odrazu a zmenšuje se tím efektivní excitační výkon.

Pro velmi kvalitní vzorky lze použít i takzvaný sběr z hrany, (viz Obr. 1c)) kdy fotoluminiscenci sbíráme kolmo k excitačnímu svazku (viz [2]). Tímto způsobem lze výrazně zvýšit množství naměřené fotoluminiscence, pokud se vzorek chová jako vlnovod. Toto uspořádání je ale pro množství vzorků nevhodné.

1.1.1. Doznívání fotoluminiscence

Po absorpci fotonů je vzorek vybuzen do excitovaného stavu. Vzorek následně pomocí zářivých i nezářivých procesů přechází zpět do základního stavu. V případě pouze jednoho typu fotoluminiscence lze nejčastěji popsat závislost její intenzity *I* podle vzorce

$$\frac{\partial I}{\partial t} = G - \frac{I}{\tau_1} \tag{1}$$

G zde značí generační člen. Protože bude zkoumán průběh po ukončení čerpání, bude velikost tohoto členu brána jako nulová. τ_1 označuje celkovou dobu života fotoluminiscence danou jak zářivými, tak nezářivými procesy. Řešením tohoto tvaru rovnice je monoexponenciální doznívání ve tvaru

$$I(t) = I(t=0) * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \tag{2}$$

Pokud existuje více typů fotoluminiscence na dané vlnové délce, ale které odpovídá různým přechodům, lze i v spektrálně rozlišeném experimentu pozorovat dvou- či více-exponenciální doznívání [2].

1.2. Měření absorpce

Pro polovodiče je typická minimální absorpce ve viditelné oblasti, protože tyto přechody by odpovídaly přechodům uvnitř zakázaného pásu. Od určité vlnové délky ale energie stačí k vyexcitování elektronu z valenčního do

vodivostního pásu. Takto se vytvoří takzvaná absorpční hrana, od které začne prudce stoupat absorpce, protože dojde k pohlcování fotonů. Studiem této absorpční hrany lze nalézt nejen šířku zakázaného pásu, ale i případné další hladiny v okolí zakázaného pásu.

Při měření absorpce je používáno uspořádání na průchod (více viz kapitola 1.1). Pro měření absorpce je třeba změřit dvě sady hodnot. Jednu – vlastní signál *S* - získáme po průchodu excitačního pulsu vzorkem. Tou druhou je referenční signál *R*, který používá svazek se stejnými vlastnostmi jako excitační. Ten prochází stejnou dráhou, pouze místo vzorku prochází neabsorbujícím prostředím. Případně neabsorbujícím v měřeném rozsahu vlnových délek. Podle [1] je poté definována bezrozměrná veličina absorbance *A* jako podle vzorce:

$$A = -\ln\left(\frac{S}{R}\right) \tag{3}$$

Při měření časové závislosti absorbance lze využít pro monoexponencionální doznívání obdobnou rovnici jako (2) v kapitole 1.1.1:

$$A(t) = A(t=0) * \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) \tag{4}$$

t_1 je pak doba života absorbance. Závislost absorbance bude takto mono-exponenciální, pouze pokud existuje pouze jeden druh absorpce. Speciálně v případě měření časové závislosti bez spektrálního rozlišení dochází velmi často k více-exponenciálnímu doznívání. To je způsobeno tím, že může docházet k absorpci na různých vlnových délkách, které ve většině případů mají odlišnou dobu života.

1.3. Metody měření časově rozlišené spektroskopie

Průběh fotoluminiscence po vypnutí excitačního pulsu poskytuje cenné informace. Spolu s analýzou emisního spektra a jeho závislosti na intenzitě budícího záření lze identifikovat luminiscenční centrum či zářivý rekombinační proces [2]. Také umožňuje lépe pochopit dynamiku těchto procesů. Různé způsoby měření mají různá využití. Jedním z rozhodujících parametrů je časové rozlišení, které lze příslušnou metodou dosáhnout. V dnešní době není problém generovat ultrakrátké pulsy, což umožňuje

posouvat časové rozlišení do stále kratších oblastí. Z mnoha různých metod měření časově rozlišené spektroskopie se zaměříme jen na ty nejčastěji používané. Speciální pozornost však bude zaměřena na metodu excitace a sondování a na použití rozmítací kamery, které byly použity při měření v rámci této práce.

1.3.1. Přímá fotoluminiscenční odezva

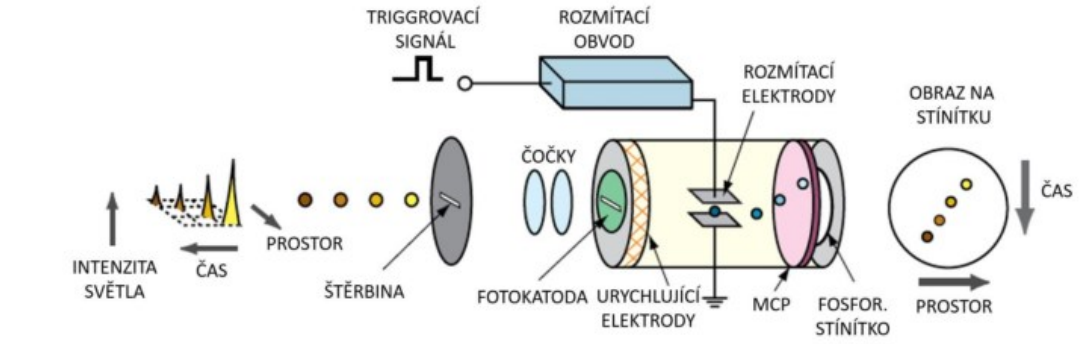
Nejjednodušší metody pro měření časové závislosti fotoluminiscence jsou přímá měření. Signál detektoru, nejčastěji fotonásobiče či fotodiody (více o nich viz kapitola 1.4), je převeden na vychylovací destičky klasického analogového osciloskopu, kde je zaznamenán. Ačkoli je princip měření jednoduchý a měření rychlé (je měřen jediný puls), klade tato metoda nároky na přístrojové vybavení. Jak fotonásobič či fotodioda, tak osciloskop musí být velmi rychlé, vysoce citlivé a navíc mít lineární odezvu na optický signál. [2] Tyto požadavky ale jdou proti sobě a je třeba dojít ke kompromisu. Z toho důvodu lze měřit jen velmi pomalé fotoluminiscence v řádech nanosekund či delších (více viz [2]). Navíc je potřeba zohledňovat tvar budících pulsů, pokud jsou podobně dlouhé jako doba dohasínání. Experimentálně naměřené hodnoty jsou potom totiž dány konvolucí skutečného průběhu s časovým tvarem excitačního pulsu [2].

1.3.2. Rozmítací kamera

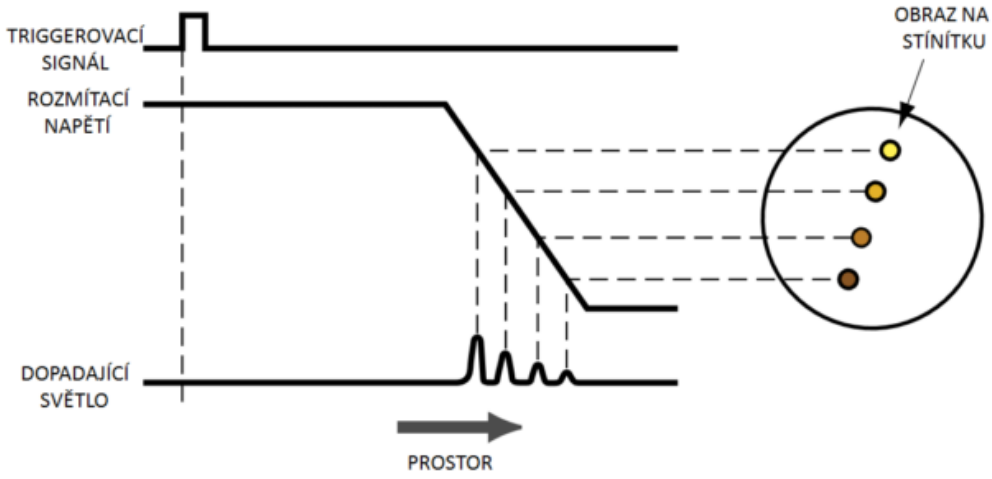
Při této metodě je časová závislost přilétávajícího pulsu převedena na prostorovou. Toho je dosaženo buď mechanicky pomocí otáčejícího se zrcátka, nebo častěji optoelektronicky. V tomto případě je puls pomocí fotokatody převeden na proud elektronů pomocí fotoefektu [3]. Dvojice štěrbin před fotokatodou zajistí, aby elektrony byly vyráženy z jedné linie. Elektrony pak prochází mezi destičkami, které jsou umístěny kolmo k linii elektronů. Na destičky je přiváděn známý elektrický puls, jehož průběh je synchronizovaný s dopadajícím pulsem (viz Obr. 2 b)). Takto vzniklé časově závislé elektrické pole urychlí elektrony v kolmém směru rychlostí závislou na okamžiku, kdy přišli do elektrického pole [3]. Elektronům, které přiletí později, je udělena větší rychlost, a proto dopadají na stínítko dále od místa, kam by dopadly bez elektrického pole. Po dopadu na fosforescenční stínítko je vzniklý světelný signál zesílen a pomocí CCD detektoru (viz kapitola 1.4) jsou

zaznamenávány pozice dopadu elektronů. Princip činnosti rozmítací kamery je také ukázán na Obr. 2 a) (více viz [3]).

a)



b)



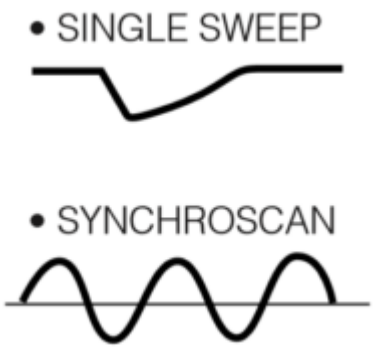
Obr. 2 a) Princip činnosti rozmítací kamery

b) Prostorový posun měřeného signálu na stínítku pro různé časy převzato z [3]

Ze znalosti průběhu pulsu a délky rozmítací kamery lze spočítat, jaká místa dopadu odpovídají jakému času od počátku pulsu. Pro dodatečné informace lze měření rozšířit o závislost na frekvenci. Pomocí hranolu či mřížky je puls rozmítnut i v druhé ose, tentokrát podle vlnových délek. Tato možnost měřit současně časovou i spektrální závislost je velkou výhodou oproti ostatním metodám, což má za následek její vysokou oblibu.

Rozmítací kameru je možné použít v několika režimech. V režimu „single sweep“ dochází jen k jednomu rozmítnutí nebo k rozmítání

s dostatečně pomalou frekvencí (do 10 kHz) [3]. Druhý režim je takzvaný „synchroscan“ a přiváděné rozmítací napětí má tvar sinusoidy. Při správné synchronizaci optického signálu a napětí je možné vznikající signál sčítat, a tak značně zvýšit poměr signál/šum. Při vysokých opakovacích frekvencích rozmítání se zvětšuje problém správného provedení synchronizace, a často tak může dojít ke zkreslení naměřeného časového spektra. Nelinearity v rozmítacím poli mohou mít za následek zmenšení časového rozlišení [3]. Průběh obou rozmítacích pulsů je ukázán na Obr. 3.



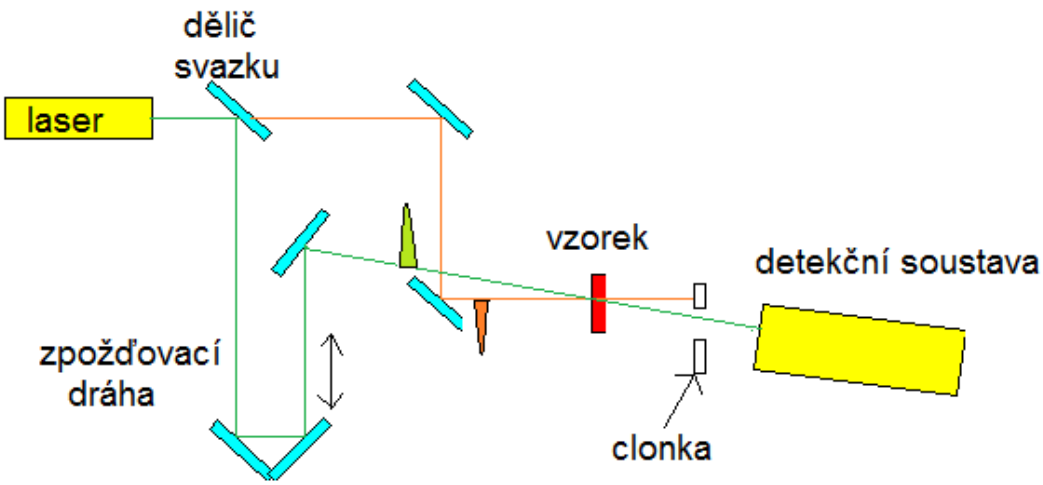
Obr. 3 Rozmítací puls pro různé režimy rozmítací kamery; převzato z [3]

Při použití této metody, na rozdíl od excitace a sondování, lze měřit celý puls najednou. Navíc je možné při jednom měření získat závislost jak časovou, tak spektrální. Stejně jako u excitace a sondování jsme omezeni měřitelným rozsahem. Tento fakt se zvlášť projevuje při měření v režimu „synchroscan“, neboť použitá frekvence napětí neumožňuje měřit časy delší než je perioda napětí. Delší doznívání fotoluminiscence má za následek průnik nenulového signálu z předchozí periody měření do konečného signálu. To má za následek změnu intenzity fotoluminiscence i pro krátké měřené časy. Velikost rozlišení běžně dosažitelných touto metodou je v řádech pikosekund.

1.3.3. Excitace a sondování

Metoda excitace a sondování využívá pro měření dva pulsy. Prvním je vzorek excitován, a vytvoří se tak v něm populační změny. Vzorek se okamžitě začne navracet do počátečního stavu. Druhým pulsem se měří požadovaná veličina – nejčastěji propustnost či odrazivost. Jejich hodnoty

budou přímo určeny stavem vzorku v okamžiku, kdy na něj dopadl sondovací puls. Tento druhý puls má řádově menší intenzitu, aby neovlivnil stav vzorku, respektive aby toto ovlivnění bylo vůči vlivu excitačního pulsu zanedbatelné. Navíc tento puls je většinou pro zlepšení rozlišení přímo oddělen z původního. Lze dostat například zajímavé výsledky, pokud jednomu z pulsů pomocí nelineární optiky změníme vlnovou délku. Tato práce je ale omezena jen na základní metodu excitace a sondování, tedy se bude zabývat jen případem beze změny vlnové délky. Toto měření nám pak dává časový průběh absorpce. Závislost délky zpožďovací dráhy pro druhý puls lze pak přepočítat na časové zpoždění, se kterým sondovací puls dopadl proti excitačnímu. Typické uspořádání můžeme vidět na Obr. 4.



Obr. 4 Typické uspořádání pro měření metodou excitace (oranžový svazek) a sondování (zelený svazek)

Kvůli nutnosti měnit délku zpožďovací dráhy nelze měřit celý průběh časové závislosti pro jeden puls, ale je třeba poslat puls pro každý bod zpožďovací dráhy v sledovaném časovém intervalu. V dnešní době není problém posouvat zpožďovací dráhu s přesností odpovídající stovkám attosekund, a proto je časové rozlišení určeno délkou pulzu. Dnes lze dosáhnout časového rozlišení v rámci desítek femtosekund. Oproti přímým měřením není možné měřit dlouhé doby, protože rozsah zpožďovací dráhy bývá v rámci nanosekund a delší útlum tak nelze měřit.

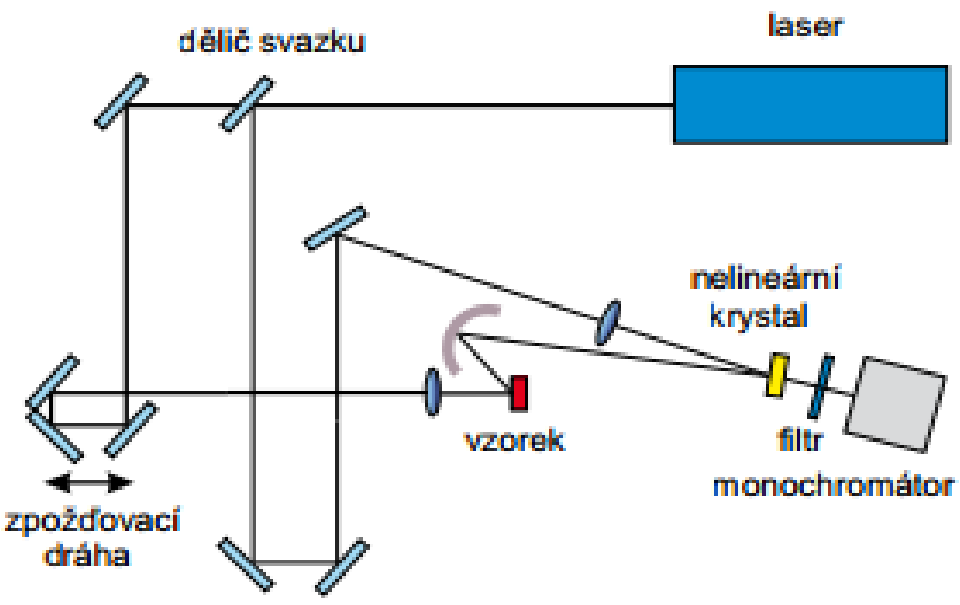
Velikost takto měřeného signálu závisí na zaplnění energetických hladin. Z tohoto důvodu se používá bezrozměrná veličina:

$$\frac{\Delta T(t)}{T_0} = \frac{T(t) - T_0}{T_0} \tag{5}$$

Kde *T* je velikost transmise a T_0 je transmise bez excitačního pulsu.

