

Politechnika Wrocławska
Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Dziedzina: nauki ścisłe i przyrodnicze

Dyscyplina: nauki fizyczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Właściwości niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych w zakresie średniej i długofalowej podczerwieni

mgr inż. Monika Mikulicz

Promotor: dr hab. inż. Marcin Motyka

Słowa kluczowe:

spektroskopia fourierowska,

półprzewodnikowe struktury niskowymiarowe,

lasery VCSEL, kwantowe lasery kaskadowe, zwierciadła Bragga, podfalowe siatki dyfrakcyjne



Politechnika
Wrocławska

Wrocław 2025

Streszczenie:

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań spektroskopowych, które pozwoliły na eksperymentalną weryfikację optycznych właściwości nowych rozwiązań wspierających rozwój laserów typu VCSEL (ang. Vertical Cavity Surface Emitting Lasers) o emisji w zakresie średniej i długofalowej podczerwieni. Rozwój źródeł światła w tym zakresie spektralnym jest kluczowy między innymi dla zagadnień związanych z tzw. optyczną detekcją gazów. W tym kontekście lasery typu VCSEL stanowią obiecującą alternatywę dla tradycyjnych emiterów krawędziowych, oferując wysoką jakość wiązki, jednomodowość oraz możliwość przestrajania długości fali emisji. Prezentowane w pracy badania skupiają się na kluczowych komponentach tych laserów tworzących wnękę rezonansową, takich jak rozproszone zwierciadła Bragga (DBRs ang. Distributed Bragg Reflectors) oraz podfalowe siatki o wysokim kontraście współczynnika załamania (HCGs ang. High Contrast Gratings). Przeprowadzono liczne badania spektroskopowe wspierane symulacjami numerycznymi, które pozwoliły na dobór i optymalizację parametrów geometrycznych wspomnianych struktur półprzewodnikowych.

Pierwsza część pracy zawiera teoretyczne wprowadzenie do tematyki badań, wyjaśniające motywację i omawiające najważniejsze techniki optycznej detekcji gazów. Następnie opisano półprzewodnikowe źródła światła używane w zakresie spektralnym średniej i długofalowej podczerwieni oraz ich kluczowe komponenty ze szczególnym uwzględnieniem studni kwantowych i elementów odbiciowych (zwierciadeł) tworzących wnękę rezonansową. Kolejna część rozprawy doktorskiej omawia szczegółowo techniki wzrostu epitaksjalnego i modyfikacji struktur półprzewodnikowych oraz techniki spektroskopowe użyte do charakteryzacji optycznej przedstawionej w kolejnej części rozprawy doktorskiej zawierającej otrzymane wyniki eksperymentalne.

Jednym z osiągnięć przedstawionych w pracy jest wykazanie możliwości wytworzenia siatek HCG o wysokim współczynniku odbicia i przestrajalności osiągniętej wyłącznie przy pomocy zmiany głębokości trawienia, działających w zakresie średniej podczerwieni. Natomiast w przypadku badań nad strukturami HCG wytrawionymi w rdzeniu lasera kaskadowego zaobserwowano wzrost intensywności sygnału fotoluminescencji o 1500%, po zastosowaniu odpowiednio wytrawionej siatki. Przeprowadzone badania potwierdziły, że poprzez odpowiednio zaprojektowane siatki można kontrolować polaryzację światła transmitowanego bądź odbijanego, co czyni je potencjalnymi elementami wykorzystywanymi do konstrukcji laserów VCSEL bazujących na schemacie obszarów aktywnych kwantowych laserów kaskadowych.

Dalsze badania koncentrowały się na opracowaniu nowatorskich zwierciadeł Bragga, w tym hybrydowych zwierciadeł DBR z warstwami metalicznymi oraz tzw. zwierciadeł plazmonicznych, w których kontrast współczynników załamania uzyskano poprzez zastosowanie warstw o znacznie różnym poziomie domieszkowania. Zwierciadła te pozwoliły na osiągnięcie odbicia przekraczającego 90%, co otwiera nowe perspektywy dla ich zastosowania w strukturach emitujących w średniej podczerwieni wykorzystujących pionowe wnęki rezonansowe.

Przeprowadzone w ramach pracy pomiary spektroskopowe FTIR (ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy), w połączeniu z pomiarami elipsometrycznymi oraz obrazowaniem mikroskopowym, pozwoliły dodatkowo na wyznaczenie współczynników załamania dla materiałów półprzewodnikowych wykorzystywanych w modelowaniu i projektowaniu urządzeń optoelektronicznych w zakresie średniej i długofalowej podczerwieni. Wyznaczono zależności temperaturowe współczynników załamania dla InP, InGaAs, AlAs i GaAs w zakresie temperatur 10–300 K. Wiedza ta pozwoliła na ograniczenie liczby parametrów wykorzystywanych do symulacji widm odbicia dla DBRów projektowanych na ten zakres spektralny.

Podsumowując, przeprowadzone badania pozwoliły na optymalizację zwierciadeł Bragga i siatek HCG oraz lepsze zrozumienie ich właściwości optycznych. Przedstawione w pracy wyniki otwierają nowe możliwości w projektowaniu komponentów dla laserów VCSEL przeznaczonych do emisji w średniej i długofalowej podczerwieni, co stanowi istotny wkład w rozwój technologii optoelektronicznych, w szczególności w kontekście wytwarzania nowej generacji laserów wykorzystywanych na przykład do precyzyjnej detekcji gazów. Warto również wspomnieć iż, wyniki przeprowadzonych badań zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych, takich jak Optics Express, Physical Review Applied i Opto-Electronics Review

Abstract:

This dissertation presents the results of spectroscopic studies that enabled the experimental verification of the optical properties of novel solutions supporting the development of VCSEL (Vertical Cavity Surface Emitting Lasers) emitting in the mid- and long-wavelength infrared range. The development of light sources in this spectral range is crucial for applications such as optical gas detection. In this context, VCSELs offer a promising alternative to traditional edge-emitting lasers, providing high beam quality, single-mode operation, and wavelength tunability. The presented research focuses on the key components of these lasers that form the resonant cavity, such as Distributed Bragg Reflectors (DBRs) and High Contrast Gratings (HCGs). Extensive spectroscopic investigations supported by numerical simulations were conducted, allowing for the selection and optimization of the geometric parameters of these semiconductor structures.

The first part of the dissertation provides a theoretical introduction to the research topic, explaining the motivation behind the study and discussing the most important optical gas detection techniques. It then describes semiconductor light sources operating in the mid- and long-wavelength infrared range and their key components, with particular emphasis on quantum wells and reflective elements (mirrors) forming the resonant cavities. The following section of the dissertation discusses in detail the epitaxial growth techniques, modifications of semiconductor structures, and spectroscopic techniques used for optical characterization. The final part presents the experimental results.

One of the key achievements of this work is demonstrating the feasibility of fabricating HCGs with a high reflectivity and tunability achieved solely through etching depth variation, operating in the mid-infrared range. In the case of HCGs etched into the core of a quantum cascade laser, a 1500% increase in photoluminescence intensity was observed when an appropriately etched grating was applied. The studies confirmed that properly designed gratings can control the polarization of transmitted or reflected light, making them potential components for VCSELs based on quantum cascade laser active regions.

Further research focused on developing novel Bragg reflectors, including hybrid DBRs with metallic layers and so-called plasmonic mirrors, where the refractive index contrast was achieved by using layers with significantly different doping levels. These mirrors achieved reflectivity exceeding 90%, opening new possibilities for their application in vertical-cavity structures emitting in the mid-infrared range.

FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) measurements conducted as part of this research, combined with ellipsometry measurements and microscopic imaging, additionally

enabled the determination of refractive indices for semiconductor materials used in modeling and designing optoelectronic devices in the mid- and long-wavelength infrared range. The temperature dependence of the refractive indices for InP, InGaAs, AlAs, and GaAs was determined in the 10–300 K range. This knowledge allowed for reducing the number of unknown parameters used in the simulation of reflection spectra for DBRs designed for this spectral range.

In summary, the conducted studies enabled the optimization of Bragg reflectors and HCGs and provided a deeper understanding of their optical properties. The results presented in this dissertation open new possibilities for designing VCSEL components intended for emission in the mid- and long-wavelength infrared range, representing a significant contribution to the development of optoelectronic technology, particularly in the context of next-generation lasers used for applications such as precise gas detection. Finally, the research results have been published in renowned scientific journals such as *Optics Express*, *Physical Review Applied*, and *Opto-Electronics Review*.

Pragnę serdecznie podziękować mojemu promotorowi dr. hab. inż. Marcinowi Motyce, za nieocenioną pomoc i wsparcie podczas realizacji badań w ramach rozprawy doktorskiej. Dziękuję za zaangażowanie, cenne wskazówki oraz pouczające dyskusje, które znacząco przyczyniły się do rozwoju tego projektu.

Wyrazy wdzięczności kieruję również do mojej rodziny, która zawsze mnie wspierała i dodawała otuchy na każdym etapie pracy. Szczególne podziękowania należą się mojemu mężowi Markowi, który nieustannie jest dla mnie największym wsparciem i przewodnikiem.

1. SPIS TREŚCI

2. Cel pracy.....	1
3. Wprowadzenie.....	3
3.1. Zakres spektralny średniej i długofalowej podczerwieni	3
3.2. Motywacja – metody optycznej detekcji gazów.....	3
3.3. Grzebień częstości	6
3.4. Światłowodowa detekcja gazów.....	8
3.5. Lasery półprzewodnikowe w optycznej detekcji gazów	9
4. Laserowe źródła światła w zakresie średniej podczerwieni i ich komponenty.....	10
4.1. Lasery półprzewodnikowe.....	10
4.2. Diody laserowe	12
4.3. Studnie kwantowe	14
4.3.1. Równanie Schrödingera dla studni kwantowej	14
4.3.2. Dyspersja w płaszczyźnie studni.....	16
4.3.3. Masa efektywna	18
4.3.4. Gęstość stanów i przejścia optyczne	19
4.4. Międzyprzestrzonne lasery kaskadowe.....	23
4.5. Lasery z pionową wnęką rezonansową o emisji powierzchniowej	24
4.6. Zwierciadła Bragga.....	28
4.7. Wpływ domieszkowania na wartość współczynnika załamania światła	30
4.8. Zwierciadła Bragga i alternatywne zwierciadła w laserach VCSEL	32
4.9. Podfale siatki dyfrakcyjne	33
4.10. Zastosowania i ograniczenia laserów typu VCSEL.....	37
4.11. Kwantowe lasery kaskadowe.....	38
5. Metody wzrostu, modyfikacji i charakteryzacji struktur półprzewodnikowych.....	43
5.1. Techniki wzrostu epitaksjalnego i modyfikacji struktur półprzewodnikowych	43
5.1.1. Epitaksja z wiązek molekularnych (MBE).....	43
5.1.2. Epitaksja z wykorzystaniem związków metaloorganicznych (MOVPE).....	45
5.1.3. Fotolitografia.....	47
5.1.4. Litografia elektronowa	48
5.2. Techniki charakteryzacji struktur półprzewodnikowych.....	49

5.2.1.	Mikroskopia elektronowa.....	49
5.2.2.	Spektroskopia Fourierowska	55
5.2.3.	Pomiar pompa-sonda.....	60
5.3.	Metody wyznaczania współczynnika załamania światła.....	62
6.	Wyniki.....	67
6.1.	Odbiciowe podfalowe siatki dyfrakcyjne	67
6.2.	Siatki HCG wytrawione w rdzeniu lasera kaskadowego.....	73
6.3.	Hybrydowe zwierciadła Bragga z warstwą metaliczną	85
6.4.	Współczynniki załamania światła InP, InGaAs, AlAs, GaAs w funkcji długości fali i temperatury	94
6.5.	Plazmoneczne zwierciadła Bragga.....	101
7.	Podsumowanie.....	108
8.	Bibilografia	111
9.	Publikacje, wystąpienia konferencyjne, i staże naukowe	121

2. CEL PRACY

Główną motywacją rozwoju źródeł światła w zakresie średniej podczerwieni jest optyczna detekcja gazów. Z punktu widzenia tego zastosowania ważna jest „jednomodowość” źródła światła, wysoka jakość wiązki i możliwość przestrajania długości fali emisji. Wszystkie te wymagania spełniają między innymi lasery typu VCSEL (ang. Vertical Cavity Surface Emitting Laser) dodatkowo pozwalając na testowanie struktur jeszcze podczas procesu wzrostu co obniża koszty produkcji. W przypadku emiterów krawędziowych wnęka rezonansowa jest tworzona równolegle do powierzchni struktury poprzez pokrycie krawędzi, odsłoniętych podczas cięcia wzrastanej struktury, warstwą o wysokim współczynniku odbicia światła. Testowanie emisji w takich emiterach jest kosztowne i skomplikowane, ponieważ wymaga wcześniejszego podziału na pojedyncze urządzenia oraz naniesienia warstwy odbiciowej. Natomiast w przypadku laserów VCSEL testowanie można przeprowadzić jeszcze przed podziałem, na milionach struktur jednocześnie, co umożliwia oszczędność czasu pracy i lepszą kontrolę zużycia materiałów [1, 2]. Jednakże pozostaje wyzwaniem uzyskanie emisji w zakresie długości fali średniej/długofalowej podczerwieni dla tego typu laserów zarówno ze względu na trudność w wytworzeniu odpowiedniego obszaru aktywnego emitującego w tym zakresie - kompatybilnego z architekturą lasera o emisji powierzchniowej jak i wytworzeniem wydajniejszych luster oraz wnęk rezonansowych działających w takim zakresie spektralnym. Mimo oczywistych zalet laserów typu VCSEL oraz silnej motywacji stojącej za konstrukcją takiego urządzenia (zastosowanie w optycznej detekcji gazów), trudno w literaturze naukowej znaleźć doniesienia o działających laserach tego typu emitujących fale dłuższe niż $4\text{ }\mu\text{m}$ [3–8]. Jednym z dalekosiężnych celów doktoratu jest zaproponowanie różnego typu rozwiązań wspierających rozwój VCSEL i przeznaczonych do emisji średniej/długofalowej podczerwieni, bazujących na materiałach półprzewodnikowych III-V. Przeprowadzone badania skupiały się na eksperymentalnej weryfikacji właściwości optycznych (wspieranej przez wykonanie odpowiednich symulacji numerycznych) potencjalnych komponentów laserów VCSEL, takich jak rozproszone zwierciadła Bragga DBR (ang. Distributed Bragg Reflectors) oraz podfalowe siatki o dużym kontraście współczynnika załamania HCG (ang. High Contrast Grating). Zbadane zostały między innymi właściwości optyczne siatek HCG, pozwalające nie tylko na osiągnięcie wysokiego współczynnika odbicia ale również na kontrolę polaryzacji światła, co zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi [9, 10] pozwoli na zastosowanie ich w laserach typu VCSEL z obszarem aktywnym na bazie schematu kwantowego lasera kaskadowego. Ponadto zbadane zostały także (po

zaprojektowaniu i wytworzeniu) nowatorskie a) „hybrydowe” zwierciadła Bragga z wykorzystaniem dodatkowych warstw metalicznych oraz b) „plazmone” zwierciadła Bragga o kontraście współczynników załamania osiągniętym poprzez zastosowanie warstw o znacznie różnym poziomie domieszki. Wytworzenie wspomnianych zwierciadeł pozwoliło dodatkowo na realizację badań skoncentrowanych na wyznaczeniu współczynników załamania światła i ich zależności temperaturowych w zakresie średniej/długofalowej podczerwieni dla materiałów półprzewodnikowych wykorzystywanych w modelowaniu urządzeń optoelektronicznych na ten zakres spektralny.

Realizowane w ramach doktoratu prace miały na celu potwierdzenie następujących hipotez badawczych i realizacji celów naukowych:

1. Wykazanie możliwości wytworzenia zwierciadeł na bazie siatek HCG o dużym współczynniku odbicia i przestrajalności w zakresie średniej podczerwieni.
2. Zbadanie siatek HCG wytworzonych na strukturach imitujących schemat lasera kaskadowego wykazujących możliwość otrzymania silnej emisji z powierzchni w zakresie średniej i długofalowej podczerwieni.
3. Wykazanie możliwości wytworzenia efektywnych zwierciadeł Bragga w zakresie średniej i długofalowej podczerwieni.
4. Wyznaczenie w szerokim zakresie spektralnym współczynników załamania i ich temperaturowych zależności dla InP, InGaAs, AlAs, GaAs
5. Zbadanie wydajności odbicia dla nowego typu luster DBR wykorzystujących różnicę koncentracji elektronów w sąsiadujących warstwach zwierciadła.

3. WPROWADZENIE

3.1. ZAKRES SPEKTRALNY ŚREDNIEJ I DŁUGOFALOWEJ PODCZERWIENI

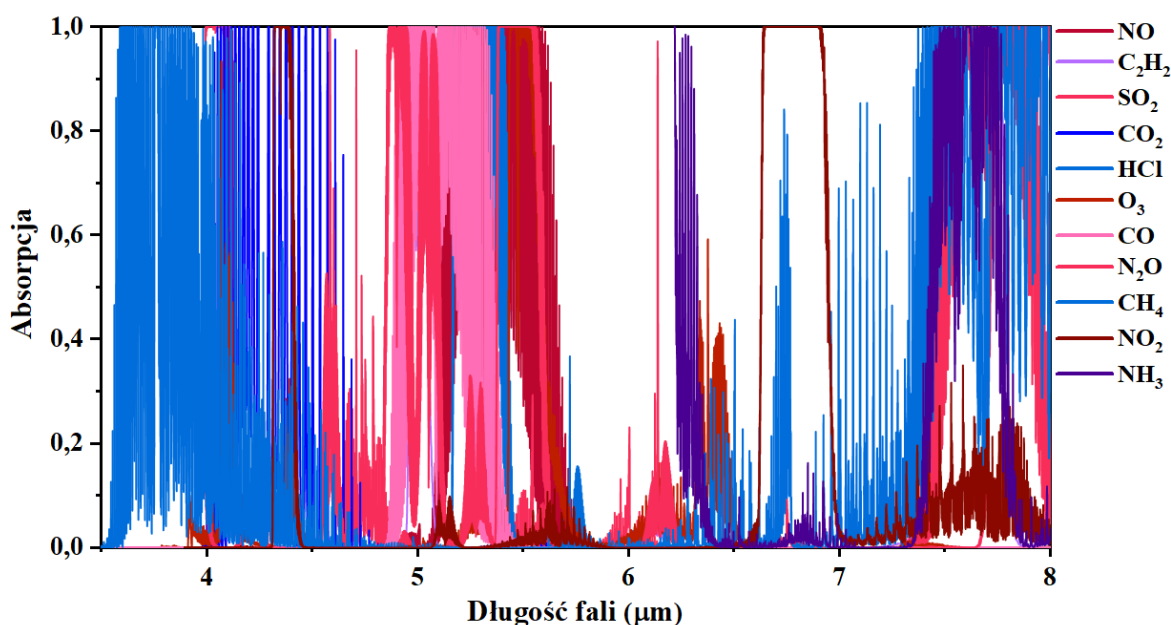
Zakresy spektralne obejmujące średnią (3–8 μm) i długofalową podczerwień (8–15 μm) stanowią obszary realizacji intensywnych badań naukowych wynikających z szerokich zastosowań różnego typu urządzeń wykorzystywanych w takich aspektach życia jak technologia, medycyna czy obronność. Wykorzystanie światła z tego zakresu ma kluczowe znaczenie dla rozwoju nowoczesnych technologii stosowanych w szerokim spektrum różnych typów źródeł światła czy systemów detekcji [11–16]. Jednym z najważniejszych zastosowań średniej podczerwieni jest obrazowanie, wykorzystywane przykładowo w przemyśle [17, 18], ale także w medycynie [19]. Promieniowanie z tego zakresu pozwala na prześwietlanie materiałów oraz tkanek biologicznych, umożliwiając uzyskanie obrazów transmisyjnych o wysokiej rozdzielczości. W medycynie techniki obrazowania w podczerwieni znajdują zastosowanie m.in. w diagnostyce nowotworów oraz ocenie stanu tkanek i narządów [20]. Innym istotnym obszarem wykorzystania średniej podczerwieni jest komunikacja w wolnej przestrzeni. Szczególne znaczenie ma tzw. okno telekomunikacyjne w zakresie 3–5 μm , które jest kluczowe dla tzw. transmisji danych w otwartej przestrzeni [21]. Występowanie tego okna wynika z niskiej absorpcji promieniowania przez parę wodną, co minimalizuje zakłócenia i zniekształcenia sygnału, takie jak osłabienie intensywności, poszerzenie wiązki czy utrata koherencji. Dzięki temu transmisja danych w średniej podczerwieni może być skutecznie wykorzystywana w systemach nawigacji satelitarnej, monitorowaniu środowiska oraz w systemach nawigacji bezzałogowej. Ostatecznie średnia i długofalowa podczerwień odgrywa także istotną rolę w szeroko rozumianej spektroskopii optycznej, gdzie techniki realizowane w tych zakresach promieniowania są stosowane do analizy właściwości różnorodnych materiałów i substancji chemicznych [22–26].

3.2. MOTYWACJA – METODY OPTYCZNEJ DETEKCJI GAZÓW

Najważniejszym zastosowaniem źródeł światła w zakresie średniej podczerwieni pozostaje optyczna detekcja gazów pozwalająca na skuteczną i nieinwazyjną detekcję wielu substancji potencjalnie niebezpiecznych dla ludzkiego zdrowia i środowiska naturalnego [27–29]. Technika ta jest powszechnie używana w monitoringu procesów przemysłowych, skutecznie monitorując ewentualne wycieki trujących gazów takich jak węglowodory i aldehydy, które są często produktami ubocznymi w licznych gałęziach przemysłu, chociażby chemicznego,

elektrotechnicznego czy elektrycznego. Kolejnym zastosowaniem optycznej detekcji jest diagnostyka medyczna, w której analiza składu wydychanego powietrza i wykrycie ewentualnych anomalii, pozwala na bezinwazyjną diagnozę wielu chorób. Możliwa jest w ten sposób detekcja między innymi markerów nowotworowych, diagnostyka cukrzycy, czy niewydolności wątroby.

