

Obsah

Úvod	2
1 Luminiscence	2
1.1 Princip luminiscence	2
1.2 Druhy luminiscence	3
1.3 Význam luminiscence	5
2 Zařízení použitelné ve fotoluminiscenční spektroskopii	5
2.1 Typy uspořádání fotoluminiscenční aparatury	5
2.2 Excitační zdroje	8
2.3 Monochromátor a spektrograf	8
2.4 Detektory	10
3 Gallium nitrid (GaN) a ultratenké vrstvy	13
3.1 Fyzikální vlastnosti	13
3.2 Metody výroby GaN vrstev	14
3.3 Fotoluminiscenční vlastnosti	16
3.4 Ovlivnění fotoluminiscenčních vlastností nejen GaN	17
4 Experimentální sestava a její popis	22
4.1 Aparatura před úpravou	22
4.2 Aparatura po úpravě	26
5 Zařízení pro dosažení nízkých teplot	28
5.1 Druhy chlazení	29
5.2 Návrh kryostatu	29
6 Vlastní měření	32
6.1 Ovlivnění měřeného fotoluminiscenčního spektra	32
6.2 Vliv teploty detektoru	32
6.3 Vliv šířky štěrbin	34
6.4 Vliv integrační doby	36
6.5 Měření s úzkopásmovým filtrem u laseru a bez něj	38
6.6 Měření s filtrem XUL0325 v optické soustavě	40
7 Závěr	41

Úvod

Na počátcích moderního studování luminiscenčních vlastností pevných látek (přibližně v poslední třetině 19. století), bylo zřejmé, že měřená luminiscence byla převážně příměsovou. Důvodem byla nedostatečná technická kapacita na výrobu extrémně čistých látek. Dnes víme, že i zanedbatelné množství příměsových prvků (1ppm i méně) se může projevit velmi silně. A to tak, že zcela zamezí vzniku vlastního luminiscenčního záření.

Studováním příměsových vlastností se zabývá i fotoluminiscenční spektroskopie. Jedná se o nedestructivní metodu, při které většinou nedochází k žádnému poškození vzorku (výjimkou může být excitace biologických vzorků UV laserem). Fotoluminiscenční spektroskopie je principiálně jednoduchá metoda. Výhodou je nízký důraz na kvalitu povrchu. Je možné zkoumat různé úlomky nebo i prášek. Hlavní využití se nachází při diagnostice struktur v polovodičovém výzkumu. Jedním z cílů tohoto výzkumu je tvorba elektroluminiscenčních zařízení jako jsou LED diody a lasery. Toho lze obvykle dosáhnout detailním studiem emisního charakteru zkoumaného materiálu, při kterém se využívá fotoluminiscenční spektroskopie. Luminiscenci vykazuje velká většina organických i anorganických látek.

Luminiscenční metody se stále více používají i v biochemickém a biofyzikálním výzkumu, nebo také v klinické chemii, genetických analýzách, monitorování prostředí a dalších oborech. V technické praxi se luminiscence využívá zejména při studování kvality a čistoty polovodičových materiálů.

Tuto práci lze chápat jako stručné uvedení do luminiscenční spektroskopie. Teoretická část popisuje principy a zařízení použitelné ve fotoluminiscenčních experimentech a stručně pojednává o GaN (nitrid galia) a jeho fotoluminiscenčních vlastnostech. V experimentální části je pak popsána úprava aparatury, vliv nastavení spektrografu na výsledný tvar měřeného fotoluminiscenčního spektra.

1. Luminiscence

1.1 Princip luminiscence

Luminiscence je emise záření, obvykle u pevných látek. Probíhá však i u kapalin a plynů. Toto záření výrazně převažuje nad zářením rovnovážným (tepelným), popsaným pomocí Planckova vyzařovacího zákona[1]. Při luminiscenci je látce dodán prvotní impulz ve formě energie. Nazývá se budicí (excitační) energie a rozlišuje se podle způsobu, jakým je dodána. Vlastní proces, který vede k emisi luminiscenčního záření, je návrat excitovaných atomů na základní hladinu energie.

1.2 Druhy luminiscence

Jednotlivé typy luminiscence se především liší dle typu energie, která excituje atomy, a dle způsobu jejího dodání. Za základní typy luminiscence považujeme:

- Chemiluminiscence – doprovází určitý typ exotermních reakcí (např. Luminol a peroxid vodíku), kde se část uvolněného tepla vyzáří ve formě světla. Uplatňuje se zejména při analýze plynů, složených z organických či anorganických molekul (více informací na [2]).
 - o Elektrochemiluminiscence – je speciálním typem chemiluminiscence. Zachovává výhody chemiluminiscence a umožňuje kontrolovat délku a druh záření. Projevuje se přeměnou elektrochemické energie na zářivou energii na povrchu elektrody. Při elektrochemické reakci se tvoří excitované molekuly, které při přechodu na základní (nebo nižší) stav vyzáří foton, tvořící část luminiscenčního záření. Elektrochemiluminiscence se používá jako velmi citlivá a selektivní metoda chemické analýzy. V níž se kombinuje výhody chemiluminiscence a kontroly reakce pomocí změn potenciálu na elektrodách [3].
- Bioluminiscence – je přírodní varianta chemiluminiscence u živých organismů. Energie je tvořena chemickou reakcí a je vypuštěna ve formě světelné emise. Tento jev je pozorovatelný v přírodě poměrně často, zejména u světlušek, hmyzu, mořských a hlubokomořských živočichů.
- Krystaloluminiscence – luminiscenční efekt, který vzniká při krystalizaci některých anorganických sloučenin. Zřetelný je tento jev při krystalizaci $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ [4]. Emisní spektra materiálu v průběhu krystaloluminiscence se často shodují s těmi luminiscenčními.
- Elektroluminiscence – vzniká v materiálu při průchodu elektrického proudu nebo přítomností silného elektrického pole. Je to důsledek zářivé rekombinace elektronů a děr v materiálu (většinou v polovodiči). Excitované elektrony uvolňují energii ve formě luminiscenčního záření. Elektrony se dají vybudit i dopadem elektronů s vysokou kinetickou energií nebo dotováním p-n přechodu. Elektroluminiscence se využívá primárně v moderních LED obrazovkách, podsvícení LCD displejů nebo v tzv. nočních lampách [5].
 - o Katodoluminiscence – vzniká při dopadu vysokoenergetického elektronového svazku na stínítko. Pomocí této techniky se dají například zkoumat polovodiče typu GaN či GaAs. Katodoluminiscenční mikroskop se využívá v geologii nebo materiálových vědách. V materiálovém inženýrství se tento jev využívá u rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM), díky němuž se dají rozlišit i struktury s velikostí okolo jednotek nanometrů. V mineralogii se využívá katodoluminiscenční mikroskopie, která kombinuje optickou a elektronovou mikroskopii [6].
- Mechanoluminiscence – emise záření způsobená mechanickým dějem na povrchu vzorku. Mechnalominiscenci je dále možné dělit na jevy:
 - o Triboluminiscenci – vzniká při trhání, drcení nebo poškrábání materiálu. Zejména však při tření dvou povrchů. Triboluminiscence není zcela pochopena, ale současná teorie se opírá o to, že při rozlomení asymetrických materiálů (nebo třením) se přerozdělí náboj, který ionizuje okolní vzduch. Zřetelný je tento jev například při drcení cukru, kdy z něj vychází slabé modré záblesky. Méně častým jevem je také záření oblohy v blízkosti tektonických desek.

- o Fraktoluminiscenci – bývá považována za synonymum triboluminiscence. Vzniká však spíše lomem krystalické struktury. Při rozlomení se přerozdělí náboj a mezi úlomky krystalu vznikne elektrický potenciál. Velikost potřebného potenciálu k fraktoluminiscenci je závislá na dielektrických vlastnostech plynu v prostoru mezi úlomky.
- o Piezoluminiscenci – forma luminiscence vytvářející se při mechanickém tlaku v určitých pevných látkách. Tento jev je charakterizován rekombinačními procesy zahrnující elektrony, díry a nečistá iontová centra.
- o Sonoluminiscenci – emise světla, která vzniká při implozi bublinek v kapalině excitované zvukovými, tedy mechanickými, vlnami [7].
- Fotoluminiscence – je kvantově-mechanický děj, při kterém je látka po dopadu fotonu vybuzena do vyššího energetického stavu. Návrat na základní stav je doprovázen vyzářením fotonu. Příkladem nejjednodušší formy fotoluminiscence je jev, nazývaný *rezonanční záření*. Při něm je absorbován foton s určitou vlnovou délkou a ihned je vyzářen foton, jemu ekvivalentní. Při tomto jevu nedochází k žádným vnitřním změnám energie a je extrémně rychlý, v řádu desítek nanosekund. Jinou formou je *fosforescence*, kdy energie absorbovaného fotonu je „uvězněna“ a dochází k pomalému vyhasínání. Nastat ovšem může i jev zvaný *fluorescence*. Tento děj je také poměrně rychlý avšak vyznačuje se tím, že vyzářený foton není ekvivalentní přijatému. A to proto, že energie dopadajícího fotonu je z části rozptýlena a vyzářený foton, vykazuje takzvaný „rudý posuv“. Fotoluminiscence je důležitý jev pro měření čistoty a kvality krystalických polovodičů typu GaAs, InP, ... Velmi běžným příkladem využití fotoluminiscenčních materiálů je výroba výstražných značení (nouzový východ).
 - o Fluorescence – jev při kterém má emitovaný foton obvykle delší vlnovou délku, tedy nižší energii. Nemusí to však platit vždy, je možné, aby elektron absorboval dva fotony a vyzářil foton s kratší vlnovou délkou než je dopadající záření. Fluorescence se využívá v mineralogii, chemických a biologických senzorech nebo barvivech. Nejčastěji se však využívá u fluorescenčních lamp (zářivek). Uvnitř každé lampy je rtuťová výbojka, vydávající ultrafialové světlo, které je přeměňováno na viditelné pomocí fosforové vrstvy.
 - o Fosforescence – hlavní rozdíl mezi fluorescencí a fosforescencí je v době dohasínání. U fosforescence dochází k pomalému návratu z excitovaných stavů. Kvantově mechanické vysvětlení je takové že, elektrony s energií absorbovaného fotonu prochází vnitřními přechody do takových energetických hladin, z nichž se nemohou přímo vrátit do základního stavu. Výsledkem je uvěznění energie zakázanými přechody. Tato energie se pak uvolňuje v řádech minut nebo hodin.
 - o Zpožděná fluorescence je zářivý přechod ze stejné energetické hladiny jako při fluorescenci, ale s delší dobou dohasínání. Doba dohasínání zpožděné fluorescence je přibližně rovna době dohasínání fosforescence měřené za stejných podmínek. Emisní spektrum zpožděné fluorescence je totožné s emisním spektrem okamžité fluorescence.
- Radioluminiscence – vzniká při dopadu ionizačního záření, například beta záření.
- Termoluminiscence – Tento jev je snadno zaměnitelný se zářením černého tělesa, nicméně je mezi nimi rozdíl. Vysokoenergetické záření vytváří v krystalických materiálech vybuzené energetické stavy. Tyto stavy mohou být díky poruchám a vadám mřížek „uzamknuty“. Nejsou však energeticky stabilní, takže při ohřevu materiálu, se díky vibracím mohou rozkládat do nižších stavů. Použití nalezne v termoluminiscenčním dozimetru nebo v datování keramiky.

1.3 Význam luminiscence

Luminiscenční vlastnosti některých materiálů jsou široce uplatňovány například v osvětlovací technice (zářivky, výbojky), elektronických součástech (detektory záření, zesilovače záření, obrazovky), nebo při konstrukci laserů. Luminiscence je také jednou z hlavních výzkumných metod v mineralogii. Luminiscence buzená například UV zářením je důležitým identifikačním znakem některých materiálů. Používá se také analytická metoda katodoluminescence.

Některé veličiny, které jsou důležité pro studium luminiscenčního záření:

Spektrální složení udává hustotu intenzity luminiscenčního záření na jednotlivých vlnových délkách.

Doba dohasínání je vnitřní doba života excitovaného stavu, z něhož dochází k emisi. Úzce souvisí s pochody vedoucími k nezářivé deaktivaci tohoto stavu.

Kvantový výtěžek je dán poměrem počtu vyzářených fotonů ku počtu absorbovaných. Maximální kvantový výtěžek ve fluorescenci je tedy 1. Každý dopadající foton vyvolá emisi stejného fotonu z materiálu. Látky s kvantovým výtěžkem 1 se v přírodě téměř nevyskytují. Jako látky se silnou luminiscencí se považují takové, které mají kvantový výtěžek okolo 0,1.

Jiné vyjádření definuje kvantový výtěžek jako poměr pravděpodobnosti zářivé rekombinace, ku pravděpodobnosti celkové rekombinace. Při zářivé rekombinaci se energie excitovaného atomu vyzáří ve formě luminiscenčního fotonu. Při nezářivé rekombinaci je tato energie předána krystalové mřížce ve formě tepla (kmitů). Pravděpodobnost celkové rekombinace je součet pravděpodobností zářivé a nezářivé rekombinace.

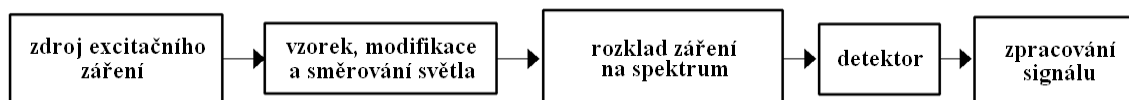
Intenzita fluorescence je úměrná intenzitě absorpce násobené kvantovým výtěžkem fluorescence.

Existují i další fyzikální vlastnosti luminiscenčního záření jako polarizace nebo koherenční vlastnosti, podrobnější popis je k nalezení v [8].

2. Zařízení použitelné ve fotoluminiscenční spektroskopii

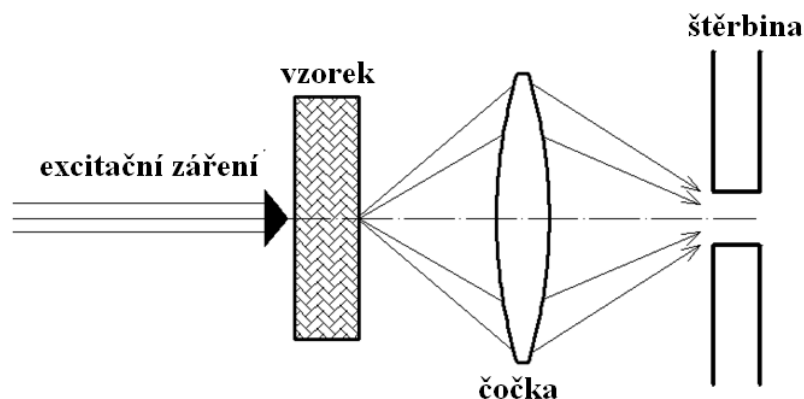
2.1 Typy uspořádání fotoluminiscenční aparatury

Pro měření fotoluminiscenčních vlastností materiálů se obecně používá uspořádání zobrazené na obr.1. Konkrétní uspořádání se liší pouze v jejich jednotlivých použitých zařízeních a detailním geometrickém uspořádání.



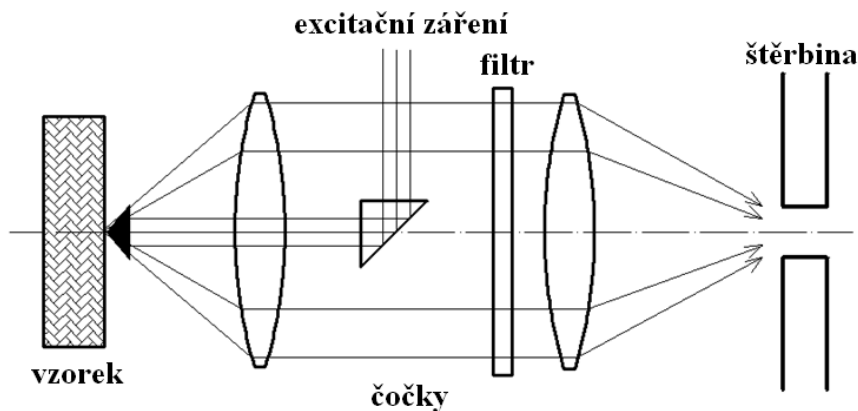
Obr. 1: Blokové schéma fotoluminiscenčního experimentu

Fotoluminiscenční záření vychází ze vzorku do všech směrů, nemusí však jít o dokonale izotropní zářič. Ke sběru tohoto záření se používají různá uspořádání měřící aparatury. Hlavní rozdíl těchto uspořádání je vzájemná poloha roviny vzorku a excitačního a emisního svazku. Nejjednodušší z nich je uspořádání na průchod (obr.2, čerpáno z [9]).



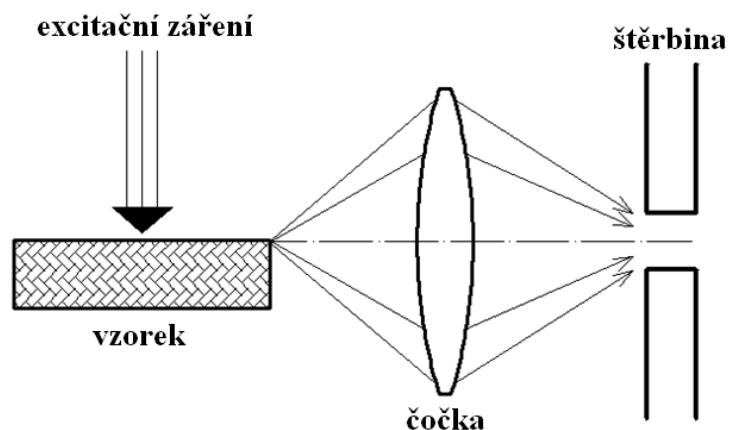
Obr. 2: Obecné schéma fotoluminiscenční aparatury v uspořádání na průchod

Při uspořádání na průchod je excitační zdroj umístěn ve sběrné ose soustavy. Může však docházet k velkému zeslabení luminiscenčního záření a to zejména rozptylem a reabsorbci. Reabsorbce je spektrálně závislá, čili získané spektrum je zkreslené. Toto uspořádání však může způsobit i přehlcení až nevratné poškození monochromátoru, vinou je neúplné pohlcení excitačního záření vzorkem.



