

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

**MATERIAŁY
ELEKTRONICZNE
ELECTRONIC MATERIALS
KWARTALNIK**

T. 41 - 2013 nr 1

Wydanie publikacji dofinansowane jest przez
Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

WARSZAWA ITME 2013

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

Redaktor Naczelny:

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI

Redaktorzy Tematyczni:

prof. dr hab. inż. Zdzisław JANKIEWICZ

dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI

dr Zdzisław LIBRANT

dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI

prof. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ

prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK

prof. dr hab. Anna PAJĄCZKOWSKA

prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI

Sekretarz Redakcji:

mgr Anna WAGA

Redaktorzy Językowi:

mgr Anna KOSZEŁOWICZ

mgr Krystyna SOSNOWSKA

Skład komputerowy:

mgr Szymon PLASOTA

Adres Redakcji: INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: ointe@itme.edu.pl; <http://www.itme.edu.pl>

tel. (22) 835 44 16 lub 835 30 41 w. 454 - redaktor naczelny
(22) 835 30 41 w. 426 - z-ca redaktora naczelnego
(22) 835 30 41 w. 129 - sekretarz redakcji

PL ISSN 0209 - 0058

Kwartalnik notowany na liście czasopism naukowych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (4 pkt.)

Wersja papierowa jest wersją pierwotną.

Na okładce.: Grafitt ekspandowany w piecu mikrofalowym.

SPIS TREŚCI

IDENTYFIKACJA CENTRÓW DEFEKTOWYCH W WARSTWACH EPITAKSJALNYCH 4H-SiC Michał Kozubal	3
BADANIE WŁAŚCIWOŚCI SZKLIW POD KĄTEM ZASTOSOWAŃ W GRUBOWARSTWOWYCH MIKROREZYSTORACH FOTOFORMOWALNYCH Konrad Kielbasiński, Elżbieta Zwierkowska, Selim Achmatowicz, Anna Młodziak, Małgorzata Jakubowska	10
WPŁYW PROFILU INTERFEJSÓW I ZABURZEŃ GRUBOŚCI WARSTW W ZWIERCIADŁACH BRAGGA NA ICH WŁASNOŚCI OPTYCZNE Jarosław Gaca, Krystyna Mazur, Andrzej Turos, Marek Wesołowski, Marek Wójcik, Agata Jasik, Jan Muszalski, Kamil Pierściński	17
ROZPUSZCZALNOŚĆ GRANATU ITROWO - GLINOWEGO W TOPNIKU PbO/B ₂ O ₃ Jerzy Sarnecki	33
SPEKTROSKOPIA RAMANOWSKA GRAFENU Kacper Grodecki	47
BIULETYN POLSKIEGO TOWARZYSTWA WZROSTU KRYSZTAŁÓW 2013 r.	54
STRESZCZENIA WYBRANYCH ARTYKUŁÓW PRACOWNIKÓW ITME	56

Identyfikacja centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC

Michał Kozubal

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;
e-mail: michal.kozubal@itme.edu.pl

Streszczenie: W celu identyfikacji konfiguracji atomowej radiacyjnych centrów defektowych próbki warstw epitaksjalnych 4H-SiC napromieniowano elektronami o energii 1,5 MeV. Energię aktywacji termicznej oraz pozorny przekrój czynny na wychwyt nośników ładunku centrów defektowych wyznaczano za pomocą niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej DLTS. Określono wpływ temperatury warstwy epitaksjalnej podczas napromieniowania dawką $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ na koncentrację powstałych pułapek. Na tej podstawie zaproponowano modele opisujące ich konfigurację atomową.

Słowa kluczowe: defekty punktowe, głębokie pułapki, DLTS, napromieniowanie elektronami, SiC

Identification of defect centers in 4H-SiC epitaxial layers

Abstract: In order to identify the atomic configuration of radiation defect centers the samples of 4H-SiC epitaxial layers were irradiated with 1.5 MeV electrons. The thermal activation energy and the apparent capture cross-section of the charge carriers of the defect centers were determined using deep level transient spectroscopy (DLTS). The influence of the temperature of the epitaxial layer during its irradiation with the electron dose of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ on the concentration of generated traps was determined. On this basis, the models of their atomic configuration were proposed.

Key words: point defects, deep traps, DLTS, electron irradiation, SiC

1. Wprowadzenie

Głębokie pułapki związane z defektami punktowymi obecnymi w sieci krystalicznej materiałów półprzewodnikowych są obiektami stosunkowo trudnymi do obserwacji. Dzieje się tak ze względu na subatomowe rozmiary tych defektów, a także na ich stosunkowo niską koncentrację, która w monokryształach półprzewodnikowych nie przekracza zwykle wartości 10^{17} cm^{-3} . Ze względu na to, że dany defekt punktowy występuje średnio mniej niż raz na milion atomów niezwykle trudna jest jego obserwacja metodami mikroskopii elektronowej czy też mikroskopii sił atomowych. Należy mieć również na uwadze fakt, że w przypadku rodzimych defektów punktowych takich jak na przykład pary atomów międzywęzłowych i luk zwanych parami Frenkla ich położenie, zgodnie z zasadami termodynamiki podlega silnym fluktuacjom termicznym. Ponadto, w celu określenia koncentracji danego rodzaju defektów punktowych wymagane jest pozyskanie informacji z odpowiednio dużej objętości monokryształu. Fakt ten całkowicie wyklucza użycie metod mikroskopowych, które, o ile mogą być wykorzystywane do określania koncentracji defektów rozciągniętych (dyslokacje), to w przypadku potrzeby analizowania setek milionów atomów w jednostce objętości badanego materiału okazują się całkowicie nieadekwatne.

Najczęściej stosowanymi metodami służącymi do badania właściwości defektów punktowych są metody spektroskopowe. Jedną z głównych metod spektroskopowych służących do badania aktywnych elektrycznie, głę-

bokich pułapek w monokryształach półprzewodnikowych o niskiej rezystywności jest niestacjonarna spektroskopia pojemnościowa głębokich poziomów (DLTS). Metoda ta umożliwia określenie parametrów elektrycznych charakterystycznych dla danego rodzaju pułapki oraz ich koncentrację. Parametrami, które charakteryzują dany rodzaj wykrytych tą metodą głębokich pułapek są energia aktywacji termicznej E_a oraz pozorny przekrój czynny na wychwyt nośnika ładunku σ [1]. Parametry te informują o położeniu w paśmie zabronionym półprzewodnika poziomu energetycznego związanego z wykrytą pułapką. W przypadku pułapek elektronowych energia ta jest liczona od dna pasma przewodnictwa, zaś w przypadku pułapek dziurowych od wierzchołka pasma walencyjnego. Nie dają one jednak żadnej informacji o konfiguracji atomowej defektów, które są poprzez nie określone. W związku z tym niezbędne jest korelowanie wyników badań metodą DLTS z wynikami badań innych metod obrazujących strukturę defektową z jednoczesnym proponowaniem modeli opisujących konfigurację atomową wykrywanych centrów defektowych. Właściwe jest również planowanie eksperymentów, które mogą dać jednoznaczne wskazówki dotyczące natury wykrywanych pułapek. Kontrolowane wprowadzanie domieszek obcych atomów, zmienianie stechiometrii kryształów podczas bombardowania jej różnymi cząstkami są głównymi narzędziami "inżynierii struktury defektowej". Bardzo skutecznym okazało się wykorzystanie napromieniowania elektronami w celu kontrolowanego wprowadzania

defektów do sieci krystalicznej 4H-SiC [2 - 7].

Centra defektowe w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC były w ostatnich latach intensywnie badane. Celem tych badań było z jednej strony poznanie mechanizmów tworzenia defektów punktowych i ich konfiguracji atomowej, natomiast z drugiej określenie wpływu właściwości i koncentracji defektów punktowych na czas życia nośników ładunku [7]. Na podstawie przedstawionych w literaturze wyników badań można stwierdzić, że charakterystycznymi centrami defektowymi dla warstw epitaksjalnych 4H-SiC są centra $Z_{1/2}$. W widmach DLTS centra te obserwowane są jako pułapki elektronowe, dla których podawane wartości energii aktywacji zawierają się w przedziale od 0,62 eV do 0,68 eV [8 - 13]. W literaturze podawane są sugestie dotyczące powiązania centrów $Z_{1/2}$ z lukami węglowymi [10], kompleksami złożonymi z międzywęzłowych atomów węgla i azotu [14], a także z lukami podwójnymi $V_C V_{Si}$ [13]. Korzystając z tych sugestii zaproponowano model identyfikujący centra $Z_{1/2}$ z lukami podwójnymi $V_C V_{Si}$ zlokalizowanymi w najbliższym sąsiedztwie w węzłach sieci o symetrii heksagonalnej i kubicznej [6].

Innymi, charakterystycznymi centrami defektowymi dla warstw epitaksjalnych 4H-SiC są pułapki oznaczane w literaturze jako EH5, EH6 i EH7 charakteryzujące się energiami aktywacji odpowiednio 1,04 eV, 1,33 eV i 1,65 eV, przy czym pułapki EH6 i EH7 często są traktowane jako złożenie dwóch pułapek o bardzo zbliżonych parametrach i oznaczane są jako EH6/7. Jednoznaczna identyfikacja pułapek z rodziny EH nie została dotychczas zaproponowana, chociaż istnieją przesłanki, że pułapki EH5 są prawdopodobnie związane z lukami węglowymi [15].

Celem niniejszego eksperymentu było wykorzystanie napromieniowania elektronami do identyfikacji aktywnych elektrycznie centrów defektowych powstających w monokryształach SiC na skutek bombardowania naładowanymi cząstkami o wysokiej energii. W ramach opisywanych badań przeprowadzono serię napromieniowań elektronami przy różnych temperaturach próbki podczas jego trwania. Oczekiwano, że dla wyższych temperatur wydajność migracji defektów będzie wyższa.

2. Opis eksperymentu

Do badań przygotowano pięć próbek wyciętych z płytki zawierającej warstwę epitaksjalną 4H-SiC otrzymaną metodą epitaksji z fazy gazowej (*Chemical Vapor Deposition*) przy stosunku C/Si = 1,8 i charakteryzującą się koncentracją donorów równą $2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. W warstwie tej domieszką donorową były atomy azotu. Warstwa epitaksjalna nanoszona była na silnie domieszkowane podłoże 4H-SiC ($N_D - N_A \approx 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) zorientowane z odchyleniem o 8° od płaszczyzny (0001) w kierunku [1 1 -2 0]. Jedną z próbek była próbka referencyjną,

natomiast pozostałe cztery przewidziane były do napromieniowania elektronami. Do określenia parametrów i koncentracji głębokich centrów defektowych obecnych w tych warstwach zastosowano metodę DLTS wspomaganą pomiarem charakterystyk pojemnościowo-napięciowych ($C - U$). Dla warstwy określono również wartość koncentracji atomów azotu wykorzystując do tego celu Spektroskopię Masową Jonów Wtórnych (SIMS).

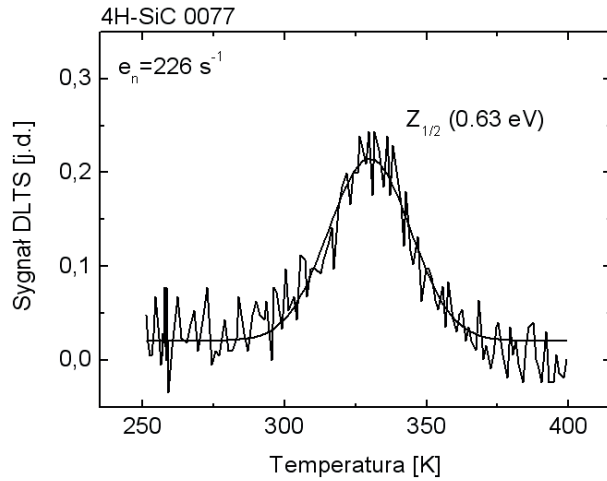
Przed naniesieniem kontaktów elektrycznych próbki były płukane w acetonie w celu odtłuszczenia, oraz trawione przez 2 minuty w 10% roztworze kwasu fluorowodorowego (HF) w celu usunięcia warstwy tlenków, a następnie płukane w wodzie dejonizowanej. Do pomiarów charakterystyk $C-U$ i widm DLTS wykonano kontakty Schottky'ego poprzez naparowanie warstwy chromu o grubości 20 nm i warstwy złota o grubości 300 nm na powierzchnię płytki kryształu z wykorzystaniem maski mechanicznej. Kontakty Schottky'ego były w kształcie kół o średnicy 0,5 mm lub 1 mm co pozwalało wybrać jedną z diod różniących się pojemnością elektryczną. Kontakty omowe o dużej powierzchni były nanoszone po przeciwnej stronie płytek poprzez próżniowe napyłanie aluminium.

Po przeprowadzeniu pomiarów metodą DLTS dla warstwy epitaksjalnej bezpośrednio po procesie wzrostu, próbki poddano napromieniowaniu elektronami, które miało na celu zmodyfikowanie struktury defektowej w kryształach w sposób kontrolowany. Napromieniowania wykonano w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie za pomocą liniowego Akceleratora van de Graffa. Wykonano cztery serie napromieniowań elektronami o energii 1,5 MeV. Dawka elektronów zależna od czasu napromieniowania wynosiła $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ przy minimalnym prądzie $1 \mu\text{A/cm}^2$. Akcelerator posiadał przystawkę umożliwiającą regulowanie temperatury próbki podczas napromieniowania w zakresie od 110 K do ~ 1500 K. Dla każdej z próbek przewidzianych do napromieniowania przyjęto inną temperaturę podczas procesu napromieniowania. Wybrano następujące temperatury: 110 K, 300 K, 623 K i 1373 K, napromieniowanie próbek przeprowadzono przed naniesieniem kontaktów. Zgodnie z założeniami różnice w temperaturze podczas procesu napromieniowania miały przekładać się na zmiany w obrazie struktury defektowej dla napromieniowywanej warstwy epitaksjalnej na skutek wpływu temperatury na mechanizm przekazywania energii między bombardującymi elektronami a atomami sieci krystalicznej węgla i krzemu.

3. Wyniki badań

Rys. 3.1 ilustruje widmo DLTS wyznaczone dla centrów $Z_{1/2}$ wykrytych w domieszkowanej azotem warstwie epitaksjalnej 4H-SiC bezpośrednio po procesie wzrostu.

Określona na podstawie tego widma koncentracja centrów $Z_{1/2}$ wynosi $1,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Należy nadmienić, że



Rys. 3.1. Widmo DLTS dla centrów defektowych $Z_{1/2}$ wykrytych w warstwie epitaksjalnej 4H-SiC otrzymanej przy C/Si = 1,8. $[N] = 1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $N_D - N_A = 2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Linia ciągła ilustruje przebieg funkcji Gaussa dopasowanej metodą najmniejszych kwadratów do punktów eksperymentalnych.

Fig. 3.1. DLTS spectrum for $Z_{1/2}$ centers detected in the 4H-SiC epitaxial layer deposited with C/Si = 1.8. $[N] = 1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $N_D - N_A = 2.85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. The solid line illustrates the Gaussian function fitted to experimental data points.

Oznaczenie pułapki	Energia aktywacji E_a [eV]	Przekrój czynny σ_n [cm^2]	Identyfikacja
$Z_{1/2}$	$0,63 \pm 0,03$	$(1,1 \pm 0,4) \times 10^{-15}$	$V_C V_{Si}$
TI2	$0,71 \pm 0,03$	$(3,4 \pm 1,1) \times 10^{-16}$	S2 [16, 2]
TI4	$1,04 \pm 0,06$	$(3,9 \pm 1,3) \times 10^{-16}$	EH5 [3, 4], V_C^{-0}
TI5	$1,33 \pm 0,06$	$(1,1 \pm 0,4) \times 10^{-14}$	EH6 [5, 17]
TI6	$1,65 \pm 0,06$	$(7,3 \pm 2,4) \times 10^{-13}$	EH6/7 [5, 8]

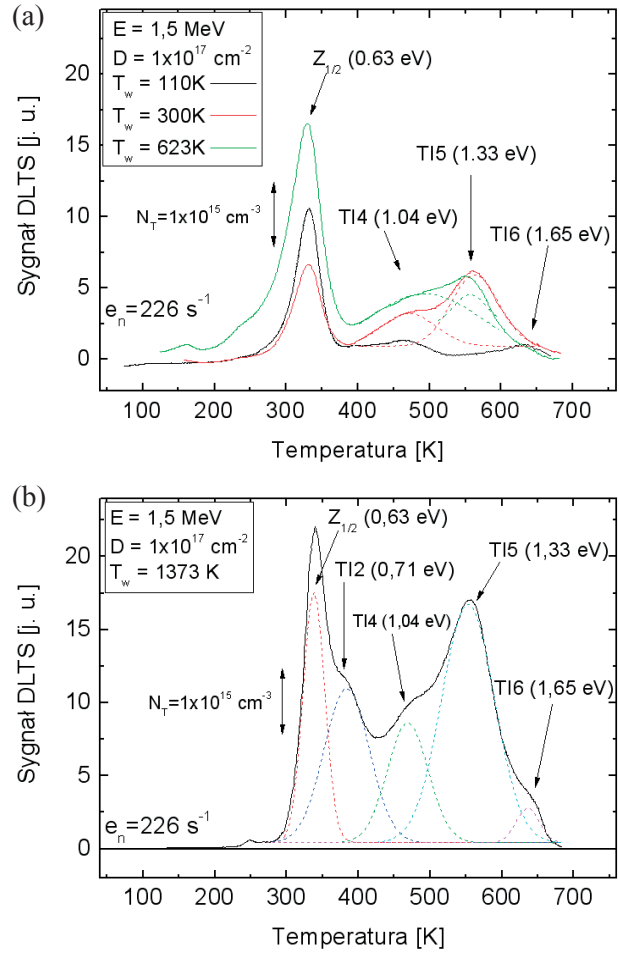
Tab. 3.1. Zestawienie parametrów głębokich pułapek wykrytych w warstwie epitaksjalnej 4H-SiC otrzymanych przy C/Si = 1,8 po napromieniowaniu elektronami o energii oraz elektronami o energii 1,5 MeV.

Tab. 3.1. Deep level trap parameters for the 4H-SiC epitaxial layer deposited with C/Si = 1.8 after 1.5 MeV electron irradiation.

w warstwie bezpośrednio po procesie wzrostu wykryto tylko sygnał związany z pułapkami oznaczanymi symbolem $Z_{1/2}$.

Na Rys. 3.2 przedstawiono widma DLTS dla centrów defektowych wykrytych w warstwie epitaksjalnej po przeprowadzeniu serii napromieniowań elektronami o energii 1,5 MeV. Widma te ilustrują wpływ temperatury warstwy podczas napromieniowania dawką elektronów równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ na koncentrację poszczególnych centrów defektowych.

Wykresy Arrheniusa dla centrów defektowych wykrytych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC napromieniowanych elektronami, zilustrowano na Rys. 3.3. Otrzymane wyniki wskazują, że po napromieniowaniu elektronami, oprócz centrów defektowych $Z_{1/2}$, w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC wykryto cztery głębokie pułapki elektronowe, oznaczone jako TI2, TI4, TI5



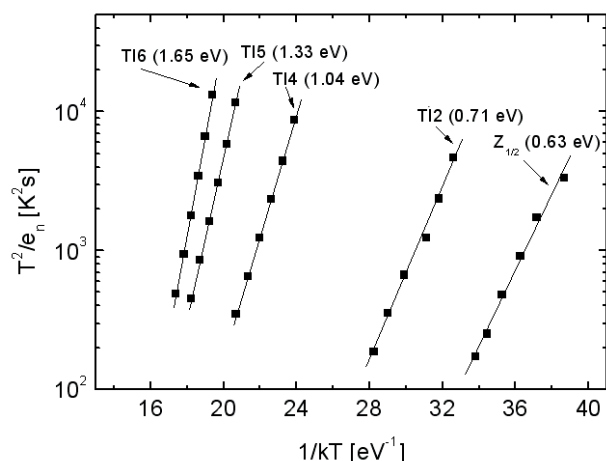
Rys. 3.2. Widma DLTS dla centrów defektowych wykrytych w warstwie epitaksjalnej 4H-SiC otrzymanej przy C/Si = 1,8 po napromieniowaniu dawką elektronów o energii 1,5 MeV równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Temperatura warstwy podczas napromieniowania: 110 K, 300 K i 623 K (a). Temperatura warstwy podczas napromieniowania: 1373 K (b). Efektywna koncentracja donorów w warstwie bezpośrednio po procesie wzrostu $N_D - N_A = 2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Wstawka ilustruje wartości parametrów określających warunki napromieniowania.

Fig. 3.2. DLTS spectra for defect centers detected in the 4H-SiC epitaxial layer deposited with C/Si = 1.8 after 1.5 MeV electron irradiation with a dose of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. The layer's temperature during irradiation: 110 K, 300 K and 623 K (a). The layer's temperature during irradiation: 1373 K (b). The effective donor concentration in the as-grown epitaxial layer: $N_D - N_A = 2.85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. The textbox illustrates the values of parameters describing irradiation conditions.

i TI6, o energii aktywacji odpowiednio 0,71 eV, 1,04 eV, 1,33 eV i 1,65 eV.

Wartości te, a także wyznaczone na podstawie wykresów Arrheniusa wartości pozornego przekroju czynnego na wychwyt elektronów zestawiono w Tab. 3.1. Podano w niej również oznaczenia znanych pułapek charakteryzujących się zbliżonymi wartościami energii aktywacji i pozornego przekroju czynnego na wychwyt elektronów.

Otrzymane wyniki wskazują, że w wyniku napromieniowania dawką elektronów równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC nastąpił silny wzrost



Rys. 3.3. Wykresy Arrheniusa ilustrujące temperaturowe zależności szybkości termicznej emisji elektronów dla centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC po napromieniowaniu elektronami.

Fig. 3.3. Arrhenius plots illustrating the temperature dependence of the velocity of thermal electron emission for defect centers in 4H-SiC epitaxial layers after electron irradiation.

koncentracji centrów $Z_{1/2}$, a także powstały nowe, głębokie pułapki elektronowe, nie obserwowane uprzednio w warstwach po procesie wzrostu. W warstwach otrzymanych przy $C/Si = 1,8$ o $N_D - N_A = 2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, a następnie napromieniowanych elektronami o energii 1,5 MeV, koncentracja centrów $Z_{1/2}$ wzrosła o ponad dwa rzędy wielkości, od $1,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ do $2,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, oraz powstały głębokie pułapki elektronowe TI2 (0,71 eV), TI4 (1,04 eV), TI5 (1,33 eV) i TI6 (1,65 eV).

W pracach [5, 8] zaproponowano model identyfikujący centra $Z_{1/2}$ z lukami węglowymi (V_C), zaś obserwowany poziom energetyczny przypisano zmianie stanu ładunkowego V_C^{2-} . Pułapki TI2 (0,71 eV) mogą być identyfikowane z głębokimi pułapkami elektronowymi S2 obserwowanymi w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC zarówno po napromieniowaniu protonami o energii w zakresie 2,5 MeV – 2,9 MeV, jak i elektronami o energii w zakresie 15 MeV [16]. Pułapki S2 były także obserwowane po napromieniowaniu warstw 4H-SiC jonami C^+ o energii 7 MeV [2]. Konfiguracja atomowa tych pułapek nie została dotychczas poznana. W ramach innych eksperymentów wykazano, że pułapki TI2 (0,71 eV) zaczynają być obserwowane po napromieniowaniu elektronami o mniejszej energii co wskazuje, że są one związane z parami Frenkla w podsieci węgla [6]. Z drugiej strony, jak wskazują widma przedstawione na Rys. 3.2 (b), znacząca koncentracja tych pułapek obserwowana jest po napromieniowaniu warstwy epitaksjalnej 4H-SiC elektronami o energii 1,5 MeV w temperaturze 1373 K. Fakt ten sugeruje, że pułapki TI2 (0,71 eV) są prawdopodobnie kompleksami powstającymi z udziałem międzywęzłowych atomów węgla [18].

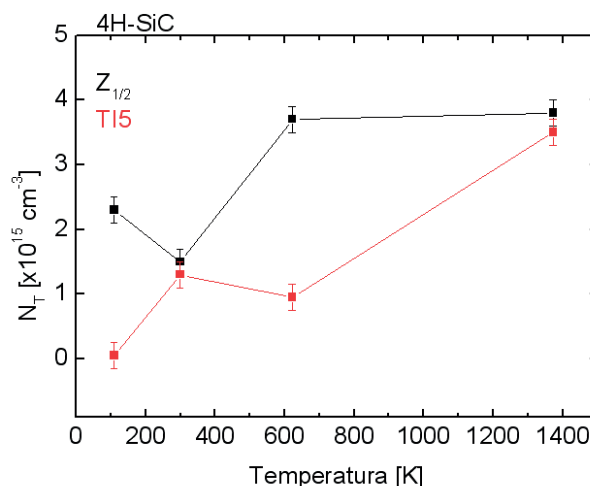
Parametry pułapek TI4 (1,04 eV) wskazują, że pułapki te mogą być identyfikowane z pułapkami EH5 (1,13 eV), obserwowanymi przez autorów pracy [3] po

napromieniowaniu warstw epitaksjalnych 4H-SiC elektronami o energii 2,5 MeV oraz przez autorów pracy [4] po napromieniowaniu warstw 4H-SiC elektronami o energii 15 MeV. Konfiguracja atomowa defektów punktowych powodujących występowanie głębokich pułapek elektronowych EH5 nie została dotychczas poznana, chociaż istnieją przesłanki, że są one prawdopodobnie związane z lukami węglowymi [15].

Pułapki TI5 (1,33 eV) mogą być identyfikowane z pułapkami EH6 (1,35 eV) obserwowanymi przez autorów prac [5, 17] w wyniku rozdzielania szerokiej linii występującej w widmie DLTS w zakresie temperatur 550 K – 650 K dla warstw epitaksjalnych 4H-SiC po napromieniowaniu elektronami. W rezultacie w widmie DLTS uzyskano maksimum dla pułapek EH6 (1,35 eV) oraz maksimum dla pułapek EH7 (1,48 eV). Konfiguracja atomowa pułapek EH6 nie została dotychczas określona. Pułapki TI6 (1,65 eV) są identyfikowane z pułapkami EH6/7 (1,65 eV) obserwowanymi w napromieniowanych elektronami warstwach 4H-SiC przez autorów pracy [3]. Konfiguracja atomowa defektów punktowych wprowadzających te pułapki nie została również dotychczas ustalona.

Na Rys. 3.4 przedstawiono zależności koncentracji głębokich pułapek $Z_{1/2}$ (0,63 eV) i TI5 (1,33 eV) od temperatury warstwy epitaksjalnej 4H-SiC podczas napromieniowania elektronami o energii 1,5 MeV.

Zgodnie z wynikami przedstawionymi na Rys. 3.4 w przypadku niskiej temperatury warstwy (110 K) podczas napromieniowania tworzą się głównie identyfikowane z kompleksami $V_C V_{Si}$ centra $Z_{1/2}$ (0,63 eV). Należy zauważyć, że po napromieniowaniu warstwy w temperaturze 110 K koncentracja centrów $Z_{1/2}$ wynosi $2,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,



Rys. 3.4. Zależności koncentracji centrów defektowych $Z_{1/2}$ (0,63 eV) i TI5 (1,33 eV) w warstwie epitaksjalnej 4H-SiC od temperatury warstwy podczas napromieniowania dawką elektronów o energii 1,5 MeV równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Warstwa otrzymana przy $C/Si = 1,8$, $N_D - N_A = 2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Fig. 3.4. Dependence of $Z_{1/2}$ (0.63 eV) and TI5 (1.33 eV) defect center concentration on the temperature of the layer during the 1.5 MeV electron irradiation process with a dose of $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. The layer deposited with $C/Si = 1.8$, $N_D - N_A = 2.85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

a więc jest o ponad dwa rzędy wielkości wyższa od koncentracji tych centrów przed napromieniowaniem, równej $1,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Warto dodać, że przy energii elektronów 1,5 MeV pary Frenkla tworzą się zarówno w podsieci węgla, jak i w podsieci krzemu i dla dawki elektronów $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ koncentracja atomów międzywęzłowych oraz luk w obu podsieciach w temperaturze 110 K wynosi $\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [15]. Wysoka koncentracja centrów $Z_{1/2}$ po napromieniowaniu w temperaturze 100 K świadczy o dużej szybkości migracji luk V_C i V_{Si} w monokryształach 4H-SiC w tej temperaturze. Szybkość ta jest znacznie większa od szybkości migracji międzywęzłowych atomów węgla. Świadczy o tym fakt, że po napromieniowaniu w temperaturze 110 K koncentracja pułapek TI5 (1,33 eV), identyfikowanych z kompleksami $(C_i)_2$ lub $(C_i)_3$, jest znacznie mniejsza od koncentracji centrów $Z_{1/2}$ i wynosi $5,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Po napromieniowaniu w temperaturze 300 K koncentracja centrów $Z_{1/2}$, wynosząca $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ jest bardzo zbliżona do koncentracji pułapek TI5 (1,33 eV) związanych z kompleksami C_p , równej $1,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Otrzymane wyniki wskazują, że w tej temperaturze szybkość migracji międzywęzłowych atomów węgla jest dostatecznie duża aby powstały ich kompleksy. Jednocześnie w wyniku migracji międzywęzłowych atomów węgla i reakcji z lukami V_{Si} powstają defekty antystrukturalne C_{Si} . Podczas napromieniowania w tej temperaturze zmniejsza się zatem koncentracja V_{Si} reagujących z V_C . O zjawisku tym świadczy znacząco niższa koncentracja centrów $Z_{1/2}$ po napromieniowaniu w temperaturze 300 K niż po napromieniowaniu w temperaturze 110 K. Wskutek napromieniowania w temperaturze 623 K koncentracja centrów $Z_{1/2}$ silnie wzrasta, natomiast koncentracja pułapek TI5 (1,33 eV) nieznacznie maleje. Po napromieniowaniu w tej temperaturze $[Z_{1/2}] = 3,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, zaś $[TI5] = 9,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Wyniki te świadczą o silnym wzroście koncentracji par Frenkla w warstwie epitaksjalnej 4H-SiC podczas napromieniowania w temperaturze 623 K. Innymi słowy następuje znaczne obniżenie energii progowej niezbędnej do wybicia atomów węgla i krzemu z pozycji węzłowych [15]. Tak więc, wzrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$ w porównaniu do koncentracji tych centrów obserwowanych po napromieniowaniu w temperaturze 300 K (Rys. 3.4) spowodowany jest silnym wzrostem koncentracji V_C oraz V_{Si} tworzących pary $V_C V_{Si}$.

Z drugiej strony, nieznaczną zmianę koncentracji kompleksów $(C_i)_n$, gdzie $n = 2$ lub 3, ze wzrostem temperatury warstwy podczas napromieniowania od 300 K do 623 K można wyjaśnić tworzeniem się defektów antystrukturalnych C_{Si} [15]. W temperaturze 623 K szybkość migracji międzywęzłowych atomów węgla jest dostatecznie duża, aby znacząca część koncentracji tych atomów uczestniczyła w procesie powstawania defektów antystrukturalnych C_{Si} . Warto dodać, że defekty te są prawdopodobnie nieaktywne elektrycznie i nie wprowadzają głębokich pułapek elektronowych lub dziurowych, które mogą być obserwowane metodą DLTS [19]. Jednym z tego powodów jest fakt, że zarówno atomy węgla jak i atomy krzemu należą

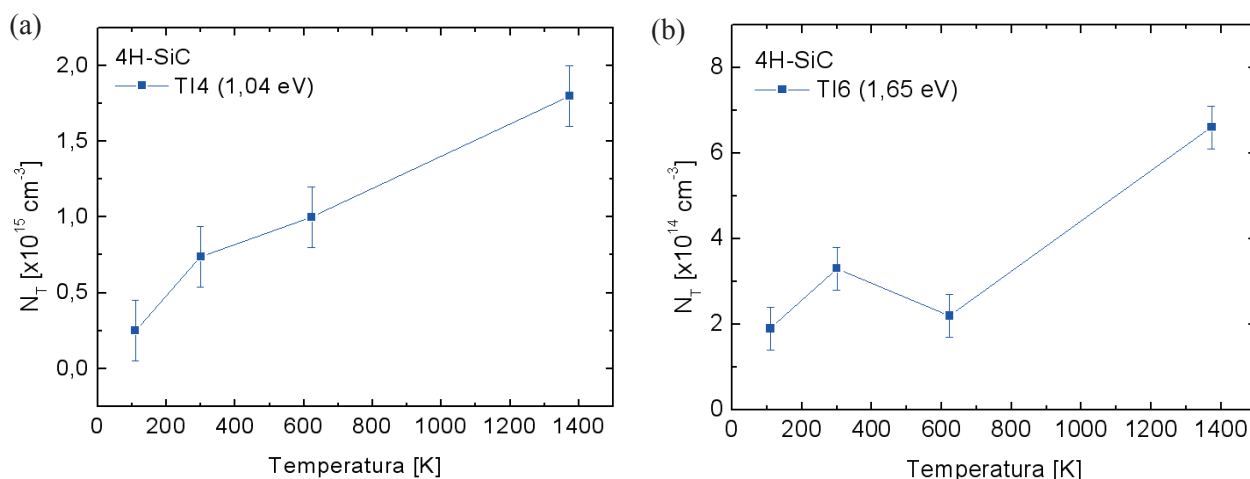
do tej samej kolumny układu okresowego. Napromienowanie warstwy w temperaturze 1373 K nie powoduje wzrostu koncentracji centrów $Z_{1/2}$ w porównaniu do koncentracji tych centrów stwierdzonej po napromieniowaniu warstwy w temperaturze 623 K. Jednocześnie, wskutek napromienowania warstwy w temperaturze 1373 K silnie wzrasta koncentracja pułapek TI5 (1,33 eV) związanych z kompleksami $(C_i)_n$. Po napromieniowaniu w temperaturze 1373 K koncentracja tych pułapek wynosi $3,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i jest porównywalna z koncentracją centrów $Z_{1/2}$.

Otrzymane wyniki wskazują, że po napromieniowaniu w temperaturze 1373 K koncentracja par Frenkla, generowanych zarówno w podsieci węgla, jak i w podsieci krzemu, jest znacząco wyższa od koncentracji tych par po napromieniowaniu w temperaturze 623 K. Po napromieniowaniu w temperaturze 1373 K koncentracja par Frenkla jest zatem wystarczająco duża, aby koncentracja kompleksów $(C_i)_n$ była porównywalna z koncentracją kompleksów $V_C V_{Si}$. Z drugiej strony, w temperaturze 1373 K szybkość migracji międzywęzłowych atomów krzemu (Si_i) jest dostatecznie duża i tworzą się defekty antystrukturalne Si_C . Tak więc, wzrost koncentracji centrów $Z_{1/2}$ ze wzrostem temperatury warstwy podczas napromienowania od 623 K do 1373 K jest ograniczony, gdyż znacząca koncentracja luk V_C bierze udział w tworzeniu defektów antystrukturalnych Si_C zgodnie z reakcją:



Na Rys. 3.5 pokazano zmiany koncentracji pułapek TI4 (1,04 eV) oraz pułapek TI6 (1,65 eV) spowodowane wzrostem temperatury warstwy epitaksjalnej 4H-SiC podczas napromienowania dawką elektronów o energii 1,5 MeV równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Ze wzrostem temperatury warstwy podczas napromienowania w zakresie od 110 K do 1373 K koncentracja pułapek TI4 (1,04 eV), identyfikowanych z lukami V_C wzrasta od $2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $1,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Warto zauważyć, że po napromieniowaniu w temperaturze 110 K koncentracja luk V_C jest w przybliżeniu o rząd wielkości niższa od koncentracji centrów $Z_{1/2}$ (Rys. 3.4) identyfikowanych z kompleksami $V_C V_{Si}$, natomiast po napromieniowaniu w temperaturze 1373 K koncentracja luk V_C jest w przybliżeniu dwukrotnie niższa od koncentracji centrów $Z_{1/2}$.

Jak wskazują wyniki przedstawione na Rys. 3.5 zmiany koncentracji pułapek TI6 (1,65 eV) w zależności od temperatury warstwy podczas napromienowania mają podobny charakter do zmian koncentracji pułapek TI5 (1,33 eV) (Rys. 3.4) związanych z kompleksami $(C_i)_n$. Można przypuszczać, że pułapki TI6 (1,65 eV) związane są z międzywęzłowymi atomami krzemu [5, 8]. Warto dodać, że po napromieniowaniu w temperaturze 110 K koncentracja pułapek TI6 (1,65 eV) wynosi $1,9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i jest prawie czterokrotnie większa od koncentracji pułapek TI5 (1,33 eV) (Rys. 3.4). Biorąc pod uwagę fakt, że w wyniku napromienowania w tej temperaturze w warstwie 4H-SiC w obu podsieciach tworzą się głównie



Rys. 3.5. Ilustracja wpływu temperatury warstwy epitaksjalnej 4H-SiC podczas napromieniowania dawką elektronów o energii 1,5 MeV równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ na koncentrację głębokich pułapek elektronowych TI4 (a) i TI6 (b). Warstwa otrzymana przy C/Si = 1,8, $N_D - N_A = 2,85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Fig. 3.5. Illustration of the influence of the temperature of 4H-SiC epitaxial layers during the 1.5 MeV electron irradiation process on the concentration of TI4 (a) i TI6 (b) deep electron traps. The layer deposited with C/Si = 1.8, $N_D - N_A = 2.85 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

pary Frenkla, znacznie mniejsza koncentracja pułapek TI5 (1,33 eV) (Rys. 3.4) w porównaniu z koncentracją pułapek TI6 (1,65 eV) jest dodatkowym argumentem wskazującym na tworzenie się kompleksów $(C_i)_n$ w temperaturze 110 K.

Po napromieniowaniu w wyższych temperaturach: 300 K, 623 K i 1373 K koncentracja kompleksów $(C_i)_n$ obserwowanych jako pułapki TI5 (1,33 eV) (Rys. 3.4) jest znacznie większa od koncentracji międzywęzłowych atomów krzemu, których obecność manifestuje się poprzez pułapki TI6 (1,65 eV). Stosunek koncentracji pułapek TI5 (1,33 eV) (Rys. 3.4) do koncentracji pułapek TI6 (1,65 eV) (Rys. 3.5) wynosi odpowiednio 3,9, 4,3 i 5,3. Liczby te wskazują, że ze wzrostem temperatury warstwy podczas napromieniowania wzrasta koncentracja międzywęzłowych atomów krzemu uczestniczących w tworzeniu defektów antystrukturalnych Si_C , natomiast międzywęzłowe atomy węgla uczestniczą w tworzeniu kompleksów $(C_i)_n$.