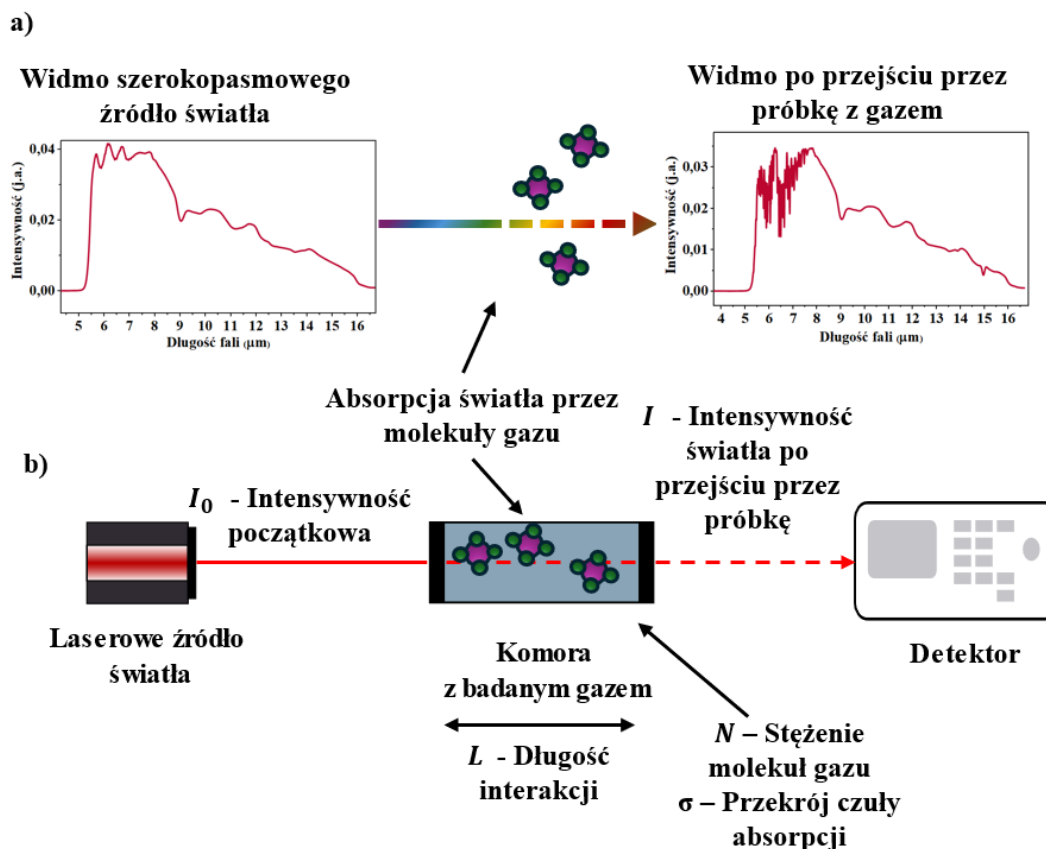
Istnieje wiele różnych technik i systemów służących do wykrywania gazów, w szczególności LIDAR (Light Detection and Ranging), CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy), ICOS (Integrated Cavity Output Spectroscopy) oraz TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy). Większość z nich bazuje na analizie zmian intensywności linii laserowych w wyniku procesu absorpcji przy przejściu światła poprzez badaną substancję/mieszaninę gazów, które to zmiany są mierzone i analizowane przy pomocy detektora. Wykorzystując istnienie charakterystycznych linii absorpcyjnych poszczególnych substancji, istnieje możliwość wykrywania ich w czasie rzeczywistym. W zakresie średniej podczerwieni występują silne linie absorpcyjne wielu istotnych gazów, z których część została przedstawiona na rys. 3.1. Rys. 3.2 przedstawia schematycznie proces detekcji gazów w przypadku użycia źródła szerokopasmowego (panel a) lub wiązki laserowej (panel b). W pierwszym przypadku detekcja polega na analizie obserwowanych konkretnych zaobserwowanych w widmie linii absorpcyjnych, w drugim na analizie zmiany intensywności wiązki laserowej wskutek absorpcji danego gazu.



Rys.3.1. Linie absorpcyjne przykładowych gazów w zakresie średniej podczerwieni

Czujniki optyczne wyposażone są w półprzewodnikowe źródła światła o ugruntowanej technologii wytwarzania, powszechnie wykorzystywane w zakresie średniej podczerwieni takie jak: diody laserowe, międzypasmowe lasery kaskadowe lub kwantowe lasery kaskadowe (które

zostaną szerzej omówione w kolejnych podrozdziałach). Ważnym aspektem z punktu widzenia stosowalności takich systemów jest fakt istnienia zarówno laserów jak i detektorów pracujących w zakresie termoelektrycznego chłodzenia, opierającego się na efekcie Peltiera [30, 31], co jest znacznym usprawnieniem w stosunku do kosztownego chłodzenia realizowanego przy pomocy cieczy kriogenicznych.



Rys 3.2. a) Schemat absorpcji światła na molekułach gazu w przypadku użycia światła szerokopasmowego oraz b) uproszczony schemat układu do optycznej detekcji gazów, w którym światło zostaje zaabsorbowane przez badany gaz znajdujący się w szczelnej komorze. Zmiany w intensywności światła są monitorowane przy pomocy detektora.

Na poziomie molekularnym za spadek intensywności światła na skutek przechodzenia przez próbkę odpowiada zjawisko absorpcji zachodzące, gdy długość fali używanego źródła światła pokrywa się z energią drgań i rotacji występującym w cząsteczkach/ molekułach badanego gazu. Energie te wynikają z drgań charakterystycznych dla poszczególnych cząsteczek i są ściśle związane z geometrią i złożonością molekuł gazu. Natomiast ilościowo proces absorpcji opisuje prawo Lamberta- Beera zdefiniowane jako:

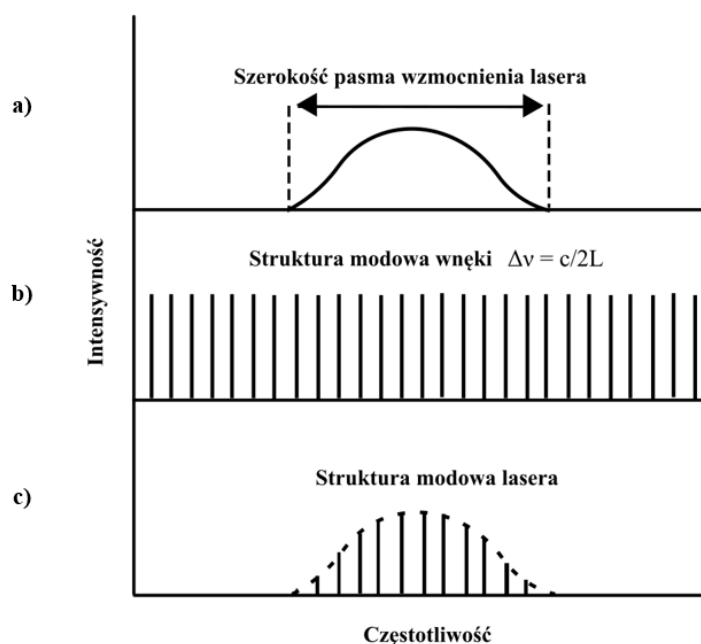
$$I = I_0 10^{-\varepsilon Cl}$$

gdzie I_0 i I to intensywności światła przed i po przejściu przez badaną próbkę, l to długość interakcji światła z gazem; ε to molowy współczynnik absorpcji; a C to stężenie absorbującego medium. Wykorzystując powyższe równanie, znając długość interakcji i współczynnik absorpcji można obliczyć stężenie badanego gazu poprzez pomiar spadku intensywności światła po przejściu przez próbkę. Na podstawie przedstawionego prawa można wywnioskować, w jaki sposób optymalizacja parametrów absorpcji wpływa na zwiększenie czułości i efektywności systemów detekcji gazów opartych na tym zjawisku. Jednym z rozwiązań jest wybór takiego zakresu spektralnego, który charakteryzuje się intensywniejszymi liniami absorpcyjnymi powiązаныmi z przejściami molekularnymi (czyli zmianami stanów energetycznych cząsteczki wynikających z absorpcji lub emisji energii), co jest równoznaczne ze wzrostem współczynnika absorpcji. Na przykład, linie absorpcyjne metanu (CH_4) w okolicy $3,3 \mu\text{m}$ są wyraźnie silniejsze (około 100 razy) w porównaniu z tymi obserwowanymi dla $1,65 \mu\text{m}$. Silniejsze linie absorpcyjne pozwalają na osiągnięcie niższych progów wykrywalności w detekcji co często sprawia, iż wykorzystanie laserów z zakresu średniej podczerwieni jest bardziej atrakcyjne niż użycie laserów emitujących w krótszych zakresach spektralnych. Podsumowując trzeba wspomnieć, iż optyczne systemy detekcji działające w zakresie średniej podczerwieni wyróżniają się wysoką selektywnością i czułością, często na poziomie ppm (ang. parts per million) lub ppb (ang. parts per billion), oraz krótkim czasem reakcji, zazwyczaj krótszym niż jedna sekunda [32].

3.3. GRZEBIEŃ CZĘSTOŚCI

Jednym ze źródeł światła wykorzystywanych w detektorach gazów są grzebienie częstości. Grzebienie częstości (ang. frequency comb) to zaawansowane technologicznie źródła światła, które generują zestawy równomiernie rozłożonych w skali częstotliwości linii emisyjnych [33, 34]. Ich nazwa pochodzi od analogii do grzebienia, gdzie poszczególne „zęby” odpowiadają różnym długością fali światła. Generatory te zazwyczaj składają się z układu laserowego oraz odpowiedniego rezonatora, który pozwala na generowanie i stabilizację kilku linii emisyjnych równolegle poprzez synchronizację modów [35]. Synchronizacja modów jest techniką umożliwiającą generację ultrakrótkich impulsów laserowych (rzędu piko lub femtosekund). Zastosowanie wnęki rezonansowej prowadzi do konstruktywnej interferencji tylko określonych przez rozmiar wnęki optycznej częstotliwości generowanych przez laser. Dla wnęki optycznej odległość w domenie częstotliwości pomiędzy podłużnymi modami wnęki zdefiniowana jest poprzez prostą zależność pomiędzy długością wnęki i prędkością światła w próżni. Proces

powstawania modów lasera na skutek zastosowania rezonatora optycznego ilustruje rys. 3.3. Powstałe w ten sposób mody oscylują w sposób niezależny od siebie. Faza poszczególnych fal świetlnych w takim przypadku fluktuuje na skutek chociażby zmian temperatury. Natomiast jeżeli różnice w fazie modów lasera zostaną ustalone, mody lasera będą okresowo interferować konstruktywnie co doprowadzi do generacji ciągu krótkich impulsów światła. W domenie częstotliwości zjawisko to prowadzi do powstania serii dyskretnych równo oddalonych od siebie linii emisyjnych. Jeżeli wygenerowany w ten sposób impuls światła osiągnie pikosekundową szerokość czasową to doprowadzi to do powstania szerokiego w skali częstotliwości grzebienia. Pozostałymi popularnymi technikami pozwalającymi na generację grzebieni częstości są elektrooptyczna modulacja [36] i „przełączanie wzmocnienia” (ang. gain switching) [37]. Linie widmowe w grzebieniach częstości są równomiernie rozłożone w dziedzinie długości fali, co oznacza, że różnica między kolejnymi emitowanymi sygnałami jest stała a ich absolutną częstotliwość można mierzyć z dokładnością zegara atomowego. Najprostsza technika wykorzystująca generatory grzebienia częstości w detekcji gazów opiera się na wykorzystaniu absorpcji określonych linii spektralnych grzebienia przez badaną próbkę gazu, jest więc analogiczna do omówionej wyżej techniki absorpcyjnej.



Rys 3.3. Ilustracja modów lasera powstających na skutek zastosowania rezonatora optycznego. Wykres a) przedstawia szerokość pasma wzmocnienia lasera, poniżej, na wykresie b) znajduje się struktura modowa wnęki oznaczająca odległości pomiędzy modami lasera w skali częstotliwości $\Delta\nu = c/2L$, gdzie c to prędkość światła, a L to długość wnęki. Na dole wykres c) pokazuje strukturę modową lasera, ilustrującą, które mody mieszczą się w paśmie wzmocnienia.

Po przejściu światła wygenerowanego przez generator grzebień przez próbkę gazu, część z linii emisyjnych zostanie zaabsorbowana poprzez badany gaz, zmieniając rozkład intensywności linii. Analiza zmian zachodzących w widmie pozwala na identyfikację gazów obecnych w próbce oraz określenie ich stężeń poprzez zastosowanie prawa Lamberta-Beera [38].

Bardziej zaawansowaną techniką spektroskopową wykorzystującą grzebień częstości jest „spektroskopia podwójnego grzebień” (ang. Dual Comb spectroscopy) [39, 40]. Wykorzystuje ona dwa grzebienie częstości, co pozwala połączyć zalety technik wykorzystujących szerokie spektralnie źródła światła (które pozwalają na jednoczesne zbadanie szerokiego zakresu spektralnego) z zaletami przestrajalnego źródła laserowego (które zapewnia wysoką rozdzielczość spektralną i czułość pomiaru). W praktyce, generatorami grzebień częstotliwości można wykonywać precyzyjne pomiary składu chemicznego powietrza, analizować emisje gazów w procesach przemysłowych oraz monitorować jakość powietrza.

3.4. ŚWIATŁOWODOWA DETEKCJA GAZÓW

Kolejnym sposobem detekcji gazów są czujniki światłowodowe. W przeciwieństwie do tradycyjnych czujników, posiadają one wiele zalet, takich jak wbudowana odporność na zakłócenia elektromagnetyczne, promieniowanie jonizujące i kompaktowość. Dlatego też są one szeroko wykorzystywane w trudnych warunkach, takich jak wysokie temperatury, wilgoć albo silne pole elektromagnetyczne, będących wyzwaniem dla innych metod detekcji [41–43]. Właściwości światła, takie jak intensywność, polaryzacja i faza mogą ulec zmianie po interakcji światła z badanym gazem wokół lub wewnątrz włókna światłowodowego, dzięki czemu możliwe jest określenie rodzaju gazu i jego stężenia. Istnieją detektory gazów oparte na światłowodach, które wykorzystują bezpośrednią absorpcję cząsteczek a także rozpraszanie Ramanowskie, efekt fotothermalny i fotoakustyczny, fluorescencję oraz rezonans plazmonowy, co pokazuje wszechstronność i ewolucję technologii detekcji gazów opartej na włóknach światłowodowych. Dodatkowo, wykorzystanie światłowodów z pustym rdzeniem, znanych jako światłowody fotoniczne (PCF), pozwala na tworzenie wysoce wydajnych sensorów gazowych. Dzięki elastycznemu dostosowywaniu parametrów strukturalnych, takich jak rozmiar i układ otworów w włóknie, możliwe jest precyzyjne kontrolowanie interakcji światła z gazem. Gdy gaz wypełnia puste przestrzenie w rdzeniu światłowodu, absorbuje on określone długości fal światła, co prowadzi do zmian w widmie transmisyjnym. Te zmiany są mierzone i analizowane, co umożliwia wykrywanie gazów z wysoką detekcyjnością i selektywnością. Korzyści, takie jak, niskie straty przesyłanego sygnału, odporność na korozję i możliwość pracy na duże odległości, czynią włókna światłowodowe obiecującym narzędziem w rozwijaniu wysokowydajnych czujników gazowych w

zakresie średniej podczerwieni. Dodatkowo w technice tej, absorpcja gazu może zostać zwiększona dzięki wydłużeniu drogi optycznej przy pomocy rezonatora optycznego, w którym wiązka światła wielokrotnie przechodzi przez badany gaz. Wszystkie powyższe cechy sprawiają, że sensory oparte na światłowodach są jedną z atrakcyjnych ścieżek rozwoju detekcji gazów [44–46].

3.5. LASERY PÓLPRZEWODNIKOWE W OPTYCZNEJ DETEKCJI GAZÓW

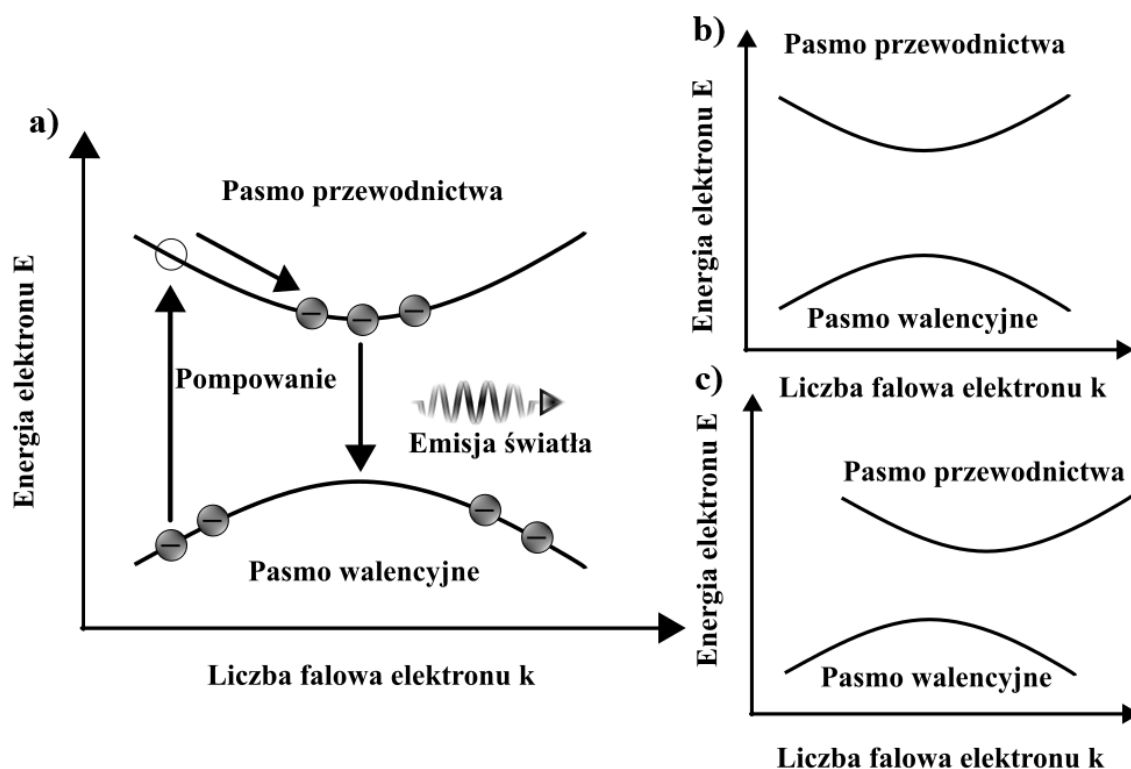
Wymienione w powyższym rozdziale optyczne metody detekcji gazów wykorzystują jako źródła światła głównie lasery półprzewodnikowe, które są kluczowe dla rozwoju technologii detekcji gazów w zakresie średniej podczerwieni. Przykładem popularnych źródeł laserowych stosowanych w tym zakresie są diody laserowe. Charakteryzują się niskim zużyciem energii i kompaktową budową, co sprawia, że są idealne do zastosowań przenośnych oraz mobilnych. Nie jest to jednak rozwiązanie idealne. Z punktu widzenia optycznej detekcji gazów optymalne źródło światła to laser jednomodowy o niskiej rozbieżności wiązki z możliwością przestrajania długości fali emisji. Istniejące rozwiązania opierają się, oprócz wymienionych powyżej, między innymi na kwantowych laserach kaskadowych i międzypasmowych laserach kaskadowych. Innym obiecującym kierunkiem rozwoju są lasery typu VCSEL, które charakteryzują się lepszą jakością wiązki od emiterów krawędziowych i oferują możliwość przestrajania długości fali emisji. Ponieważ kwestia lasera i jego parametrów pracy jest kluczowa z punktu widzenia wydajności czujnika optycznego w kolejnym rozdziale przedstawiono bardziej szczegółowo zagadnienia związane z najważniejszymi typami laserów półprzewodnikowych wykorzystywanych w średniej i długofalowej podczerwieni.

4. LASEROWE ŹRÓDŁA ŚWIATŁA W ZAKRESIE ŚREDNIEJ PODCZERWIENI I ICH KOMPONENTY

4.1. LASERY PÓŁPRZEWODNIKOWE

Popularne optyczne metody detekcji gazów opierają się na wykorzystaniu laserów półprzewodnikowych, które z ekonomicznego punktu widzenia stanowią obecnie najważniejszy typ urządzeń laserowych. Pomimo, że od ich wynalezienia na początku lat sześćdziesiątych XX wieku [47–50] upłynęło ponad sześćdziesiąt lat, pozostają one istotnym przedmiotem badań naukowych, a rozwój powiązanych z nimi technologii stanowi kluczowy obszar przemysłu. Lasery półprzewodnikowe znajdują szerokie zastosowanie, między innymi w telekomunikacji, urządzeniach elektronicznych, przemyśle militarnym, medycynie oraz spektroskopii. W laserach tego typu obszar aktywny w którym następuje wzmocnienie emitowanego światła skonstruowany jest z materiału półprzewodnikowego tak więc ich rozwój jest ściśle związany z rozwojem szeroko pojętych technologii półprzewodnikowych oraz postępem w zrozumieniu fizyki ciała stałego. Zastosowanie heterozłącza czyli, połączenia dwóch półprzewodników o różnej strukturze pasmowej, w połączeniu z rozwojem technik epitaksjalnych, umożliwiło konstrukcje bardziej zaawansowanych a co za tym idzie wydajniejszych urządzeń o lepszych parametrach wiązki laserowej [51]. Lasery te można podzielić na dwa typy: lasery o emisji krawędziowej i o emisji powierzchniowej. Do pierwszej grupy zaliczamy diody laserowe, międzypasmowe lasery kaskadowe oraz kwantowe lasery kaskadowe a do drugiej lasery VCSEL czyli lasery z pionową wnęką rezonansową (więcej szczegółów w dalszej części pracy). Generalnie w laserach półprzewodnikowych emisja jest uzyskiwana dzięki zjawisku rekombinacji promienistej polegającej na emisji fotonu na skutek rekombinacji dziury (z pasma walencyjnego) i elektronu (z pasma przewodnictwa) zachodzącej w obszarze aktywnym lasera (wyjątek stanowi kwantowy laser kaskadowy, gdzie emisja zachodzi jedynie w paśmie przewodnictwa a w jej generację uwikłane są jedynie elektrony). W rekombinacji promienistej dochodzi do uwolnienia różnicy energii między poziomami energetycznymi w postaci kwantu pola elektromagnetycznego (fotonu). Na rys 4.1 przedstawiono proces pompowania elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa oraz emisję światła spowodowaną rekombinacją elektron-dziura w półprzewodniku z wykorzystaniem diagramu pasmowego. Półprzewodniki wykorzystywane do tworzenia obszarów aktywnych laserów muszą posiadać prostą przerwę energetyczną, co oznacza, że pozycja maksimum energetycznego pasma walencyjnego musi pokrywać się z minimum pasma przewodnictwa w przestrzeni pędu (wektora falowego – k), co również przedstawiono na rys 4.1. Efekt ten sprawia, że na przykład krzem, posiadający skośną przerwę energetyczną (schematycznie

przedstawione na panelu c) nie nadaje się do zastosowania w laserze jako materiał aktywny. W przypadku takiego materiału emisja może zachodzić, ale pod wpływem na przykład fononu (kwant energii drgań sieci krystalicznej) mogącemu przekazać pęd niezbędny do rekombinacji między różnymi punktami przestrzeni wektora falowego k . Czyni to taką rekombinację procesem znacznie mniej prawdopodobnym, a co za tym idzie procesem mniej wydajnym.