1.3.4. Up-konverze

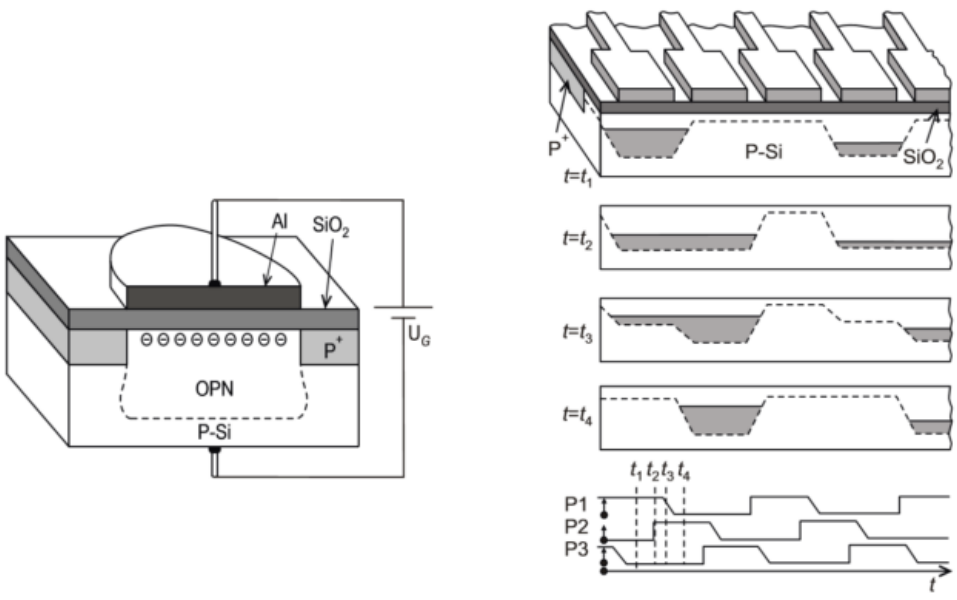
Metoda s největší časovou přesností je tzv. up-konverze. Jedná se prakticky o rozšíření excitace a sondování, kdy excitační puls a fotoluminiscence ze vzorku jsou poslány do nelineárního krystalu (viz Obr. 5). Ten při správném natočení umožní vytvořit v místě jejich časového i prostorového překryvu součtovou frekvenci. Detekční soustava je pak nastavena způsobem, aby sbírala jen puls na součtové frekvenci (buď prostorovým oddělením nebo spektrálním filtrem). Správné natočení je závislé na vlnové délce, a proto je možno si určit, pro jakou vlnovou délku má měření fotoluminiscence probíhat. Protože pro vznik součtové frekvence je nutná přítomnost obou pulsů současně, lze měřit s časovým rozlišením o délce původního pulsu – dnes řádově desítky femtosekund.



Obr. 5: Typické uspořádaní pro měření pomocí metody up konverze

1.4. Detekce

Pro detekci fotoluminiscence lze použít různé metody. Principem každé z nich je ale převod světelného záření na elektrický signál, který je následně zpracován. Nejpoužívanější ze způsobů, kterým toho lze dosáhnout, je použití CCD detektoru, obvykle s přidaným spektrografem. Zkratka CCD vychází z anglického Charge Coupled Device a jedná se tedy, jak tento název napovídá, o nábojově vázanou strukturu. Detektor se skládá z řetězce MIS struktur (kov-izolant-polovodič), kdy fotocitlivý křemík je od kovového kontaktu oddělen vrstvou SiO_2. Jak je vidět na Obr. 6, po dopadu fotonů dojde ke generaci nosičů ve fotocitlivém křemíku [2]. Řetězec MIS struktur ale tvoří potenciálové jámy pro nosiče náboje, čímž zabrání jejich volnému pohybu. Vhodně posílanou sekvencí pulsů přiložených na elektrické kontakty lze nosiče posouvat ke kraji, kde se množství náboje v jednotlivých strukturách převede na sekvenci napěťových signálů [2]. Jak je vidět na Obr. 6, jedna měřící jednotka/pixel se skládá ze 3 MIS struktur, aby bylo možné náboje posouvat a jednotlivé jámy byly od sebe odděleny. Hlavním zdrojem šumu je tepelná generace nosičů. Tento detektor je proto většinou chlazen a tento šum je tak možno snížit až do řádu elektronů.



Obr. 6 MIS struktura pro CCD a posuv náboje řetězcem (převzato z [4])

Jiná z metod detekce je použití fotodiody. Tato součástka funguje na principu PN přechodu, kde využívá vnitřního fotoefektu [4]. Množství dopadajícího světelného záření je přímo úměrné počtu nově vzniklých párů nosičů – elektronů a děr. Ty jsou následně zaznamenány elektronicky. Pro zlepšení účinnosti převodu světla na elektrické nosiče se používají PIN fotodiody a lavinové fotodiody. Oproti CCD kameře neumožňují měřit více bodů najednou (pokud tedy nevyužijeme fotodiod několik), a proto nelze jednoduše pozorovat navíc i spektrální závislost [4].

Podobně jako fotodioda používá i fotonásobič fotoefekt, ale v tomto případě vnější. Dopadající foton vyráží z fotokatody elektrony. Ty jsou pak díky spádu napětí na dynodách postupně násobeny. To umožňuje výrazně zvýšit citlivost tohoto detektoru. I v tomto případě jsou elektrony následně měřeny elektricky [4].

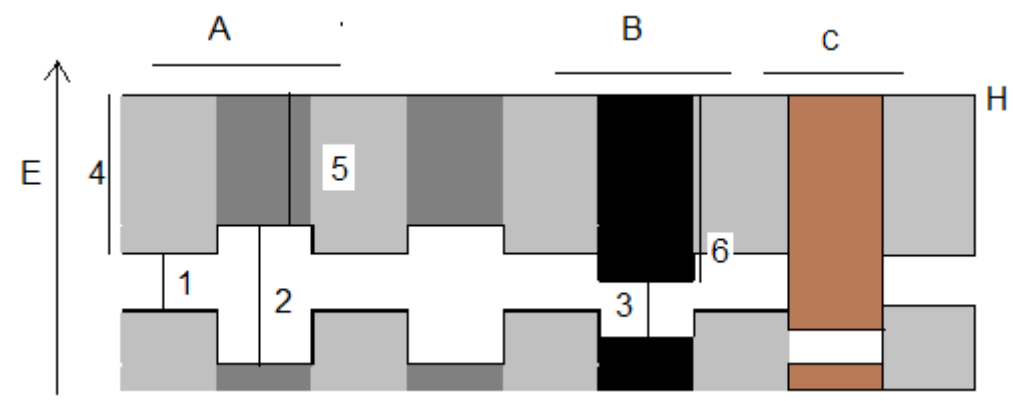
Další používaná metoda detekce je pomocí rozmítací kamery, přičemž tím se více zabýváme výše v kapitole 1.3.2.

2. Nízkodimenzionální struktury v ternárních polovodičích

Pokud polovodič má nějaký z rozměrů menší než Bohrův poloměr excitonu, přestanou být energetické stavy určeny jen chemickým složením. Pohyb nosičů náboje bude tímto způsobem v několika směrech omezen, a proto začne mít na energetické stavy vliv i rozměr struktury [1]. Pro tvorbu nízkodimenzionálních struktur se jen zřídka využívá pouze jeden materiál, který byl vyroben s malými rozměry. Jednodušší je totiž vyrábět tyto struktury buď v mase jiného materiálu nebo několikanásobným střídáním polovodičů, případně střídáním jejich složení.

Jelikož různé polovodiče mají různou šířku zakázaného pásu a různou elektronovou afinitu, bude se měnit pozice dna vodivostního a vrcholu valenčního pásu pro různé polovodiče (viz Obr. 7). V závislosti na energetickém odsazení pásů se vytvoří v prostoru jednoho z polovodičů potenciálová jáma pro elektrony, díry nebo oba druhy náboje. V reálných strukturách není přechod mezi polovodiči takto skokovitý a odsazení dvou polovodičů neurčuje jen šířka zakázaného pásu a elektronová afinita. V prvním přiblížení je ale tento model postačující.

Struktura A (viz Obr. 7) se nazývá kvantová jáma typu I. V ní jsou díry a elektrony lokalizované v potenciálové jámě – zde ve světle šedém polovodiči. Tato struktura se vyskytuje nejčastěji. Ve struktuře B (viz Obr. 7) tvoří černý polovodič potenciálovou jámu pro elektrony a tmavě šedý jámu pro díry. Tato struktura se potom označuje jako kvantová jáma typu II. Struktura B je zajímavá i díky tomu, že každý z polovodičů je potenciálovou jámou pro jiný nosič. Díky tomu dojde k jejich prostorovému oddělení a doba rekombinace se prodlouží. Nejméně častá je kvantová jáma typu III. (v Obr. 7 označena C), ve které se mohou nosiče z valenčního pásu přímo přesunout do vodivostního pásu jiného polovodiče (více viz [1]).



Obr. 7 Potenciálové jámy

1,2,3 šířka zakázaného pásu (v obrázku bílý) pro různé polovodiče

4,5,6 elektronová afinita pro světle a tmavě šedý a černý polovodič

H hladina vakua E energie

A kvantová jáma typu I.

B kvantová jáma typu II.

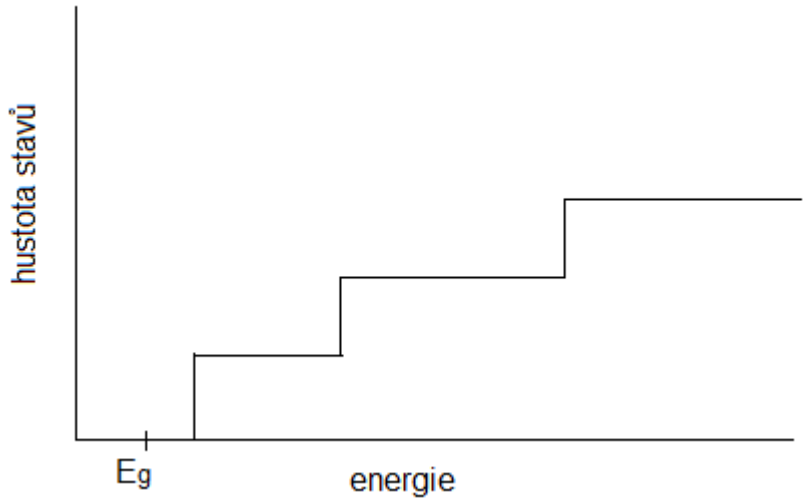
C kvantová jáma typu III.

Většinou se těchto jam vytváří za sebou několik a nazýváme je mnohonásobné kvantové jámy. V případě, že jam je mnoho a bariéry mezi nimi jsou velmi úzké, se vlnové funkce nosičů začnou překrývat a vzroste pravděpodobnost jejich tunelování. Tuto strukturu pak označujeme jako supermřížku [1]. Při vrstvení polovodičů na sebe je třeba dbát na to, aby měly podobnou mřížkovou konstantu, v opačném případě dochází k nadměrnému mechanickému napětí v polovodiči. Toto napětí poté způsobuje problémy s růstem, zvyšuje počet defektů a může až úplně zničit vzorek.

2.1. Kvantové jámy

Nízkodimenzionální polovodiče mají široké využití, ale pro účely této práce se zaměříme jen na dvojdimenzionální. Ty v příslušné matrici fungují jako kvantové jámy. Tento druh polovodičů je jednoduchý na přípravu, jelikož stačí hlídat rozměr jen v jednom směru. Jeden ze způsobů přípravy kvantových jam je postupné obrábění substrátu pomocí litografických metod. Toho se ale využívá spíše v elektronických aplikacích [1]. Druhý způsob je postupným růstem na substrátu. To probíhá nejčastěji z kapalné nebo plynné fáze. Různé metody umožňují s různou přesností tento růst kontrolovat [1].

Podle [1] lze odvodit, že hustota stavů v kvantové jámě odpovídá konstantě pro každý energetický pás. Typický průběh hustoty stavů můžeme vidět na Obr. 8. Také je na něm ukázáno, že na rozdíl od objemového polovodiče energetické stavy nezačínají od šířky zakázaného pásu objemového polovodiče, ale k přechodu mezi pásy je potřeba větší energie.



Obr. 8 Hustota stavů v kvantové jámě

E_g šířka zakázaného pásu objemového polovodiče

2.2. Nekonečně hluboká a konečně hluboká pravoúhlá kvantová jáma

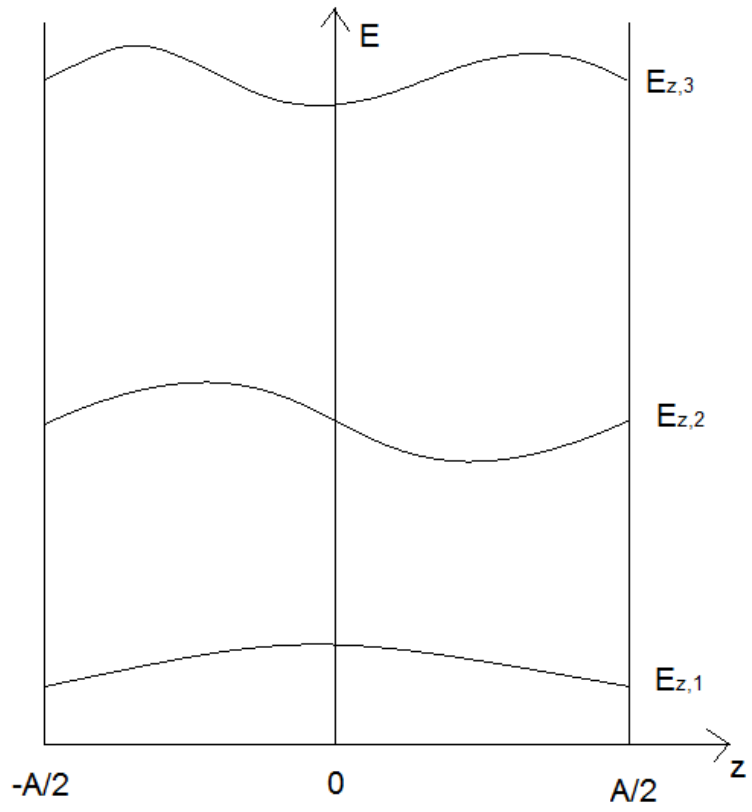
Pro nekonečně hlubokou kvantovou jámu, kde máme nekonečný rozdíl potenciálů mezi polovodiči, lze odvodit energetické stavy ve směru jámy $E_{z,j}$ podle [1] jako

$$E_{z,j} = j^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mA} \tag{6}$$

Kde *j* je přirozené číslo označující energetickou hladinu, *m* hmotnost částice v jámě, $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta a *A* šířka jámy. Vlnové funkce částice v jámě pak odpovídají cosinu (lichá *j*) či sinu (sudá *j*). Jak se zvyšuje číslo energetické hladiny *j,* dochází k zvyšování množství period vlnové funkce, které se nachází v jámě (viz Obr. 9).

Pokud s tím srovnáme konečně hlubokou kvantovou jámu, vlnové funkce vyjdou podle [1] podobně. Rozdílem je, že hodnota vlnové funkce na

kraji jámy přestane být nulová a částice se může nacházet mimo jámu. Tam se vlnová funkce exponenciálně tlumí až do nuly, což umožňuje tunelování částic do jiných kvantových jam či pastí.



Obr. 9 Vlnové funkce částice v nekonečně hluboké kvantové jámě

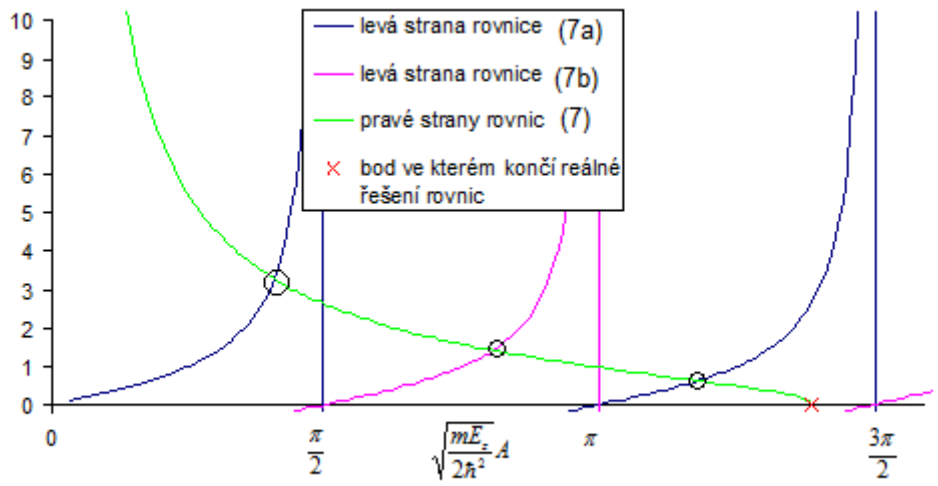
Dalším rozdílem oproti nekonečně hluboké kvantové jámě je omezení počtu energetických stavů v jámě a jejich mírný posun. Částice s energií větší než je hloubka jámy se pohybuje v energetickém kontinuu. Při menší energii lze pozice energetických stavů E_z získat podle [1] jako řešení jedné z rovnic:

$$tg\left(\sqrt{\frac{mE_z}{2\hbar^2}}A\right)=\frac{\sqrt{V-E_z}}{\sqrt{E_z}} \qquad (7a)$$

$$-\cot g\left(\sqrt{\frac{mE_z}{2\hbar^2}}A\right)=\frac{\sqrt{V-E_z}}{\sqrt{E_z}} \qquad (7b),$$

přičemž rovnice (7a) odpovídá sudým řešením z pohledu symetrie kolem středu kvantové jámy a rovnice (7b) lichým. *A* je opět šířka jámy, *m* hmotnost

částice v jámě, $\hbar$ je redukovaná planckova konstanta a V je hloubka jámy. Ani jedna z rovnic (7) není analyticky řešitelná, ale jejich grafické řešení je velmi názorné (viz Obr. 10). Při tomto řešení hledáme průsečíky řešení pravé strany rovnic s řešeními levých stran, přičemž pro lepší přehlednost použijeme na ose bezrozměrnou proměnnou $\sqrt{\frac{mE_z}{2\hbar^2}}A$ [1]. Z Obr. 10 můžeme mimo jiné vidět, že počet stavů závisí na hloubce jámy a její velikosti a že pro libovolnou jámu vždy existuje alespoň jedna lokalizovaná energetická hladina. Také je vidět, že energie stavů konečně hluboké jámy je menší než pro případ nekonečně hluboké jámy. V tomto případě je totiž pravá strana rovnice (7) nekonečná a průsečíky naší bezrozměrné veličiny budou násobky $\frac{\pi}{2}$.



Obr. 10 Grafické řešení rovnic (7a) a (7b) pro energetické stavy částice lokalizované v jámě. Vynesené hodnoty jsou pro elektron v kvantové jámě GaN (efektivní hmotnost 0,13 hmotnosti volného elektronu) o šířce 7,5 nm a bariéře 0,4 eV, kde zakroužkovány jsou postupně jednotlivé vzniklé energetické stavy (j = 1,2,3)

2.3. Fotoluminiscence kvantových jam

Ačkoli kvantové jámy vytváří více energetických stavů, lze ve fotoluminiscenci většinou sledovat jen přechod s nejnižší energií [1]. To je

způsobeno tím, že výběrové pravidlo pro mezipásový přechod v nekonečně hluboké kvantové jámě je podle [1]:

$$\Delta j = 0 \qquad (8),$$

což zamezí rekombinaci mezi nejnižším stavem elektronu (j = 1) a excitovaným stavem díry, případně naopak. j značí pořadí energetické hladiny jak u elektronů, tak u děr. Pro konečně hlubokou jámu jsou možné i jiné přechody, ale s podstatně menší pravděpodobností - viz [1]. Navíc v kvantové jámě dochází k velmi účinné relaxací nosičů z excitovaných stavů do stavu s nejnižší energií pomocí nezářivých přechodů. Tímto způsobem se silně zmenší pravděpodobnost přechodu mezi dvěma excitačními stavy. Relaxace nosičů na hladinu s nejmenší energií má za následek posunutí fotoluminiscenčního spektra vůči absorpčnímu do nižších energií.