Obr. 3: Obecné schéma fotoluminiscenční aparatury v uspořádání na odraz

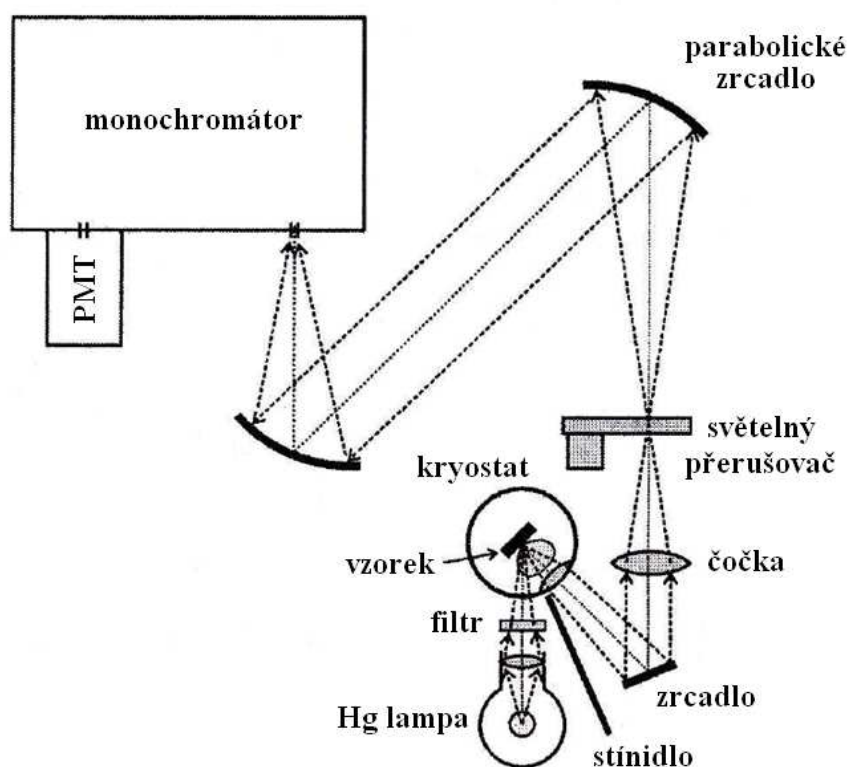
Nejběžnější typ uspořádání je na odraz, které je použito i v našem experimentu (viz. kapitola 4). Sběr luminiscenčního záření probíhá ve stejném místě, kde dochází k excitaci. Excitační záření se může přivádět buď osou optické soustavy pomocí totálně reflexního hranolu (viz obr. 3), nebo může být přiváděno pod úhlem. Výhody tohoto uspořádání jsou zejména velký sběrný úhel, potlačení reabsorbce a vyloučení vzniku stimulované emise. Obtíž může být korekce optického systému kde se musí dosáhnout rovnováhy mezi maximálním luminiscenčním signálem a požadovanou hustotou excitační energie. Další nevýhoda je, že může docházet ke zpětnému odrazu excitačního záření do optického systému. Tento nežádoucí jev se dá zmírnit natočením vzorku o malý úhel, nebo použitím vhodného optického filtru.



Obr. 4: Obecné schéma fotoluminiscenční aparatury v uspořádání pro sběr z hrany

U speciálních vzorků, zejména tenkých vrstev s kvalitním povrchem, může docházet k tomu, že jejich povrch se chová jako planární vlnovod. Převážně pokud dopadá excitační záření kolmo na povrch. Je tedy vhodné, sbírat luminiscenční záření z hrany vzorku (obr. 4), kde má luminiscenční záření relativně vysoký jas. Výhodami jsou eliminace odrazu excitačního záření a nezávislost fokusace emisní a excitační části. Závažným nedostatkem je však možnost vzniku stimulované emise, zvláště pak v polovodičích s vysokou pravděpodobností zářivé rekombinace. V místě dopadu excitačního záření může dojít k populační inverzi, která zesiluje emisní záření. Můžeme si však pomoci zmenšováním excitované oblasti. Pokud však chceme studovat tento optický zisk, je toto uspořádání výhodné.

Kromě čoček, jakožto součástí optické soustavy, se využívá i zrcadel (viz obr. 5).



Obr. 5: Experimentální sestava pro měření emisních spekter (převzato z [9])

Je též možné využít optických vláken, které odvádí fotoluminiscenční záření od vzorku (případně i ve spojení s integrační koulí) přímo ke štěrbině monochromátoru nebo spektrografu. Součástí optické soustavy mohou být i filtry (například karuselové uspořádání filtrů různých pásmových propustí) nebo světelné přerušovače pro měření dohasínání fotoluminiscence.

2.2 Excitační zdroje

Asi nejdůležitější součástí luminiscenční aparatury je excitační zdroj vytvářející záření s vhodnou vlnovou délkou (vlnovými délkami) a výkonem.

Příkladem takového přístroje může být širokospektrální zdroj, ze kterého se za pomoci monochromátoru vyjme požadovaná excitační vlnová délka, nebo rtuťová výbojka. Ta je stále téměř ideální excitační zdroj pro buzení většiny polovodičů, a to díky intenzivní čáře 365 nm v UV oblasti. Nicméně v dnešní době se již příliš často nevyužívá a bývá nahrazena jedním z mnoha typů laserů. Lasery se dělí na několik typů, z nichž jsou zde uvedeny pouze hlavní kategorie:

- o Plynové lasery - z plynových laserů se stal nejznámějším laser helium - neonový generující jak červené světlo s vlnovou délkou 632,8 nm, tak infračervené záření. Tento laser se používá v přesných hodinách a dálkoměrech a k účelům telekomunikačním a geodetickým. Dalšími příklady plynových laserů jsou HeCd laser (využívaný v fotoluminiscenční spektroskopii) a argonový laser používaný v medicíně.
- o Pevnolátkové lasery - do této skupiny patří lasery využívající rozptýlené ionty (aktivní látky) v krystalických nebo amorfních látkách. Jsou stabilní a velice lehce se udržují. Nejrozšířenější je YAG a využívá se především v chirurgii, strojírenství nebo spektroskopii.
- o Polovodičové lasery - jsou dnes nejrozšířenějšími lasery, které se používají. Základem je laserová dioda, která má velmi malé rozměry. Tyto lasery také mají širší spektrální pík vycházejícího záření.

Všechny uvedené typy laserů se také dělí podle toho, jestli laser pracuje kontinuálně nebo v pulzním režimu. Jednotlivé pulzy bývají zpravidla v rozmezí piko až femto sekund. Pulzní lasery nachází uplatnění často v luminiscenčních experimentech, kde se studuje doba dohasínání materiálu.

2.3 Monochromátor a spektrograf

Velmi důležitými zařízeními pro spektroskopii obecně, jsou prvky rozkládající pozorované záření na spektrum. Hlavními zástupci těchto prvků jsou monochromátor a spektrograf.

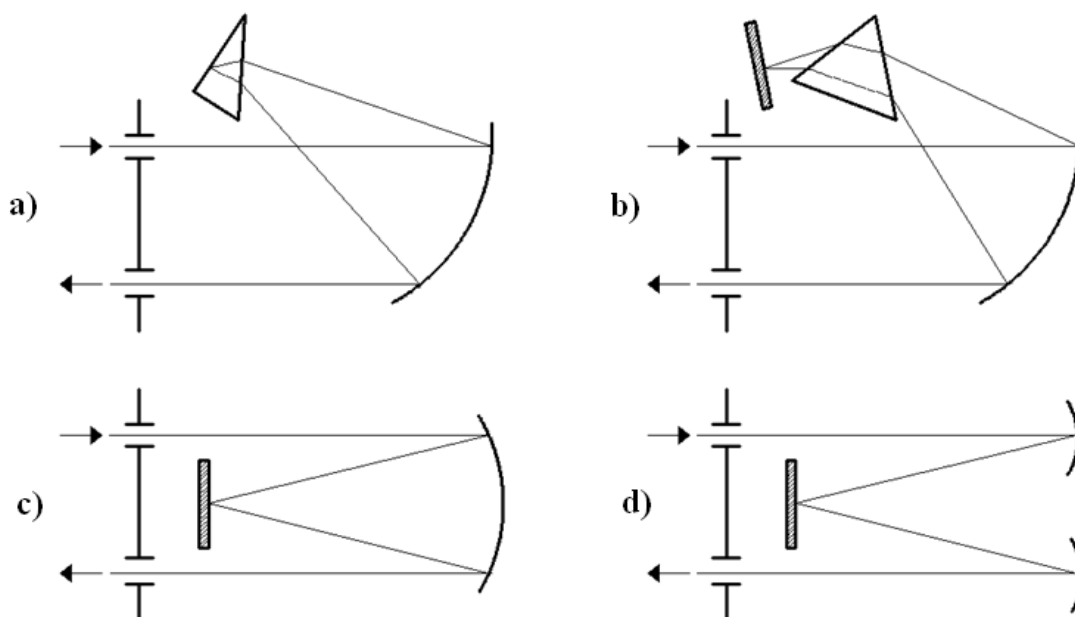
Monochromátor pomocí disperzního prvku (mřížky či hranolu) rozkládá vstupující záření na spektrum. Skládá se ze vstupní štěrbině a výstupní štěrbině, která propouští jen úzké spektrální pásmo. Monochromátor může pracovat v automatickém módu, kdy dochází k rotaci disperzního elementu a tím spojitému posuvu měřeného spektra přes

výstupní štěrbinu (při měření jednobarevným detektorem) nebo se může ladit ručně (např. pro vybrání určité vlnové délky).

Spektrograf je monochromátor, který vytváří na výstupu spektrum v pevné poloze. Výstupní štěrbina je nahrazena mnohobarevným detektorem (dříve se užívala fotografická deska).

Mimo monochromátoru a spektrografu existují i podobné přístroje jako: *Zobrazovací spektrograf*, který vytváří kvalitní obraz po celé dvourozměrné ploše (ne jen pro jednu vlnovou délku) kterou určuje výška štěrbinu a délka spektra ve výstupní ohniskové rovině. *Polychromátor* zase vytváří na výstupu více neproměnných vlnových délek. *Spektrometr* je monochromátor s detektorem na výstupu, určuje tedy spektrální rozložení intenzity.

Pro luminiscenční spektroskopii je vhodné použití uspořádání zvané Czernyho-Turnerovo. Na obrázcích jsou naznačeny i jiné druhy uspořádání. Kvalita zobrazení spektra bývá nejhorší u a) a nejlepší u d).



Obr. 6: Schémata uspořádání spektrálních přístrojů: a) Littrowo s autokolimačním hranolem, b) Walschovo s hranolem, c) Ebertova konstrukce s mřížkou, d) Czernyho-Turnerovo s mřížkou

Monochromátory, které slouží k rozložení fotoluminiscenčního záření, však mohou být použity i pro výběr vhodné vlnové délky použité k excitaci vzorku.

Důležité parametry popisující vlastnosti monochromátoru a spektrografu jsou zejména úhlová disperze, která se definuje jako velikost úhlu, které svírají dva paprsky lišící se obvykle o 1 nm. Zavádí se také reciproká lineární disperze udávající jak velký interval vlnových délek je zobrazen na úsečce délky 1 mm v ohniskové rovině výstupní štěrbinu. Dále pak rozlišovací schopnost, což je nejmenší rozlišitelný rozdíl dvou blízkých spektrálních čar. Rozlišovací schopnost je omezena ohybem světelného svazku a úzce souvisí s laterálními rozměry disperzního elementu. Dalším důležitým pojmem je světelnost spektrografu, která se dá popsat jako osvětlení na ploše geometrického obrazu štěrbinu vytvořeného kvazimonochromatickým světlem.

2.4 Detektory

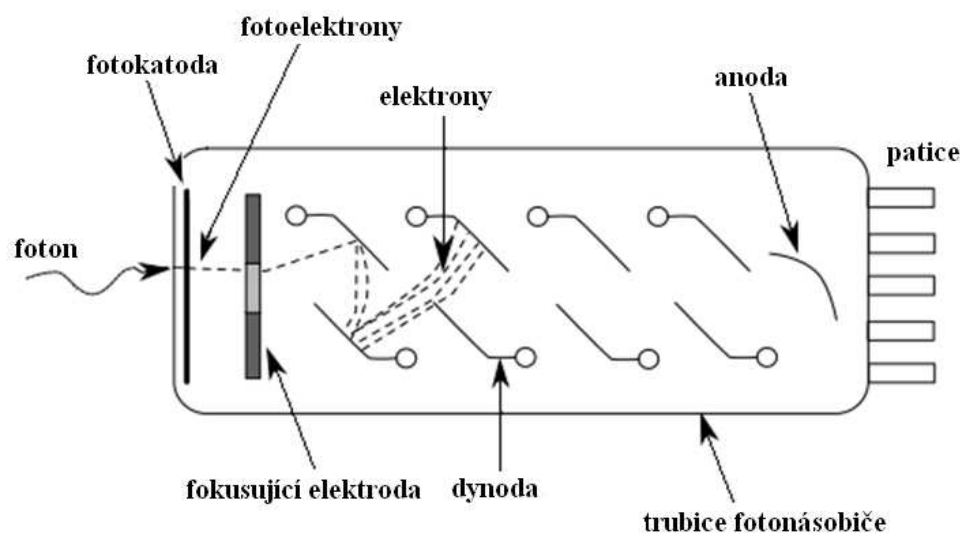
Detektory slouží k zachycení, případně zesílení studovaného záření. Dříve se využívalo hlavně fotografických desek, dnes výhradně některého z mnohakanálových detektorů nebo fotonásobičů.

Fotonásobič

Jednou z možností, jak zesílit detekované záření je použití fotonásobiče. K detekci optického záření se využívá vnějšího fotoelektrického jevu a sekundární emise elektronů. Fotonásobič, obvykle evakuovaná skleněná či křemenná trubice, se skládá z následujících částí. V ústí fotonásobiče je takzvaná fotokatoda, která přeměňuje fotony na fotoelektrony. Ty jsou poté urychlovány směrem k dynodě. Dynody jsou části na, kterých dochází k samotnému násobení dopadajících fotoelektronů. Za sérií dynod je pak anoda, která plní funkci kolektoru.

Podmínkou pro funkčnosti fotonásobiče je $hf \geq \Phi$. Tento vztah říká, že energie dopadajících fotonů hf musí být větší než výstupní práce materiálu fotokatody Φ . Fotony tedy mohou vyrazit elektron pouze tehdy, je-li jejich energie větší než výstupní práce materiálu fotokatody. Materiál fotokatody je tedy velmi důležitý pro spektrální citlivost fotonásobiče.

Princip funkce fotonásobiče by se dal popsat následovně: fotoelektron po dopadu na dynodu vyrazí δ (obvykle 3 až 9) sekundárních elektronů. Ty jsou urychlovány ke druhé dynodě a po dopadu opět vyrazí elektrony. Elektrony dopadající na kolektor tvoří proud, který je po průchodu elektronikou převeden na signál. Počet elektronů dopadajících na katodu je tedy $G = \delta^n$, kde n je počet dynod. G se nazývá zisk fotonásobiče a běžně dosahuje hodnot $10^5 - 10^7$. K urychlování elektronů mezi dynodami se používá elektrického pole.



Obr. 7: Obecné schéma fotonásobiče (převzato a upraveno z [38])

Mezi technické parametry fotonásobičů patří už zmiňovaný zisk fotonásobiče G . Dále pak spektrální rozsah citlivosti. Ten se pohybuje v rozmezí od 150 nm do 1100 nm. Existují i speciální fotonásobiče s citlivostí až k 1400 nm, nicméně žádný fotonásobič nepokryje celou oblast. S citlivostí také souvisí pojem kvantová účinnost η_f fotonásobiče, ta říká kolik emitovaných fotoelektronů připadá na jeden dopadající foton, často v rozmezí (0,1 % - 20 %).

Citlivost je ovlivněna temným proudem [10], který vzniká v důsledku termoemise elektronů z fotokatody, a to i tehdy, nedopadá-li na ni žádné světlo. K potlačení temného proudu se využívá jeho závislosti na teplotě, a proto se v praxi používá u fotonásobičů chlazení.

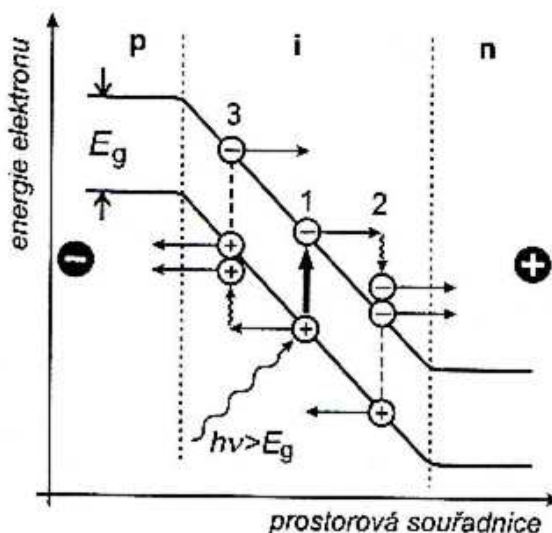
Důležitou, avšak ne žádanou, veličinou je šum detektoru. Ten má několik složek: výstřelový šum fotokatody, statistický charakter sekundární emise na diodách, Johnsův šum v zatěžovacím odporu a další. Bližší popis je k nalezení v [9].

Lavinová fotodioda

Lavinová fotodioda funguje na principu vytvoření elektron děrových párů v polovodiči. Tyto páry vznikají dopadem fotonů díky vnitřnímu fotoelektrickému jevu. A to tak, že v p-n přechodu vznikne ochuzená zóna, která generuje fotovoltaické napětí na výstupu. A toto napětí je následně převedeno na signál.