Rys 4.1. Schematyczne przedstawienie procesów w półprzewodniku z wykorzystaniem diagramu pasmowego. Lewy diagram - a) pokazuje proces pompowania elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa oraz emisję światła spowodowaną rekombinacją elektron-dziura. Prawy diagram ilustruje pasma energetyczne półprzewodnika, przedstawiając skośną (c) i prostą (b) przerwę energetyczną.

Popularnymi materiałami pozwalającymi na wytworzenie laserów emitujących w zakresie średniej podczerwieni są między innymi: GaAs, InAs, InSb, AlGaAs, InGaAs, GaSb, InGaAsSb. W celu uzyskania akcji laserowej konieczna jest inwersja obsadzeń osiągnąta za pomocą pompowania optycznego lub elektrycznego. W przypadku znacznie szerzej rozpowszechnionego w zastosowaniach komercyjnych pompowania elektrycznego przy zastosowaniu wystarczająco wysokiego napięcia następuje wstrzykiwanie nośników do pasma przewodnictwa. W sytuacji, w której prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest większe w paśmie przewodnictwa niż w

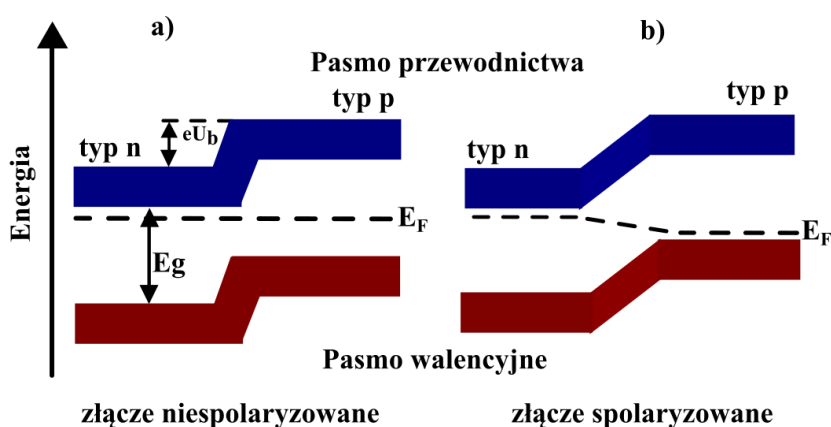
walencyjnym następuje inwersja obsadzeń. Innymi słowy w diodzie laserowej inwersja obsadzeń zachodzi, gdy różnica poziomów Fermiego (zdefiniowanych jako poziom energetyczny którego prawdopodobieństwo obsadzenia wynosi 50%) dla pasma walencyjnego E_{FW} i przewodnictwa E_{FP} spełnia warunek:

$$E_{FW} - E_{FP} > E_g$$

Gdzie E_g to przerwa energetyczna materiału. Minimalny prąd konieczny do zaobserwowania inwersji obsadzeń i akcji laserowej nazwany jest prądem progowym (ang. threshold current). Jeśli prąd przyłożony do struktury nie osiągnie tej wartości emisja spontaniczna dominuje nad emisją wymuszoną, a struktura wykazuje jedynie emisję typową dla diody fotoluminescencyjnej, natomiast po przekroczeniu progu laserowego, dominacja emisji wymuszonej prowadzi do powstania intensywnej, koherentnej wiązki charakterystycznej dla światła laserowego [51–57].

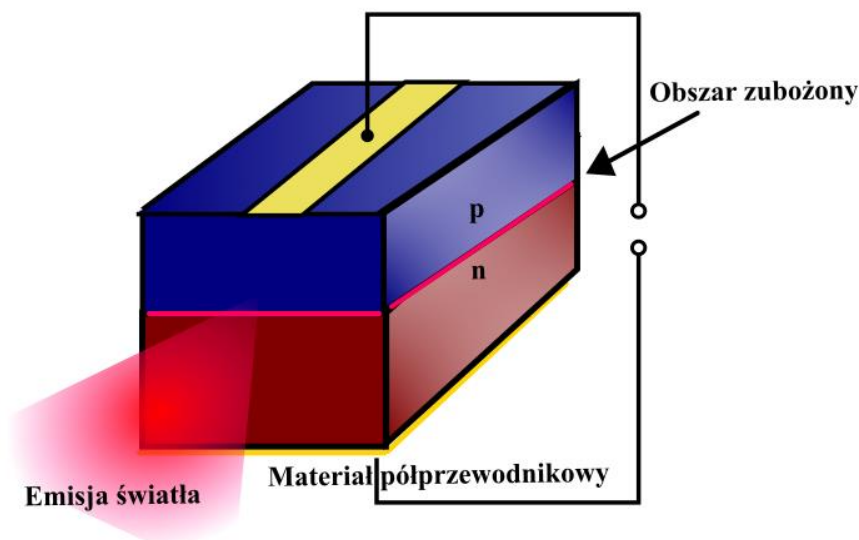
4.2. DIODY LASEROWE

Diody laserowe są urządzeniami półprzewodnikowymi, w których dochodzi do akcji laserowej pod wpływem pompowania elektrycznego. Konstrukcja takich laserów jest oparta o heterozłącze p-n lub p-i-n, w którym dochodzi do rekombinacji promienistej elektronu i dziury w tzw. obszarze zubożonym. Elektrony są wstrzykiwane z regionu n do regionu p złącza, a dziury z regionu p do n. Porównanie złącza p-n spolaryzowanego i niespolaryzowanego przedstawiono schematycznie na rys. 4.2.



Rys. 4.2. Schemat pasmowy złącza p-n. (a) Złącze niespolaryzowane z zaznaczonym potencjałem wbudowanym (eU_b) i poziomem Fermiego (E_F). (b) Z przyłożonym napięciem w kierunku przewodzenia.

Najprostsza wersja diody laserowej została zaprezentowana na rys. 4.3, który prezentuje obszar domieszkowany dodatnio i ujemnie, obszar zubożony oraz emisję światła przez diodę.



Rys 4.3. Schematyczne przedstawienie diody p-n w materiale półprzewodnikowym.

Przedstawiono obszar p (niebieski), obszar n (czerwony) oraz obszar zubożony (jasno czerwony) między nimi. Emisja światła wynika z rekombinacji elektronów i dziur w obszarze zubożonym.

W zakresie średniej podczerwieni dominują diody laserowe oparte o studnie kwantowe AlGaAsSb/GaSb świecące w zakresie około 1,8–3,4 μm . Jest to rozwiązanie najbardziej rozpowszechnione w wyżej energetycznym zakresie średniej podczerwieni [58–60]. Zastosowanie podwójnego heterozłącza znacznie poprawia działanie lasera, ponieważ obszar aktywny (w którym zachodzi emisja światła) jest otoczony warstwami innego półprzewodnika o większej przerwie energetycznej. Tworzy to tzw. studnię potencjału, która skutecznie zatrzymuje elektrony i dziury w obszarze aktywnym, zwiększając ich gęstość. Dzięki temu inwersja obsadzeń zachodzi przy mniejszym prądzie, co poprawia wydajność lasera i obniża jego próg pracy. Zastosowanie w diodach laserowych jako obszaru aktywnego studni kwantowych pozwala na wytworzenie skomplikowanych struktur laserowych o znacznie lepszej wydajności i stabilności temperaturowej. Ten rodzaj obszaru aktywnego pozostaje najbardziej rozpowszechnionym obszarem aktywnym stosowanym w półprzewodnikowych laserach [61].

4.3. STUDNIE KWANTOWE

Studnie kwantowe składają się z warstwy półprzewodnika grubości rzędu nanometrów (warstwa studni kwantowej), oraz tzw. barier, czyli warstw półprzewodnikowych o przerwie energetycznej większej niż przerwa energetyczna materiału studni. W takiej strukturze występuje skwantowanie poziomów energetycznych i związanie nośników w jednym wymiarze, prostopadłym do kierunku wzrostu struktury co przedstawiono w dalszej części opisu na rysunku 4.5 (prawy górny róg). Wartości poziomów energii jak i odpowiadające im funkcje falowe znajduje się poprzez rozwiązanie równania Schrödingera. Funkcje falowe trzech pierwszych poziomów energetycznych w nieskończonej studni potencjału przedstawiono również w dalszej części opisu na rysunku 4.4.

4.3.1. Równanie Schrödingera dla studni kwantowej

Rozważmy ruch cząsteczki o masie m w jednym wymiarze ograniczony poprzez nieskończony potencjał V wzdłuż osi z :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V(z)\psi(z) = E\psi(z)$$

gdzie $\hbar$ to zredukowana stała Plancka, m to masa cząstki, ψ funkcja falowa, a E to energia. Poza obszarem studni $V(z) = \infty$, wtedy jedyne możliwe rozwiązanie równania dla tego obszaru to $\psi(z) = 0$, co oznacza, że wszystkie wartości energii E są dozwolone. W obszarze studni potencjału, równanie Schrödingera uprasza się do formy:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) = E\psi(z)$$

Powyższe równanie sugeruje, że rozwiązaniem jest kombinacja linowa funkcji $f(z)$ które, po podwójnym zróżnicowaniu dadzą funkcję $-f(z)$. Zatem można zaproponować rozwiązanie:

$$\psi(z) = A \sin(kz) + B \cos(kz)$$

Co po podstawianiu do poprzedniego równia daje zależność:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} (A \sin(kz) + B \cos(kz)) = E (A \sin(kz) + B \cos(kz))$$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E$$

W dalszym kroku należy wyznaczyć stałą k , w tym celu rozważmy energię kinetyczną K zdefiniowaną jako:

$$K = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z)$$

Co można zapisać jako:

$$K = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial}{\partial z} \psi(z) \right)$$

Matematyczna postać tego wyrażenia oznacza, że $\psi(z)$ musi być przynajmniej funkcją ciągłą. Gdyby tak nie było, jej pierwsza pochodna miałaby osobliwości, które należy unikać, aby energia kinetyczna miała skończone wartości. Ponieważ wiadomo już, że $\psi(z)$ jest równe zero poza studnią potencjału, musi także być równe zero na obu jej brzegach. Jeśli przyjmiemy, że początek układu współrzędnych znajduje się na lewym brzegu studni, to $\psi(z)$ w postaci zapisanej w równaniu $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} (A \sin(kz) + B \cos(kz)) = E (A \sin(kz) + B \cos(kz))$ nie może zawierać członów cosinusowych, czyli $B = 0$. W rezultacie $\psi(z) = A \sin(kz)$. Dodatkowo, z warunku $\psi(z) = \psi(l_w) = 0$ wynika:

$$k = \frac{\pi n}{l_w}$$

gdzie n to liczba naturalna, oznaczająca serię rozwiązań. Podstawiając to wyrażenie do równania $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E$ otrzymuje energię kolejnych stanów zdefiniowaną jako:

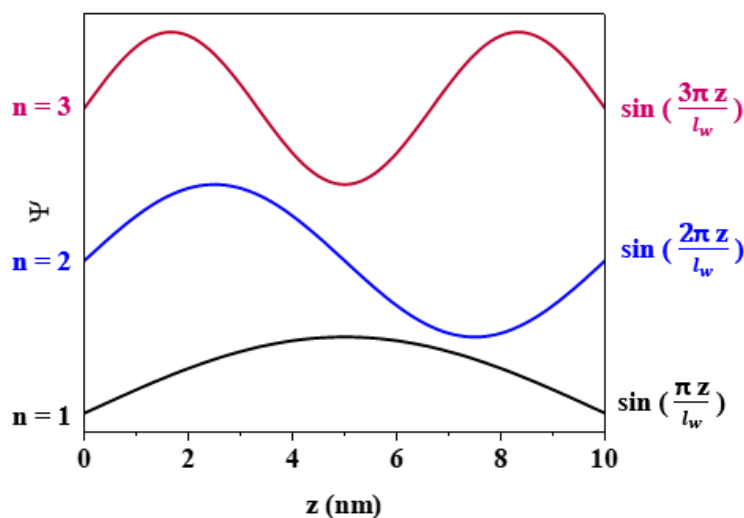
$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m l_w^2}$$

Ponieważ wyrażenie $\psi^*(z) \psi(z)$ oznacza prawdopodobieństwo, pozostałą niewiadomą A można wyznaczyć poprzez normalizację funkcji falowej.

$$\int_0^{l_w} \psi^*(z) \psi(z) dz = 1$$

Co oznacza, że $A = \sqrt{\frac{2}{l_w}}$ i można zapisać:

$$\psi_n(z) = \sqrt{\frac{2}{l_w}} \sin\left(\frac{n\pi z}{l_w}\right)$$



Rys. 4.4. Zależność funkcji falowych $\psi_n(z)$ od położenia z dla trzech pierwszych stanów kwantowych ($n = 1, 2, 3$) w nieskończonej jednowymiarowej studni potencjału o szerokości $l_w = 10 \text{ nm}$. Funkcje falowe mają postać $\psi_n(z) \propto \sin\left(\frac{n\pi z}{l_w}\right)$, gdzie n jest liczbą kwantową.

Przedstawione funkcje odpowiadają kolejnym stanom energetycznym, przy czym wyższe wartości n prowadzą do większej liczby węzłów funkcji falowej. [62]

4.3.2. Dyspersja w płaszczyźnie studni

W półprzewodnikowej studni kwantowej mimo bariery potencjału wytworzonej poprzez naprzemienne wzrastanie różnych materiałów, nośniki nadal mogą swobodnie poruszać się w płaszczyźnie poszczególnych warstw co wymaga zastosowania równania Schrödingera w postaci:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V(z)\psi = E$$

Potencjał V jest sumą niezależnych potencjałów $V(x)$, $V(y)$, $V(z)$, a w tym przypadku potencjały wzdłuż osi x i y są równe 0, zatem funkcje własne przyjmują postać:

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$$

Stosując równie Schrödingera otrzymujemy:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} \psi_y \psi_z + \frac{\partial^2 \psi_y}{\partial y^2} \psi_x \psi_z + \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial z^2} \psi_x \psi_y \right) + V(z) \psi_x \psi_y \psi_z = E \psi_x \psi_y \psi_z$$

Zatem na całkowitą energię układu składają się energie E_x, E_y, E_z

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} \psi_y \psi_z = E_x \psi_x \psi_y \psi_z$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_y}{\partial y^2} \psi_x \psi_z = E_y \psi_x \psi_y \psi_z$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial z^2} \psi_x \psi_y + V(z) \psi_x \psi_y \psi_z = E_z \psi_x \psi_y \psi_z$$

Po podzieleniu przez odpowiedzenie wyrażenia:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} = E_x \psi_x$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_y}{\partial y^2} = E_y \psi_y$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial z^2} + V(z) \psi_z = E_z \psi_z$$

Ostatnie równanie jest identycznej jak przy omówionej wcześniej studni nieskończonego potencjału. W przypadku pozostałych równań poszukujemy funkcji własnej f , która po zróżnicowaniu da $-f$, ale rozwiązanie będzie pasujące do opisu cząstki w ruchu, dlatego przyjmujemy:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \exp(ik_x x) = E_x \exp(ik_x x)$$

$$\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} = E_x$$

Co jest energią kinetyczną fali propagującej wzdłuż osi x , a równanie dla osi y wygląda analogicznie. Zatem równie opisujące ruch cząsteczki w potencjale ograniczającym wzdłuż osi z ale o swobodnym ruchu w pozostałych płaszczyznach można opisać jako:

$$\psi_{x,y}(x, y) = \frac{1}{A} \exp[i(k_x x + k_y y)]$$

$$E_{x,y} = \frac{\hbar^2 |k_{x,y}|^2}{2m}$$

Z powyższego wynika, że rozwiązania równania Schrödingera wzdłuż osi jednowymiarowego potencjału ograniczającego prowadzą do dyskretnych poziomów energetycznych, podczas gdy w płaszczyźnie półprzewodnikowej studni kwantowej istnieje ciągły zakres dozwolonych stanów energetycznych tworzących pasma [62].

4.3.3. Masa efektywna

Wprowadźmy pojęcie masy efektywnej. Masą efektywną nazywamy masę cząstki, która opisuje jej właściwości pod wpływem działającej na nią siły wynikającej z oddziaływania ze środowiskiem, w którym się znajduje. Zastępując faktyczną masę cząstki jej masą efektywną możliwe jest uproszczone uwzględnienie oddziaływania otoczenia bez dokładnej analizy pola wpływającego na cząstkę. Metoda masy efektywnej wykorzystująca opisane przybliżenie jest powszechnie używana do symulacji wielu typów struktur półprzewodnikowych takich jak studnie, kwantowe, supersieci kwantowe oraz heterozłącza. W przypadku przybliżenia masy efektywnej istotne jest założenie, że perturbujący potencjał pola $H_1(r)$ zmienia się wolno w porównaniu ze stałą sieci a . To założenie pozwala na uproszczeniu równania masy efektywnej bazującego na jednym paśmie. Wtedy równie Schrödingera Hamiltonianu pojedynczej cząsteczki można zapisać jako:

$$\{H_0 + H_1(r)\}\psi(r) = E \psi(r)$$

gdzie: ψ to funkcja falowa elektronu, E to energia elektronu, a:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

gdzie: p to pęd elektronu, m jego masa a V potencjał, w którym się znajduje. Wtedy rozwiązaniem równia jest:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + H_1(r) \right\} F(r) = EF(r)$$

gdzie, m^* to masa efektywna elektronu wyrażona, którą można powiązać z wektorem falowym k równaniem:

$$\varepsilon_0(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

Nazwa omawianego przybliżenia wynika z tego, że równie Schrödingera upraszcza się poprzez pominięcie potencjału V i zastąpienie masy, masą efektywną [63]. Wykorzystując pojęcie

masy efektywnej do opisu energii elektronu lub dziury w półprzewodnikowej studni kwantowej otrzymujemy następujące równanie:

$$E = E_n + \frac{\hbar^2 |k_{x,y}|^2}{2m^*}$$

4.3.4. Gęstość stanów i przejścia optyczne

Pojęcie gęstości stanów jest konsekwencją struktury pasmowej. Ciągły rozkład energii prowadzi do ciągłych pasm absorpcji i emisji. Gęstość stanów opisuje ilość stanów przypadającą na określony zakres energii dostępny w paśmie energetycznym. Co ilustruje równanie:

$$(E + dE) = g(E)dE.$$

Zwykle $g(E)$ wyprowadza się wyznaczając liczbę stanów w przestrzeni wektora pędu $g(k)$, i korzystając z zależności:

$$g(E) = g(k) \frac{dk}{dE}.$$

Biorąc pod uwagę nie tylko stany dostępne w obrębie konkretnych pasm energetycznych ale rozważając zarówno początkowe jak i końcowe stany elektronowe pomiędzy którymi zachodzą przejścia optyczne otrzymujemy:

$$g(E)dE = 2g(k)dk$$

Mnożenie przez dwa wynika z dostępności dwóch stanów o przeciwnym spinie dla każdego stanu w przestrzeni k . Dalej można zapisać, że:

$$g(E) = \frac{2g(k)}{dE/dk}.$$

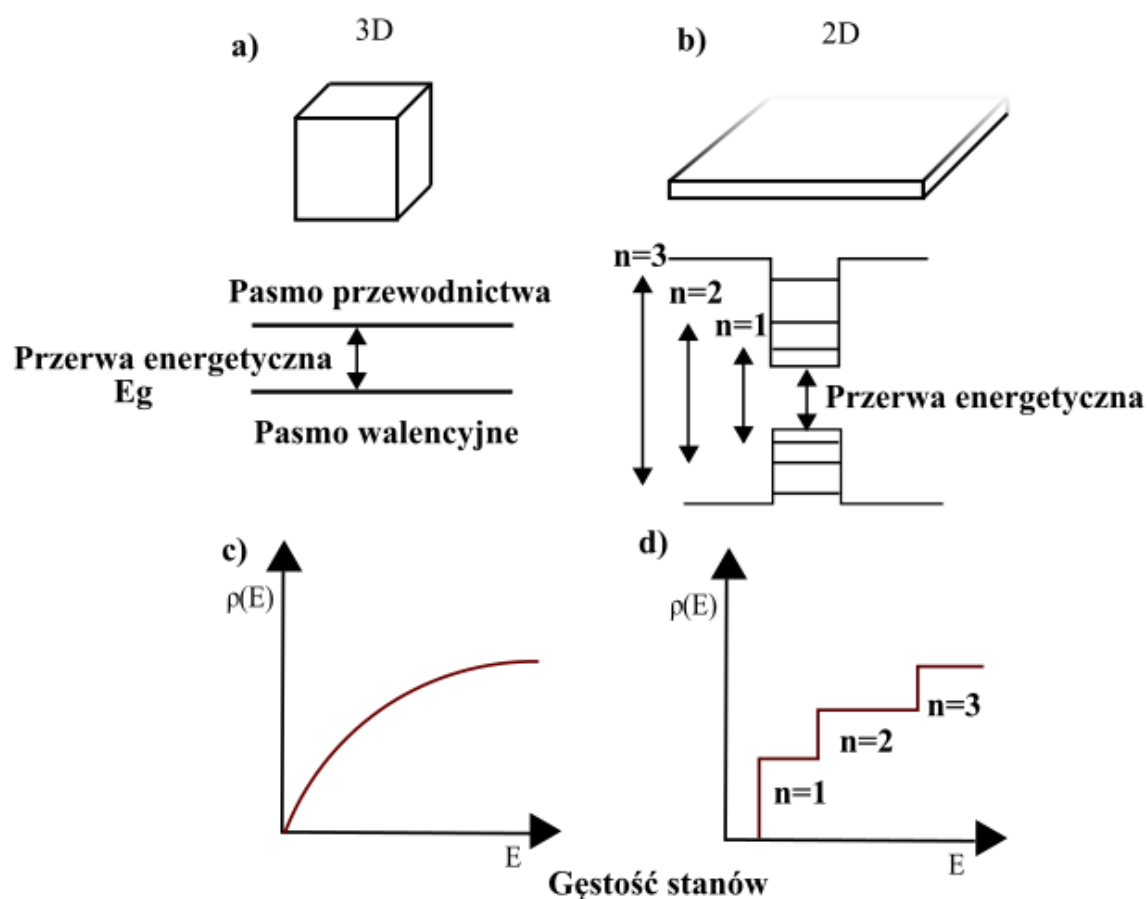
Korzystając z faktu, że funkcja $g(k)$ jest równa liczbie stanów w jednostce objętości przestrzeni k dostajemy:

$$\begin{aligned} g(k)dk &= \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk \\ \Rightarrow g(k) &= \frac{k^2}{2\pi^2} \end{aligned}$$

Co prowadzi do wzoru na gęstość stanów w materiale objętościowym dla cząstki o masie efektywnej m^* .