2.4. Ternární polovodiče

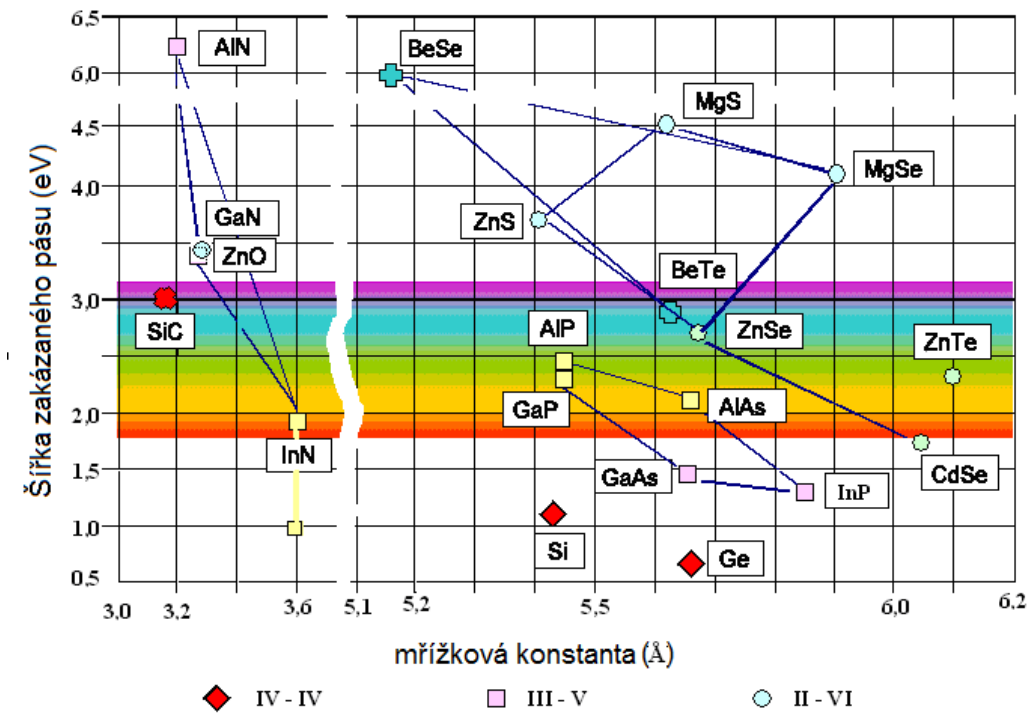
V přírodě se nachází jen omezený počet chemických prvků, které se chovají jako polovodič. Změny vlastností lze dosáhnout kromě využití kvantově rozměrového jevu i kombinací prvků. V této práci se zaměříme na ternární polovodiče, zvláště na $In_xGa_{(1-x)}N$. Ternární polovodič se obecně skládá ze tří prvků, přičemž poměr x mezi nimi určuje mimo jiné šířku zakázaného pásu a mřížkovou konstantu. Pro ukázku uvádím Obr. 11, kde jsou ukázány tyto hodnoty pro dvouprvkové polovodiče. Pro ternární polovodiče se tyto hodnoty nachází někde na spojnici mezi jejich příslušnými dvouprvkovými variantami. Zvlášť mřížková konstanta je velmi důležitá pro tvorbu nízkodimenzionálních struktur. Kvůli mechanickému napětí lze připravovat na sebe jen vrstvy s podobnou mřížkovou konstantou. To omezuje kombinace, které lze v rámci nízkodimenzionálních struktur vytvořit [5]. Pro ternární polovodiče lze téměř vždy využít v kombinaci s jejich dvouprvkovou variantu – v případě této práce bude využit spolu s $In_xGa_{(1-x)}N$ také GaN. Vlastnosti těchto dvou polovodičů si blíže rozebereme.

Podle [5] má GaN zakázaný pás široký 3,42 eV, což odpovídá 363 nm. Vyskytuje se ve wurtzitové struktuře. Oproti tomu lze pro $In_xGa_{(1-x)}N$ jen těžko určit šířku zakázaného pásu. S dnešní technologií lze totiž účinně vpravit do matrice GaN jen množství india a to pouze v rámci pár desítek

procent. Toto množství ale často není rozprostřeno rovnoměrně ve vzorku, a proto dochází k mírné fluktuaci šířky zakázaného pásu [5]. Mechanické napětí ve vzorku pak přímo ovlivňuje šířku zakázaného pásu. Toto napětí je zvlášť silné při malých rozměrech struktury [5]. Při použití metody MOVPE (epitaxe organokovových materiálů z plynné fáze) lze pak získat rovnici pro výpočet šířky zakázaného pásu podle [5] jako:

$$E_g = 3{,}42(eV) * (1-x) + 078(eV) * x - b(eV) * x * (1-x) \qquad (9),$$

přičemž x je procentuální zastoupení india v $In_xGa_{(1-x)}N$ a b (dosazované v elektronvoltech) je takzvaný parametr prohnutí (v Obr. 11 by odpovídal prohnutí příslušné spojnice). Ten podle [5] nabývá hodnot mezi 1 a 3,8 eV v závislosti na teplotě přípravy a použité metodě.



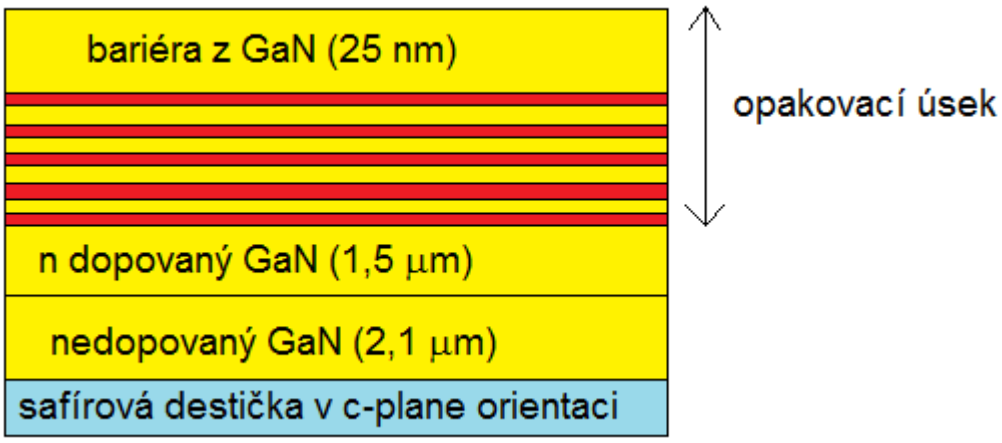
Obr 11 Závislost šířky zakázaného pásu a mřížkové konstanty pro různé polovodiče. Obrázek byl převzat z [6]

3. Experimentální část

Pro jednotlivá měření bude vždy nejprve představeno použité experimentální uspořádání. Tato uspořádání byla sestavena takovým způsobem, aby byla schopná měřit v požadované oblasti vlnových délek. Následně budou prezentována naměřená data, která budou hned diskutována.

3.1. Vzorky

Všechny použité vzorky jsou experimentální vzorky připravené ve Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky pomocí metody MOVPE (epitaxe organokovových materiálů z plynné fáze). Vzorky se skládají z mnohonásobných kvantových jam mezi galium nitridem a indium-galium nitridem, liší se velikostí a počtem kvantových jam, povrchovou úpravou a obsahem india. Schématický nákres struktury je na Obr. 12, přičemž proměnné údaje o rozměrech struktury jsou zaznamenány v tabulce 1.



Obr. 12 Schématický nákres vzorků

Tabulka 1:

vzorek	počet jam	šířka GaN	Šířka InGaN	obsah india **x** v $In_xGa_{(1-x)}N$
006Be	1 pětice	10 nm	≈3 nm	0,13
008Be	3 pětice	10 nm	≈1 nm	0,18
057Bd	2 pětice	5 nm	≈1 nm	0,06
060Cb	6 pětic	5 nm	≈1 nm	0,06

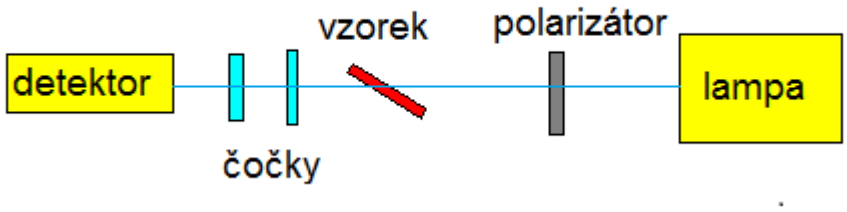
Počet pětic v tabulce 1 pak odpovídá počtu opakovacích úseků na Obr. 13. Podle obdržených informací má také každá pětice mírně jiný obsah

india, kdy jeho množství směrem k povrchu roste. Protože číselné značení odpovídá různým strukturám a písmenné značení pozici na substrátu, kde byl vzorek vytvořen, bude ve zbytku práce používáno jen číselné značení.

Mezi vzorky je rozdíl také v povrchové úpravě – vzorky 57 a 60 jsou leštěné z obou stran, ale vzorky 6 a 8 jenom z vrchní strany. Z tohoto důvodu není možné na vzorcích 6 a 8 provádět transmisní experimenty.

3.2. Měření absorpce

Schéma uspořádání můžeme vidět na Obr. 13. Jako zdroj záření je využita halogenová lampa, která má široké spektrum, a proto umožňuje měřit absorpci najednou v široké spektrální oblasti. Svazek vycházející ze vzorku je sbírán čočkou a druhou spojnou čočkou soustředěn do štěrbiny CCD kamery Andor s předřadným spektrografem Oriel MultiSpec 127i. Pro snížení temného proudu je tato CCD kamera chlazená na teplotu -60°C.



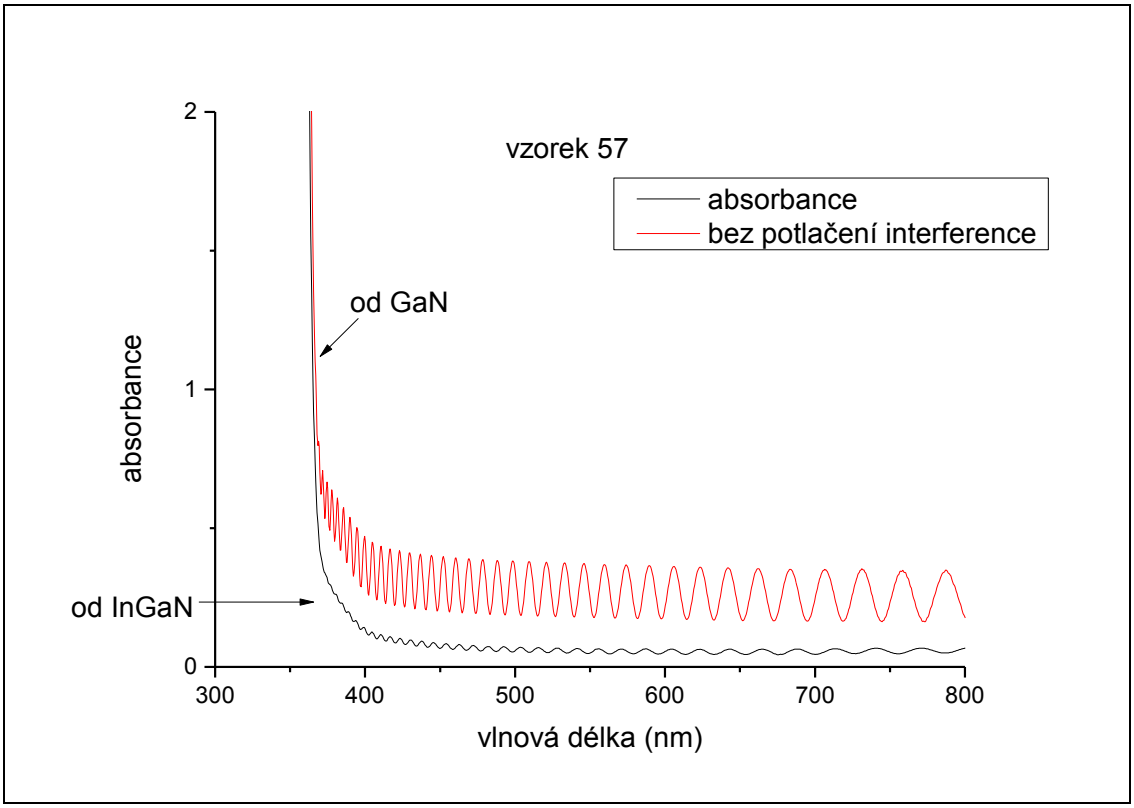
Obr. 13 Experimentální uspořádání pro měření absorpce

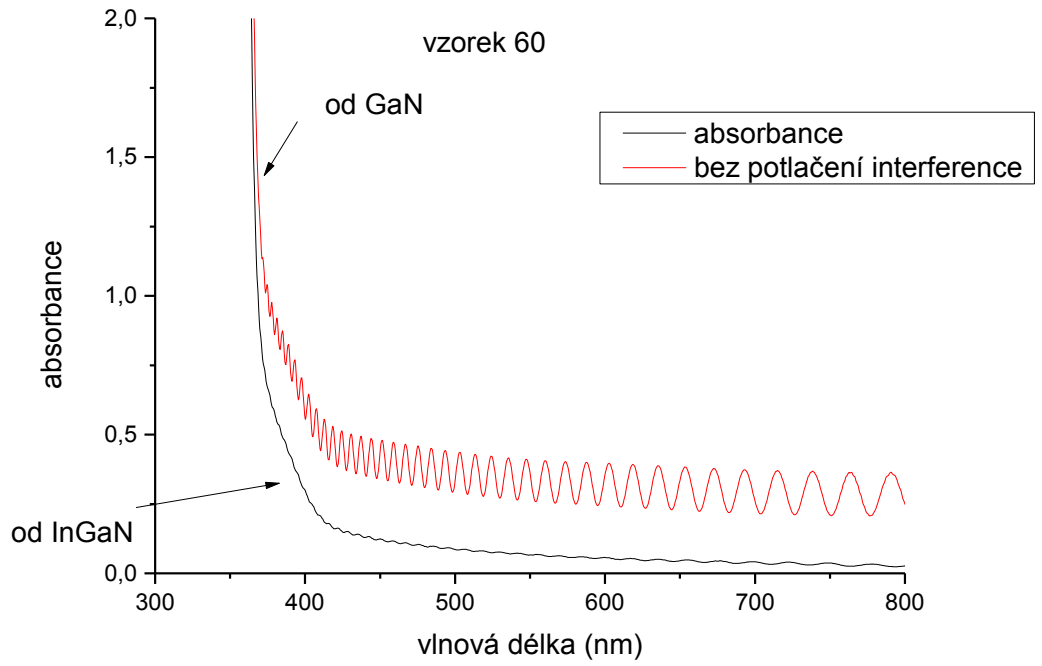
Nejprve byla spektrálně zkalibrována CCD kamera pomocí známého spektra zářivek v laboratoři. Také bylo změřeno pozadí bez zapnuté lampy. Jelikož se vzorek skládá z rovnoběžných vrstev, chová se jako Fabry-Perotův rezonátor a dochází k interferenci. Díky tomu je optický signál modulován sinusovou funkcí s periodou úměrnou vzdálenosti mezi vrstvami. Díky neznalosti přesné vzdálenosti se nedá tohoto zkreslení ve spektru matematicky zbavit bez nutnosti fitování.

Pro zmírnění interference využijeme toho, že pokud na vzorek dopadá polarizované světlo pod brewsterovým úhlem, k interferenci nedojde. Protože se nejedná o homogenní materiál, nelze tuto interferenci plně eliminovat. Natočení vzorku ale bude mít i negativní efekt – dojde totiž k lomu světla a pozice svazku na detektoru se posune. K správnému měření je třeba, aby

referenční signál se také tímto způsobem posunul. Jelikož nebylo k dispozici sklíčko se správnou tloušťkou, bylo posunutí kompenzováno posunem detektoru. Protože je vzorek nehomogenní, lze jen těžko určit přesný posun detektoru. Místo měření změny polohy bylo u měření signálu i reference hledáno maximum naměřené fotoluminiscence. Nutnost hledat posun tímto způsobem vnáší do výsledků mírnou chybu, ale ta bude menší, než neurčitost vzniklá interferencí, pokud by bylo měřeno bez natočení vzorku.

Byl měřen vlastní a referenční signál podle kapitoly 1.2, z něhož byla pomocí rovnice (3) spočtena absorbance. Závislost absorbance na excitační vlnové délce pro vzorky 57 a 60 byla vynesena do Grf. 1. Pro srovnání do něj byly vyneseny hodnoty měřené bez potlačování interference.