Výhoda polovodičových fotodiod, oproti fotonásobičům, jsou zejména širší spektrální rozsah a v rozměry (řádově mm^2). Jedná se o malý pevnolátkový detektor, nicméně oproti fotonásobičům má vyšší hodnotu šumu. V luminiscenční spektroskopii je její použití komplikovanější, kvůli malé detekční ploše, protože je jasné, že sfokusování svazků na výstupu monochromátoru na plošku menší než $1 mm^2$ je téměř nemožné, tedy vede ke zbytečným ztrátám. V luminiscenční spektroskopii se používají zejména na pokrytí blízké infračervené oblasti spektra.

Princip tvorby signálu je následující: Po dopadu fotonu z energií hf v místě 1 je vytvořen elektron a díra. Tyto dvě struktury jsou poté urychlovány v opačných směrech pomocí elektrického pole. Elektron tímto může získat energii potřebnou k vytvoření dalšího elektronděrového páru v místě 2 nebo 3, celý proces pak jako lavina pokračuje.



Obr. 8: Princip činnosti lavinové fotodiody (převzato z [9])

Mnohokanálové detektory.

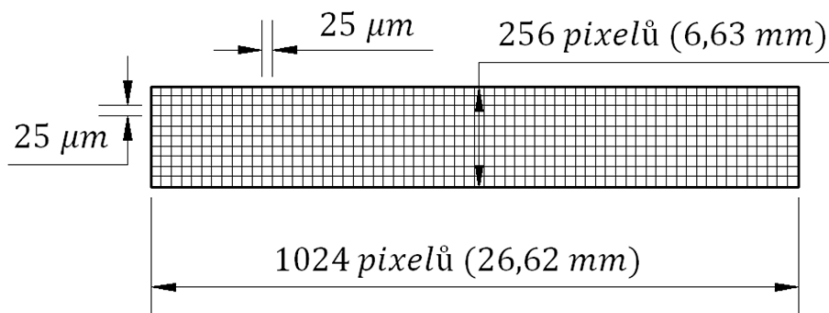
Fotonásobič nebo lavinová fotodioda jsou typem detektoru, který měří fotonový tok v daném čase pouze v jednom bodě prostoru. Skenování spektra se provádí posouváním obrazu přes štěrbinu. To je samozřejmě časově náročné a navíc může dojít ke zkreslení obrazu. Mnohokanálové detektory mají tu výhodu, že umožňují skenovat celé spektrum, nebo alespoň jeho větší část, najednou. Skenování měřeného

spektra probíhá v reálném čase a odstraňuje chyby měření, způsobené kolísáním intenzity vyzařování zdroje (např. fotochemické změny).

Tyto detektory obecně vykazují lepší šumové a detekční vlastnosti, a to díky tzv. Fellgettově výhodě [11], která umožňuje integrovat spektrum po libovolně dlouhou dobu. Tato výhoda se dá stručně vysvětlit takto: pokud máme lineární mnohokanálový detektor s n prvky (pixely) a se stejnou citlivostí jako fotonásobič, tak doba naměření spektra o n prvcích trvá například 1 s. Fotonásobič musí spektrum skenovat po jednom prvku, tudíž doba je n krát vyšší. Z toho plyne, že poměr signálu a šumu u mnohakanálového detektoru je lepší o $\sqrt{n}$.

Nejrozšířenějšími příklady těchto detektorů jsou řetězec fotodiod a detektor s nábojově vázanými obvody CCD (Charged – Coupled - Device). Dnes se i často používá systém CMOS. Řetězec fotodiod tvoří miniaturní křemíkové detektory uspořádané do řady. Foton, dopadající na fotodiodu, vytvoří elektron-děrový pár, který zapříčiní změnu vodivosti v kondenzátoru. Na fotodiodě je přiloženo závěrné napětí a dioda je nabita jako kondenzátor. Velikost signálu na příslušné vlnové délce se tedy bere jako velikost proudu potřebného k dobití dané fotodiody (pixelu). U řetězce fotodiod, stejně jako u fotonásobiče, vzniká temný proud, který je zapříčiněn tepelnými změnami. Je tedy limitem prahové citlivosti, ale dá se omezit chlazením.

CCD čipy jsou těmi nejcitlivějšími detektory, které lze v dnešní době použít. Jejich hlavní výhodou je i snadná dostupnost a nízká cena.



Obr. 9: Příklad rozměrů a rozložení CCD čipu

Bližší popis funkce CCD čipů lze nalézt například na [12] nebo podrobněji v [13].

Typická velikost pixelu u čipů užitých ve spektroskopii je $(25 \times 25) \mu m^2$. Rozsah citlivosti je dán materiálem čipu. Dá se mírně ovlivnit úpravami povrchu, způsobem osvětlení nebo tloušťkou substrátu.

Temný proud je možné chlazením ($-90^\circ C$ až $-140^\circ C$) zmenšit až na jeden elektron na pixel. Citlivost CCD čipu je velmi vysoká. Nejmenší odečitelný signál je omezen odečítacím nebo výstřelovým šumem.

3. Gallium nitrid (GaN) a ultratenké vrstvy

Gallium nitrid je pravděpodobně nejdůležitější polovodičovým materiálem hned po křemíku. Studium tohoto materiálu započalo v první polovině dvacátého století. Nicméně velká pozornost je mu věnována teprve od 90-tých let, a to zejména kvůli technologickému pokroku v elektronice a optoelektronice, kde bylo potřeba nových a odolných materiálů. Hlavním motorem vývoje byla také konstrukce modrého polovodičového laseru. Ten umožňuje několikanásobně zvýšit hustotu optického záznamu, zlepšuje rozlišení laserových tiskáren, atd.

V dnešní době jsou vysoce kvalitní GaN vrstvy tvořeny zejména pomocí dvou metod. A to metodou MBE (Molecular Beam Epitaxy), která je založena na fyzikálním principu a MOCVD (Metalorganic Chemical Vapour Deposition), která je založena na chemickém principu.

GaN získává pozornost hlavně kvůli využití v optoelektronických součástech, LED diodách a polovodičových laserech fungujících v modrém až UV intervalu vlnových délek. V elektronice se využívá k výrobě součástek, které operují za nepříznivých podmínek, jako jsou vysoká teplota nebo úroveň ionizujícího záření. Mluví se o něm také jako o materiálu, vhodném pro výrobu vysokofrekvenčních tranzistorů operujících při vysokých teplotách.

Ultratenké vrstvy GaN se zkoumají a připravují pomocí molekulárních a atomárních svazků také na Ústavu fyzikálního inženýrství.

3.1 Fyzikální vlastnosti

Jak již bylo výše nastíněno, GaN má řadu zajímavých fyzikálních vlastností. Je to zejména velmi tvrdý, mechanicky stabilní polovodičový materiál s vysokou tepelnou kapacitou a vodivostí. Jde o binární polovodič s přímým zakázaným pásem patřícím do skupiny III-nitridových polovodičů. V čisté formě odolává lomu a lze jej nanést převážně na safírový nebo nitridový substrát [14].

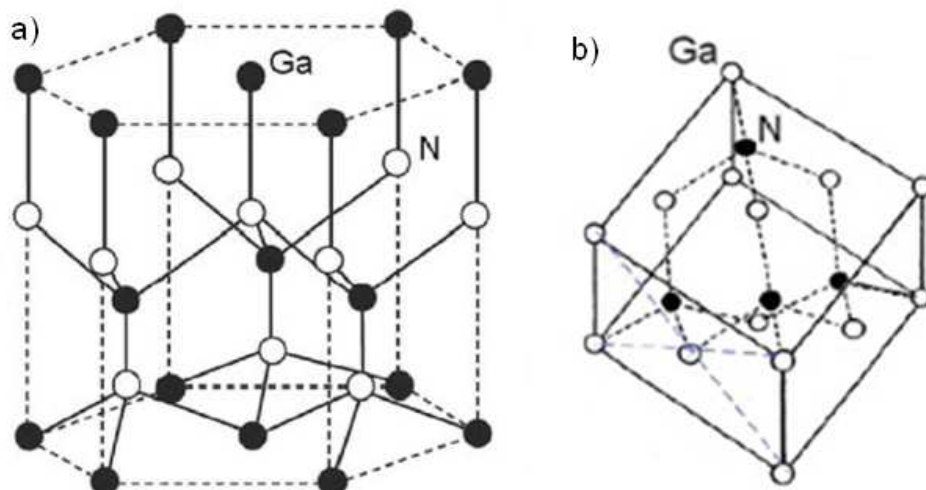
Dopování se nejčastěji provádí křemíkem (Si) nebo kyslíkem (O) pro *typ n*, nebo pomocí hořčíku (Mg) pro *typ p*. Nicméně jakýmkoliv zásahem do krystalové struktury ztrácí GaN tvrdost a stává se křehkým. Sloučeniny GaN mají také velmi vysokou hustotu prostorových vad, a to až 10^9 defektů na cm^2 [15].

Níže jsou vypsané některé důležité fyzikální vlastnosti a jejich hodnoty [16]:

- | | |
|-----------------------------|--|
| o Hustota v pevném stavu | $6,15 \text{ g. cm}^{-3}$ |
| o Molární hmotnost | $83,73 \text{ g. mol}^{-1}$ |
| o Vazebná energie | $2,3 \text{ eV}$ |
| o Šířka zakázaného pásu | $3,4 \text{ eV}$ |
| o Průrazné napětí | $3 \cdot 10^6 \text{ V. cm}^{-1}$ |
| o Mobilita náboje při 300 K | $900 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ |

Obecnou nevýhodou je menší pohyblivost náboje než u gallium arsenidu (GaAs), který je také často používaným polovodičovým materiálem, a možnost zániku dusíkové vazby při velmi vysokých teplotách (více než 900°C) [16].

GaN se vyskytuje ve Wurtzitové struktuře nebo krystalu nesoucí název Zinc Blade (obr. 10).



Obr. 10: Krystalové struktury GaN: a) Wurtzite (převzato z [17]), b) Zinc Blende (převzato z [18])

3.2 Metody výroby GaN vrstev

Metod výroby tenkých vrstev GaN je mnoho, zmíněné jsou zde pouze dvě a to ty, které se využívají nejčastěji. Jedná se o MBE a MOCVD.

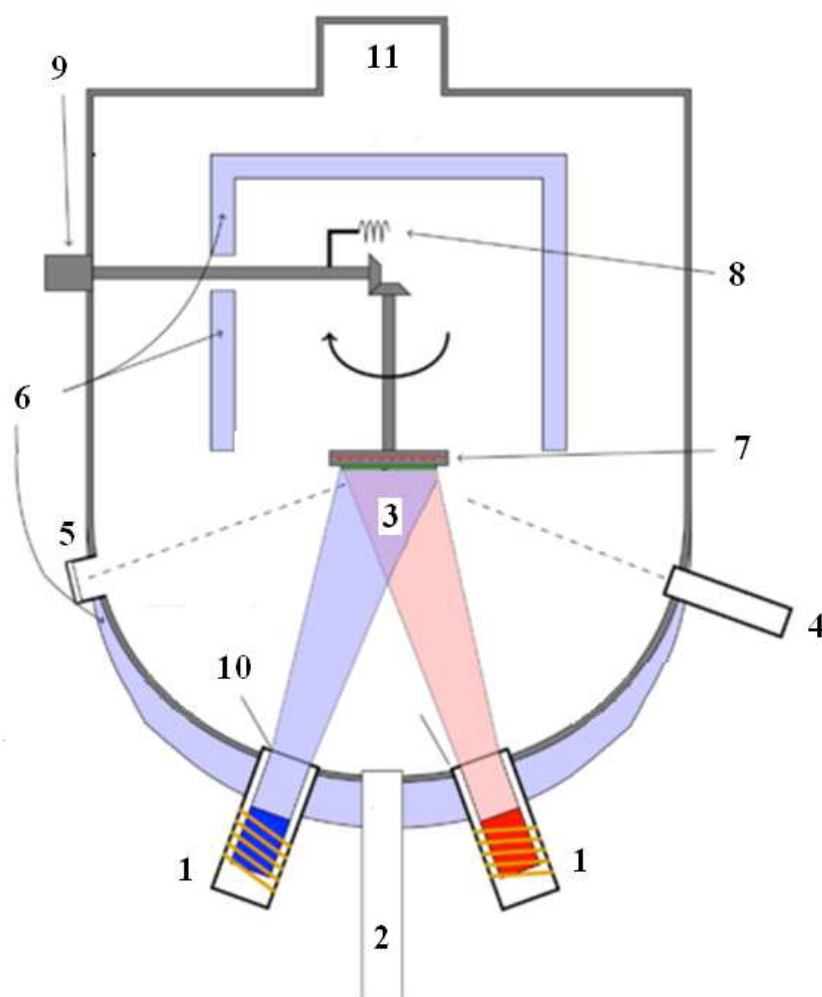
Epitaxe z molekulárních svazků (Molecular Beam Epitaxy - MBE)

Je jedna z mnoha technik pro tvorbu vrstev monokrystalů. Poprvé ji užili J. R. Arthur a Alfred Y. Cho roku 1960 v Bellových laboratořích v USA [28]. Vhodná je k vytváření vícevrstvých struktur s ostrým rozhraním.

Principem je interakce jednoho nebo více molekulárních nebo atomárních svazků, které dopadají na povrch zahřátého substrátu. Typické schéma takového zařízení je na obr. 11.

Při depozici, která probíhá v UHV (Ultra High Vacuum) aparatuře při tlaku přibližně 10^{-7} Pa, je materiál zahříván v efuzní cele. Po vypaření je svazek směřován na substrát. Počítačem řízené clony velice jemně ovlivňují tloušťku každé vrstvy. Rychlost depozice se pohybuje do jednoho mikrometru za hodinu. Ke sledování růstu vrstev se často využívá RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction). MBE se také používá k růstu organických polovodičů.

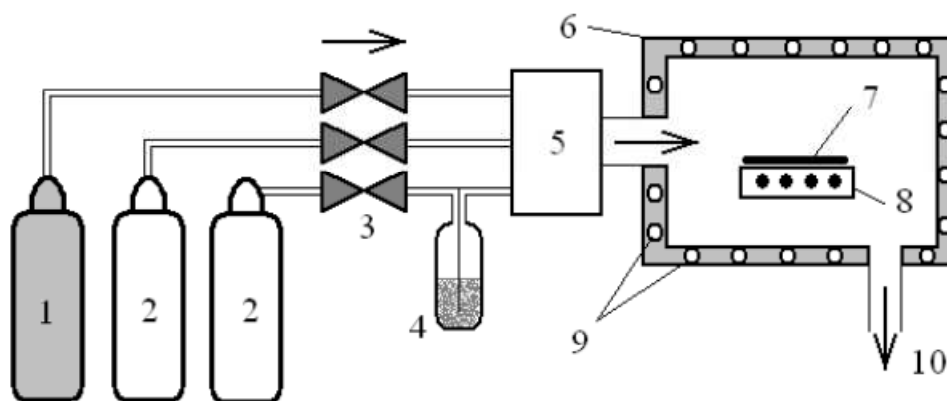
V situacích, kde je potřeba substrát chladit, se v růstové komoře udržuje vysoké vakuum soustavou kryogenních pump a kryopanelů, které jsou chlazeny tekutým nebo plynným dusíkem.



Obr. 11: Schéma zařízení pro depozici metodou MBE: 1 – iontové, atomární (případně iontově-atomární) svazkové zdroje (Ga, N_2), 2 - hmotnostní spektrometr, 3 – svazky částic (ionty, atomy,...) 4 - elektronové dělo pro RHEED, 5 - fluorescenční stínítko, 6 - kryopanely, 7 - ohřev (červeně) a substrát (zeleně), 8 - detektor toku svazků, 9 - manipulátor, 10 - clony pro regulaci svazku, 11 - základací komora (převzato a upraveno z [19])

Chemická depozice z plynné fáze organokovových prekurzorů (Metalorganic Chemical Vapour Deposition - MOCVD)

Je metoda založená na směšování plynů s potřebnými chemickými prvky, které tvoří epitaxní vrstvy. Na rozdíl od MBE, kde růst vrstvy probíhá fyzickým kladením, je u této metody růst chemickou reakcí. Tato reakce neprobíhá ve vakuu, ale v plyném prostředí s tlakem jednoho až sta Pa. Schéma takového MOCVD reaktoru je na obr. 12.

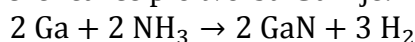


Obr. 12: Schéma zařízení pro depozici metodou MOCVD: 1,2 - zásobníky plynů, 3 - ventily, 4 - tlakové směřování, 5 - směšovací komora, 6 - reakční komora, 7 - substrát, 8 - podložka s ohřevem, 9 - aktivní chlazení (převzato z [16])

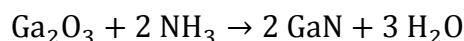
Stěny reaktoru jsou aktivně chlazeny a musí být zhotoveny z materiálů, odolných jak proti reaktantům tak i produktům, které se v reaktoru v průběhu růstu objevují.

Pro tvorbu GaN vrstev se většinou jako vstupní plyny užívají NH_3 nebo H_2 . Ty jsou přes regulační ventily přivedeny do směšovací komory. Část těchto par je vedena do tlakové směšovačky, kde se nachází páry TMGa (trimethylgallium), které slouží jako výchozí médium pro tvorbu GaN. Ze směšovací komory jsou plyny vedeny do reakční komory, kde v blízkosti substrátu dochází k zprerhání některých vazeb a současně k růstu GaN. Zbytkové plyny jsou čerpány z reakční komory.

Jiným příkladem chemické reakce pro tvorbu GaN je:



případně



Při tvorbě dopovaných struktur se k aparatuře připojí více tlakových směšovaček.

3.3 Fotoluminiscenční vlastnosti

Jak již bylo zmíněno, GaN se využívá zejména pro konstrukci zařízení v elektronice a optoelektronice. Výkon a spolehlivost těchto zařízení extrémně závisí na typu a množství materiálových defektů. GaN obsahuje mnoho strukturních vad a bodových poruch, které jsou převážně důsledkem velkého napětí v krystalové mřížce nebo nesprávného navázání epitaxních vrstev. Tyto defekty ovlivňují optické a elektrické vlastnosti a mohou výrazně degradovat výkon a spolehlivost zařízení, ve kterých je GaN použit.