4. Podsumowanie

Napromieniowanie elektronami o energii 1.5 MeV dla różnych temperatur próbki wykorzystano jako narzędzie do identyfikacji centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC. Do pomiarów parametrów i koncentracji centrów defektowych obecnych w badanych kryształach wykorzystano niestacjonarną spektroskopię pojemnościową. Bezpośrednio po procesie wzrostu w warstwie wykryto jeden rodzaj centrów defektowych znanych w literaturze jako centra $Z_{1/2}$. Centra te z dużym prawdopodobieństwem można wiązać z lukami podwójnymi $V_C V_{Si}$ co potwierdziły zarówno eksperymenty jak również modele teoretyczne oparte o metodę funkcjonałów gęstości [6].

Zaobserwowano, że w wyniku napromieniowania elek-

tronami o energii 1,5 MeV w warstwach epitaksjalnych 4H-SiC z nadmiarem atomów węgla powstają głębokie pułapki elektronowe o energii aktywacji 0,71 eV, 1,04 eV, 1,33 eV i 1,65 eV. Określono wpływ temperatury warstwy podczas napromieniowania dawką elektronów o energii 1,5 MeV, równą $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, na koncentrację tych pułapek oraz na koncentrację centrów $Z_{1/2}$. Stwierdzono, że pułapki charakteryzujące się energią aktywacji 0,71 eV są prawdopodobnie kompleksami powstającymi z udziałem międzywęzłowych atomów węgla [18]. Pułapki o energii aktywacji 1,04 eV są prawdopodobnie związane z lukami węglowymi (V_C^{-0}) . Pułapki o energii aktywacji 1,33 eV oraz 1,65 eV identyfikowane są odpowiednio z kompleksami międzywęzłowych atomów węgla $(C_i)_2$ lub $(C_i)_3$, oraz z międzywęzłowymi atomami krzemu Si_i .

Podziękowania

Bardzo serdecznie dziękuję prof. dr. hab. inż. Pawłowi Kamińskiemu za nieocenioną pomoc w interpretacji uzyskanych zależności i dyskusje dotyczące proponowanych modeli struktury atomowej defektów punktowych.

Bibliografia

- [1] Lang D. V.: Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors, *J. Appl. Phys.*, 1974, 45, 3023
- [2] Litrico G., Izzo G., Calcagno L., La Via F., Foti G.: Low temperature reaction of point defects in ion irradiated 4H-SiC, *Diamond & Related Materials*, 2009, 18, 39
- [3] Hemmingsson C., Son N.T., Kordina O., Bergman J.P.,

- Janzen E., Lindstrom J.L., Savage S., Nordell N.: Deep level defects in electron-irradiated 4H SiC epitaxial layers, *J. Appl. Phys.*, 1997, 81, 6155
- [4] Alfieri G., Monakhov E.V., Svensson B. G., Linnarsson M. K.: Annealing behavior between room temperature and 2000 °C of deep level defects in electron-irradiated n-type 4H silicon carbide, *J. Appl. Phys.*, 2005, 98, 043518
- [5] Danno K., Kimoto T., Investigation of deep levels in n-type 4H-SiC epilayers irradiated with low-energy electrons, *J. Appl. Phys.*, 2006, 100, 113728
- [6] Kozubal M.: Wpływ zawartości płytkich domieszek na właściwości i koncentrację głębokich centrów defektowych w monokryształach SiC, rozprawa doktorska, Warszawa, 2011
- [7] Storasta L., Tsuchida H.: Reduction of traps and improvement of carrier lifetime in 4H-SiC epilayers by ion implantation, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90, 062116
- [8] Danno K., Hori T., Kimoto T.: Impacts of growth parameters on deep levels in n-type 4H-SiC, *J. Appl. Phys.*, 2007, 101, 053709
- [9] Fujiwara H., Danno K., Kimoto T., Tojo T., Matsunami H.: Effects of C/Si ratio in fast epitaxial growth of 4H-SiC (0 0 0 1) by vertical hot-wall chemical vapor deposition, *J. Crystal Growth*, 2005, 281, 370
- [10] Kimoto T., Nakazawa S., Haschimoto K., Matsunami H.: Reduction of doping and trap concentrations in 4H-SiC epitaxial layers grown by chemical vapour deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79, 2761
- [11] Klein P. B.: Identification and carrier dynamics of the dominant lifetime limiting defect in n- 4H-SiC epitaxial layers, *Phys. Status Solidi A*, 2009, 206, 2257
- [12] Miyazawa T., Ito M., Tsuchida H.: Evaluation of long carrier lifetimes in thick 4H silicon carbide epitaxial layers, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97, 202106
- [13] Zhang J., Storasta L., Bergman J. P., Son N. T., Janzén E.: Electrically active defects in n-type 4H-silicon carbide grown in a vertical hot-wall reactor, *J. Appl. Phys.*, 2004, 93, 4708-4714
- [14] Pintilie I., Pintilie L., Irmscher K., Thomas B.: Formation of the Z1,2 deep-level defects in 4H-SiC epitaxial layers: Evidence for nitrogen participation, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81
- [15] Choyke W. J., Matsunami H. , Pensl G. (eds.), Silicon carbide: recent major advances, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, 2004
- [16] David M.L., Alfieri G., Monakhov E. M., Hallen A., Blanchard C., Svensson B. G. and Barbot J. F., Electrically active defects in irradiated 4H-SiC, *J. Appl. Phys.*, 2004, 95, 4728
- [17] Reschanov S.A., Pensl G., Danno K., Kimoto T., Hishiki S., Ohshima T., Itoh H., Yan Fei, Devaty R. P., Choyke W. J.: Effect of the Schottky barrier height on the detection of midgap levels in 4H-SiC by deep level transient spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, 2007, 102, 113702
- [18] Steeds J. W., Sullivan W.: Identification of antisite carbon split-interstitial defects in 4H-SiC, *Phys. Rev. B*, 2008, 77, 195204
- [19] Baranov P. G., Ilyin I. V., Soltamova A. A., Mokhov E. N.: Identification of the carbon antisite in SiC: EPR of ¹³C enriched crystals, *Phys. Rev. B*, 2008 77, 085120

Badanie właściwości szkliv pod kątem zastosowań w grubowarstwowych mikrorezystorach fotoformowalnych

Konrad Kielbasiński, Elżbieta Zwierkowska, Selim Achmatowicz, Anna Młodziak, Małgorzata Jakubowska

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;
tel.: (022) 835-30-41 wew 180, Konrad.Kielbasinski@itme.edu.pl

Streszczenie: W artykule wyjaśniono wpływ lepkości i napięcia powierzchniowego szkliva w temperaturze wypalania na kształt ścieżek o szerokości kilku dziesiątek mikrometrów otrzymanych za pomocą nowoczesnych metod takich jak fotoformowanie. Opracowanie w głównej mierze dotyczy mikrorezystorów z powodu znacznej zawartości w nich szkliva. Opisano problemy występujące w fotoformowalnych pastach światłoczułych, związane z ich nadmiernym rozplywem i wyciekami szkliva. Zaproponowano rozwiązanie tych problemów przez zastosowanie szkliv o wysokim napięciu powierzchniowym co pociąga za sobą dużą wartość kąta zwilżania podłoża. Przedstawiono metodę pomiaru kąta zwilżania, którą zastosowano do oceny kilku szkliv opracowanych w ITME. Następnie obliczono teoretyczną szerokość mikrorezystorów po wypaleniu. Stwierdzono, że szkliva bezołowiowe zastosowane do mikrorezystorów są znacznie mniej podatne na rozplyw podczas wypalania niż szkliva zawierające tlenek ołowiu, zatem są preferowane do mikrorezystorów.

Słowa kluczowe: grubowarstwowe mikrorezystory fotoformowalne, napięcie powierzchniowe szkliva

Investigation of glasses for application in thick-film photoimageable microresistors

Abstract: This paper examines the theoretical influence of certain properties of glass exhibited at a firing temperature, like viscosity and surface tension, on the shape of a few tens of microns wide lines, which can be obtained in a state-of-the-art thick film fabrication process i.e. photoimaging. Resistive lines are the main focus of attention because of their high glass content. The major disadvantages of experimental microresistors, like glass bleeding and excessive reflow, are discussed. Solutions to these problems, including glass with a high surface tension and, in consequence, a high wetting angle, are proposed. An experimental method of measuring the wetting angle, which was used to assess the quality of various glasses analyzed at ITME, is shown. The results have proved that lead-free glasses are less affected by excessive reflow than their lead oxide containing counterparts, and therefore are more suitable for microresistors.

Key words: thick film photoimageable microresistors, glass surface tension

1. Wprowadzenie

Jednym z dominujących trendów panujących w mikroelektronice jest miniaturyzacja układów elektronicznych, która przynosi szereg korzyści w postaci zmniejszenia gabarytu, masy i zużycia materiałów potrzebnych do ich produkcji, umożliwiając obniżenie ceny końcowej. Ponadto umożliwia ona stosowanie wyższych częstotliwości pracy bez uwzględniania zjawisk falowych, co znacząco upraszcza projekt urządzenia. Dotychczas do wytwarzania miniaturowych obwodów i elementów elektronicznych o wymiarach ścieżek poniżej 100 μm zarezerwowana była technologia cienkowarstwowa. Czynnikiem limitującym precyzję uzyskiwanych wzorów jest sitodruk, będący wciąż podstawowym sposobem nanoszenia warstw grubych. Typowa rozdzielczość sit stosowanych do sitodruku wynosi ~ 200 punktów na cal. Stosowanie sit o większej rozdzielczości powoduje jednoczesne zmniejszanie rozmiarów otworów w sicie, co wymusza stosowanie past o małych, a często zbyt małych, w stosunku do optymalnych, średnicach ziaren. Istnieje szereg metod umożliwiających przełamanie bariery 100 mikrometrów rozdzielczości warstw grubych, takich jak:

- druk bezpośredni (*direct writing*) odpowiednio przygotowanej pasty,
- druk offsetowy (*roto-gravure*) [1],
- wykorzystanie lasera do utwardzania wrażliwej na ten rodzaj promieniowania warstwy światłoczułej [2],
- wykorzystania lasera do wypalania warstwy wysuszonej [3],
- kształtowanie laserowe (*laser cutting*) [4],
- fototrawienie (*photo-etching*) [5],
- łączenie technologii grubowarstwowej z fotolitografią [6 - 7].

Nie wchodząc w szczegółowy opis poszczególnych metod należy stwierdzić, że nie są one dobrze dopasowane do wytwarzania rezystorów grubowarstwowych o zmniejszonych wymiarach.

Druk bezpośredni i druk offsetowy wymagają stosowania materiałów o bardzo wyszukanych właściwościach – zawiesin bardzo drobnych proszków wykazujących specyficzne cechy reologiczne. W handlu materiały te są niedostępne. Perspektywa ich opracowania w wersji odpowiedniej dla warstw rezystywnych jest bardzo odległa, jeśli w ogóle realna.

Wykorzystywanie lasera do utwardzania lub wypalania warstw rozwija się bardzo wolno. Jedną z przyczyn takiego stanu rzeczy jest ograniczona stabilność właściwości elektrycznych powstających elementów, a zwłaszcza rezystorów.

Podobną słabość wykazują elementy powstające w wyniku kształtowania laserowego, ponadto ich wymiary ($80 \times 80 \mu\text{m}$) są zaledwie nieco mniejsze od uzyskiwanych tradycyjną technologią grubowarstwową.

Fototrawienie może być wykorzystywane wyłącznie do warstw metalicznych, bowiem stosowane środki trawiące (np. chlorek żelazowy) reagują tylko z częścią składników warstwy rezystywnej.

Najbardziej obiecująco przedstawia się łączenie technologii grubowarstwowej z fotolitografią. W metodzie tej są stosowane pasty fotoformowalne (światłoczułe) składające się z fazy funkcjonalnej, szkliva i nośnika organicznego. Ten ostatni składnik, dzięki swej wrażliwości na działanie promieniowania UV umożliwia przeprowadzenie procesu fotolitografii. Pasta po naniesieniu sitodrukiem na podłoże ceramiczne jest suszona i naświetlana przez fotomaskę negatywową. Nienaświetlone obszary warstwy, tzn. te, które nie uległy polimeryzacji (utwardzeniu) są usuwane przez wymywanie. Na zakończenie procesu warstwa jest wypalana w piecu z zastosowaniem profilu typowego dla warstw grubych (850°C).

O ile pasty przewodzące doczekały się oferty handlowej i znajdują szerokie zastosowanie, np. w układach mikrofalowych, to pasty rezystywne dotychczas nie pojawiły się w handlu. W literaturze spotyka się z rzadką publikację dotyczące fotoformowalnych past rezystywnych [6], w których badania opierają się na eksperymentalnych próbkach pasty. Nie spełniają one jednak istotnych wymogów związanych z pastami rezystywnymi. Przede wszystkim, do badań wykorzystywana jest pasta o jednej wybranej rezystancji ($\sim 1\text{k}\Omega/\square$), a zawarte w paście szklivo ma skład sprzeczny z dyrektywą RoHS bazuje bowiem na tlenku ołowiu.

Ponadto przytoczone w artykule dane geometryczne rezystorów wskazują na niekorzystne zjawisko obniżania grubości wypalonych rezystorów wraz ze zmniejszaniem ich szerokości. Przykładowo rezystory o szerokościach nominalnych 200 i $100 \mu\text{m}$ po wypaleniu charakteryzowały się grubościami na poziomie $18 \mu\text{m}$. Natomiast wypalone rezystory o szerokości nominalnej $50 \mu\text{m}$ charakteryzowały się grubością na poziomie $5,5 \mu\text{m}$.

Szerokość nominalna [μm]	Szerokość po wypaleniu [μm]	Grubość po wypaleniu [μm]
50	40 ± 4	5,5
100	74 ± 6	18,0
200	166 ± 5	18,0

Tab. 1. Cechy geometryczne wypalonych rezystorów z eksperymentalnych past fotoformowalnych [6].

Tab. 1. Geometric properties of experimental fired photoimageable resistors [6].

miały grubość zaledwie $5,5 \mu\text{m}$. Zostało to pokazane w Tab. 1. Za zmianą grubości nie podążała istotna zmiana obserwowanej szerokości rezystorów, co wskazuje na to, że z wypalonego rezystora wypłynęła znacząca część szkliva. Jest to zjawisko wysoce niepożądane, ponieważ skutkuje istotną zmianą proporcji pomiędzy składnikiem przewodzącym a szklivem, co z kolei zmienia rezystancję i temperaturowy współczynnik rezystancji wytworzonego rezystora w stosunku do wartości nominalnych. Ponadto znaczny ubytek szkliva, które w rezystorach pełni również funkcję ochronną odsłania ziarna dwutlenku rutenu, narażając ich powierzchnię na oddziaływanie czynników środowiskowych.

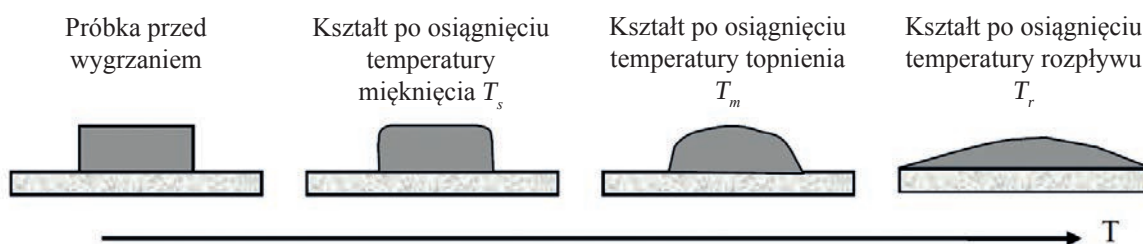
2. Cechy szkliva decydujące o kształcie wypalonych ścieżek

Jak już wspomniano, głównym składnikiem, który decyduje o cechach geometrycznych wypalonych ścieżek rezystywnych jest szklivo. Wynika to z faktu, że zawartość objętościowa szkliva w stosunku do fazy funkcjonalnej w typowych pastach rezystywnych przekracza 70%, z tego powodu cechy szkliva w zdecydowanym stopniu determinują własności geometryczne wypalonego rezystora. Głównymi cechami szkliva, które mogą wpływać na kształt wypalonych ścieżek, są lepkość i napięcie powierzchniowe szkliva w stanie ciekłym. Szklivo posiada tę cechę, że jego napięcie powierzchniowe i lepkość zależą od temperatury. Podczas standardowego wypalania warstw grubych temperatura w piecu stopniowo rośnie uzyskując 850°C i w tej temperaturze wsad pieca jest utrzymywany przez 10 minut. W tej temperaturze właściwości szkliva są szczególnie istotne.

Lepkość wpływa na szybkość z jaką dana siła np. grawitacji lub adhezji może zmienić kształt próbki. Jednym ze sposobów opisu wpływu temperatury na lepkość są temperatury charakterystyczne wyznaczone w mikroskopie grzewczym (*Hot Stage Microscopy - HSM*) na podstawie obserwacji kształtu próbki szkliva w czasie ogrzewania, co zostało przedstawione na Rys. 1.

Wartości temperatur mięknięcia T_s i topnienia T_m zależą głównie od lepkości szkliva w tych temperaturach. Powyżej temperatury T_m głównym czynnikiem decydującym o kształcie próbki jest napięcie powierzchniowe.

Napięcie powierzchniowe szkła na granicy z powietrzem określa się jako pracę wykonaną podczas jednostkowego powiększenia powierzchni wyrażaną w J/m^2 lub jako siłę rozrywającą działającą stycznie do powierzchni szkła w kierunku prostopadłym do obwodu przekroju powierzchni wyrażoną w N/m . Wartość napięcia powierzchniowego ma istotny wpływ na zdolność cieczy do zwilżania stykającej się z nią powierzchni. W rezystorach grubowarstwowych wartość napięcia powierzchniowego decyduje o zdolności cieczy do zwilżania ziaren fazy przewodzącej i wpływa na siły kohezji zwilżonych ziaren



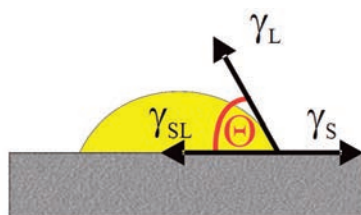
Rys. 1. Opis mikroskopowej metody wyznaczania temperatur charakterystycznych.

Fig. 1. Description of specific temperature determination by Hot Stage Microscopy.

fazy przewodzących. Ponadto napięcie powierzchniowe determinuje szerokości bariery szkliva pomiędzy ziarnami fazy przewodzącej, oddziałuje na efektywność zapełniania porów z wnętrza warstwy rezystywnej oraz na kształt profilu warstwy grubej po wypaleniu. Istnieje wiele metod wyznaczania wartości napięcia powierzchniowego. Jedną z nich jest badanie profilu kropli szkliva umieszczonego na podłożu o znanych właściwościach.

Napięcie powierzchniowe wiąże się ściśle z kątem zwilżania poprzez zależności Younga (1), Berhelota (2), Dupre (4). Young wykazał istnienie zależności pomiędzy kątem zwilżania a energiami pomiędzy interfejsami w sposób pokazany na Rys. 2.

$$\gamma_L \cdot \cos(\Theta) = \gamma_S - \gamma_{SL}, \quad (1)$$



Rys. 2. Definicja kąta zwilżania.

Fig. 2. Definition of the wetting angle.

gdzie:

γ_{SL} – potencjał interfejsu ciało stałe – ciecz,

γ_L – energia swobodna powierzchni cieczy (napięcie powierzchniowe cieczy),

γ_S – energia swobodna zwilżanego ciała stałego,

Θ – kąt zwilżania.

Berthelot [8] zauważył, że energia kohezji między cieczą i gazem W_{SL} jest średnią geometryczną energii kohezji wewnątrz cieczy W_{LL} oraz wewnątrz ciała stałego W_{SS} .

$$W_{SL} = \sqrt{W_{LL} \cdot W_{SS}}. \quad (2)$$

Znany jest też związek między siłami kohezji oraz napięciem powierzchniowym [9]:

$$W_{LL} = 2 \cdot \gamma_L \text{ oraz } W_{SS} = 2 \cdot \gamma_S. \quad (3)$$

Stosując równanie Dupre'a :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (4)$$

i podstawiając do równania Young'a (1) otrzymujemy równanie (5):

$$\cos(\Theta) + 1 = 2 \sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L}}, \quad (5)$$

za pomocą którego znając kąt zwilżania „ Θ ” i energię swobodną zwilżanej powierzchni γ_S można uzyskać szukaną wartość napięcia powierzchniowego „ γ_L ”.

Z przedstawionych zależności 1 - 5 wynika, że na kąt zwilżania wpływa obok lepkości rodzaj podłoża, a w szczególności jego tzw. energia swobodna. Energia swobodna zależy nie tylko od rodzaju materiału, ale również od stopnia rozwinięcia jego powierzchni. Np. polerowana ceramika alundowa badana w [10] charakteryzowała się energią swobodną powierzchni na poziomie 41 mJ/m², natomiast dla typowej nie polerowanej ceramiki alundowej uzyskane w [11] wartości wyniosły 90,5 mJ/m². Wyższa wartość podana w [11] wynika ze znacznie większego rozwinięcia powierzchni nie polerowanej ceramiki alundowej.

3. Pomiary kątów zwilżania podłoża ceramicznego przez szkliva

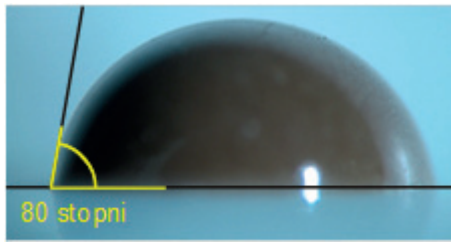
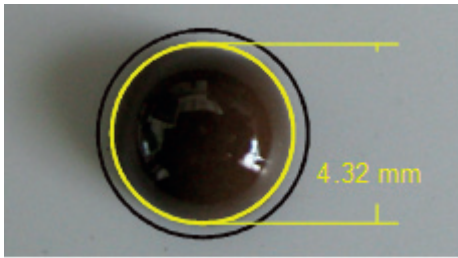
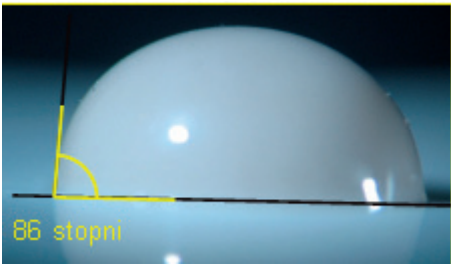
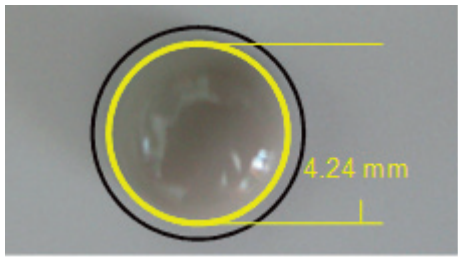
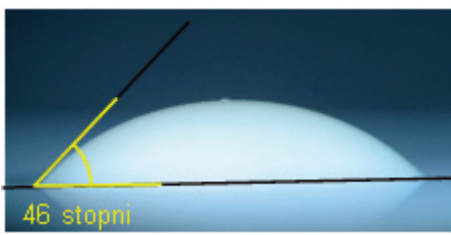
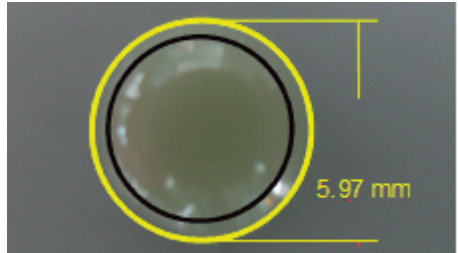
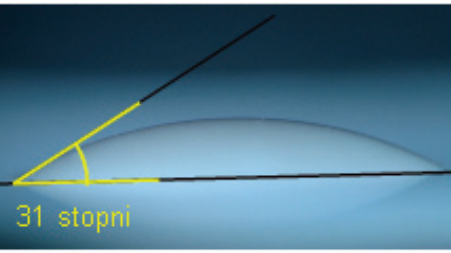
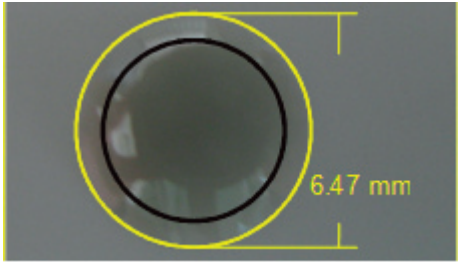
Celem badań eksperymentalnych jest pomiar kąta zwilżania próbek szkliv przeznaczonych do past rezystywnych. Wykonano eksperyment pozwalający oszacować kąt zwilżania szkliva w warunkach standardowego wypalania. Przygotowano szkliva o składach zamieszczonych w Tab. 2.

Szkliva Fo-34 i Fo-36 są typowymi szklivami do past rezystywnych zawierającymi tlenek ołowiu. Bezołowiowe szkliva SzR-16 i SzR-10 są wynikiem opracowań ITME przeprowadzonych podczas realizacji prac statutowych Z-16 oraz rozprawy doktorskiej [12]. Dokonano pomiarów kąta zwilżania szkliv bezołowiowych SzR-10 i SzR-16, oraz tradycyjnych szkliv ołowiowych Fo-34 i Fo-36 (ITME). W tym celu zmielony proszek szkliva został uformowany w cylindryczną wypraskę o wymiarach 1 mm wysokości i 5 mm średnicy, umieszczony na ceramice alundowej i wypalony w piecu tunelowym przy zastosowaniu standardowego profilu wypalania warstw grubych. Kąt zwilżania wyznaczono obserwując profil kropli roztopionego szkliva pod mikroskopem optycznym (Stemi

Symbol	PbO	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	BaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	V ₂ O ₅	T _m , °C	T _p , °C	T _r , °C
SzR-10	-	43,5	35,0	-	9,3	7,8	-	-	-	4,5	740	810	1040
SzR-16	-	56,0	27,0	5,6	1,2	-	3,1	3,4	2,0	-	700	840	1240
Fo-34	34	62,5	-	-	3,5	-	-	-			660	720	750
Fo-36	32,5	57,5	6,5	-	3,5	-	-	-			620	640	700

Tab. 2. Składy i temperatury charakterystyczne szkliv do past rezystywnych.

Tab. 2. Compositions and specific temperatures of glasses for resistive pastes.

Oznaczenie szkliva	Zdjęcie roztopionej próbki szkliva na podłożu Al ₂ O ₃	
SzR-10 - bezołowiowe		
SzR-16 - bezołowiowe		
Fo-34		
Fo-36		

Tab. 3. Wyniki pomiarów kąta oraz średnicy obszaru zwilżania ceramiki alundowej przez szkliva.

Tab. 3. Contact angles and wetting areas of glasses on alumina substrates.

2000 firmy Carl-Zeiss). Wyniki zamieszczono w Tab. 3.

Kąty zwilżania ceramiki alundowej są dla dwóch szkliv bezołowiowych SzR-10 i SzR-16 zbliżone i sięgają prawie 90°. Są to wartości znacząco wyższe, niż w przypadku szkliva Fo-34 i Fo-36 o kątach zwilżania odpowiednio 46° i 31°. Bezpośrednim powodem tych różnic są znacząco różne wartości napięcia powierzchniowego szkliv bezołowiowych i ołowiowych. Pozostaje to w zgodzie z obserwacjami Prudenziati [11], w których szkliva zawierające ołów charakteryzowały się napięciem po-

wierzchniowym w znacząco niższym niż szkliva bezołowiowe.

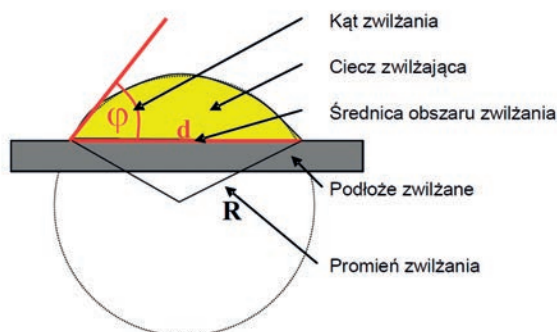
4. Modelowanie wpływu kąta zwilżania na kształt wypalanej ścieżki

Kąt zwilżania ma bezpośredni wpływ na kształt wypalonych kropli i ścieżek szkliva. Bez udziału sił grawitacji,

kształt kropli byłby czaszą kuli. Jednakże oddziaływanie grawitacji powoduje pewne „spłaszczenie” kropli. W celu sprawdzenia nieidealności kropli dokonano wyliczenia teoretycznego obszaru zwilżania na podstawie wzoru na objętość czaszy kuli (Rys. 3). Wzory (6 i 7) są przekształceniem podstawowych twierdzeń obowiązujących w geometrii Euklidesowej.

$$V = \frac{1}{3} \pi R^3 (2 - 3 \cos \varphi + \cos^3 \varphi), \quad (6)$$

$$d = 2R \sin \varphi, \quad (7)$$



Rys. 3. Sposób obliczania promienia obszaru zwilżania.
Fig. 3. Method of calculating the wetting radius.

gdzie: φ – kąt zwilżania,
 R – promień krzywizny szkliva,
 V – objętość szkliva,
 d – średnica obszaru zwilżania.

Wyliczona średnica obszaru bazowała na objętości próbki wynoszącej 19,625 mm³. Uzyskane wartości porównano ze zmierzonymi średnicami zwilżania (oznaczonymi w Tab. 3 jasnymi okręgami). Wyniki porównania zamieszczono w Tab. 4.

Niewielkie rozbieżności w średnicach (zmierzonej i wyliczonej) obszarów zwilżania wynikają z niedokładności wyznaczania kąta zwilżania oraz ograniczonej precyzji kontroli grubości wypraski. Nie dostrzeżono istotnego wpływu siły grawitacji na kształt kropli. Dla szkliv bezołowiowych średnica zwilżania uległa zmniejszeniu w stosunku do początkowej średnicy próbki, natomiast w przypadku szkliv ołowiowych obszar zwilżania uległ

Oznaczenie szkliva	Kąt zwilżania	Średnica obszaru zwilżania [mm]	
		Zmierzona	Wyliczona*
SzR-10	80°	4,32	4,59
SzR-16	86°	4,24	4,36
Fo-34	46°	5,97	6,06
Fo-36	31°	6,47	7,06

* Przy pominięciu wpływu grawitacji na kształt kropli oraz zakładając objętość kropli 19,625 mm³ i zmierzony kąt zwilżania

Tab. 4. Zmierzona i wyliczona powierzchnia obszarów zwilżania.

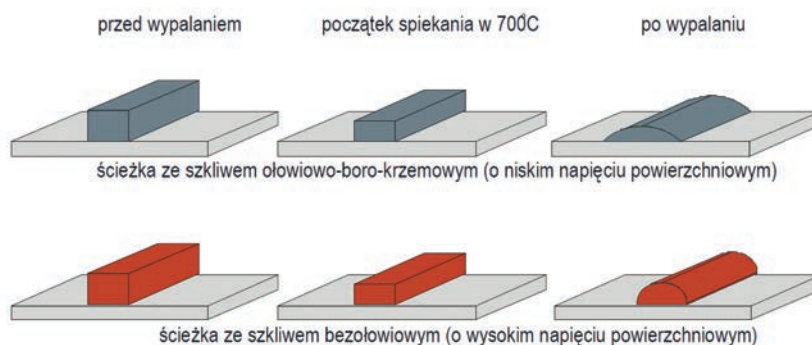
Tab. 4. Measured and calculated wetting areas.

rozszerzeniu. Wyniki powyższego eksperymentu wskazują, że szkliva bezołowiowe są mniej podatne na niekorzystne zjawisko rozplływania się na powierzchni płytki ceramicznej od typowych szkliv zawierających ołów. Zjawisko rozplływania się szkliva może prowadzić do zmiany wymiaru poprzecznego nadrukowanych ścieżek w wyniku działania sił napięcia powierzchniowego, co zostało zilustrowane na Rys. 4. Zjawisko to występuje również w warstwach rezystywnych, ponieważ szklivo stanowi znaczącą część ich objętości. Należy przypuszczać, że warstwy rezystywne oparte o wymienione szkliva bezołowiowe umożliwią uzyskanie wzorów o wyższych rozdzielczościach, w tym wzorów do zastosowań w miniaturowych elementach do montażu powierzchniowego.

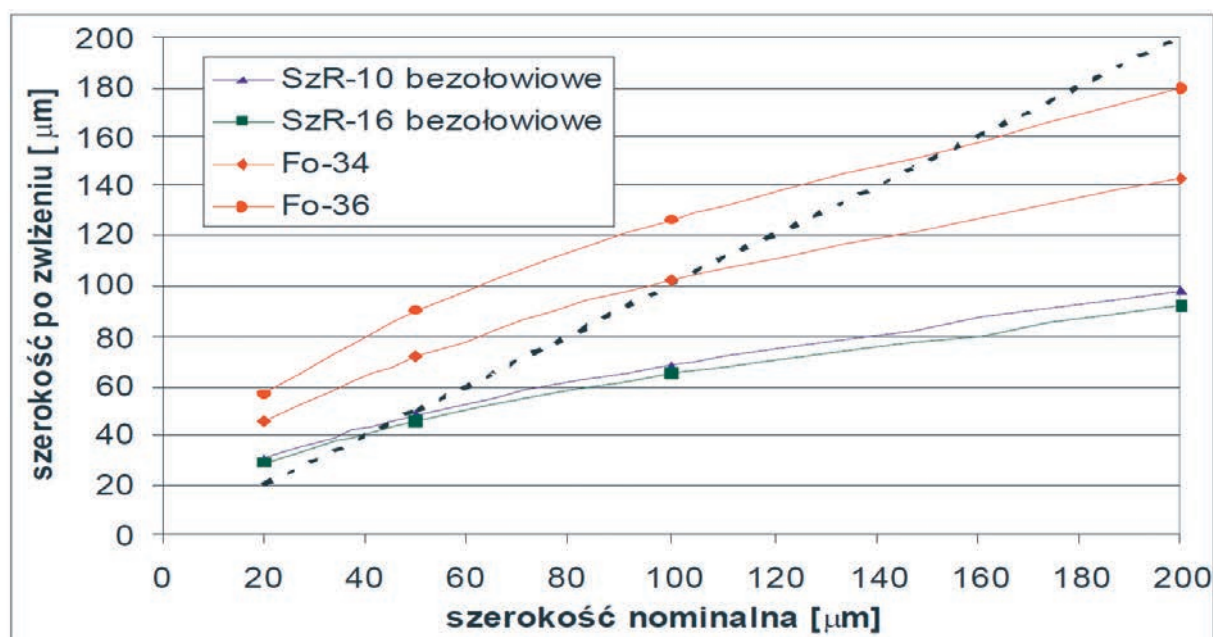
Wielkość poszerzenia ścieżek po wypalaniu zależy od rodzaju szkliva, temperatury wypalania oraz od kształtu początkowego po nadrukowaniu. W celu oszacowania, jak wymiar nadrukowanych na ceramice alundową ścieżek będzie wpływał na zjawisko ich poszerzenia lub zwężenia wyprowadzono wzór (8). Ta trygonometryczna zależność jest prawdziwa przy założeniu, że przekrój poprzeczny ścieżki jest odcinkiem koła.

$$A = R^2 \left(\varphi - \frac{\sin 2\varphi}{2} \right); d = 2R \sin \varphi, \quad (8)$$

gdzie: A - pole powierzchni,
 R - promień kropli szkliva,
 φ - kąt zwilżania,
 d - szerokość ścieżki.



Rys. 4. Teoretyczna zmiana kształtu wąskich ścieżek podczas wypalania.
Fig. 4. Theoretical evolution of the shape of lines during firing.



Rys. 5. Teoretyczne zmiany szerokości ścieżek w wyniku działania sił napięcia powierzchniowego.

Fig. 5. Theoretical relation between the width of nominal and fired lines.

Za pomocą wzoru (8) dla szerokości pasków ścieżek szkliva w przedziale $20 \div 200 \mu\text{m}$ obliczono hipotetyczną szerokość ścieżki wynikającą z kształtu próbki szkliva o znanym kącie zwilżania i znanej objętości. Przyjęto, że grubość ścieżek wynosi $15 \mu\text{m}$, co jest typową grubością warstwy grubej po odparowaniu i wypaleniu żywic i rozpuszczalników organicznych. Wyniki dla czterech szkliv zaprezentowano na Rys. 5. Linia przerywaną zaznaczono hipotetyczną ścieżkę idealną, której wymiary po roztopieniu i zwilżeniu podłoża nie ulegają zmianie. Przebieg wykresu powyżej linii przerywanej wskazuje na poszerzenie ścieżki, natomiast przebieg wykresu poniżej linii przerywanej wskazuje na zwężenie ścieżki.

Jak wynika z Rys. 5, ścieżki wykonane ze szkliva ołowiowego Fo-36 o szerokości nominalnej mniejszej niż $150 \mu\text{m}$ ulegają poszerzeniu. Dla szkliva Fo-34 wartością graniczną jest $100 \mu\text{m}$. Ścieżki ze szkliv bezolowiowych SzR-10 i SzR-16 ulegają poszerzeniu dopiero poniżej szerokości $40 \mu\text{m}$. Zaskakujący jest fakt rozbieżności pomiędzy wartością nominalną wynoszącą $200 \mu\text{m}$ a wartością skalkulowaną wynoszącą $\sim 100 \mu\text{m}$ dla szkliv bezolowiowych. W rzeczywistych warstwach rezystywnych nie są obserwowane tak znaczące odwilżenia. Jest to spowodowane tym, że warstwa rezystywna zawiera fazę przewodzącą w postaci np. dwutlenku rutenu, którego masa właściwa równa $6,97 \text{ g/cm}^3$ jest znacząco wyższa niż dla szkliva bezolowiowego, wynosząca w przybliżeniu 3 g/cm^3 . Energia potrzebna do przemieszczenia cząstek o dużej gęstości jest znaczna, co znacząco utrudnia odwilżenie krawędzi ścieżek. Ponadto warunki odwilżania podłoża różnią się od jego zwilżania. Siła adhezji pomiędzy cieczą a całkowicie zwilżoną powierzchnią (z której wyparte zostało powietrze) jest wyższa, niż pomiędzy cieczą a powietrzem zawartym

w porach podłoża, uwiadczenia się to w różnicach pomiędzy kątami zwilżania i odwilżania [13]. Przeciwnie zjawisko poszerzania ścieżek w rzeczywistych warstwach rezystywnych zachodzi znacząco łatwiej, ponieważ szklivo może wyciekać nie transportując fazy przewodzącej. Jest to zjawisko określane w literaturze jako *bleeding*.