Grf. 1 Závislost absorbance na vlnové délce pro vzorky 57 a 60

Chyba určení vlnové délky byla odhadnuta na 0,5 nm a chyba absorbance jako 3% z měřené hodnoty. Jak je vidět z Grf. 1, pro vzorek 60 se velmi dobře podařilo potlačit interferenci, zatímco pro vzorek 57 jen do určité míry. V grafech pro oba vzorky jsou vidět dvě absorpční hrany, jedna odpovídající GaN a druhá InGaN (viz šipky). Z těchto grafů lze i přibližně určit šířku zakázaného pásu pro oba polovodiče jako místo, kde dochází ke změně směrnice absorpční hrany. Ta byla určena jako $\lambda_{GaN} =$ 370 nm pro oba vzorky, λ_{InGaN} = 415 nm pro vzorek 60 a λ_{InGaN} = 410 nm pro vzorek 57. Chyba těchto hodnot byla odhadnuta na ± 5 nm pro vzorek 60 a ± 10 nm pro vzorek 57. Tato chyba je brána jako chyba odečtení a pro vzorek 57 je vyšší díky zbývající interferenci. Při srovnání naměřených vlnových délek s teoretickými hodnotami z kapitoly 2.4 je vidět, že vlnová délka se pro GaN v rámci chyby shoduje. Ze srovnání vlnových délek pro InGaN je vidět, že vzorky 57 a 60 byly sice připravované stejnou metodou, ale byly při nich použity jiné parametry. Při použití rovnice (9) vychází šířka zakázaného pásu pro oba vzorky mezi 3,04 a 3,25 eV v závislosti na zvoleném parametru

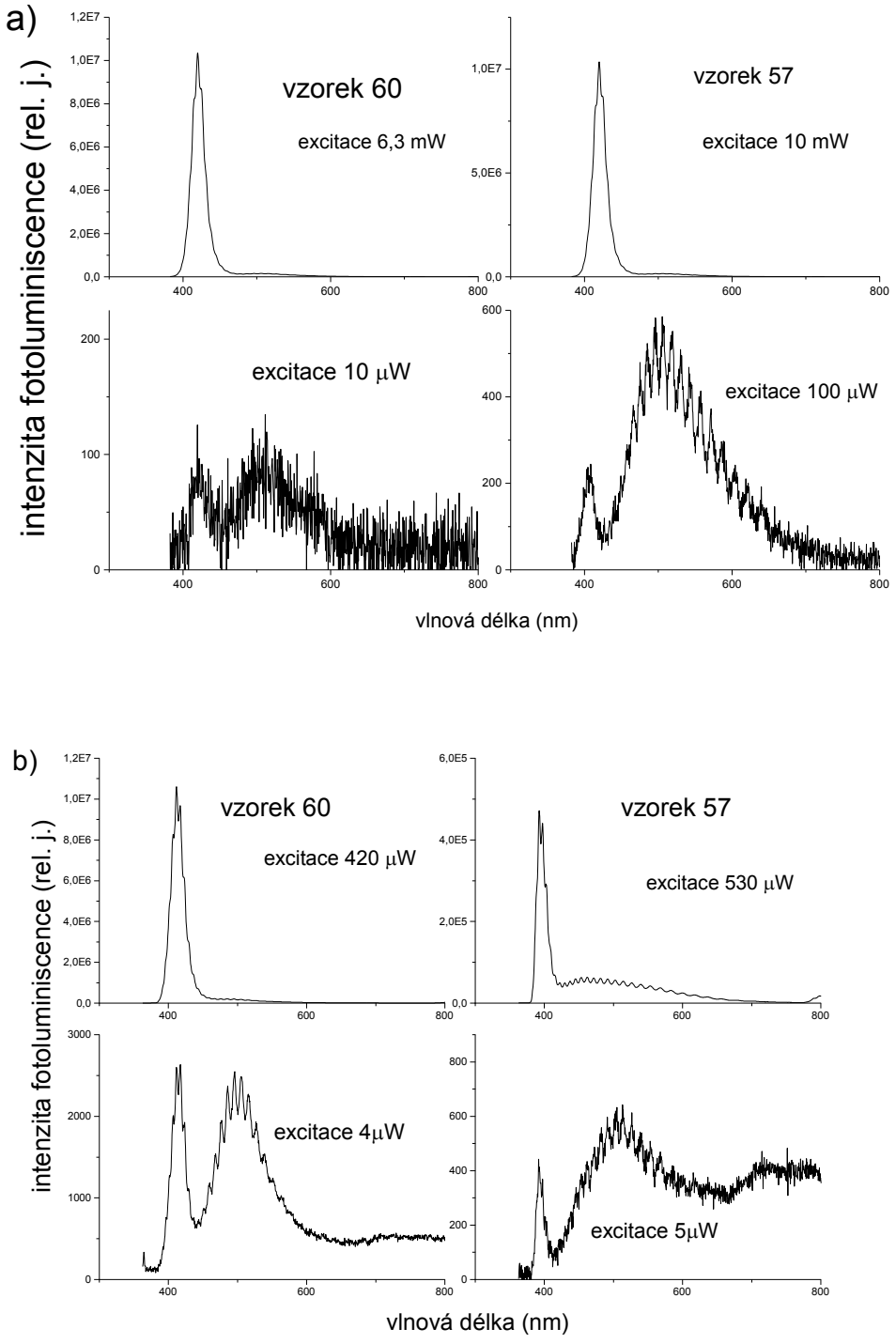
prohnutí. Při převodu do vlnových délek to odpovídá rozsahu 407-387 nm, což v rámci chyby odpovídá naměřeným hodnotám. K šířce zakázaného pásu podle rovnice (9) by se měl připočítat posun díky kvantování, ale protože naměřené hodnoty jsou jen přibližné, nebude v této kapitole počítán.

3.3. Měření fotoluminiscence

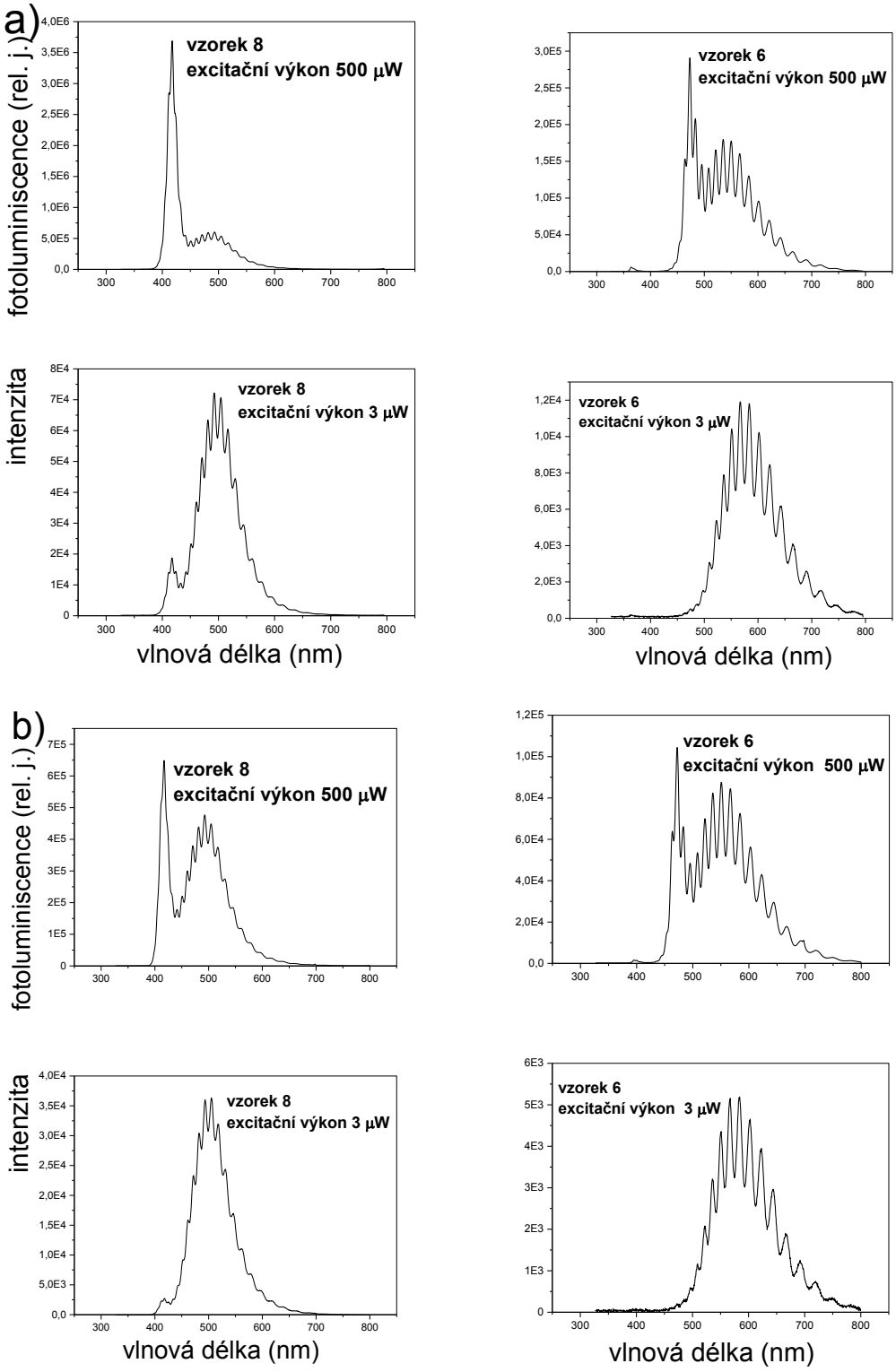
Pro měření fotoluminiscence bylo použito uspořádání na odraz (viz Obr. 1b)). Excitace probíhala v první sadě měření laserem OBIS, který vyzařuje na 375 nm s výkonem až 50 mW [7]. V druhé sadě měření používáme helium – kadmiový laser, vyzařující na 325 nm [8]. Jako detektor byla v obou případech použita CCD kamera Andor s předřadným spektrografem Oriel MultiSpec 127i. Pro snížení temného proudu je CCD kamera chlazená na teplotu -60°C.

Nejprve byla CCD kamera spektrálně zkalibrována pomocí známého spektra zářivek v laboratoři. Následně bylo změřeno pozadí, které bereme, že se v průběhu různých měření nemění. Bylo měřeno fotoluminiscenční spektrum pro vzorky 6, 8, 57 a 60, přičemž excitace probíhala pomocí vlnové délky 325 nm a 375 nm. Tyto vlnové délky jsou zajímavé i tím, že podle kapitoly 3.3 odpovídá 375 nm přechodu v kvantové jámě a 325 nm umožňuje exitovat nosiče i v GaN, tedy mimo kvantovou jámu. Byla také měřena závislost fotoluminiscenčního spektra na excitačním výkonu pro vzorky 57 a 60. Změna výkonu byla zajišťována sadou neutrálních filtrů se stejnou tloušťkou, ale různým stupněm zeslabení. Tvar naměřených spekter pro různé výkony je velmi podobný, a proto byla vynesena jen spektra pro nejvyšší a nejmenší měřený výkon pro daný vzorek do Grf. 2 (vzorky 57 a 60) a do Grf. 3 (vzorky 8 a 6). Hodnota fotoluminiscence odpovídá počtu naměřených fotonů na dané vlnové délce, a proto je bezrozměrná.

Chyba vlnové délky byla odhadnuta na 0,5 nm a chyba fotoluminiscence jako velikost šumu, tedy ± 50. Jak je vidět z Grf. 2 a Grf. 3 kromě fotoluminiscence odpovídající nejnižšímu přechodu v kvantové jámě InGaN, vyskytuje se ve spektru ještě fotoluminiscence ve žluté oblasti. Tato fotoluminiscence má členitou strukturu. Tato členitost je pravděpodobně způsobená interferencí mezi vrstvami vzorku, neboť tato perioda přibližně odpovídá periodě interference v Grf. 1.



Grf. 2: Fotoluminiscence vzorků 60 (1. sloupec) a 57 (2. sloupec) pro excitační vlnovou délku pro a) 325 nm a pro b) 375 nm. Spektra jsou pro nejvyšší a nejnižší měřený výkon. Excitační vlnová délka byla plně potlačena spektrálním filtrem.



Grf. 3: Fotoluminiscence vzorků 8 (1. sloupec) a 6 (2.sloupec) při excitačním výkonu 500 μW (1.řádek) a 3 μW (2. řádek) při excitační vlnové délce a) 325 nm b) 375 nm. Excitační vlnová délka byla plně potlačena spektrálním filtrem.

Srovnáním Grf. 3 s měřením fotoluminiscence vzorků 57 a 60 v Grf. 2 je vidět, že dochází k mírnému překryvu maxim od přechodu v kvantové jámě a od pasťových stavů. Obzvláště je to patrné pro vzorek 6. Okolo maxima přechodu v kvantové jámě jsou lokální maxima fotoluminiscence. Ty jsou pravděpodobně způsobeny zmíněnou interferencí.

Pozice maxim fotoluminiscence odpovídající mezipásovému přechodu v kvantové jámě a pasťové rekombinaci zůstává pro různý výkon zachována (viz Grf. 2 a Grf. 3). Tato poloha se ale mírně mění pro různé vzorky a různé excitační délky. Polohy maxima příslušejícího přechodu v kvantové jámě jsou zaneseny do tabulky 2. Ty jsou určeny s přesností ± 1 nm. Do tabulky 2 byla vynesena také plná šířka v polovině maxima.

Tabulka 2: Pozice maxim fotoluminiscence odpovídající přechodu v kvantové jámě a jejich plné šířky v polovině maxima (FWHM)

	Excitace na 325 nm		Excitace na 375 nm	
	Pozice maxima	FWHM	Pozice maxima	FWHM
vzorek 57	406 nm	18 nm	395 nm	17 nm
vzorek 60	420 nm	21 nm	413 nm	24 nm
vzorek 8	418 nm	19 nm	416 nm	18 nm
vzorek 6	473 nm	24 nm	472 nm	25 nm

Pro srovnání byla spočtena energie způsobená kvantově rozměrovým jevem podle rovnice (7) pro relativní hmotnost díry branou jako 1,4 a relativní hmotnost elektronu jako 0,15. Hloubka jámy byla brána jako 0,24 eV pro elektrony a 0,16 eV pro díry. Získaný posun energií je 74 meV pro díry a 196 meV pro elektrony pro šířku jámy 1 nm (vzorky 57, 60 a 8) a 18 meV pro díry a 92 meV pro elektrony pro šířku jámy 3 nm (vzorek 6). Při započtení šířky zakázaného pásu podle (9) vychází vlnové délky o něco nižší než naměřené. Možné vysvětlení je mírně větší šířka jámy, oproti obdržené hodnotě 1 nm.

Jak je vidět z tabulky 2, je pro vzorky 6 a 8 rozdíl mezi pozicemi maxim pro různé excitační vlnové délky minimální. Vzorky 57 a 60 mají tento rozdíl vyšší – okolo 10 nm. To je způsobeno větším množstvím GaN ve struktuře vzorků 6 a 8. Pro excitační vlnovou délku 325 nm jsou pak nosiče excitovány i v GaN, odkud nejprve musí relaxovat do kvantové jámy. Z tabulky 2 je také vidět, že vzorek 6 má znatelně posunutou pozici maxima odpovídající přechodu v kvantové jámě. To je způsobeno změnou velikosti

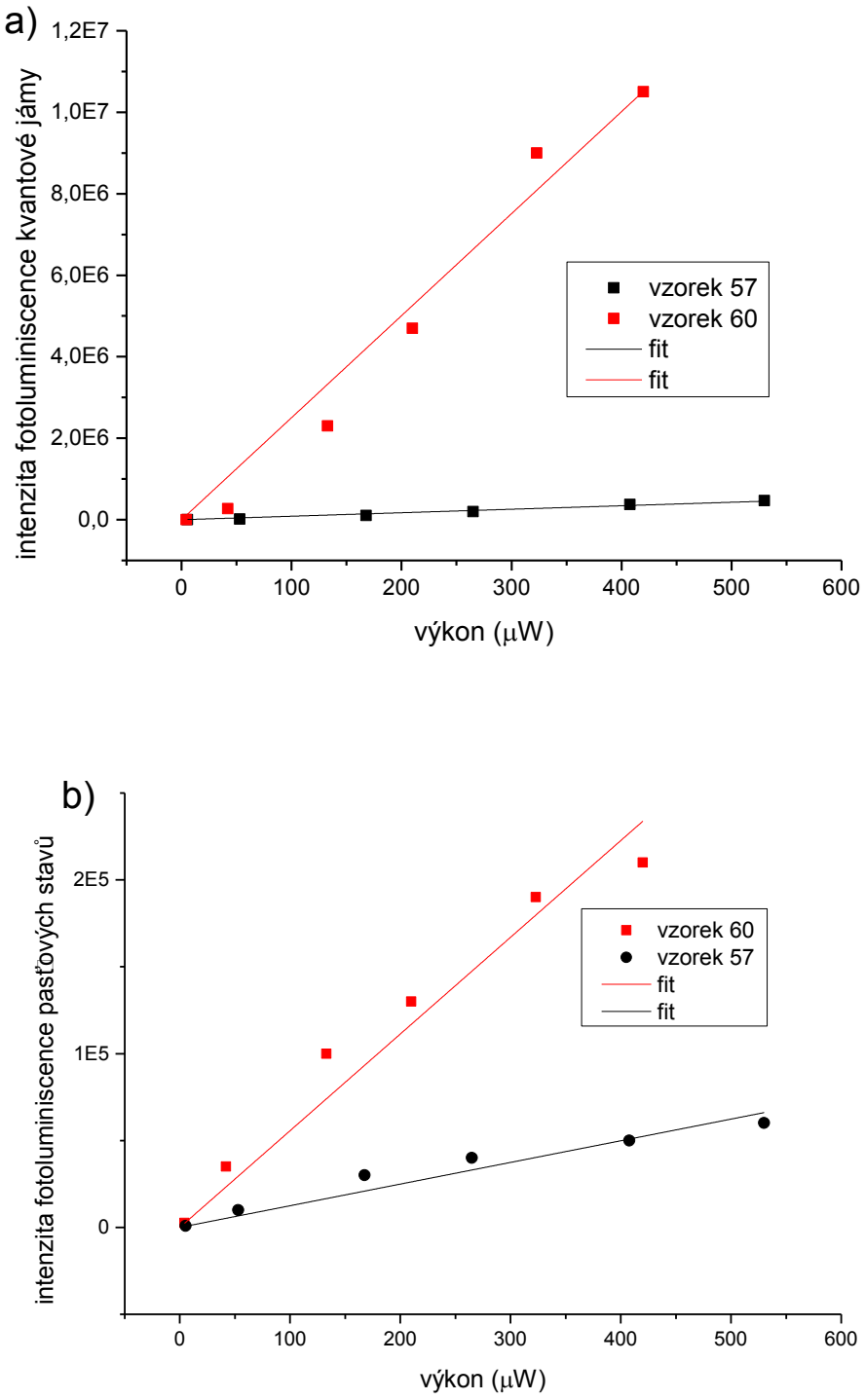
kvantové jámy, která je pro tento vzorek širší a podle rovnice (7) tak dojde k posunu do vyšších vlnových délek. Došlo také k posunu maxima pasťové fotoluminiscence, z čehož se dá odvodit, že tyto stavy se nacházejí v InGaN.

Při srovnání vzorků podle Grf. 2 a Grf. 3 pro podobné excitační výkony pro excitační vlnovou délku 375 nm je vidět, že vzorek 60 má řádově vyšší intenzitu fotoluminiscence přechodu v kvantové jámě. Rozdíl v ní nabývá dvou řádů. Takový rozdíl nelze vysvětlit jen větším počtem kvantových jam. Pravděpodobné vysvětlení je, že vzorek 60 má menší množství dislokací a dalších defektů. Pasťová fotoluminiscence je také relativně ke zbytku spektra menší pro vzorek 60. To podporuje tvrzení o větším počtu defektů pro ostatní vzorky. Z Grf. 2 a Grf. 3 je také vidět, že pro nízké excitační výkony nejprve dochází k vyzařování z pasťových stavů. To je zvlášť patrné pro vzorky 6 a 8.

Byla vynesena závislost intenzity fotoluminiscence na excitačním výkonu. Byla sledována maxima odpovídající přechodu v jámě a odpovídající pasťové fotoluminiscenci pro vzorky 57 a 60. Závislost pro excitační vlnovou délku 375 nm byla zpracována do Grf. 4 a pro excitaci na 325 nm do Grf. 5. Pro vzorky 6 a 8 byly měřeny hodnoty pouze pro mezní hodnoty výkonu a pro jinou dobu integrace, proto nebyly tyto hodnoty do Grf. 4 a Grf. 5 vyneseny. Chyba měření výkonu byla odhadnuta na 5% měřené hodnoty.