Tyto defekty je možné zkoumat rozličnými způsoby. Jedním z nich je sledování změn ve fotoluminiscenčním spektru. Zevrubný popis defektů a jejich vlastností je k nalezení v [20]. V následujícím textu jsou předloženy některé z nich.

Přirozené defekty jsou v polovodičích vždy přítomny a ovlivňují především optické a elektrické vlastnosti matrice. Často jsou tvořeny při zavedení dopujících prvků, nestechiometrického růstu [21] nebo žíháním. Mezi tyto defekty se řadí

vakance, intersticiální atomy a výměna pozic atomů kovů v krystalové mříži slitin (antisites [22]).

Nečistoty a dopující prvky: Jako donory (akceptory) se používají prvky C, Si, Ge (Be, Mg, Ca, Zn) pro dopování gallia a O, S, Se (C, Si, Ge) pro dusík [39]. Dopující prvky obecně mění šířku zakázaného pásu, ionizační energii a ovlivňují mobilitu náboje. Všechny tyto jevy se projeví ve fotoluminiscenčním spektru.

Komplexy: Žádný z přirozených defektů se v materiálu nevyskytuje ve značných koncentracích. Avšak komplexy tvořené mezi přirozenými vadami a nečistotami, včetně vodíku, tvoří dominantní část nevlastních defektů.

Intersticiální vodík: Předpokládá se, že se v GaN vyskytuje ve dvou nabitých stavech, a to H^+ a H^- . Navázaný vodík ovlivňuje transportní elektrické vlastnosti [23]. Vodík se uvolňuje v nadbytečném množství při růstových procesech, jako MOCVD, MBE založená na amoniaku, HVPE (Hydride Vapor - Phase Epitaxy) a tvoří stabilní komplexy s ostatními defekty.

Typické fotoluminiscenční spektrum GaN obsahuje slabší široký pík (tzv. žlutý luminiscenční) se spíše gaussovským průběhem okolo hodnoty 2,2 eV (564 nm) a užší intenzivnější pík v oblasti zakázaného pásu s maximem přibližně v 3,42 eV (363 nm).

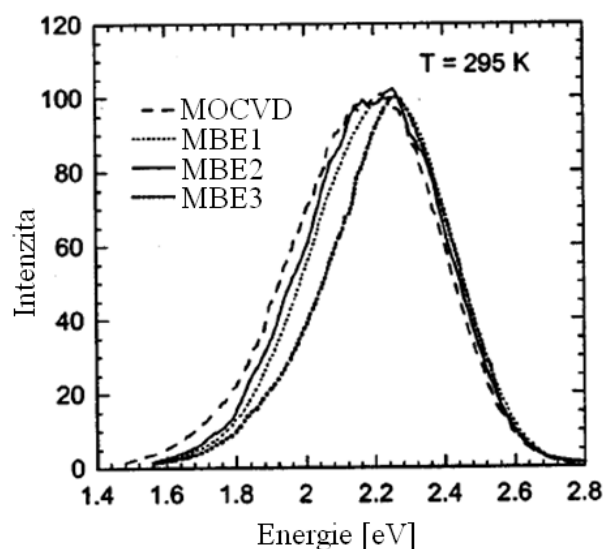
3.4 Ovlivnění fotoluminiscenčních vlastností nejen GaN

Fotoluminiscenční vlastnosti GaN se liší především dle níže vypsanych parametrů. Pomocí rozdílu v naměřených fotoluminiscenčních spektrech pro jednotlivé GaN (a jim podobné) vrstvy, lze posoudit zda má dostatečnou potřebnou kvalitu.

Luminiscenční vlastnosti především ovlivňuje:

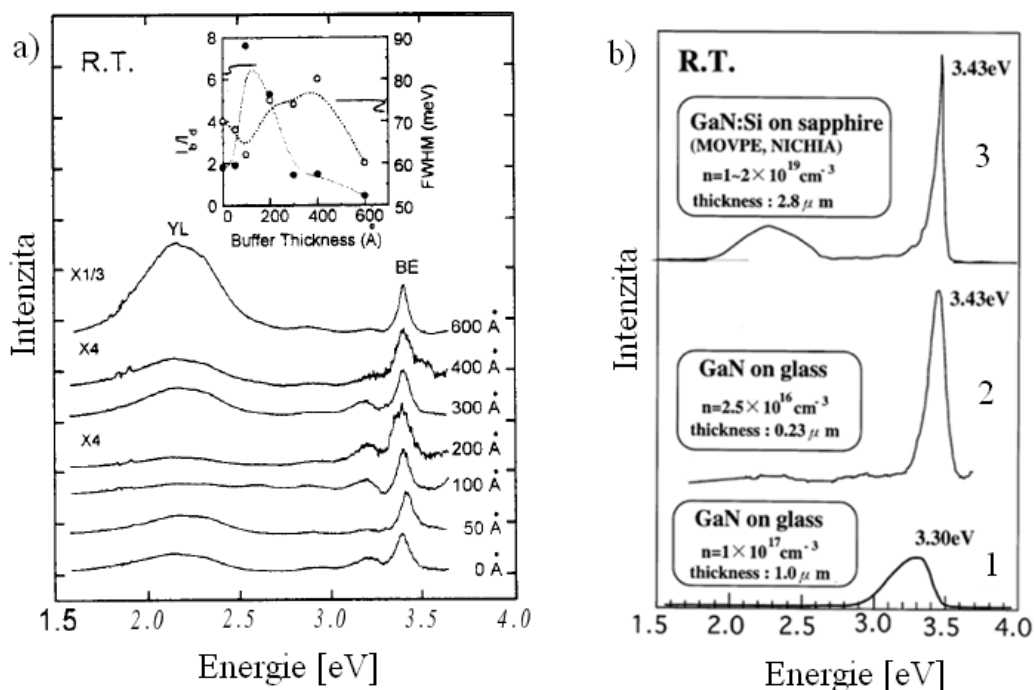
Metoda výroby [24, 25, 26]: Kvalita a typ vrstvy souvisí s druhem růstu, potažmo s typem výroby. Rozdíly lze pozorovat na žlutém luminiscenčním pásu. Má se za to, že žlutý luminiscenční pás souvisí s přirozenými defekty, které jsou specifické pro každou metodu výroby GaN.

Na obr. 13 je srovnání těchto pásů pro vzorky vytvořené pomocí metod MOCVD a MBE. Pro vzorek vyrobený metodou MOCVD lze pozorovat rošíření tohoto pásu.



Obr. 13: Fotoluminiscenční spektra měřená při pokojové teplotě pro vzorek vyrobený metodou MOCVD a pro tři reprezentativní vzorky vyrobené metodou MBE (převzato a upraveno z [20])

Typ substrátu a tloušťka vrstvy [27]: Závislost typu substrátu a jeho tloušťky je patrná z obr. 14. Nejčastěji užívané substráty jsou safír (pro optoelektroniku), SiC (pro elektroniku) případně Si nebo GaAs.

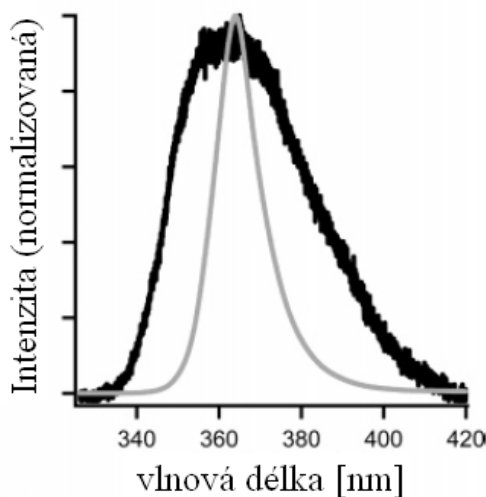


Obr. 14: Fotoluminiscenční spektrum pro: a) různé tloušťky GaN vrstvy vytvořené metodou MOCVD (převzato a upraveno z [27]), b) 1,2 – nedopovaný polykrystalický GaN na substrátu z oxidu křemičitého 3 – křemíkem dopovaný GaN na safírovém substrátu (převzato a upraveno z [28])

Závěry z [27] naznačují, že žlutý luminiscenční pás závisí na tloušťce vrstvy. Dřívější studie dokázaly souvislost mezi hloubovými centry (jako jsou uhlíkové

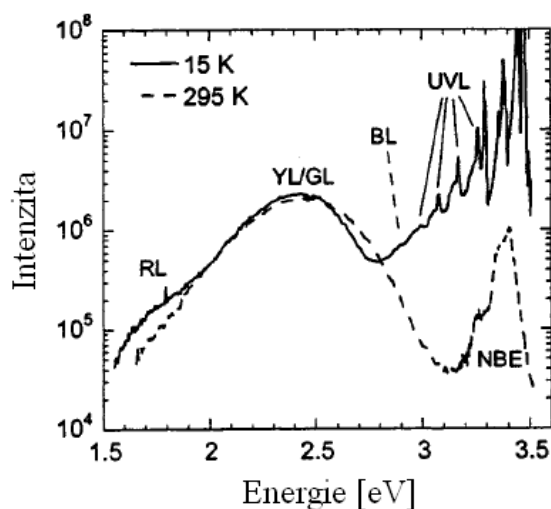
nečistoty, vakance nebo intersticiální gallium) a intenzitou žlutého luminiscenčního pásu.

Krystalografická orientace: Ta je velmi důležitá zejména při růstu nanodrátů (viz obr. 15). Ty při jisté orientaci působí jako pasti fotoexcitovaných nosičů.



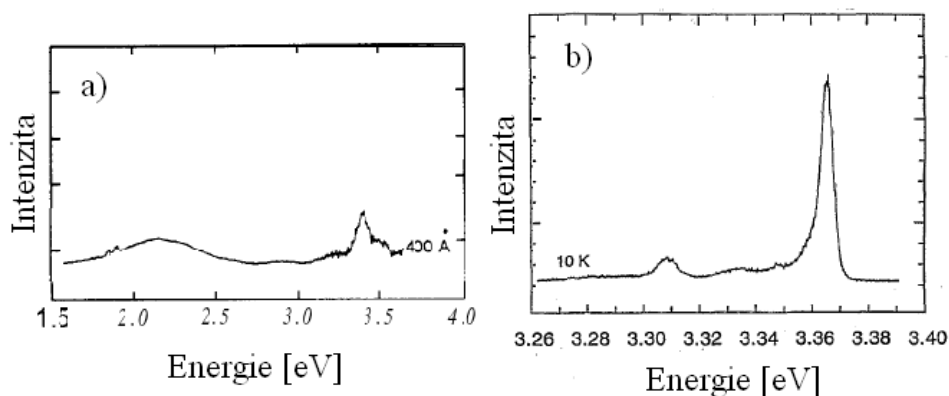
Obr. 15: Porovnání fotoluminiscenčního spektra GaN nanodátů (černě) a polykrystalického GaN (šedě) (převzato a upraveno z [29])

Defekty jsou popsány v kapitole 3.3 nebo podrobněji v [30, 20]. Na obr. 16 je příklad projevení defektu, ovlivňujícího energetické pásy při nízkých teplotách, ve fotoluminiscenčních spektrech.



Obr. 16: Fotoluminiscenční spektrum samonosné GaN vrstvy při různých teplotách (převzato a upraveno z [20])

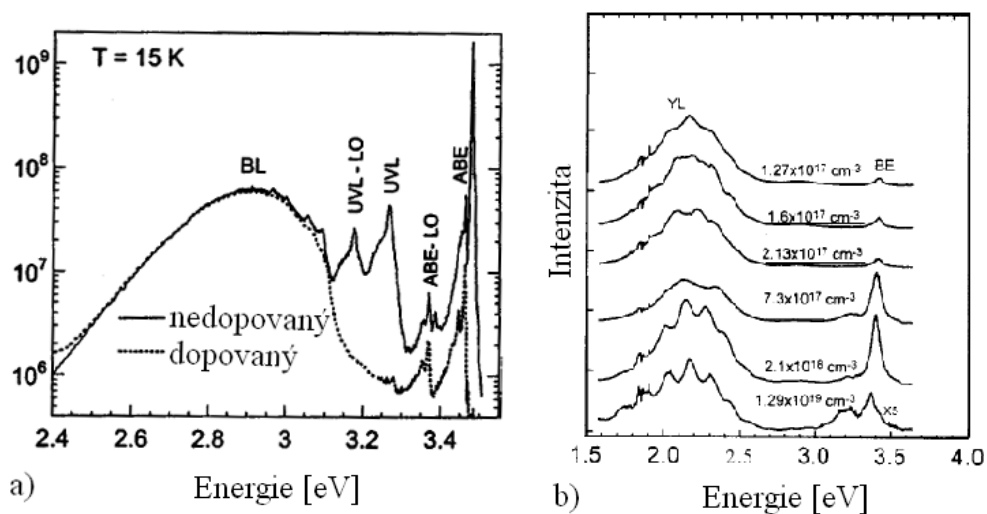
Teplota při růstovém procesu: Se změnou teploty při růstu vrstev GaN, se mění jejich elektrické transportní vlastnosti a energetické pásy [31]. Ty ovlivňují výsledný tvar fotoluminiscenčního spektra (viz obr. 17).



Obr. 17: Luminiscenční spektra (excitace HeCd laserem) GaN připraveného metodou MOCVD při: a) 1025 °C, b) 530 °C (převzato a upraveno z [27, 24])

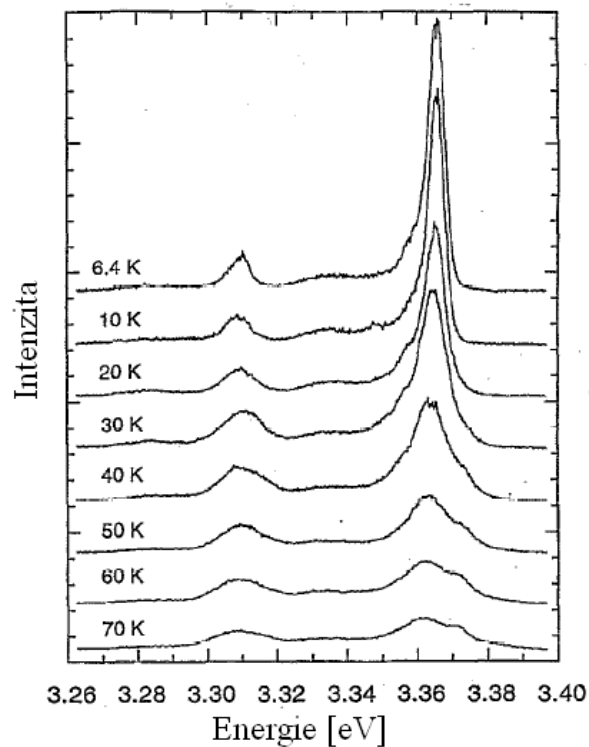
Čistota. Jak již bylo zmíněno, nečistoty mají negativní vliv na fotoluminiscenční spektrum. Bližší popis je k nalezení v [32, 20].

Příměsové prvky a jejich koncentrace (dopování). Emisní spektra závisí na šířce zakázaného pásu ten podléhá koncentraci nosičů, které se ovlivňují dopováním. Se zvýšeným počtem nosičů se zvyšuje intenzita emise [27]. Příklady těchto fotoluminiscenčních spekter jsou zobrazeny na obr. 18.



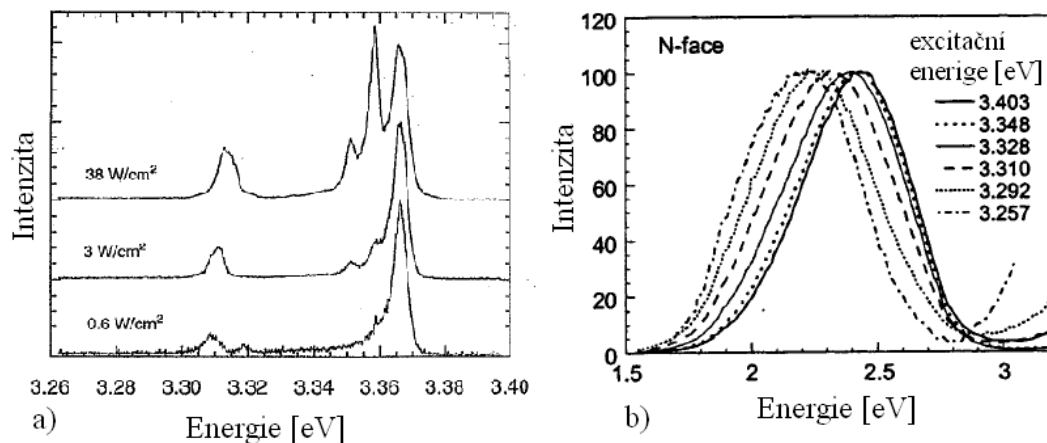
Obr. 18: Fotoluminiscenční spektra: a) nedopovaného a zinkem dopovaného GaN (převzato a upraveno z [20]), b) křemíkem dopovaného GaN s různými koncentracemi příměsí (převzato a upraveno z [27])

Teplota vzoru při experimentu: Se snižující teplotou se fotoluminiscenční spektra stávají intenzivnější (více v kap. 5).



Obr. 19: Fotoluminiscenční spektrum GaN při různých teplotách vzorku (převzato a upraveno z [24])

Energie a hustota excitačního záření: Pokud se snižuje excitační energie, spektrum se posouvá směrem k těmto energiím. Vyšší hustota excitační energie se používá ke kvalifikaci některých specifických rekombinačních párů, které nejsou při nízkých hustotách ex. energie patrné (obr. 20).