5. Wnioski

Na podstawie powyższych rozważań można wysunąć wniosek, że warstwy rezystywne zawierające szkliva bezolowiowe SzR-10 i SzR-16, charakteryzują się istotnie wyższą wartością napięcia powierzchniowego w porównaniu do szkliv zawierających ołów Fo-34 i Fo-36. Przekłada się to na znacząco wyższy kąt zwilżania podłoża ceramicznego przez szkliva bezolowiowe. Cecha ta powoduje, że typowe warstwy rezystywne o grubości $15 \mu\text{m}$ i o szerokościach większych niż $40 \mu\text{m}$ są wolne od zjawiska poszerzania wymiarów i wyciekania szkliva. Tym samym warstwy rezystywne ze szkliv bezolowiowych są predestynowane do znacznie bardziej precyzyjnych i wysokorozdzielczych wzorów uzyskanych m.in. z past fotoformalnych.

Literatura

- [1] Lahti M.: Gravure offset printing for fabrication of electronic devices and integrated components in LTCC modules, *Acta Technica Universitatis Ouluensis*, Oulu 2008.
- [2] Corbett S., Strole J., Johnston K.: Direct-write laser exposure of photosensitive conductive inks using

- shaped-beam optics, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2005, 2, [5], 390 – 400
- [3] Kinzel E. C., Sigmarsson H. H., Xua X.: Laser sintering of thick-film conductors for microelectronic applications, *J. of Appl. Physics*, 2007, 101, 63106-9
- [4] Kita J., Dziedzic A., Golonka L. J.: Properties of laser cut LTCC heaters, *Microelectronics Reliability*, 2000, 40, 1005 - 1010
- [5] Tredinnick M., Barnwell P., Malang D.: Thick film fine patterning, *International Symposium on Microelectronics*, 2001, 676 - 681
- [6] Dziedzic A.: Modern micropassives: fabrication and electrical properties, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 2006, 54, 1, 9 - 18
- [7] Achmatowicz S., Kielbasiński K., Zwierkowska E., Wyżkiewicz I., Baltrušaitis V., Jakubowska M.: A new photoimageable platinum conductor, *Microelectronics Reliability*, 2009, 49, 579 - 584
- [8] Berthelot D.: Sur le mélange des gaz, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, *Compt. Rend.*, 1898, 126, 1857
- [9] Żenkiewicz M.: Methods for the calculation of surface free energy of solids, *Manufacturing Engineering*, 2007, 24, 1, 137 - 145
- [10] Król P., Król B.: Determination of free surface energy values for ceramic materials and polyurethane surface-modifying aqueous emulsions, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 2241 – 2248
- [11] Prudenziati M., Zanardi F., Morten B., Gualtieri A. F., Lead-free thick film resistors- an explorative investigation, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2002, 13, 31 - 37
- [12] Kielbasiński K.: Technologia bezołowiowych rezystorów grubowarstwowych na potrzeby podzespołów montowanych powierzchniowo (SMD). Rozprawa doktorska, 2011, Politechnika Warszawska, Warszawa.
- [13] Tadmor R.: Line energy and the relation between advancing, receding and Young contact angles. *Langmuir*, 2004, 20 (18), 7659

Wpływ profilu interfejsów i zaburzeń grubości warstw w zwierciadłach Bragga na ich własności optyczne

Jarosław Gaca¹, Krystyna Mazur¹, Andrzej Turos¹, Marek Wesolowski¹, Marek Wójcik¹,
Agata Jasik², Jan Muszański², Kamil Pierściński²

¹Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;
e-mail: gaca-j@itme.edu.pl

²Instytut Technologii Elektronowej
Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Streszczenie: Supersieci GaAs/AlAs i AlGaAs/AlAs przeznaczone do wykorzystania jako zwierciadła Bragga otrzymano zarówno metodą epitaksji z wiązek molekularnych MBE, jak i epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych LP MOVPE. Supersieci te różniły się między sobą grubościami warstw, liczbą powtórzeń warstwy podwójnej (Al)GaAs/AlAs, jak i warunkami technologicznymi w których je wytwarzano. Dla każdej supersieci wyznaczono jej profil składu chemicznego, wykorzystując do tego celu wysokorozdzielczą dyfraktometrię rentgenowską (HRXRD), reflektometrię rentgenowską (XRR) oraz metodę wstecznego rozpraszania jonów (RBS), wspomagane analizą numeryczną. Szczególną uwagę zwracano na profil interfejsów pomiędzy warstwami i odstępstwa od zakładanej grubości warstw. Następnie stosując spektroskopię odbiciową dla każdej supersieci zmierzono spektralną zależność współczynnika odbicia. Pokazano zależność pomiędzy profilem składu chemicznego a zdolnością odbicia tych supersieci. Zidentyfikowano odstępstwa od typowej struktury zwierciadeł Bragga, którą stanowi supersieć o prostokątnym kształcie profilu składu chemicznego i zbadano ich wpływ na zdolność odbiciową tych zwierciadeł.

Słowa kluczowe: DBR, HRXRD, XRR, reflektometria optyczna

Effects of composition grading at heterointerfaces and variations in thickness of layers on Bragg Mirror quality

Abstract: GaAs/AlAs, and AlGaAs/AlAs superlattices to be used as Bragg mirrors have been grown by means of Molecular Beam Epitaxy (MBE) or Low-Pressure Metal-Organic Vapor-Phase Epitaxy (LP MOVPE) techniques. These superlattices have differed in terms of: the thickness of layers, the number of periods, and growth conditions. The chemical composition profile for each superlattice has been determined by means of High Resolution X-ray Diffraction (HRXRD), X-ray Reflectometry (XRR), as well as RBS characterization techniques, and at the same time a numerical analysis has been performed. Special attention has been paid to the profile of interfaces between succeeding layers and variations in the thickness of layers. Next, Optical Reflectance (OR) has been applied to measure the reflectivity spectra for each sample. It has been shown that there is a strong correlation between the optical reflectivity of DBR mirrors and their chemical composition profile and structural quality. A departure from the designed structure of the DBR has been identified and its influence on the DBR's reflectivity has been determined.

Key words: DBR, HRXRD, XRR, optical reflectivity

1. Wstęp

Zwierciadła Bragga (*Distributed Bragg Reflectors*, DBRs) składające się z okresowo powtarzającej się sekwencji półprzewodnikowych warstw o wysokim i niskim współczynniku załamania są wykorzystywane w urządzeniach optycznych takich jak: lasery o emisji powierzchniowej z pionową wnęką rezonansową, pompowane optycznie lasery o emisji powierzchniowej z zewnętrzną wnęką rezonansową (VCSEL,VECSEL), fotodetektory z wnęką rezonansową, absorbery typu SESAM, modulatory natężenia światła [1 - 3]. Wszystkie te zastosowania nakładają najwyższe wymagania na zdolność odbiciową zwierciadeł Bragga, która często musi być wyższa niż 99,5%. Ćwierćfalowe zwierciadła Bragga oparte na supersieciach AlAs/(Al)GaAs, w których grubości warstw odpowiadają jednej czwartej długości fali dla której te zwierciadła zostały zaprojektowane, posiadają te własności.

Istnieją przynajmniej dwa powody, dla których precyzyjne określenie maksymalnej zdolności odbiciowej jest bardzo trudne. Pierwsza trudność polega na tym, że każda wartość eksperymentalna jest określana przez porównanie ze standardowym zwierciadłem, zwykle srebrnym. Jednakże, zdolność odbicia zwierciadła srebrnego nie przekracza 98,5%, co znacząco obniża precyzję oceny zdolności odbicia dla wartości powyżej 99%. Obecnie powód ten nie jest już tak istotny ponieważ istnieje możliwość nabycia i zastosowania w celach porównawczych innego zwierciadła Bragga o gwarantowanym współczynniku odbicia, który w tym przypadku może osiągnąć nawet wartość 99,9%. W tym przypadku, gdy takie zwierciadło jest dostępne, argument o obniżaniu precyzji oceny zdolności odbicia z powodu jakości zwierciadła do którego porównujemy, nie ma już zastosowania. Drugi powód wynika z faktu, że wysoka zdolność odbicia jest wynikiem interferencji wiązek ugiętych przez każdy interfejs pomiędzy warstwami o niskim i wysokim współczynniku

załamania. W konsekwencji, żeby dokładnie określić zdolność odbiciową, pomiar wymaga aby padająca wiązka światła miała postać fali płaskiej. Z tych powodów bezpośrednio, precyzyjne wyznaczenie maksymalnej zdolności odbiciowej jest bardzo trudne i trzeba odwoływać się do pomiarów pośrednich, to znaczy do pomiarów takich parametrów zwierciadeł, które mają wpływ na ich zdolność odbiciową. Do takich parametrów zalicza się: liczba powtórzeń warstwy podwójnej AlAs/(Al)GaAs, profil interfejsów, grubość warstw, jednorodność lateralna czy też periodyczność heterostruktury.

Jakość struktury supersieci (Al)GaAs/AlAs zależy głównie od warunków w jakich zachodzi epitaksja. Wpływ szybkości i temperatury wzrostu, czasu przerywania wzrostu w obszarach międzypowierzchniowych i stosunku pierwiastków III/V na strukturę supersieci (Al)GaAs/AlAs był wielokrotnie badany [4 - 6]. Wpływ wymienionych parametrów zależy od zastosowanej techniki epitaksjalnej. Z punktu widzenia epitaksji z wiązek molekularnych kluczowym parametrem jest temperatura wzrostu [7 - 8], zaś z punktu widzenia epitaksji z fazy gazowej - czas przerywania wzrostu [9 - 10]. Jednym z najistotniejszych czynników wpływających na jakość heterostruktur jest liczba warstw, która tworzy daną heterostrukturę. W przypadku heterostruktur naprężonych przeprowadzono wiele badań i stwierdzono, że defekty są generowane na interfejsach [11 - 12]. W przypadku heterostruktur dopasowanych sieciowo do sieci krystalicznej podłoża brak jest dokładnych informacji na ten temat. Bhattacharya i in. [13] zaobserwowali stosując wysokorozdzielczą dyfraktometrię rentgenowską, że w przypadku supersieci (Al)GaAs/AlAs otrzymywanych techniką LP MOVPE profil refleksów ulega degradacji wraz ze wzrostem liczby powtórzeń warstwy podwójnej. Można oczekiwać, że efekt ten może być nawet mocniejszy dla heterostruktur wytworzonych techniką MBE, szczególnie gdy wykorzystywana jest klasyczna komórka efuzyjna dla Ga, ponieważ w tym przypadku defekty pochodzenia galowego zwykle zaburzają front wzrostu [14 - 15]. Niezależnie od użytej metody epitaksjalnej, jednorodność grubości warstw zależy od prędkości obrotu podłoża. Strumień cząstek padających na powierzchnię próbki powinien być taki sam podczas wzrostu każdej monowarstwy, a to właśnie między innymi zależy od prędkości obrotu próbki. Co więcej rotacja krysztalu podłożowego nad grzejnikiem wygładza rozkład temperatury na powierzchni próbki a tym samym modyfikuje energię cząstek, co ma wpływ na ich ruchliwość powierzchniową. W przypadku techniki LP MOVPE grubość warstwy granicznej zależy od prędkości obrotu krysztalu podłożowego, co z kolei wraz z jej lateralną jednorodnością ma wpływ na jednorodność całej heterostruktury i w konsekwencji także na zdolność odbicia zwierciadła [16].

Metodą, która pozwala w sposób szybki i nieniszczący wyznaczyć wartości omawianych powyżej parametrów, jest wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska (HRXRD). W przypadku supersieci, których profil składu

chemicznego nie odbiega znacząco od zaplanowanego, rentgenowskie profile dyfrakcyjne mają stosunkowo prostą strukturę i są bardzo łatwe do interpretacji. Jak to wynika z niniejszej pracy, profil taki zawiera wiele refleksów satelitarnych, które leżą symetrycznie z obydwu stron tzw. refleksu głównego. Położenie katowe refleksu głównego jest jednoznacznie wyznaczone przez prawo Bragga i średnią stałą sieci danej supersieci. Odległości katowe pomiędzy sąsiednimi refleksami satelitarnymi, włączając w to refleks główny, są odwrotnie proporcjonalne do grubości warstwy podwójnej AlAs/(Al)GaAs równej okresowi supersieci. Gdy pojawia się potrzeba dokładnego wyznaczenia profilu składu chemicznego badanej supersieci należy stosować metody numeryczne. W tym celu należy symulować rentgenowski profil dyfrakcyjny na podstawie zadanego profilu składu chemicznego supersieci i tak długo modyfikować przyjęty do obliczeń profil składu chemicznego aż obliczony na jego podstawie rentgenowski profil dyfrakcyjny zostanie dopasowany do profilu eksperymentalnego.

W przypadku gdy struktura supersieci jest bardziej skomplikowana (czy to dlatego, że została tak zaplanowana, czy też na skutek zaburzeń procesu epitaksji) zachodzi obawa, że proces symulacji będzie bardzo czasochłonny, można wykorzystać inne techniki pomiarowe, których zastosowanie ułatwia rozszyfrowanie badanej heterostruktury i określenie jej profilu składu chemicznego. Do takich wspomagających technik można zaliczyć: reflektometrię rentgenowską (XRR) oraz metodę wstecznego rozpraszania jonów (RBS).

Jeśli wartości mierzonych parametrów zgadzają się z założeniami, to można oczekiwać, że zwierciadło jest wysokiej jakości i posiada zakładany współczynnik odbicia. Wiadomo z zasad optyki, że im większa różnica pomiędzy współczynnikami załamania kolejnych warstw, tym mniej powtórzeń warstwy podwójnej jest wymaganych do tego aby otrzymać wysoką zdolność odbicia. Dominujące ograniczenie wydajności tego typu struktur wynika z tego, że duża różnica w wartościach współczynnika załamania pomiędzy sąsiednimi warstwami idzie w parze z szerokością przerwy energetycznej w heterozłączu. W konsekwencji tworzą się wysokie bariery dla transportu nośników wstrzykiwanych do rejonów aktywnych, dając w efekcie wysoką oporność szeregową w strukturze lasera (np. VCSEL). Powszechnie stosowaną techniką mającą na celu obniżenie oporności jest zastosowanie szerokich/grubych, o zmiennym składzie chemicznym interfejsów pomiędzy warstwami [14 - 15]. Jak silnie wpływa profil interfejsu na oporność szeregową, może świadczyć przykład zaczerpnięty z [14]. Przygotowano trzy próbki wytworzone w urządzeniu MBE. Pierwsza próbka to konwencjonalne zwierciadło Bragga składające się z supersieci zawierającej 10 powtórzeń warstwy podwójnej o składzie chemicznym GaAs($d = 650 \text{ \AA}$)/Al_{0.7}Ga_{0.3}As($d = 750 \text{ \AA}$) – dla tego zwierciadła zmierzona oporność wynosiła 200 Ω . Próbką drugą to zmodyfikowana supersieć w której w każdym powtórzeniu warstwy podwójnej wsta-

wiono warstwę pośrednią o składzie chemicznym GaAs($d = 450 \text{ \AA}$)/Al_{0,35}Ga_{0,65}As($d = 200 \text{ \AA}$)/Al_{0,7}Ga_{0,3}As($d = 550 \text{ \AA}$). Dla tego zwierciadła oporność wyniosła 5Ω . I wreszcie ostatnia trzecia próbka to zwierciadło, które zostało tak zmodyfikowane, że pomiędzy dwie warstwy o składzie chemicznym i grubościach jak w próbce drugiej, w każdym powtórzeniu warstwy podwójnej wstawiono supersieć zawierającą 10 powtórzeń warstwy podwójnej GaAs($10 \text{ \AA}$)/Al_{0,7}Ga_{0,3}As($10 \text{ \AA}$). W tym przypadku zmierzona oporność wynosiła 7Ω . Jak z tego widać obniżenie oporności było znaczące. Oznacza to, że spotykane w praktyce zwierciadła Bragga mogą charakteryzować się intencjonalnymi lub nieintencjonalnymi odstępstwami od periodyczności, zmiennymi grubościami warstw lub różnymi profilami interfejsów.

Celem pracy było zastosowanie wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej i spektroskopii odbiciowej do identyfikacji wyżej wymienionych odstępstw od typowej struktury zwierciadeł Bragga, którą stanowi supersieć o prostokątnym kształcie profilu składu chemicznego i zbadaniu ich wpływu na zdolność odbiciową tych zwierciadeł.

2. Eksperyment

Wzrost metodą MBE został przeprowadzony w trójkomorowym reaktorze Riber 32P. Reaktor wyposażony był w działo elektronowe do pomiaru dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów (RHEED). Ciśnienie mierzone było za pomocą mierników Bayarda-Alperta, a temperatura za pomocą pirometru IRCON. Przed rozpoczęciem procesu wzrostu epitaksjalnego podłoże GaAs zostało poddane wygrzewaniu w temperaturze $620 \text{ }^{\circ}\text{C}$ w atmosferze As₄

żeby usunąć tlenki z powierzchni. Desorpcja tlenków została potwierdzona przez obserwację zmian *in situ* obrazu dyfrakcyjnego RHEED. Następnie podłoże było utrzymywane w temperaturze $620 \text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 5 minut, tak żeby odgazować resztkowe zanieczyszczenia z powierzchni i po upływie tego czasu ochłodzone do temperatury $580 \text{ }^{\circ}\text{C}$, aby można było rozpocząć epitaksję warstwy buforowej GaAs. Zarówno warstwy GaAs jak i AlAs wzrastały z szybkością $2,8 \text{ \AA/s}$ w nadmiarze arsenu przy rekonstrukcji powierzchni (2×4). Wzrost całej struktury AlAs/GaAs zwierciadła Bragga odbywał się nieprzerwanie w temperaturze $530 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Wzrost metodą LP MOVPE odbywał się w reaktorze AIX 200 typu horyzontalnego, przy niskim ciśnieniu gazów (100 mbar). Trójmetylogal (TMGa), trójmetyloaluminium (TMAI) i arsenowodór (AsH₃) były używane jako prekursorzy, a wodór jako nośnik gazów. Temperatura wzrostu wynosiła $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a stosunek V/III był równy 130 i utrzymywany na stałym poziomie dla wszystkich heterostruktur. Prędkości wzrostu dla GaAs, AlAs i Al_{0,33}Ga_{0,66}As wynosiły odpowiednio $6,3$, $2,1$ i $8,2 \text{ \AA/s}$.

Żeby zrealizować cel pracy szereg heterostruktur zaprojektowanych jako ćwierćfalowe reflektory Bragga, wytworzonych wyżej opisanymi metodami, zostało przebadanych za pomocą wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej. Badania dyfrakcyjne w niektórych przypadkach były uzupełniane przez reflektometrię rentgenowską. Do badań użyto próbek różniących się nie tylko warunkami, w których były wytworzone, ale także różniących się profilem interfejsów, liczbą powtórzeń warstwy podwójnej, grubością warstw, a także takich, w których periodyczność struktury została zaburzona. Wszystkie próbki, które będą w dalszym ciągu omawiane w prezentowanej pracy są przedstawione w Tab. 1.

Dla każdej badanej próbki zmierzono rentgenowski

Próbka	Liczba powtórzeń okresu	Skład chemiczny warstw w obrębie okresu	Prędkość obrotowa (obroty na minutę)	Mierzona długość fali λ nm
MBE1	15	AlAs/GaAs	5	1051
MBE2	15	AlAs/GaAs	5	1054
MBE3	15	AlAs/GaAs	5	1170
MBE4	23	AlAs/GaAs	5	1120
MBE5	15	AlAs/GaAs	5	1068
MBE6	15	AlAs/GaAs	30	1065
MBE7	15	AlAs/GaAs	5	~ 1050
MBE8	15	AlAs/Al _{0,5} Ga _{0,5} As /GaAs/ Al _{0,5} Ga _{0,5} As	5	1023
MBE9	15	AlAs/GaAs	5	1020
LP MOVPE1	17	Al _{0,33} Ga _{0,67} As/AlAs	30	827
LP MOVPE2	17	Al _{0,33} Ga _{0,67} As/AlAs	75	835

Tab. 1. Zestaw zwierciadeł Bragga wytworzonych zarówno techniką MBE jak i LP MOVPE badanych w tej pracy.

Tab. 1. Collection of Bragg mirrors investigated in this work. The collection contains both mirrors manufactured by means of MBE and LP MOVPE techniques.

profil dyfrakcyjny w otoczeniu reflektora podłożowego GaAs (004). Badania te prowadzono zarówno z wykorzystaniem wysokorozdzielczego dyfraktometru rentgenowskiego w ITME stosując promieniowanie Cu K α o długości fali $\lambda = 0,15405$ nm, jak i korzystano ze źródeł promieniowania synchrotronowego w ESRF Grenoble, linia BM20. Analiza polegała na szukaniu najlepszego dopasowania pomiędzy eksperymentalnym rentgenowskim profilem dyfrakcyjnym, a policzonym przy zastosowaniu omówionego poniżej programu. Profil składu chemicznego dla którego zostało otrzymane najlepsze dopasowanie został uznany za opisujący rzeczywistą strukturę.

Pomiary współczynnika odbicia zostały wykonane w Instytucie Technologii Elektronowej. Jako źródło monochromatycznego światła wykorzystywano kwarcowo-wolframową lampę halogenową. Światło odbite od próbki było ogniskowane na detektorze krzemowym. Sygnał był wzmacniany przez zastosowanie standardowej techniki *lock-in* [17].

Pomiary metodą wstecznego rozpraszania jonów (*Rutherford Backscattering Spectrometry* - RBS) były wykonywane przy zastosowaniu wiązki 1,7 MeV 4He w Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Forschungszentrum Dresden.

3. Symulacja rentgenowskich profili dyfrakcyjnych

Otrzymane wyniki eksperymentalne w postaci rentgenowskich profili dyfrakcyjnych były analizowane przy zastosowaniu analizy numerycznej. W tym celu użyto autorskiego programu komputerowego zaprojektowanego do symulacji rentgenowskich profili dyfrakcyjnych i opartego na dynamicznej teorii dyfrakcji w wersji Darwina [18].

3.1. Darwinowska teoria rozpraszania promieni rentgenowskich dla półnieskończonego kryształu

Przyjmuje się, że kryształ składa się z równoległych płaszczyzn atomowych o doskonałym lateralnym uporządkowaniu, a padająca na ten kryształ fala elektromagnetyczna jest falą płaską o jednostkowej amplitudzie. Każda płaszczyzna jest utworzona przez regularną sieć centrów rozpraszających. Darwin [18] pokazał, że sumowanie sferycznych fal elektromagnetycznych, generowanych przez wszystkie centra rozpraszające pod wpływem fali padającej o jednostkowej amplitudzie, daje w wyniku w punkcie odległym od kryształu falę odbitą o amplitudzie opisaną następującym wyrażeniem:

$$R = \frac{ir_e \lambda MF(2\theta)}{\sin(\theta)} \equiv -iq, \quad (1.1)$$

gdzie: $r_e = e^2/mc^2$ jest klasycznym promieniem elektronu, λ – długością fali promieniowania rentgenowskiego, $F(2\theta)$ – czynnikiem struktury, θ – kątem padania, M – liczbą atomów przypadających na jednostkę powierzchni.

Powyższe wyrażenie jest słuszne, gdy płaszczyzny atomowe posiadają rozciągłość przekraczającą rozmiar pierwszej strefy Fresnela:

$$L = \frac{2}{\sin(\theta)} \sqrt{\frac{\lambda r}{2}}, \quad (1.2)$$

gdzie r oznacza odległość pomiędzy kryształem a detektorem.

Zakłada się również, że fala elektromagnetyczna emitowana przez ustalone centrum rozpraszania nie zaburza pozostałych centrów tej samej płaszczyzny. Założenie to pozwala na obliczenie amplitudy fali płaskiej rozproszonej w kierunku fali padającej:

$$R_0 = \frac{ir_e \lambda MF(0)}{\sin(\theta)} \equiv -iq_0. \quad (1.3)$$

Z każdą płaszczyzną odbijającą związane są trzy fale: padająca, odbita i przechodząca. Fala przechodząca jest sumą fali rozproszonej w kierunku padania i fali padającej. Dla kolejnych płaszczyzn odbijających fala przechodząca przez n -tą płaszczyznę staje się falą padającą na płaszczyznę o numerze $(n + 1)$. Umożliwia to opisanie zjawisk dyfrakcyjnych przy użyciu tylko dwóch pól falowych związanych z falą padającą i odbitą.

Darwin wykazał, że amplitudy fal dla pary kolejnych płaszczyzn związane są ze sobą w następujący sposób:

$$S_r = -iq_r T_r + (1 - iq_{0r}) e^{i\varphi_r} S_{r+1}, \quad (1.4a)$$

$$T_{r+1} = (1 - iq_{0r}) e^{i\varphi_r} T_r - iq_r e^{i2\varphi_r} S_{r+1}, \quad (1.4b)$$

gdzie: T_r i S_r oznaczają amplitudy fali padającej i odbitej od płaszczyzny o indeksie r , faza $\varphi_r = 2\pi d \sin(\theta)/\lambda$, a d jest odległością pomiędzy rozpatrywanymi płaszczyznami atomowymi.

Dla wygody wyrażenia 1.4a i 1.4b przedstawia się w postaci:

$$S_r = \alpha_r T_r + \beta_r S_{r+1}, \quad (1.5a)$$

$$T_{r+1} = \gamma_r T_r + \delta_r S_{r+1}. \quad (1.5b)$$

Ponieważ na ogół kryształ podłożowy ma grubość większą od głębokości wnikania promieniowania rentgenowskiego przyjmuje się, że jest to kryształ o nieskończonej grubości, posiadający tylko jedną płaszczyznę graniczną na którą pada promieniowanie. To założenie znacząco upraszcza obliczenia. W dalszym ciągu przyjęte będzie także założenie, że w kryształcie wszystkie płaszczyzny są identyczne, a zmiana amplitudy po przejściu fali padającej przez każdą z nich jest taka sama i nie zależy od jej indeksu, co oznacza, że: $T_{r+1} = xT_r$. Wstawiając to wyrażenie do równań 1.5 otrzymujemy:

$$\frac{S_0}{T_0} \equiv R_0 = \frac{\alpha}{1 - \beta x} \quad (1.6)$$

Ze względu na identyczność płaszczyzn atomowych występujących w równaniu 1.6 wielkości α oraz β nie mają przypisanych indeksów. S_0 i T_0 odnoszą się do górnej płaszczyzny kryształu i dlatego ich stosunek jest równy jego całkowitej zdolności odbiciowej. Stała zespolona x jest rozwiązaniem równania kwadratowego:

$$\beta x^2 + (\alpha\delta - \beta\gamma - 1)x + \gamma = 0 \quad (1.7)$$

Równania 1.6 i 1.7 mogą być rozwiązywane numerycznie, w rezultacie otrzymuje się zdolność odbiciową kryształu. Należy przy tym zawsze wybierać ten pierwiastek równania 1.7, który zmniejsza natężenie fali wraz ze wzrostem głębokości wnikania.

Założenie, że wszystkie płaszczyzny atomowe w kryształach są identyczne nie zawsze jest spełnione. Sytuacja taka ma miejsce na przykład dla kryształów związków $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, gdzie powtarza się para płaszczyzn atomowych, z których jedna jest obsadzona przez atomy grupy trzeciej, a druga przez atomy grupy piątej. Żeby móc w takim przypadku wykorzystać wyprowadzone wzory należy przekształcić wzory 1.4 tak, aby odnosiły się nie do pojedynczej płaszczyzny atomowej, a do powtarzającej się w kryształach sekwencji płaszczyzn atomowych. Postać wzorów w wyniku tej operacji nie ulega zmianie, zmienia się tylko znaczenie wyrażeń wchodzących w skład tych wzorów, to samo odnosi się do wzorów 1.6 i 1.7. Tak więc opisana procedura obliczania zdolności odbicia może być stosowana do różnych typów kryształów, niekoniecznie tylko do tych w których wszystkie płaszczyzny atomowe są takie same.

3.2. Podstawy darwinowskiej teorii rozpraszania promieni rentgenowskich dla heterostruktury

Rozpatrujemy sytuację w której na kryształach podłożowym osadzona jest płaszczyzna atomowa o innym składzie chemicznym [18]. Ponieważ powierzchnię swobodną kryształu tworzy płaszczyzna o indeksie $r = 0$, to dodatkowej płaszczyźnie nadaje się indeks $r = -1$. Wykorzystując równania 1.3, 1.4 i 1.6 oraz wprowadzone oznaczenia otrzymujemy:

$$S_{-1} = \alpha_{-1}T_{-1} + \beta_{-1}R_0T_0 \quad (1.8a)$$

$$T_0 = \delta_{-1}T_{-1} + \delta_{-1}R_0T_0 \quad (1.8b)$$

Po uproszczeniu, równania 1.8a i 1.8b przyjmują postać:

$$\frac{S_{-1}}{T_{-1}} \equiv R_{-1} = \alpha_{-1} + \frac{\beta_{-1}\gamma_{-1}R_0}{1 - \delta_{-1}R_0} \quad (1.9)$$

R_{-1} jest zdolnością odbicia układu składającego się z doskonałego półnieskończonego podłoża i warstwy utworzonej z pojedynczej płaszczyzny atomowej, q_{-1} i $q_{0,-1}$ zależą tylko od składu chemicznego warstwy, a parametr ϕ_{-1} od którego zależą wartości parametrów β , γ i δ w wyrażeniu 1.9 zawiera informację o odległości pomiędzy podłożem a warstwą.

Powtarzając to postępowanie dla kolejnych płaszczyzn atomowych warstwy można stwierdzić, że równanie 1.9 daje się uogólnić do postaci:

$$R_r = \alpha_r + \frac{\beta_r^2 R_{r+1}}{1 - \delta_r R_{r+1}} \quad (1.10)$$

Płaszczyzna z indeksem $r + 1$ znajduje się poniżej płaszczyzny o indeksie r . W powyższy sposób otrzymuje się algorytm obliczania zdolności odbijającej dowolnej heterostruktury, którą można opisać jako zbiór dyskretnych płaszczyzn atomowych. Procedura jest następująca:

- obliczyć zdolność odbicia kryształu podłożowego R_0 stosując standardową teorię Darwina,
- obliczyć R_{-1} z równania 1.10 używając, jako danych wejściowych wielkości q_{-1} , $q_{0,-1}$, a także ϕ_{-1} odnoszących się do składu chemicznego i położenia płaszczyzny atomowej warstwy położonej bezpośrednio nad kryształem podłożowym,
- powtarzać operację z punktu „b”, dla kolejnych płaszczyzn atomowych warstwy, obliczając kolejno współczynniki R_{-2} , R_{-3} , ..., R_{-N} , gdzie N jest liczbą wszystkich płaszczyzn atomowych.

Należy podkreślić, że powyższy algorytm może być stosowany do obliczania zdolności odbiciowej warstwy bez podłoża przy przyjęciu założenia że: $R_0 = 0$. Nie ma żadnych ograniczeń na wielkość gradientu składu chemicznego w kierunku prostopadłym do powierzchni kryształu.

Praktyczne zastosowanie tego algorytmu polega na możliwości zmiany składu chemicznego każdej płaszczyzny atomowej tak długo, aż zostanie osiągnięte najlepsze dopasowanie pomiędzy symulowanym a eksperymentalnym rentgenowskim profilem dyfrakcyjnym. W praktyce symulację zaczyna się stosując informacje dotyczące profilu składu chemicznego jakie dostarczył twórca badanej heterostruktury. Jeśli rzeczywisty profil składu chemicznego odbiega znacząco od założonego przez producenta to można się spodziewać, że procedura poszukiwania właściwego profilu może być długotrwała. W tym przypadku wskazane jest stosowanie kilku niezależnych technik pomiarowych jednocześnie. Można w tym kontekście wymienić spektroskopię odbiciową i reflektometrię rentgenowską, a także inne metody np. RBS. W pracy zastosowano wszystkie trzy metody [19 - 20]. W przypadku ostatniej z wymienionych metod wyniki symulacji przeprowadzonej przy użyciu aplikacji

komputerowej o nazwie SIMRA [20] były używane jako dane wstępne dla symulacji rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego i odwrotnie. Podobnie postępowano w przypadku spektroskopii odbiciowej. Taka metoda postępowania znacząco skraca czas potrzebny do najlepszego dopasowania symulowanego rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego do eksperymentalnego i tym samym do określenia rzeczywistego profilu składu chemicznego w badanym kryształach.

4. Rezultaty i dyskusja

Przedstawione w Tab. 1 próbki zostały podzielone na grupy różniące się charakterem odstępstwa od założonej struktury supersieci. W punkcie 4.1 przedstawiono rezultaty badań dotyczące dwóch próbek, wyhodowanych nominalnie w tych samych warunkach technologicznych i przy tych samych założeniach odnośnie ich struktury krystalicznej i profilu składu chemicznego. Próbki powinny być takie same, ale w przypadku jednej z nich nastąpiło niewielkie zaburzenie periodyczności na początkowym etapie wzrostu epitaksjalnego. W punkcie 4.2 omówiono rezultaty badań dwóch próbek supersieci wytworzonych w tych samych warunkach technologicznych i różniących się między sobą liczbą powtórzeń warstwy podwójnej AlAs/GaAs. Punkt 4.3 dotyczy dwóch supersieci wytworzonych techniką MBE oraz dwóch – techniką LP MOVPE. Każda para różni się między sobą tym, że prędkość obrotów podłoża w trakcie procesu osadzania była dla każdej z tych próbek inna. W punkcie 4.4 omówiono rezultaty badań supersieci, której proces wzrostu był bardzo niestabilny, wpływając zarówno na jej profil składu chemicznego jak i na jej optyczną zdolność odbicia. Była to jedyna próbka dla której zdolność odbicia okazała się być niższa od 99%. Punkt 4.5 poświęcony jest wynikom badań supersieci w której pomiędzy każdą warstwą GaAs i AlAs wprowadzono warstwę o pośrednim składzie chemicznym. Na zakończenie w punkcie 4.6 omówiono wynik badania lateralnej jednorodności supersieci wytworzonej techniką MBE.

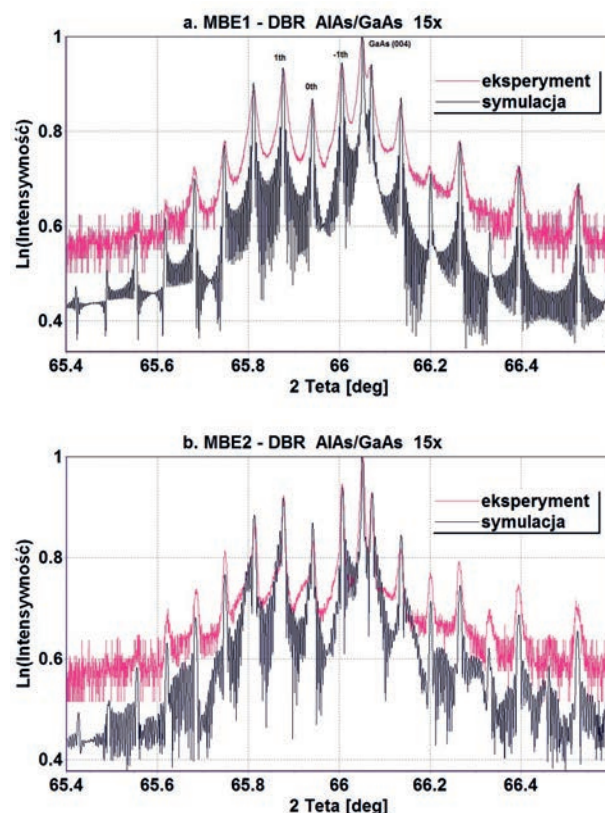
4.1. Zaburzenie profilu składu chemicznego supersieci występujące tylko na początkowym etapie procesu osadzania

Na Rys. 1a - 1b przedstawiono eksperymentalne i symulowane rentgenowskie profile dyfrakcyjne dla procesów MBE1 i MBE2. W zamierzeniu obydwa procesy miały być identyczne, ale jak się okazało profile dyfrakcyjne różnią się pomiędzy sobą. W przypadku próbki MBE1 symulacja pokazała, że próbka zawiera 15 powtórzeń warstwy podwójnej. Każda warstwa podwójna składa się z warstwy GaAs o grubości 77 nm i warstwy AlAs o grubości 85 nm. Żadnych zaburzeń periodyczności nie wykryto w przeciwieństwie do próbki MBE2, w której na wcze-

Warstwa GaAs	1	2	3	4	5 - 15
Grubość (nm)	56,5	65	70,5	73,5	79

Tab. 2. Grubości warstw GaAs w próbce MBE2.

Tab. 2. Thickness of the GaAs layers for sample MBE2.



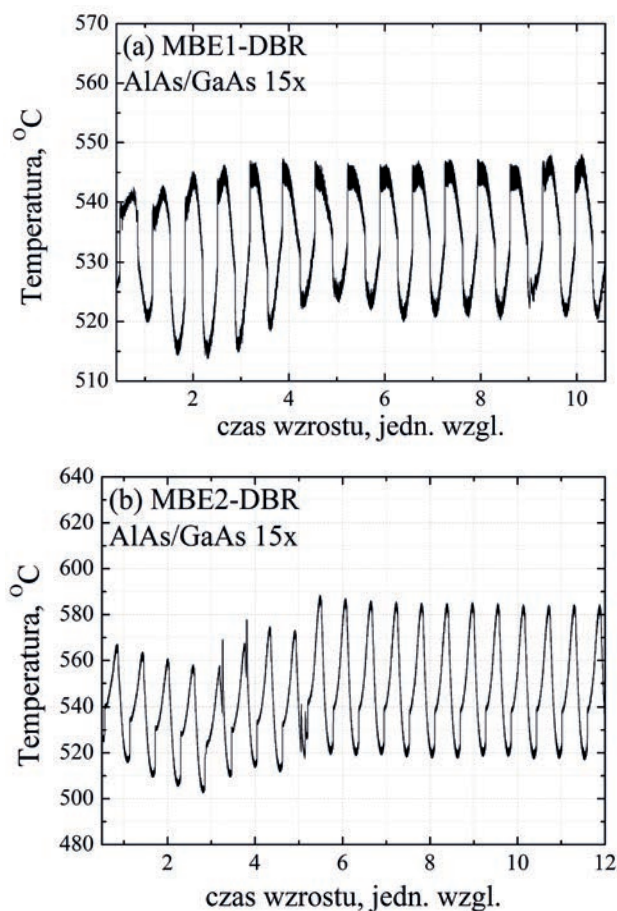
Rys. 1a, b. Eksperymentalny i symulowany rentgenowski profil dyfrakcyjny dla procesów MBE1 i MBE2.