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

W przypadku widma absorpcji w materiale objętościowym (rys.4.5. panel a) możliwe są przejścia optyczne o różnej energii co prowadzi do ciągłego widma absorpcji, z wyraźnym, nagłym wzrostem proporcjonalnym do „pierwiastka kwadratowego z energii fotonu”, nazywanego krawędzią absorpcji (panel c).



Rys 4.5. Porównanie struktury energetycznej materiałów półprzewodnikowych w strukturach trójwymiarowych (3D) i dwuwymiarowych (2D). Diagramy na górze ilustrują schematyczne przedstawienie struktury pasmowej dla a) materiału objętościowego oraz b) poziomów energetycznych ($n=1$, $n=2$, $n=3$) w strukturze 2D. Niżej przedstawiono zależności gęstości stanów od energii ($\rho(E)$), które są ciągłe dla c) struktury 3D i schodkowe d) dla 2D.

Natomiast w przypadku studni kwantowej równanie (rys. 4.5. panel b) definiujące gęstość stanów w obrębie jednego podpasma zapisujemy jako:

$$g_{2D}(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2}$$

A gęstość stanów oznaczająca sumę wszystkich podpasm energetycznych poniżej danego punktu w studni kwantowej ma charakter schodkowy (panel d) i przedstawia się następująco:

$$g_{\text{total}}^{2D}(E) = g_{2D}(E) \sum_{i=1}^n \Theta(E - E_i)$$

gdzie Θ to funkcja skokowa. Gęstość stanów definiuje kształt widma absorpcji i emisji co prezentuje rys. 4.5. Funkcje falowe nośników są zlokalizowane w obrębie wytworzonych przez barierę potencjału poziomach energetycznych co sprawia, że gęstość stanów w studni kwantowej przybiera postać funkcji o prostokątnym profilu z widocznymi obszarami plateau o stałej energii (rysunek 4.5 d)) [62,64].

Od gęstości stanów zależy również częstotliwość przejść optycznych. Wyrażenie to pojawia się w kolejnym kluczowym wzorze dla spektroskopii półprzewodników jakim jest złota reguła Fermiego:

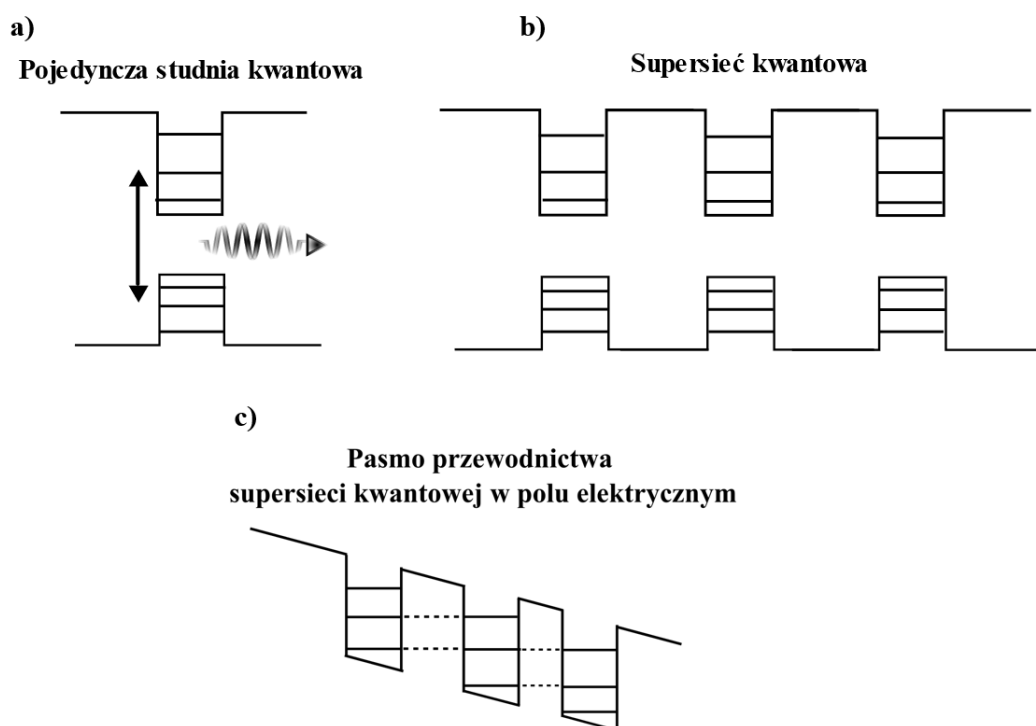
$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{12}|^2 g(h\nu) \quad (3.2)$$

gdzie gęstość stanów zdefiniowana jest tak że $g(h\nu)dE$ oznacza liczbę stanów końcowych w zakresie energetycznym od E do $E + dE$ gdzie $E = h\nu$. Natomiast M_{12} to element macierzowy opisujący zaburzenie spowodowane oddziaływaniem fali świetlnej na elektrony, zdefiniowany poprzez równanie:

$$M = \langle f | H' | i \rangle = \int \psi_1^*(r) H'(r) \psi_2(r) d^3 r$$

gdzie, H' to zaburzenie powiązane z falą świetlną, r to wektor położenia elektronu a ψ_1 i ψ_2 to funkcje falowe odpowiednio, w początkowym i końcowym stanie przejścia optycznego. Złota reguła Fermiego stanowi podstawę analizy prawdopodobieństwa przejść optycznych w studniach kwantowych. [64]. Natomiast to które przejścia są dozwolone określają reguły wyboru, których głównymi kryteriami są całka przekrycia i symetria funkcji falowej. W przypadku nieskończonej studni kwantowej, całka przekrycia funkcji falowych jest nie zerowa tylko dla stanów o tej samej liczbie kwantowej n , w skończonej studni kwantowej mogą występować niewielkie odstępstwa od tej reguły ze względu na to, że funkcje falowe elektronów i dziur o różnych liczbach kwantowych nie muszą być wzajemnie ortogonalne. Mimo wszystko reguła ta pozostaje bardzo dobrym przybliżeniem. Dla przejść między poziomami w jednym pasmie (międzypodpasmych), istotnym czynnikiem jest polaryzacja światła. Ponieważ przejścia te wymagają składowej pola

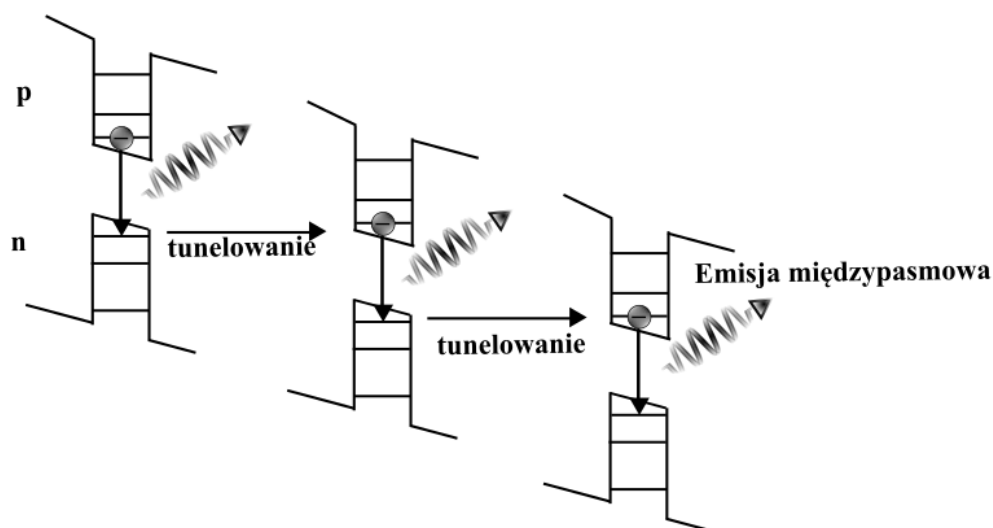
elektrycznego równoległej do kierunku wzrostu struktury, absorpcja światła o polaryzacji prostopadłej do tej osi jest zabroniona. Oznacza to, że przy padaniu światła prostopadle do powierzchni nie zachodzą przejścia między podpasmami co jest bardzo istotne dla fizyki laserów typu QCL (ang. Quantum Cascade Laser) opierających się na tego typu przejściach optycznych omówionych szerzej w roz. 4.11 [65]. Przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego powoduje przesunięcie energetyczne poziomów i wpływa na przekrycie przestrzenne funkcji falowych co w konsekwencji wpływa na wydajność kwantową i musi być wzięte pod uwagę przy projektowaniu struktury energetycznej (zobacz rys 4.6). Efekt Starka, definiowany jako przesunięcie i rozszczepienie poziomów energetycznych pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego, odgrywa kluczową rolę w działaniu laserów opartych na supersieciach kwantowych które, jak zostało przedstawione na rys. 4.6 powstają poprzez zastosowanie naprzemiennych warstw półprzewodników o różnych przerwach energetycznych, takich jak GaAs/AlAs czy InAs/GaSb. Wykorzystuje się je w konstrukcji międzypasmowych laserów kaskadowych oraz kwantowych laserów kaskadowych, opisanych szerzej w rozdziałach 4.4 i 4.11, co pozwala zwiększać znacznie efektywność kwantową urządzenia.



Rys 4.6. Schemat przedstawiający strukturę poziomów energetycznych w pojedynczej studni kwantowej oraz supersieci kwantowej. Lewy diagram - a) ilustruje poziomy energetyczne w pojedynczej studni kwantowej. Diagram b), po prawej przedstawia strukturę poziomów energetycznych w supersieci kwantowej. Dolny schemat - c) pokazuje pasmo przewodnictwa supersieci kwantowej w polu elektrycznym.

4.4. MIĘDZYPASMOWE LASERY KASKADOWE

Jednym z typów laserów bazujących na super sieciach kwantowych są międzypasmowe lasery kaskadowe (ang. Interband Cascade Lasers (ICLs)) w przeciwieństwie do kwantowych laserów kaskadowych omówionych szerzej w podrozdziale 4.11 bazują one na standardowych międzypasmowych przejściach optycznych w półprzewodniku odbywających się pomiędzy poziomem elektronowym z pasma przewodnictwa i poziomem dziurowym z pasma walencyjnego, ale z wykorzystaniem efektu emisji kaskadowej polegającego na wielokrotnym użyciu wstrzykniętego nośnika w celu multiplikacji emisji fotonów po przejściu nośników przez kolejne kaskady co przedstawiono schematycznie na rysunku 4.7. Na rysunku widoczne jest proces tunelowania elektronów z pasma przewodnictwa regionu n do pasma walencyjnego regionu p, a następnie kaskadowa emisja światła wynikająca z rekombinacji elektron-dziura w różnych warstwach.



Rys 4.7. Schemat działania międzypasmowego lasera kaskadowego. Diagram ilustruje proces tunelowania elektronów między poziomami energetycznymi w strukturze kaskadowej, co prowadzi do emisji światła na wielu etapach.

W tradycyjnym laserze diodowym prąd progowy jest wprost proporcjonalny do liczby studni kwantowych w obszarze aktywnym lasera, tak samo jak spadek napięcia, który jest szczególnie istotny dla dłuższych długości fali. Zastosowanie emisji kaskadowej umożliwia zminimalizowanie tego efektu poprzez zastosowanie powtarzających się serii studni kwantowych, z jednakowym natężeniem prądu płynącego przez każdą serię. Ze względu na ten efekt napięcie progowe

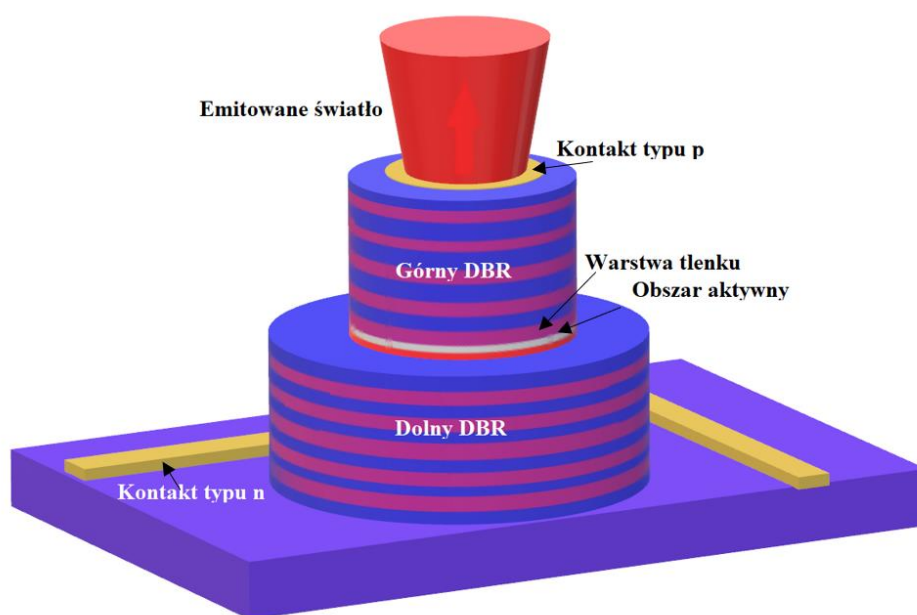
proporcjonalne jest do liczby etapów kaskady [66]. Lasery ICL charakteryzują się więc w teorii większym progiem napięciowym w zamian za niższy próg prądowy w porównaniu z diodami laserowymi [67–69]. Projekt lasera opartego na studniach kwantowych typu drugiego InAs/GaInSb składający się z czterech warstw w każdym okresie sieci, wykorzystany później z powodzeniem w ICL [67, 70, 71], został po raz pierwszy zaprezentowany w 1995 roku [72] a ich dalszy rozwój pozwolił na wytwarzanie laserów o emisji z szerokiego zakresu długości fali 3 – 11 μm . Kolejnym rodzajem laserów wykorzystujących supersieci kwantowe są kwantowe lasery kaskadowe, również często wykorzystywane w systemach optycznej detekcji. Zostaną one szczegółowo omówione w dalszej części pracy.

4.5. LASERY Z PIONOWĄ WNĘKĄ REZONANSOWĄ O EMISJI POWIERZCHNIOWEJ

Półprzewodnikowe źródła światła typu VCSELs to lasery z pionową wnęką rezonansową o emisji powierzchniowej, których konstrukcja składa się z obszaru aktywnego (typowo kropek bądź studni kwantowych), kontaktów elektrycznych i wnęki tworzonej zazwyczaj przez zwierciadła DBR. Schemat takiego emitera został zaprezentowany na rys. 4.8. Z architektury laserów VCSEL wynika szereg zalet w stosunku do standardowych krawędziowych laserów półprzewodnikowych. Jedną z nich jest łatwość uzyskania jednomodowej emisji poprzez filtrowanie przestrzenne modów optycznych za pomocą modyfikacji apertury wyjściowej oraz dzięki małym rozmiarom wnęki rezonansowej będącej podstawą konstrukcji lasera. Zmniejszenie dystansu pomiędzy lustrami tworzącymi wnękę prowadzi do zwiększenia odstepu między kolejnymi modami podłużnymi w zakresie częstotliwości ($\Delta\nu$) zgodnie ze wzorem:

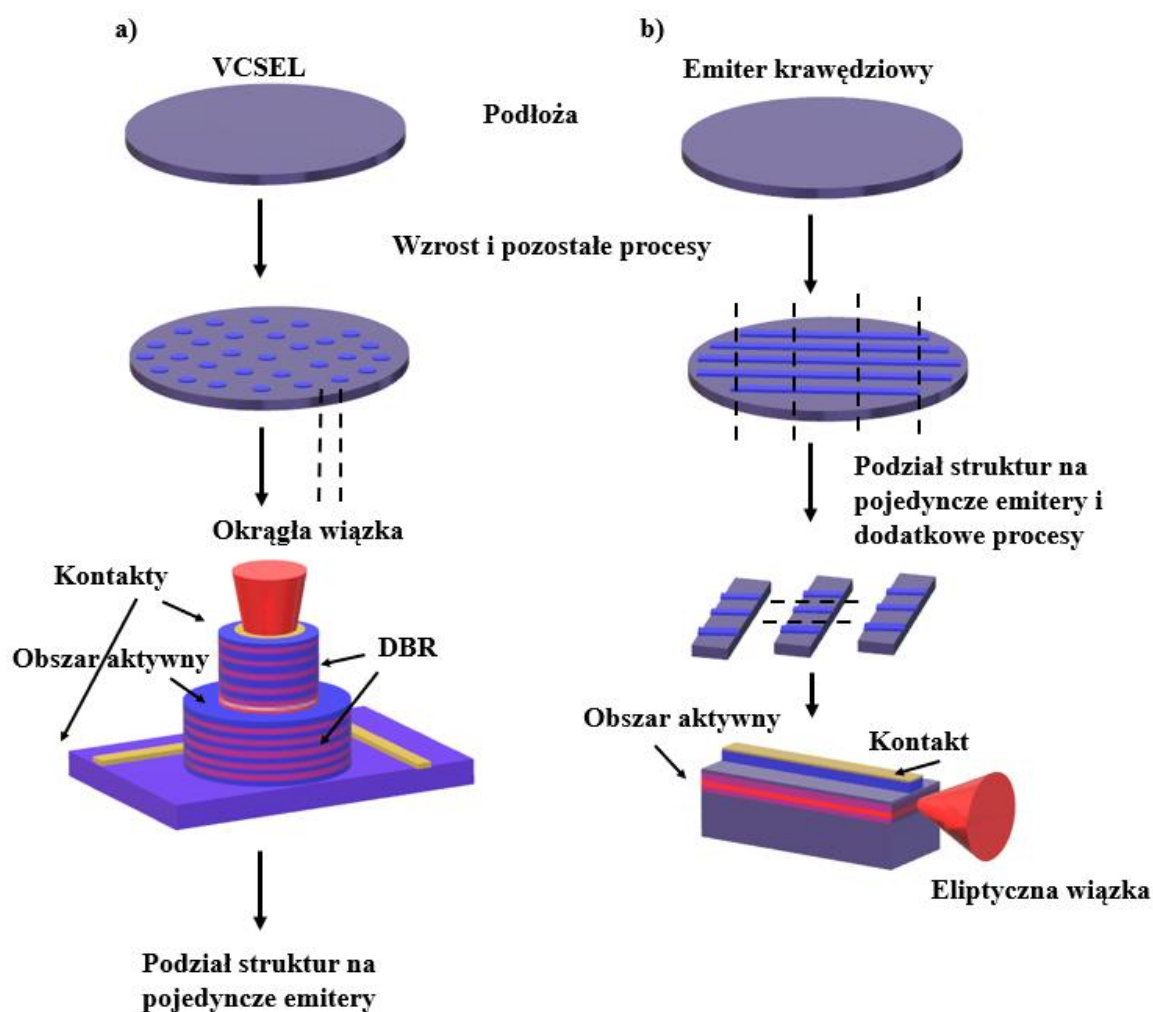
$$\Delta\nu = \frac{c}{2L},$$

gdzie c to prędkość światła, a L to długość wnęki. W efekcie, w zakresie wzmocnienia optycznego ośrodka czynnego mieści się mniejsza liczba modów. Wiązka wytworzona przez VCSEL charakteryzuje się ponadto wysoką koherencją i niską dywergencją wiązki pozbawionej astygmatyzmu. Lasery typu VCSEL charakteryzują się też niskim progiem laserowania (poniżej 1 mA) oraz niskim prądem zasilającym/sterującym wystarczającym do uzyskania wyjściowej mocy optycznej na poziomie miliwatów, co sprawia, że są rozwiązaniem minimalizującym zużycie energii elektrycznej.



Rys. 4.8. Schemat laserowego źródła światła o emisji powierzchniowej z pionową wnęką rezonansową (VCSEL). Struktura przedstawia dolny i górny DBR tworzący wnękę rezonansową dla światła, obszar aktywny, w którym zachodzi emisja fotonów, oraz kontakty elektryczne typu n i p do wstrzyknięcia nośników. Emitowane światło jest kierowane pionowo w górę, jak zaznaczono kolorem czerwonym.