Obr. 20: Luminiscenční spektrum GaN (excitované HeCd laserem): a) s různou hodnotou excitační energie při teplotě 6,5 K (převzato a upraveno z [24]), b) při různých excitačních energiích (převzato a upraveno z [20])

4 Experimentální sestava a její popis

Jedním z důvodů sestavení fotoluminiscenční aparatury je zkoumání kvality tenkých a ultratenkých vrstev GaN. Tato aparatura je na Ústavu fyzikálního inženýrství poměrně krátce a stále se upravuje, zejména v optické části přidáním prvků vhodných do UV. Uvedená aparatura obsahuje optickou větev, která umožňuje lepší orientaci na povrchu vzorku a navíc korektní seřízení optických a mechanických prvků na optické ose mezi vzorkem a štěrbinou.

4.1 Aparatura před úpravou

Na obr. 10 je zobrazena fotoluminiscenční aparatura před poslední úpravou.

Princip použití uvedené aparatury pro měření fotoluminiscenčních spekter je následující:

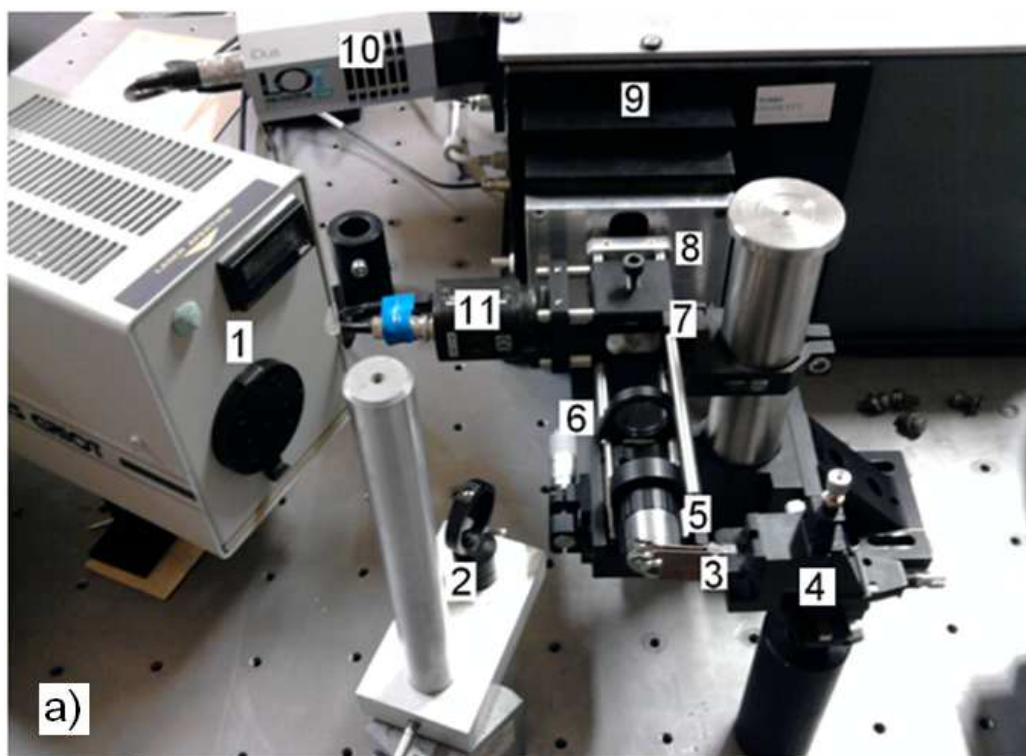
Po umístění vzorku 3) na manipulátor 4), se pomocí CCD kamery 11) hledal ostrý obraz vytvořený objektivem 5). Pokud bylo dosaženo ostrého obrazu, znamenalo to, že vzorek je v ohnisku objektivu. Hledání obrazu probíhalo posunem vzorku v ose optické soustavy. Excitační záření z laseru 1) procházelo přes úzkopásmový filtr 2) pro snížení intenzity a vyfiltrování nežádoucích vlnových délek. Luminiscenční záření bylo sbíráno objektivem, ze kterého vycházel rovnoběžný svazek procházející filtrem 6), který snižoval intenzitu odraženého excitačního záření a spojnou čočkou 8), byl fokusován na štěrbinu spektrografu 9). Uvnitř spektrografu je záření rozloženo na spektrum a rozloženo na čip detektoru 10). Dvojlomný hranol 7) nebyl součástí experimentu, ale pouze směřoval obraz na CCD kameru.

Podrobnější popis jednotlivých částí aparatury:

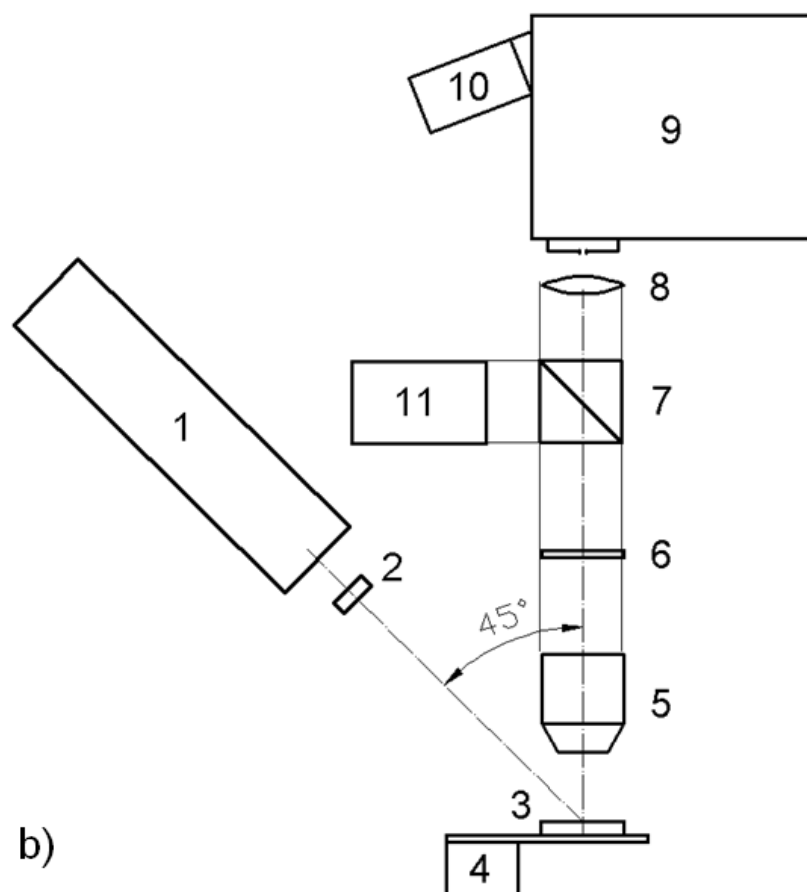
1) CVI Melles Griot Series 56 HeCd laser

Helium-kadmiový (HeCd) laser je jedním ze třídy laserů spojující helium s určitým kovem (jinými příklady jsou helium-rtuťový (HeHg) a helium-selenový (HeSe)).

Tento laser s výkonem 15 mW dokáže vytvořit úzký svazek v UV části spektra. Jedná se o vlnovou délku 325 nm a slabší pík v 442 nm. Oproti plynovým laserům, jako jsou HeNe, ArKr nebo CO₂ laser, je konstrukce tohoto laseru složitější. Liší se zejména užitím tzv. „horké“ katody, vodní lázni pro kadmium a ohřevem ovládajícím vypařovací tlak. Pro lepší kontrolu teploty je použita tepelná izolace a množství senzorů sledujících všechny důležité parametry. Největší část plynu tvoří Helium (při startu 100%), které udržuje elektrický výboj a excituje páry kadmia, které tvoří laserové médium. Tlak helia je regulován pomocí zpětné vazby.



a)



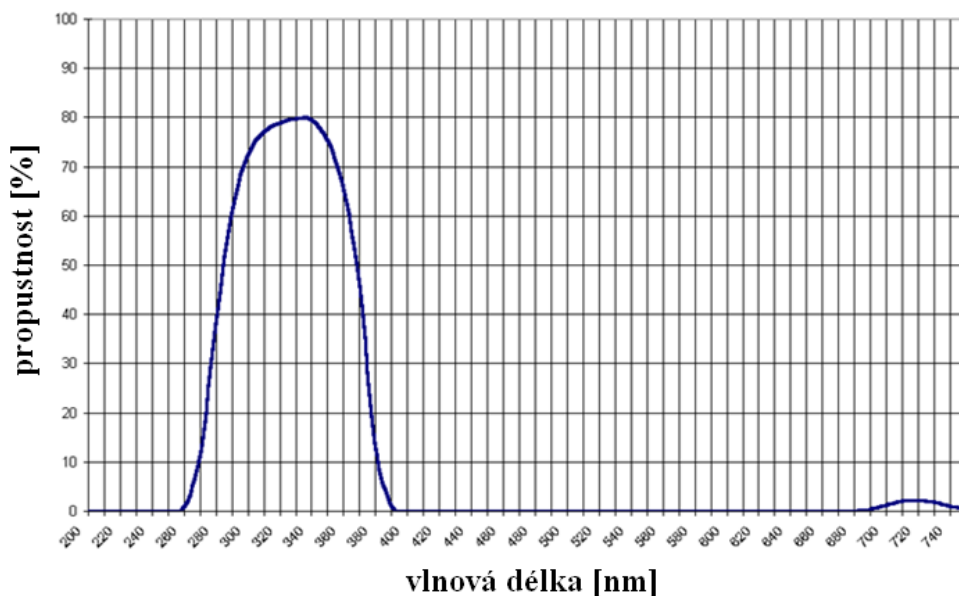
b)

Obr. 21: Reálné zobrazení: a) a schéma, b) fotoluminiscenční aparatury před úpravou;
 1 - HeCd laser, 2 - filtr, 3 - vzorek, 4 - manipulátor, 5 - objektiv, 6 - filtr, 7 - hranol,
 8 – čočka (spojka), 9 - spektrograf, 10 - detektor, 11 - CCD kamera

2) CVI Melles Griot CG - Hoya Color Glass Filter typ U-340 [33]

HeCd Laser nemá pouze intenzivní pík v 325 nm (442 nm), ale vychází z něj i slabé emisní čáry plynové směsi, které jsou patrné v grafu 11 a 12. Z tohoto důvodu byl za výstupem umístěn filtr s propustností kolem 325 nm, kvůli vyfiltrování těchto vlnových délek. Graf níže ukazuje spektrální propustnost filtru.

HOYA U-340



Obr. 22: Spektrální závislost propustnosti filtru HOYA U-340

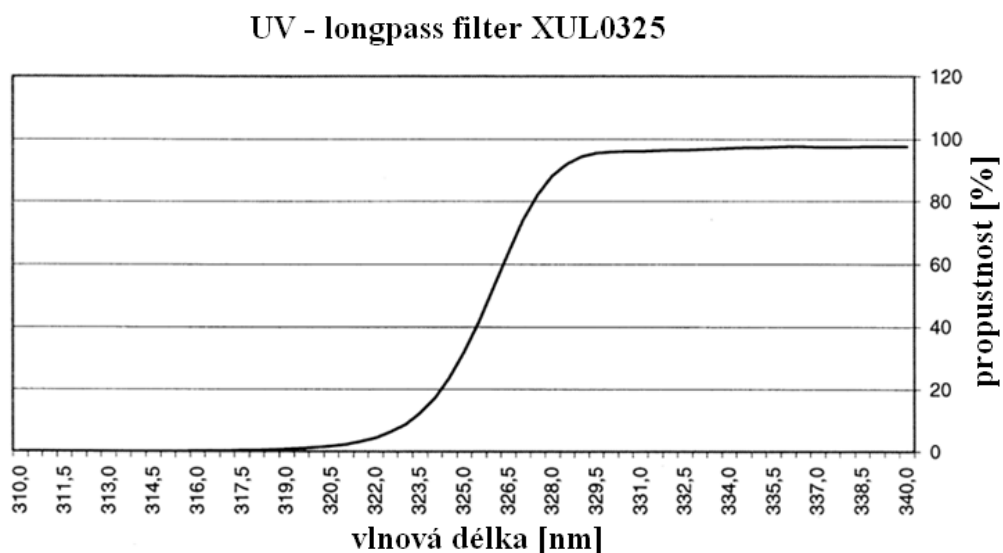
3) Vzorek

4) Manipulátor XYZ

5) Mikroskopický objektiv se zvětšením 10

6) Filtr UV-longpass filter XUL0325

Žádný vzorek nemá dokonale rovný povrch, proto dochází k odrazu excitačního záření od nerovností do optického systému. Tento filtr slouží k redukci tohoto záření.



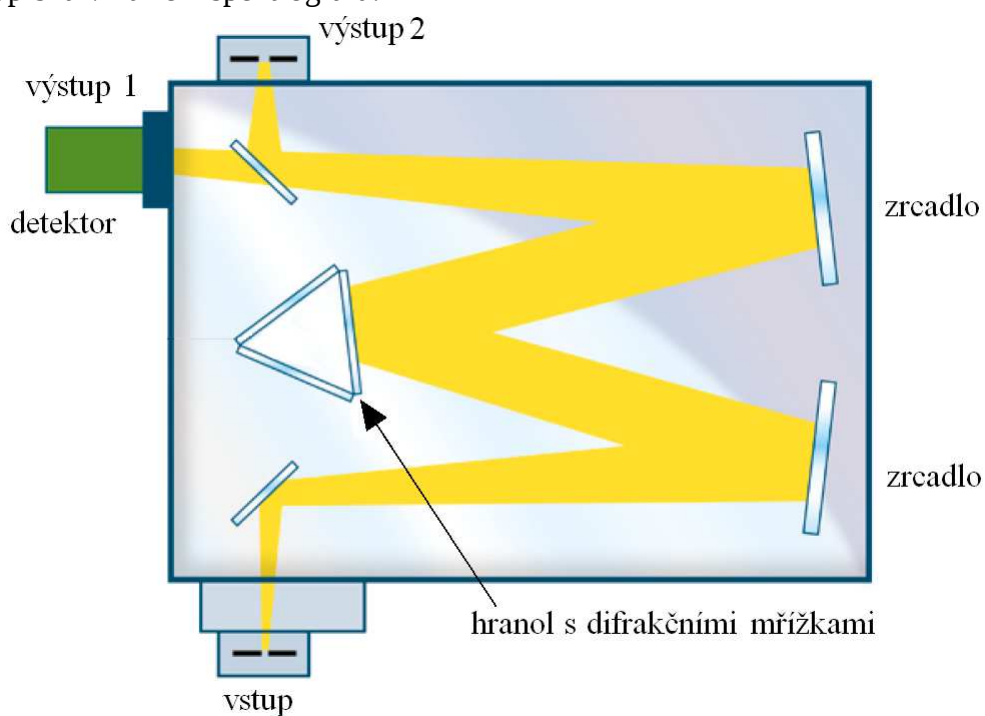
Obr. 23: Spektrální závislost propustnosti filtru XUL032

7) Polopropustný hranol

8) Spojka z optického skla

9) Spektrograf ANDOR Shamrock - 303i [34]

Tento spektrograf používá tzv. Czery - Turnerovo uspořádání. Obrázek ilustruje chod paprsku vnitřkem spektrografu.



Obr. 24: Schéma spektrografu ANDOR (převzato z [34])

Spektrograf disponuje třemi disperzními prvky na rotující hlavici. Jsou rozděleny dle barev v ovládacím softwaru. Tyto prvky jsou:

- o *Červená mřížka* - grating (počet rýh na milimetr) 150, blaze (třpyt) 500 nm, šířka měřeného intervalu 600 nm, rozlišení 0,88 nm , max. Účinnost 73 % (pro 500 nm)
- o *Modrá mřížka* - grating 1200, blaze 300 nm, šířka měřeného intervalu 71 nm, rozlišení 0,1 nm , max. Účinnost 72 % (pro 330 nm)
- o *Zelená mřížka* – grating 1200, blaze 500 nm, šířka měřeného intervalu 67 nm, rozlišení 0,1 nm , max. Účinnost 81 % (pro 550 nm)

10) Detektor ANDOR iDus 420 High Speed Spectroscopy CCD Series [35]

Detektor používá několik druhů chlazení. Chlazení vzduchem závisí na teplotě okolí, tudíž se moc nepoužívá. Dále je možnost chlazení termoelektricky pomocí Peltierova článku. Pomocí tohoto chlazení se dá dosáhnout teploty až - 80 °C. Poslední možnost je chlazení vodou, to v kombinaci s termoelektrickým chlazením umožňuje dosáhnout teploty až -95 °C.