Fig. 1 a, b. Experimental and simulated x-ray diffraction profile for samples MBE1 and MBE2.

snym etapie procesu osadzania nastąpiło takie zaburzenie. Dopasowanie pomiędzy krzywą eksperymentalną a symulowaną dla próbki MBE2 zostało osiągnięte przy założeniu, że na początku procesu nie została zachowana periodyczność dla pierwszych czterech powtórzeń warstwy podwójnej. Wydaje się, że zaburzenie to dotyczy tylko warstw zawierających arsenek galu, które na początku procesu były cieńsze niż oczekiwano, jak to pokazuje Tab. 2.

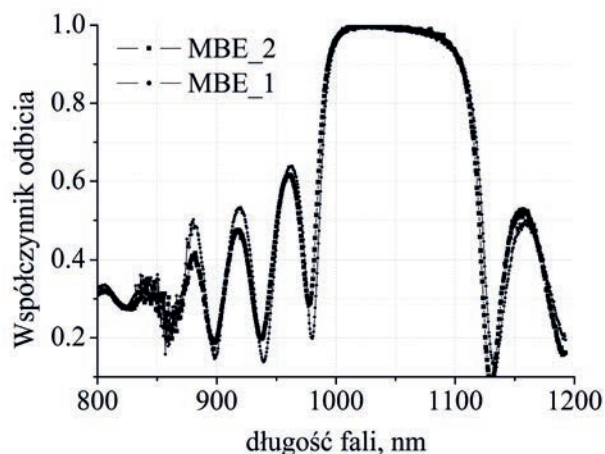
To zaburzenie periodyczności zostało potwierdzone przez pomiary pirometryczne, które były wykonywane w trakcie procesu wzrostu. Interpretacja sygnału zależy od struktury. W przypadku supersieci sygnał powinien być periodyczny, tak jak to ma miejsce na Rys. 2a. W przypadku sygnału z Rys. 2b na początku procesu wzrostu sygnał jest inny niż zarejestrowany później, co wskazuje na termiczną niestabilność na początku procesu i potwierdza wyniki analizy rentgenowskiej.

Na Rys. 3 przedstawiono widma odbicia dla próbek MBE1 i MBE2. Widoczne jest, że obydwa krzywe są bardzo do siebie podobne, zarówno jeśli chodzi o ich cało-



Rys. 2a, b. Sygnał pirometryczny dla próbek MBE1 i MBE2 otrzymany w trakcie procesu osadzania.

Fig. 2 a, b. Pyrometer signal for: samples a. MBE1, b. MBE2 measured during the deposition process.



Rys. 3. Widma odbicia dla próbek MBE1 i MBE2.

Fig. 3. Reflectivity spectra for samples MBE1 and MBE2.

ściowy przebieg, jak i maksymalną wartość odbicia. Centralne wysoko-odbiciowe plateau (*stop band*) rozciąga się w obydwu przypadkach w zakresie ~ 100 nm i jego centrum jest położone pomiędzy 1050 a 1070 nm. Takie rezultaty pomiarów widm odbicia oznaczają, że ten typ

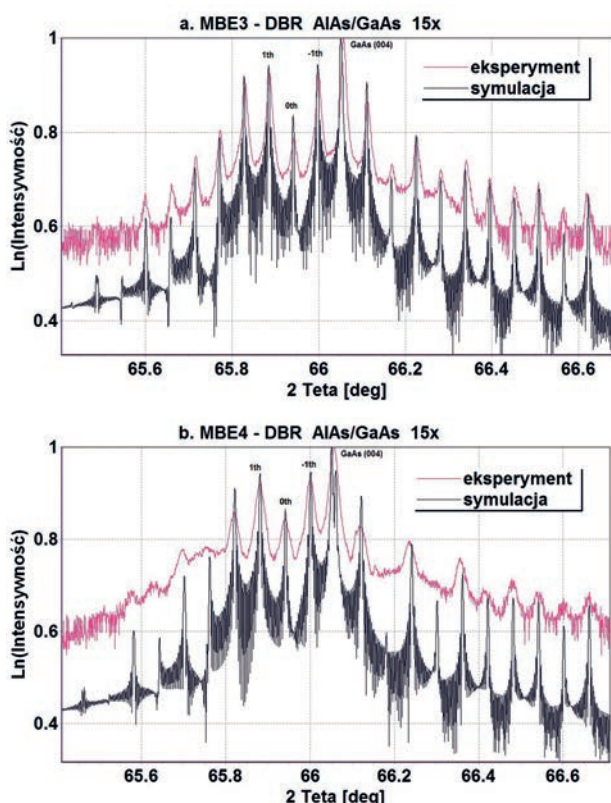
zaburzenia struktury nie ma zbyt wielkiego wpływu na zdolność odbicia próbki jeśli promieniowanie pada na jej nie zaburzoną stronę.

Porównując rentgenowskie profile dyfrakcyjne dla próbek MBE1 i MBE2 widoczne jest, że podobnie jak widma odbicia są również bardzo podobne do siebie. Pozytywy katowe refleksów satelitarnych są te same, a natężenia zaczynają się różnić dopiero dla satelitów wyższych rzędów. Jedyną różnicą obserwowaną dla satelitów niskich rzędów jest pewna asymetria ich profilu w przypadku próbki MBE2.

Obserwacja, że podobieństwo rentgenowskich profili dyfrakcyjnych pochodzących od dwóch różnych supersieci towarzyszy podobieństwo ich widm odbiciowych nie jest przypadkowa. Wynika to z tego, że własności odbiciowe supersieci są determinowane przez widmo fourierowskie współczynnika załamania, zależące od profilu składu chemicznego jako funkcji położenia w kryształ [21]. W przypadku rentgenowskich profili dyfrakcyjnych występuje bardzo podobna sytuacja. Położenie i intensywność refleksów satelitarnych także zależą od transformaty fourierowskiej profilu składu chemicznego heterostruktury. Refleksy satelitarne niskich rzędów położone w pobliżu refleksu braggowskiego dają informację o ogólnym kształcie funkcji opisującej skład chemiczny jako funkcję położenia w kryształ (profil składu chemicznego), podczas gdy refleksy satelitarne wyższych rzędów opisują szczegóły, na przykład profil interfejsów [22]. W związku z tym, jeżeli z badań rentgenowskich wynika, że profile składu chemicznego dwóch supersieci niewiele różnią się między sobą, to należy oczekiwać, że także ich widma odbicia nie będą zbyt różnić, pod warunkiem, że jakość powierzchni próbek jest porównywalna. Fakt ten przemawia na korzyść postawionej we wstępie tezy, że na podstawie analizy rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego można wnioskować o zdolności odbicia supersieci [19 - 20]. Pozostaje odpowiedzieć na pytanie, jak należy w przypadku rentgenowskich profili dyfrakcyjnych i widm odbicia rozumieć słowo „podobne”, czyli, jak duża musi być deformacja zakładanej struktury supersieci aby spowodować znaczące odstępstwo od oczekiwanej zdolności odbicia. W przypadku dwóch omawianych powyżej próbek, ich analiza rentgenowska wykazała, że różnią się one tylko grubościami pierwszych kilku warstw GaAs (Tab. 2). Jak wykazano, praktycznie nie ma to wpływu na zdolność odbicia tych supersieci.

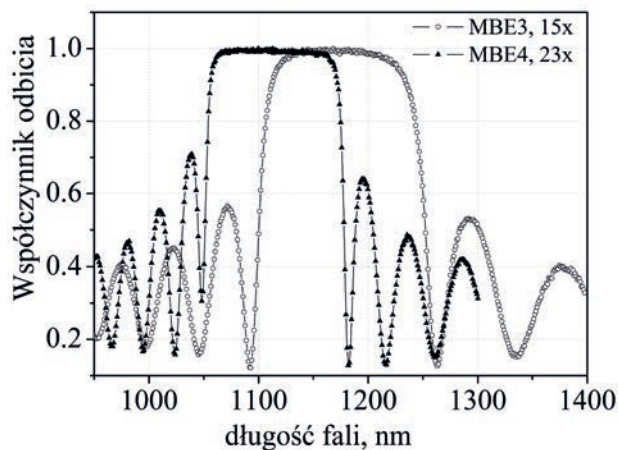
4.2. Różna liczba powtórzeń warstwy podwójnej

Współczynnik odbicia zwierciadeł Bragga zależy od liczby warstw podwójnych tworzących zwierciadło. Im większa liczba warstw podwójnych tym lepsza zdolność odbicia. Z drugiej strony, wraz ze wzrostem liczby warstw podwójnych tworzących lustro można oczekiwać także zwiększenia chropowatości interfejsów pomiędzy kolejnymi warstwami w wyniku zjawiska interdyfuzji,



Rys. 4 a, b. Eksperymentalny i symulowany rentgenowski profil dyfrakcyjny dla próbek MBE3 i MBE4.

Fig. 4 a, b. Experimental and simulated x-ray diffraction profile for samples MBE3 and MBE4.

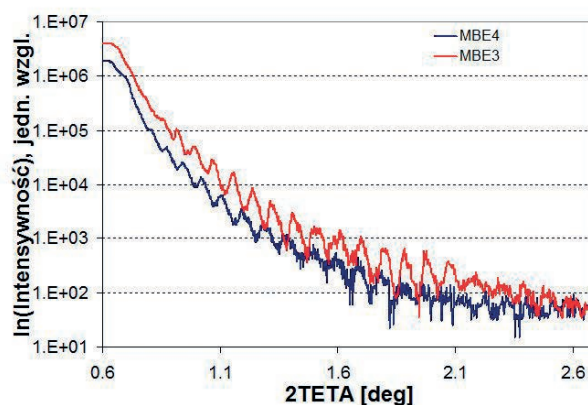


Rys. 5. Widma odbicia dla próbek MBE3 i MBE4.

Fig. 5. Reflectivity spectra for samples MBE3 and MBE4.

co może mieć również duży wpływ na zdolność odbicia zwierciadła [16]. Żeby zbadać, czy zwiększenie liczby warstw podwójnych ma wpływ na wzrost chropowatości interfejsów i jaki jest wypadkowy wpływ obydwu zjawisk na zdolność odbicia zwierciadła, zbadano dwie supersieci różniące się liczbą warstw podwójnych, dla których podstawowe warunki wzrostu epitaksjalnego były takie same (15 i 23 odpowiednio).

Na Rys. 4a - 4b, przedstawiono rentgenowskie profile



Rys. 6. Rentgenowskie profile reflektometryczne dla próbek MBE3 i MBE4.

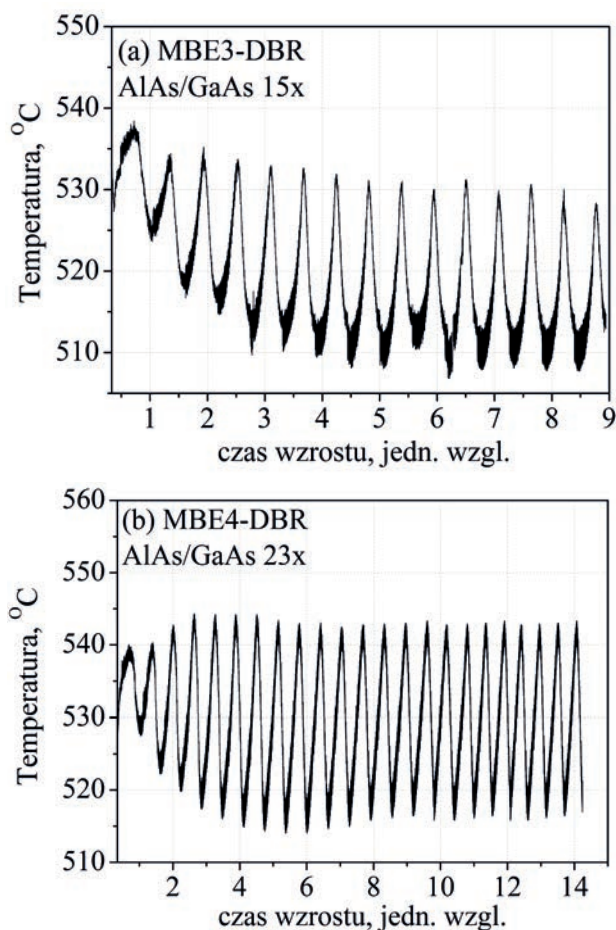
Fig. 6. X-ray reflectometric profiles for samples MBE3 and MBE4.

dyfrakcyjne dla próbek MBE3 i MBE4. Dopasowanie dla próbki MBE4 osiągnięto dla grubości warstwy GaAs równej 81,4 nm, a dla warstwy AlAs grubość wyniosła 94,1 nm. Dla próbki MBE3 odpowiednie grubości wynoszą 84,2 nm i 101,5 nm. Różnica w grubościach warstw pomiędzy obydwoma próbkami bierze się stąd, że w przypadku próbki MBE4 czas wzrostu każdej warstwy był trochę krótszy niż w przypadku próbki MBE3. Porównując rentgenowskie profile dyfrakcyjne z Rys. 4a - 4b widoczne jest, że refleksy satelitarne są bardziej poszerzone dla próbki MBE4 zawierającej 23 powtórzeń okresu w stosunku do próbki MBE3 zawierającej tylko 15 powtórzeń okresu. Poszerzenie to nie zależy praktycznie od rzędu refleksu.

Choć obydwie struktury różnią się liczbą powtórzeń warstwy podwójnej, to wydaje się, że nie ma dużej różnicy pomiędzy ich maksymalną zdolnością odbicia (Rys. 5). Spektralne przesunięcie w kierunku krótszych długości fali obserwowane dla próbki MBE4 jest konsekwencją krótszego czasu wzrostu każdej warstwy w porównaniu do próbki MBE3.

Prezentowane na Rys. 6 rentgenowskie krzywe reflektometryczne pokazują, że zanik oscylacji wraz ze wzrostem wartości kąta θ zachodzi szybciej dla próbki MBE4. Omówione powyżej rezultaty wskazują, że próbka oznaczona jako MBE4 ma gorszą jakość krystaliczną i większą chropowatość interfejsów pomiędzy kolejnymi warstwami [23] w porównaniu do próbki MBE3.

Analiza rentgenowska, zarówno dyfrakcyjna jak i reflektometryczna prowadzi do wniosku, że w obydwu próbkach nie obserwuje się zaburzenia periodyczności. Wniosek ten jest potwierdzany także przez pomiary pirometryczne prowadzone w czasie procesu epitaksji dla obydwu próbek. Jak widać z Rys. 7a - 7b, odczyt jest periodyczny, pomijając kilka pierwszych oscylacji. Ten brak periodyczności na samym początku oznacza, że pomiar jest zaburzony przez absorpcję i odbicie związane z kryształem podłożowym. Periodyczność sygnału pirometrycznego obserwowana dla obydwu próbek oznacza,



Rys. 7 a, b. Sygnał pirometryczny dla próbek: a) MBE3, b) MBE4 otrzymany w trakcie procesu osadzania.

Fig. 7 a, b. Pyrometer signal for: samples a) MBE3, b) MBE4 measured during the deposition process.

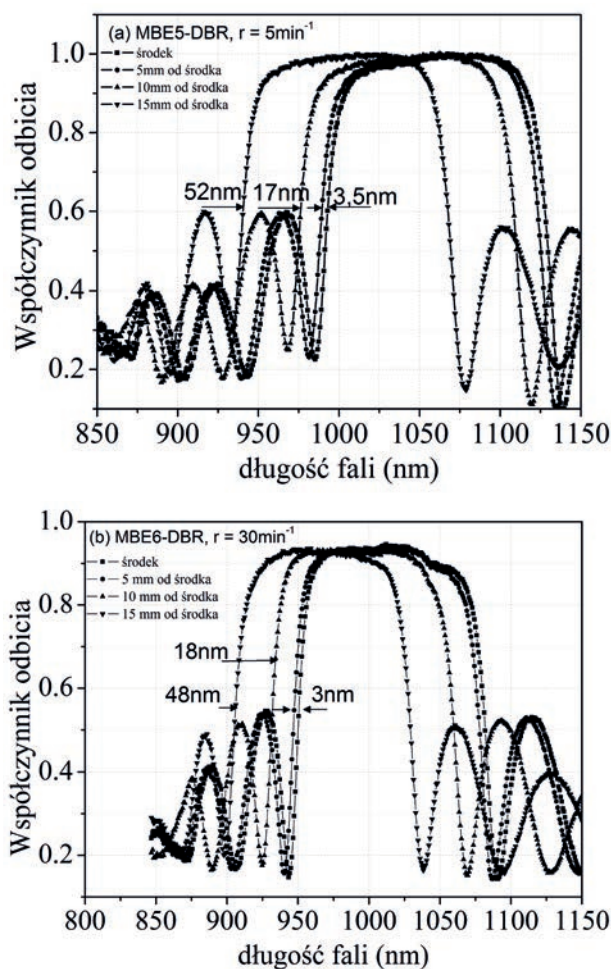
że warunki termiczne podczas wzrostu epitaksjalnego były w przypadku obydwu struktur podobne oraz że grubości kolejnych warstw podwójnych nie zmieniały się w miarę postępu procesu osadzania. Potwierdza to wnioski wypływające z analizy rentgenowskiej, że poszerzenie refleksów satelitarnych obserwowane dla próbki MBE4 jest wynikiem chropowatości interfejsów, a nie efektem zaburzenia periodyczności.

Podsumowując, nieco mniejsza grubość warstwy podwójnej w przypadku próbki MBE4 nie ma wpływu na ostateczny wynik. W sumie czas wzrostu całej próbki MBE4 jest większy niż w przypadku próbki MBE3, czego konsekwencją są bardziej chropowate interfejsy w próbce MBE4, ale zdolność odbiciowa obydwu próbek jest porównywalna.

4.3. Różna prędkość obrotu kryształu podłożowego w trakcie procesu wzrostu

Ostrość interfejsów i lateralna jednorodność grubości warstw są jednymi z najważniejszych parametrów charak-

teryzujących heterostruktury i mającymi bardzo istotny wpływ na funkcjonowanie przyrządów optoelektronicznych, na przykład kwantowych laserów kaskadowych. Obydwa te parametry można polepszyć poprawiając płaskość frontu wzrostu. Przy ustalonych warunkach epitaksjalnych (kinetycznych i termodynamicznych) dwuwymiarowy wzrost może być poprawiony przez zapewnienie jednorodnego transportu molekuł i ich jednorodnej inkorporacji do kryształu. Obydwa parametry są funkcjami prędkości obrotu kryształu podłożowego w trakcie procesu epitaksjalnego [24]. Typowa wartość prędkości obrotowej stosowana w procesach MBE wynosi 5 obrotów na minutę i jako taka została zastosowana w przypadku próbki MBE5.

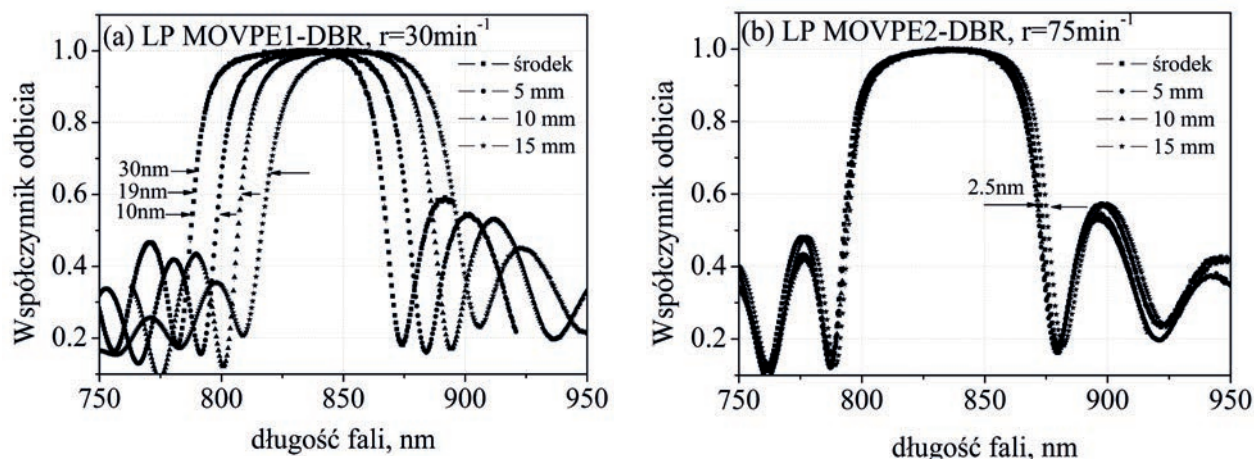


Rys. 8 a,b. Widma odbicia mierzone w kilku punktach wzdłuż promienia dla próbek MBE5 i MBE6.

Fig. 8 a,b. Reflectivity spectra measured as a function of the distance from the centre of the sample for MBE5 and MBE6 samples.

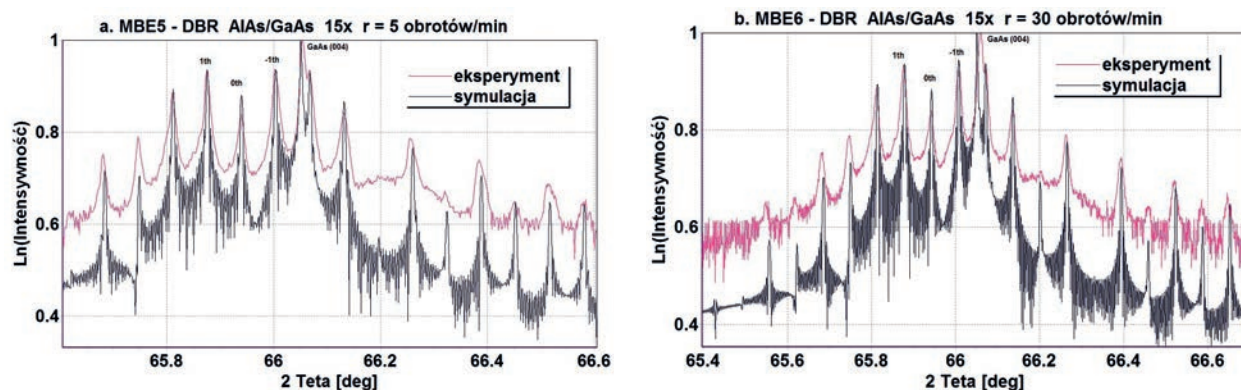
W przypadku próbki MBE6 prędkość ta była 6 razy wyższa i wynosiła 30 obrotów na minutę.

Obserwowane na Rys. 8a - 8b przesunięcie w kierunku krótszych długości fal wynika z trybu pracy maszyny MBE, w którym manipulator jest ustawiony standardowo. W tej pozycji w komorze RIBER 32 wiązki molekularne są wycelowane w środek próbki, co powoduje niejed-



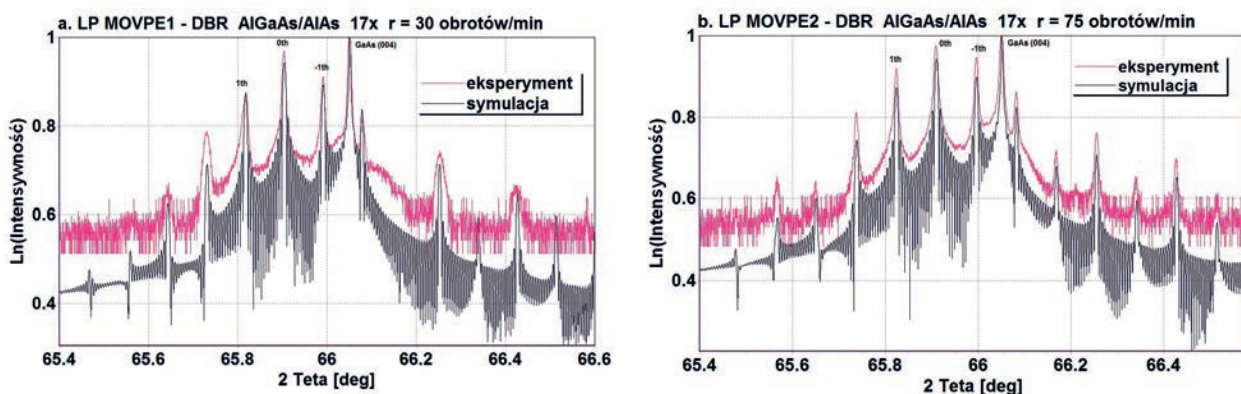
Rys 9 a,b. Widma odbicia mierzone w kilku punktach wzdłuż promienia dla próbek LP MOVPE1 i LP MOVPE2.

Fig. 9 a,b. Reflectivity spectra measured as a function of the distance from the centre of the sample for samples LP MOVPE1 and LP MOVPE2.



Rys. 10 a,b. Eksperymentalny i symulowany rentgenowski profil dyfrakcyjny dla próbek MBE5 i MBE6.

Fig. 10 a,b. Experimental and simulated x-ray diffraction profile for samples MBE5 and MBE6.



Rys 11 a, b. Eksperymentalny i symulowany profil dyfrakcyjny dla próbek LP MOVPE1 i LP MOVPE2.

Fig. 11 a, b. Experimental and simulated x-ray diffraction profile for LP MOVPE1 and LP MOVPE2 samples.

norodny wzrost warstwy. Grubość warstwy będzie się zmieniać wzdłuż promienia. Jak widać na Rys. 8a - 8b przesunięcia są podobne w obydwu próbkach. Oznacza to, że lateralna jednorodność struktury nie zależy od prędkości obrotu kryształu podłożowego.

Zupełnie inna sytuacja ma miejsce w przypadku techniki LP MOVPE (Rys. 9a - 9b). Widmo odbicia było mierzone co 5 mm zaczynając od środka próbki. Dla prędkości

obrotowej wynoszącej 30 obrotów na minutę obserwuje się przesunięcie w kierunku mniejszych długości fali. Dla prędkości obrotowej wynoszącej 75 obrotów na minutę, grubości warstw stają się jednorodne z wyjątkiem punktu sytuowanego 15 mm od centrum próbki, gdzie w dalszym ciągu obserwuje się przesunięcie długości fali o 2,5 nm. Obserwuje się także istotny wzrost grubości w rejonie położonym o 1 mm od krawędzi próbki. W przypadku

techniki LP MOVPE prędkość obrotu podłoża jest istotnym parametrem mającym wpływ na lateralną jednorodność próbki. Niemniej poprawa doskonałości krystalicznej w kierunku wzrostu wraz ze wzrostem szybkości obrotów jest obserwowana niezależnie od stosowanej techniki epitaksjalnej.

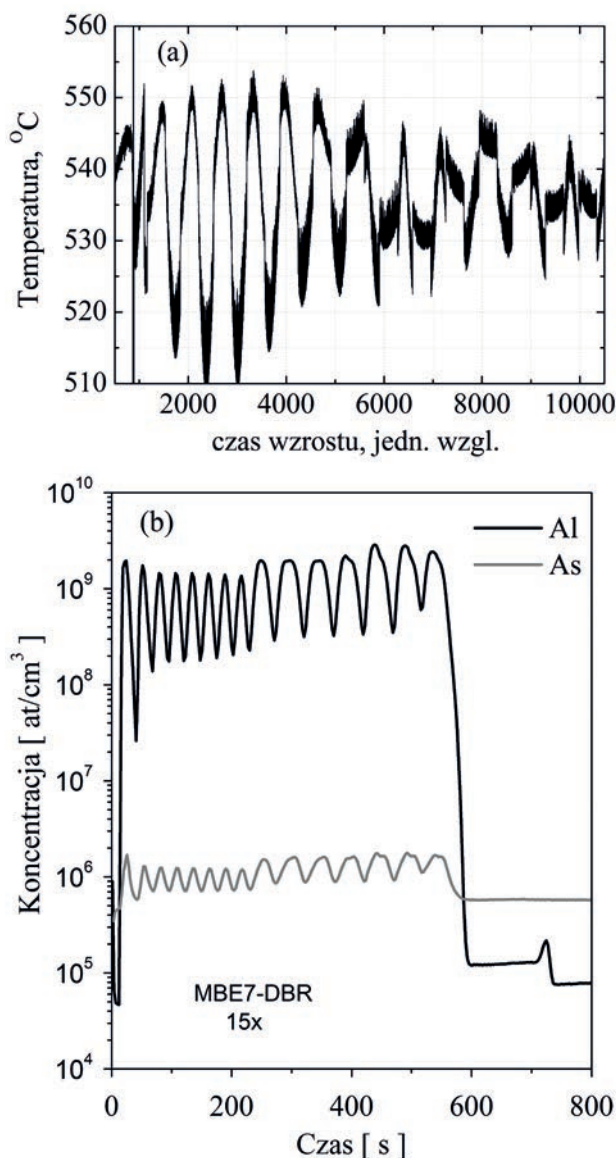
Na Rys. 10a - 10b oraz 11a - 11b, przedstawione są rentgenowskie profile dyfrakcyjne dla próbek wytwarzanych obydwoma technikami. Porównując te krzywe widoczne jest, że te, które pochodzą od próbek MBE6 i LP MOVPE2 mają węższe i lepiej wykształcone refleksy satelitarne. Oznacza to, że struktura krystaliczna ulega poprawie wraz ze wzrostem prędkości obrotowej podłoża w trakcie procesu epitaksjalnego, niezależnie od stosowanej techniki epitaksjalnej. Zależność ta może być wyjaśniona bardziej jednorodnym rozkładem temperatury w przypadku większej prędkości obrotowej, co prowadzi do bardziej ujednoliconej mobilności materiału na powierzchni rosnącego kryształu i daje w efekcie bardziej jednorodny rozkład prawdopodobieństwa inkorporacji.

Ze względu na konieczność kontroli wielu warunków kinetycznych i termodynamicznych w przypadku techniki LP MOVPE bardzo trudno jest wytworzyć heterostrukturę z ostrymi interfejsami [24]. Dwukrotna redukcja obrotów podłoża przy zachowaniu pozostałych niezmiennych warunków prowadzi do poszerzenia interfejsów i zaburzenia periodyczności. Widać to wyraźnie, porównując rentgenowskie profile dyfrakcyjne dla próbek oznaczonych LP MOVPE1 i LP MOVPE2 na Rys. 11a - 11b. Refleksy satelitarne wyższych rzędów dla próbki LP MOVPE1 są poszerzone i mają niższe natężenie w porównaniu do analogicznych refleksów dla próbki LP MOVPE2. Profile teoretyczne prezentowane na rysunku były liczone przy założeniu ostrych interfejsów w każdym z 17 powtórzeń warstwy podwójnej supersieci $\text{AlAs}/\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ przy założonej grubości warstw 61,8 i 60,3 nm. Zakładana i otrzymana z obliczeń grubość różni się o 2,5%. Taka sama różnica została otrzymana dla rezonansowej długości fali.

4.4. Niestabilny wzrost supersieci

Na Rys. 12a przedstawiono sygnał pirometryczny dla próbki oznaczonej jako MBE7, dla której proces wzrostu był bardzo niestabilny i zanotowano znaczące zmiany warunków w czasie jego trwania.

Można zauważyć, że gdzieś w połowie przebiegu tego procesu sygnał pirometryczny uległ znaczącej zmianie, pozostając w dalszym ciągu periodycznym. Oznacza to, że proces wzrostu uległ zakłóceniu. Profil SIMS przedstawiony na Rys. 12b, pokazuje, że różnica pomiędzy pierwszą a drugą częścią procesu wzrostu epitaksjalnego jest związana ze zmianą strumienia aluminium. Po zmianie strumień pozostaje na niższym, ale stałym poziomie. W związku z tym oczekuje się, że po zmianie warunków wzrostu warstwy AlAs będą cieńsze, a grubości warstw

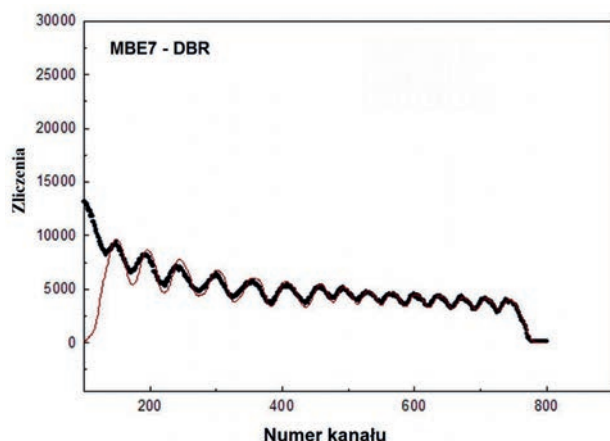


Rys. 12. Sygnał pirometryczny: (a) i profile SIMS, (b) dla próbki MBE7

Fig. 12. Pyrometer signal: (a) and SIMS profiles, (b) for sample MBE7.

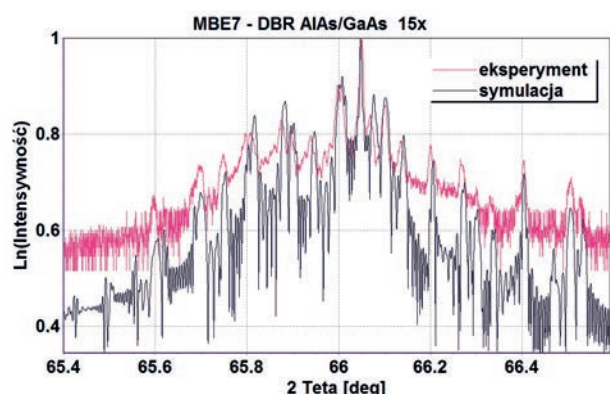
GaAs pozostaną niezmiennymi. Wynik ten został potwierdzony przez pomiary RBS [17].

Poznanie struktury próbki MBE7 tylko na podstawie badań opartych o dyfraktometrię rentgenowską okazało się być procesem trudnym i długotrwałym. Żeby proces ten przyspieszyć, równolegle z badaniami dyfraktometrycznymi prowadzono badania tej próbki metodą RBS. W tym przypadku symulację rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego i symulację widma RBS prowadzono równolegle w ten sposób, że model kryształu użyty do symulacji w jednej metodzie w przypadku otrzymania dobrej zgodności pomiędzy wynikiem eksperymentalnym a symulowanym był używany jako dane wejściowe w drugiej metodzie. Procedura ta była powtarzana tak długo aż dobre dopasowanie pomiędzy wynikami eksperymentalnymi a wynikiem symulacji zostało osiągnięte obydwoma



Rys. 13. Eksperymentalne i symulowane za pomocą programu SIMRA widmo RBS dla próbki MBE7.

Fig. 13. Fit of SIMRA simulation (red line) to experimental RBS spectra for sample MBE7.

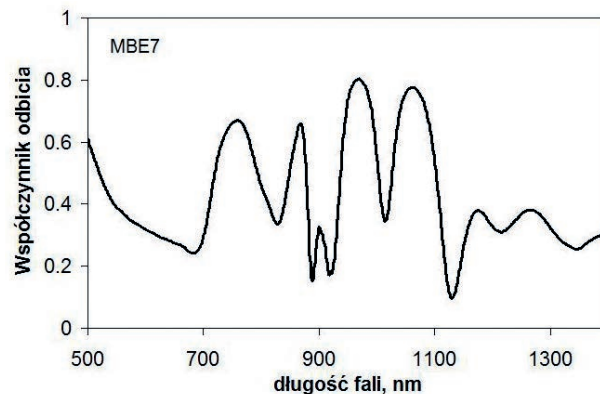


Rys. 14. Eksperymentalny i symulowany rentgenowski profil dyfrakcyjny dla próbki MBE7

Fig. 14. Measured and simulated x-ray diffraction profiles for sample MBE7.

metodami. Metoda weryfikacji rezultatów otrzymanych jedną metodą przez rezultaty otrzymane drugą okazała się wydajna i pozwoliła dość szybko, w porównaniu do każdej metody oddzielnie, uzyskać poprawne grubości warstw tworzących badaną supersieć.

Badania dyfraktometryczne wykazały w przypadku próbki MBE7, że pierwsze siedem powtórzeń warstwy podwójnej supersieci, licząc od podłoża, zawiera warstwy AlAs o grubości 82 nm i warstwy GaAs o grubości 79 nm, po których następuje osiem powtórzeń okresu, w których warstwy AlAs mają grubość 25,5 nm, a grubości warstw GaAs pozostają bez zmiany. Badania metodą RBS (Rys. 13) dają wyniki nieznacznie różniące się. Według tej metody grubości warstw w części przylegającej do podłoża wynoszą odpowiednio 84 nm dla warstw AlAs i 79 nm dla warstw GaAs, a w górnej części 24 nm dla warstw AlAs i 74 nm dla warstw GaAs. Rezultaty otrzymane metodą RBS sugerują także istnienie pewnego rozrzutu grubości warstw w obrębie dolnej grupy warstw, czego nie potwierdzają wyniki otrzymane metodą dyfrakcyjną. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że dokładność wyznaczenia grubości warstwy metodą RBS maleje wraz



Rys. 15. Widmo odbicia dla próbki MBE7.

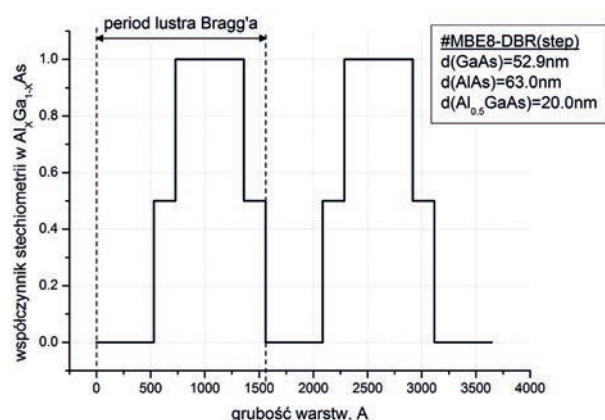
Fig. 15. Measured reflectivity spectra for sample MBE7.

ze wzrostem głębokości, na której prowadzony jest pomiar i dokładność ta jest mniejsza niż przy zastosowaniu dyfraktometrii rentgenowskiej. Obydwie metody potwierdzają wnioski wynikające z analizy profili otrzymanych przez pomiary SIMS i pirometryczne.

Omawiana próbka MBE7 jest jedyną, dla której optyczna zdolność odbicia była niższa od 99%. Jednocześnie jej widmo odbicia charakteryzuje się bardzo dużym zaburzeniem widocznym w obszarze centralnego wysoko-odbiciowego plateau (Rys. 15).