Pro vzorky 57 a 60 při excitační vlnové délce 325 nm je závislost intenzity fotoluminiscence pro obě maxima na excitačním výkonu lineární a prochází počátkem (viz Grf. 5). Směrnice těchto závislostí byly vyneseny do tabulky 3. Chyba směrnice byla vždy určena jako směrodatná odchylka lineární závislosti. Pro excitaci 375 nm je závislost také přibližně přímková a prochází počátkem (viz Grf. 4). Pro srovnání byly také tyto závislosti fitovány přímkou a směrnice zaneseny do tabulky 3. Chyby směrnice byly opět brány jako chyby fitu.

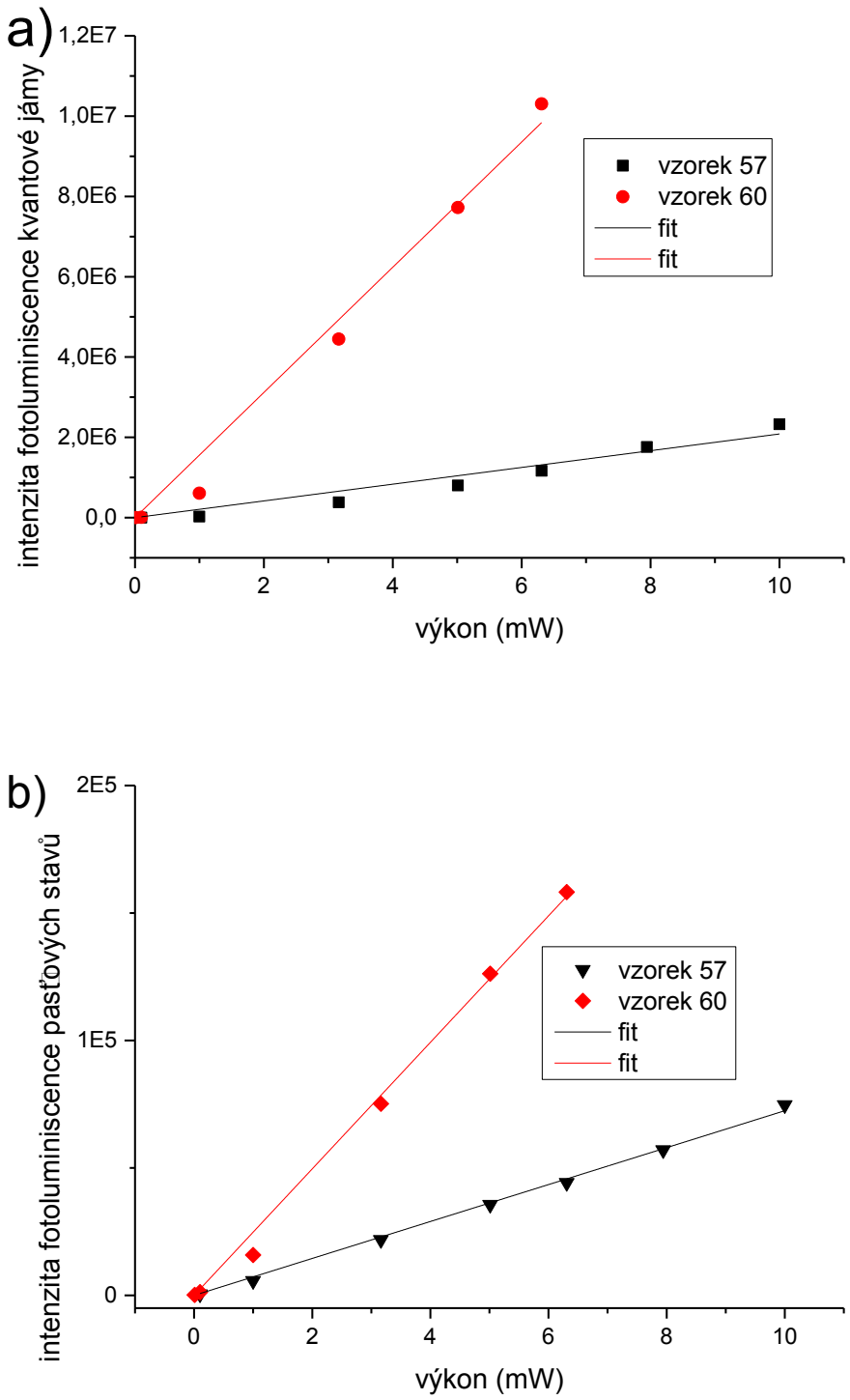
Pro nižší hodnoty výkonu pro vzorek 60 je intenzita maxima pasťové fotoluminiscence mírně větší a intenzita maxima fotoluminiscence kvantové jámy mírně menší, než odpovídá lineární závislosti. To může být způsobeno tím, že pro tento vzorek dochází pro nízké výkony k fotoluminiscenci nejprve z pasťových stavů a teprve poté z kvantové jámy.



Grf. 4 Závislost intenzity fotoluminiscence na výkonu pro excitaci na 375 nm pro vzorky 57 a 60 odpovídající

a) maximu příslušející přechodu v kvantové jámě

b) maximu pasťových stavů



Grf. 5 Závislost intenzity fotoluminiscence na výkonu pro excitaci na 325 nm pro vzorky 57 a 60 odpovídající

a) maximu příslušející přechodu v kvantové jámě

b) maximu pasťových stavů

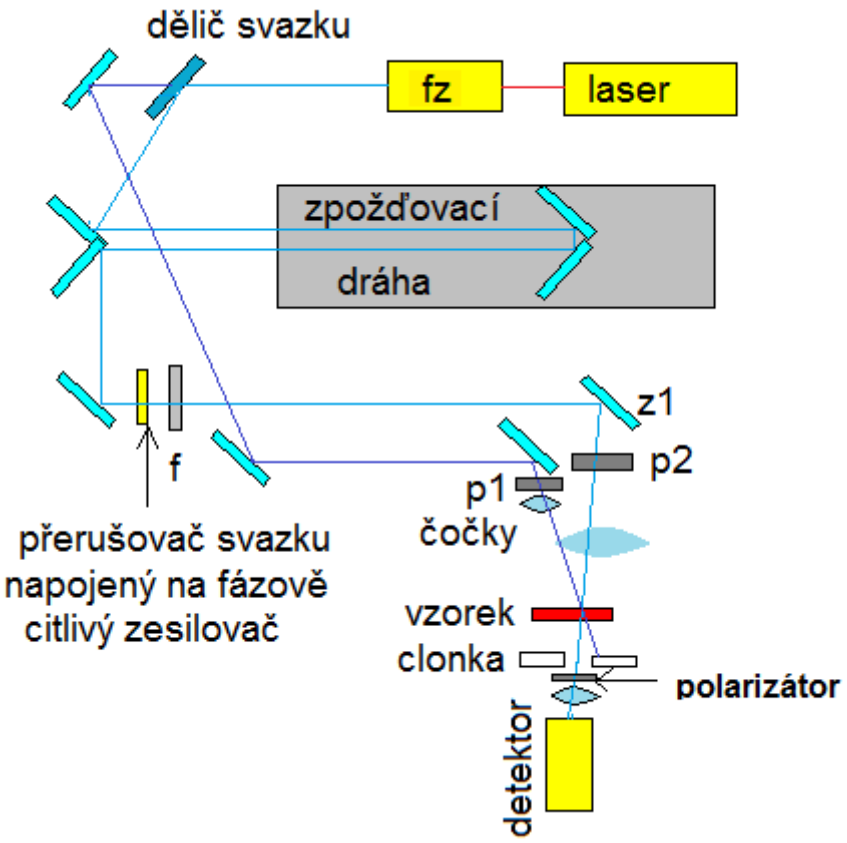
Pro vzorky 57 a 60 je potřeba pro dosažení podobných hodnot fotoluminiscence při excitaci na 325 nm o řád vyšší výkon, nežli při excitaci na 375 nm (mW oproti stovkám μW). Jedním z důvodů tohoto jevu je větší ztráta energie v důsledku relaxace. Pro excitaci na 325 nm je totiž pro excitaci spotřebována na každý nosič náboje větší část energie a tedy i výkonu. Nosiče navíc mohou být excitované i v prostoru GaN a pro přechod musí nadifundovat do kvantové jámy. To vše má za následek ztrátu energie, a tak výkon není plně využit k přechodu. Je zajímavé, že to platí nejen pro fotoluminiscenci kvantové jámy, ale i pro pasťovou fotoluminiscenci. Příslušné pasti se tedy nejspíše nacházejí v InGaN.

Tabulka 3: Směrnice závislosti výšky maxima fotoluminiscence na excitačním výkonu

	excitace 375 nm	excitace 325 nm
	Směrnice (μW^{-1})	Směrnice (μW^{-1})
vzorek 60 přechod v kvantové jámě	(25000 ± 1000)	(1560 ± 60)
vzorek 57 přechod v kvantové jámě	(860 ± 40)	(210 ± 10)
vzorek 60 pasťová fotoluminiscence	(560 ± 30)	(24,8 ± 0,5)
vzorek 57 pasťová fotoluminiscence	(125 ± 8)	(7,24 ± 0,09)

3.4. Měření časově rozlišené absorpce

Nákres experimentálního uspořádání můžeme vidět na Obr. 14. Jako zdroj záření pro měření časově rozlišené absorpce byl použit femtosekundový titan-safírový laser Tsunami 3960C–10HP čerpaný pevnolátkovým laserem Spektra-Physics Millenia 10S na 532 nm. Tento laser Tsunami je konstruován pro vysílání pulsů o vlnových délkách mezi 700 a 1050 nm. Délka pulsu je menší než 100 fs a výkon přes 1,5W [9]. Z laserového paprsku je následně pomocí frekvenčního zdvojovače Spectra-Physics model 3980 získána druhá harmonická frekvence. Ta je vytvářena pomocí nelineární optiky za použití krystalu BBO. Je možné takto vytvářet vlnové délky mezi 350nm a 520 nm [10]. Protože tato vlnová délka je ta dopadající na vzorek, bude v tomto uspořádání na ni odkazováno jako na excitační vlnovou délku. Délka pulsu je změnou frekvence jen mírně změněna – puls měří přibližně 100 fs. Výkon je v desítkách až stovkách miliwattů v závislosti na vlnové délce. Toto uspořádání umožňuje opakovací frekvenci 80 MHz [10].



Obr. 14 Experimentální uspořádání pro měření časově rozlišené absorpce

f filtr fz frekvenční zdvojovač

z1 zrcadlo s piezoelektrickým posuvem

p1,p2 navzájem kolmé polarizátory

excitace značena světle modře, sondování tmavě modře

Nový svazek je na děliči svazku rozdělen. Přibližně 90% výkonu prochází (takzvaný excitační svazek) a je fokusováno čočkou s ohniskovou vzdáleností 15 cm na vzorek. Pomocí polarizátoru před čočkou je vytvořeno vertikálně polarizované světlo. Zbývajících 10% výkonu tvoří sondovací svazek. U něj je možno pomocí zpožďovací dráhy nastavit časové zpoždění mezi oběma pulsy. Je třeba správně nastavit rozdíl optických drah, které musí jednotlivé svazky urazit, aby se pro měření dala použít ideálně celá zpožďovací dráha. Pro zlepšení poměru signál/šum je do cesty tohoto svazku vložen mechanický přerušovač napojený na fázově citlivý zesilovač .

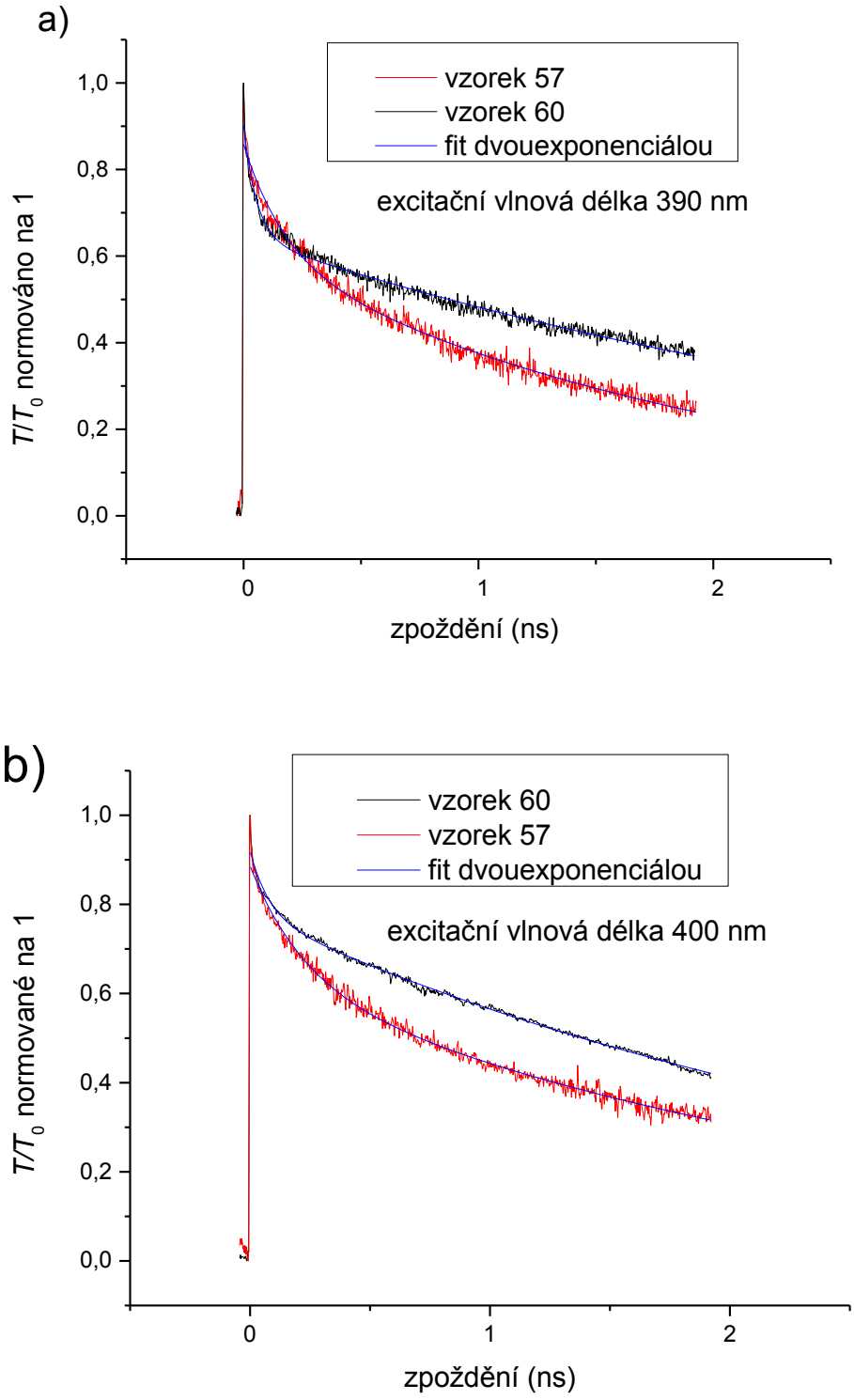
Pro některé případy byl navíc do cesty tomuto svazku vložen dodatečný neutrální filtr. Výkon sondovacího svazku byl pomocí správné volby filtru vždy nastaven na 7 mW. Tato hodnota byla zvolena jako nejmenší

výkon v daném místě bez použití neutrálního filtru ze všech použitých vlnových délek. Sondovací svazek je následně pomocí polarizátoru zpolarizován horizontálně, tedy kolmo na polarizaci excitačního svazku. Čočkou s ohniskovou vzdáleností 10 cm je svazek následně fokusován na vzorek. Po průchodu vzorkem je pomocí clonky a polarizátoru vybrán pouze sondovací svazek, který je pomocí čočky sebrán do detektoru – fotodiody Hammatsu S1336.

Stopy v ohnisku excitačního i sondovacího pulsu jsou malé (řádově desítky mikrometrů), a proto je třeba dosáhnout prostorového překryvu obou pulsů v oblasti vzorku. Pro přibližné nastavení tohoto překryvu byla nejprve místo vzorku dána úzká štěrbina. Mírnou změnou pozice čoček byla hledána taková jejich pozice, kdy oba dva pulsy prochází štěrbinou natočenou horizontálně i natočenou vodorovně. Přesnější nastavení pak probíhá již s použitým vzorkem pomocí zrcadla s piezoelektrickým posuvem (na Obr. 14 označeno z1). Byl takto hledán maximální rozdíl signálu ze sondovacího pulsu měřeného před a po dopadu excitačního pulsu. Pro maximalizaci prostorového překryvu je navíc potřeba, aby úhel mezi dopadajícími svazky byl minimální. Kvůli nutnosti následně svazky od sebe oddělit pomocí štěrbiny je ale nějaký minimální úhel nutný (viz Obr. 14).

Byla měřena časová závislost absorpce postupně pro různé vlnové délky od 370 do 410 nm. Tyto vlnové délky odpovídají mezipásovým přechodům v kvantové jámě. Při měření mimo tento rozsah pro vlnovou délku 360 nm byl signál příliš malý, aby byl v šumu patrný. Protože vzorky 6 a 8 nebyly upraveny k transmisním experimentům, byly měřeny pouze vzorky 57 a 60.

Před vlastním měřením bylo pro každou vlnovou délku třeba nejprve změřit transmisi bez excitačního pulsu T_0. Vypovídající signál pak byl spočten podle rovnice (5). Časová nula byla vždy přiřazena maximu signálu. Srovnání obou vzorků je vyneseno do Grf. 6. Pro větší vypovídací hodnotu byla maxima absorpce pro oba vzorky nanormována na 1. Srovnání vzorků 57 a 60 jsou pro různé vlnové délky velmi podobné, a proto v Grf 6 je ukázáno pouze pro vlnové délky 390 a 400 nm.



Grf. 6 Srovnání časové závislosti absorpce vzorků 57 a 60 pomocí metody excitace a sondování pro excitační vlnové délky a) 390 nm b) 400 nm

Chyba určení zpoždění byla odhadnuta na 2 ps, což odpovídá kroku, po kterém bylo měření provedeno. Chyba T/T_0 byla odhadnuta jako množství šumu, tedy ± 0,03 (při normování na 1). Srovnáním vzorků v Grf 6 je vidět, že ačkoli je počátek závislosti podobný, má vzorek 57 pro delší časy pomalejší doznívání absorpce. To jen potvrzuje již dříve odvozený předpoklad, že tento vzorek má méně defektů než vzorek 57.