Některé vybrané parametry:

Počet aktivních pixelů: 1024x255

Velikost pixelu: $(26 \times 26) \mu m^2$

11) CCD kamera LCL – 902K od výrobce WATEC America Corp. [36]

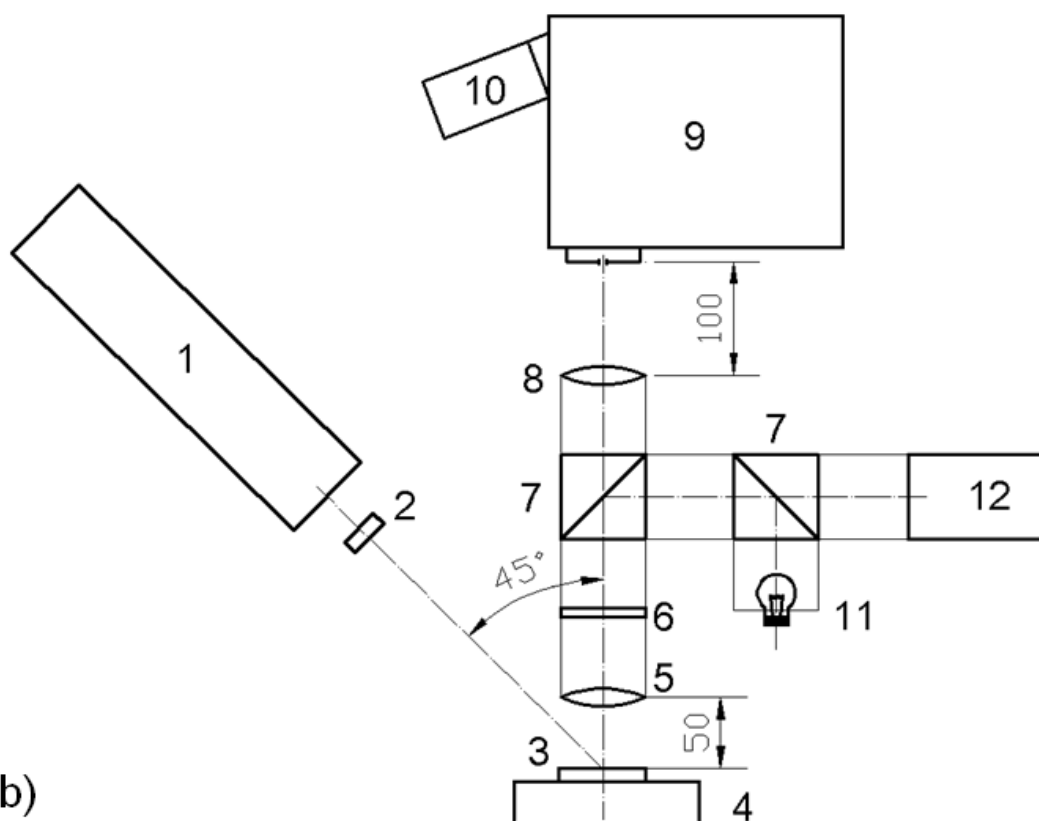
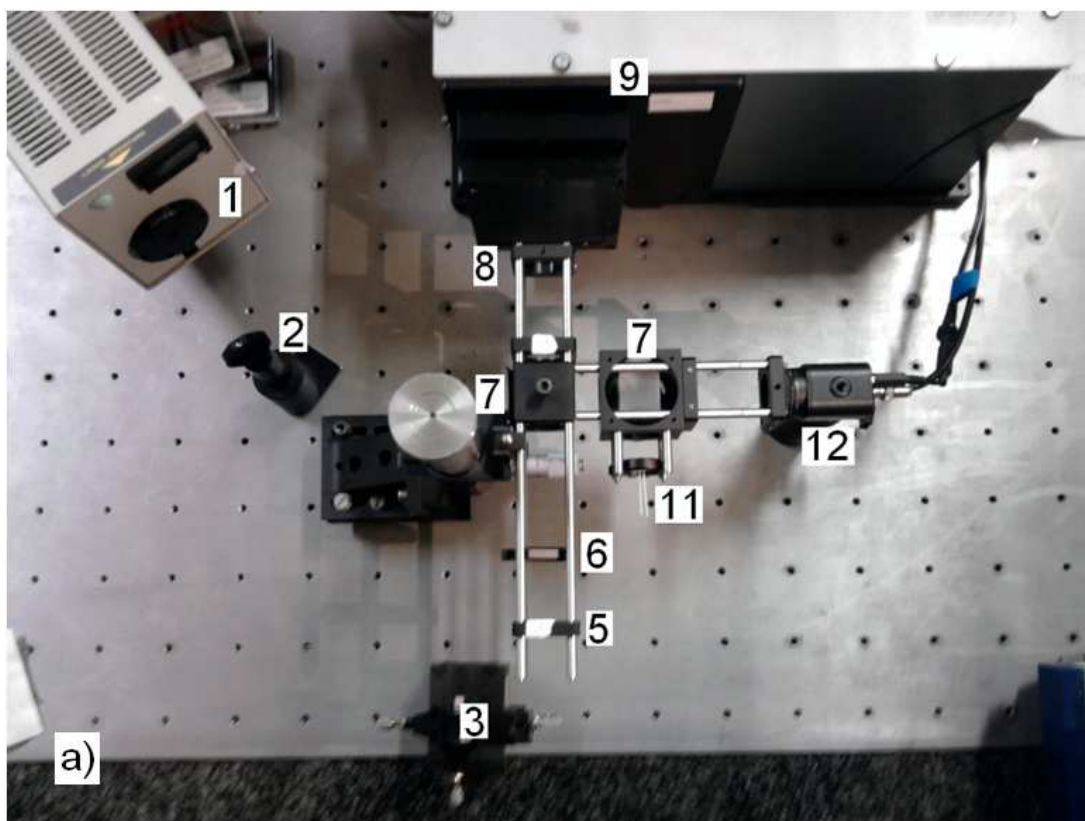
Kamera je využita pro jednodušší hledání pozice vzorku, tak aby ležel v ohnisku objektivu 5). Vzorkem se pohybuje ve směru optické osy a hledá se, kdy je obraz povrchu ostrý.

4.2 Aparatura po úpravě

Jak už bylo výše zmíněno, úprava aparatury probíhala hlavně kvůli nevhodnosti prvků jako mikroskopový objektiv a spojná čočka, které nebyly vhodné pro použití v UV oblasti světelného záření. Nebyla také známa propustnost optické soustavy jako celku. Úpravu prováděl kolektiv ÚFI a zahrnovala následující komponenty; filtr mezi laserem a vzorkem byl nahrazen účinnějším a s výrazně menším intervalem propustnosti kolem 325 nm, objektiv a spojná čočka byly nahrazeny čočkami vhodnými do UV a došlo k rozvoji větve pro zaostřování na povrch vzorku. Přídavné osvětlení je nyní v ose soustavy, dříve se přisvit prováděl ručně a pod úhlem. Viditelnost vzorku CCD kamerou nebyla kvalitní.

Princip experimentu je následující:

Vzorek, po umístění na manipulátor 3), se pomocí CCD kamery 12) a přídavného osvětlení 11) se nejprve hledá ostrý obraz tvořený plankonvexní čočkou 5). Vzorek je excitován spojitým UV zářením, vycházejícím z laseru 1) a filtrovaným přes filtr 2). Luminiscence je sbírána čočkou 5), která vytváří rovnoběžný svazek. Ten prochází přes filtr 6) a plankonvexní čočkou 8) je fokusován na štěrbinu monochromátoru. Hranol 7) v části vodící luminiscenční záření se při experimentu odstraňuje. Materiál tohoto hranolu je optické sklo, které není vhodné pro použití v UV oblasti. Je však možnost použití tohoto hranolu jako účinného filtru, pokud se luminiscence nachází v jiné než UV oblasti.



Obr. 25: Reálné zobrazení: a) a schéma, b) fotoluminiscenční aparatury po úpravě;
 1 - HeCd laser, 2 - filtr, 3 - vzorek, 4 - kryostat, 5 – plankonvexní čočka, 6 - filtr,
 7 - hranol, 8 – plankonvexní čočka, 9 - spektrograf, 10 - detektor, 11 - osvětlení,
 12 - CCD kamera

Podrobnější popis jednotlivých částí aparatury:

Prvky 1,3,6,7,9,10,12 zůstaly a nově přibyly následující součásti:

2) Filtr Bandpass Interference filter typ NT67-755 od výrobce Edmund Optics [37]
Tento filtr je silnější a má výrazně užší pás propustnosti než předchozí typ.

4) Kryostat s manipulátory PT-1 od výrobce ThorLabs [38] (ve fázi výroby)

5) Plankonvexní čočka LA4148 od výrobce ThorLabs s ohniskovou vzdáleností $f = 50 \text{ mm}$ [39]

Tato čočka je vyrobena z taveného křemene a má propustnost $185 \text{ nm} - 2100 \text{ nm}$. Pro použití v UV spektru je tedy velmi vhodná. Slouží primárně ke sběru luminiscenčního záření, ale využívá se i k nalezení pozice vzorku pomocí CCD kamery 12). Vychází z ní rovnoběžný svazek, který prochází soustavou na fokusující čočku 8) nebo je hranolem odkloněno do druhé větve k CCD kameře.

8) Plankonvexní čočka LA4380 od výrobce ThorLabs s ohniskovou vzdáleností $f = 100 \text{ mm}$ [40]

Tato čočka je také vyrobena z taveného křemene a má propustnost $185 \text{ nm} - 2100 \text{ nm}$. Tato čočka slouží k fokusaci luminiscenčního svazku na štěrbinu.

11) Přídavné osvětlení

Principiálně použité pouze k přísvitě vzorku k lepšímu obrazu CCD kamery 12). Nemá žádnou zvláštní funkci ani není použité v experimentu.

5 Zařízení pro dosažení nízkých teplot

Obecně je známo, že materiály mají za různých teplot rozdílné (nejen fyzikální) vlastnosti. Pokud chceme tyto vlastnosti studovat, pak je nutné použít určitý způsob chlazení. V technické i experimentální praxi se lze setkat s rozličným množstvím zařízení a principů chlazení součástí nebo vzorků. Zabývat se zde však budeme pouze kryostaty.

Většina pevných látek při pokojové teplotě nemá nijak výrazné nebo patrné luminiscenční spektrum. Luminiscence se u těchto látek projevuje až při silném ochlazení. Mohlo by se zdát, že je to v přímém rozporu s Planckovým vyzařovacím zákonem. Tento jev se dá vysvětlit tak, že při ochlazení se stávají více pravděpodobné přechody, které mají za následek vyzáření luminiscenčního fotonu, než ty, které pouze předávají energii ve formě kmitů mřížce. Luminiscenci se proto také říká *studené světlo*. U látek s patrnou luminiscencí už při pokojové teplotě dochází při ochlazení k výraznému nárůstu intenzity.

5.1 Druhy chlazení

Chlazení může probíhat pomocí média nebo termoelektricky. Termoelektrické chlazení představuje nejjednodušší a poměrně účinný typ chlazení. Využívá se zejména Peltierových článků, kterými se dá dosáhnout hodnot až $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (188 K). Výhodou je jednoduchá kontrola a regulace teploty. Při chlazení médiem, ať už v plynném nebo v kapalném stavu, je možnost změny chlazení regulací průtoku. V případě chladicí kapaliny (dusík, helium) je možné teplotu regulovat čerpáním par místo samotné kapaliny.

Jako médium se používají etanol, isopentan, etan a propan, které pokrývají oblast od $-117\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-189\text{ }^{\circ}\text{C}$ (156 K – 84 K). Chlazení kapalným dusíkem (77 K) představuje kompromis mezi náročností výroby a dosažitelnou chladicí teplotou. Používá se ve většině experimentech. Chlazení kapalným héliem, rozmezí od $-268,94\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-270,98\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4,21 K - 2,17 K) představuje nejnáročnější typ chlazení. Je potřeba speciálních materiálů do nízkých teplot.

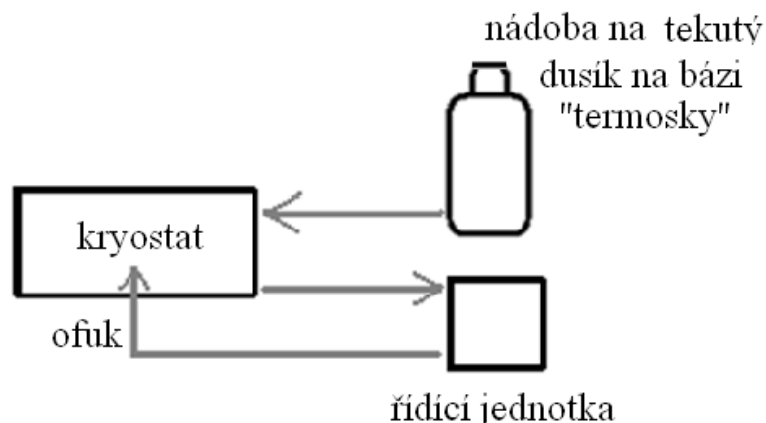
5.2 Návrh kryostatu

Součástí bakalářské práce je i návrh a konstrukce vlastního kryostatu, který bude sloužit k měření fotoluminiscenčních spekter vzorků vytvořených především v laboratořích Ústavu fyzikálního inženýrství.

Návrh vycházel z komerčního kryostatu LTS-350 od firmy Linkam, který byl na zdejším ústavu již několikrát zapůjčen a to z Ústavu fyziky kondenzovaných látek PŘF MU.



Obr. 26: Komerční kryostat LTS-350 od firmy Linkam



Obr. 27: Schéma oběhu dusíku v komerčním kryostatu Linkam LTS-350

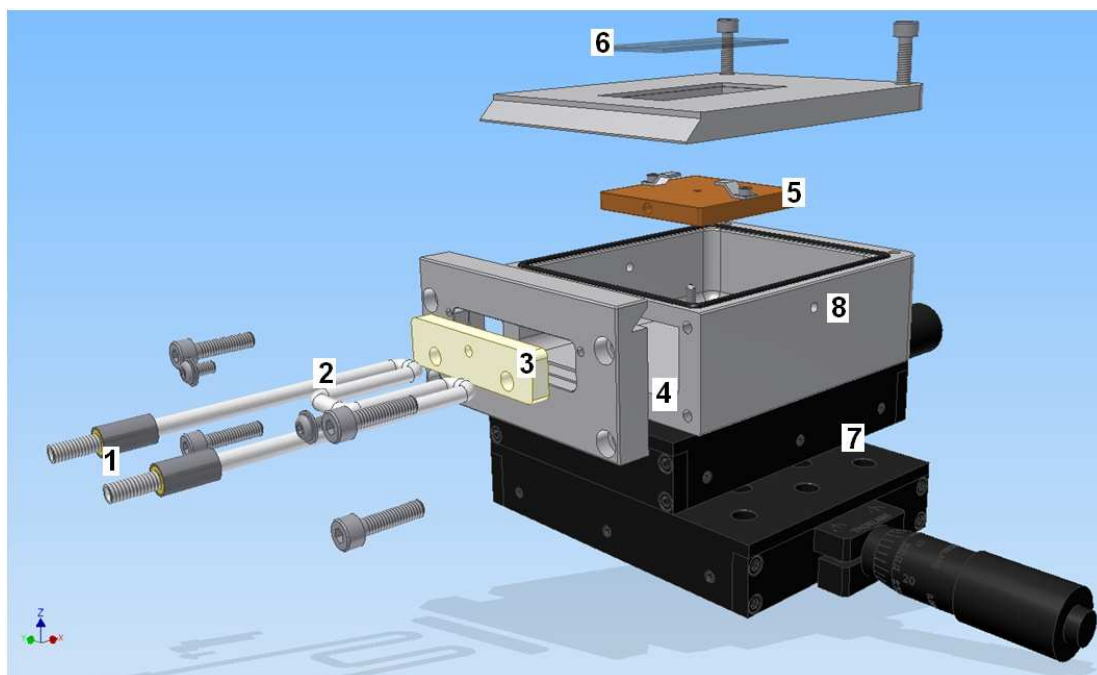
Princip a vlastnosti kryostatu Linkam:

Tento typ kryostatu funguje na principu chlazení tekutým dusíkem i jeho parami (v závislosti na průtoku). Dusík je čerpán řídicí jednotkou z „termosky“ a přiváděn izolovanými hadicemi do tělíska se vzorkem, který se v důsledku tepelné výměny ochlazuje. Ohřátý dusík je pak veden do vnitřních prostor kryostatu a na vnější stranu sklíčka, kde oba tyto vývody zamezují kondenzaci vodních par a následně vzniku ledu. Je také možnost udržovat tělo kryostatu na konstantní teplotě a to pomocí vodního oběhu.

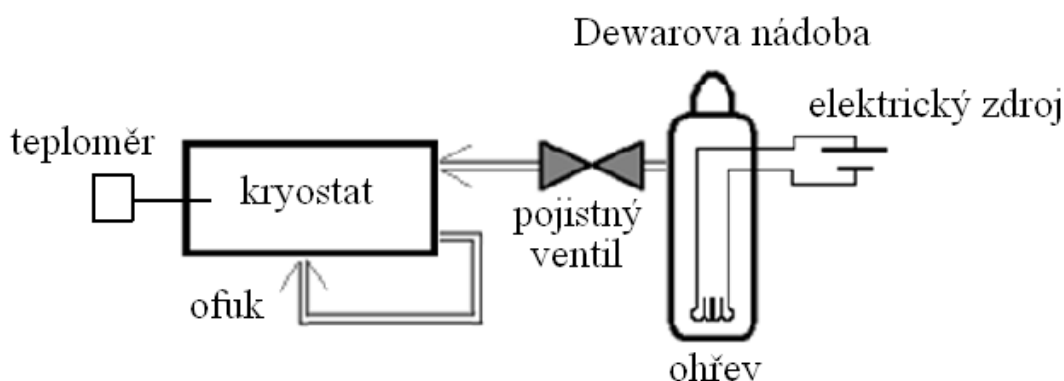
Kryostat byl konstruován pro měření ve vodorovné poloze (např. pro optický mikroskop), kdy vzorek nebyl pevně přichycen, ale pouze uložen na manipulátorech na výměníku. Pro naše účely je však nutné uchytit vzorek ve svislé rovině. Z toho důvodu byl vlastní kryostat navržen tak, aby byl vzorek pevně uchycen k výměníku a pohyb v rovině vzorku byl zajišťován pomocí vnějších manipulátorů, které pohybují celým kryostatem (tím je i zamezeno přestupu tepla ke vzorku v případě použití vnitřních posuvů).

To byl jeden z důvodů, proč se vytvořil vlastní návrh kryostatu. Ten má totiž fungovat ve vertikální poloze a je nutné vzorek uchytit.

Vlastní návrh probíhal po konzultaci na ÚPT (Ústav přístrojové techniky) v Brně u skupiny zabývající se nízkými teplotami a kryogenikou. Důvodem byla volba materiálů a nejvhodnější uspořádání pro chod dusíku.



Obr. 28: Návrh vlastního kryostatu: 1 – koncovky pro připojení teflonových hadiček, 2 – ohýbaná měděná trubička pro vedení dusíku, 3 – silonový nosník trubiček, 4 - tělo kryostatu, 5 – mosazný výměník s držáky vzorku a otvorem pro termočlánek, 6 - sklíčko propustné i v UV oblasti, 7 - posuvy PT-1 [20], 8 – otvory pro přívod a vývod ohřátého dusíku



Obr. 29: Navržené schéma oběhu

Princip navrženého kryostatu je zobrazen na obr. 29. Ohřev pomocí topné spirály v Dewarově nádobě způsobuje zvýšení vnitřního tlaku, čímž je zajištěn výtlač dusíku přes ventil (v kombinaci s pojistným ventilem) a izolovanou trubičku k výměníku. Měděná trubička je připájena k mosaznému výměníku, čímž dochází k přestupu tepla na vzorek (chlazení). Plynný dusík vychází z druhé koncovky a je přiveden přes horní otvor do vnitřní části kryostatu a k vnější straně sklíčka. Tyto dusíkové páry prochází celým prostorem kryostatu, kde tvoří vlastní atmosféru zabráňující kondenzaci vodních par na povrchu vzorku. Zbytky těchto par jsou pak vedeny na vnější povrch sklíčka. Hlavní rozměry kryostatu jsou (80 x 40 x 105) mm.