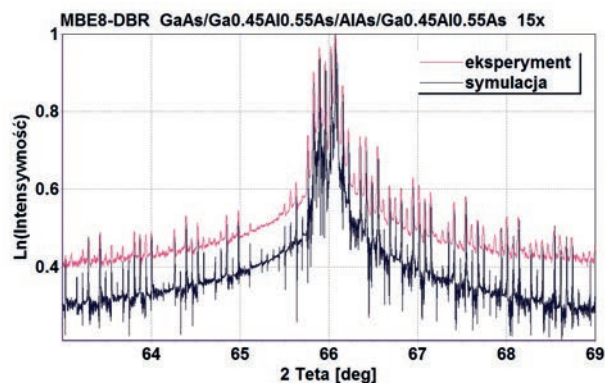
4.5. Modyfikacja supersieci przez wstawienie warstw o pośrednim składzie chemicznym

Wszystkie omawiane dotychczas próbki charakteryzowały się ostrymi interfejsami, które mogą prowadzić do wysokiej oporności urządzenia. Typową metodą obniżania tej oporności jest wprowadzanie pomiędzy sąsiednie warstwy różniące się składem chemicznym warstw o pośrednim składzie chemicznym [14 - 15]. Sytuacja taka ma właśnie miejsce w próbce oznaczonej jako MBE8. W próbce tej pomiędzy kolejnymi warstwami wprowadzono pośrednią, stosunkowo ciekłą warstwę $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$. W rezultacie otrzymano heterostrukturę, w której powtarza się



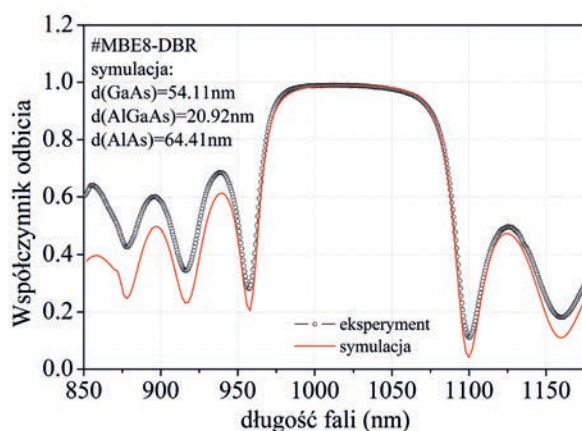
Rys. 16. Schemat struktury próbki MBE8, narysowane są tylko 2 periody z 15.

Fig. 16. Structure of sample MBE8, only 2 periods out of 15 have been drawn.



Rys. 17. Eksperymentalny i symulowany rentgenowski profil dyfrakcyjny dla próbki MBE8.

Fig. 17. Experimental and simulated x-ray diffraction profiles for sample MBE8.



Rys. 18. Eksperymentalne i symulowane widmo odbicia dla próbki MBE8.

Fig. 18. Experimental and simulated reflectivity spectra for sample MBE8.

warstwa poczwórna $\text{AlAs}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$. Schemat tej struktury jest prezentowany na Rys. 16.

Na Rys. 17 przedstawiono eksperymentalny i symulowany rentgenowski profil dyfrakcyjny dla tej próbki. Profil eksperymentalny został zmierzony z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego w ESRF Grenoble na linii BM20. Użycie promieniowania synchrotronowego pozwoliło stosunkowo szybko zarejestrować profil w szerokim zakresie kątowym, co było bardzo istotne w tym przypadku, ponieważ rejestracja tak wielu refleksów satelitarnych pozwala na dokładne określenie profilu interfejsu. Prezentowany na Rys. 17 symulowany profil został policzony dla następującego modelu supersieci: sekwencja czterech warstw o grubościach d : $d(\text{GaAs}) = 53,7 \text{ nm}$, $d(\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}) = 20,1 \text{ nm}$, $d(\text{AlAs}) = 66,3 \text{ nm}$, $d(\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}) = 20,1 \text{ nm}$, powtórzona 15 razy. Założono ostre interfejsy pomiędzy kolejnymi warstwami. Widoczna jest duża zgodność między prezentowanymi profilami, różnice zaczynają się pojawiać dopiero dla refleksów satelitarnych wysokich rzędów, co prawdopodobnie jest związane z niezerową chropowatością interfejsów pomię-

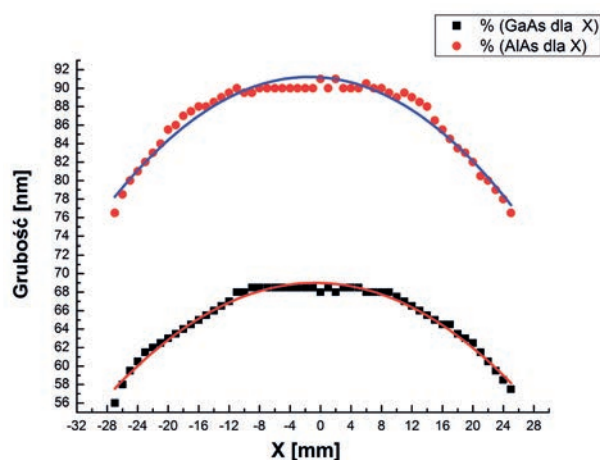
dzy warstwami. Oznacza to, że profil składu chemicznego tej supersieci niewiele odbiega od założonego.

Na Rys. 18 przedstawiono eksperymentalne i symulowane widmo odbicia dla próbki oznaczonej jako MBE8. Widmo odbicia zostało policzone na podstawie wzoru podanego przez Sale [25]. Żeby policzyć współczynnik załamania „ n ” dla GaAs, AlAs i AlGaAs dla danej energii fotonów wykorzystano wzór Kokubo i Ohta [26].

Cechą charakterystyczną tego zwierciadła Bragga jest bardzo wysoka maksymalna wartość współczynnika odbicia, zarówno policzona jak i zmierzona (Rys. 18). Wartość ta nie ustępuje tym, które obserwuje się dla zwierciadeł opartych o supersieci, w których warstwy o pośrednim składzie chemicznym nie występują. Potwierdza to informacje, że z punktu widzenia własności odbiciowych zwierciadeł Bragga modyfikacja struktury polegająca na wprowadzeniu warstw o pośrednim składzie chemicznym pomiędzy warstwy GaAs i AlAs nie stanowi przeszkody, a uzyskuje się znaczące obniżenie oporności.

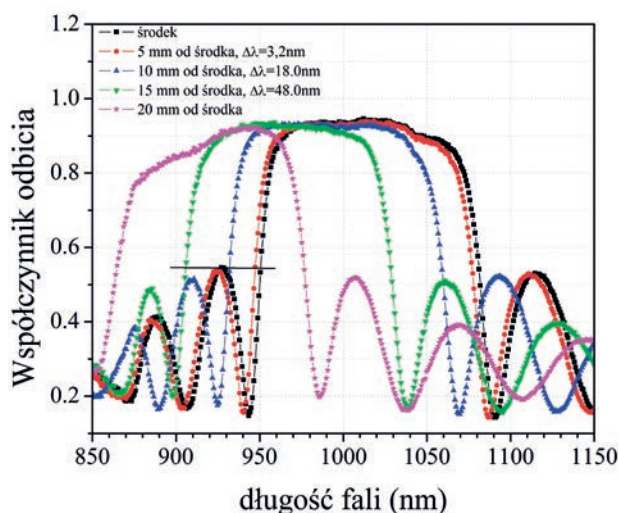
4.6. Lateralna jednorodność supersieci

Omawiane przy okazji badania próbek MBE5 i MBE6 zjawisko lateralnej niejednorodności grubości warstw, które, jak zostało wtedy wykazane zależy od prędkości obrotowej podłoża w trakcie procesu osadzania, jest na tyle istotne dla jakości wytwarzanych heterostruktur, że zasługuje na szczegółowe zbadanie. Do tego celu wykorzystano próbkę oznaczoną jako MBE9 [27]. Próbka ta, to supersieć składająca się z 15 warstw podwójnych AlAs/GaAs wytworzona na podłożu GaAs:Si o orientacji $(001) \pm 0,5$, średnicy równej $50,8 \pm 0,4 \text{ mm}$ i grubości 425 - 475 μm . Do wyznaczenia lateralnej jednorodności tej próbki wykorzystano wysokorozdzielczą dyfraktometrię rentgenowską i spektroskopię odbiciową. Żeby wyznaczyć lateralną niejednorodność profilu składu chemicznego



Rys. 19. Grubości warstw AlAs i GaAs dla próbki MBE9 w funkcji odległości x od krawędzi próbki.

Fig. 19. Thickness of the AlAs and GaAs layers for sample MBE9 as a function of distance from the edge of the sample.



Rys. 20. Widma odbicia dla próbki MBE9 mierzone od krawędzi próbki.

Fig. 20. Reflectivity spectra for sample MBE9 measured from the edge of the sample.

wykonano pomiary rentgenowskich profili dyfrakcyjnych w otoczeniu (004) reflektu podłożowego GaAs. Pomiary były wykonywane w dwu prostokątnych kierunkach zaczynając od krawędzi próbki i przemieszczając się wzdłuż jej średnicy co jeden milimetr. Dla każdego rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego zmierzonego w ten sposób, wykonano symulację komputerową, znajdując najlepiej dopasowany profil teoretyczny. Z wyników symulacji wyznaczono grubości warstw GaAs i AlAs w funkcji odległości od krawędzi próbki (Rys. 19).

Stwierdzono, że istnieje rejon w środkowej części próbki, w którym obserwuje się stałą grubość warstw AlAs i GaAs. Obszar ten zajmuje około 25% powierzchni próbki. W miarę oddalania się od niego grubości warstw maleją. Na krawędzi próbki grubości warstw są mniejsze o ~ 15 - 20% w stosunku do tych ze środka próbki.

Ten wynik został potwierdzony przez pomiary w zakresie spektroskopii odbiciowej (Rys. 20), gdzie można zaobserwować coraz większe przesunięcie widm odbicia w kierunku mniejszych długości fal w miarę oddalania się od centrum próbki. Otrzymany rezultat pokazuje, w którym rejonie kryształu należy się spodziewać supersieci o parametrach zgodnych z tymi, które założono.

5. Podsumowanie i wnioski.

Przedmiotem pracy było zbadanie wpływu profilu interfejsów i zaburzeń grubości warstw w zwierciadłach Bragga na ich własności optyczne. W tym celu wykorzystano przede wszystkim wysokorozdzielczą dyfraktometrię rentgenowską, zarówno z użyciem konwencjonalnego źródła promieniowania (lampa rentgenowska), jak i promieniowania synchrotronowego, a także spektroskopię odbiciową. Gdy było to możliwe i celowe stosowano także techniki wspomagające takie jak: reflektometria

rentgenowska oraz metoda RBS. Pierwszy etap pracy polegał na stwierdzeniu, na ile metody rentgenowskie są w stanie pomóc w ustaleniu optymalnych warunków wzrostu heterostruktur stosowanych jako zwierciadła Bragga oraz jak przypadkowe odstępstwa od zaplanowanego profilu składu chemicznego wpływają na optyczną zdolność odbicia. W tym celu zbadano wpływ warunków w których zachodził wzrost epitaksjalny (rodzaj stosowanej technologii epitaksjalnej, temperatura, prędkość obrotów podłoża, czas przebywania w reaktorze) na profil składu chemicznego badanej heterostruktury. Należało także określić zdolność metody rentgenowskiej do odpowiedzi na pytanie, na ile rzeczywisty profil składu chemicznego badanej heterostruktury odbiega od zakładanego. To, co było istotne w tym przypadku, to możliwość określenia czułości metody na takie zjawiska jak: odstępstwa od założonego składu chemicznego i planowanej grubości warstw tworzących supersieć, zaburzenia periodyczności profilu składu chemicznego, odstępstwa od lateralnej jednorodności grubości warstw. Żeby odpowiedzieć na te pytania wykonano serię badań supersieci AlAs/GaAs i AlGaAs/AlAs zaprojektowanych jako zwierciadła Bragga. Rezultatem tych badań było stwierdzenie, że posługując się wymienionymi technikami pomiarowymi możliwe jest w przypadku zwierciadeł Bragga opartych na supersieciach AlGaAs/AlAs:

- wyznaczenie profilu składu chemicznego w kierunku wzrostu supersieci metodą symulacji rentgenowskich profili dyfrakcyjnych, w tym struktury interfejsów (rozdział 3 i 4, punkty 4.1 – 4.6),
- stwierdzenie utraty periodyczności supersieci i korzystając z innych metod, takich jak na przykład RBS, SIMS czy pomiary pirometryczne, stwierdzenie na jakim etapie procesu epitaksji to nastąpiło (rozdział 4, punkty 4.1 i 4.4),
- stwierdzenie występowania chropowatości interfejsów (rozdział 4, punkt 4.2),
- stwierdzenie zależności pomiędzy całkowitą grubością supersieci (liczbą powtórzeń warstwy podwójnej), a chropowatością interfejsów (rozdział 4, punkt 4.2),
- stwierdzenie lepszej lateralnej jednorodności dla próbek wytworzonych metodą LP MOVPE w stosunku do tych, które zostały wytworzone metodą MBE (rozdział 4, punkt 4.3),
- stwierdzenie, które deformacje supersieci powodują istotne zmniejszenie zdolności odbijającej zwierciadła (rozdział 4, punkt 4.4),
- stwierdzenie, że wstawienie pomiędzy każde dwie warstwy w zwierciadle Bragga warstwy o pośrednim składzie chemicznym nie obniża jego zdolności odbijającej (rozdział 4, punkt 4.5),
- sprawdzenie lateralnej jednorodności supersieci i znalezienie zależności pomiędzy wartością okresu supersieci, a odległością od krawędzi próbki i prędkością obrotu pod-

łoża w trakcie procesu odkładania (rozdział 4, punkt 4.6).

Stwierdzono, że zaburzenie struktury, które na eksperymentalnym profilu dyfrakcyjnym objawia się tylko modyfikacją refleksów satelitarnych wyższych rzędów, ma niewielki wpływ na optyczną zdolność odbicia zwierciadła. Centralne wysoko-odbiciowe plateau widoczne na krzywej przedstawiającej widmo odbicia pozostaje praktycznie niezmienione w stosunku do tego, które odpowiada strukturze niezaburzonej. Przykładem takiego zaburzenia jest małe odstępstwo od periodyczności supersieci dotyczące tylko kilku powtórzeń warstwy podwójnej lub wprowadzenie dodatkowej cienkiej warstwy o składzie pośrednim pomiędzy składem sąsiednich warstw supersieci. Z kolei duże zaburzenie periodyczności, które wpływa na wszystkie refleksy satelitarne na rentgenowskim profilu dyfrakcyjnym znajduje także odzwierciedlenie w optycznym widmie odbiciowym redukując maksymalną zdolność odbiciową, co degradowa zwierciadło.

Wykazano także dużą przydatność komplementarnego stosowania metod HRXRD i RBS w celu dokładnego wyznaczenia profilu składu chemicznego zwierciadeł Bragga, szczególnie gdy pojawiają się w nich odstępstwa od założonej struktury. Metoda RBS jest w stanie dostarczyć wstępnych danych potrzebnych do rozpoczęcia procesu symulacji krzywej odbić, może także służyć do weryfikacji wyników otrzymanych za pomocą metody HRXRD. Jednoczesne stosowanie tych dwóch metod znacznie przyspiesza otrzymanie ostatecznego rezultatu. Słabą stroną metody RBS jest to, że nie może być stosowana w stosunku do supersieci, w których grubości warstw są rzędu pojedynczych nanometrów ze względu na niewystarczającą rozdzielczość tej metody. Poza tym nie zawsze jest dostępne źródło jonów o odpowiedniej energii.

Do przedstawionych wyników należy dodać kilka słów komentarza. Pomiar rentgenowskich profili dyfrakcyjnych na podstawie których otrzymano powyższe rezultaty, najczęściej przeprowadzono używając standardowego wyposażenia jakim jest wysokorozdzielczy dyfraktometr rentgenowski, gdzie źródłem promieniowania jest lampa rentgenowska. W większości przypadków było to wyposażenie wystarczające. Występują jednak sytuacje, gdy zastosowanie silnych źródeł promieniowania rentgenowskiego, jak na przykład promieniowanie synchrotronowe, lub lampa z rotującą anodą, jest wskazane lub wręcz niezbędne. Ma to miejsce na przykład podczas badania: profilu interfejsów pomiędzy kolejnymi warstwami heterostruktury, profilu składu chemicznego kwantowego lasera kaskadowego lub prędkości osadzania na początkowym etapie wzrostu epitaksjalnego (kilka pierwszych nanometrów). W przypadku techniki LP MOVPE jest ona istotnie różna od średniej prędkości mierzonej dla warstw o większej grubości [28]. Żeby to stwierdzić i wyznaczyć wartości tej prędkości w funkcji czasu odkładania należy badać bardzo cienkie warstwy lub supersieci których okres jest bardzo mały (rzędu pojedynczych nanometrów).

Wiadomo że odległość kątowa pomiędzy refleksami satelitarnymi jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości okresu supersieci. Jeśli okres supersieci jest rzędu nanometrów, to wówczas odległość kątowa pomiędzy kolejnymi refleksami satelitarnymi jest rzędu stopni. W przypadku, gdy trzeba zarejestrować wiele refleksów satelitarnych, powoduje to konieczność pomiaru rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego w bardzo szerokim zakresie kątowym. Jeśli na dodatek szerokość połówkowa refleksów satelitarnych jest mała, to musi być stosowany mały krok pomiarowy. To zdecydowanie wydłuża pojedynczy pomiar, czasami kilkakrotnie w stosunku do typowej supersieci wykorzystywanej w zwierciadłach Bragga. Co więcej, w większości przypadków refleksy satelitarne wysokich rzędów mają tak małe natężenie, że niemożliwe jest zobaczenie ich stosując tylko konwencjonalne źródła promieniowania rentgenowskiego. W takich właśnie przypadkach konieczne jest korzystanie z silnego źródła promieniowania rentgenowskiego. Skracca to znacznie czas pomiaru i co ważniejsze, umożliwia rejestrację refleksów satelitarnych wysokich rzędów z dokładnością umożliwiającą poznanie szczegółów profilu składu chemicznego badanej heterostruktury.

W pracy promieniowanie synchrotronowe zostało wykorzystane przy badaniu profilu składu chemicznego w próbce MBE8 – w tym przypadku chodziło o szczególnie dokładne wyznaczenie tego profilu ze względu na istnienie warstw o pośrednim składzie chemicznym. Należało się upewnić, w jakim stopniu profil składu chemicznego odpowiada założeniom. Jest to sytuacja, gdy promieniowanie synchrotronowe ma istotne znaczenie, ponieważ o szczegółach profilu składu chemicznego można wyciągać wnioski tylko wtedy, gdy jest możliwa rejestracja wielu refleksów satelitarnych [22].

Poszukując rzeczywistego profilu składu chemicznego supersieci w celu niezależnego potwierdzenia rezultatów otrzymanych metodami rentgenowskimi a także, żeby przyspieszyć proces symulacji rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego, można korzystać z dodatkowych technik pomiarowych, jak na przykład ze wspomnianej już metody RBS, pomiaru fotoluminescencji (PL), mikroskopii elektronowej i innych [19 - 20, 29 - 31]. Szczególnie przydatne jest to podczas poszukiwania optymalnych warunków, w których powinien przebiegać proces epitaksji, ponieważ na tym etapie zdarzają się najczęściej duże odstępstwa od zaplanowanego profilu składu chemicznego supersieci. W takim przypadku znalezienie rzeczywistego profilu jest trudne i czasochłonne.

Podziękowanie

Autorzy dziękują dr R. Ratajczak za wykonanie pomiaru i symulacji widma RBS i mgr. M. Tokarczykowi za wykonanie rentgenowskich pomiarów dyfrakcyjnych dla próbki oznaczonej jako MBE9.

Literatura

- [1] Rinaldi F., Ostermann J. M., Kroner A., Michalzik R.: *Optic Comm.*, 2007, 270, 310 – 313
- [2] Tropper A. C., Hoogland S.: *Prog. Quant. Electron.*, 2006, 30, 1 – 43
- [3] Keller U., Weingarten K. J., Kartner F. X., Kopf D., Braun B., Jung I. D., Fluck R., Honninger C., Matuschek N. Aus der Au J.: *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics*, 1996, 2, 435 – 453
- [4] Ogura M., Hsin W., Wu M.-C., Wang S., Winnery J. R., Wang S. C., Yang J. J.: *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51 (21) 1655
- [5] Regiński K., Muszalski J., Bugajski M., Ochalski T., Kubica J. M., Zbroszczyk M., Kącki J., Ratajczak J.: *Thin Solid Films*, 2000, 367, 290
- [6] Roberts J. S., Sale T. E., Button C. C., David J. P. R., Jennings A.: *J. Crystal Growth*, 1992, 124, 792
- [7] Talghader J. J., Hadley M. A., Smith J. S.: *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67, (25), 3774
- [8] Muszalski J.: *Thin Solid Films*, 2000, 367, 299
- [9] Botha J. R., Leitch A. W. R.: *J. Crystal Growth*, 1996, 169, 629
- [10] Inoue N., Ikuta K., Shinohara M., Osaka J.: *J. Crystal Growth*, 1995, 146, 379
- [11] Matthews J. W., Blakeslee A. E.: *J. Crystal Growth*, 1974, 27, 118
- [12] Jasik A., Kosiel K., Strupiński W., Wesołowski M.: *Thin Solid Films*, 2002, 412, (1–2), 50
- [13] Bhattacharya A., Nasarek M., Zeimer U., Klein A., Zorn M., Bugge F., Gramlich S., Weyers M.: *J. Crystal Growth*, 2005, 274, 331
- [14] Tai K., Yang L., Wang Y. H., Wynn J. D., Cho A. Y.: *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 56, 2496 – 2498
- [15] Fastenau J. M., Robinson G. Y.: *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74, 3758 – 3760
- [16] Jasik A., Gaca J., Wójcik M., Muszalski J., Pierściński K., Mazur K., Kosmala M., Bugajski M.: *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310, 4094– 4101
- [17] Wójcik - Jedlińska A., Pierściński K., Jasik A., Muszalski J., Bugajski M.: *Optica Applicata*, 2007, 37, 4, 449 - 457
- [18] Durbin S. M., Follis G. C.: *Phys. Rev.*, 1995, B51, 10127 – 10133
- [19] Gaca J., Wójcik M., Jasik A., Pierściński K., Kosmala M., Turos A., and Abdul - Kaderd A. M.: *Opto - Electronics Review*, 2008, 16(1), 12 – 17
- [20] Doolittle L. R.: *Nucl. Inst. and Meth.*, 1985, B 9, 344.
- [21] Kogelnik H., Shank C. V.: *J. Appl. Phys.*, 1972, 43, 2327 – 2335
- [22] Fewster P. F.: *J. Appl. Cryst.*, 1988, 21, 524 – 529
- [23] Pietsch U., Holy V., Baumbach T.: *High-Resolution X-ray Scattering* 2004, Springer, New York, 1999 (LLC)
- [24] Stringfellow G. B.: *Organometallic vapour phase epitaxy: theory and practice*, Academic Press, Inc., Utah, 1989
- [25] Sale T. E.: *Vertical cavity surface emitting lasers*, Research Studies Press Ltd., Taunton, Somerset, England, 1995
- [26] Kokubo Y., Ohta I.: *J. Appl. Phys.*, 1997, 81, (4), 2042
- [27] Gaca J., Gronkowski J., Jasik A., Tokarczyk M., Wójcik M.: *Synchrotron Radiation in Natural Science*, 2008, 7, 1 – 2
- [28] Gaca J., Wójcik M., Turos A., Strupiński W., Jasik A., Zynek J., Kosiel K., Eichhorn F., Prokert F.: *Materiały Elektroniczne*, 2005, 1/4, 5 - 42
- [29] Ratajczak R., Gaca J., Wójcik M., Stonert A., Pagowska K., Borysiuk J., Turos A.: *Vacuum*, 2009, 83, S148 - S151
- [30] Jasik A., Wierzchowski W., Muszalski J., Gaca J., Wójcik M., Pierściński K.: *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311, 3975 - 3977
- [31] Jasik A., Wnuk A., Gaca J., Wójcik M., Wójcik-Jedlińska A., Muszalski J., Strupiński W.: *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311, 4423 - 4432

Rozpuszczalność granatu itrowo - glinowego w topniku $\text{PbO/B}_2\text{O}_3$

Jerzy Sarnecki

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;
e-mail: jerzy.sarnecki@itme.edu.pl

Streszczenie: Praca dotyczy analizy rozpuszczalności kryształów $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) w stopionej mieszaninie $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$. Analizę przeprowadzono wykorzystując przedstawiony przez van Erk'a model, w którym założono, że rozpuszczona faza granatu tworzy z rozpuszczalnikiem $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ ciecz jonową. Określono zależności między iloczynem rozpuszczalności YAG bez domieszek oraz domieszkowanego jonami ziem rzadkich i galu a temperaturą nasycenia roztworu wysokotemperaturowego, z którego zachodziła epitaksja warstw YAG. Z wyznaczonych doświadczalnie zależności określono wartość entalpii rozpuszczania kryształów YAG.

Słowa kluczowe: LPE, YAG, roztwór wysokotemperaturowy, entalpia rozpuszczania

Solubility of yttrium - aluminum garnet in $\text{PbO/B}_2\text{O}_3$ flux

Abstract: This work is devoted to the analysis of the solubility of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystals in a molten mixture of $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$. The analysis was performed using the model proposed by Van Erk, which assumed that the dissolved garnet phase formed an ionic fluid with $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$. The relation between the solubility product of YAG substituted by rare earth or gallium ions and non-substituted YAG and the saturation temperature of a high-temperature solution suitable for the epitaxial growth of YAG layers was determined. The value of the solution enthalpy of the YAG phase was estimated from this empirical relation.

Key words: LPE, YAG, high-temperature solution, enthalpy of solution

1. Wprowadzenie

W laserach na ciele stałym jako ośrodki aktywne, stosowane są materiały dielektryczne, w tym szczególnie kryształy granatów aktywowane jonami ziem rzadkich. Zastosowanie w układach pompowania laserów na ciele stałym półprzewodnikowych diod laserowych przyczyniło się do istotnego postępu w technologii cienkowarstwowych laserów faliwodowych. Laser planarny tworzy cienką warstwę aktywną osadzoną zazwyczaj w procesie epitaksji, na nieaktywnym podłożu [1 - 2].

Historia domieszkowanych jonami ziem rzadkich dielektrycznych planarnych struktur laserowych sięga wczesnych lat siedemdziesiątych XX wieku i związana jest od samego początku z techniką epitaksji z fazy ciekłej. W roku 1972 Van der Ziel [1 - 2] uzyskał w warstwach granatu itrowo-glinowego (YAG) domieszkowanego jonami Ho^{3+} generację na długości fali 2,1 μm . Warstwy Ho^{3+} :YAG otrzymano w procesie epitaksji z fazy ciekłej (Liquid Phase Epitaxy - LPE).

Proces epitaksji granatu z fazy ciekłej polega na wzroście, z roztworu wysokotemperaturowego, warstwy monokrystalicznej na podłożu wykonanym z odpowiedniego monokryształu granatu. Najczęściej proces epitaksji prowadzony jest z roztworu rozcieńczonego (*dilute solution*), dla którego stężenie substancji rozpuszczanej w relacji do temperatury nasycenia roztworu przedstawia równanie Arrheniusa. Epitaksja warstw granatów zachodzi w tym przypadku w niższych temperaturach i możliwa jest dokładniejsza kontrola grubości warstwy dzięki niższej szybkości wzrostu oraz zmniejsza się prawdopodobień-

stwo krystalizacji spontanicznej.

Metoda LPE zapewnia otrzymanie wysokiej jakości warstw pseudomorficznych pod warunkiem dostatecznego dopasowania stałych sieci i współczynników rozszerzalności cieplnej warstwy i podłoża. Najpopularniejszą wersją procesu LPE wykorzystywaną do wzrostu warstw granatów jest metoda zanurzeniowa w warunkach izotermicznych, zastosowana po raz pierwszy w roku 1971 przez Levensteina i innych do wzrostu warstw granatów magnetycznych $(\text{YEu})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ na podłożach z granatu gadolinowo-galowego ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) [3]. Metoda ta umożliwiła w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku masową produkcję epitaksjalnych struktur granatów magnetycznych itrowo-żelazowych, które jako jedyne cienkowarstwowe, monokrystaliczne materiały tlenkowe znalazły zastosowanie w seryjnie produkowanych przyrządach, jakimi były magnetyczne scalone układy pamięciowe z domenami cylindrycznymi [4].

Roztwór wysokotemperaturowy, z którego zachodzi wzrost epitaksjalny warstw granatów np. granatu itrowo-glinowego jest stopioną mieszaniną tlenków Y_2O_3 i Al_2O_3 tworzących fazę granatu oraz tlenków rozpuszczalnika PbO i B_2O_3 .

Granat itrowo - glinowy, w którym część jonów Y^{3+} jest podstawiana jonami optycznie aktywnymi np. Nd^{3+} , rozpuszczony w topniku $\text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3$, tworzy z rozpuszczalnikiem układ pięcioskładnikowy. Kolejne domieszkowanie warstw YAG, konieczne do wzrostu warstw faliwodowych opisanych wzorem $\text{Y}_{3-x-t}\text{Nd}_x\text{Lu}_t\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}$ prowadzi do złożonego układu siedmioskładnikowego, w którym w zależności od składu i temperatury może

krystalizować szereg różnych związków bądź też poszczególne tlenki.

W rozważaniach dotyczących termodynamiki procesu rozpuszczania i wzrostu warstw granatu itrowo-glinowego autor skorzystał z modelu zaproponowanego przez van Erk'a do opisu procesów epitaksji z fazy ciekłej warstw granatów żelazowych Y₃Fe₅O₁₂ (YIG). Przystosowanie modelu van Erk'a do opisu reakcji zachodzących na granicy roztwór – kryształ umożliwiło wyznaczenie entalpii rozpuszczania kryształów granatu itrowo – glinowego zawierających aktywne optycznie jony lantanowców, a w konsekwencji prognozowanie temperatury nasycenia roztworu i kierunku zmian temperatury w zależności od składu roztworu wysokotemperaturowego.

Odniesienia i porównania do procesów wzrostu epitaksjalnego warstw YIG z fazy ciekłej zawarte w tym artykule służą jako ilustracja sposobu postępowania przy wyznaczaniu empirycznych zależności między rozpuszczalnością kryształów YAG, a temperaturą roztworu i wynikają z ograniczonego zakresu przeprowadzonych dotychczas badań związanych z termodynamiką i kinetyką epitaksjalnego wzrostu warstw granatów dielektrycznych.

2. Model rozpuszczalności fazy granatu na przykładzie Y₃Fe₅O₁₂

Sprowadzenie układu czteroskładnikowego (Y₂O₃ - Fe₂O₃ - PbO - B₂O₃) z jakiego krystalizuje granat itrowo - żelazowy do pseudopodwójnego układu: faza granatu oraz faza ciekła na jaką składają się pozostałe składniki stopionej mieszaniny wyjściowych tlenków, zaproponowali Holtzberg i Giess [5]. Przyjęli oni ponadto, że roztwór wysokotemperaturowy jest roztworem idealnym, a rozpuszczalność granatu itrowo - żelazowego określa zależność:

$$M_G/M \sim \exp(-\Delta H/RT), \quad (2.1)$$

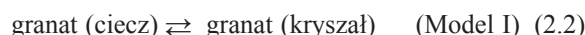
gdzie: M_G jest masą rozpuszczonej fazy granatu, a M całkowitą masą roztworu, ΔH jest ciepłem rozpuszczania, R stałą gazową oraz T jest temperaturą.

Ghez i Giess przedstawili model opisujący kinetykę wzrostu warstw mieszanych granatów żelazowych z fazy ciekłej przy ciśnieniu atmosferycznym [6]. W ich ujęciu wyjściowy roztwór, podobnie jak w pracy [5] rozpatrywany jest jako układ utworzony przez rozpuszczalnik (PbO + B₂O₃ + nadmiar Fe₂O₃) i substancję rozpuszczoną tworzącą fazę granatu (Y₂O₃ + Fe₂O₃). Nadmiar tlenu żelazowego (Fe₂O₃) ponad ilość wymaganą do utworzenia granatu o składzie stechiometrycznym, jest konieczny do krystalizacji granatu żelazowego jako fazy dominującej. Warunek ten potwierdzają liczne eksperymenty, między innymi Blanka i Nielsena [7] czy Staina i Josephsa [8] dotyczące epitaksji warstw o składzie (YEu)₃(FeGa)₅O₁₂, ErEu₂(FeGa)₅O₁₂, Tm₁Y₁Gd₁Fe_{5-x}Ga_xO₁₂ i Y₃Fe₅O₁₂.

Izotermiczny proces wzrostu epitaksjalnego warstw granatu zachodzi w warunkach przesycenia roztworu, czyli w temperaturach niższych niż temperatura nasycenia T_s - temperatura likwidusu.

Temperaturę nasycenia T_s zdefiniować można jako temperaturę, w której nie obserwuje się ani wzrostu ani rozpuszczania zanurzonego w roztworze kryształu granatu o składzie odpowiadającym składowi krystalizującej warstwy granatu.

W modelu Gheza i Giessa przyjęto, że w warunkach równowagi na granicy kryształ – ciecz zachodzi następująca reakcja [6, 9]:



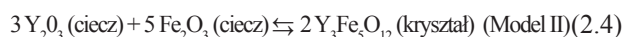
co jednoznacznie wskazuje na przyjęcie założenia, że w roztworze obecne są molekuly granatu. Ze względu na nadmiar Fe₂O₃ o ilości fazy granatu w roztworze decyduje stężenie Y₂O₃.

Z otrzymanej doświadczalnie, dla różnych składów wyjściowych, prostoliniowej zależności logarytmu koncentracji granatu od odwrotności T_s wynika, czego można było oczekiwać, że koncentrację granatu w roztworze wysokotemperaturowym w funkcji temperatury nasycenia opisuje wyrażenie Arrheniusa w postaci:

$$C_s = C_0 \exp(-\Delta H/RT_s), \quad (2.3)$$

gdzie: C_s jest stężeniem granatu w temperaturze nasycenia [mol cm⁻³], a ΔH [Jmol⁻¹] molową entalpią rozpuszczania kryształu Y₃Fe₅O₁₂.

Wartości ΔH wyznaczone przez autorów prac [6, 10] zbliżone są do ~ 105 kJ/mol. Stoją one w istotnej sprzeczności z wartością $\Delta H = 394 \pm 48$ kJ/mol otrzymaną przez Daviesa i współpracowników z wykorzystaniem metody różnicowej analizy termicznej (DTA) [11]. Różnicę tę może wyjaśnić przypuszczenie, że molekula granatu reprezentowana symbolicznie wzorem M₈O₁₂ rozpada się w roztworze na cztery cząstki M₂O₃. Innymi słowy, tlenki itru i żelaza rozpuszczają się oddzielnie i dyfundują niezależnie do granicy faz kryształ – ciecz reagując tam tworząc kryształ Y₃Fe₅O₁₂. Dla granatu itrowo żelazowego reakcję na granicy ciecz – kryształ można w tej sytuacji przedstawić jako:



W temperaturze nasycenia szybkości rozpuszczania i krystalizacji są oczywiście sobie równe. W roztworze rozcieńczonym, a zachowanie takiego w warunkach równowagi należy przeanalizować, stężenie substancji rozpuszczonych określane jest ich ułamkami molowymi [12]. Poprawny opis stanu równowagi wymaga dodatkowo zdefiniowania natury roztworu wysokotemperaturowego - jako cieczy molekularnej, bądź jonowej.

2.1. Roztwór molekularny

Analiza rozpuszczalności granatu opiera się na założeniu, tak jak to przedstawia van Erk [9], że równowagę kryształ – roztwór opisuje reakcja (2.4), a wysokotemperaturowy roztwór jest roztworem doskonałym, składającym się z molekuł poszczególnych tlenków PbO , B_2O_3 , Y_2O_3 i Fe_2O_3 , których stężenia w roztworze wyrażają ułamki molowe w postaci:

$$C_m = \frac{N[\text{tlenek}]}{N[PbO] + N[B_2O_3] + N[Y_2O_3] + N[Fe_2O_3]} \quad (2.5)$$

gdzie N jest liczbą moli danego tlenku.

Różnica potencjałów chemicznych $\Delta\mu$ reakcji (2.4) dla temperatury T wynosi:

$$\Delta\mu = 2\mu[Y_3Fe_5O_{12}] - 3\mu^0[Y_2O_3] - 5\mu^0[Fe_2O_3] - RT \ln\{C_m[Y_2O_3]^3 C_m[Fe_2O_3]^5\}, \quad (2.6)$$

gdzie μ^0 oznacza, niezależny od koncentracji, potencjał chemiczny danego tlenku w roztworze, zaś $\mu[Y_3Fe_5O_{12}]$ jest potencjałem chemicznym granatu w fazie stałej [12].

W temperaturze nasycenia T_s , $\Delta\mu = 0$ czyli:

$$\ln\{C[Y_2O_3]^3 C[Fe_2O_3]^5\} = \{2\mu[Y_3Fe_5O_{12}] - 3\mu^0[Y_2O_3] - 5\mu^0[Fe_2O_3]\}/RT_s, \quad (2.7)$$

Lewą stronę zależności (2.7) dla reakcji (2.4) można przedstawić w funkcji zmian entalpii ΔH_1 i entropii $-\Delta S_1$:

$$\ln\{C[Y_2O_3]^3 C[Fe_2O_3]^5\} = -\Delta H_1/RT_s + \Delta S_1/R, \quad (2.8)$$

a ΔH_1 w tym przypadku wynosi:

$$\Delta H_1 = 3h^0[Y_2O_3] + 5h^0[Fe_2O_3] - 2h[Y_3Fe_5O_{12}], \quad (2.9)$$

gdzie h jest molową entalpią rozpuszczania YIG i h^0 oznacza entalpię Y_2O_3 i Fe_2O_3 w wysokotemperaturowym roztworze rozcieńczonym. Jak wynika z rozważań van Erka zmiana entalpii ΔH_1 reakcji (2.4) jest dwukrotnie większa niż wartość molowej entalpii rozpuszczania granatu itrowo-żelazowego [12].

2.2. Roztwór jonowy

Zgodnie z modelem Temkina roztwór wysokotemperaturowy rozważany jest w tym przypadku jako ciecz jonowa, która składa się z jonów Pb^{2+} , B^{3+} , Y^{3+} , Fe^{3+} i O^{2-} [13]. W ujęciu Temkina stopiona mieszanina soli traktowana jest jako mieszanina dwóch niezależnych roztworów anionowego i kationowego. Dla idealnego roztworu jonowego aktywność danego składnika można wyrazić jako iloczyn stężeń kationów i anionów, co w efekcie dla określonego tlenku, np. dla Y_2O_3 , prowadzi do zależności:

$$a[Y_2O_3] = (C[Y^{3+}])^2([O^{2-}])^3, \quad (2.10)$$

gdzie $C[Y^{3+}]$ jest stężeniem jonów itru (*yttrium ion fraction*).