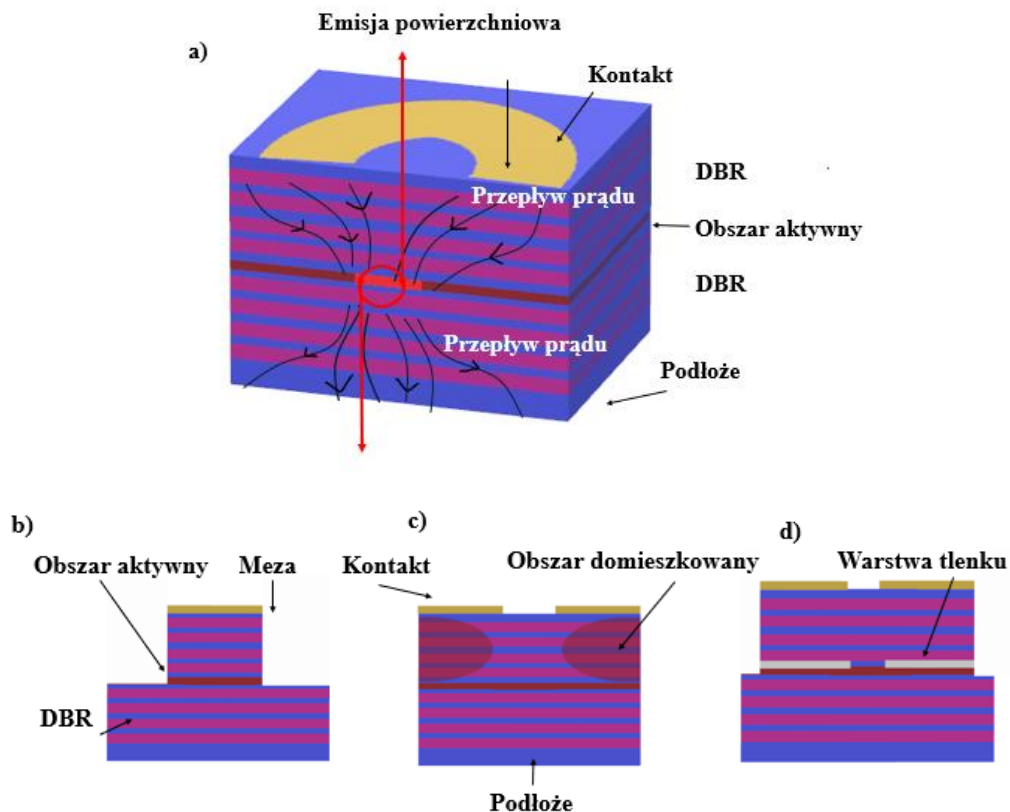
Niski prąd progowy wynika głównie z małego rozmiaru wnęki lasera. Kolejną istotną zaletą z punktu widzenia zastosowań przemysłowych jest też znaczące ułatwienie procesu produkcji VCSELi niewymagające cięcia oraz powlekania krawędzi próbki powłokami refleksyjnymi, co powoduje redukcję kosztu wytwarzania takich struktur. Różnice w procesie produkcji VCSELi i laserów krawędziowych, geometrii i procesu emisji światła zobrazowano na Rys 4.9. Lasery tego typu są ponad to bardziej niezawodne ze względu na brak pompowanych elektrycznie odsłoniętych krawędzi powstałych podczas cięcia próbki [73]. Lasery te charakteryzują się też stosunkowo wysoką sprawnością (konwersji mocy elektrycznej na optyczną), na poziomie około 50% [1]. Obszar aktywny VCSELa składa się najczęściej z kilku studni kwantowych o łącznej grubości kilku mikrometrów, chociaż możliwe jest zastosowanie mniejszej grubości obszaru aktywnego w celu uzyskani niskiego prądu progowego [74] albo grubości większej niż 100 μm w celu uzyskania mocy wyjściowej powyżej 100 mW [75–77].



Rys. 4.9. Porównanie procesów produkcji laserów VCSEL i emiterów krawędziowych. Lewa strona - a) ilustruje etapy wytwarzania VCSEL, zaczynając od wzrostu i innych procesów technologicznych, aż do uzyskania gotowego urządzenia z wysoką jakością wiązki. Prawa strona - b) pokazuje procesy dla emitera krawędziowego, od podłoża, przez podział struktur na pojedyncze emitery, do końcowego produktu emitującego eliptyczną wiązkę światła. Obie ścieżki produkcyjne podkreślają różnice w geometrii i mechanizmach emisji światła dla obu typów laserów. Architektura laserów typu VCSEL umożliwia testowanie ich podczas procesu wzrostu.

Możliwe jest również wykorzystanie (jako obszaru aktywnego) samoorganizujących się kropek kwantowych InAs/GaAs emitujących w zakresie 1,3-1,5 μm , kompatybilnych z szeroko wykorzystywanymi zwierciadłami Bragga z GaAs/AlGaAs [78]. Użycie kropek kwantowych zamiast studni jako obszaru aktywnego lasera w ogólności pozwala na zwiększenie efektywności kwantowej lasera i jego stabilności termicznej.

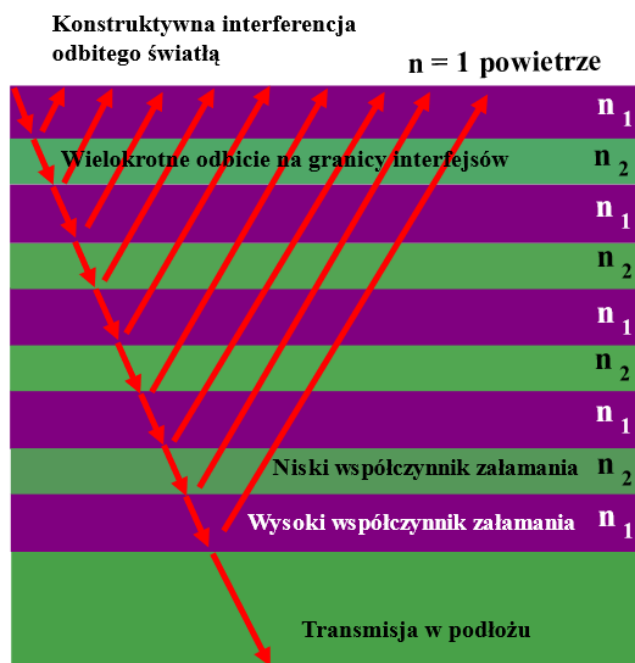
Na etapy wytwarzania laserów typu VCSEL składają się: wzrost epitaksjalny struktur półprzewodnikowych (studni kwantowych i zwierciadeł Bragga), litografia, trawienie, napyłanie metalu oraz etap końcowy na który składa się cięcie podłoża z laserami, mocowanie matrycy i łączenie przewodów. Kluczowym etapem przy wytwarzaniu VCSELi jest uzyskanie ograniczenia przestrzennego przepływu prądu, tak by możliwy był przepływ nośników tylko poprzez konkretny obszar struktury. Apertura elektryczna ograniczająca przepływ prądu w laserze oraz różne metody jej uzyskania zostały zaprezentowane na rys 4.10. Wymuszenie przepływu prądu przez centralną część urządzenia uzyskuje się między innymi przez: wytrawianie „mez” (panel a), implantację jonową (panel b) oraz selektywne utlenianie (panel c). Najbardziej rozpowszechnioną obecnie z wyżej wymienionych technik jest utlenianie. Techniki te ograniczają również przestrzennie obszar rozchodzenia się światła lasera co sprzyja emisji jednomodowej.



Rys 4.10. Struktura oraz metody otrzymywania apertury elektrycznej w laserze VCSEL. Panel a) ilustruje trójwymiarową budowę VCSEL, z zaznaczonymi obszarami przepływu prądu, obszarem aktywnym oraz lustrem DBR na górze i dole. Dolne ilustracje przedstawiają sekcje poprzeczne, wyjaśniając szczegóły konstrukcji obszaru aktywnego, kontakty, b) mezy, c) obszar implementacji jonowej oraz d) warstwy tlenku służące do kierowania przepływu prądu i ograniczania obszaru emisji.

4.6. ZWIERCIADŁA BRAGGA

W zaawansowanych strukturach półprzewodnikowych wnętrza rezonansowa, najczęściej otrzymywana jest przy użyciu półprzewodnikowych zwierciadeł Bragga wytwarzanych przy pomocy wzrostu wielu par (typowo kilkudziesięciu) warstw półprzewodnikowych o różnych współczynnikach załamania światła. Naprzemienny układ warstw i bieg promieni światła schematycznie przedstawiono na rysunku 4.11. ilustracja pokazuje wielokrotne odbicia światła na granicach interfejsów między warstwami o różnych współczynnikach załamania (n_1 i n_2) co prowadzi do wzmacniania wybranych długości fal i jest kluczowym mechanizmem w tworzeniu zwierciadeł o wysokim współczynniku odbicia wykorzystywanych w laserach i innych urządzeniach optycznych. Strzałki wskazują kierunek odbicia oraz transmisji światła w podłożu.

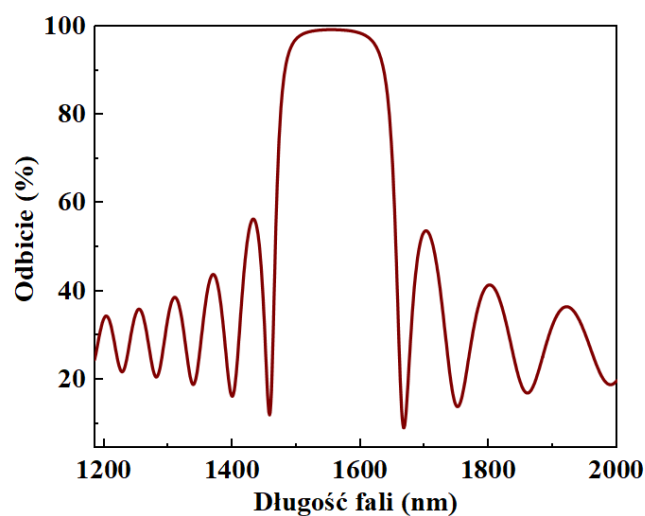


Rys 4.11. Schemat działania zwierciadła Bragga. Ilustracja pokazuje wielokrotne odbicia światła na granicach interfejsów między warstwami o różnych współczynnikach załamania.

Konstrukcja zwierciadeł Bragga opiera się na zastosowaniu naprzemiennie dwóch warstw o możliwie jak największym kontraście współczynników załamania co prowadzi do wielokrotnego odbicia światła na granicy interfejsów (czerwone strzałki na powyższym wykresie) i konstruktywnej interferencji światła o długości fali odpowiadającej 4-krotnej grubości optycznej zastosowanych warstw, co pokazuje poniższy wzór:

$$d_i = \frac{\lambda_0}{4n_i}$$

gdzie d_i to grubość warstwy, λ_0 długość fali a n_i współczynnik załamania światła. Widmo odbicia od zwierciadła DBR charakteryzuje się dominującym, głównym maksimum, które występuje dla długości fali odpowiadającej projektowanej wartości centralnej zwierciadła co obrazuje rys. 4.12. W jego otoczeniu obserwuje się charakterystyczny płaski obszar, określany jako „stop band”, w którym współczynnik odbicia osiąga wartość maksymalną. Dodatkowo w widmie obecne są liczne, mniejsze maksima odbicia, których amplituda jest znacząco niższa w porównaniu do głównego maksimum.



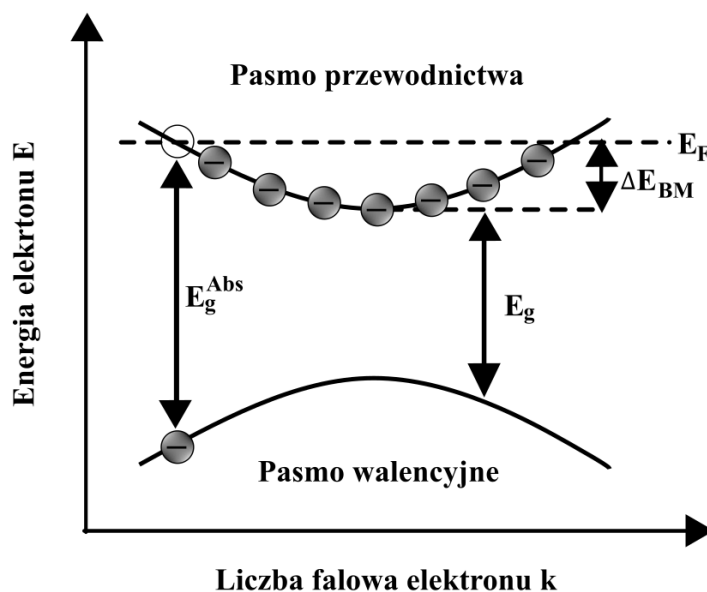
Rys. 4.12. Typowe spektrum odbicia od zwierciadła Bragga. Na wykresie widoczny jest zakres dla którego współczynnik odbicia osiąga wartość niemal 100% (tzw. stop-band) oraz charakterystyczne oscylacje odbiciowe poza tym obszarem.

W przypadku laserów typu VCSEL do uzyskania akcji laserowej potrzebne jest uzyskanie odbicia od zwierciadła dolnego na poziomie około 99,95% oraz górnego 99-99,8%. Chociaż niektóre źródła podają, że średnie odbicie na poziomie 97% jest wystarczające [1]. Niższe odbicie od górnego zwierciadła wynika z konieczności wydostania się światła laserowego z wnęki rezonansowej. Kolejną istotną kwestią jest przewodność elektryczna urządzenia. VCSELe pompowane elektrycznie wymagają wysokiej przewodności w kierunku pionowym struktury, a w przypadku struktur z pierścieniowymi kontaktami ważna jest również przewodność w kierunku poziomym. Półprzewodnikowe DBRy domieszkowane na typ p charakteryzują się zazwyczaj wysoką opornością, co spowodowane jest nieciągłościami pasm na interfejsach warstw DBRów o niskim i wysokim współczynniku załamania światła. Przekłada się to na wyższe napięcie prądu w działającej strukturze. W celu rozwiązania tego problemu stosuje się skomplikowane metody domieszkowania i modulacji interfejsów [2, 79]. Jednym z alternatywnych rozwiązań zbadanym w

ramach omawianej pracy doktorskiej są „DBRy plazmoneczne” (omówione w roz. 6.5), w których kontrast współczynników załamania światła uzyskuje się poprzez różnice w domieszkowaniu naprzemiennie występujących warstw.

4.7. WPLYW DOMIESZKOWANIA NA WARTOŚĆ WSPÓŁCZYNNIKA ZAŁAMANIA ŚWIATŁA

Obecność wolnych nośników w półprzewodniku prowadzi – w zakresie średniej i dalekiej podczerwieni – do zmniejszenia się rzeczywistej części współczynnika załamania światła i zwiększenia urojonej czyli współczynnika ekstynkcji. Efekty odpowiedzialne za wpływ wolnych nośników na współczynnik załamania to między innymi: wypełnienie pasma, zwężenie się przerwy energetycznej i absorpcja na wolnych nośnikach. Pierwszy efekt, czyli zapełnianie pasma wyjaśnia dobrze udokumentowany efekt Bursteina-Mossa polegający na zwiększeniu wartości przerwy energetycznej półprzewodnika pod wpływem domieszkowania. W przypadku półprzewodników typu n niska gęstość stanów sprawia, że nawet niewielka ilość elektronów jest w stanie w znacznym stopniu zapełnić stany energetyczne w paśmie przewodnictwa co przedstawiono na rysunku 4.13.



Rys. 4.13. Rysunek ilustruje schematycznie efekt wypełniania pasma zwany efektem Burstein-Mossa. Poziom. E_g reprezentuje szerokość przerwy energetycznej, ΔE_{BM} oznacza zwiększenie przerwy spowodowane efektem Burstein-Mossa, E_g^{Abs} to energia procesu absorpcji.

W związku z tym elektrony z pasma walencyjnego potrzebują większej energii zaabsorbowanej pod wpływem fotonu do przejścia do stanu wzbudzonego. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku półprzewodników typu dziurowego, ale ich większa masa efektywna oznacza większą

gęstość stanów i mniejszy efekt wypełniania pasma dla danej koncentracji nośników. Współczynnik absorpcji α , na który wypełnienie pasma ma bezpośredni wpływ, powiązany jest z współczynnikiem ekstynkcji κ wzorem:

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda},$$

gdzie λ to długość fali światła. Natomiast relacja Kramersa-Kroniga opisuje związek między rzeczywistą częścią współczynnika załamania a współczynnikiem ekstynkcji co pozwala na zdefiniowanie związku wartości współczynnika n z współczynnikiem absorpcji jako:

$$n(E) = 1 + \frac{2ch}{e^2} P \int_0^\infty \frac{\alpha(E')}{E'^2 - E^2} dE',$$

gdzie, c to prędkość światła, h stała Plancka, P oznacza wartość główną całki. Ponieważ współczynnik absorpcji zależny jest od koncentracji swobodnych elektronów N i dziur H , oraz od energii fotonu E , można zapisać, że:

$$n(N, H, E) = \frac{2ch}{e^2} P \int_0^\infty \frac{\Delta\alpha(N, H, E)}{E'^2 - E^2} dE'$$

Co jest równaniem definiującym zmianę współczynnika załamania światła pod wpływem efektu wypełniania pasma.

Kolejnym istotnym efektem odpowiedzialnym za wpływ domieszkowania na współczynnik załamania jest zawężenie pasma (renormalizacja przerwy energetycznej). Podstawa mechanizmu polega na tym, że elektrony pochodzące z domieszki zajmą stany energetyczne na dnie pasma przewodnictwa. Jeśli koncentracja elektronów jest wystarczająco duża, ich funkcje falowe będą się na siebie nakładać, efektywnie doprowadzając do powstania gazu oddziałujących ze sobą cząstek. Elektrony te będą odpychać się nawzajem ze względu na zakaz Pauliego oraz oddziaływanie kulombowskie. Doprowadzi to do wzajemnego ekranowania elektronów i obniżenia ich energii, ostatecznie wpływając na zmniejszenie wartości energii pasma przewodnictwa. Podobny efekt w przypadku dziur zwiększa energię pasma walencyjnego, a suma tych efektów prowadzi do zmniejszenia przerwy energetycznej.

Ostatnim istotnym efektem jest absorpcja na swobodnych nośnikach. Konsekwencją absorpcji fotonu przez wolny nośnik jest jego przejście do wyższego stanu energetycznego. W modelu Drude'a zjawisko to zostało opisane jako efekt plazmonowy proporcjonalny do koncentracji elektronów i dziur oraz kwadratu długości fali. W takim przypadku zmianę współczynnika załamania światła opisuje wzór:

$$\Delta n = -\left(\frac{e^2 \lambda^2}{8\pi^2 c^2 \varepsilon_0 n}\right) + \left(\frac{N}{m_e} + \frac{H}{m_h}\right)$$

Gdzie, e to ładunek elektronu, ε_0 stała dielektryczna próżni, m_e i m_h to masa efektywna odpowiednio elektronu i dziury. Przykładowo spośród omówionych mechanizmów, w zakresie spektralnym średniej podczerwieni dla InP, jedynie zawężanie pasma zwiększa współczynnik załamania światła. Natomiast wypełnianie pasma oraz wpływ wolnych nośników powodują jego obniżenie. W efekcie, jednoczesne oddziaływanie tych trzech czynników prowadzi do zmniejszenia rzeczywistej części współczynnika załamania światła InP [80, 81].

4.8. ZWIERCIADŁA BRAGGA I ALTERNATYWNE ZWIERCIADŁA W LASERACH VCSEL

Alternatywą do klasycznych zwierciadeł Bragga są również hybrydowe DBRy wzmocnione przez dodatkową warstwę metaliczną, dielektryczne zwierciadła DBR lub dyfrakcyjne siatki podfalowe. W przypadku VCSELi warstwy metaliczne mogą służyć zarówno jako kontakty elektryczne jak i dodatkowa warstwa odbiciowa. W literaturze przedstawione zostało wykorzystanie takich warstw w zakresie bliskiej podczerwieni a w ramach omawianej pracy doktorskiej w roz. 6.3 została zbadana efektywność takich zwierciadeł w zakresie średniej podczerwieni. Popularnym metalem używanym w celu wzmocnienia odbicia od DBRa jest złoto, charakteryzujące się bardzo wysokim współczynnikiem odbicia w szerokim zakresie spektralnym. Ze względu na słabą adhezję złota do warstwy półprzewodnika kontakt pomiędzy warstwami polepszany jest poprzez zastosowanie cienkiej warstwy zwilżającej pierwiastków takich jak Ti, Pb lub Cr [82].

Zaletą DBRów dielektrycznych jest uzyskanie szerokiego zakresu spektralnego odbiciowego plateau (stopband) co jest szczególnie istotne w przypadku stosowania ich w emiterach o przestrajalnej długości fali emisji. Spowodowane jest to tym, że DBRy dielektryczne charakteryzują się znacznie wyższym kontrastem współczynników załamania światła od DBRów półprzewodnikowych co przekłada się również na mniejszą ilość powtórzeń par DBRa i mniejszą grubość finalnej struktury. Niestety użycie tego typu zwierciadła komplikuje czasami proces wzrostu lasera ze względu na potrzebę integracji DBR wzrastanego w jednej rodzinie materiałowej z laserem wzrastanym w innej rodzinie materiałowej. Analogiczny problem pojawia się, kiedy chcemy laser wzrastany na podłożu z InP zintegrować z DBRem z AlAs/GaAs (osiągającym bardzo wysokie współczynniki odbicia). Integracja wymaga w takiej sytuacji zastosowania dodatkowego etapu jakim jest proces integracji (ang. bonding). Alternatywnym rozwiązaniem w takiej sytuacji może być zastosowanie luster na bazie „podfalowych” siatek dyfrakcyjnych HCG,

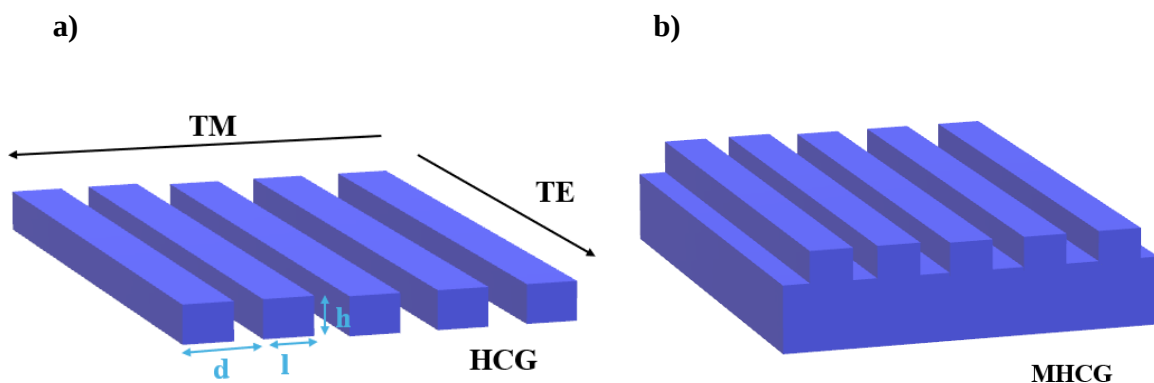
które dają możliwość wytworzenia tej struktury za pomocą jednego procesu litograficznego na strukturze laserowej. Ponadto mogą poprawiać właściwości termiczne VCSELi ze względu na znacznie mniejszą grubość stosowanych HCG w porównaniu do DBRów. Przykładowo do wyprodukowania VCSELi emitujących w zakresie 850-980 nm potrzebny jest wzrost epitaksjalny materiału o grubości około 8 μm , z czego studnie kwantowe zajmują tylko kilkadziesiąt nm [1]. Dodatkową zaletą podfaliowych siatek dyfrakcyjnych jest możliwość kontroli polaryzacyjnej światła odbijanego od siatki [83, 84].

4.9. PODFALOWE SIATKI DYFRAKCYJNE

W przypadku HCG wysokie odbicie uzyskuje się dzięki zjawiskom dyfrakcji i interferencji. HCG składają się z warstwy półprzewodnikowego materiału o wysokim współczynniku załamania z wytrawionymi paskami (paskami) o okresie mniejszym niż długość fali światła na którą jest zaprojektowana siatka. O tzw. podfaliowości siatki - paski półprzewodnikowe otoczone powietrzem (zobacz rysunek 4.14.), mówimy gdy:

$$\frac{d}{\lambda} < 1,$$

gdzie: wymiar d to okres siatki, a λ to długość fali. Właściwości optyczne siatek HCG są silnie zależne od ich parametrów geometrycznych, takich jak szerokość, wysokość i grubość pasków a także okresu siatki oraz współczynnika wypełnienia zdefiniowany jako iloraz grubości paska do jej okresu ($\frac{l}{d}$).