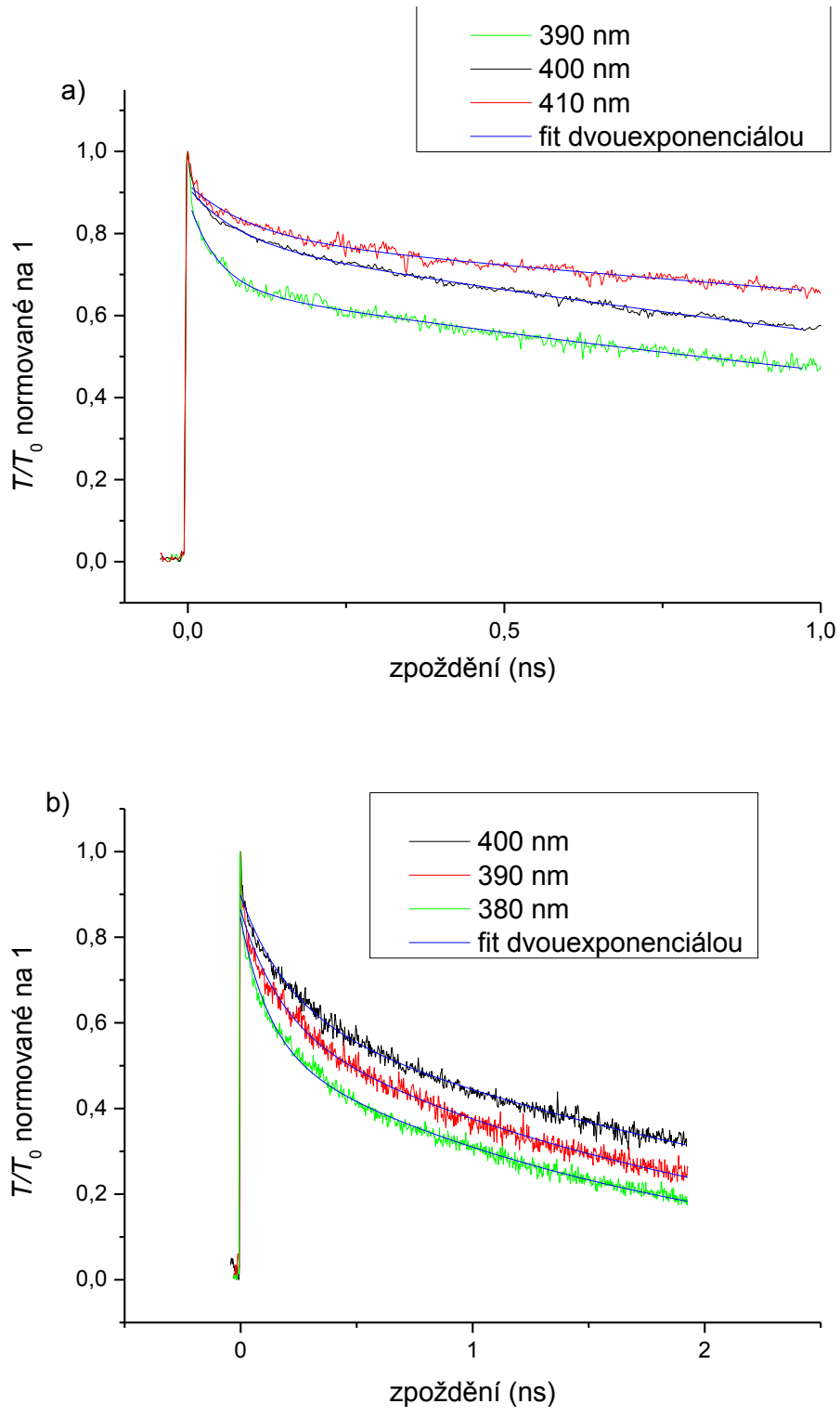
V naměřených závislostech jsou vidět dvě doby doznívání, a proto byla pro fitování zvolena funkce: $y = A * \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) + B * \exp\left(-\frac{x}{t_2}\right)$. V té nás zajímá především doba života t_1 (bude označována jako dlouhá složka) a t_2 (označována jako krátká složka). Ty byly pro jednotlivé vzorky a vlnové délky zpracovány do tabulky 4. Příslušná chyba byla brána jako chyba této závislosti. Přesná hodnota veličin A a B není vypovídající, protože jsou velmi ovlivněny tím, jak dobře se podaří nastavit prostorový překryv pulsů.

Tabulka 4: Doby života nosičů

	vzorek 57		vzorek 60	
Vlnová délka (nm)	t_1 (ps)	t_2 (ps)	t_1 (ps)	t_2 (ps)
380	(1765 ± 14)	(125 ± 3)	(4360 ± 60)	(18 ± 2)
390	(2060 ± 20)	(169 ± 6)	(2790 ± 40)	(47 ± 2)
400	(2710 ± 30)	(206 ± 6)	(2980 ± 20)	(77 ± 3)
410	(5200 ± 100)	(370 ± 40)	(5450 ± 140)	(99 ± 6)

Časové závislosti absorpce pro různé vlnové délky byly vyneseny také do Grf. 7, kde byl srovnáván vliv excitační vlnové délky na délku dob života absorpce. Chyba T/T_0 byla odhadnuta jako množství šumu, tedy ± 0,03 (při normování na 1) pro vzorek 57 a ± 0,015 (při normování na 1) pro vzorek 60. Chyba určení bodu zpoždění byla opět odhadnuta na 2 ps. To odpovídá kroku, po kterém byla tato závislost měřena.

Co se týče původu oněch dvou dob života, pravděpodobně odpovídají jedna úbytku díky mezipásovému přechodu – t_1 a druhá úbytku díky relaxaci na nižší energetickou hladinu nebo past - t_2. Jak je vidět z tabulky 4 a Grf. 7, pro oba vzorky se pro zvyšující se vlnovou délku prodlužují doby života. To je plně v souladu s teorií, neboť excitované nosiče náboje nejprve relaxují do nižších stavů, kde teprve může dojít k mezipásovému přechodu. To má za následek právě zkrácení dob života pro vlnové délky výše nad přechodem.



Grf 7 Srovnání závislosti časového průběhu absorpce pro různé vlnové délky pro a) vzorek 60 b) vzorek 57

Jedinou dobou života, která je vyšší pro vyšší vlnovou délku, je doba života t_1 pro vzorek 60 a vlnovou délku 380 nm. Bylo by vhodné provést dodatečné měření pro určení původu této odlišnosti. Protože doba života absorpce neodpovídá zmíněné závislosti, nebyla do Grf. 7 zanesena. Do Grf. 7 také z důvodu přehlednosti nebyla vynesena závislost pro vzorek 57 a vlnovou délku 410 nm. Tato závislost totiž byla na hraně rozlišitelnosti v šumu a po normování tento problém je ještě zvětšen. Chyba T/T_0 pro tento případ byla odhadnuta jako množství šumu, a to po normování nabývá hodnot ± 0,5.

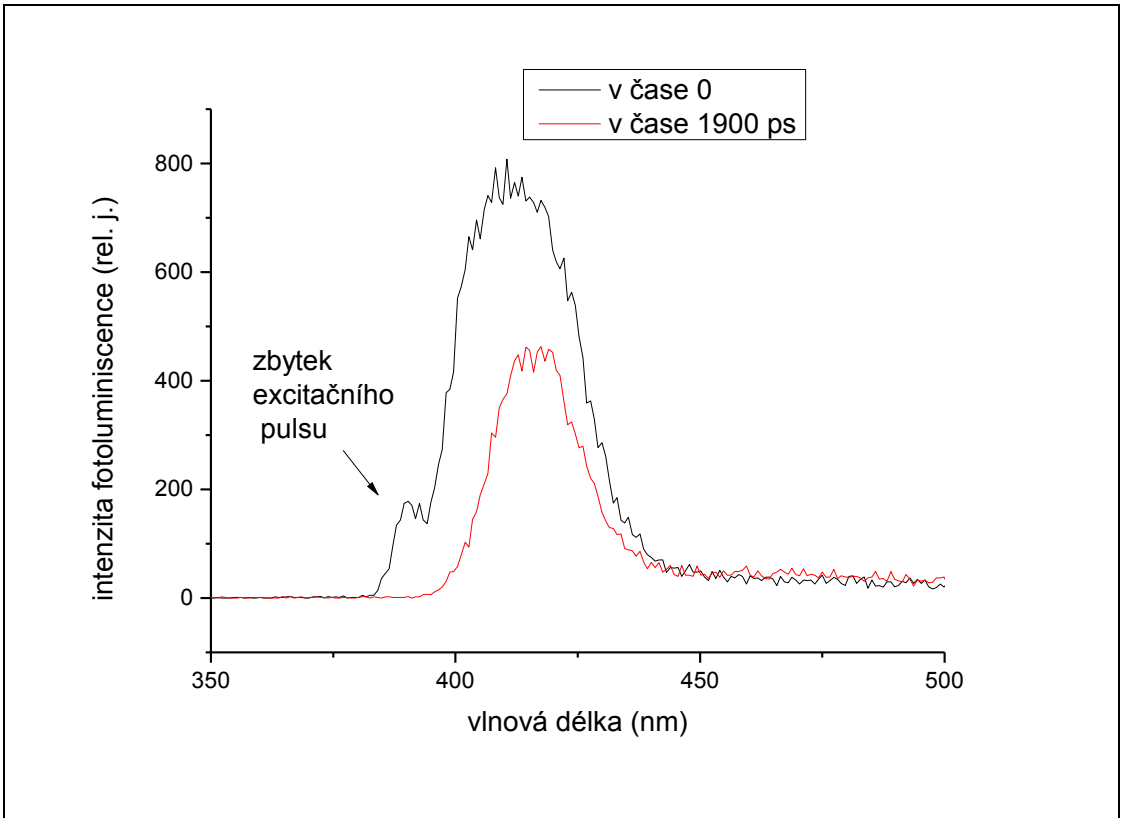
3.5. Měření časově rozlišené fotoluminiscence za pokojové teploty

Jako zdroj záření je opět použit titan-safírový laser Tsunami 3960C – 10HP čerpaný polovodičovým laserem Spektra-Physics Millennia 10S na 532 nm. Za pomoci frekvenčního zdvojovače Spectra-Physics model 3980 byla pomocí nelineární optiky získána druhá harmonická frekvence. Tyto přístroje byly použity při měření v kapitole 3.4, kde lze také najít technické specifikace pulsů. Pro nezahlcení CCD čipu detektoru je použitý excitační svazek stokrát zeslaben. Po dopadu na vzorek následuje uspořádání na průchod (viz Obr. 1b)), kdy je za druhou čočku přidán dodatečný spektrální filtr pro odstranění zbytku excitačního svazku. Detektor se skládá z mřížkového spektrografu Acton SP2150i, který dokáže oddělit od sebe vlnové délky s rozlišením 0,25 nm [11]. Následuje rozmítací kamera HAMATSU C5680, která umožňuje měřit s časovým rozlišením až 2 ps [12]. V režimu „synchroscan“ je rozmítací kamera omezena opakovací frekvencí, což má za následek omezení délky časového okna pro měření na 2 ns [12].

Pro měření byla zvolena excitační vlnová délka 390 nm. Před měřením byla rozmítací kamera spektrálně zkalibrována podle známého spektra zářivek v laboratoři a následně bylo určeno její pozadí. Byly měřeny vzorky 57 a 60, ale ukázalo se, že použitá rozmítací kamera má pro vzorek 60 příliš malý časový rozsah. Použitá opakovací frekvence pak způsobí, že další puls dopadá do nezrelaxovaného stavu a tím mění měřenou závislost. Bylo proto pouze odvozeno, že doba života vzorku 60 nabývá hodnot větších

než 2 ns. Delší doba života vzorku 60 oproti vzorku 57 je opět způsobena menším množstvím dislokací a pasťových stavů.

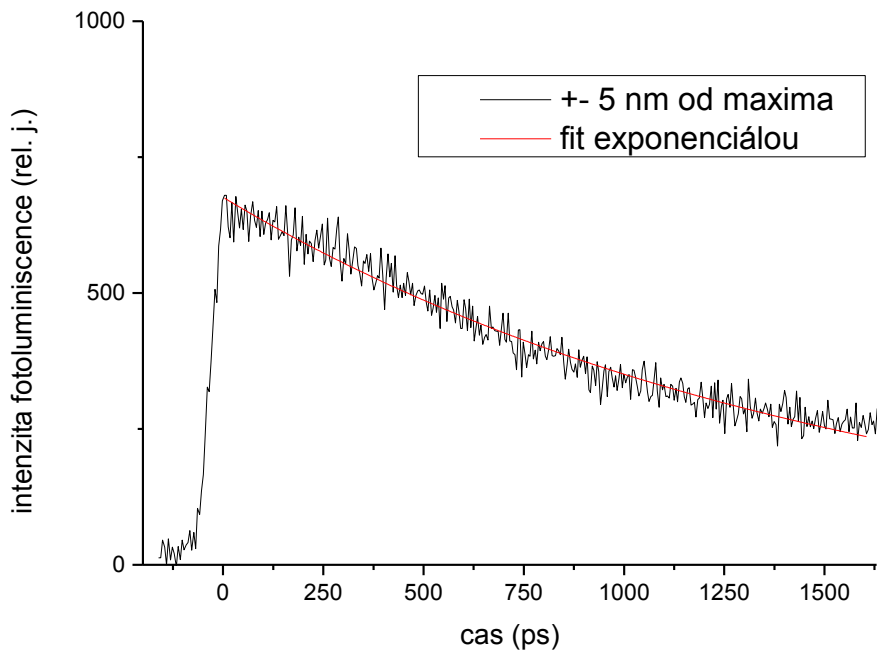
Spektrum fotoluminiscence vzorku 57 na začátku a konci závislosti bylo vyneseno do Grf. 8. Je z něj patrné, že se nám pro nulový čas nepovedlo plně odfiltrovat excitační svazek. Nulový čas byl v závislosti zvolen jako maximum fotoluminiscence. Z Grf. 8 lze také vidět, že v čase dochází k mírnému posunu fotoluminiscence do vyšších vlnových délek. Ten je způsoben relaxací nosičů. Pro měřený časový úsek je tento posun zanedbatelný. Slabý signál okolo 450 nm velikostně neodpovídá šumu, pravděpodobně se jedná o pasťovou fotoluminiscenci. Tento signál je relativně vůči signálu odpovídajícímu přechodu v kvantové jámě velmi slabý. To dobře potvrzuje závislost, odvozenou v kapitole 3.3, kdy se zvyšujícím se excitačním výkonem roste rozdíl mezi fotoluminiscencí v kvantové jámě a pasťovou fotoluminiscencí.



Grf. 8: Porovnání fotoluminiscenčního spektra vzorku 57 pro dva různé časy od dopadu excitačního pulsu

Průběh fotoluminiscence vzorku 57 je vynesen do Grf. 9. Její hodnoty byly integrovány z oblasti ± 5 nm od maxima intenzity, které se nacházelo na vlnové délce 410 nm. Z důvodu relaxace nosičů náboje dochází pro delší časy k mírnému posunu fotoluminiscence k vyšším vlnovým délkám. Oblast ± 5 nm je ale zvolena, aby do ní spadalo maximum luminiscence i pro delší časy. Chyba měření času byla brána jako chyba přístroje, tedy 2 ps. Chyba určení fotoluminiscence byla odhadnuta jako množství šumu, tedy ± 50.

Závislost fotoluminiscence je na první pohled v daném rozsahu časů monoexponenciální, a proto byla fitována funkcí $y = A * \exp\left(-\frac{x}{\tau_1}\right)$, kde byla určena doba života τ_1 jako $\tau_1 =$ (1523 ± 17) ps. Příslušná chyba byla brána jako chyba této závislosti. Je možné že existuje delší doba života, ale tu s touto rozmítací kamerou nelze změřit. To je způsobeno omezením časového úseku, který lze touto rozmítací kamerou měřit.



Grf. 9 Časový průběh fotoluminiscence měřený rozmítací kamerou pro excitaci na 390 nm. Fotoluminiscence sbírána v spektrálním maximu na 410 nm a jeho okolí ± 5 nm

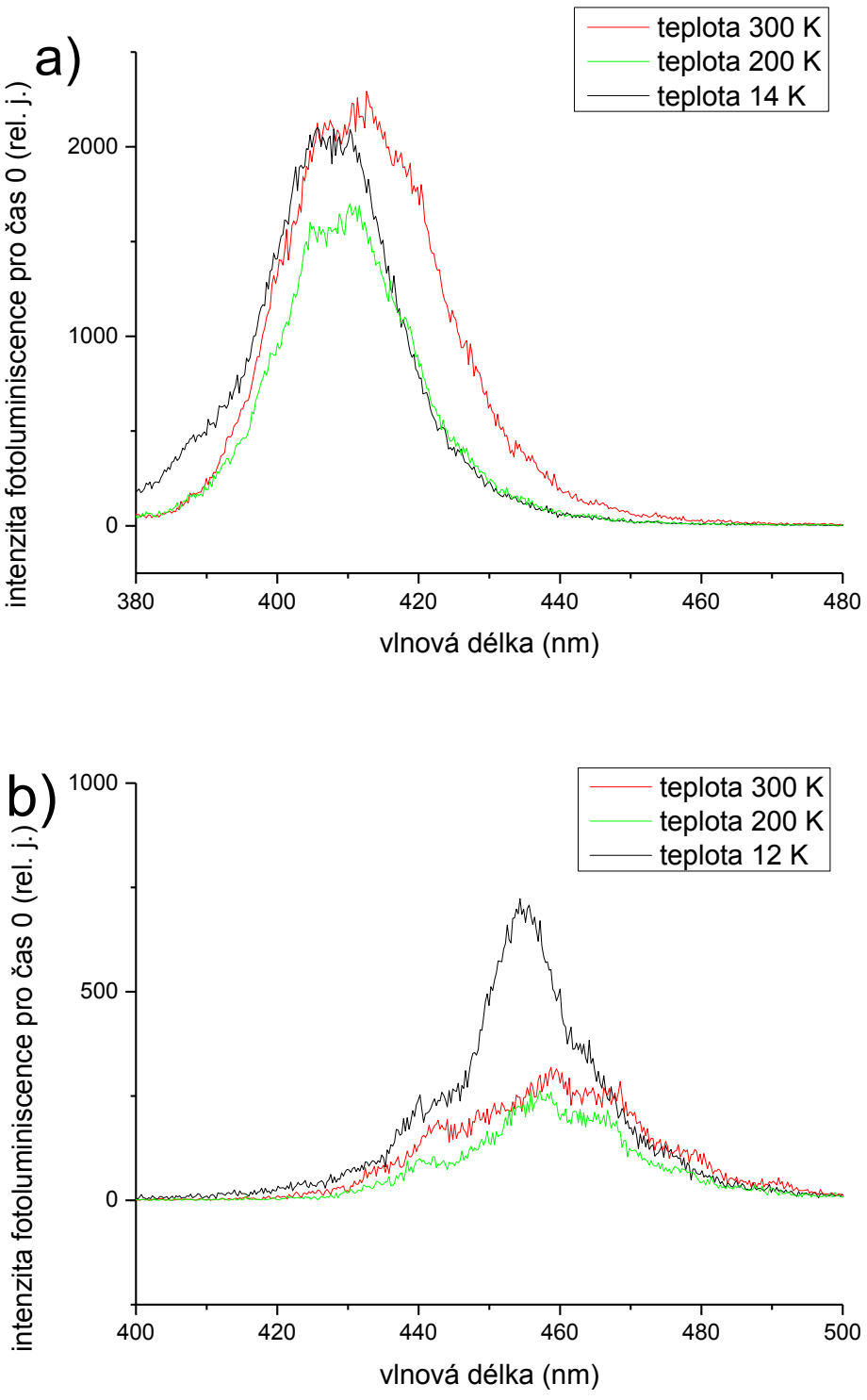
3.6. Teplotní závislost časově rozlišené fotoluminiscence

Jako zdroj záření byl použit femtosekundový titan-safírový laser Tsunami-S fs, který může emitovat světlo na vlnových délkách 720-1040 nm. Tento laser je čerpaný pevnolátkovým laserem s vlnovou délkou 532 nm. [9] Vycházející svazek titan-safírového laseru byl zesílen a upraven pomocí zesilovače Spitfire Pro XP. Ten je nastaven pro vlnovou délku 800 nm. Vychází z něj pulzy o délce 100 fs s opakovací frekvencí 1kHz, přičemž v jednom pulzu je energie 3,5mJ [13]. Vycházejícímu pulsu je pomocí parametrického oscilátoru TOPAS-C změněna za využití nelineární optiky vlnová délka. Pro zlepšení poměru signál šum je do excitačního svazku vložen mechanický přerušovač napojený na fázově citlivý zesilovač. Následně puls dopadá na vzorek umístěný v kryostatu. Vznikající fotoluminiscence je pomocí uspořádání na odraz (viz Obr. 1b)) přiváděna na detektor. Ten se skládá z rozmítací kamery HAMAMATSU C5680 s předřazeným mřížkovým spektrografem Acton SP2150.