6 Vlastní měření

6.1 Ovlivnění měřeného fotoluminiscenčního spektra

Pro získání co nejlepšího a reálného fotoluminiscenčního spektra, je nutné vhodně nastavit nemalé množství parametrů měření, znát optické vlastnosti celé aparatury a omezit působení vnějších vlivů. Mezi tyto parametry a vlastnosti patří:

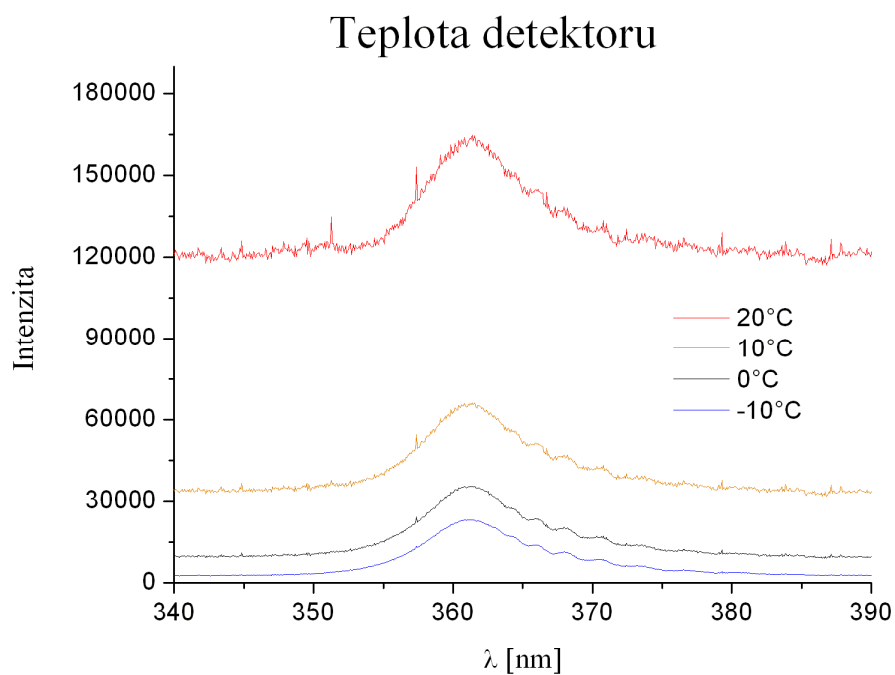
- o *Propustnost optické soustavy:* Každý prvek v soustavě má svoji transmisní křivku, odrazivost, pás propustnosti, citlivost, atd. Všechny tyto parametry mohou a ovlivňují měřené spektrum. Pokud známe propustnost optické soustavy, můžeme sestavit korekční funkci, kterou podělíme získané spektrum. Tímto způsobem se můžeme velmi přiblížit skutečnosti.
- o *Teplota detektoru:* U detektoru je velmi důležitou hodnotou úroveň šumu. Jak již bylo zmíněno, ten je závislý na teplotě. Chlazením detektoru se dá tento šum minimalizovat.
- o *Teplota vzorku:* Pro luminiscenční experimenty je žádoucí udržovat vzorek na co nejnižší teplotě, a to kvůli zvýšení intenzity luminiscenčního záření.
- o *Šířka vstupní štěrby spektrografu:* Šířka štěrby ovlivňuje množství záření, které se do spektrografu dostane. Při použití široké štěrby dostaneme silný signál v němž se mohou ztratit cenné detaily (zhoršuje se rozlišení). Oproti tomu volba příliš malé štěrby, snižuje kvalitu spektra kvůli nízkému poměru mezi signálem a šumem.
- o *Integrační doba:* Detektory nejsou kontinuálně pracující zařízení. Důležitým parametrem je tedy rychlost sejmутí signálu, expoziční doba a celkový počet skenů. Při velmi krátké expozici, dochází k velkému zhoršení poměru mezi signálem a šumem.
- o *Jiné elementy* (např. filtry)

Všechna měření v této kapitole probíhala na GaN nadeponované pomocí metody MOCVD na safírový (Al_2O_3) oboustranně leštěný substrát. Hustota dislokací je menší než 10^8 cm^{-2} . Tento vzorek byl zvolen z důvodu velmi kvalitní vrstvy, která má silný a zřetelný fotoluminiscenční průběh.

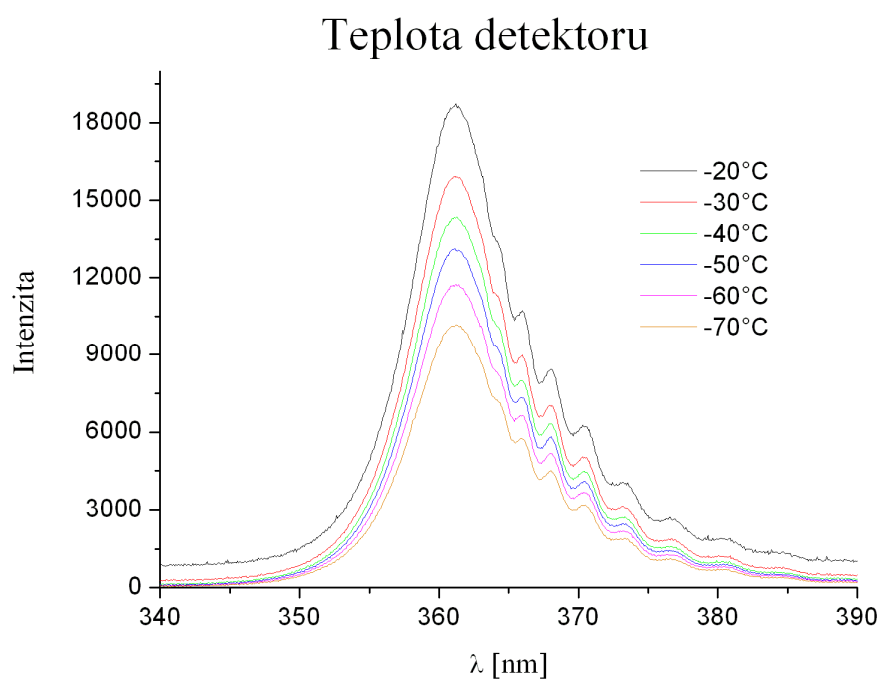
Při měření se většinou standardně nejprve měřilo pozadí (background), které obsahovalo šum detektoru a nežádoucí signály z okolí (téměř zamezeno zatěmněním) a poté se měřila fotoluminiscence, pozadí se poté automaticky odečetlo. Rozklad záření se prováděl na zelené mřížce (viz str. 26)

6.2 Vliv teploty detektoru

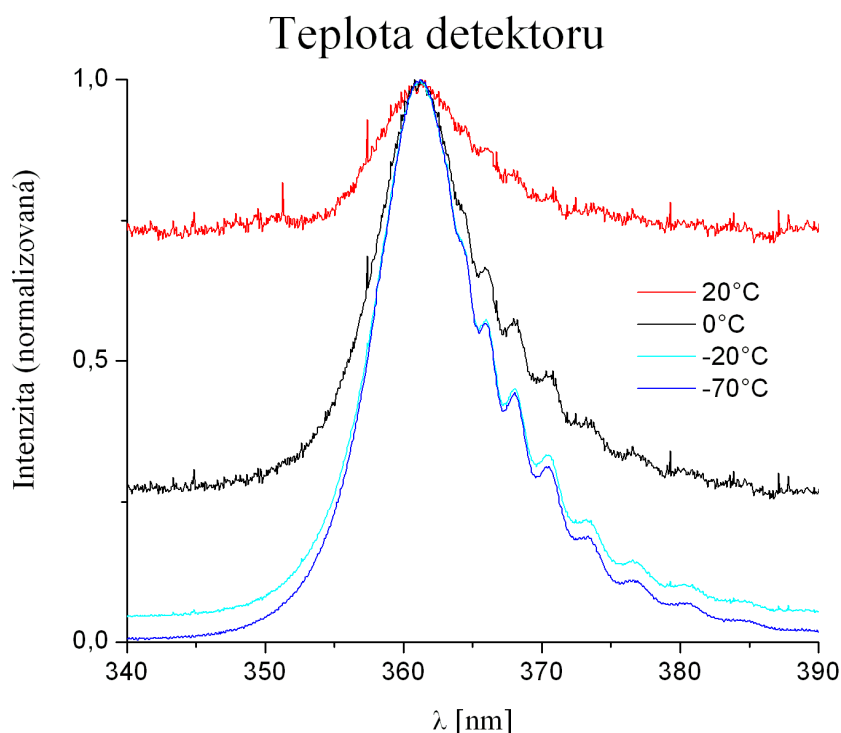
Měření probíhalo s následujícím nastavením spektrografu: šířka štěrby $10 \mu\text{m}$, studovaná oblast $330 - 400 \text{ nm}$, integrační doba $100 \times 0,1 \text{ s}$. Grafy jsou rozděleny pro lepší rozlišení na část s vyšší teplotou a na část s nižší teplotou.



Graf 1: Vliv teploty detektoru na šumové pozadí



Graf 2: Vliv teploty detektoru na šumové pozadí



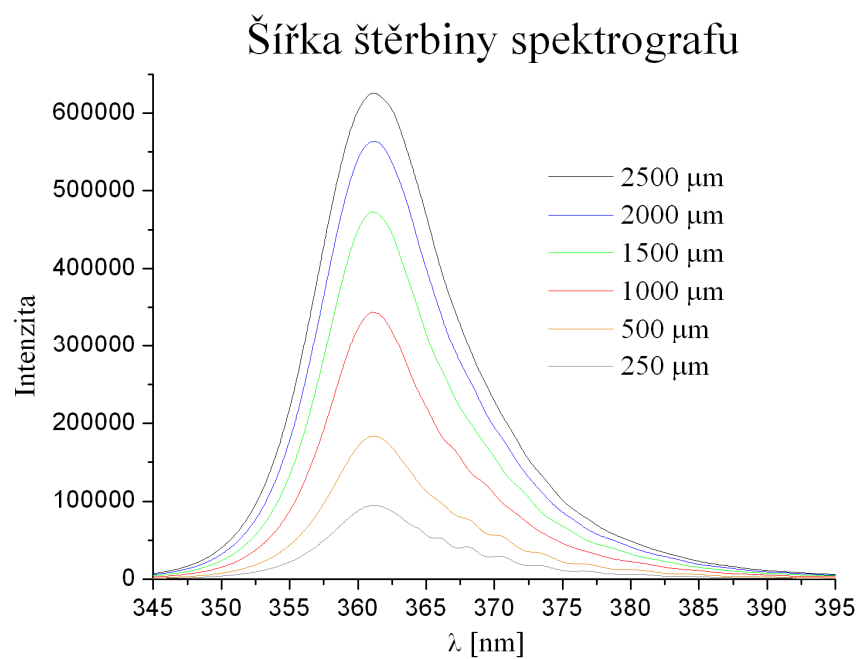
Graf 3: Normalizovaný graf závislosti šumu na signálu při různých teplotách

Z grafu je patrné, že se snižující se teplotou detektoru, se zlepšuje poměr signálu a šumu a dochází k vyhlazení křivky. V normalizovaném grafu pak jde vidět poměr mezi signálem a šumem, zvláště pak u vyšší teploty detektoru. Nicméně u vzorků se silnou luminiscencí je postačující teplota detektoru už -20°C . U materiálů se slabou luminiscencí je naopak žádoucí dosáhnout co nejnižší teploty detektoru, kvůli výraznému potlačení šumu.

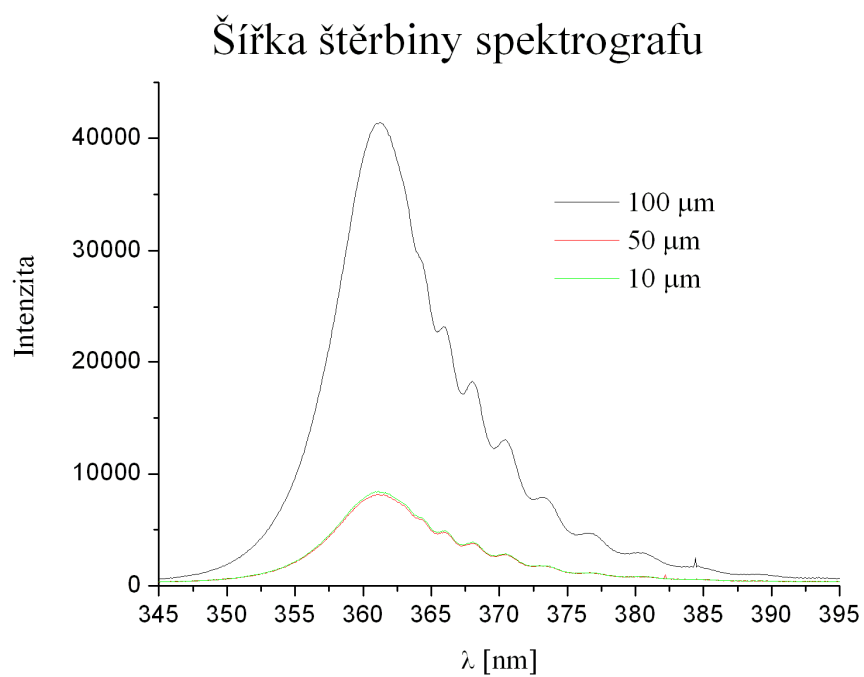
6.3 Vliv šířky štěrby

Měření probíhalo s následujícím nastavením spektrografu: teplota detektoru -70°C , studovaná oblast $330 - 400\text{ nm}$, integrační doba $100 \times 0,1\text{ s}$. Grafy jsou opět pro lepší přehlednost rozděleny do dvou částí.

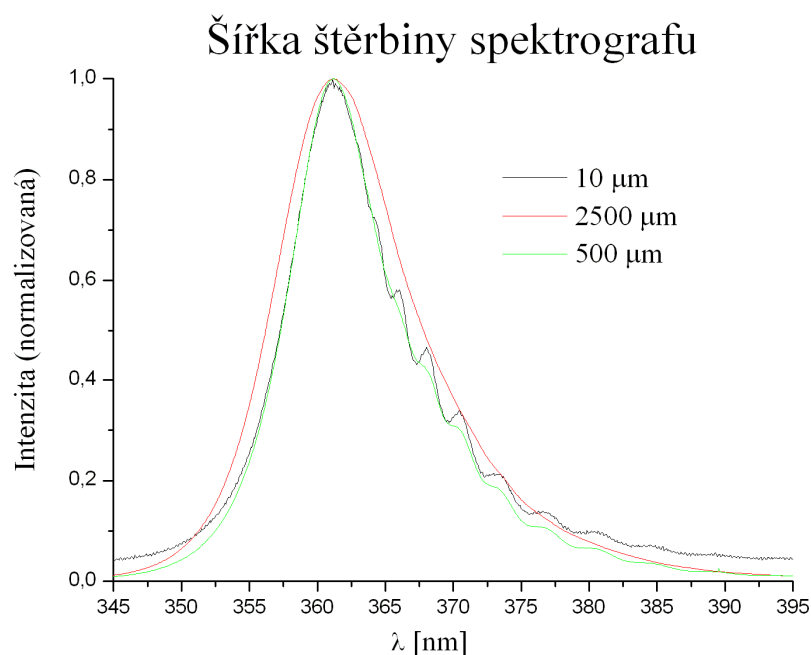
Z grafů lze usoudit, že čím širší štěrbina, tím více signálu se do spektrografu dostane. Nicméně není žádoucí mít štěrbinu příliš širokou, jelikož se snižuje spektrální rozlišení a tím ztrácíme detailní informace o spektru. Na druhou stranu příliš malá štěrbina způsobuje interferenci (difrakci) signálu, ve kterém se eventuálně mohou skrývat cenné detaily studovaného luminiscenčního signálu. Z normalizovaného grafu lze usoudit, že šířka štěrby nijak neovlivňuje poměr mezi signálem a šumem.