W sytuacji kiedy mamy do czynienia tylko z tlenkami, stężenie jonów O^{2-} (*oxygen ion fraction*) wynosi 1, wobec czego koncentrację np. tlenku itru w roztworze jonowym wyraża następujący wzór:

$$C_i[Y_2O_3] = (C[Y^{3+}])^2 = \left(\frac{2N[Y_2O_3]}{N[PbO] + 2N[B_2O_3] + 2N[Y_2O_3] + 2N[Fe_2O_3]} \right)^2 \quad (2.11)$$

Również i w tym modelu reakcję na granicy rozdziału faz można przedstawić wzorem (2.4). Jedyna różnica polega na wykorzystaniu stężenia jonów jako miary koncentracji w wyrażeniu (2.6) opisującym różnicę potencjałów chemicznych $\Delta\mu$. W warunkach równowagi, to jest dla $T = T_s$ i $\Delta\mu = 0$ wzorowi (2.8) odpowiada wzór w postaci [12]:

$$\ln\{C[Y^{3+}]^3 C[Fe^{3+}]^5\} = -\Delta H_2/RT_s + \Delta S_2/R, \quad (2.12)$$

natomiast $\Delta H_2 = \Delta H_1/2$ z czego wynika, że zmiana entalpii towarzysząca reakcji opisanej wzorem (2.4) jest równa molowej entalpii rozpuszczania $Y_3Fe_5O_{12}$ [12].

2.3. Rozpuszczalność $Y_3Fe_5O_{12}$ - dane literaturowe

We wzorach (2.8) i (2.12) wyrażenie logarytmowane odpowiada iloczynowi rozpuszczalności L , zdefiniowanemu odpowiednio dla dwóch przyjętych przez Van Erka opisów jako:

$$L = C[Y_2O_3]^3 C[Fe_2O_3]^5 \quad (\text{roztwór molekularny}) \quad (2.13a)$$

$$L = C[Y^{3+}]^3 C[Fe^{3+}]^5 \quad (\text{roztwór jonowy}) \quad (2.13b)$$

Niezależnie od przyjętego modelu między $\ln L$ i odwrotnością temperatury T^{-1} powinna zachodzić zależność liniowa w postaci:

$$\ln L = -\Delta H/RT_s + \ln L_0 \quad (2.14)$$

i taką też zależność otrzymał autor pracy [12] korzystając z wyników doświadczalnych przedstawionych w artykułach [6, 10, 14].

W Tab. 1 przedstawiono wartości molowej entalpii rozpuszczania ΔH kryształu YIG i wartości $\ln L_0$ (2.14) otrzymane dla modeli I oraz II przez autorów prac [6, 10, 14]. Wartości ΔH otrzymane z wykresów logarytmu iloczynu rozpuszczalności w funkcji T^{-1} mieszczą się dla obu przyjętych modeli w przedziale od 335 do 355 kJ/mol.

Punkty doświadczalne dla różnych składów tworzą rodzinę równoległych linii różniących się wartościami $\ln L_0$. Stała L_0 w równaniu (2.14) zależy od członu zawierającego zmianę entropii – prawa strona równań (2.8)

Artykuł	PbO/B ₂ O ₃ =R ₃ (patrz 3.1)	Nadmiar Fe ₂ O ₃ /PbO	Roztwór ΔH_1 [kJmol ⁻¹]	molekularny ln L ₀	Roztwór ΔH_2 [kJmol ⁻¹]	jonowy ln L ₀
[2]	15,625	0,107	355	9,0	347	12,5
[61]	14,08	0,078	355	7,8	347	11,4
[10]	5	0,257	343	11,0	335	13,4

Tab. 1. Wartości entalpii rozpuszczania ΔH [kJ/mol] kryształu Y₃Fe₅O₁₂ w zależności od składu roztworu.

Tab. 1. The value of the dissolution enthalpy ΔH [kJ / mol] of the Y₃Fe₅O₁₂ crystal depending on the composition of the solution.

i (2.12). Dla roztworu rzeczywistego, a takim w istocie jest roztwór wysokotemperaturowy, w równaniach (2.13) w miejsce ułamków molowych lub stężenia jonów należy wprowadzić współczynniki aktywności tlenków, co też będzie miało wpływ na wartość stałej L₀. Współczynnik aktywności jest z definicji miarą rozbieżności stężenia efektywnego (aktywności) od stężenia rzeczywistego [15].

W przypadku roztworu molekularnego wartość ΔH_1 powinna być, jak wynika to z pracy van Erk'a [12], dwukrotnie większa niż wartość molowej entalpii rozpuszczania. Oznacza to, że dla wartości ΔH (= ΔH_1) z Tab. 1 molowa entalpia rozpuszczania granatu itrowo-żelazowego odpowiadająca połowie wartości ΔH_1 wynosi $\sim 176,5$ kJ mol⁻¹.

Dla roztworu jonowego molowa entalpia rozpuszczania Y₃Fe₅O₁₂ $\Delta H = \Delta H_2 \approx 347$ kJ/mol i jest rozsądnie zbliżona do wartości 394 ± 48 kJ/mol, jaką wyznaczono przy zastosowaniu metody DTA [11].

Należy sądzić, że model roztworu jonowego zapewnia poprawniejszy opis rozpuszczalności granatu w rozpuszczalniku PbO - B₂O₃ i umożliwia dokładniejsze określenie zmian temperatury nasycenia T_s związanych ze zmianami wyjściowych składów przy epitaksji warstw Y₃Fe₅O₁₂.

3. Określenie rozpuszczalności domieszkowanych granatów itrowo - glinowych w zależności od składu roztworu

W dostępnej literaturze przedmiotu brak jest pozycji dotyczących kinetyki wzrostu warstw YAG, zwłaszcza zaś termodynamiki procesu epitaksji takich warstw [16 - 17].

W dalszych rozważaniach podjęta została próba określenia entalpii rozpuszczania ΔH dla granatu itrowo-glinowego (YAG) korzystając z podejścia zaproponowanego przez van Erk'a w oparciu o model roztworu jonowego, przedstawiony w punkcie 2.2 [12]. Wyznaczone doświadczalnie temperatury nasycenia przy epitaksji warstw YAG posłużą do określenia zależności między rozpuszczalnością granatu itrowo - glinowego, a temperaturą roztworu wysokotemperaturowego.

3.1. Współczynniki molowe R_i

Dla określenia wzajemnych proporcji poszczególnych tlenków w składzie wyjściowym oraz zależności temperaturowo - fazowych w złożonym układzie topnik faza granatu Blank i Nielsen wprowadzili współczynniki molowe R_i [7].

I tak, dla warstw YAG domieszkowanych jonami ziem rzadkich oraz jonami Ga współczynniki molowe definiuje się jako:

$$R_1 = \frac{[Al_2O_3]}{\sum [RE_2O_3]}, \quad R_2 = \frac{[Al_2O_3]}{[Ga_2O_3]}, \quad R_3 = \frac{[PbO]}{[B_2O_3]}, \quad (3.1)$$

$$R_4 = \frac{[\sum RE_2O_3 + Al_2O_3 + Ga_2O_3]}{[\sum RE_2O_3 + Al_2O_3 + Ga_2O_3 + PbO + B_2O_3]}, \quad R_5 = \frac{[Y_2O_3]}{[\sum RE_2O_3]}$$

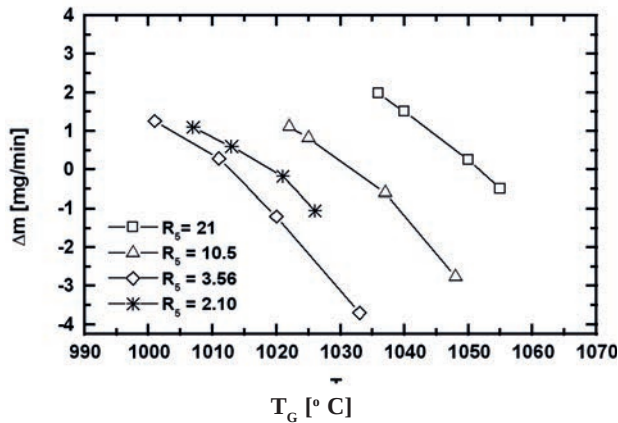
gdzie RE = Nd, Yb, Pr, Lu, Er itd. oraz Y.

Wprowadzone przez Blank'a i Nielsena współczynniki dotyczyły epitaksji warstw granatów magnetycznych (YRE)₃(FeGa)₅O₁₂, w których RE = Sm lub Eu.

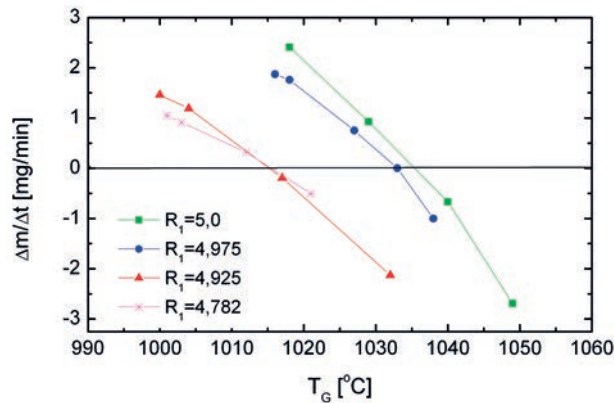
Warunkiem tworzenia się fazy granatu Y₃Fe₅O₁₂ w układzie Fe₂O₃ - Y₂O₃ - PbO - B₂O₃ jest zależność $12 < R_1 < 66$ [7, 18]. Dla Y₃Al₅O₁₂ obszar fazy granatu w układzie granat - PbO - B₂O₃ rozszerza się. Wzrost warstw YAG jest możliwy poczynając od R₁ = 1,66, to jest wartości odpowiadającej stechiometrycznemu stosunkowi jonów Al³⁺/Y³⁺ w Y₃Al₅O₁₂ [17, 19 - 20]. Współczynnik R₄ określa stężenie tlenków tworzących fazę granatu w roztworze wysokotemperaturowym o składzie: PbO + B₂O₃ + $\sum RE_2O_3$ + Al₂O₃ + Ga₂O₃.

3.2. Temperatura nasycenia

Szybkość zmian masy płytki podłożowej wprowadzonej do roztworu w zależności od jego temperatury i składu przy wzroście warstw epitaksjalnych Pr:YAG i Ho:YAG przedstawiono na Rys. 1 - 2. Przy zachowaniu stałych wartości współczynników R₃ i R₄ zmieniano stężenie tlenków Pr₂O₃ i Ho₂O₃ w składzie wyjściowym. Ze wzrostem stężenia Ho₂O₃ czy Pr₂O₃ maleje wartość współczynników R₁ i R₅.



Rys. 1. Szybkość zmian masy podłoża YAG w zależności od temperatury roztworu wysokotemperaturowego T_G i wartości współczynnika molowego R_5 przy epitaksji warstw Pr:YAG.
Fig. 1. The rate of weight change of the YAG substrate depending on the temperature of the high-temperature solution T_G and the molar coefficient of the solutions suitable for the growth of Pr:YAG epitaxial layers R_5 .



Rys. 2. Szybkość zmian masy podłoża YAG w zależności od temperatury roztworu wysokotemperaturowego T_G i wartości współczynnika molowego R_1 przy epitaksji warstw Ho:YAG.
Fig. 2. The rate of weight change of the YAG substrate depending on the temperature of the high-temperature solution T_G and the molar coefficient of the solutions suitable for the growth of Ho:YAG epitaxial layers R_1 .

Temperatury, dla których $\Delta m/\Delta t = 0$ przyjęto za temperaturę nasycenia T_s roztworu o danym składzie.

3.3. Współczynnik segregacji jonów domieszkowanych

Przy wzroście warstw domieszkowanych granatów zachodzi zjawisko segregacji domieszki, które powoduje różną koncentrację domieszki w rosnącej warstwie i roztworze. Miara tej różnicy jest efektywny współczynnik segregacji określony jako:

$$k = C_s/C_L, \quad (3.2)$$

gdzie C_s i C_L są odpowiednio ułamkami molowymi (koncentracjami) domieszki w warstwie i roztworze.

Dla roztworu rzeczywistego w stanie równowagi, czyli dla przesycenia $= 0$, tj. w sytuacji opisanej wzorem (2.4.), równowagowy współczynnik segregacji k_o opisuje zależność:

$$k_o = a_s/a_L, \quad (3.3)$$

w której a_s i a_L oznaczają równowagową aktywność domieszki w kryształ i roztworze. Dla roztworów rozcieńczonych w wyrażeniu określającym wartość k_o [21] przechodzimy od aktywności domieszki do jej koncentracji. Dla nieskończenie małych szybkości wzrostu kryształu zakładamy, że $k \rightarrow k_o$.

W warunkach przesycenia roztworu dla opisu segregacji domieszki wprowadzono efektywny współczynnik segregacji. Burton, Prim i Schlichter [22] rozwiązując jednowymiarowe równanie opisujące dyfuzję domieszki w pobliżu rosnącej w określonym kierunku płaszczyzny kryształu zdefiniowali efektywny współczynnik segregacji k_{eff} w postaci:

$$k_{eff} = \frac{k_o}{k_o + 1 - k_o e^{-\frac{f\delta}{D}}}, \quad (3.4)$$

gdzie f jest szybkością wzrostu określonej płaszczyzny, δ grubością warstwy dyfuzyjnej oraz D współczynnikiem dyfuzji domieszki. Z równania (3.4) wynika, że:

- w warunkach równowagi, czyli dla szybkości wzrostu kryształu $f = 0$ współczynnik segregacji $k_{eff} = k_o$,
- dla dążącej do nieskończoności szybkości wzrostu f współczynnik segregacji k_{eff} zmierza eksponencjalnie do jedności.

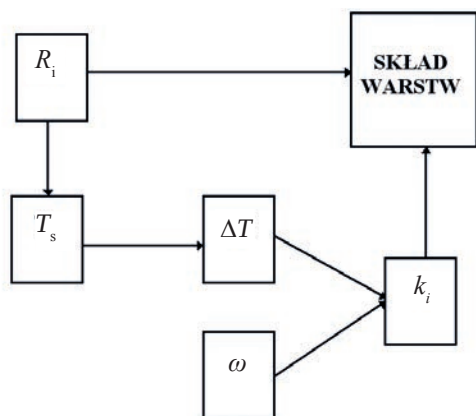
Oczywistą i intuicyjnie zrozumiałą, najistotniejszą konsekwencją modelu Burтона i innych [22] jest zależność współczynnika segregacji określonej domieszki od szybkości wzrostu domieszkowanego przez nią kryształu.

W przypadku domieszkowania warstwy YAG jonami Nd^{3+} i Ga^{3+} , w istocie polegającym na podstawianiu części jonów Y^{3+} w pozycjach dodekaedrycznych jonami Nd^{3+} , zaś jonów Al^{3+} w pozycjach okta- i tetraedrycznych jonami Ga^{3+} , skład warstwy można przedstawić wzorem $Y_{3-x}Nd_xAl_{5-z}Ga_zO_{12}$. Efektywne współczynniki segregacji jonów neodymu k_{Nd} i galu k_{Ga} można zdefiniować następująco:

$$k_{Nd} = \frac{\frac{x}{3}}{\frac{[Nd_2O_3]}{[Nd_2O_3] + [Y_2O_3]}} = \frac{x(1 + R_5)}{3} \quad (3.5)$$

i

$$k_{Ga} = \frac{\frac{z}{5}}{\frac{[Ga_2O_3]}{[Ga_2O_3] + [Al_2O_3]}} = \frac{z(1 + R_5)}{5}. \quad (3.6)$$



Rys. 3. Skład warstw a współczynniki R_i i parametry procesu epitaksji, gdzie: T_s jest temperaturą nasycenia, ΔT przechłodzeniem, a ω szybkość obrotów uchwytu z płytką podłożową.

Fig. 3. The relation between the molar coefficients, epitaxy process parameters and composition of layers, where T_s is the saturation temperature, ΔT is supercooling and ω means the frequency of rotation.

Analogicznie definiuje się współczynniki segregacji innych jonów, które zajmują określone miejsca w komórce granatu.

Na przełomie lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych ubiegłego wieku, czyli w okresie dużego zainteresowania epitaksją warstw magnetycznych granatów $Y_{3-x}RE_xFe_{5-z}Ga_zO_{12}$, wiele prac poświęcono wyznaczeniu współczynników segregacji jonów ziem rzadkich RE i galu [9 - 10, 18]. Wyniki tych badań wskazywały, że współczynnik segregacji jest funkcją koncentracji poszczególnych jonów w składzie wyjściowym. Na wartość k_{eff} mają wpływ parametry procesu epitaksji tj. przesycenie, szybkość obrotów oraz, co zrozumiałe szybkość wzrostu warstw. Skład warstw zależy od wyjściowego składu roztworu opisanego współczynnikami molowymi R_i , warunków procesu epitaksji oraz współczynników segregacji, tak jak to ilustruje Rys. 3.

W Tab. 2 przedstawiono wartości współczynników segregacji równowagowych i efektywnych niektórych jonów lantanowców, którymi domieszkowano warstwy

Nr	Kation	k_0	Skład warstwy	k_{eff} - uwagi
1	Nd ³⁺ Nd ³⁺ Nd ³⁺	0,06 – 0,15 (0,5 – 8 at. %)	$Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$ $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$ $Y_{2,4}Yb_{0,49}Nd_{0,11}Al_{4,84}Ga_{0,16}O_{12}$	k_{Nd} zależy od f i R_5 [1] $k_{Nd} = 0,15$ (~1 at. %) [23] $k_{Nd} = 0,16$ (~1 at. %)* $k_{Nd} = 0,18$ (~6 at. %)* $k_{Nd} = 0,11$ [19]
2	Lu ³⁺	2,0	$Y_{3-y}Lu_yAl_5O_{12}$ $Y_{3-x-y}Nd_xLu_yAl_5O_{12}$	$k_{Lu} = 2$ (const) nie zmienia się z f [16]
3	Yb ³⁺ Yb ³⁺	1,4	$Y_{3-x}Yb_xAl_5O_{12}$ $Y_{2,4}Yb_{0,49}Nd_{0,11}Al_{4,84}Ga_{0,16}O_{12}$	$k_{Yb} = 1,4$ (const) nie zmienia się z f [16] $k_{Yb} = 1,45$ [19]**
4	Pr ³⁺		$Y_{3-x}Pr_xAl_5O_{12}$	$k_{Pr} = 0,11 - 0,13$ k_{Pr} zależy od R_5 (0,5 – 5 at.%) *
5	Ga ³⁺ Ga ³⁺ Ga ³⁺	0,28 – 0,33 (1,7 – 6 at. %)	$Y_3Al_{5-z}Ga_zO_{12}$ $Y_3Al_{5-z}Ga_zO_{12}$ $Y_{2,4}Yb_{0,49}Nd_{0,11}Al_{4,84}Ga_{0,16}O_{12}$	k_{Ga} zależy od f i R_2 [16] $k_{Ga} = (0,31 - 0,44)^*$ $k_{Ga} = 0,23$ [19]**
6	Ga ³⁺		$Y_{2,4}Eu_{0,6}Fe_{5-z}Ga_zO_{12}$ $Y_{2,6}Sm_{0,4}Fe_{5-z}Ga_zO_{12}$	$k_{Ga} = 1,65 - 1,95$ [24]
7	Lu ³⁺ Lu ³⁺		$(YLuSmCa)_3(FeGe)_5O_{12}$ $(YLuSmCa)_3(FeGe)_5O_{12}$	$k_{Lu} = 0,745 + 2,55R_5 = 1,33 - 1,62$ ($R_5 = 0,23 - 0,345$) [25] $k_{Lu} = 1,32$ [26]
8	Nd ³⁺ Nd ³⁺		$Gd_{2,7}Yb_{0,19}Nd_{0,11}Ga_5O_{12}$ Nd:GGG	$k_{Nd} = 0,4$ [20]** $k_{Nd} = 0,36 - 0,43$ [27]
9	Yb ³⁺		$Gd_{2,7}Yb_{0,19}Nd_{0,11}Ga_5O_{12}$	$k_{Yb} = 0,79$ [20]**
10	Nd ³⁺		$Gd_{2,85}Nd_{0,15}Ga_5O_{12}$	$k_{Nd} = 0,3$ [28]**

gdzie f jest szybkością wzrostu.

* - współczynnik segregacji obliczony został dla składu warstwy określonej z pomiarów różnicy stałych sieci warstwy i podłoża [29],

** - współczynnik segregacji wyliczono ze składów warstw i składów wyjściowych przedstawionych w pracach [19 - 20, 23, 27 - 28].

Tab. 2. Współczynniki segregacji równowagowy i efektywny jonów domieszkujących warstwy YAG i GGG.

Tab. 2. Segregation coefficients of ions doping YAG and GGG layers.

YAG i GGG, oraz jonów umożliwiających otrzymanie warstw falowodowych YAG. Dla porównania zamieszczono współczynniki segregacji wyliczone ze składów warstw granatów magnetycznych. Z zestawionych w Tab. 2 wartości współczynników segregacji wynika, że dla większości jonów ich współczynniki segregacji zmieniają się z szybkością wzrostu warstw i zależą od koncentracji tych jonów w składzie wyjściowym.

Niezależnie od warunków procesu epitaksji, jak to wynika z imponującego materiału doświadczalnego przedstawionego i zanalizowanego w pracy [16] współczynniki segregacji jonów Lu^{3+} i Yb^{3+} domieszkujących warstwę YAG zachowują stałą wartość. Natomiast współczynniki segregacji określonego jonu zajmującego te same pozycje sieciowe w YAG, GGG oraz YIG różnią się. Różnice te wynikają głównie z:

- innych wartości promieni jonowych kationów w położeniach dodekaedrycznych (Y^{3+} lub Gd^{3+}) oraz oktaedrycznych i tetraedrycznych (Ga^{3+} , Fe^{3+} czy też Al^{3+}),
- różnej wartości współczynników dyfuzji jonów domieszkowych w warstwie granicznej kryształ – roztwór przy wzroście różniących się składem warstw granatów magnetycznych i dielektrycznych,
- możliwości jednoczesnego wchodzenia tego samego kationu w odmienne pozycje dodekaedryczne i oktaedryczne, co zostało zaobserwowane np. dla jonów Lu^{3+} czy Yb^{3+} wprowadzanych w sieć YAG, YIG i GGG [30 - 33] oraz jonów Ga^{3+} podstawiających jony Al^{3+} czy Fe^{3+} w położeniach tetraedrycznych i oktaedrycznych w YAG i YIG [24, 34 - 35].

Znajomość zestawionych w Tab. 2 współczynników segregacji niektórych jonów będzie nieodzowna w dalszych rozważaniach dotyczących określenia rozpuszczalności warstw YAG.

3.4. Entalpia rozpuszczania granatu itrowo - glinowego

Iloczyn rozpuszczalności $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ obliczano ze wzoru $L = C[\text{Y}]^3 \cdot C[\text{Al}]^5$ zgodnie z modelem roztworu jonowego, w którym ułamki jonowe itru i glinu wyrażone są poprzez zależności:

$$C_Y = \frac{2N[\text{Y}_2\text{O}_3]}{2N[\text{Al}_2\text{O}_3] + 2N[\text{Y}_2\text{O}_3] + N[\text{PbO}] + 2N[\text{B}_2\text{O}_3]}, \quad (3.7a)$$

$$C_{\text{Al}} = \frac{2N[\text{Al}_2\text{O}_3]}{2N[\text{Al}_2\text{O}_3] + 2N[\text{Y}_2\text{O}_3] + N[\text{PbO}] + 2N[\text{B}_2\text{O}_3]}, \quad (3.7b)$$

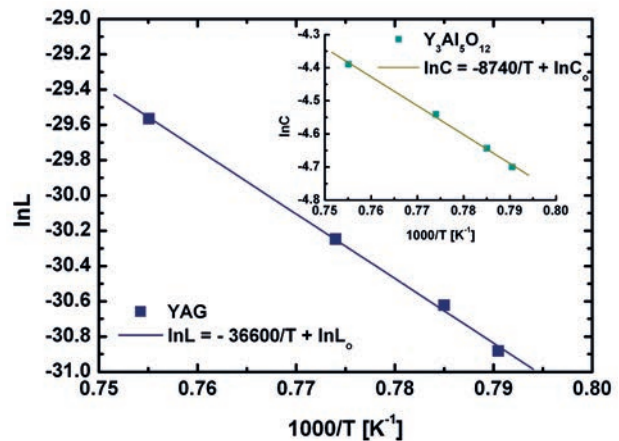
gdzie N jest liczbą moli danego tlenku w roztworze.

Logarytm iloczynu rozpuszczalności YAG w funkcji odwrotności temperatury przedstawia Rys. 4. Zależność tę otrzymano dla temperatur nasycenia kilku różniących się współczynnikiem R_4 roztworów wysokotemperaturowych, z których zachodził wzrost epitaksjalny warstw YAG.

Pozostałe współczynniki miały stałą wartość wynoszącą odpowiednio: $R_1 = 5$ oraz $R_3 = 12$. Wyjściowe składniki cechuje nadmiar Al_2O_3 w porównaniu ze stechiometrycznym stosunkiem $R_1 = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3 = 1,66$. Między odwrotnością temperatury a $\ln L$ zachodzi zależność liniowa:

$$\ln L = A + BT^{-1} = -36600/T - 1,9, \quad (3.8)$$

gdzie $B = -\Delta H/R$ zaś $A = \ln L_0$.



Rys. 4. Wykres Arrheniusa iloczynu rozpuszczalności YAG obliczonego zgodnie z modelem roztworu jonowego (równanie 2.14) oraz wykres $\ln C$ w funkcji odwrotności temperatury, gdzie C jest koncentracją YAG w roztworze opisaną równaniem 2.3.

Fig. 4. Arrhenius plot of the YAG solubility product calculated according to the ionic solution model from the experimental data (eq. (2.14)) and a plot $\ln C$ as a function of T_s^{-1} , where C described by equation (2.3) is the concentration of a garnet (YAG) phase in the solution.

Wartość molowej entalpii rozpuszczania granatu itrowo-glinowego ΔH_{YAG} określonej z zależności (3.8) wynosi ~ 303 kJ/mol i zbliżona jest do wartości $\Delta H_{\text{YAG}} = 309$ kJ/mol podanej przez autorkę pracy [16].

Korzystając z wykresu logarytmu koncentracji YAG w funkcji odwrotności temperatury (Rys. 4) obliczono molową entalpię rozpuszczania ΔH_1 zgodnie z modelem I (równanie 2.3). Otrzymana wartość ΔH_1 wynosi ~ 73 kJ/mol i odpowiada wartości 79,5 kJ/mol wyznaczonej przez Pelenc [16]. Timofiejewa i Kwapił określili wartość ΔH_1 dla wzrostu z topnika (*flux growth*) objętościowych kryształów YAG, jako $\Delta H_1 = 63$ kJ/mol [36].

Przedstawione wartości ΔH_1 odnoszą się do sytuacji, w której reakcję na granicy faz (podłoże – roztwór) opisuje równanie:

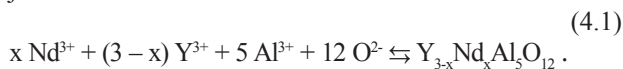


w roztworze natomiast rozpuszczone są w całości molekuły $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Tak jak należało oczekiwać wartość ΔH_1 jest w przybliżeniu czterokrotnie mniejsza w porównaniu z wartością ΔH_2 obliczoną dla modelu roztworu jonowego.

4. Rozpuszczalność domieszkowanych kryształów YAG

Rozważano przypadek domieszkowania warstw YAG jonami ziem rzadkich RE, które podstawiają jony itru w pozycjach dodekaedrycznych. Dla roztworu jonowego zgodnie z modelem Temkina reakcję na granicy faz przy wzroście np. warstwy Y_{3-x}Nd_xAl₅O₁₂ można przedstawić jako:



Chemiczny potencjał określonego jonu np. Y³⁺ w roztworze opisuje poniższe równanie [14]:

$$\mu [\text{Y}] = \mu^0 [\text{Y}] + RT \ln \{a[\text{Y}]\} \quad (4.2)$$

gdzie: $\mu^0 [\text{Y}]$ jest stałą niezależną od koncentracji, zaś $a[\text{Y}]$ aktywnością jonu Y³⁺ w roztworze.

Sumę chemicznych potencjałów dla lewej strony równania (4.1) można przedstawić w ślad za van Erkiem [12] w postaci:

$$\sum \mu [\text{lewa strona}] = 3 \mu^0 [\text{Y}] + 5 \mu^0 [\text{Al}] + 12 \mu^0 [\text{O}] + x (\mu^0 [\text{Nd}] - \mu^0 [\text{Y}]) + RT \{ \ln (a[\text{RE}]^3 a[\text{Al}]^5) + x \ln p + (3-x) \ln (1-p) \} \quad (4.3)$$

gdzie: $a [\text{RE}] = a [\text{Nd}] + a [\text{Y}]$ oraz $p = a [\text{Nd}] / a [\text{RE}]$.

Model van Erk'a, tak jak i dalsze jego modyfikacje, opracowany został dla warstw mieszanych granatów magnetycznych itrowo – żelazowych domieszkowanych jonami galu. Dla czytelności opisu pominięto wartościowości poszczególnych jonów. W modelu tym przyjęto również założenie, że w fazie ciekłej zachodzi idealne mieszanie składników, czyli że entalpia mieszania jest równa zeru.

Potencjał chemiczny prawej strony reakcji opisanej równaniem (4.1) można opisać wykorzystując potencjały chemiczne granatów $\mu [\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}]$ i $\mu [\text{Nd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}]$, których idealny roztwór stały, o składzie wynikającym z wartości parametru składu x tworzy mieszany granat Y_{3-x}Nd_xAl₅O₁₂. Podobnie, jak dla roztworu w fazie ciekłej, przyjmuje się, że entalpia mieszania w fazie stałej jest również równa zeru. Dla małych wartości x oznaczających niską koncentrację jonów Nd³⁺ nie uwzględniano entalpii związanej z naprężeniami powstającymi w wyniku niedopasowania stałych sieci warstwy i podłoża [12].

W temperaturze nasycenia T_s, to jest w warunkach równowagi, suma potencjałów chemicznych jonów w roztworze i suma potencjałów chemicznych mieszane go granatu, który tworzy się w wyniku reakcji (4.1), jest wzajemnie równa, czyli:

$$\Delta\mu = \sum \mu [\text{prawa strona}] - \sum \mu [\text{lewa strona}] = 0 \quad (4.4)$$

i

$$(\delta/\delta x) (\Delta\mu) = 0 \quad (4.5)$$

Dla układu w warunkach równowagi przy stałej temperaturze i ciśnieniu, swobodna entalpia G osiąga minimum. Jeśli warunek (4.5) nie jest spełniony, mała zmiana wartości parametru x powoduje, że $\Delta\mu < 0$ i tym samym układ zostaje odchylony od stanu równowagi.

Przyjmując upraszczające założenia zaproponowane w modelu van Erk'a [12] oraz pomijając kolejne przekształcenia, z warunków (4.4) i (4.5) wynika, że:

$$-\frac{\Delta H_2}{RT_s} + \frac{\Delta S_2}{R} = \ln \{a[\text{RE}]^3 a[\text{Al}]^5\} - 3 \ln \left(\frac{1-x/3}{1-p} \right) \quad (4.6)$$

Gdy $x/3 = p$ lub gdy ułamek molowy domieszkującego jonu ziemi rzadkiej (RE) w roztworze i warstwie jest taki sam, to współczynnik segregacji $k_{\text{RE}} = x/3p$ jest równy jedności i oba jony wchodzące w pozycje dodekaedryczne zachowują się identycznie. Dla $x/3 > p$ lub $k_{\text{RE}} > 1$ temperatura nasycenia rośnie po dodaniu RE₂O₃ do roztworu. Przeciwny efekt może być oczekiwany dla $x/3 < p$ [12].

Istotnym założeniem poczynionym przez van Erk'a, którego nie można pominąć, jest równość współczynników aktywności jonów Y i RE = Nd, Pr itd. w roztworze [12]. Założenie to umożliwia przekształcenie wyrażenia, które określa parametr p , do postaci:

$$p = \frac{a[\text{Nd}]}{a[\text{Nd}] + a[\text{Y}]} \approx \frac{c[\text{Nd}]}{c[\text{Nd}] + c[\text{Y}]} \quad (4.7)$$

i równanie (4.6) można zapisać jako:

$$-\frac{\Delta H_2}{RT_s} + \ln L_o = \ln \{C[\text{RE}]^3 C[\text{Al}]^5\} - 3 \ln \left(\frac{1-x/3}{1-p} \right) \quad (4.8)$$

4.1. Warstwy RE:YAG (RE = Nd, Pr i Ho)

Wyznaczenie z równania (4.8) entalpii rozpuszczania YAG domieszkowanego wybranymi jonami ziem rzadkich wymaga określenia wartości współczynnika składu $x = x_0$ dla granatu Y_{3-x}RE_xAl₅O₁₂ tworzącego się hipotetycznie w temperaturze nasycenia.

Aby ustalić wartość x_0 należałoby:

- w warstwach osadzonych dla różnych wielkości przechłodzenia $\Delta T = T_s - T_G$ i ze składów o rosnącej koncentracji RE₂O₃ określić koncentrację x jonów RE w warstwie w zależności od szybkości wzrostu warstwy ($\omega = \text{const}$),
- ekstrapolując wykresy x w funkcji szybkości wzrostu do punktu odpowiadającego temperaturze nasycenia ($\Delta T = 0$) określić x_0 , wiązałyby się to jednak z pracami wykraczającymi znacznie ponad możliwości do wykonania zakres badań.

Pelenc w pracy doktorskiej [16] poświęconej również

epitaksji warstw YAG wyznaczyła współczynniki segregacji jonów Nd^{3+} , Lu^{3+} , Yb^{3+} oraz Ga^{3+} i określiła wpływ składu roztworu jak i warunków wzrostu warstw tj. szybkości wzrostu, a pośrednio i przesylenia na wartość współczynników segregacji tych jonów.

Zgodnie z danymi Pelenc [16] zależność równowagowego współczynnika segregacji $k_0(\text{Nd})$ w funkcji koncentracji jonów Nd^{3+} w warstwie Nd:YAG przedstawia Tab. 3.

Znajomość $k_0(\text{Nd})$ umożliwia wyliczenie wartości x_0 , a następnie posługując się równaniem (4.8) określenie zależności między $\ln L$, a odwrotnością T_s dla warstw Nd:YAG.

Dla warstw Ho:YAG przyjęto, że równowagowy współczynnik segregacji holmu $k_0(\text{Ho})$ jest równy jedności i nie zależy od składu i temperatury. Przyjęcie takiego założenia jest uzasadnione zbliżonymi promieniami jonowymi i podobnymi współczynnikami segregacji jonów itru i holmu [37 - 38]. Współczynniki segregacji holmu i itru wyznaczono dla epitaksjalnych warstw granatu magnetycznego o składzie $(\text{YSmLuTmYbHoErCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$ [38].

Z porównania przedstawionych w Tab. 2 współczynników segregacji Nd i Pr wynika, że stosunek współczynników segregacji $k_{\text{Nd}}/k_{\text{Pr}}$ dla poziomu domieszkowania w przedziale ~ 1 at. % - 5 at. % warstw YAG wynosi odpowiednio:

- 1 at. % - $k_{\text{Nd}}/k_{\text{Pr}} \approx 1,4$,
- 5 at. % - $k_{\text{Nd}}/k_{\text{Pr}} \approx 1,5$.

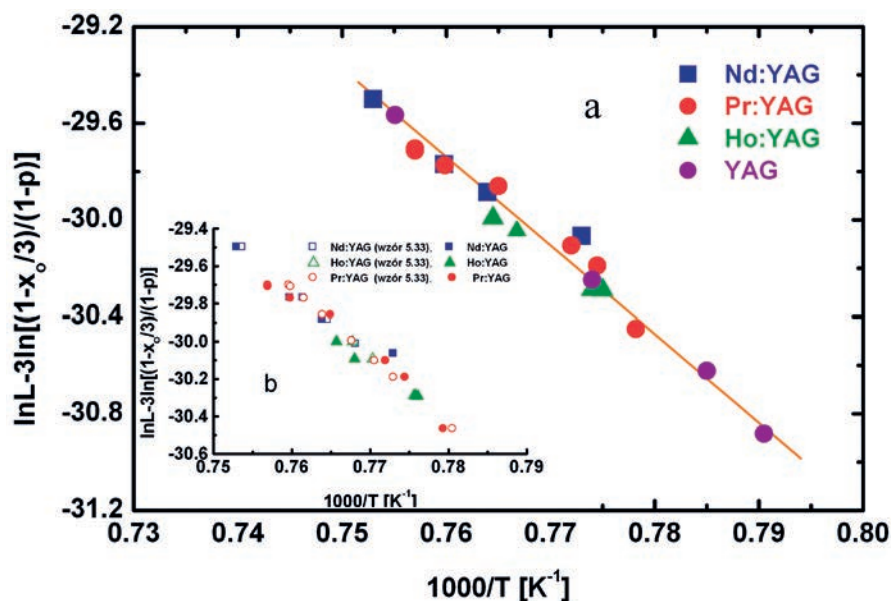
Założono zatem, że podobny stosunek ($\approx 1,5$) będzie zachodzić dla współczynników $k_0(\text{Nd})$ i $k_0(\text{Pr})$ oraz, że $k_0(\text{Pr})$ wzrasta wraz z koncentracją jonów Pr^{3+} w warstwach Pr:YAG, podobnie jak $k_0(\text{Nd})$ z koncentracją jonów Nd^{3+} w warstwach Nd:YAG, z zachowaniem przyjętych wyżej proporcji.

Obliczone zgodnie z tymi założeniami wartości $x_0(\text{Pr})$ wraz z wartościami p , oraz odpowiadające im zmierzone temperatury nasycenia T_s zamieszczono w Tab. 4. Dla porównania w Tab. 4 przedstawiono również wartości

k_0	0,06	0,05	0,063	0,08	0,09	0,014
$(x/3)10^2$ [at. %]	0,5	1	2,2	3,5	4	8,5

Tab. 3. Współczynnik segregacji k_0 jonu neodymu w zależności od koncentracji jonów Nd^{3+} w warstwach Nd:YAG (wg [16]).

Tab. 3. The distribution coefficient of the neodymium ion k_0 versus the concentration of Nd^{3+} ions in Nd:YAG layers (according to [16]).