Rys 4.14. a) Schemat dyfrakcyjnej siatki podfaliowej (HCG) z zaznaczonymi parametrami geometrycznymi takimi jak wysokość (h), okres (d) oraz grubość (l), oraz ze strzałkami ilustrującymi polaryzację TM i TE. b) Schemat monolitycznej, dyfrakcyjnej siatki podfaliowej (MHCG).

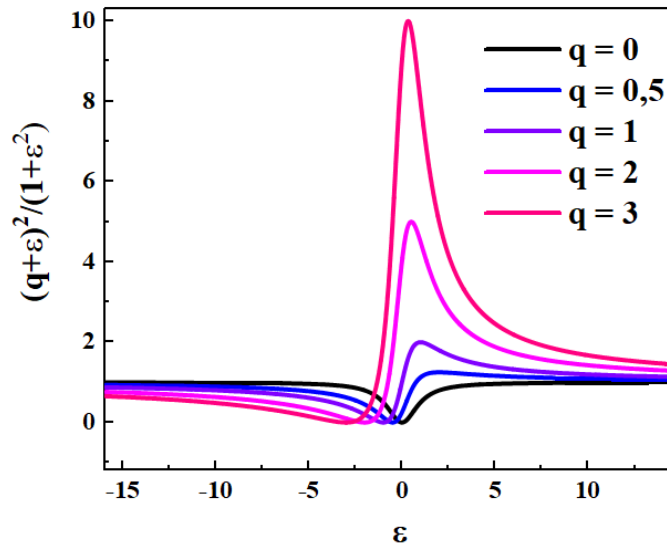
Modyfikacja wszystkich parametrów siatki wpływa zarówno na przesunięcie długości fali, przy której obserwujemy wysokie odbicie, jak i na zmianę jego wartości. Analiza własności dyfrakcyjnych HCG wymaga pełnego rozwiązania równań Maxwella, co zazwyczaj prowadzi do skomplikowanych obliczeń numerycznych. Niemniej jednak, niedawno zaproponowano uproszczoną analizę, która pozwala intuicyjnie wyjaśnić szerokość spektralną oraz intensywność obserwowanych w widmach (transmisyjnych jak i odbiciowych) cech optycznych.

Mechanizm uzyskiwania wysokiego współczynnika odbicia siatek można wytłumaczyć na podstawie destruktywnej interferencji dwóch modów światła propagujących w warstwie siatki, zapobiegającej transmisji światła. Ze względu na duży kontrast współczynników załamania materiału paska i powietrza oraz wspomnianą wcześniej podfalowość siatki, istnieje szeroki zakres długości fali, w którym tylko dwa mody propagują poprzez wysokość siatki (wymiar h na rys 4.14). Podczas propagacji każdy mod nabywa innej fazy. Wysokość HCG określa fazę nabytą przez mody wpływając bezpośrednio na ich interferencję, co czyni ją jednym z najważniejszych parametrów projektowych siatki HCG. Aby uzyskać wysokie odbicie, wysokość HCG powinna być dobrana tak, aby uzyskać destrukcyjną interferencję na płaszczyźnie wyjściowej z siatki, tak by zminimalizować transmisję. Ponieważ parametry siatki sprawiają, że niezerowe rzędy dyfrakcji są wykluczane, teoretyczny współczynnik odbicia od siatki może zbliżyć się do jedności [85] (siatki HCG umożliwiają uzyskanie odbicia nawet na poziomie 99,9% [86]) pozwalając na uzyskanie akcji laserowej np.: w laserach VCSEL zaprojektowanych do emisji w bliskiej podczerwieni.

Ponadto, siatki HCG można projektować z punktu widzenia rezonatorów fotonicznych uzyskujących bardzo wysoki współczynnik dobroci (Q-factor) wykorzystując zjawisko tzw. rezonansu Fano. Rezonans powstaje na skutek interferencji między dyskretnymi modami podfalowej siatki dyfrakcyjnej a kontinuum modów światła istniejących w wolnej przestrzeni, poza siatką [87]. Kształt Fano rezonansu opisywany jest wzorem:

$$\sigma(E) = D^2 \frac{(q+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon^2},$$

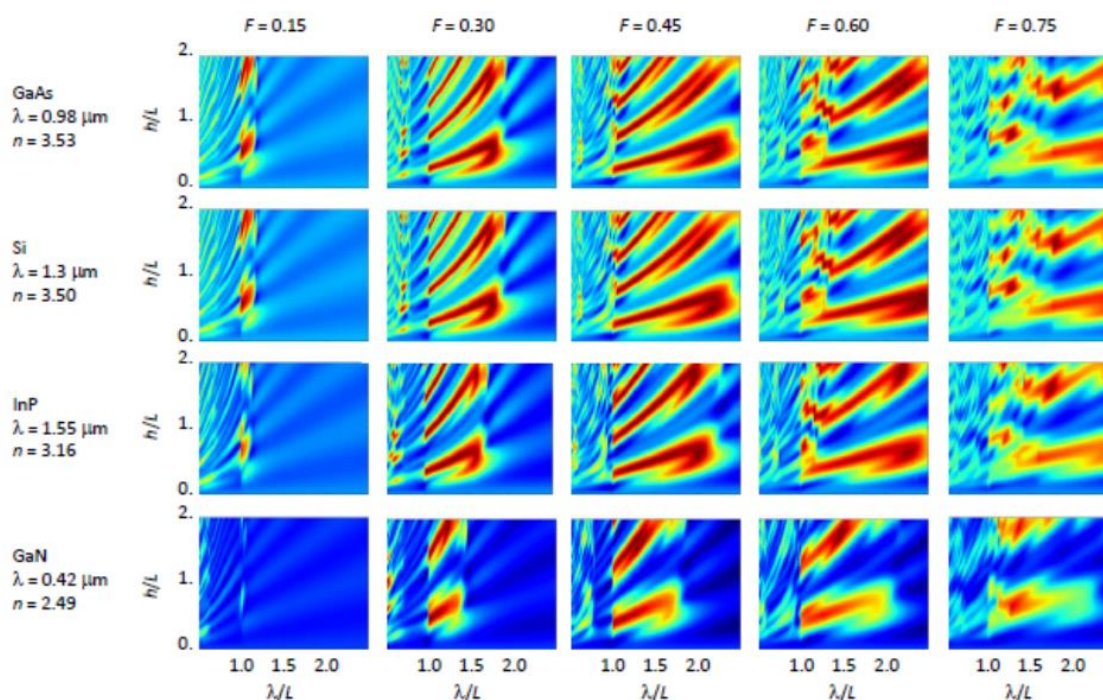
gdzie E to energia, $q = \cot\delta$ to parametr Fano, δ to przesunięcie w fazie kontinuum, $\varepsilon = 2(E - E_0)/\Gamma$, gdzie E_0 to położenie energetyczne rezonansu, Γ jego szerokość a $D^2 = 4\sin^2\delta$. Na rys 4.15 przedstawiono charakterystyczny kształt rezonansu Fano w zależności od parametru q . Na wykresie można zaobserwować, jak zmiana parametru q wpływa na kształt i szerokość piku rezonansowego, modyfikując kształt rezonansu z bardziej symetrycznego przy $q = 0$ do coraz bardziej asymetrycznego przy wyższych wartościach q .



Rys 4.15. Kształt rezonansu Fano w zależności od parametru q .

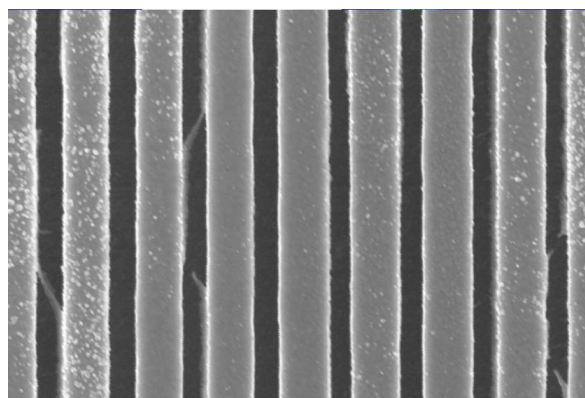
W przeciwieństwie do DBRów wysoka wartość współczynnika odbicia w HCG nie zależy bezpośrednio od kontrastu współczynnika załamania między siatką HCG a materiałem, na którym została wytworzona. Szczególnym przypadkiem HCG jest siatka monolityczna MHCG w przypadku, którego siatka jest serią pasków o określonych parametrach wytrawionych w materiale litym przy pomocy procesu litografii i trawienia maski. Innymi słowy, MHCG jest wtedy zintegrowany monolitycznie ze swoim podłożem, a parametry typu wysokość, okres, szerokość paska, dostosowane są do otrzymania maksymalnego współczynnika odbicia dla wybranej długości fali. Przykładowe mapy odbicia dla siatek MHCG dla czterech wybranych długości fali w funkcji głębokości trawienia i okresu siatki przedstawiono na rys 4.16. [89]. Na wykresie tym manifestuje się bardzo ważna cecha siatek HCG a mianowicie możliwość trawienia siatek w dowolnych materiałach półprzewodnikowych. Widzimy, iż w zależności od pożądanej długości fali dla której chcemy otrzymać wysoki współczynnik odbicia możemy zawsze znaleźć (półprzewodnik) i zestaw parametrów siatki który na to pozwala (co ilustruje kolor czerwony na poniższych mapach).

Możliwość otrzymania siatek o wysokim współczynniku odbicia została omówiona w literaturze, gdzie siatki MHCG wytrawiono w półprzewodnikach GaAs, InP, GaN oraz Si [88]. Zarówno HCG [89] jak i MHCG [90] zostały z sukcesem zaimplementowane także do bardziej zaawansowanych struktur niż lite półprzewodniki, czyli do laserów typu VCSEL. Siatki HCG zastąpiły górne zwierciadła Bragga w VCSELach emitujących pomiędzy 850 a 1550 nm [89, 91, 92], również w tych o przestrajalnej długości fali emisji [93, 94].



Rys 4.16. Mapy odbicia od siatek MHCG (R) dla podłoży Si, GaAs, InP i GaN dla różnych długości fal (λ) oraz odpowiadających im współczynników załamania (n). Mapy te przedstawiono w dziedzinie długości fali oraz głębokości trawienia znormalizowanych do okresu siatki odpowiednio (λ/L oraz h/L) dla różnych współczynników wypełnienia (F) [88].

Przykład siatki podfalowej pełniącej funkcję górnego zwierciadła w laserze VCSEL prezentuje zdjęcie spod mikroskopu SEM zaprezentowane na rys. 4.17, wykonane przez autorkę pracy podczas stażu naukowego na Duńskim Uniwersytecie Technicznym.



Rys 4.17. Zdjęcie podfalowej siatki dyfrakcyjnej wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Obraz spod mikroskopu SEM pozwala na eksperymentalną weryfikację rozmiarów wytrawionej siatki.

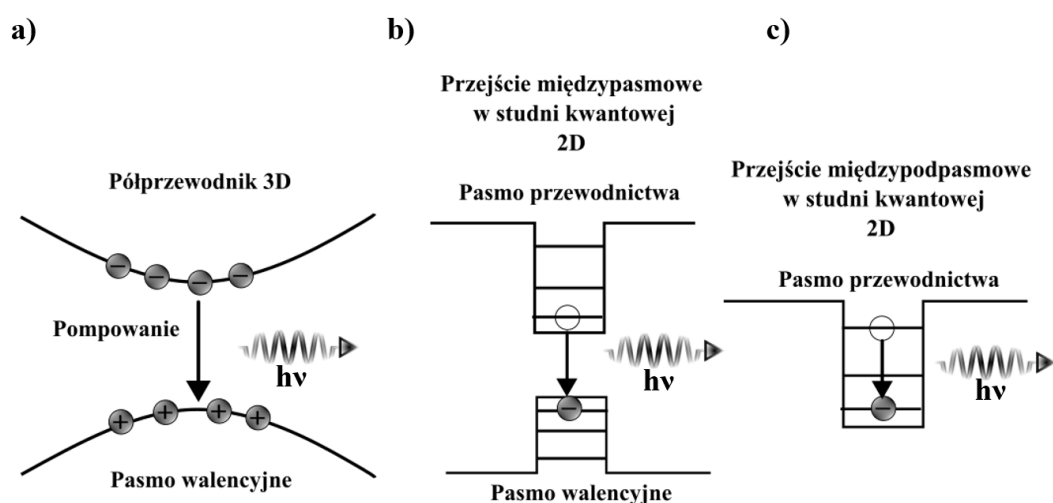
VCSELe stosuje się na masową skalę we wszelkiego rodzaju czujnikach wykorzystywanych w otaczających nas urządzeniach elektronicznych. Chociażby popularne smartfony wyposażone są w VCSELe pozwalające na rozpoznawanie twarzy i ocenianie odległości urządzenia od twarzy użytkownika. Lasery te stosowane są również w popularnych optycznych myszkach komputerowych. VCSELe znajdują zastosowanie w szeroko rozumianej obronności i diagnostyce medycznej. Technika OCT (ang. Optical Coherence Tomography) wykorzystująca między innymi lasery VCSEL pozwala na nieinwazyjną diagnostykę oka i wykrywanie chorób takich jak zwyrodnienie plamki żółtej związane z wiekiem (AMD), jaskra czy retinopatia cukrzycowa. Kolejnym urządzeniem wykorzystującym wspomniane lasery jest LIDAR (ang. light detection and ranging lub laser imaging, detection, and ranging), pozwalający między innymi na skan otoczenia oraz mapowanie terenu w wysokiej rozdzielczości konieczne przykładowo w pojazdach sterowanych automatycznie. Urządzenie to pozwala na skanowanie 3D otoczenia poprzez pomiar czasu potrzebnego światłu lasera na powrót do detektora po odbiciu od badanego obiektu.

Mimo wielu zalet wadami laserów typu VCSEL pozostają: stosunkowo niska moc wyjściowa (oscylująca najczęściej około 1-10 mW) oraz ograniczona niezawodność w długiej skali czasowej przy pracy w podwyższonych temperaturach. Dużym ograniczeniem dla laserów typu VCSEL pozostaje trudność związana z osiągnięciem długości fal emisji w zakresie średniej podczerwieni co ogranicza ich zastosowanie chociażby we wspomnianej wcześniej optycznej detekcji gazów. Ograniczenie to wynika głównie z problemu wytworzenia skutecznych wnęk rezonansowych na długości fali z zakresu średniej i długofalowej podczerwieni oraz z zaprojektowania obszaru aktywnego emitującego w tym zakresie spektralnym kompatybilnego z architekturą VCSELa. Lasery bazujące na studniach kwantowych typu pierwszego opartych na GaSb są ograniczone poprzez nieciągłość pasm energetycznych (ang. Band offset) co pozwala otrzymywać emisje dla fal nie dłuższych niż 3,7 μm . Rozwiązaniem mogą tu być studnie kwantowe typu drugiego AlSb/InAs/InGaSb, niemniej w zakresie długofalowym lasery na bazie tych studni pracują w temperaturach kriogenicznych. W kwestii rezonatorów wiemy, iż planując maksimum odbicia na coraz dłuższe długości fali istnieje konieczność (z warunku Bragga) zastosowania coraz grubszych warstw w lustrach DBR tak by droga optyczna równała się $\frac{1}{4}$ długości zaplanowanego maksimum odbicia, na którą zaprojektowana jest struktura. Wytwarzanie grubych warstw epitaksjalnych (w szczególności warstw o niedopasowaniu sieciowym) łączy się z trudnością polegającą na pojawianiu się większych naprężeń ograniczających grubości do tzw. grubości krytycznych. Kolejnym problemem przy projektowaniu DBR na zakres średniej i długofalowej podczerwieni

jest problem, iż materiały III-V kompatybilne z podłożami na których wytwarza się emitery, charakteryzują się niezbyt dużym kontrastem współczynników załamania, co utrudnia wytworzenie luster o wysokim współczynniku odbicia. Do tej pory, analizując pojedyncze prace naukowe można powiedzieć iż, najbardziej obiecujące zakresie spektralnym średniej podczerwieni są międzypasmowe lasery kaskadowe emitujące w architekturze typu VCSELi [95] wykorzystujące zwierciadła Bragga GaSb/AlAsSb, a także lasery VCSEL bazujące na studniach kwantowych typu II wykorzystujące DBRy bazujące na GaSb/AlAsSb, projektowane na około 3-4 μm . [3, 6] oraz VCSEL ze studni kwantowych pierwszego typu InGaAsSb emitujący długość fali 3,3 μm [4], wykorzystujący zwierciadła GaAs/AlGaAs „bondowane” do podłoża GaSb.

4.11. KWANTOWE LASERY KASKADOWE

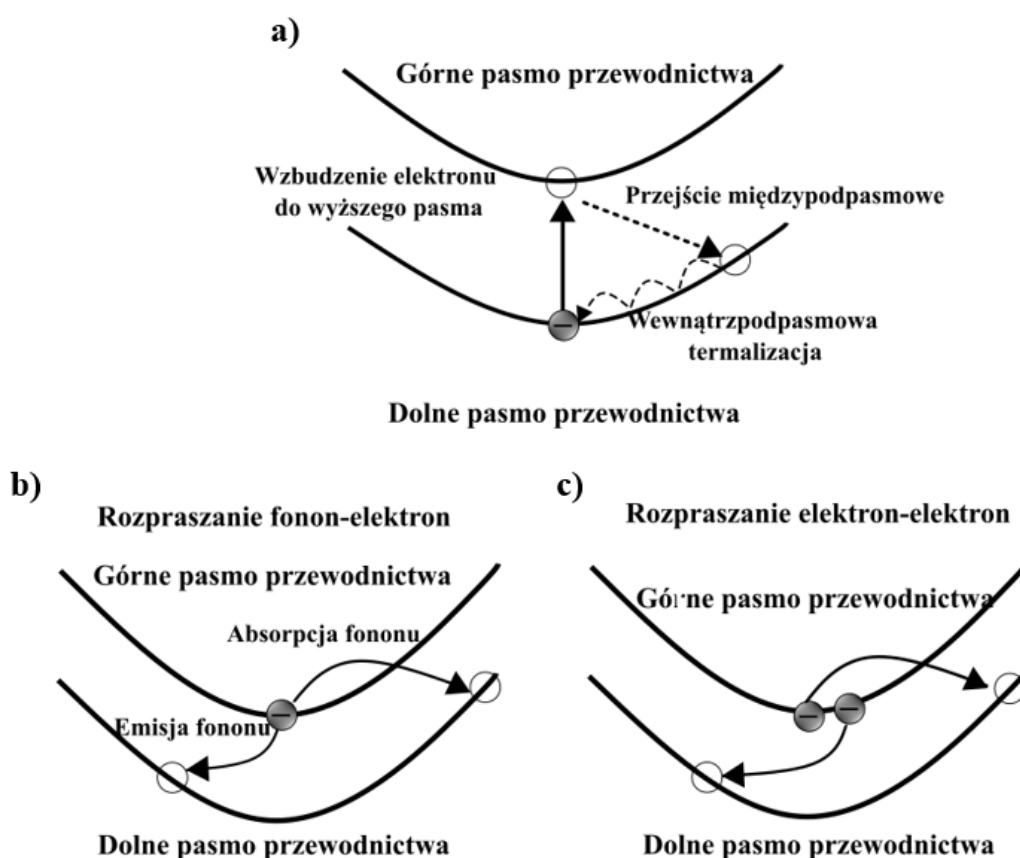
W omawianym zakresie spektralnym popularnym emitery charakteryzującym się wysoką wydajnością kwantową i pozwalającym z sukcesem osiągać emisje powyżej 4 μm są kwantowe lasery kaskadowe, bazujące na super sieciach kwantowych.



Rys 4.18. Schemat przedstawiający różnice w przejściach optycznych w półprzewodnikach i studniach kwantowych. Po lewej – a) przedstawiono schemat dla półprzewodnika 3D, b) Przejście międzypasmowe w studni kwantowej, c) Przejście międzypodpasmowe w studni kwantowej.

Na rysunku 4.18 zilustrowano schemat przedstawiający różnice w przejściach optycznych w półprzewodnikach i studniach kwantowych. Po lewej – a) przedstawiono schemat dla półprzewodnika 3D, gdzie rekombinacja następuje między pasmem przewodnictwa a pasmem walencyjnym, pokazujący typowe przejście międzypasmowe. b) Przejście międzypasmowe w

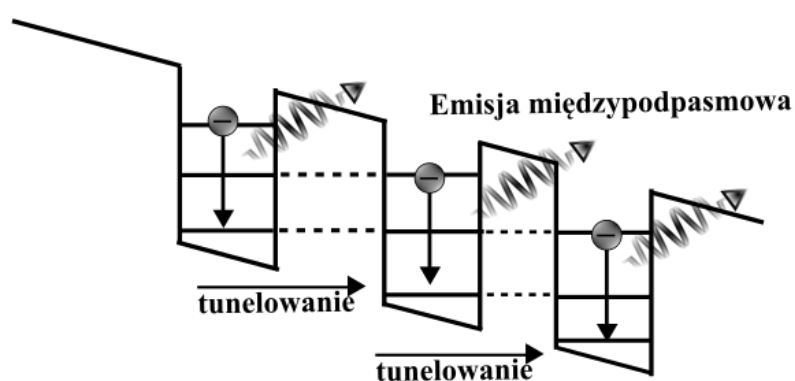
studni kwantowej 2D, gdzie rekombinacja zachodzi pomiędzy dyskretnymi poziomami energetycznymi w paśmie walencyjnym i przewodnictwa. c) Rekombinacja promienista w studni kwantowej 2D, w wyniku przejścia elektronu z wyższego pasma do niższego między podpoziomami w obrębie jednego pasma. W przeciwieństwie do laserów wykorzystujących przejścia między pasmowe, których długość fali emisji zależna jest głównie od wartości przerwy energetycznej użytych materiałów, inżynieria geometrii laserów kaskadowych pozwala na manipulację energią przejść optycznych w znacznie szerszym zakresie, będąc limitowana nieciągłością pasm energetycznych w paśmie przewodnictwa wykorzystywanych materiałów. Dodatkowo idea przejść optycznych realizowanych w ramach jednego pasma (przewodnictwa) została zaprezentowana na rys 4.19 z uwzględnieniem podziału na przejścia z udziałem fononu i przejścia oparte na rozpraszaniu elektronowym. Na schemacie a) przedstawiono proces, gdzie elektron najpierw jest wzbudzany do wyższego podpasma w górnym paśmie przewodnictwa, a następnie zachodzi przejście międzypodpasmowe z wewnątrz-podpasmową termalizacją.