Graf 4: Závislost velikosti signálu na šířce vstupní štěrby spektrografu



Graf 5: Závislost velikosti signálu na šířce vstupní štěrby spektrografu

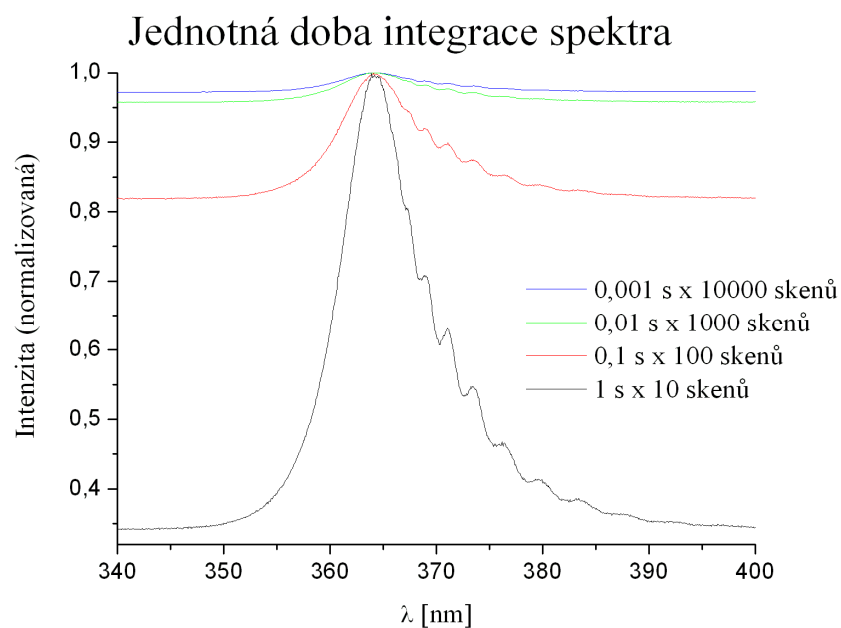


Graf 6: Normalizovaný graf závislosti velikosti signálu na šířce vstupní štěrby spektrografu

6.4 Vliv integrační doby

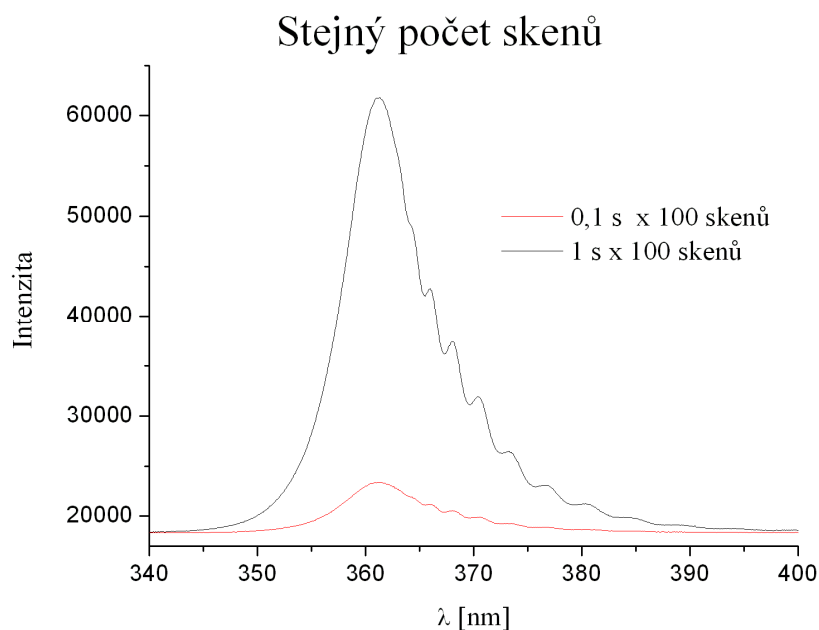
Měření probíhalo s následujícím nastavením spektrografu: teplota detektoru -70°C , šířka štěrby 10 μm , studovaná oblast 330 – 400 nm.

Nejprve byl studován vliv integrace spektra při zachování celkové doby, v tomto případě 10 s, pro různé expozice jednoho skenu a rozdílný počet skenů.

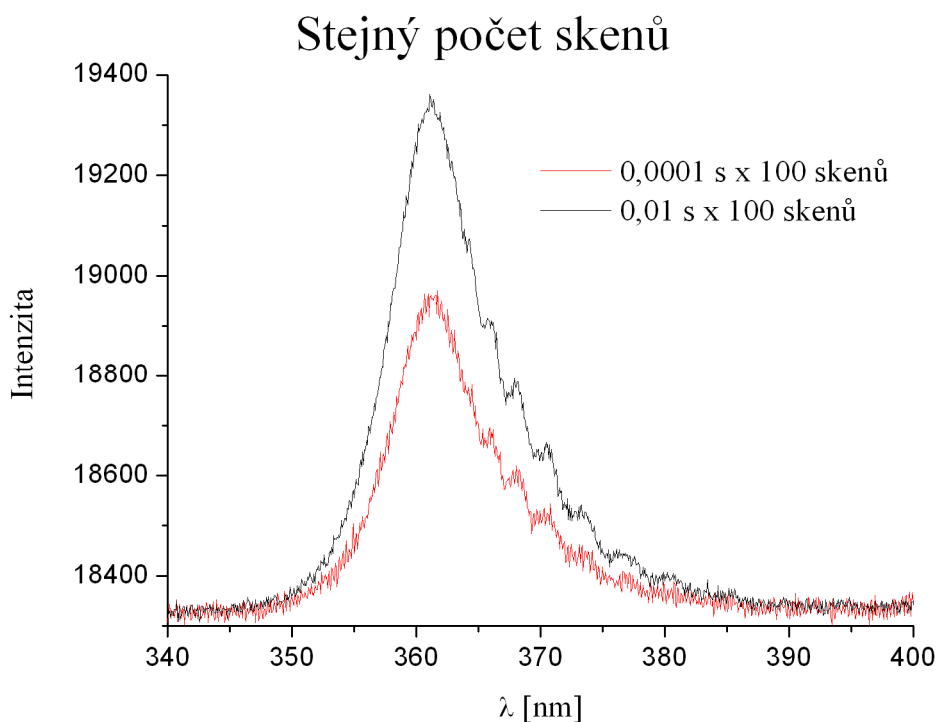


Graf 7: Znázornění poměru mezi signálem a šumem při zachování stejné celkové integrační doby

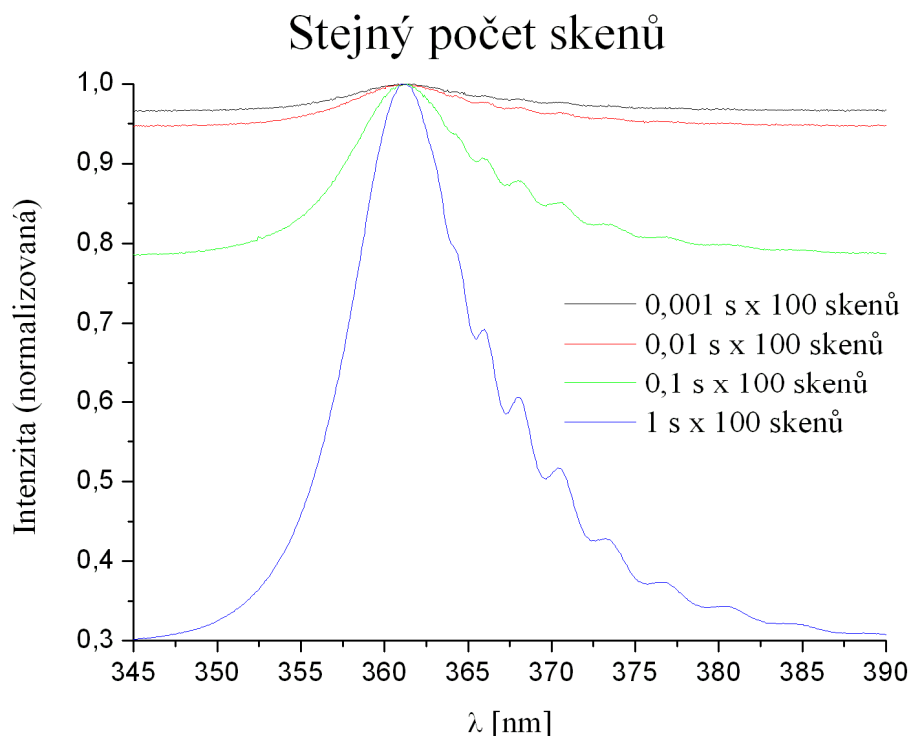
Je jasné, že se snižováním integračního kroku se ztelně zhoršuje poměr signál šum. Důvodem je, že během velmi krátké doby, například 0,001s, se nestihne získat dostatečné množství signálu k tomu, aby převažoval nad šumovým pozadím. Následně byl zvolen pevný počet skenů a měnila se doba snímání signálu.



Graf 8: Znázornění poměru mezi signálem a šumem při nastavení různé expoziční doby pro jeden sken



Graf 9: Znázornění poměru mezi signálem a šumem při nastavení různé expoziční doby pro jeden sken



Graf 10: Znázornění poměru mezi signálem a šumem při nastavení různé expoziční doby pro jeden sken

Nejlepší poměr mezi signálem a šumem vykazuje dlouhá integrační doba. Naopak nejhorší poměr má spektrum, které snímá po tisícině sekundy. Úměrně se zvětšenou expoziční dobou se zvyšuje množství signálu ku šumu. Je tedy zřejmé, že výhodnější je nastavit delší expoziční dobu pro jeden sken a menší počet skenů, nežli kratší expoziční dobu a větší počet skenů.

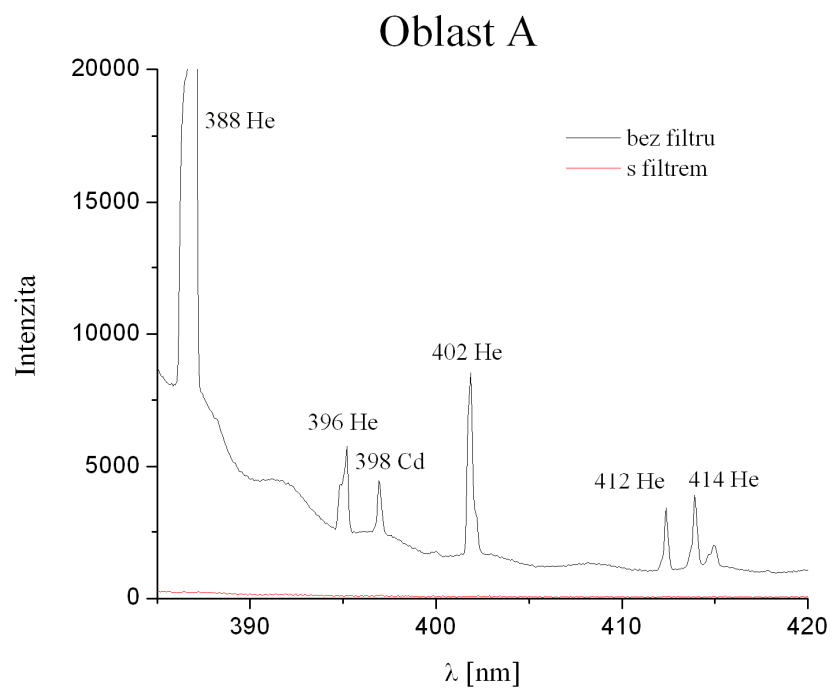
6.5 Měření s úzkopásmovým filtrem u laseru a bez něj

Použití filtru u laseru je kvůli vyfiltrování nežádoucích měřitelných píků ve spektru, které se tvoří v plynové trubici laseru. Tyto emisní čáry jsou účinně odstíněny filtrem NT67-755 od výrobce Edmund Optics [37].

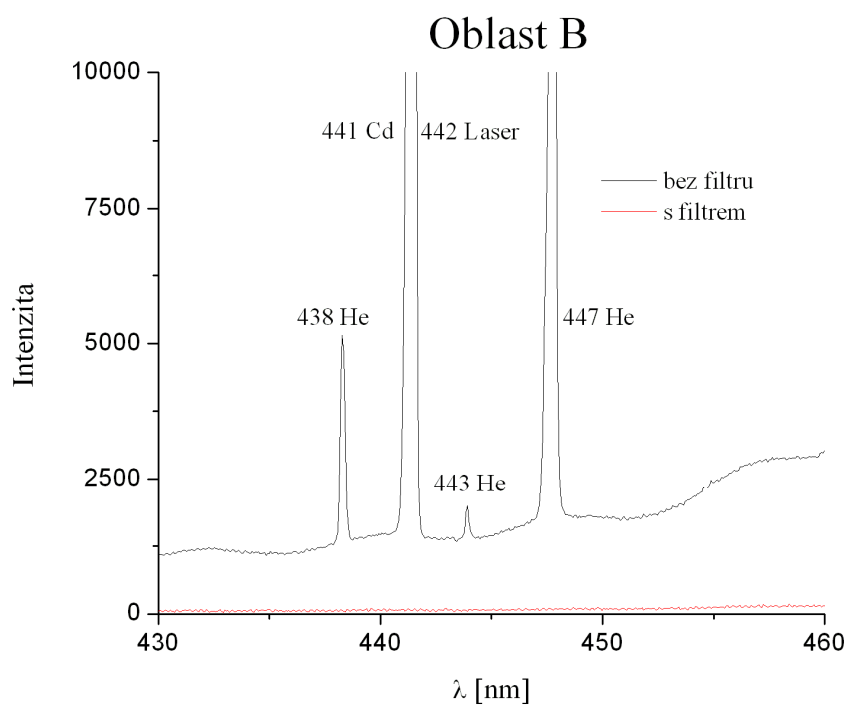
Měření s a bez tohoto filtru probíhalo následujícím nastavením spektrografu: teplota detektoru -70°C , šířka štěrby $10\text{ }\mu\text{m}$, integrační doba $100 \times 0,1\text{ s}$, studované oblasti A: $(385 - 420)\text{ nm}$, B: $(430 - 460)\text{ nm}$. Šířka štěrby a integrační doba byly nastaveny na takových hodnotách, aby nedošlo přehlcení detektoru. V obou oblastech byl odečten šum.

Tento filtr nejen že vyruší nechtěné emisní čáry, ale sníží intenzitu laseru natolik, že výrazně zeslabí celé luminiscenční spektrum.

Identifikace emisních čar byla provedena s pomocí následujících zdrojů [41, 42].



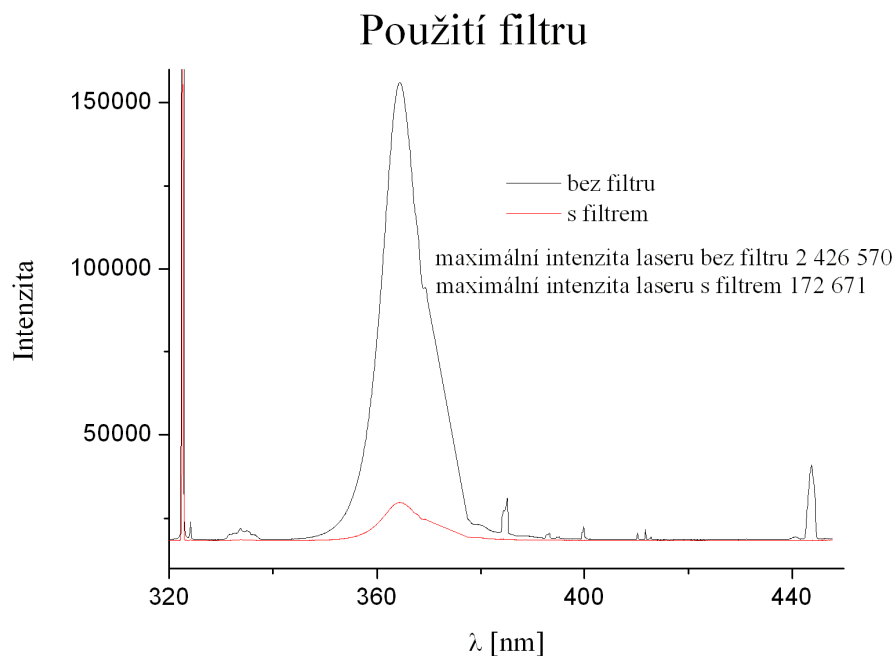
Graf 11: Vyfiltrování vyznačených emisních čar v oblasti A



Graf 12: Vyfiltrování vyznačených emisních čar v oblasti B

6.6 Měření s filtrem XUL0325 v optické soustavě

Jak již bylo zmíněno, tento filtr slouží k zeslabení odraženého excitačního záření do optické soustavy. Měření probíhalo s následujícím nastavením spektrografu: teplota detektoru -70°C , šířka štěrbinu $10\text{ }\mu\text{m}$, integrační doba $100 \times 0,1\text{ s}$.



Graf 13: Porovnání spektra s využitím filtru

Lze vidět, že filtr výrazně snižuje odražené excitační záření a zároveň filtruje celou oblast.

7 Závěr

Hlavním cílem bakalářské práce bylo uvedení nejprve do problematiky luminiscenční spektroskopie a poté konkrétně do problematiky fotoluminiscenční spektroskopie. Tato metoda slouží především k výzkumu tenkých a ultratenkých vrstev (v našem případě např. GaN) a jiných struktur. Fotoluminiscenční spektroskopie je jedna z předních metod užitých ve výzkumu kvality, čistoty a druhu polovodičových vrstev.

V první a druhé kapitole jsou popsány principy a zařízení použitelné ve fotoluminiscenčních experimentech a druhy jeho uspořádání. V následující třetí kapitole se probírají vlastnosti dnes velice žádaných GaN vrstev. Patří sem i obecné vlastnosti (jak fyzikální tak fotoluminiscenční) těchto vrstev. Také jsou zde názorně vyloženy principy a metody výroby GaN vrstev a různé vlivy na fotoluminiscenční spektrum, kterými jsou např. přirozené defekty, nečistoty a dopující prvky, krystalografická orientace nebo teplota vzorku při výrobě a při samotném měření.

Následuje popis fotoluminiscenční aparatury umístěné na Ústavu fyzikálního inženýrství, která obsahuje i její úpravy. Ty byly provedeny zejména v optické části a to volbou optických prvků vhodných do UV oblasti spektra a rozvojem větve pro optické zaostřování na povrch vzorku.

Další část bakalářské práce se zabývá zařízeními pro dosažení nízkých teplot, které jsou důležité pro studování vlastností (fotoluminiscenčních) závisících na teplotě materiálu. Kromě samotné studie byl i navržen vlastní kapalným dusíkem chlazený kryostat, který je momentálně ve fázi výroby. Důvodem vytvoření vlastního kryostatu je snaha zesílit měřené fotoluminiscenční záření a určitá konstrukční nevhodnost zapůjčovaného komerčního kryostatu Linkam.

V poslední kapitole o vlastním měření se rozebírají jednotlivé vlivy, jako jsou teplota detektoru, šířka štěrbin, expoziční doba nebo použití filtrů, na fotoluminiscenční spektrum. Poté následuje jejich ověření pomocí vlastních měření. Jako testovací vzorek byl použit GaN deponovaný pomocí metody MOCVD na safírový substrát. Bohužel se doposud nepodařilo změřit fotoluminiscenční spektrum jiných GaN vzorků, které byly vytvořeny v laboratořích zdejšího Ústavu fyzikálního inženýrství. A to z důvodu nedosažení potřebné citlivosti celé aparatury pro měření fotoluminiscenčních vlastností právě těchto vzorků.