Použitý kryostat má uzavřený cyklus a je chlazený plynným heliem. Umožňuje tak dosáhnout pro vzorek velmi nízkých teplot. Kontrola teploty probíhala pomocí křemíkové diody a k ohřívání byl použit odporový drát.

Nejprve bylo změřeno pozadí rozmítací kamery. Následně byl vzorek zchlazen na co nejnižší teplotu. Pro vzorek 6 tato teplota odpovídá 12 K, pro vzorek 8 odpovídá 14 K. Následně byl vzorek postupně ohříván a pro teploty do 300 K (pokojová teplota) byla měřena časově rozlišená fotoluminiscence. Jako excitační vlnová délka byla zvolena vlnová délka 375 nm. Tato vlnová délka byla použita, protože odpovídá excitační vlnové délce použité při měření fotoluminiscence v kapitole 3.3. Pro zmenšení šumu bylo spektrum integrováno přes 1000 opakování.

Přítomnost spektrografu umožnila měření i se spektrálním rozlišením. Byla určena spektra pro maximální hodnotu luminiscence (čas 0) integrovaná přes časový úsek půl nanosekundy. Zajímavé změny spektra na teplotě byly pro oba vzorky vyneseny do Grf. 10.



Grf. 10 Závislost fotoluminiscenčního spektra na teplotě měřené rozmítací kamerou v čase maximální intenzity fotoluminiscence (čas 0) pro
a) vzorek 8 b) vzorek 6

Chyba vlnové délky byla odhadnuta na 0,5 nm a chyba určení fotoluminiscence jako množství šumu, tedy ± 20 pro vzorek 8 a ± 10 pro vzorek 6. Z Grf. 10 je na první pohled vidět, že fotoluminiscence vzorku 8 odpovídá přechodu v kvantové jámě – přibližně 408 nm a pasťová fotoluminiscence na 500 nm se zde nevyskytuje, či není rozeznatelná. Nepřítomnost těchto pasťových stavů je nejspíše způsobena dlouhým doznínáním a velkým výkonem v pusu. Jak je totiž vidět v kapitole 3.3, možnost rozlišení pasťových stavů oproti přechodům v kvantové jámě klesá s rostoucím výkonem. Podle prvního odstavce této kapitoly použitý laserový systém umožňoval dosáhnout daleko vyšších výkonů než dříve použité lasery.

Pro vzorek 6 je vidět také pouze fotoluminiscenci odpovídající přechodu v kvantové jámě ze stejného důvodu jako pro vzorek 8. Ve srovnání s ostatními vzorky (viz Grf. 2 a Grf. 3) má fotoluminiscence jinou strukturu. Hlavní maximum vyzařování přiřadíme přechodu v kvantové jámě. Okolní maxima fotoluminiscence (na 440 a 470 nm) jsou pravděpodobně způsobeny různým tvarem kvantových jam. Pro ostatní vzorky tento jev není vidět. To je způsobeno buď lepší kontrolou růstu, nebo vyprůměrováním přes více kvantových jam. Vzorek 6 má totiž kvantových jam nejméně.

Jak je vidět z Grf. 10, průběh spektra mezi 12 K a 200 K zůstává pro oba vzorky prakticky stejný. V tomto rozsahu teplot pouze s rostoucí teplotou mírně klesá fotoluminiscence a celé spektrum se postupně posouvá do vyšších vlnových délek (celkově o 3 nanometry). To platí pro oba vzorky. Zajímavá změna ale nastává při změně teploty na 300 K. Pro vzorek 8 fotoluminiscence opět vzroste až na hodnotu, kterou měla pro teplotu 14 K, a dojde k jejímu rozšíření do vyšších vlnových délek. Pro vzorek 6 je zvýšení fotoluminiscence menší a posun vlnových délek je jen mírný, odpovídající posunům pro předchozí teploty.

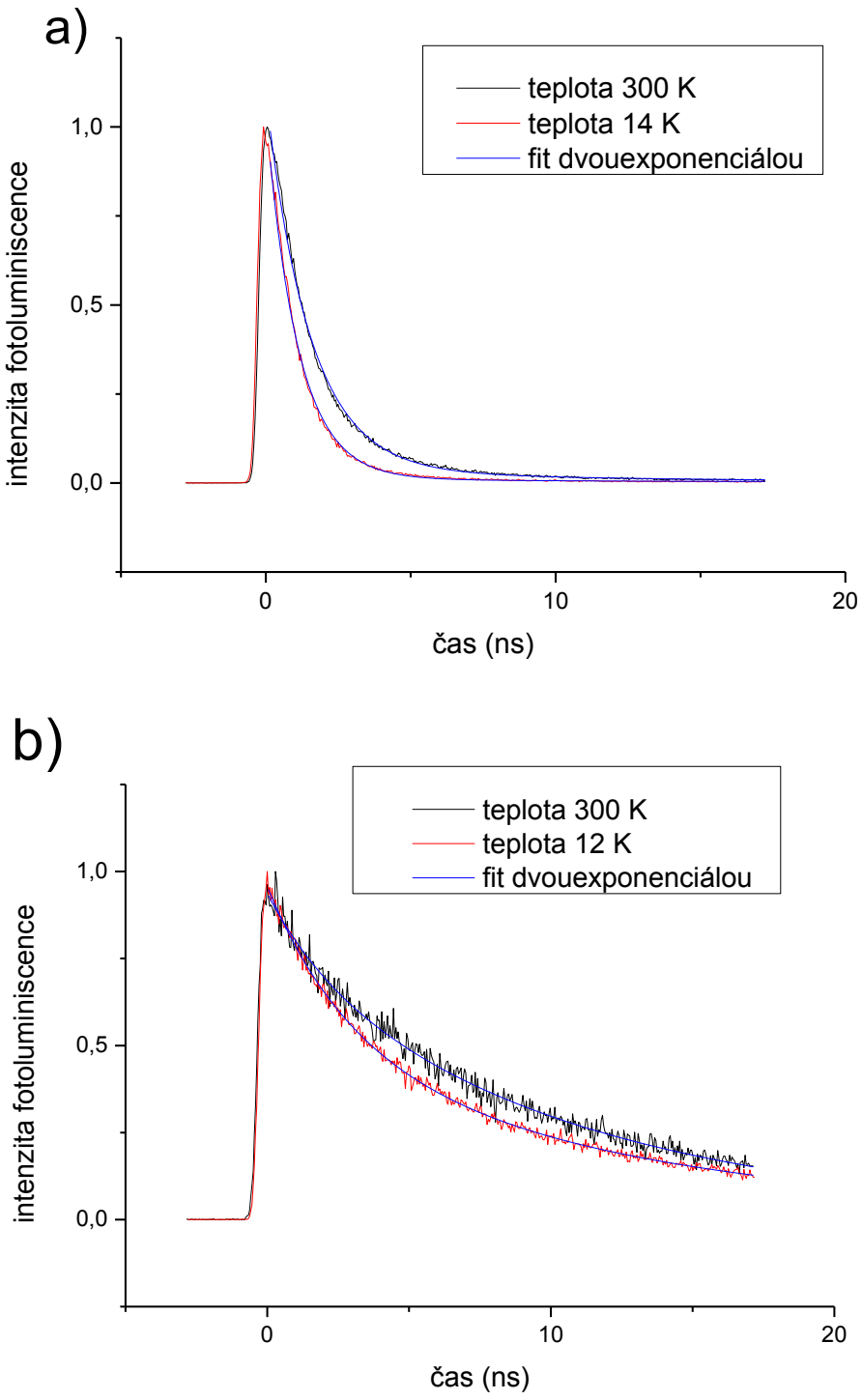
Mírný posun vlnových délek do vyšších hodnot lze vysvětlit tím, že nosiče mohou pro přeskok využít část tepelné energie, a proto jim stačí dodat jen záření o vyšší vlnové délce. Také šířka zakázaného pásu se s rostoucí teplotou snižuje. Rozšíření maxima pro vzorek 8 a teplotu 300 K je pravděpodobně způsobeno pasťovými stavy, které se nachází energeticky

blízko kvantové jámy. Pro tuto teplotu pak tepelná energie umožňuje přeskočit nosičům do těchto stavů, které pak poslouží jako rekombinační centra pro přeskok přes zbytek zakázaného pásu.

Pro měření časové závislosti fotoluminiscence bylo měřeno na rozmítací kameře pro 20 nanosekund dlouhý interval. Kvůli relaxaci nosičů dochází v průběhu času k posunu vlnových délek vyzařované fotoluminiscence. Z tohoto důvodu byl signál integrován přes šířku spektra 10 nm, přičemž centrální vlnová délka byla brána jako maximum fotoluminiscence odpovídající přechodu v kvantové jámě pro čas 0. Ten byl opět zvolen jako čas, ve kterém nabývá fotoluminiscence nejvyšší hodnoty. Šířka spektra 10 nanometrů byla zvolena tak, aby do této oblasti spadalo maximum i v čase 20 nanosekund. Průběh pro různé teploty, jak je vidět v Grf. 10, je velmi podobný, a proto byly do Grf. 11 vyneseny závislosti jen pro nejvyšší a nejnižší teplotu. Fotoluminiscence byla vynesena po normování na 1 pro lepší porovnání. Z Grf. 11 je na první pohled vidět, že pro vzorek 6 je fotoluminiscence delší.

Chyba měření času byla odhadnuta na 2 ps. Chyba normované fotoluminiscence byla odhadnuta jako množství šumu, tedy ± 0,03 pro vzorek 6 a ± 0,01 pro vzorek 8. V naměřeném průběhu fotoluminiscence v Grf 11 jsou vidět opět dvě doby doznívání, a proto byly jednotlivé časové průběhy pro každou z měřených teplot fitovány funkcí $y = A * \exp\left(-\frac{x}{\tau_1}\right) + B * \exp\left(-\frac{x}{\tau_2}\right)$. Doby života τ_1 a τ_2 pro oba vzorky pro různé teploty byly zaneseny do tabulky 5.

Příslušná chyba byla brána jako chyba této závislosti. V předchozí kapitole byla změřená závislost pro vzorek 57 pouze monoexponenciální. To je způsobeno neschopností předchozí rozmítací kamery měřit dostatečný časový úsek, aby se v něm projevila dlouhá závislost – odpovídající zde přibližně 10 ns.



Grf 11 Časový průběh fotoluminiscence pro přechod v kvantové jámě měřený pomocí rozmítací kamery při excitační vlnové délce 375 nm pro

a) vzorek 8 b) vzorek 6 Fotoluminiscence byla normované na 1

Tabulka 5 Doby života fotoluminiscence pro různé teploty

	vzorek 6		vzorek 8	
teplota (K)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)
12	(2,2 ± 0,4)	(10,7 ± 0,3)		
14			(1,090 ± 0,007)	(17 ± 6)
20	(3,31 ± 0,15)	(13,6 ± 0,7)	(1,097 ± 0,007)	(16 ± 5)
40	(2,76 ± 0,16)	(10,7 ± 0,4)	(1,102 ± 0,009)	(17 ± 7)
60	(3,3 ± 0,2)	(11,6 ± 0,9)	(1,060 ± 0,007)	(12 ± 2)
80	(3,3 ± 0,3)	(10,5 ± 0,7)	(1,011 ± 0,006)	(8,8 ± 1,0)
100	(3,1 ± 0,4)	(7,9 ± 0,5)	(0,913 ± 0,006)	(7,1 ± 1,0)
150	(3,2 ± 0,7)	(8,5 ± 0,6)	(0,837 ± 0,006)	(13 ± 8)
200	(4,6 ± 1,1)	(12 ± 3)	(0,926 ± 0,006)	(5,4 ± 0,6)
300	(2,91 ± 0,13)	(12,6 ± 0,5)	(1,505 ± 0,015)	(12 ± 2)

Doba života vzorku 57 z předchozí kapitoly pro pokojovou teplotu $\tau_1 =$ (1,523 ± 0,017) ns velmi dobře odpovídá krátké době života vzorku 8. Mírný rozdíl mohl být způsoben odlišným množstvím defektů mezi vzorky. Exaktní porovnání také znemožňuje fakt, že měření této závislosti bylo provedeno při jiném výkonu a pomocí jiné vlnové délky. Pro měření v této kapitole byla použita vlnová délka 375 nm, zatímco v té předchozí 390 nm. Pokud uvážíme závislost potvrzenou v kapitole 3.4, má pro vyšší excitační vlnové délky docházet k prodloužení doby života, což v tomto případě odpovídá.

Podobnost dob života mezi vzorky 8 a 57 ukazuje na zajímavý fakt – množství kvantových jam ve vzorku má nejspíše jen malý vliv na dobu života. Srovnání doby života vzorku 60 (více než 2 ns) z předchozí kapitoly 3.5 s vzorky 8 a 57 ukazuje, že vzorek 60 bude z nich nejkvalitnější (myšleno co se týče počtu defektů). Jiné vysvětlení, že změna doby života je určena množstvím kvantových jam, bylo vyvráceno již zmíněnou podobností této doby mezi vzorky 8 a 57, ačkoli ty mají rozdílný počet kvantových jam.

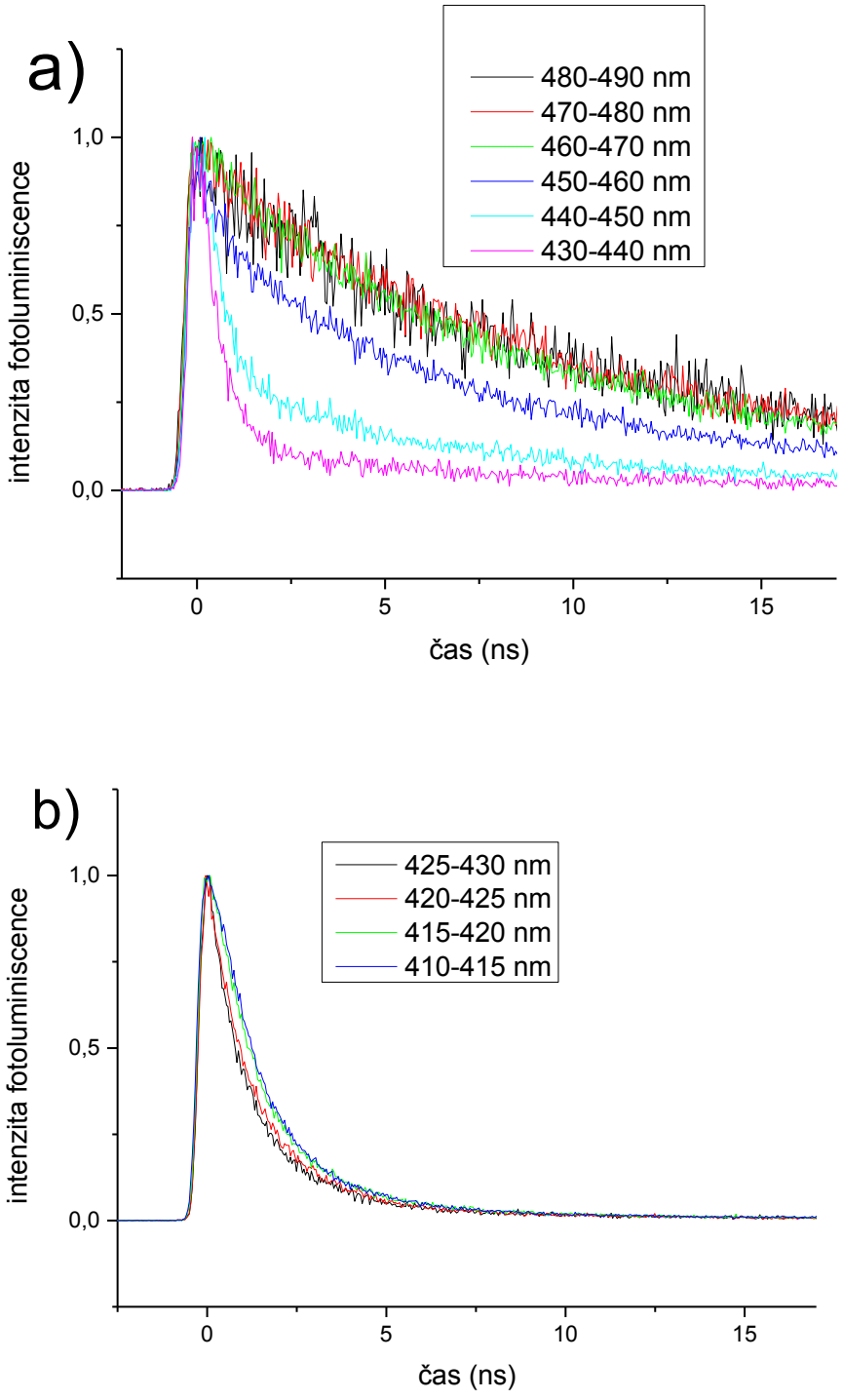
Obě doby života mají pro vzorek 6 poměrně velkou chybu- v řádu desíti procent. Ta je způsobena tím, že oproti vzorku 8 jsou tyto doby života stejného řádu a normalizační faktory *A* a *B* nabývají podobných hodnot. Jak je vidět v Grf 11, má to za následek, že nedochází k tak výrazné změně průběhu, a tím je do fitování vnášena větší nejistota. Protože pro vzorek 6 mají doby života vysokou neurčitost, nebude závislost dob života na teplotě diskutována dopodrobna. Krátká doba života τ_1 nabývá pro všechny teploty

hodnoty přibližně 3 nanosekundy a dlouhá doba života τ_2 přibližně 10 nanosekund. Krátká doba života τ_1 pravděpodobně odpovídá přechodu v kvantové jámě. Hodnoty τ_1 pro 300 K se liší od získaných pro vzorky 8 a 57 (v předchozí kapitole 3.5). Značný nárůst doby života je nejspíše způsoben lepší kvalitou vzorku 6.