Rys 4.19. Schemat ilustrujący mechanizmy przejść międzypodpasmowych w półprzewodnikach. Panel a) przedstawiono proces uwzględniający wewnątrz-podpasmową termalizację. Panel b) proces z uwzględnieniem oddziaływania fonon-elektron, oraz panel c) proces z uwzględnieniem oddziaływania elektron-elektron.

Na dolnej części rysunku przedstawiono dwa typy rozpraszania: b) fonon-elektron, gdzie elektron pochłania i emituje fonon, oraz c) rozpraszanie elektron-elektron, które prowadzi do przeskoku elektronów między różnymi stanami energetycznymi w obrębie jednego pasma.

W procesie emisji z udziałem poziomów tylko z pasma przewodnictwa biorą udział nośniki jednego rodzaju – elektrony, co sprawia, że jest to urządzenie unipolarne w przeciwieństwie do standardowych półprzewodnikowych źródeł światła, w których emisja fotonu następuje na skutek rekombinacji i co za tym idzie anihilacji elektronu z pasma przewodnictwa i dziury elektronowej z pasma walencyjnego. Przejścia te charakteryzują się ponadto znacznie krótszym czasem życia (rzędu pikosekund) w stosunku do przejść międzypasmowych (rzędu nanosekund) co jest dodatkową zaletą w konstrukcji ultraszybkich urządzeń półprzewodnikowych. W przypadku przejść międzypasmowych czas procesu limitowany jest głównie poprzez czas powrotu do stanu nasycenia absorpcji. Czas życia może być optymalizowany między innymi poprzez zmniejszanie szerokości studni, zwiększenie przyłożonego pola elektrycznego lub poprzez zmniejszenie bariery potencjału. Natomiast w przypadku przejść międzypodpasmowych na krótszy czas życia wpływają rozpraszanie elektron-fonon oraz większa całka przekrycia przejść odbywających się w obrębie tego samego pasma w strukturze półprzewodnikowej. W przypadku QCL studnie kwantowe tworzą powtarzający się periodycznie układ nazywany super siecią kwantową wprowadzający dyskretne poziomy energetyczne. Gdy elektron emituje foton na skutek przejścia podpasmowego, możliwe jest jego tunelowanie do kolejnego periodu supersieci gdzie może nastąpić kolejne przejście podpasmowe i emisja kolejnego fotonu (co przedstawiono na rysunku 4.20).

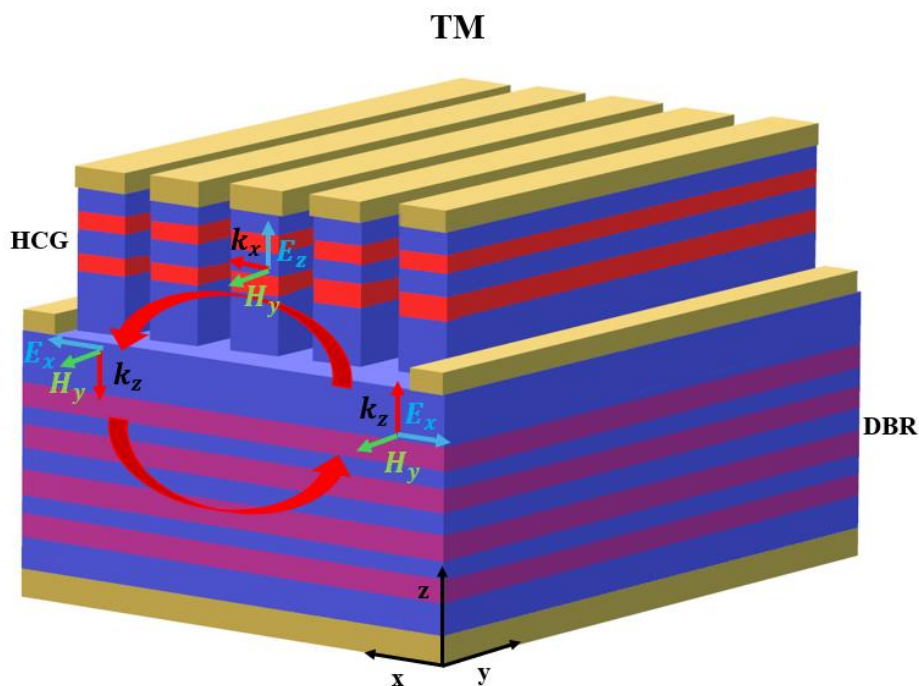


Rys 4.20. Schemat ilustrujący proces tunelowania i emisji międzypodpasmowej w kwantowym laserze kaskadowym.

Przedstawia on serię barier potencjału, przez które elektron tuneluje do kolejnych podpasm, z jednoczesną emisją fotonu na każdym etapie. Proces tunelowania pozwala na przejście elektronu między kwantowymi studniami, co prowadzi do kaskadowej emisji fotonów przy każdym przejściu

międzypodpasnowym. Taki proces wielokrotnej emisji fotonu przez jeden elektron nazywany jest procesem kaskadowym i przekłada się na wysoką efektywność i moc wyjściową laserów typu QCL.

Warto podkreślić, że ze względu na polaryzacyjne reguły wyboru dla przejść optycznych realizowanych w ramach jednego podpasma, lasery QCL są laserami o emisji krawędziowej. Uzyskanie emisji powierzchniowej (jak to ma miejsce w laserach VCSEL) jest niemożliwe i wynika z braku komponentu pola elektrycznego fali elektromagnetycznej prostopadłego do płaszczyzny studni kwantowych. Istnieje jednak koncept (obecnie wciąż teoretyczny), w którym poprzez wytrawienie siatki MHCG na supersieci – obszarze aktywnym lasera kaskadowego (jako górnego zwierciadła) pozwoliłoby na wydukowanie brakującego komponentu pola elektrycznego [9, 10]. Siatka MHCG zaprojektowana dla modu TM pozwala na transformację komponentu pola elektrycznego E_x na E_z w obrębie siatki (schematycznie zaznaczone strzałkami na rysunku 4.21).



Rys. 4.21. Schemat przedstawiający projekt hipotetycznego lasera typu VCSEL wykorzystaniem obszaru aktywnego kwantowego lasera kaskadowego. Czerwona strzałka wektor falowy k obrazuje kierunek rozchodzenia się fali w przestrzeni. Wektor pola magnetycznego H (kolor zielony) i wektor pola elektrycznego (kolor niebieski).

Jeśli parametry siatki są właściwie dobrane, pionowy mod DBR, który jest sprzężony z modem MHCG, nie może rozchodzić się poza obszar DBR. Taki układ skutkuje odbiciem całej energii

modu DBR z powrotem od siatki, prowadząc do generacji optycznej fali stojącej w rezonatorze. Skomponowane w ten sposób pole elektryczne obejmuje składową prostopadłą do warstw epitaksjalnych, co jest niezbędne dla osiągnięcia emisji wymuszonej w obszarze aktywnym QCL. Jeśli więc siatka zostanie wytrawiona w strukturze lasera QCL teoretycznie możliwe będzie zaobserwowanie emisji wymuszonej ze struktury lasera QCL w architekturze typowej dla laserów VCSEL tzn. przy zastosowaniu pionowej wnęki rezonansowej. W konsekwencji, zastosowanie struktury MHCG w laserach QC VCSEL oferuje możliwość stworzenia nowej generacji laserów VCSEL, które integrują zalety tradycyjnych VCSEL z szerokimi możliwościami laserów kaskadowych [9, 10]. Podsumowując, takie rozwiązania umożliwiają otrzymanie jedno modowej emisji o wysokiej jakości wiązki optycznej. Dodatkowo, uzyskujemy elastyczność w kwestii przestrajania lasera w szerokim zakresie spektralnym, dzięki inżynierii poziomów studni kwantowych lasera QCL. Potencjalnie realizacja takiego lasera pozwoliłaby na przesunięcie emisji z laserów typu VCSEL z zakresu średniej do długofalowej podczerwieni otwierając nową gałąź zastosowań dla tych struktur.

W tabeli 1 zaprezentowano porównanie najważniejszych aspektów i parametrów pracy omówionych w tym rozdziale emiterów laserowych.

Typ lasera	Maksymalna moc wyjściowa	Stopy półprzewodnikowe	Długość fali emisji	Referencje
QCL	Powyżej 5 W	AlInAs, InGaAs GaInAs, AlAs (Sb) InAs, AlSb GaAs, AlGaAs, InP	3-15 μm	[96–101]
ICL	Około 0,5 W	InAs, GaInSb, InAsP	3-14,4 μm	[66,71,102,103]
VCSEL	Około 0,5 W	AlGaAs, GaAs, InP, GaInAsSb GaSb, InAs, AlS	Do około 4 μm	[3,5,104–107]
Diody laserowe	Powyżej 1 W	InGaAs, AlGaAs, GaSb, GaInAsSb, InAsSb(P), InAsSb	Do ponad 4 μm	[14,108,109]

Tab 1. Porównanie parametrów różnych typów laserów półprzewodnikowych z zakresu średniej podczerwieni

5. METODY WZROSTU, MODYFIKACJI I CHARAKTERYZACJI STRUKTUR PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

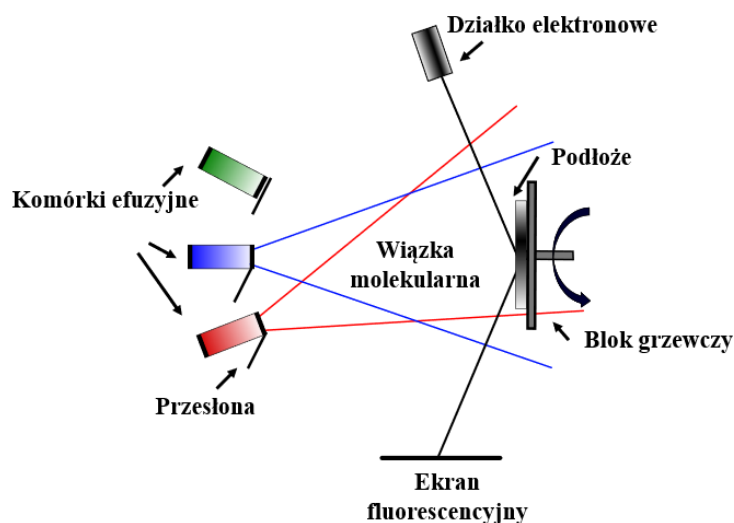
5.1. TECHNIKI WZROSTU EPITAKSJALNEGO I MODYFIKACJI STRUKTUR PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

W celu wytworzenia większości zaawansowanych struktur laserowych omawianych w poprzednim rozdziale pracy konieczne jest wykorzystanie technik pozwalających na osadzaniu warstw materiałów o bardzo małej grubości i o wysokiej jakości interfejsów między wytwarzanymi warstwami. Procesem pozwalającym na osiągnięcie wysokiej jakości cienkich warstw materiału jest epitaksjalny wzrost struktur. Wzrost epitaksjalny to proces używany do osadzania warstwy materiału na podłożu, w którym osadzona warstwa przejmuje strukturę krystaliczną użytego w procesie podłoża. Możliwy jest wzrost wielu warstw materiału o różnym składzie stechiometrycznym. Metody epitaksjalne są podstawą produkcji nowoczesnych urządzeń półprzewodnikowych. Obecnie istnieje kilka różnych technik wzrostu epitaksjalnego: epitaksja z wiązek molekularnych (MBE ang. Molecular Beam Epitaxy), epitaksja z fazy ciekłej (LPE ang. Liquid Phase Epitaxy) i epitaksja z fazy gazowej (VPE ang. Vapour Phase Epitaxy), MOVPE (ang. Metalorganic Vapour Phase Epitaxy) to podtyp techniki VPE, w której jako prekursorzy używane są związki metaloorganiczne. Metody wzrostu użyte do wytworzenia struktur badanych w ramach tego doktoratu zostały omówione w następnym rozdziale.

5.1.1. Epitaksja z wiązek molekularnych (MBE)

MBE, czyli epitaksja z wiązek molekularnych, to technika umożliwiająca otrzymanie próbek o najwyższej jakości i czystości. Jej zastosowanie wiąże się jednak z długim czasem wzrostu oraz wysokimi kosztami procesu. Proces przebiega w relatywnie niskiej temperaturze w porównaniu do MOCVD, co dodatkowo zmniejsza prawdopodobieństwo powstania defektów termodynamicznych. MBE pozwala również na zmianę składu lub stopnia domieszkowania wzrastanego materiału. Technika ta wymaga stosowania bardzo wysokiej próżni (poniżej $1 \cdot 10^{-6}$ Pascala), w której prawdopodobieństwo zderzenia molekuł jest bardzo niskie (swobodna droga cząsteczek wynosi aż 40 km) i opiera się na uwalnianiu strumienia molekuł związków wchodzących w skład docelowego materiału krystalicznego oraz osadzaniu go na podgrzewanym krystalicznym podłożu. Na rysunku 5.1. przedstawiono schematycznie ideę realizacji wzrostu

MBE. Strumień molekuł charakteryzuje się zwykle niską energią termiczną i jest produkowany poprzez parowanie lub sublimację materiału.

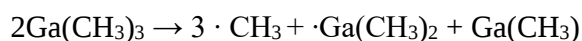


Rys. 5.1. Schemat przedstawia kluczowe elementy systemu MBE, w tym komórki efuzyjne dostarczające komponenty wzrastanego materiału, przesłonę do sterowania wiązką molekularną, podłoże oraz blok grzewczy do regulacji temperatury. Działko elektronowe i ekran fluorescencyjny są używane do monitorowania grubości, jakości i jednorodności tworzonej struktury.

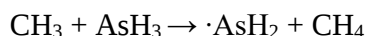
Pierwiastki w czystej formie są podgrzewane w komorach efuzyjnych (Efuzja to proces, w którym atomy lub cząsteczki gazu przechodzą przez małe otwory lub pory z obszaru o wyższym ciśnieniu do obszaru o niższym ciśnieniu). W przypadku półprzewodników III-V wzrastanych również na tożsamy podłożach III-V, atomy i molekuły migrują po powierzchni podgrzewanego podłoża i osadzają w napotkanej luce w sieci krystalicznej. W przypadku omawianej techniki istotne jest monitorowanie parametrów wzrostu. W technice wzrostu MBE wykorzystuje się technikę RHEED (ang. Reflection High-Energy Electron Diffraction) czyli dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów. Technika ta jest wykorzystywana do monitorowania wzrostu warstw w czasie rzeczywistym. Elektrony o wysokiej energii są kierowane pod niskim kątem na powierzchnię wzrastanego materiału. Odbite elektrony trafiają na ekran fluorescencyjny, tworząc wzory dyfrakcyjne, których analiza pozwala między innymi na określenie struktury krystalicznej, grubości i jakości wzrastanej powierzchni [110]. Podsumowując, metoda MBE jest techniką drogą i czasochłonną, ale pozwalającą na wytwarzanie nowatorskich struktur wymagających wzrostu o największej precyzji i czystości materiałowej co sprawia, iż jest stosowana raczej w badaniach naukowych i rozwoju materiałów niż w przemyśle - przy produkcji wielkoskalowej.

5.1.2. Epitaksja z wykorzystaniem związków metaloorganicznych (MOVPE)

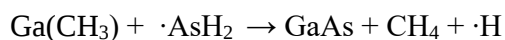
Najpopularniejszą techniką wzrostu epitaksjalnego struktur używanych w przyrządach półprzewodnikowych jest MOVPE (inaczej MOCVD (ang. Metalorganic chemical vapour deposition)) czyli epitaksja z wykorzystaniem związków metaloorganicznych. Jest to wysoce skuteczna technika epitaksjalna pozwalająca na precyzyjny wzrost struktur o grubościach nawet subnanometrowych. Jest to technika tańsza i szybsza w porównaniu do omawianej powyżej techniki MBE, opierająca się na reakcjach chemicznych zachodzących na powierzchni wzrastanego materiału pomiędzy związkami organicznymi lub metaloorganicznymi zawierającymi pierwiastki wchodzące w skład wzrastanego materiału krystalicznego. Przykładowo w przypadku wzrastania warstwy GaAs proces reakcji chemicznej można podzielić na trzy etapy. Najpierw Trimetylogal, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ulega rozkładowi pod wpływem wysokiej temperatury na dimer i monomer.



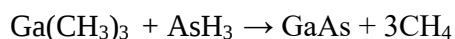
Następnie Arsen ulega rozkładowi do fazy gazowej:



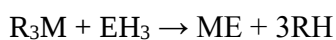
W kolejnej reakcji na powierzchni próbki powstaje GaAs:



Przytoczoną reakcję chemiczną można uprościć do jednego etapu:

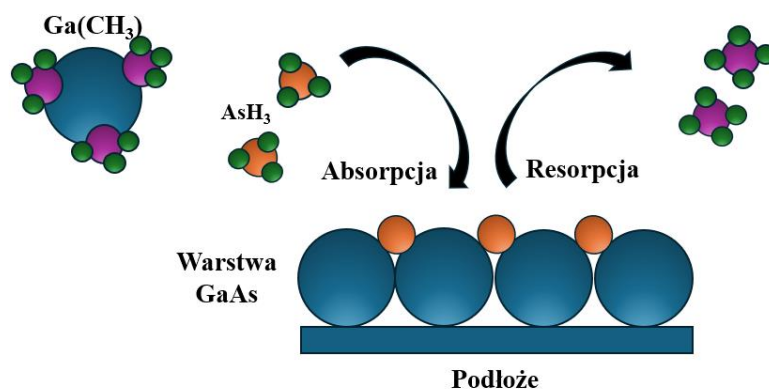


i uogólnić do:



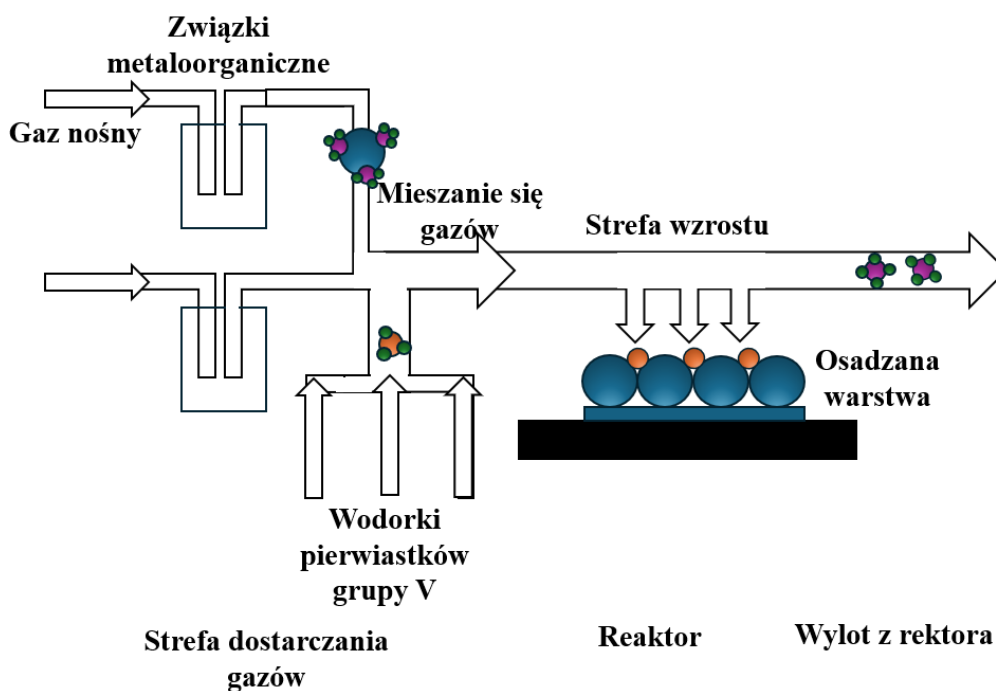
Gdzie M to atom grupy III, E atom grupy V, R to ligand organiczny, a H to wodór.

Formowanie się warstwy epitaksjalnej zachodzi poprzez finalną pyrolizę związków chemicznych na powierzchni wzrastanego materiału co przedstawiono na rysunku 5.2. Podłoże, na którym wzrastany jest nowy materiał podgrzewane jest za pomocą lamp halogenowych lub grzania indukcyjnego. Technika MOCVD realizuje się najczęściej w reaktorach w atmosferze w azotu lub wodoru [111].



Rys 5.2. Schemat procesu MOCVD do syntezowania warstw GaAs (arsenku galu). Na ilustracji przedstawiono transport molekul prekursorów trymetrylogalu ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) i arsenku wodoru (AsH_3).

Reaktor MOVPE składa się z trzech głównych bloków: systemu dostarczającego gazy używane w zachodzącej w reaktorze reakcji chemicznej, reaktora, w którym dochodzi do reakcji pomiędzy prekursorami i wzrostu epitaksjalnego oraz wylotu dla gazów, który służy również do oczyszczania i pochłaniania szkodliwych produktów procesu (co obrazuje rys 5.3).

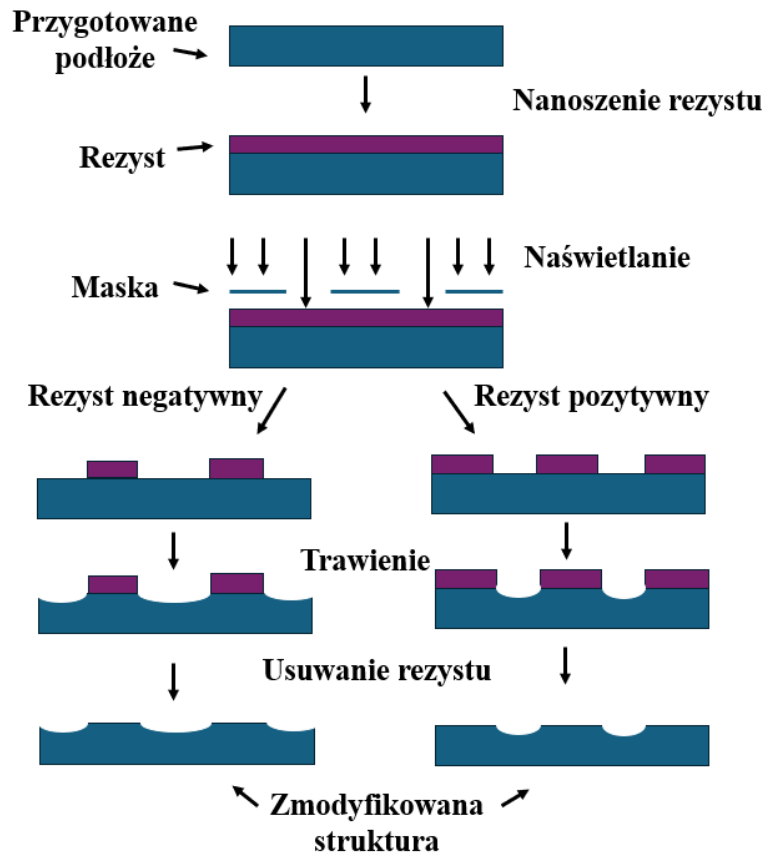


Rys 5.3. Schemat procesu epitaksji z par fazy gazowej metodą MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition).