Rys. 5. a) Wykres funkcji $\ln L - 3 \ln[(1-x_0)/(1-p)]$ w zależności od T_s^{-1} dla warstw Ho:YAG, Nd:YAG i Pr:YAG; b). Porównanie obliczonej ze wzoru (4.8) wartości $\ln L$ dla: ○ - Pr:YAG, □ - Nd:YAG i △ - Ho:YAG z punktami doświadczalnymi.

Fig. 5. a) $\ln L - 3 \ln[(1-x_0)/(1-p)]$ as a function of T_s^{-1} for the Ho:YAG, Nd:YAG and Pr:YAG layers; b) Comparison between the values of $\ln L$ for ○ - Pr:YAG, □ - Nd:YAG and △ - Ho:YAG layers, calculated from the formula (4.8) and observed.

parametru $x_0(\text{Nd})$ i parametru p obliczone dla kilku koncentracji jonów Nd^{3+} w warstwach Nd:YAG oraz przewidywaną temperaturę nasycenia.

Rys. 5a przedstawia wyliczone z równania (4.8)

$(x/3) 10^2$ [at. %]*	x_0	p	T_s [°C]
Pr : YAG			
0,2	0,002	0,018	1042
0,5	0,005	0,044	1048
1	0,0068	0,0885	1034
1,7	0,021	0,154	1032
2,4	0,032	0,226	1022
3,5	0,052	0,328	1018
5,5	0,087	0,487	1012
Nd : YAG			
1	0,0102	0,0666	1026,5
3	0,046	0,218	1015,6
6	0,108	0,362	1002,5

Tab. 4. Obliczone wartości parametrów $x_0(\text{Pr})$ oraz p w przypadku wzrostu warstw $\text{Y}_{3-x}\text{Pr}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ oraz $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ wraz z temperaturami nasycenia T_s wyznaczonymi dla warstw $\text{Y}_{3-x}\text{Pr}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ i obliczonymi dla warstw $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Tab. 4. The calculated values of x_0 and p parameters in the case of the growth of $\text{Y}_{3-x}\text{Pr}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ layers together with the values observed for $\text{Y}_{3-x}\text{Pr}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and calculated for $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ saturation temperatures.

* Koncentrację jonów Nd^{3+} , Pr^{3+} , Lu^{3+} , Ga^{3+} w otrzymanych warstwach YAG określono z pomiarów dyfrakcyjnych stałych sieci warstwy i podłoża [29].

Nr	R_1	R_3	R_4	R_5	$\ln L$ (wzór 4.8)	T_{s-1} [°C]	$\ln L = \ln(C[Y]^3 C[Al.]^5)$	T_{s-2} [° C]
Nd:YAG								
1	5,0	12	0,0295	13,99	-29,4848	1053,8	-29,4948	1053,3
2	5,1	11,95	0,0282	13,66	-29,8851	1034,8	-29,8953	1034,3
3	5,0	12	0,0285	13,9	-29,7692	1040,3	-29,7793	1039,8
Pr:YAG								
4	5,0	12,0	0,0285	21,0	-29,7039	1043,4	-29,7089	1043,1
5	4,84	12,0	0,0282	10,30	-29,8594	1036,0	-29,8682	1035,6
6	4,9	12,0	0,028	52,6	-29,7122	1042,3	-29,7142	1041,8
7	4,75	12,0	0,0279	21,5	-29,7739	1040,0	-29,7789	1039,8

Tab. 5. Wartości $\ln L$ dla warstw Nd:YAG i Pr:YAG, w których koncentracja jonów Nd³⁺ i Pr³⁺ wynosi ~ 1at. %. Porównanie temperatur nasycenia obliczonych dla warstw RE:YAG (RE= Nd lub Pr) i YAG.

Tab. 5. The values of $\ln L$ for Nd:YAG and Pr:YAG layers, where the concentration of Nd³⁺ and Pr³⁺ ions is approximately 1 at. %. Comparison between the calculated saturation temperatures for RE:YAG (RE= Nd or Pr) and YAG layers.

logarytmy rozpuszczalności $\ln L$ w funkcji odwrotności temperatury dla warstw Nd:YAG, Pr:YAG oraz Ho:YAG. Dla porównania zamieszczono również wykres $\ln L = f(T^{-1})$ dla warstw YAG. Punkty odpowiadające $\ln L$ dla warstw Nd:YAG, Pr:YAG oraz Ho:YAG układają się wzdłuż prostej (3.8) opisanej równaniem $\ln L = -36600/T - 1,9$ (YAG). Otrzymany rozrzut punktów doświadczalnych dowodzi, że dla uzyskanego poziomu koncentracji jonów Nd, Pr i Ho w warstwach YAG, model zaproponowany przez van Erk'a dla warstw RE:Y₃Fe₅O₁₂ okazał się użyteczny. Uzyskane wyniki wskazują, że przyjęto poprawne założenia co do wartości współczynników segregacji Pr i Ho przy epitaksjalnym wzroście warstw Pr:YAG i Ho:YAG.

Możliwość określenia temperatury nasycenia roztworów wysokotemperaturowych, z jakich zachodził wzrost epitaksjalny warstw RE:YAG, pozwoliła uniknąć wielu żmudnych i czasochłonnych prób technologicznych i jest jednym z najważniejszych efektów przedstawionego do tego miejsca fragmentu przeprowadzonych badań.

Koncentracja jonów Nd³⁺, Pr³⁺ i Ho³⁺ w warstwach YAG wynosiła odpowiednio ~ 6 at. %, 5,5 at. % i 5 at. %. Porównanie doświadczalnych i obliczonych ze wzoru (4.8) wartości $\ln L$ przedstawia Rys. 5b.

Prawdopodobnie dla warstw o większej koncentracji jonów Nd³⁺ i Pr³⁺ należałoby uwzględnić wpływ efektów związanych z naprężeniami i różniącą się od zera entalpią mieszania w fazie stałej. Z Rys. 5 wynika, że wprowadzanie dodatkowych członów we wzorze (4.8) nie jest konieczne dla otrzymanych w warstwach YAG koncentracji jonów Nd³⁺ i Pr³⁺.

Dla warstw RE:YAG o koncentracji jonów RE³⁺ = Nd³⁺ i Pr³⁺ nie przekraczającej ok. 1 at. % wartość $\ln L$ obliczona ze wzoru (4.8) jest bardzo bliska wartości $\ln L$ obliczonej z zależności $\ln L = \ln(C[Y]^3 C[Al.]^5)$, czyli bez uwzględnienia obecności tych jonów w warstwie.

W Tab. 5 przedstawiono wartości temperatury nasycenia T_{s-1} wyliczone z wykorzystaniem wzorów (4.7 i 4.8) oraz T_{s-2} wyliczone dla ułamków jonowych itru i glinu określonych zgodnie z zależnością (3.6).

Wyniki przedstawione w Tab. 5 wskazują, że dla

warstw YAG domieszkowanych jonami neodymu bądź prazeodymu do koncentracji nie przekraczającej ~ 1 at. %, oczekiwane temperatury nasycenia można wyliczyć tak, jak dla warstw YAG. Obliczone temperatury nasycenia różnią się w tej sytuacji o ~ 0,5 °C. Różnica taka jest do pominięcia w praktyce technologicznej.

4.2. Krzywa rozpuszczalności YAG domieszkowanego jonami Ga³⁺

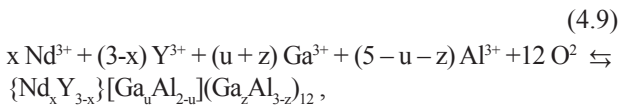
Wprowadzenie jonów galu (Ga³⁺) do warstw YAG zwiększa wartość współczynnika załamania dzięki czemu możliwe jest otrzymanie na podłożu YAG warstw faliowodowych. Uzupełnienie składu wyjściowego, przeznaczonego do epitaksji granatu Nd:YAG, o tlenek galowy (Ga₂O₃) powoduje obniżenie temperatury nasycenia. Dzięki modelowi van Erk'a można przeanalizować również wpływ domieszkowania jonami galu warstw YIG na temperaturę nasycenia T_s [7]. Przypadek podstawienia jonów żelaza w YIG przez jony galu jest bardziej skomplikowany niż dotychczas rozpatrywane, ze względu na możliwość sytuowania się jonów galu zarówno w pozycjach tetraedrycznych, jak i oktaedrycznych. Dla granatu itrowo-żelazowego zaobserwowano silną tendencję do podstawiania przez jony Ga³⁺ czy też jony Al³⁺ jonów żelaza w pozycjach tetraedrycznych.

W granacie itrowo-glinowym sytuacja jest zaskakująco podobna. Jak wynika z badań przedstawionych w pracy [34] jony galu preferują wchodzenie w pozycje tetraedryczne mimo dużej różnicy promieni jonowych w porównaniu z jonami glinu. Promienie jonowe jonów Ga³⁺ i Al³⁺ wynoszą odpowiednio 0,47 Å i 0,39 Å [37].

Tak nieoczekiwanego zachowania się jonów Ga³⁺ w sieci Y₃Al₅O₁₂ autorzy wspomnianej pracy [34] nie potrafili wyjaśnić. Jest to klasyczna, a praktycznie jedyna pozycja literaturowa poświęcona zjawisku dystrybucji jonów Ga³⁺ w monokryształach Y₃Al_{5-z}Ga_zO₁₂, w której podjęto próbę wyjaśnienia zajmowania przez jony Ga³⁺

stabilnych, uprzywilejowanych energetycznie miejsc w sieci materiału monokrystalicznego.

W warunkach równowagi, w temperaturze nasycenia T_s , reakcję na granicy roztwór – podłoże przy epitaksji warstw Nd, Ga:YAG opisuje wzór:



czyli do wzoru (4.1) należało dodać człon związany z jonami galu wchodzącymi w miejsce jonów glinu w położeniu zarówno tetraedryczne, jak i oktaedryczne.

Korzystając z oznaczeń przyjętych w pracy [12] stężenia jonów Nd i Ga domieszkujących warstwę YAG można przedstawić jako:

$$p = a [\text{Nd}] / a [\text{RE}], \quad q = a [\text{Ga}] / a [\text{M}], \quad (4.10)$$

gdzie: $a [\text{RE}] = a [\text{Nd}] + a [\text{Y}]$ i $a [\text{M}] = a [\text{Ga}] + a [\text{Al}]$.

Dla kilkakrotnie przyjmowanego w trakcie naszych rozważań założenia o zbliżonych współczynnikach aktywności rozpatrywanych jonów, w tym przypadku galu i glinu, aktywności można było zastąpić ułamkami jonowymi.

Koncentracja jonów Nd^{3+} w docelowych warstwach falowodowych będzie zbliżona o ~ 1 at. %. Analizując skutki dodatkowego wprowadzenia jonów galu do warstw Nd:YAG uwzględniono wynikający z Tab. 5 wniosek, że przy obliczaniu $\ln L$ można pominąć obecność jonów neodymu w warstwach ($x = 0, p = 0$).

Gdy jony galu wchodzą tylko w położenia tetraedryczne wyrażenie wiążące entalpię rozpuszczania granatu o składzie Nd, Ga:YAG z iloczynem jego rozpuszczalności można w ślad za [12] przedstawić jako:

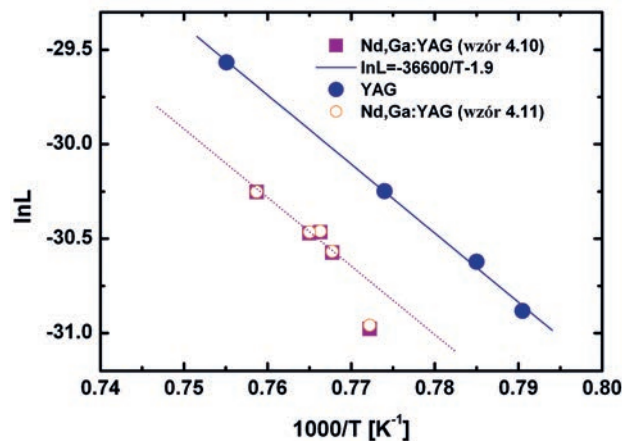
$$(4.11) \\ -\frac{\Delta H_2}{RT_s} + \ln L_o = \ln \{ [Y]^3 [Al]^5 \} - 3 \ln(1-z/3) = \\ = \ln \{ [Y]^3 [M]^5 \} - 3 \ln(1-z/3) + 5 \ln(1-q).$$

W sytuacji podstawiania jonów Al^{3+} przez jony Ga^{3+} w pozycjach oktaedrycznych wyrażenie (4.11) przekształca się do postaci:

$$(4.12) \\ -\frac{\Delta H_2}{RT_s} + \ln L_o = \ln \{ [Y]^3 [Al]^3 \} - 2 \ln(1-u/2).$$

Wyliczone z obu zależności i przedstawione na Rys. 6 wartości logarytmu iloczynów rozpuszczalności $\ln L$ w funkcji T^{-1} są sobie prawie równe, co sugeruje, że dla uzyskanego zakresu koncentracji jonów galu w warstwach Nd,Ga:YAG, dla obliczeń nie jest istotna pozycja w sieci jaką zajmują w miejsce jonów glinu jony galu, a jedynie ich koncentracja.

Dla koncentracji jonów galu w warstwach dochodzącej do ~ 5 at. % punkty odpowiadające prawej stronie równań (4.11) i (4.12) sytuują się wzdłuż prostej równoległej do otrzymanej dla warstw YAG linii likwidusu opisanej



Rys. 6. Porównanie przebiegu funkcji $\ln L$ w zależności od T_s^{-1} dla warstw Nd, Ga:YAG i YAG.

Fig. 6. Comparison of $\ln L$ as a function of T_s^{-1} for Nd,Ga:YAG and YAG layers.

zależnością $\ln L = -36600/T - 1,9$ (linia ciągła). Równoległość obu linii wskazuje na zbliżoną wartość entalpii rozpuszczania $\Delta H_2 \approx 303$ kJ/mol dla warstw Nd,Ga:YAG i YAG oraz różne wartości $\ln L_o$. Linie przerywaną opisać można wzorem: $\ln L = -36600/T - 2,4$.

Na wartość stałej L_o ma wpływ zarówno wyraz związany ze zmianą entropii procesu, jak i wykorzystanie ułamków jonowych zamiast aktywności jonów do przy obliczaniu wartości logarytmu rozpuszczalności. Jedyny punkt odpowiadający wyższej koncentracji jonów galu (~ 15 at. %), czyli maksymalnej koncentracji uzyskanej w otrzymanych warstwach, odchyła się już jednak wyraźnie od linii likwidusu wyznaczonej dla warstw Nd,Ga:YAG. Wydaje się, że wkroczone w zakres koncentracji jonów Ga^{3+} , w którym należy już uwzględnić entalpię mieszania oraz udział energii spowodowanej naprężeniami.

Z roztworu o najwyższym stężeniu wyjściowym Ga_2O_3 nie otrzymano warstw monokrystalicznych. Zaobserwowano natomiast wzrost warstw Nd,Ga:YAG określany w angielskojęzycznej literaturze, jako *faceting growth* [7, 29]. Ma to miejsce, gdy wartość stałej sieci warstwy granatu jest znacznie większa niż podłoża ($> 0,018 \text{ \AA}$ [7] i warstwa poddana jest naprężeniu ściskającemu. Obraz powierzchni takiej warstwy przedstawiono w pracy [29]. Koncentracja jonów Ga^{3+} w warstwie wynosiła ~ 15 at. %.

Ponieważ dla tej koncentracji jonów Ga^{3+} w warstwie Nd,Ga:YAG uzyskano wymaganą różnicę wartości współczynników załamania warstwy i podłoża, zapewniającą utworzenie warstwy falowodowej, dalsze zwiększanie koncentracji jonów Ga^{3+} w warstwach nie było konieczne [29].

Skład warstwy	R ₁	R ₃	R ₄	R ₅	T _s [°C]	x
YAG	5,4	12,0	0,0282	-	1040,0	-
Y _{3-x} Lu _x Al ₅ O ₁₂	5,2	12,0	0,0282	36,2	1046,3	0,161 (~ 5,3 at.%)
Y _{3-x} Lu _x Al ₅ O ₁₂	5,08	12,0	0,0282	18,1	1052,5	0,314 (~ 10,4 at.%)
Y _{3-x} Lu _x Al ₅ O ₁₂	4,83	12,0	0,0282	9,12	1065,0	0,593 (~ 19,8 at.%)
Y _{3-x} Yb _x Al ₅ O ₁₂	5,3	12,0	0,0282	204,5	1040,8	0,02 (~ 0,6 at.%)
Y _{3-x} Yb _x Al ₅ O ₁₂	5,1	12,0	0,0282	20,44	1046,4	0,196 (~ 6,5 at.%)
Y _{3-x} Yb _x Al ₅ O ₁₂	4,7	12,0	0,0282	7,18	1056,9	0,49 (~16,3 at.%)

Tab. 6. Temperatury nasycenia obliczone ze wzoru (4.8) w zależności od składu wyjściowego przeznaczonego do epitaksji warstw Lu:YAG i Yb:YAG oraz oczekiwane koncentracje jonów Lu³⁺ i Yb³⁺ w warstwach.

Tab. 6. The saturation temperatures calculated from the formula (4.8) depending on the composition of the solution for the epitaxial growth of Lu:YAG and Yb:YAG layers. The expected concentrations of Lu³⁺ and Yb³⁺ ions in the layers.

Pr,Yb:YAG	R ₁	R ₃	R ₄	R ₅	T _s [°C] (bez Yb ₂ O ₃)	T _s [°C] obliczona	T _s [°C] zmierzona
I Skład	4,82	12,0	0,0282	10,91	1036	1043	1047
II Skład	4,55	12,0	0,0278	5,3	1023	1038	1040
ΔT _s [°C]						- 5	- 7

Tab. 7. Temperatura nasycenia T_s dla różnych koncentracji Yb₂O₃ w roztworze.

Tab. 7. The value of the saturation temperature versus Yb₂O₃ concentration in the solution.

4.3. Wpływ domieszkowania warstw YAG jonami Lu i Yb na temperaturę nasycenia

Obecność w roztworze wysokotemperaturowym jonów, których współczynnik segregacji jest większy od jedności, powinna powodować wzrost temperatury nasycenia.

W przypadku domieszkowania warstw jonami lutetu i iterbu zaobserwowano zwiększenie T_s związane z uzupełnieniem roztworu o Lu₂O₃ lub Yb₂O₃. Wychodząc z typowego składu przeznaczonego do epitaksji warstw YAG zgodnie z modelem przedstawionym w punkcie 4.2. określono wpływ Lu₂O₃ oraz Yb₂O₃ na temperaturę nasycenia roztworu. W obliczeniach zachowano stałą wartość współczynnika molowego R₄, tak aby zmiana temperatury nie wynikała ze zmiany wartości R₄. Do obliczeń przyjęto wartości współczynników segregacji wyznaczone przez Pelenc (k_{Lu} = 2,0 i k_{Yb} = 1,4) [16].

Jak wynika z Tab. 6 wzrost o 5 at. % koncentracji jonów Lu³⁺ w warstwach YAG wiąże się ze zwiększeniem T_s o ~ 6 °C. Dla jonów Yb³⁺ podobna zmiana koncentracji powoduje wzrost T_s o ~ 5 °C. Pelenc zaobserwowała, że dwukrotne zwiększenie koncentracji jonów Lu³⁺ z ~ 5 at. % do 10 at.%, przy zmianie składu wymaganego do takiego wzrostu koncentracji jonów lutetu w warstwach, prowadziło do podwyższenia temperatury T_s o 4,5 °C [16, 23].

Znajomość kierunku zmian temperatury nasycenia, jak i możliwość obliczenia T_s dla kolejnej domieszki, umożliwia przechodzenie od prostego składu dla warstw YAG zawierających jedną domieszkę do skomplikowanych składów roztworów wymaganych do epitaksjalnego wzrostu warstw falowodowych typu (YNdYbLu)₃(AlGa)₅O₁₂ czy też (YPrYbLu)₃(AlGa)₅O₁₂. Dlatego też, bez konieczności uciekania się do żmudnych prób wyznaczenia T_s możliwe

było otrzymanie szeregu warstw ze składów obliczonych z uwzględnieniem wpływu tlenków kolejno uzupełniających skład roztworu.

Ilustracją przyjętego sposobu postępowania jest kolejność obliczeń dotyczących epitaksji warstw Pr,Yb:YAG. Składy wyjściowe i wyliczone temperatury T_s w zestawieniu z obserwowaną zmianą ΔT_s zamieszczono w Tab. 7. Koncentracje jonów Pr i Yb w warstwach wynosiły odpowiednio dla składu I ~ 0,5 at. % i 5 at.% zaś dla składu II ~ 1 at. % i 10 at. %.

Sytuacja przedstawiona w punktach 4.2 – 4.4. jest wyidealizowana, ponieważ nie uwzględniono i przy doświadczalnym materiale, jakim dysponowano, nie można było uwzględnić, wzajemnego oddziaływania na siebie jonów domieszkujących jednocześnie warstwę YAG. Problem ten może dotyczyć niektórych warstw falowodowych YAG zawierających jednocześnie jony domieszkowe o koncentracji dochodzącej dla jonów Lu³⁺ do 30 at. %, a dla jonów Yb³⁺ i Ga³⁺ do 15 at. %.

5. Podsumowanie

Wykorzystując model van Erk'a opisujący procesy wzrostu i rozpuszczania warstw mieszanych granatów itrowo – żelazowych z roztworu wysokotemperaturowego wyznaczono wartość molowej entalpii rozpuszczania granatu itrowo – glinowego, zawierającego aktywne optycznie jony ziem rzadkich. W ślad za autorem pracy [12] przyjęto, że rozpuszczona faza granatu tworzy z rozpuszczalnikami, jaki stanowi stopiona mieszanka tlenków PbO i B₂O₃ ciecz jonową oraz założono, że model roztworu jonowego zapewnia poprawny opis rozpuszczalności granatu w topniku PbO - B₂O₃.

Oczekiwano, że między logarytmem iloczynu rozpuszczalności L granatu itrowo – glinowego, a odwrotnością temperatury T^{-1} powinna zachodzić zależność liniowa zgodnie z regułą Arrheniusa. Taką też zależność liniową w postaci $\ln L = -36600/T - 1,9$ otrzymano z danych doświadczalnych. Znajomość wartości molowej entalpii rozpuszczania wyznaczonej z tej zależności a wynoszącej ~ 303 kJ/mol umożliwiła określenie zmian i kierunku zmian temperatury nasycenia T_s związanych ze zmianami składu roztworu przeznaczonego do epitaksji warstw YAG. Otrzymane wyniki wskazują, że dla warstw YAG domieszkowanych jonami neodymu bądź prazeodymu do koncentracji nie przekraczającej ~ 1 at. %, oczekiwane temperatury nasycenia można wyliczyć tak jak dla niedomieszkowanych warstw YAG. Jak wynika z porównania doświadczalnych i obliczonych wartości $\ln L$, w przypadku maksymalnych otrzymanych koncentracji jonów Nd^{3+} , Pr^{3+} i Ho^{3+} dochodzących do ~ 6 at. %, można nie uwzględniać wpływu efektów związanych z naprężeniami i różniącą się od zera entalpią mieszania w fazie stałej.

Przy wprowadzeniu w sieć YAG jonów Ga^{3+} o koncentracji ~ 5 at.% punkty doświadczalne sytuują się wzdłuż prostej $\ln L = -36600/T - 2,4$, która jest równoległa do otrzymanej dla warstw YAG linii likwidusu, co dowodzi, że wartość entalpii rozpuszczania dla warstw Nd,Ga:YAG i YAG jest taka sama. Dla maksymalnej koncentracji jonów galu w otrzymanych warstwach wynoszącej ~ 15 at. % punkt doświadczalny odchyła się już jednak wyraźnie od linii likwidusu wyznaczonej dla warstw Nd,Ga:YAG . Jest to już zakres koncentracji, dla którego należy uwzględnić entalpię mieszania oraz udział energii spowodowanej naprężeniami.

Możliwość obliczenia temperatury nasycenia roztworu wysokotemperaturowego T_s przy wprowadzaniu kolejnego jonu ziemi rzadkiej, pozwoliła na przechodzenie od prostego składu dla warstw YAG zawierających jedną domieszkę do skomplikowanych składów roztworów wymaganych do epitaksjalnego wzrostu warstw faliwodowych typu $(\text{YNdYbLu})_3(\text{AlGa})_5\text{O}_{12}$ czy też $(\text{YPrYbLu})_3(\text{AlGa})_5\text{O}_{12}$. Dlatego też, bez konieczności przeprowadzenia czasochłonnych prób wyznaczenia T_s można było otrzymać warstwy granatu itrowo - glinowego domieszkowanego jednocześnie kilkoma jonami ziem rzadkich i galu ze składów wyjściowych, w których uwzględniono wpływ tlenków kolejno uzupełniających skład roztworu.

Literatura

[1] Van der Ziel J. P., Bonner W. A., Kopf L. and Van Uitert, L. G.: Coherent emission from Ho^{3+} ions in epitaxially grown thin aluminium garnet films, *Phys. Letters*, 1972, 42A, 105 – 106

[2] Van der Ziel J. P., Bonner W. A., Kopf L., Singh S., Van Uitert L. G.: Laser oscillation from Ho^{3+} and Nd^{3+} ions in epitaxially grown thin aluminium garnet

films, *Appl. Phys. Lett.*, 1973, 22, 656 – 657

- [3] Levenstein H. J., Licht S., Landorf R. W., Blank S. L.: Growth of high-quality garnet thin films from supercooled melts, *Appl. Phys. Lett.*, 1971, 19, 486-488
- [4] Almasi G. S. Yeong S. Lin: An analytical design theory for field-access bubble domain devices, *IEEE TRANS. ON MAGNET.*, 1976, MAG-12, 160 - 202
- [5] Holtzberg F. and Giess E. A.: in Ferrites eds. Y. Hoshino, S. Iida and M. Sugimoto, Proc. Int. Conf. 1970, 296-302, Univ. Tokyo Press, Tokyo
- [6] Ghez R. Giess E. A.: The temperature dependence of garnet liquid phase epitaxial growth kinetics, *J. Cryst. Growth*, 1974, 27, 221-226
- [7] Blank S. L., Nielsen J. W.: The growth of magnetic by liquid phase epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 1972, 17, 302 - 311
- [8] Stein F. B., Josephs R. M. in Magnetism and Magnetic Materials, eds. C. D. Graham
- [9] Van Erk W.: The growth kinetics of garnet liquid phase epitaxy using horizontal dipping, *J. Cryst. Growth*, 1978, 43, 446 - 456
- [10] Morgan A. E.: Liquid phase epitaxial growth kinetics of magnetic garnet films grown by isothermal vertical dipping from unstirred fluxed melts, *J. Cryst. Growth*, 1974, 27, 266 - 273
- [11] Davies J. E., White E. A. D., Wood J. D. C., A study of parameters to optimise the design of LPE dipping apparatus, *J. Cryst. Growth*, 1974, 27, 227 - 240
- [12] Van Erk W.: A solubility model for rare-earth iron garnets in a $\text{PbO/B}_2\text{O}_3$ solution, *J. Cryst. Growth*, 1979, 46, 539-550
- [13] Temkin, M. cytowane za: Crystal Growth from High – Temperature Solutions, ed. D. Elwell and H. J. Schell, Academic Press, New York and London, 1975
- [14] Jonker H. J.: Investigation of the phase diagram of the system $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ for the growth of single crystals of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, *J. Cryst. Growth*, 1975, 28, 231 - 226
- [15] Smith E. B.: Podstawy termodynamiki chemicznej, PWN, Warszawa, 1990
- [16] Pelenc D., Elaboration par epitaxie en phase liquide et caracterisation de couches monocristallines de YAG dope, realisation de laser guides d'onde neodyme et ytterbium a faibles seuils, Ph. D. Thesis Universite Grenoble, 1993
- [17] Giess E. A., Faktor M. M., Ghez R., Guerci C. F.: Gadolinium gallium garnet liquid phase epitaxy and the physical chemistry of garnet molten solutions, *J. Cryst. Growth*, 1982, 56, 576 - 580
- [18] Stein B. F.: Growth of garnet films by liquid phase epitaxy, *AIP Con. Proc.*, 1974, 18, 48-62
- [19] Sugimoto N., Ohishi Y., Katoch Y., Tate A., Shimi-

- kozono M., Sudo S.: A ytterbium- and neodymium-co-doped yttrium aluminum garnet-buried channel waveguide laser pumped at 0,81 μm , *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67, 582 - 584
- [20] Shimikozono M., Sugimoto N., Tate A., Katoh Y.: Room-temperature operation of Yb-doped Gd₃Ga₅O₁₂ buried channel waveguide laser at 1.025 μm wavelength, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68, 2177 - 2179
- [21] Laudise R. A.: The growth of single crystals, Prentice-Hall. Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1970
- [22] Burton J. A., Prim C. R. and Slichter W., *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, 1987
- [23] Ferrand B., Pelenc D., Chartier I. and Wyon Ch.: Growth by LPE of Nd:YAG single crystal layers for waveguide laser applications, *J. Cryst. Growth*, 1993, 128, 966 - 969
- [24] Sarnecki J.: Określenie koncentracji jonów Ga³⁺ w cienkich warstwach magnetycznych granatów, *Materiały Elektroniczne*, 1982, 1, 22 - 32
- [25] Cermak J., Nevřiva M.: Distribution coefficients of the (Y,Lu,Sm,Ca)₃(Fe,Ge)₅O₁₂ garnet system, *J. Cryst. Growth* 1984, 66, 221 - 227
- [26] Kasai T., Ishida F., Ezawa M., Misumi A.: Distribution coefficients in (YSmLuCa)₃(FeGe)₅O₁₂ film growth, *Mat. Res. Bull.*, 1981, 16, 291 - 297
- [27] Okuda T., Ando K. and Koshizuka N.: Preparation of Nd³⁺ doped Gd₃Ga₅O₁₂ films by liquid - phase epitaxy, *Japanese J. of Appl. Phys.*, 1982, 21, Suppl. 21- 1, 409 - 414
- [28] Gerhardt G., Kleine-Börger J., Beilschmidt L., Frommeyer M., Dötsch H.: Efficient channel-waveguide laser in Nd:GGG at 1.062 μm wavelength, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75, 1210 - 1212
- [29] Sarnecki J.: Określenie koncentracji i współczynnika segregacji aktywnych jonów ziem rzadkich w warstwach epitaksjalnych i falowodowych YAG, *Materiały Elektroniczne*, 2012, 4, 36 - 48
- [30] Langley R. H., Sturgeon G. D.: Lattice parameters and ionic radii of the oxide and fluoride garnets, *J. of Solid State Chem.*, 1979, 30, 79 - 82
- [31] Brandle C. D., Barns R. L.: Crystal stoichiometry of Czochralski grown rare-earth gallium garnets, *J. Cryst. Growth*, 1974, 26, 169 - 170
- [32] Miyazawa Y., Toshima H., Hanita S., Kodama N.: Growth of gadolinium lutetium gallium garnet (GLGG) single crystals by Czochralski method, *J. Cryst. Growth*, 1990, 99, 854 - 858
- [33] Shimamura K., Kochurikhin V. V., Takeda H., Fukuda T.: Growth of Gd-Yb-Ga garnet single crystal with large lattice parameters as substrates for optical isolators, *J. Cryst. Growth*, 1998, 194, 203 - 208
- [34] Marezio M., Remeika J. P., Dernier P. D.: Cation distribution in Y₃Al_{5-c}Ga_cO₁₂ garnet, *Acta Cryst.*, 1968, B24, 1670 - 1672
- [36] Timofeeva V. A. and Kvapil I., *Soviet Physics Crystall.*, 1966, 11, 263, cytowane za [12]
- [37] Shannon R. D., Prewitt C. T.: Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Cryst.*, 1969, B25, 925 - 946
- [38] Gualtieri D. M.: Flux growth of (Ca,Ge)-substituted rare-earth iron garnets in the regular solution approximation, *J. Appl. Phys.*, 1979, 50, 2170 - 2172

Spektroskopia ramanowska grafenu

Kacper Grodecki^{1, 2}

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;
e-mail: kacper.grodecki@itme.edu.pl

² Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki
ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

Streszczenie: Grafen jest obecnie materiałem niezwykle popularnym zarówno w środowisku naukowym, jak i w mediach. Jego unikatowe właściwości pozwalają myśleć o nim jako o następcy krzemu w elektronice. Polska ma swój wkład w badaniach tego materiału, między innymi poprzez opracowanie nowatorskiej techniki wzrostu grafenu na SiC- polegającej na osadzaniu warstw węglowych z propanu. Spektroskopia ramanowska jest uznaną i nieniszczącą techniką badań struktur węglowych, w tym grafenu. W sierpniu 2012 r. w ITME został zakupiony spektrometr ramanowski optymalizowany do badań grafenu. W artykule zostaną przedstawione podstawy spektroskopii ramanowskiej i omówione pokrótce podstawowe techniki wytwarzania grafenu. Główny nacisk został położony na przedstawienie możliwości badawczych przy użyciu spektroskopii ramanowskiej

Słowa kluczowe: grafen, spektroskopia Ramanowska

Raman spectroscopy of graphene

Abstract: Graphene is a material that has recently become very popular with both the representatives of the scientific world and the media. The unique properties of graphene make it a successor to silicon in a new generation of electronics. Poland has contributed to the study of this material, among others by developing an innovative technique of graphene growth on SiC layers by chemical vapor deposition. Raman spectroscopy is a fast and non-destructive technique to analyze and characterize graphene. In August 2012 a new Raman spectrometer dedicated to the study of graphene was bought. In this article the basics of Raman spectroscopy and the graphene production technique are presented. However, the main goal is to show the capabilities and basic techniques of Raman spectroscopy in relation to graphene characterization and analysis.

Key words: graphene, Raman spectroscopy

1. Metody hodowania grafenu

Grafen to dwuwymiarowa struktura węglowa, w której atomy tworzą sieć heksagonalną przypominającą kształtem plaster miodu [1]. Dzięki liniowej zależności dyspersyjnej pasm elektronowych w okolicy punktu K, K' strefy Brillouin'a nośniki ładunku w grafenie mają bardzo wysoką ruchliwość, czego konsekwencją jest niska oporność właściwa tego materiału. Dzięki tym parametrom grafen jest uważany za następcę krzemu w elektronice. Niestety zastosowanie grafenu do konstrukcji tranzystorów polowych (czyli w konsekwencji układów cyfrowych) jest bardzo trudne ze względu na zerową przerwę energetyczną w punktach K, K' [2]. Aktualnie na świecie podejmowane są wysiłki aby pokonać tę przeszkodę otwierając przerwę energetyczną w grafenie. Próbuje się tego dokonać poprzez modyfikacje grafenu przy użyciu metod fizycznych i chemicznych [3]. Jedną z takich metod jest tworzenie bardzo wąskich (szerokość do 20 nm) struktur z grafenu [4]. W tak uzyskanych nanowstążkach węglowych pojawia się przerwa energetyczna. Dzięki tej metodzie udało się wyprodukować tranzystory o bardzo dobrych parametrach i częstotliwości pracy do 300 GHz [4].

Dzięki silnym wiązaniom kowalencyjnym, grafen

jest materiałem wytrzymałym i elastycznym- trudno go rozciągnąć, a łatwo zgąć. Z tego względu jest on bardzo dobrym kandydatem do zastosowania w różnych kompozytach używanych na przykład w przemyśle lotniczym.

Kolejną zaletą grafenu jest duża przezroczystość- jedna warstwa grafenu pochłania ~ 2,3% padającego na nią promieniowania [5]. W połączeniu z wysokim przewodnictwem elektrycznym oraz wytrzymałością mechaniczną stwarza to możliwości do zastosowania grafenu w produkcji ekranów dotykowych. Do tego typu zastosowań używa się technologii hodowania grafenu na miedzi z fazy gazowej i przekładania na przezroczyste i elastyczne podłoża. Warstwy węglowe otrzymywane tą metodą są jednak niejednorodne i trudno byłoby je zastosować do produkcji tranzystorów, niemniej znakomicie nadają się do wytwarzania ekranów dotykowych [6].

W Polsce dominującym ośrodkiem produkcji grafenu oraz chemicznie modyfikowanego grafitu jest Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME). Pierwszą zastosowaną metodą hodowania grafenu był wzrost warstw węglowych przez wygrzewanie węgla krzemu (SiC) w temperaturach ~ 1600°C. W wyniku sublimacji krzemu na powierzchni SiC powstaje warstwa węglowa. Kolejna metoda, będąca ważnym osiągnięciem ITME, po-

lega na osadzeniu węgla z fazy gazowej (*Chemical Vapor Deposition* CVD) na powierzchni SiC z propanu. Proces ten odbywa się w wysokiej temperaturze ($\sim 1600^\circ\text{C}$). Kluczowe jest tu więc zatrzymanie procesu sublimacji krzemu poprzez zastosowanie odpowiedniego przepływu argonu w reaktorze [7]. Proces osadzania warstw węglowych z fazy gazowej można prowadzić również na metalach. W ITME hodowany jest w ten sposób grafen na miedzi. Odbywa się to w temperaturach bliskich 1000°C przez osadzanie węgla z propanu. Tak powstała warstwa grafenu jest następnie przenoszona na niemetaliczne podłoże, na przykład krzem lub tworzywa sztuczne.

Oprócz grafenu w ITME wytwarzany jest zredukowany tlenek grafenu. Wstępnym etapem w tej metodzie jest interkalacja grafitu przy użyciu kwasów [8 - 9]. Kolejnym krokiem jest podgrzewanie próbki, co powoduje gwałtowne parowanie kwasów i rozluźnienie warstw węglowych w graficie. Następnie materiał jest utleniany w celu dalszego osłabienia wiązań między płatkami węglowymi. Tak otrzymany materiał jest poddawany działaniom ultradźwięków, które rozdzielają jego warstwy dając jako produkt tlenek grafenu. Końcowym etapem jest redukcja tlenowych grup funkcyjnych i powstanie zredukowanego tlenku grafenu (rGO).

Inna metoda, tzw. bezpośrednia polega na eksfoliacji grafitu w rozpuszczalnikach organicznych i roztworach z dodatkiem związków powierzchniowo czynnych [10]. Proces ten jest wspomagany ultradźwiękami. Tak otrzymane struktury nie mają w sobie grup tlenowych, jednak ich grubość odpowiada kilkunastu, a częściej nawet kilkudziesięciu warstwom węgla.

2. Spektroskopia ramanowska grafenu

2.1. Zarys teorii spektroskopii ramanowskiej

Efekt związany z nieelastycznym rozpraszaniem światła, zwany później efektem Ramana, został odkryty przez Sir Chandrasekhara Venkata Ramana w 1928 roku, za co został on w 1930 został uhonorowany nagrodą Nobla. Szczegółowy opis efektu Ramana i spektroskopii ramanowskiej można znaleźć w pracach [11].