Přesný původ dlouhé doby života τ_2 není jasný, ale může se jednat o nějaké nezářivé přechody. Může to také být způsobeno posunem vlnových délek pro delší časy. Protože bylo integrováno přes fixní rozsah vlnových délek, není maximum intenzity fotoluminiscence v konečném čase centrováno na maximu, a tak dojde k mírnému úbytku fotoluminiscence. Srovnání průběhu fotoluminiscence pro různé integrační úseky spektra pro vzorky 6 a 8 bylo zpracováno do Grf. 12. Pro větší názornost byly jednotlivé průběhy normované na 1.

Z Grf. 12 je vidět, že při změně integračního úseku se mění průběh závislosti, speciálně pro vzorek 6 je to jasně patrné. To souhlasí s tvrzením, že doba života τ_2 je způsobena posunem vlnových délek pro delší časy.

Závislost dlouhé doby života τ_2 pro vzorek 8 nabývá podobných hodnot jako pro vzorek 6, tedy řádově 10 nanosekund. Tato podobnost naznačuje, že tato doba života má nejspíše stejný původ jako pro vzorek 6 (viz výše). Dochází k velké chybě určení τ_2, neboť tato závislost má výrazně menší normalizační faktor *B* oproti *A*, který je pro rychlou složku. Určování doby života τ_2 pak probíhá z nízké fotoluminiscence, kde se zřetelněji projeví šum, a proto zde dochází k tak velkým chybám (v řádu desítek procent).

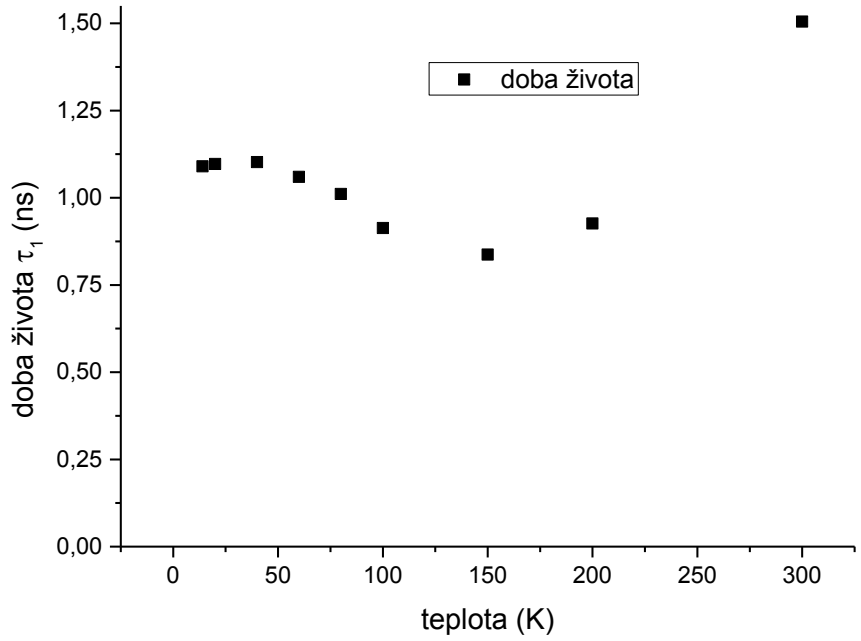


Grf. 12 Srovnání průběhu normované fotoluminiscence při integraci přes různou oblast vlnových délek pro

a) vzorek 6 (maximum na 458 nm) b) vzorek 8 (maximum na 410 nm)

úseky obsahující maximum jsou tmavě modré

Z tabulky 5 je vidět, že krátké doby života τ_1 pro různé teploty pro vzorek 8 byly určeny s velkou přesností. Pro lepší pochopení závislosti na teplotě byla tato závislost vynesena do Grf. 13.



Grf. 13 Závislost doby života τ_1 pro vzorek 8 na teplotě

Z Grf. 13 je vidět, že doba života τ_1 pro teplotu 300 K zřetelně vybočuje z ostatních teplot. Je třeba připomenout spektrální závislost ze začátku této kapitoly, kdy došlo pro tuto teplotu k výraznému rozšíření maxima. Toto rozšíření bylo vysvětlováno aktivací nějakého pasťového stavu. Prodloužení doby života pro tuto teplotu je pak logickým důsledkem této aktivace. Zbývající doby života τ_1 s rostoucí teplotou klesají. To je v dobré shodě s teorií, neboť pro nižší teploty nedochází k tolika teplotním fluktuacím, které by následně inicializovali přechod. Tímto způsobem pak nosiče v horním stavu vydrží déle a doba jejich života je pak delší. Doba života pro 200 K sice je větší než odpovídá této závislosti, ale to může být způsobeno vlivem pasťových stavů diskutovaných pro teplotu 300 K.

4. Diskuse výsledků

Tato práce se zabývala mnohonásobnými kvantovými jámami ve struktuře GaN/InGaN připravené metodou MOVPE. Jednotlivé vzorky se liší konkrétním způsobem přípravy i strukturou (viz tabulka 1). Pomocí metod laserové spektroskopie byla studována energetická struktura i dynamika nosičů.

Pro vzorky 57 a 60 byla měřena závislost absorpce na vlnové délce a zpracována do Grf. 1 a byla z ní určena šířka zakázaných pásů obou polovodičů. Ta v rámci chyby odpovídala teoretickým hodnotám. Pro InGaN byly brány teoretické hodnoty podle [5].

Pro všechny vzorky bylo měřeno fotoluminiscenční spektrum pro různé excitační výkony a různé excitační vlnové délky. Pro mezní excitační výkony byla spektra srovnávána v Grf. 2 a Grf. 3. Maxima byla přiřazena přechodu v kvantové jámě a pasťové fotoluminiscenci. Jejich poloha nezávisí na excitačním výkonu. Pro různé excitační vlnové délky a různé vzorky se ale liší. Pozice maxim byly vyneseny do tabulky 2 a následně byly srovnány s teoretickými hodnotami se započteným modrým posuvem v důsledku kvantově rozměrového jevu. Takto získané vlnové délky ale vychází vyšší, než změřené. Tento červený posuv byl sledován také v [14], [15]. Podle těchto článků se posouvá vyzařovaná fotoluminiscence do vyšších hodnot se zvyšujícím se počtem kvantových jam. Podle [15] ale při zvyšování počtu kvantových jam dochází od určitého množství k poklesu intenzity. Posun vlnových délek byl vysvětlen podle [14] jako důsledek vzniku fáze bohaté na indium. Při zvyšování počtu kvantových jam se vytváří větší vnitřní pole, které více pokřiví pásovou strukturu, a tím se zmenší energie přenosu.

Z Grf. 2 byl odvozen fakt, že vzorek 60 má méně defektů a pasťových stavů než vzorek 57. To samé platí podle Grf. 3 pro vzorek 8 vůči vzorku 6. Porovnání závislosti intenzity maxima obou vzorků na výkonu pro oba druhy fotoluminiscence a obě excitační vlnové délky bylo provedeno v Grf. 4 a Grf. 5. Tyto závislosti vychází lineární, a proto byly proloženy přímkami, jejichž směrnice jsou v tabulce 3. Z průběhu závislostí a Grf. 3 bylo také určeno, že pro nižší výkony jsou zdrojem fotoluminiscence nejprve pasťové

stavy a teprve následně se vytváří fotoluminiscence odpovídající přechodu v kvantové jámě. Bylo zjištěno, že obě maxima fotoluminiscence jsou znatelně větší pro excitační vlnovou délku 375 nm oproti 325 nm. Podle [16] ale bylo pro podobné vzorky pozorován opačný trend, i když ne s takovým rozdílem intenzit. To bylo vysvětleno větším absorpčním koeficientem v GaN. V našem případě byl rozdíl mezi intenzitou fotoluminiscence pro různé excitační vlnové délky vysvětlen větším množstvím spotřebované energie na excitaci nosiče pro 325 nm při stejné výstupní energii. Další část výkonu byla pravděpodobně ztracena v důsledku přechodů v GaN, protože tyto přechody byly odříznuty spektrálním filtrem.

Byla měřena časová závislost přechodné absorpce vzorků 57 a 60 pomocí metody excitace a sondování pro různé vlnové délky. V Grf. 6 a Grf. 7 byly porovnány vzorky mezi sebou i mezi různými vlnovými délkami. Pro všechny tyto závislosti bylo sledováno dvouexponenciální doznívání. Jednotlivé doby života získané fitováním byly zpracovány do tabulky 4. Doby doznívání byly přiřazené mezipásovému přechodu a relaxaci na nižší energetickou hladinu. Doba života pro mezipásový přechod řádově odpovídá hodnotám měřeným podle [17] pro mírně odlišnou vlnovou délku na vzorku mnohonásobných kvantových jam InGaN/GaN. Bylo ukázáno, že vzorek 60 má oproti vzorku 57 delší doby života, což potvrzuje předpoklad o menším množství defektů v tomto vzorku. Bylo sledováno, že se zvyšující se vlnovou délkou dochází k prodloužení doby života. Tento jev je způsoben tím, že pro nižší vlnové délky nedochází k úbytku nosičů jenom mezipásmovými přechody, ale i relaxací na nižší energetické hladiny v pásu.

Pro vzorek 57 byla za pokojové teploty určena časová závislost fotoluminiscence odpovídající mezipásovému přechodu v kvantové jámě pomocí rozmítací kamery (viz Grf. 9). Ta byla v daném rozsahu určena jako monoexponenciální s dobou života $\tau_1 =$ (1523 ± 17) ps. Z důvodu omezeného časového rozsahu, který je použitá rozmítací kamera schopna měřit, se nepovedlo naměřit pro porovnání vzorek 60. Z délky úseku bylo odvozeno, že doba života pro tento vzorek přesahuje 2000 ps.

Pro vzorky 6 a 8 byla měřena časová závislost fotoluminiscence pro excitaci na 375 nm pro teploty od velmi nízkých až po pokojovou. V Grf. 10

byla nejprve porovnána fotoluminiscence v čase 0, který odpovídá maximu intenzity fotoluminiscence. V tomto grafu byla diskutována postupná změna fotoluminiscence pro různé teploty. Až do 200 K dochází jen k očekávanému poklesu fotoluminiscence a mírnému posunu jejich vlnových délek. Ke změně dochází při teplotě 300 K. Tato změna byla vysvětlena aktivací pasťových stavů.

Časové závislosti fotoluminiscence přechodu v kvantové jámě pro teploty 12 K (resp. 14 K) a 300 K byly pro oba vzorky vyneseny do Grf. 11. Změřené závislosti byly určeny jako dvouexponenciální. Závislost nafitovaných dob života byla vynesena do tabulky 5. Byla srovnána krátká doba života τ_1 vzorků 6 a 8 pro teplotu 300 K s dobou života τ_1 změřenou pro vzorky 57 a 60. Pro vzorky 8 a 57 jsou tyto časy velmi podobné (1,47 ns a 1,52 ns respektive), přičemž jejich rozdíl byl vysvětlen prodlužováním doby života při zvyšování excitační vlnové délky (tento jev byl už dříve ukazován v Grf. 7). To ukazuje, že pro určení doby života je důležitější množství defektů než množství kvantových jam, které totiž mají tyto vzorky rozdílné.

Doba života τ_1 vzorků 6 a 60 byla určena jako znatelně vyšší než pro vzorky 8 a 57. Vzorky 60 a 6 nelze srovnávat, protože pro vzorek 60 chybí přesná hodnota. Bylo by vhodné tuto hodnotu doměřit. Při srovnání intenzity pasťové fotoluminiscence v Grf. 2 a Grf. 3 se ukazuje, že vzorek 60 má tuto intenzitu znatelně menší. Z tohoto důvodu se vzorek 60 jeví jako nejvhodnější směr dalšího vývoje.

Doby života absorpce t_1 a fotoluminiscence τ_1, které byly určené jako důsledek mezipásové rekombinace, se řádově shodují pro vzorek 57. Pro ostatní vzorky nebyla jedna z těchto dob života měřena. Tato podobnost není překvapivá a pouze potvrzuje, že zvolené doby života odpovídají skutečně mezipásovému přechodu.

Závislost dob života na teplotě nebylo možné pro vzorek 6 diskutovat, protože mají vysokou chybu. Dlouhá doba života τ_2 pro vzorek 8 se pro různé teploty v rámci chyby shoduje a nabývá hodnoty 10 ns. Původ této delší fotoluminiscence nebyl ověřený, ale byl určen jako důsledek posunu spektra v průběhu času (viz Grf. 12).

Krátkou dobu života τ_1 pro vzorek 8 se podařilo změřit s velkou přesností, a proto mohla být v Grf 13 ukázána její závislost na teplotě. Pro nízké teploty byla tato závislost klesající, což bylo určeno jako důsledek zmenšení množství teplotních fluktuací. Ty pro vyšší teploty iniciují přeskok. Ke změně dochází pro teploty 200 K a 300 K. Pro ně se doba života opět prodlužuje. Jako pravděpodobný původce tohoto efektu byly určeny pasťové stavy, které se při dostatečné teplotě aktivují a začínají vyzařovat. Tuto hypotézu potvrzuje i změna šířky maxima fotoluminiscence pro teplotu 300 K v Grf. 10. Článek [18] ukazuje, že pro teploty 60-190 K mírně klesá zářivá doba života díky energetickému rozložení hustoty stavů v kvantové jámě, což odpovídá naměřeným hodnotám. Prudký nárůst doby života pro vyšší teploty je vysvětlen prudkým úbytkem účinnosti nezářivých procesů.

5. Závěr

Byly měřeny různé vzorky mnohonásobných kvantových jam GaN/InGaN pomocí metod klasické i časově rozlišené spektroskopie. Byla určena velikost absorpce a intenzity fotoluminiscence, včetně jejich časového průběhu – dob života. Byla také měřena a diskutována závislost těchto veličin na externích parametrech jako je teplota, excitační vlnová délka a excitační výkon. Pro tato měření byla experimentální uspořádání upravena pro použití v UV oblasti. Byl také navržen energetický model pozorovaných procesů.

Podobnost dob života fotoluminiscence pro vzorky 8 a 57 ukázala, že počet kvantových jam neovlivňuje doby života tolik, jako množství dislokací a pasťových stavů. Různé vzorky byly proto porovnány převážně z hlediska množství defektů a pasťových stavů. Z porovnání dob života a intenzity fotoluminiscence byl určen jako nejvhodnější směr dalšího vývoje vzorek 60, který má značně vyšší dobu života než zbylé vzorky 8 a 57. Vzorek 6 má také dlouhou dobu života fotoluminiscence, ale v porovnání se vzorkem 60 má značně větší poměr pasťové fotoluminiscence vůči fotoluminiscenci mezipásmového přechodu.

Literatura

[1] PELANT, I., VALENTA J., *Luminiscenční spektroskopie II.*,Academia, 2010 ISBN 978-80-200-1846-5

[2] PELANT, I., VALENTA J., *Luminiscenční spektroskopie I.,*Academia, 2006 ISBN 80-200-1447-0

[3] HAMATSU, *Guide to streak cameras*,Hamatsu Photonics K. K. , 2008

[4] BELAS, E., MORAVEC, P., *Polovodičové detektory záření*, FUUK, MFF UK, 2013

[5] MOTOICHI. O, *Progress in Nano-electro Optics IV.*, [online], Springer Science & Business Media, 2005, [cit. 2017-4-10], Dostupné z https://books.google.cz/books?id=HfA-WJQ5wncC&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false

[6] obrázek závislosti, [cit. 2017-4-19], Dostupné z https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semitech_en/kap_2/backbone/r2_3_1.html

[7] specifikace laseru OBIS, [cit. 2017-4-3], Dostupné z https://www.edmundoptics.com/lasers/laser-diode-systems/coherent-high-performance-obis-laser-systems/87454/

[8] specifikace He-Cd laseru, [cit. 2017-4-3], Dostupné z http://www.kimmon.com/HeCd_Lasers.html

[9] specifikace laserů Tsunami, [cit. 2017-4-2], Dostupné z http://www.spectra-physics.com/assets/client_files/files/documents/datasheets/Tsunami%20Datasheet.pdf

[10] specifikace frekvenčního zdvojovače, [cit. 2017-4-3], Dostupné z http://www.spectra-physics.com/assets/client_files/files/documents/service/user-manuals/288A,%20Rev.%20C,%20Model%203980%20User's%20Manual.pdf

[11] specifikace spektroskopu, [cit. 2017-4-4], Dostupné z http://www.princetoninstruments.com/userfiles/files/assetLibrary/Datasheets/Princeton_Instruments_Acton_Series_N3_1-9-2-15.pdf

[12] specifikace rozmítací kamery, [cit. 2017-4-4], Dostupné z http://www.alldatasheet.com/datasheet-pdf/pdf/62484/HAMAMATSU/C5680.html

[13] specifikace zesilovače, [cit. 2017-4-4], Dostupné z http://pdf.directindustry.com/pdf/micro-controle-spectra-physics/spitfire-pro-xp-ultrafast-amplifier/7436-136846.html

[14] Bae, H., Park, J.B., Fujii, K., Lee, H.J., Lee, S.H., Ryu, S.W., Lee, J.K. and Ha, J.S., 2017. The Effect of the number of InGaN/GaN pairs on the photoelectrochemical properties of InGaN/GaN multi quantum wells. *Applied Surface Science*, *401*, pp.348-352.

[15] Dong-Joon K., Yong-Tae M., Keun-Man S., Chel-Jong Ch., Young-Woo O., Tae-Yeon S., Seong-Ju P., 2000. Structural and optical properties of InGaN/GaN multiple quantum wells: The effect of the number of InGaN/GaN Paris, *Journal of Crystal Growth*, *221*, pp.368-372.

[16] Hospodková A., Nikl M., Pacherová O., Oswald J., Brůža P., Pánek D., Foltynski B., Hulicius E., Beitlerová A., Heuken M., 2014, InGaN/GaN multiple quantum well for fast scintillation application: radioluminescence and photoluminescence study, *Nanotechnology*, 25, 455501

[17] Danhof J.,Solowan H.-M., Schwarz U. T., Kaneta A., Kawakami Y., Schiavon D., Meyer T., Peter M., 2012, Lateral charge carrier diffusion in InGaN quantum wells, *Phys. Status Solidi B*, 249, pp.480-484

[18]Yuchen X., Lai W., Di Y., Zilan W., Zhibiao H., Changzheng S., Bing X., Yi L., Yanjun H., Jian W., Hongtao L., 2017, A novel model on time-resolved photoluminescence measurements of polar InGaN/GaN multi-quantum-well structures, *Scientific Reports, 7*, 45082