Dla zilustrowania efektu Ramana rozważano oddziaływanie światła z materią korzystając z klasycznej teorii ruchu falowego. Amplitudę pola elektrycznego, indukowanego przez padającą falę światła o częstotliwości ν_0 , można zapisać jako [11]:

$$E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (1)$$

Pole to wytwarza w ośrodku polarnym moment dipolowy:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (2)$$

gdzie α jest współczynnikiem zwanym polaryzowalnością.

Każde ciało znajdujące się w temperaturze wyższej od zera bezwzględnego ma określone drgania własne (fonony). Dla jednego modu zależność od czasu drgań o częstotliwości ν_m można zapisać jako:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t), \quad (3)$$

gdzie q_0 to amplituda drgań.

Dla małych amplitud drgań (q_0) współczynnik polaryzowalności można wyrazić jako:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q + \dots, \quad (4)$$

gdzie α_0 oznacza człon zerowego rzędu w rozwinięciu Taylora.

Podstawiając równanie drgań własnych (q) z równania 3 do równania 4, po czym polaryzowalność (α) z równania 4 do równania 2:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_m t). \quad (5)$$

Korzystając z tożsamości trygonometrycznej $\cos(a)\cos(b) = 1/2[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ ostatecznie otrzymano:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}].$$

Pierwszy człon powyższego równania reprezentuje drgania oscylujące zgodnie z częstotliwością światła pobudzającego (pasmo Rayleigha), drugi człon reprezentuje tak zwane pasmo anty-Stokes'a (energia fotonu wiązki laserowej powiększona o energię fononu), a trzeci człon pasmo, tak zwane pasmo Stokes'a (energia fotonu wiązki laserowej pomniejszona o energię fononu). W praktyce modów tych jest znacznie więcej, więc otrzymuje się tzw. widmo ramanowskie.

Najczęściej spotykaną geometrią układu pomiarowego, w której mierzy się efekt Ramana, jest model „wstecznego odbicia”. W tej konfiguracji światło rozproszone jest zbierane przez obiektyw pod kątem 180° względem światła padającego. W wiązce rozproszonej znaczna większość światła stanowi pasmo Rayleigh'a (o tej samej częstotliwości co światła pobudzającego), natomiast widmo Stokes'a, które niesie ze sobą informacje o próbce, jest bardzo słabe. Dlatego przy badaniach ramanowskich bardzo ważna jest eliminacja światła rozproszonego elastycznie (Rayleighowsko) przez zastosowanie odpowiednich filtrów optycznych lub spektrometrów wielosiatkowych.

Światło rozproszone na próbce po odfiltrowaniu jest kierowane do spektrometru, najczęściej wyposażonego w detektor CCD (*Charge Coupled Device*). Spektrometr

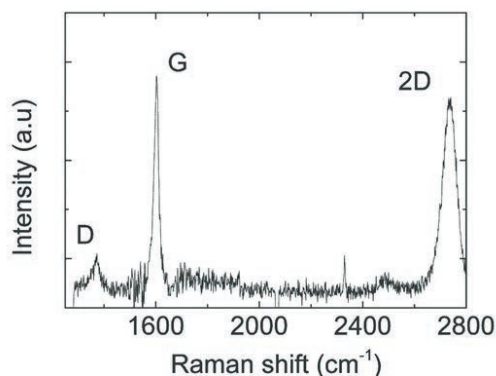
rejestruje więc widmo światła rozproszonego na próbce. W spektroskopii ramanowskiej widma przedstawia się w funkcji *Raman shift* czyli „przesunięcia Ramana” określonego jako różnica częstotliwości światła rozproszonego a światła pobudzającego próbkę, często wyrażaną również jako różnica liczb falowych:

$$\sum \nu_m = \sum \nu_o - \nu_R = \sum \frac{c}{\lambda_o} - \frac{c}{\lambda_R}$$

$$\text{Rammanshift (cm}^{-1}\text{)} = \sum \frac{1}{\lambda_o} - \frac{1}{\lambda_R}$$

2.2. Widma struktur węglowych

W przypadku struktur węglowych spektroskopia ramanowska pozwala na określenie liczby warstw, stopnia naprężeń wewnętrznych, koncentracji nośników, a także rodzaju ułożenia warstw węglowych na sobie.



Rys. 1. Widmo ramanowskie grafenu.

Fig. 1. Raman spectrum of graphene.

W typowym widmie ramanowskim grafenu wychodowanego na SiC(001) (Rys. 1) można zaobserwować trzy podstawowe pasma: D, G i 2D których przesunięcie ramanowskie dla długości fali lasera 532 nm wynosi odpowiednio 1350 cm⁻¹, 1580 cm⁻¹ i 2680 cm⁻¹ [11 - 12]. Analizując parametry tych pasm, takie jak intensywność, szerokość połowkowa (SP) oraz średnią wartość przesunięcia ramanowskiego, można wiele powiedzieć o wyhodowanej warstwie węglowej [12]. Szczegółowy opis powstawania poszczególnych pasm został zaprezentowany w pracy [12].

Pasmo G powstaje w wyniku rozproszenia fotonu na fononie optycznym *iTO-In plane Transverse Optical* (drgania zachodzące w płaszczyźnie grafenu, poprzeczne) o znikomym wektorze falowym i energii ~ 1600 cm⁻¹.

Pasma D i D' powstają w wyniku rozproszenia fotonu odpowiednio na fononach optycznych *iTO* z okolicy punktu K strefy Brillouin'a oraz *iLO-In plane Longitudinal Optical* (drgania w płaszczyźnie grafenu, podłużne) z okolicy punktu Γ strefy Brillouin'a. Aby zatem spełnić zasadę zachowania pędu konieczny jest udział w procesie defektów, które przejmują ten nadmiarowy pęd.

Zatem elektron, po rozproszeniu na fononach *iTO*

i *iLO* zderza się elastycznie z defektem, czego skutkiem jest redukcja nadmiarowego pędu.

Zatem analiza intensywności pasm D i D' pozwala określić poziom zdefektowania warstwy węglowej.

Pasmo 2D powstaje podobnie jak D- przez rozpraszanie fotonu na fononach *iTO* z punktu K strefy Brillouin'a. Jednak w tym wypadku nadmiarowy pęd elektronu jest redukowany przez rozproszenie na fononie *iTO* o przeciwnym wektorze falowym.

2.3. Spektrometr ramanowski Horiba

W klasycznym komercyjnym spektrometrze ramanowskim stosowany jest układ wstecznego rozpraszania opisany w poprzednich rozdziałach. Dodatkowo stosowany jest konfokalny układ optyczny, co umożliwia zmniejszenie plamki na próbce do połowy długości fali światła lasera pobudzającego próbkę.

Ponadto profesjonalne systemy pomiarowe posiadają zwykle opcję *focus track* - jest to tryb pomiaru, w którym układ sam znajduje optymalną odległość między próbką a obiektywem. Dzięki tej opcji można mapować próbki o powierzchni chropowatej.

2.4. Spektrometr firmy Renishaw

Wypożyczenie spektrometru Renishaw inVia Raman Microscope:

Lasery: HeCd 325 nm, HeNe 633 nm, Nd: YAG 532 nm, Nd: YAG 1064 nm;

Obiektywy: X10; X20; x50; x100 VIS; X20; x50 VIS LWD; X40 NIR; X50 UV

gdzie oznaczenie LWD oznacza obiektyw o długiej ogniskowej - rzędu 5mm.

Siatki dyfrakcyjne: 600 gr/mm NIR; 1800 gr/mm VIS; 3600 gr/mm UV.

Specyfiką spektrometru Renishaw jest moduł pomiarowy *streamline*. Jest to unikalna technologia umożliwiająca pomiary dużych powierzchni w krótkim czasie. Polega ona na odpowiedniej deformacji wiązki pomiarowej oraz wykorzystaniu całej powierzchni kamery CCD rejestrującej sygnał. Wadą tego typu pomiarów jest fakt że konieczna jest płaska powierzchnia, aby plamka lasera nie uległa rozogniskowaniu.

Ponadto zakupiony model spektrometru Renishaw wyposażony jest w bardzo czułą kamerę Andor Newton CCD, która umożliwia ona pomiar grafenu już przy dwóch sekundach, co znacząco skraca czas badań.

3. Metodyka badań grafenu

Celem badań ramanowskich jest ustalenie liczby warstw węglowych, poziomu naprężeń i koncentracji nośników a także rozrzut wszystkich wymienionych parametrów. Aby tego dokonać należy szczegółowo przeanalizować parametry pasm węglowych D, G i 2D takie jak pole pod krzywą, szerokość połówkowa i przesunięcie ramanowskie tych pasm.

Równie istotne jest ustalenie przestrzeni pomiaru. Badania w jednym punkcie należą do rzadkości i stosuje się je wyłącznie w celu detekcji węgla w konkretnym punkcie na próbce. Znacznie częściej stosuje się zaawansowane metody badań grafenu, mapy w makroskali, mapy w mikroskali, mapy liniowe oraz analizę statystyczną - głównie sporządzanie histogramów.

3.1. Analiza widm ramanowskich grafenu

Podstawowym zagadnieniem w analizie widm ramanowskich jest określenie liczby warstw węglowych wyhodowanych na różnych podłożach. Jedną z metod pozwalających odpowiedzieć na to pytanie jest badanie szerokości połówkowej pasma 2D oraz stosunku intensywności pasm G i 2D [15]. Dla grafenu otrzymywanego metodą mechanicznego odklejania szerokość połówkowa (SP) pasma 2D wynosi $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$, natomiast stosunek intensywności pasma 2D do G wynosi 4 : 1. W przypadku większej liczby warstw pasmo 2D ulega poszerzeniu, natomiast stosunek intensywności pasma 2D do G jest mniejszy od 1 [15]. Zatem badając SP 2D oraz stosunek intensywności pasma 2D do G można jednoznacznie określić czy badana warstwa węglowa jest pojedyncza.

W przypadku grafenu hodowanego na SiC sytuacja jest bardziej skomplikowana. Dla widma grafenu wyhodowanego na SiC po stronie krzemowej [13 - 14] widać duże podobieństwo dla grafenu uzyskiwanego metodą mechanicznego odklejania [13], jednak są też obecne różnice. Intensywność pasma 2D w tym przypadku jest zbliżona do intensywności pasma G i SP pasma 2D jest większa niż dla grafenu otrzymywanego metodą mechanicznego odrywania. W przypadku grafenu wyhodowanego po stronie węglowej 4H-SiC(000-1) lub 6H-SiC(000-1) widmo dwóch, a nawet dziesięciu warstw węglowych może być bardzo zbliżone do widma pojedynczej warstwy węglowej [16]. Z tego względu określenie liczby warstw węglowych hodowanych na SiC jest bardzo trudne, a czasem niemożliwe.

W pomiarach ramanowskich grafenu hodowanego na miedzi parametry pasm są zbliżone do grafenu uzyskiwanego metodą mechanicznego odrywania [13]. Szerokość połówkowa pasma 2D zmienia się między 27 cm^{-1} a 40 cm^{-1} , a stosunek intensywności pasma 2D do G zmienia się między 4 a 1 [15]. Zatem podobnie jak dla grafenu hodowanego na SiC należy zachować ostrożność

w określaniu wyhodowanej liczby warstw węglowych techniką spektroskopii ramanowskiej.

Badając przesunięcie ramanowskie pasma 2D można ocenić stopień naprężeń w grafenie [18]. Pasma 2D ulega przesunięciu w stronę wyższych liczb falowych w miarę rosnących naprężeń ściskających i przesuwają się w stronę niższych liczb falowych w miarę rosnących naprężeń rozciągających.

Przesunięcie ramanowskie pasma G, podobnie jak 2D, zwiększa się w miarę rosnących naprężeń ściskających. Jednocześnie, jeśli naprężenia mają charakter osiowy pasmo ulega również rozszczepieniu. Dzieje się tak, ponieważ jest ono efektem złożenia z dwóch wzajemnie prostopadłych drgań normalnych G^+ i G^- [19]. Wskutek rosnących naprężeń osiowych przesunięcie ramanowskie jednego z pasm rośnie z naprężeniami bardziej niż drugie.

Oprócz naprężeń na przesunięcie ramanowskie pasma G wpływa również poziom koncentracji nośników w grafenie [19]. Dla małych koncentracji nośników, pasmo G jest szerokie ($12 - 15 \text{ cm}^{-1}$), a jego przesunięcie ramanowskie przyjmuje najniższe wartości ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$). Ze zwiększającą się koncentracją (zarówno elektronów jak i dziur) szerokość pasma G ulega zmniejszeniu do $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$, natomiast jego przesunięcie ramanowskie rośnie.

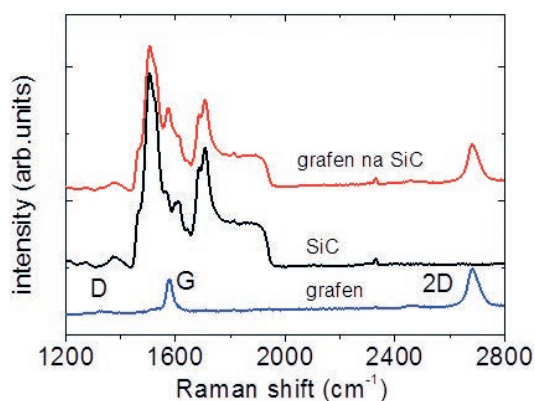
Jak już wspomniano pasmo D powstaje przy udziale defektów. Zatem jest ono najsilniejsze tam, gdzie jest defektów najwięcej. Jednak intensywność pasma D zależy również od innych czynników - morfologii powierzchni i liczby warstw węglowych. Najczęściej do określenia stopnia zdefektowania grafenu używa się stosunku intensywności pasma D do G [20].

3.2. Grafen hodowany na SiC

Podstawowym problemem przy analizie widm ramanowskich dla grafenu hodowanego na SiC jest obecność tła pochodzącego od podłoża SiC (Rys. 2 - czerwona krzywa). Tło jest w tym samym obszarze spektralnym, co pasma G i D. Stąd bez usunięcia tła nie jest możliwa ich poprawna analiza.

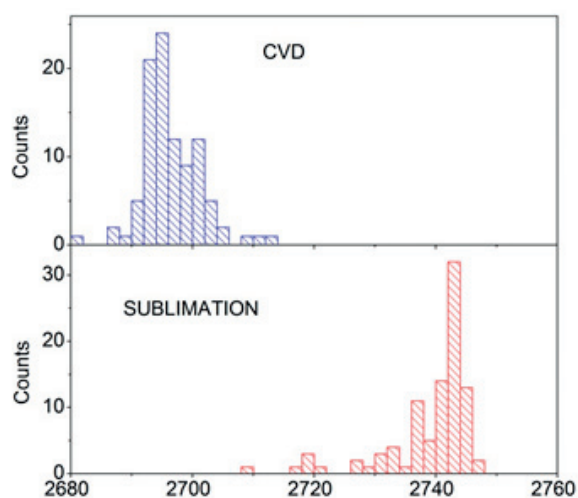
Procedura odejmowania tła jest więc kluczowa. Jeśli poprawnie od widma grafenu na SiC (czerwona krzywa) odejmie się tło (czarna krzywa) uzyska się widmo samego grafenu (niebieska krzywa). Poprawne odjęcie tła oznacza dobranie odpowiednich proporcji odejmowanego tła dla każdego widma grafenu na SiC tak, aby widmo SiC było całkowicie niewidoczne.

Jedną z zaawansowanych metod badania grafenu na SiC jest sporządzanie histogramów. Aby zbadać rozkład danego parametru na całej próbce stosuje się mapę z krokiem rzędu $100 \mu\text{m}$. Obliczając przesunięcie ramanowskie pasma 2D dla każdego z badanych punktów można sporządzić histogram dla całej powierzchni danej próbki. Przykładowy histogram przedstawiony na Rys. 3 został sporządzony na podstawie mapy wykonanej przy użyciu lasera Nd:YAG 532 nm, obiektywu o powiększeniu 100,



Rys. 2. Rysunek obrazujący odejmowanie tła.

Fig. 2. Graph presenting the subtraction of the substrate in the Raman spectrum of graphene on SiC.



Rys. 3. Histogram pozycji pasma 2D dla próbki sublimowanej i CVD.

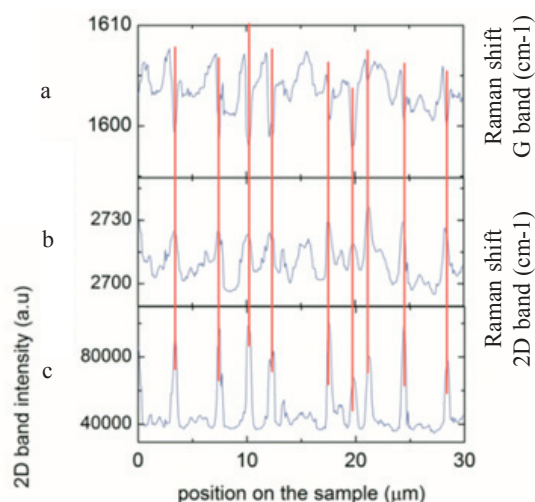
Fig. 3. Histogram of the 2D band position for CVD and sublimated samples.

całkowita moc lasera na próbce nie przekraczała 1 mW.

Dla próbki hodowanej techniką osadzania (CVD) pasmo 2D ma wyraźnie niższe przesunięcie ramanowskie niż dla próbki hodowanej techniką sublimacji, co wskazuje na obecność wyższych naprężeń w próbce sublimowanej względem próbki CVD.

Inną techniką jest pomiar w mikro-skali. W tym wypadku odstęp pomiędzy badanymi punktami jest mniejszy niż wielkość plamki. Dla grafenu na SiC po stronie krzemowej na powierzchni są obecne tak zwane tarasy i krawędzie stopni. Tarasy mają długość 2 - 8 μm , natomiast krawędzie poniżej 1 μm . Zatem aby móc zbadać dynamikę zmian parametrów grafenu w tej sytuacji należy użyć plamki o rozmiarach mniejszych niż mikron.

Na Rys. 4 przedstawiono mikro mapę, sporządzoną przy użyciu lasera 532 nm, obiektywu o aperturze 0,9 z krokiem 0,1 μm . Dzięki konfokalnemu układowi, w który wyposażony był spektrometr ramanowski efektywna wielkość plamki użytej na próbce wynosiła około 300 nm. Pozwoliło to wykazać ogromną dynamikę zmian

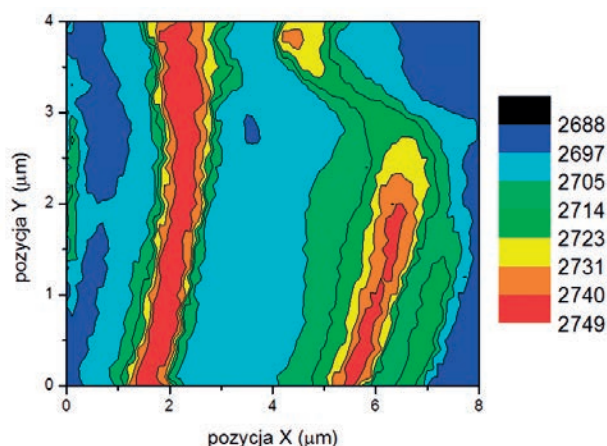


Rys. 4. Wykres zmian przesunięcia ramanowskiego (a) pasm G i (b) 2D oraz (c) intensywności pasma 2D [21].

Fig. 4. a) Linear map of the (a) G band, (b) 2D band Raman shift and (c) 2D band intensity [21].

przesunięcia ramanowskiego pasma 2D i G oraz intensywności pasma 2D w funkcji położenia na próbce (Rys. 4). Liniami czerwonymi oznaczono miejsca, w których pomiar był wykonywany na krawędziach, pozostały obszar odpowiada tarasom. Intensywność pasma 2D (dolny rysunek) jest największa na krawędziach, na tarasach natomiast jest mniejsza. Oznacza to, że na krawędziach jest grubsza warstwa węglowa niż na tarasach. Przesunięcie ramanowskie pasma 2D (rysunek środkowy) jest również skorelowane z morfologią próbki- na tarasach przesunięcie ramanowskie 2D jest mniejsze, a na krawędziach i w ich pobliżu przesunięcie ramanowskie 2D jest większe. Oznacza to, że naprężenia w grafenie są największe na krawędziach, natomiast na tarasach grafen jest bardziej jednorodny i zrelaksowany. Przesunięcie ramanowskie pasma G (rysunek górny) na tarasach zmienia się podobnie jak przesunięcie ramanowskie pasma 2D, co można tłumaczyć wpływem naprężeń. Natomiast na krawędziach przesunięcie ramanowskie pasma G gwałtownie maleje. Efekt ten można tłumaczyć zmniejszeniem koncentracji nośników w tych obszarach [21].

Analiza mikro-map pokazuje lokalne zachowanie parametrów grafenu, które bardzo często jest związane z morfologią próbki. Przykładowa mapa przesunięcia ramanowskiego pasma 2D wykonana przy użyciu obiektywu $\times 100$, o aperturze numerycznej 0,9 i lasera 532 nm została pokazana na Rys. 5. Obszary czerwone odpowiadają miejscom, gdzie przesunięcie ramanowskie pasma 2D jest najwyższe, natomiast niebieskie gdzie przesunięcie ramanowskie pasma 2D jest najniższe. Obszary o wyższym przesunięciu ramanowskim pasma 2D znajdują się w miejscu krawędzi atomowych podłoża SiC, natomiast obszary o niższym przesunięciu ramanowskim to miejsca tarasów. Widać zatem, że na tarasach przesunięcie ramanowskie pasma 2D jest istotnie niższe niż na krawędziach, co oznacza, że są tam znacznie mniejsze naprężenia.



Rys. 5. Mapa przesunięcia ramanowskiego 2D na obszarze 8 x 4 μm .
Fig. 5. Map of the 2D band Raman shift over an 8 x 4 μm area.

3.3. CVD na metalach

W widmie ramanowskim grafenu hodowanego na miedzi widoczne są pasma węglowe 2D i G oraz silne tło, prawdopodobnie pochodzące od luminescencji podłoża. Luminescencja pochodząca od miedzi [22] powoduje trudności w analizie parametrów pasm 2D i G oraz uniemożliwia analizę pasma D.

Jednak analiza parametrów pasm 2D i G jest możliwa, dzięki czemu można scharakteryzować próbkę pod kątem jednorodności i naprężeń. Niestety analiza liczby wyhodowanych warstw węglowych jest trudna - parametry widm ramanowskich są odległe od prezentowanych w literaturze [17] i nie jest jasne, w jaki sposób interpretować te różnice.

Przy mapowaniu grafenu na metalach zawsze należy używać funkcji *focustrack*, ze względu na wysoką chropowatość powierzchni metali.

3.4. Grafen przenoszony z metali

Dla grafenu przeniesionego z metali na podłoża niemetaliczne najistotniejsza jest analiza ciągłości warstwy węglowej, liczby warstw oraz ich jakości. Obecność grafenu można stwierdzić analizując widma ramanowskie kilku punktów pomiarowych, natomiast ciągłość warstwy można zbadać wykonując pomiary w mikro-skali punkt przy punkcie. Rozmiar plamki szacowany jest na 300 nm, zatem pomiary należy robić z nieco mniejszym krokiem - ~ 250 nm na przestrzeni $\sim 3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. W ten sposób można zmierzyć dość duży obszar próbki, a jednocześnie nie jest możliwe ominięcie potencjalnych nieciągłości w grafenie.

Dla próbek grafenu przeniesionego na podłoża niemetaliczne można użyć trybu pomiarowego *streamline*, dzięki czemu można otrzymać duże mapy w znacznie krótszym czasie, niż dla pomiarów punktowych.

3.5. Grafen otrzymywany metodami chemicznymi

Dla grafenu otrzymywanego przez redukcję grup tlenowych najważniejsze jest określenie stopnia redukcji tych grup. Można to badać przez analizę pasm D i G – ich wzajemna intensywność jest odzwierciedleniem stopnia redukcji [20].

Drugim zagadnieniem jest badanie wielkości płatów grafenu - tę informację można otrzymać badając wzajemną intensywność pasm D i G.

4. Podsumowanie

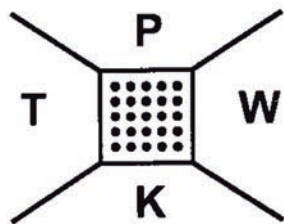
Dzięki spektroskopii ramanowskiej można bezinwazyjnie scharakteryzować próbki grafenowe hodowane w różny sposób. Jednak w zależności od używanego podłoża należy wybrać odpowiednią technikę pomiarową i sposób analizowania pasm ramanowskich.

Spektrometr Renishaw InVia Raman Microscope umożliwi szybkie badanie struktur węglowych przy użyciu bardzo czułej kamery Andor Newton oraz wykorzystaniu trybu pomiarowego *streamline*.

Literatura:

- [1] Geim A. K., Novoselov K. S.: *Nat. Mater.*, 2007, 183
- [2] Wallace P. R.: *Phys. Rev.* 1947, 71, 622
- [3] Lee D. S., Riedl C., Krauss B., von Klitzing K., Starke U., and Smet J. H.: *Nano Letters*, 2008, 8, 4320
- [4] Lei Liao, Yung-Chen Lin, Mingqiang Bao, Rui Cheng, Jingwei Bai, Yuan Liu, Yongquan Qu, Kang L. Wang, Yu Huang, Xiangfeng Duan, *Nature*, 2010, 467, 305
- [5] Kuzmenko A. B., van Heumen E., Carbone F., van der Marel D.: *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 117401
- [6] Bai J., Zhong X., Jiang S., Huang Y. and Duan X.: *Nature Nanotechnology*, 2010, 5, 190
- [7] Strupinski W., Grodecki K., Wyszomolek A., Stepniewski R., Szkopek T., Gaskell P. E., Grüneis A., Haberer D., Bozek R., Krupka J., and Baranowski J. M.: *Nano Lett.*, 2011, 11 (4)
- [8] Poh H. L., Senek F., Ambrosi A., Zhao G., Sofer Z., Pumera M.: *Nanoscale*, 2012, 4, 3515
- [9] Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L. B., Lu W., Tour J. M.: *Nano*, 2010, 4, 4806
- [10] Liu C., Hu G., Gao H.: *J. Supercrit. Fluids*, 2012, 63, 99
- [11] McCreery R. L.: *Raman spectroscopy for chemical analysis*, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, 2001
- [12] Malard L. M., Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dres-

- selhaus M. S.: *Phys. Rep.*, 2009, 473, 51
- [13] Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K.: *Phys. Rev. Lett.* 97, 187401
- [14] Ni Z. H., Chen W., Fan X. F., Kuo J. L., Yu T., Wee A. T. S., Shen Z. X.: *Phys. Rev.*, 2008, B 77, 115416
- [15] Faugeras C., Nerrière A., Potemski M., Mahmood A., Dujardin E., Berger C., de Heer W. A.: *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92, 011914
- [16] Hass J., Varchon F., Millán-Otoya J. E., Sprinkle M., Sharma N., de Heer W. A., Berger C., First P. N., Magaud L., Conrad E. H.: *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 125504
- [17] Gao L., Guest J. R., Guisinger N. P.: *Nano letters*, 2010, 10, 3512
- [18] Mohiuddin T. M. G., Lombardo A., Nair R. R., Bonetti A., Savini G., Jalil R., Bonini N., Basko D. M., Galiotis C., Marzari N., Novoselov K. S., Geim A. K., Ferrari A. C., *Phys. Rev. B*, 2009, 79, 205433
- [19] Yan J., Zhang Y. B., Kim P., Pinczuk A., *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98, 166802
- [20] Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R.: *Chem. Phys.* 2007, 9, 1276
- [21] Grodecki K., Bozek R., Strupinski W., Wyszomolek A., Stepniewski R., Baranowski J. M.: *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100, 261604
- [22] Mooradian A., *Phys Rev Lett*, 1969, 5, 185



BIULETYN POLSKIEGO TOWARZYSTWA WZROSTU KRYSZTAŁÓW (PTWK) POLISH SOCIETY FOR CRYSTAL GROWTH 2013

Zarząd Główny PTWK
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
Tel: +48 22 8349949; Fax: +48 22 8645496
NIP: 1181485963
REGON: 350023547
Internet: www.ptwk.org.pl

Prezes: prof. dr hab. Ewa Talik
Uniwersytet Śląski
e-mail: Ewa.Talik@us.edu.pl

Sekretarz: dr Katarzyna Racka
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
e-mail: Katarzyna.Racka@itme.edu.pl

Konto PTWK: Bank Millennium S.A.
23 11602202 0000 0000 1235 1497

Wystawa w Sejmie RP poświęcona prof. Czochralskiemu

W odpowiedzi na pismo skierowane przez Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów (PTWK) do Pani Marszałek Sejmu RP – Ewy Kopacz, dotyczące zorganizowania w Sejmie RP wystawy poświęconej życiu i dziełu prof. Jana Czochralskiego, na ręce Prezes PTWK – prof. dr hab. Ewy Talik oraz współzałożycielki PTWK – prof. dr hab. Anny Pajęczkowskiej, wpłynęło pismo z dn. 21 grudnia 2012 r., w którym Marszałek Sejmu RP wyraziła zgodę na zaprezentowanie w gmachu Sejmu w/w wystawy.

Wystawa poświęcona prof. Czochralskiemu odbyła się w holu głównym gmachu Sejmu, w dniach 6-8 lutego 2013 r. Była ona jednym z wydarzeń w ramach obchodów Roku Jana Czochralskiego, który ustanowiony został uchwałą Sejmu RP z dn. 7 grudnia 2012 r. Organizatorami wystawy byli: Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów (PTWK), Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME), Politechnika Warszawska (PW) oraz Urząd Miejski w Kcyni. Na wystawie zaprezentowano plansze przygotowane przez Urząd Miejski w Kcyni oraz przez ITME. Głównymi eksponatami wystawy były gabloty – z kryształami otrzymanymi „metodą Czochralskiego” w ITME oraz materiałami dotyczącymi prof. Czochralskiego, przygotowanymi przez PW. Uroczystość otwarcia wystawy poprowadziła prof. dr hab. Anna Pajęczkowska z ITME – jedna z najbardziej zaangażowanych osób w sprawę popularyzacji osoby i osiągnięć prof. Czochralskiego, jak również w sprawę ustanowienia roku 2013 Rokiem Jana Czochralskiego.

Jako pierwszy głos zabrał Podsekretarz Stanu w Ministerstwie Nauki i Szkolnictwa Wyższego – dr hab. Jacek Guliński, który podkreślił zasługi prof. Czochralskiego

mówiąc: „*To jeden z wielkich polskich uczonych, często stawiany obok Mikołaja Kopernika i Marii Skłodowskiej-Curie. Profesor umożliwił rozwój podstaw elektroniki, a jego metoda hodowli kryształów wykorzystywana jest dzisiaj na całym świecie.*” Następnie dr hab. Jacek Guliński





odczytał list od Minister Nauki i Szkolnictwa Wyższego – prof. dr hab. Barbary Kudryckiej (przekazany na ręce Prezes PTWK – prof. dr hab. Ewy Talik), która objęła honorowy patronat nad wystawą. W liście tym prof. dr hab. Barbara Kudrycka napisała m.in.: „Z uznaniem przyjąłam wiadomość, że Sejm Rzeczypospolitej Polskiej postanowił oddać hołd jednemu z najwybitniejszych uczonych, który tak bardzo przyczynił się do rozwoju współczesnej nauki i techniki. Odkryta przez tego znakomitego badacza metoda hodowli monokryształów leży u podstaw dzisiejszej rewolucji informatycznej. Bez niej nie byłoby układów scalonych, które sterują pracą otaczających nas urządzeń elektronicznych. To dzięki niezwyklej pasji, determinacji, pracowitości i innowacyjności myślenia Profesor Jan Czochralski wyprzedził swoją epokę i tym samym zapewnił swoim pracom trwałe miejsce w kanonie światowej literatury naukowej. Wierzę, że program obchodów Roku Jana Czochralskiego umożliwi Polakom bliższe poznanie osoby i dokonań tego wybitnego metalurga, krystalografa i chemika.”

Następnie prowadząca spotkanie prof. dr hab. Anna Pajęzkowska przekazała głos współorganizatorom wystawy, którzy dokonali oficjalnego jej otwarcia. Jako pierwszy przemawiał Jego Magnificencja Rektor PW –

w ITME „Laboratorium im. Profesora Czochralskiego”, które znajduje się w Zakładzie Technologii Monokryształów Tlenkowych. Przy ITME jest również afiliowane PTWK. W dalszej kolejności głos zabrał mgr Piotr Hemmerling, burmistrz Kcyni – miasta o 750 letniej tradycji, w którym profesor Czochralski się urodził i z którym związał swoje życie osobiste.



Oficjalne otwarcie wystawy. Na zdjęciu stoją kolejno od lewej: J.M. Rektor PW – prof. dr hab. inż. Jan Szmidt, Dyrektor ITME – dr Zygmunt Łuczyński, Podsekretarz Stanu w MNiSW – dr hab. Jacek Guliński, burmistrz Kcyni – mgr Piotr Hemmerling oraz prof. dr hab. Anna Pajęzkowska.

talów („ISSCG-15”) w Gdańsku oraz Międzynarodowej Konferencji Wzrostu Kryształów („ICCGE-17”) w Warszawie, które odbędą się one w sierpniu br.

Katarzyna Racka
Sekretarz Naukowy PTWK

prof. dr hab. inż. Jan Szmidt, z uczelni, w której prof. Czochralski pracował i rozwijał swoją karierę zawodową. Następnie głos zabrał dr Zygmunt Łuczyński – Dyrektor Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych, w którym, w trzech Zakładach: Technologii Krzemu, Technologii Związków Półprzewodników z grupy $A_{III}-B_V$ i Technologii Monokryształów Tlenkowych otrzymywane są monokryształy „metodą Czochralskiego”. W 1992 r. powstało

Po części oficjalnej otwarcia, prof. dr hab. Anna Pajęzkowska zaprosiła wszystkich obecnych do zwiedzenia wystawy. W inauguracji otwarcia wystawy uczestniczyli przedstawiciele uczelni wyższych, placówek i instytutów naukowych, takich jak: PW, ITME, Instytut Fizyki PAN i innych.

W tym miejscu należy podkreślić również fakt, że konsekwentne działania PTWK w popularyzacji osoby i osiągnięć prof. Czochralskiego zarówno w kraju, jak i za granicą doprowadziły do przyznania PTWK organizacji w 2013 r. dwóch doniosłych wydarzeń naukowych – Międzynarodowej Szkoły Wzrostu Kryształów

STRESZCZENIA WYBRANYCH ARTYKUŁÓW PRACOWNIKÓW ITME

Chirped pulse amplification of a femtosecond Er-doped fiber laser mode-locked by a graphene saturable absorber

G. Sobon¹, J. Sotor¹, I. Pasternak², W. Strupinski², K. Krzempek¹, P. Kaczmarek¹, K. M. Abramski¹

¹ Laser & Fiber Electronics Group, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

² Institute of Electronic Materials Technology, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, Poland

Laser Phys. Lett., 2013, 10, 035104

In this work we demonstrate for the first time, to our knowledge, a chirped pulse amplification (CPA) setup utilizing a graphene mode-locked femtosecond fiber laser as a seed source. The system consists of a mode-locked Er-fiber oscillator operating at 1560 nm wavelength, a grating-based pulse stretcher, two-stage amplifier and a grating compressor. The presented setup allows the amplification of the seed up to 1 W of average power (1000 times amplification) with linearly polarized 810 fs pulses and 20 nJ pulse energy at a 55 MHz repetition rate. The whole design is based on single-mode fibers, which allows one to maintain excellent beam quality, with M^2 less than 1.17.

A graphene-based mode-locked nano-engineered zirconia-yttria-aluminosilicate glass-based erbium-doped fiber laser

Paul M. C.¹, Sobon G.², Sotor J.², Abramski K. M.², Jagiello J.³, Kozinski R.³, Lipinska L.³, Pal M.¹

¹ Cent Glass & Ceram Res Inst, CSIR, Fiber Opt & Photon Div, Calcutta 700032, India

² Wrocław Univ Technol, Laser & Fiber Elect Grp, PL-50370 Wrocław, Poland

³ Institute of Electronic Materials Technology, PL-01919 Warsaw, Poland

LASER PHYSICS, 2013, 23, 3, 035110

We demonstrate a simple, compact and low cost graphene-based mode-locked nano-engineered erbium-doped zirconia-yttria-aluminosilicate (ZYA-EDF) glass-based fiber laser. The fiber preform in a quaternary glass host of silica-zirconia-yttria-aluminum was made through the modified chemical vapor deposition (MCVD) process followed by the solution doping tech-

nique. The core glass is made of 0.40 mol% of Al_2O_3 , 3.0 mol% of ZrO_2 and 0.25 mol% of Er_2O_3 , which give rise to a peak absorption of 30.0 dB m^{-1} at 978 nm and a fluorescence lifetime of 10.65 ms. Such a doping host provides the high concentration of erbium ions of 4500 ppm without any clustering. Such an active fiber was used as a gain medium for an ultra-fast femtosecond fiber laser, mode locked by a graphene oxide (GO) saturable absorber. This paper describes geometrical and optical characterization of the nano-engineered glass-based erbium-doped optical fiber (ZYA-EDF) as well as the performance of the mode-locked femtosecond laser based on the developed fiber. The all-anomalous cavity laser generated soliton pulses with 8.5 nm bandwidth, 50 MHz repetition frequency and nearly transform-limited 400 fs duration at 1561 nm center wavelength using a new class of EDF.

Role of graphene defects in corrosion of graphene-coated Cu(111) surface

I. Wlasny¹, P. Dabrowski^{1,2}, M. Rogala¹, P. J. Kowalczyk¹, I. Pasternak², W. Strupinski², J. M. Baranowski², Z. Klusek¹

¹ Department of Solid States Physics, Faculty of Physics and Applied Informatics, University of Lodz, Pomorska 149/153, Lodz, 90-236, Poland

² Institute of Electronic Materials Technology, Wolczynska 133, Warsaw, 01-919, Poland

Appl. Phys. Lett., 2013, 102, 111601

Protection of Cu(111) surface by chemical vapor deposition graphene coating is investigated. The X-ray photoemission spectroscopy results do not reveal any signs of corrosion on graphene-coated Cu(111), and suggest perfect protection of copper surface against interaction with atmospheric gases. However, the scanning tunneling spectroscopy results show that cracks in the graphene sheet open up windows for nanoscale corrosion. We have shown also that such local corrosions are not only limited to the discontinuities but may also progress underneath the graphene cover.