Związki metaloorganiczne oraz wodorki pierwiastków grupy V są dostarczane jako prekursorzy z osobnych źródeł do strefy mieszania gazów. Następnie gazy przenoszone są do strefy wzrostu, gdzie zachodzi osadzanie cienkich warstw materiału półprzewodnikowego na podłożu. Reakcje chemiczne zachodzące w strefie wzrostu prowadzą do powstawania cienkich warstw krystalicznych, a nieużyte gazy są usuwane z reaktora przez wylot. Skład osadzonej warstwy kontroluje się poprzez modyfikacje ciśnień cząstkowych związków metaloorganicznych i wodorków używanych w reakcji. Ograniczeniem omawianej techniki jest niebezpieczeństwo wynikające z używanych w niej związków chemicznych, które charakteryzują się wysoką toksycznością.

5.1.3. Fotolitografia

Jedną z kluczowych metod używanych w wytwarzaniu struktur półprzewodnikowych i fotonicznych, zarówno w przemyśle jak i na gruncie naukowym jest fotolitografia. Jest to technika pozwalająca na wytwarzanie skomplikowanych wzorów o skali mikro- i nanometrów na powierzchni materiału dzięki procesowi trawienia. W pierwszym kroku procesu na oczyszczony materiał zostaje naniesiony tzw. „rezyst” (fotoczuły związek chemiczny). Istnieją dwa główne typy rezystów: pozytywny i negatywny, które używane są zamiennie w zależności od celu i szczegółów przeprowadzanego procesu litograficznego. W przypadku fotorezystu pozytywnego, rezyst znajdujący się na obszarach, które zostaną naświetlone, staje się rozpuszczalny w używanym dalej roztworze trawiącym i jest zmywany z powierzchni materiału. W przypadku fotorezystu negatywnego, rezyst na obszarach naświetlonych staje się nierozpuszczalny, a usuwany z powierzchni próbki jest materiał nieeksponowany na światło regionach (zobacz rysunek 5.4.). Po nałożeniu odpowiedniego fotorezystu na próbkę używa się fotomaski (ang. photomask) do naniesienia wzoru na wybrane obszary materiału. Fotomaska musi być precyzyjnie ustawiona względem próbki, aby wzór znalazł się we właściwym miejscu. Następnie próbka jest selektywnie naświetlana – światło dociera tylko do odsłoniętych przez fotomaskę fragmentów, powodując zmianę właściwości fotorezystu w tych obszarach. Po naświetleniu próbkę zanurza się w specjalnym roztworze wywołującym, który usuwa naświetlony lub nienaświetlony fotorezyst, w zależności od jego rodzaju. W efekcie powstaje wzór z fotorezystu odwzorowujący układ otworów w fotomasce. W kolejnym kroku można przeprowadzić procesy takie jak trawienie chemiczne lub fizyczne, które usuwają niechroniony przez fotorezyst materiał, przenosząc wzór na próbkę. Na końcu usuwa się pozostały fotorezyst za pomocą odpowiedniego rozpuszczalnika, pozostawiając ostateczny wzór na materiale.



Rys 5.4. Proces litografii wykorzystujący zarówno rezyst negatywny, jak i pozytywny. Schemat ilustruje etapy: przygotowanie podłoża, nanoszenie rezystu, naświetlanie poprzez maskę, trawienie podłoża poprzez odsłonięte obszary, usuwanie pozostałości rezystu.

Kluczowym aspektem fotolitografii jest rozdzielczość przekładająca się na rozmiar i dokładność odwzorowania nanoszonych wzorów. Rozdzielczość w procesie litografii związana jest z długością fali światła użytej do naświetlania próbki i ograniczona poprzez limit dyfrakcyjny - kryterium Rayleigha, które zdefiniowane jest jako:

$$d = \frac{1.22 \lambda'}{NA}$$

gdzie: d to minimalna odległość pomiędzy dwoma punktami, rozróżnialna w danym systemie optycznym, λ jest długością fali światła, NA jest aperturą numeryczną systemu optycznego.

5.1.4. Litografia elektronowa

Alternatywą do klasycznej litografii z wykorzystaniem światła, która pozwala na wytwarzanie bardziej precyzyjnych wzorów jest litografia elektronowa. Wynika to z krótszej

długości fali przyśpieszonych elektronów w porównaniu do długości fali światła ultrafioletowego używanego w fotolitografii. W procesie tym zamiast wiązki światła do naniesienia wzoru używa się skupionej wiązki elektronowej, a zamiast foto czułego rezystu używa się rezystu, który zmienia właściwości pod wpływem wiązki elektronowej. Równanie de Broglie'a definiuje długość fali materii:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v}$$

gdzie λ to długość fali, h to stała Plancka, p to pęd, m to masa elektronu, a v to jego prędkość. Podstawiając do równania odpowiednie wartości stałych fizycznych i wyliczając energię elektronu ze wzoru na energię kinetyczną:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2$$

Dostajemy następującą zależność między energią kinetyczną elektronu a jego długością fali:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_{\text{kin}}}} = \frac{1.23 \text{ nm}}{\sqrt{E_{\text{kin}}}}$$

Gdzie E_{kin} to energia kinetyczna wyrażona w eV. Z równania wynika, że elektrony przyśpieszone do energii 10 keV mają długość fali równą 0,12 Å. Co jest limitem czysto teoretycznym, nie biorącym pod uwagę pozostałych ograniczeń technicznych, rozmiaru wiązki i rozpraszania elektronów w rezyście, ale jasno pokazuje przewagę litografii elektronowej pod względem rozdzielczości. Metoda ta pozwala na wytwarzanie najbardziej precyzyjnych wzorów o rozmiarze pojedynczych nanometrów. W przypadku litografii elektronowej nie korzysta się z fizycznej maski a wzór tworzony jest bezpośrednio poprzez naświetlanie skupioną wiązką. Sam proces zajmuje niestety znacznie więcej czasu, pozwalając na wytworzenie ograniczonej liczby struktur. Litografii elektronowej używa się zazwyczaj do wytwarzania masek używanych potem w fotolitografii [112].

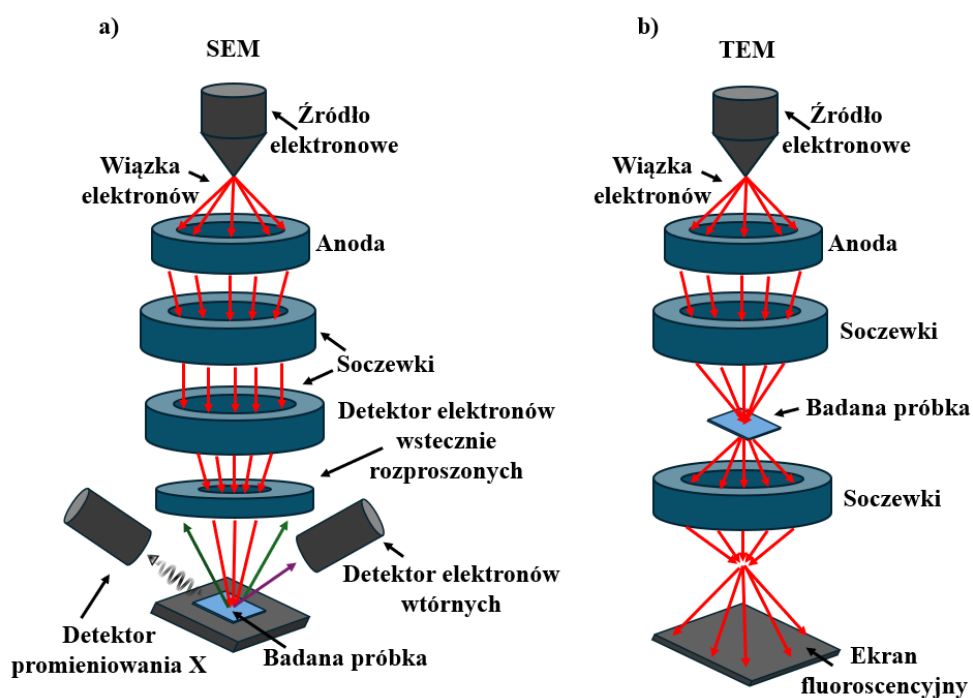
5.2. TECHNIKI CHARAKTERYZACJI STRUKTUR PÓLPRZEWODNIKOWYCH

5.2.1. Mikroskopia elektronowa

Mikroskopia elektronowa jest zawansowanym narzędziem umożliwiającym otrzymywanie wysokorozdzielczych obrazów obiektów w skali nanometrowej. Jest więc nieocenionym narzędziem w obrazowaniu nano- i mikrostruktur półprzewodnikowych. Podobnie jak w

przypadku litografii elektronowej zastosowanie wiązki elektronów zamiast światła umożliwia uzyskanie obrazów o wysokiej rozdzielczości. Podstawowymi komponentami mikroskopów elektronowych są: źródło elektronowe (będące źródłem wiązki elektronowej), układ elektromagnetycznych soczewek, służących do zmiany rozmiaru i skupiania wiązki elektronowej z pomocą pola magnetycznego oraz detektor lub ekran fluorescencyjny wychwytyjący.

Dwa najpopularniejsze typy mikroskopów elektronowych to skaningowy mikroskop elektronowy (ang. Scanning transmission electron microscopy (SEM)) oraz transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. Transmission electron microscopy (TEM)). Schematy działania mikroskopów zostały przedstawione na rysunku 5.5. SEM (po lewej), gdzie wiązka elektronów skanuje powierzchnię próbki, a obrazy są generowane przy użyciu detektorów elektronów wstecznie rozproszonych oraz elektronów wtórnych.

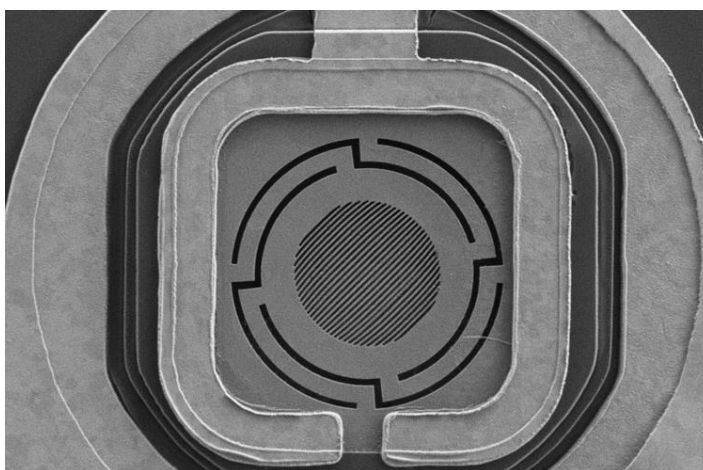


Rys. 5.5. Porównanie schematyczne dwóch głównych typów mikroskopii elektronowej:
a) SEM i b) TEM

Detektor promieniowania X służy do analizy składu pierwiastkowego. Po prawej stronie przedstawiono schemat TEM, w którym elektrony transmitowane są przez (przygotowaną wcześniej) bardzo cienką warstwę próbki, generując wzory na ekranie fluorescencyjnym, co pozwala na badanie struktury wewnętrznej przeświecianej próbki. Obie techniki wykorzystują

źródło elektronowe, anodę i soczewki do skupiania elektronów, ale różnią się konfiguracją i zastosowaniem detektorów oraz sposobem interakcji wiązki z próbką.

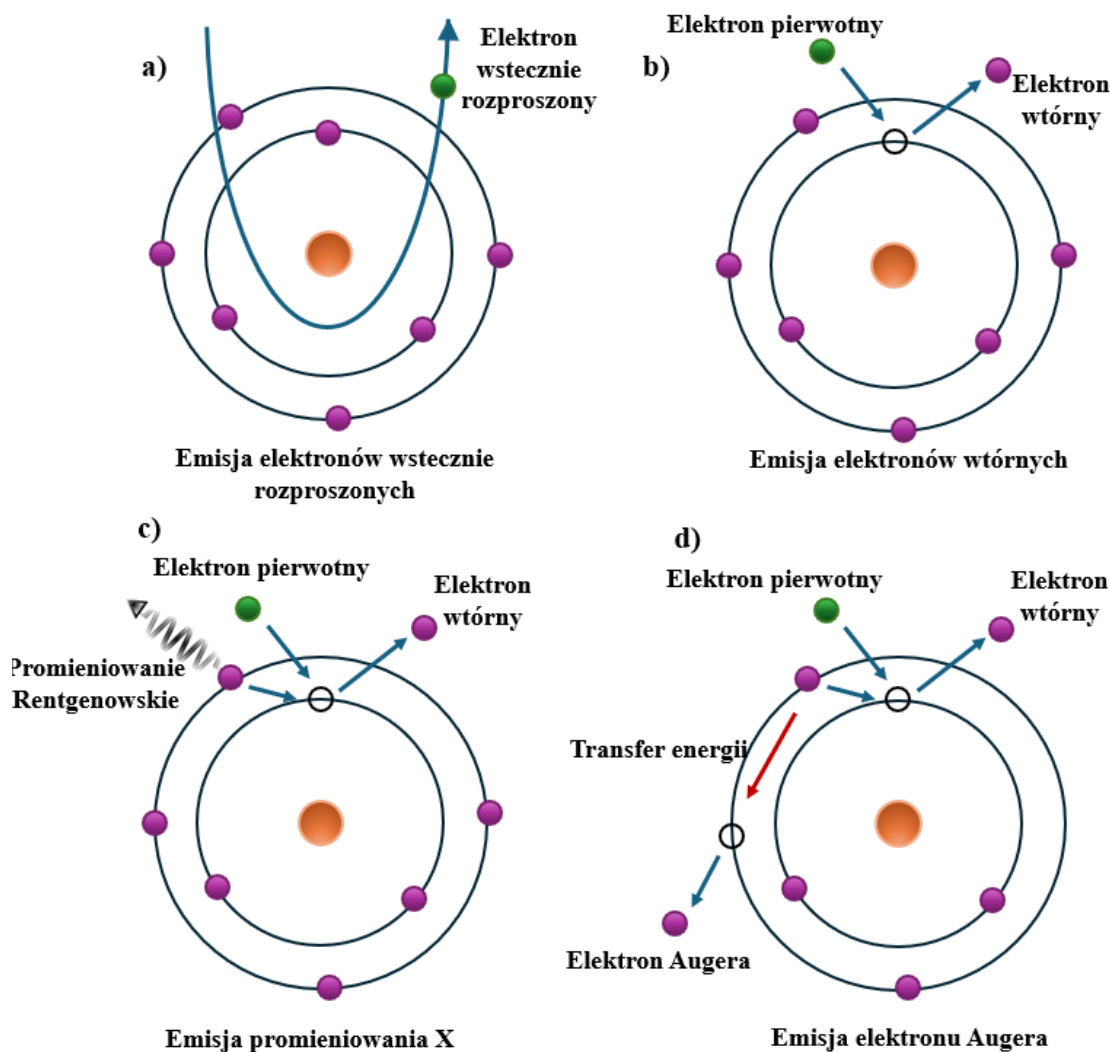
Mikroskopia SEM polega na skanowaniu powierzchni próbki wiązką elektronów. Elektrony docierające do powierzchni próbki w mikroskopie SEM powodują między innymi emisję elektronów wtórnych, elektronów wstecznie rozproszonych oraz promieniowania rentgenowskiego. Każde z tych zjawisk dostarcza innego rodzaju informacji o badanym materiale. Na rysunku 5.6. przedstawiono przykładowe zdjęcie spod mikroskopu elektronowego SEM lasera typu VCSEL. Na zdjęciu widoczne jest górne zwierciadło składające się z podfalowej siatki dyfrakcyjnej (obrazowanie wykonane przez autorkę pracy podczas stażu na Uniwersytecie Technicznym w Danii).



Rys. 5.6. Przykładowe zdjęcie spod mikroskopu elektronowego SEM górnego zwierciadła lasera typu VCSEL, którego elementem jest podfalowa siatka dyfrakcyjna.

Podstawowe informacje o topologii próbki otrzymuje się poprzez analizę tzw. elektronów wtórnych (ang. secondary electrons) emitowanych poprzez atomy położone najbliżej powierzchni badanej próbki pod wpływem oddziaływania z wiązką elektronową. Elektrony te powstają pod wpływem nieelastycznego rozpraszania i charakteryzują się niską energią (poniżej 50 eV). W technice tej ponadto, istnieje możliwość pomiaru sygnałów pochodzących z różnej głębokości i objętości obrazowanego materiału będących rezultatem innych procesów elektronowych (rys. 5.7). Przykładowo tzw. elektrony wtórne pochodzą z mniejszej objętości próbki (zwykle z głębokości kilku nanometrów od powierzchni próbki) niż tzw. elektrony wstecznie rozproszone, pozwalając na uzyskanie lepszej rozdzielczości przy takich samych parametrach wiązki i przy takim samym stopniu uzyskanej próżni. W kontraście do elektronów wtórnych (prawy górny róg rys 5.7) detekcja tzw. wstecznie rozproszonych elektronów powstających na skutek elastycznego

rozpraszania (zależnego od liczby atomowej danego pierwiastka) w badanym materiale pozwala na uzyskanie informacji o zmiennym składzie atomowym.



Rys 5.7. Schematyczne przedstawienie różnych typów procesów elektronowych zachodzących w materiale podczas interakcji z wiązką elektronową w mikroskopie SEM. (Panel a) emisja elektronów wstecznie rozproszonych, gdzie elektron pierwotny zmienia trajektorię pod wpływem oddziaływania z jądrem atomowym pierwiastka; (Panel b) emisja elektronów wtórnych, generowanych przez nieelastyczne rozpraszanie; (Panel c) emisja promieniowania rentgenowskiego, powstającego przy przejściu elektronu na niższą powłokę atomową, oraz (Panel d) emisja elektronu Augera, procesu, w którym energia wynikająca z przejścia elektronu na niższą powłokę jest przekazywana kolejnemu elektronowi.

Siły kulombowskie pochodzące od dodatnio naładowanych jąder atomowych w próbce powodują, że elektrony pierwotne zmieniają swoją trajektorię stając się elektronami wstecznie

rozproszonymi. Im większa liczba atomowa badanego materiału tym większa liczba rozproszonych wstecznie elektronów a w konsekwencji jaśniejszy obraz materiału na zdjęciu spod mikroskopu. Dodatkowo wiele mikroskopów SEM wyposażonych jest w detektory promieniowania rentgenowskiego, które pozwalają na analizę składu pierwiastkowego próbki. Każdy pierwiastek posiada charakterystyczne dla siebie promieniowanie z zakresu promieniowania rentgenowskiego o określonych energiach wynikających z wypromieniowania energii w postaci promieniowania przy przejściu elektronu z wyższych do niższych powłok atomowych (panel c). Wykorzystując ten fakt można ustalić z jakich pierwiastków składa się próbka o nieznanym składzie. W mikroskopach SEM możliwa jest również detekcja tzw. elektronów Augera emitowanych pod wpływem transferu energii ze wzbudzonych elektronów (panel d).

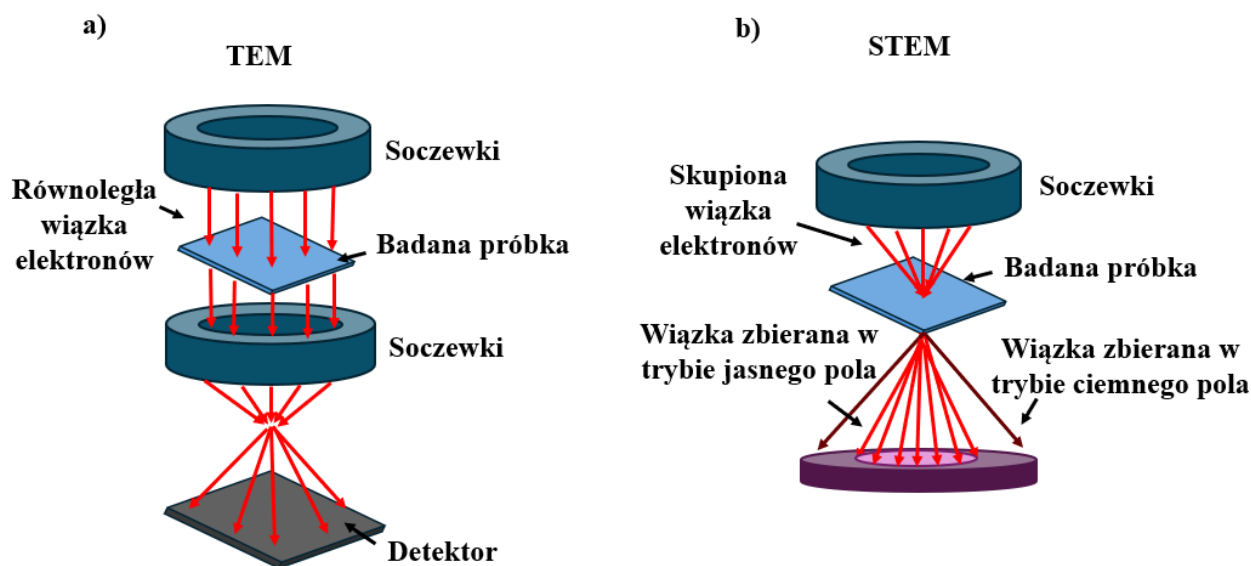
Typ oddziaływania	Rodzaj sygnału	Rozdzielczość	Informacje
Elastyczne rozpraszanie	Elektrony rozproszone wstecznie	1000 nm – 10 nm	Sygnał wrażliwy na liczbę atomową, Topografia próbki
Nieelastyczne rozpraszanie	Elektrony wtórne	50 nm – poniżej 1 nm	Topografii próbki
Rekombinacja	Promieniowanie Rentgenowskie		Skład pierwiastkowy
	Elektrony Augera		Skład powierzchni

Tab 2. Porównanie różnych typów oddziaływań i sygnałów wykorzystywanych w mikroskopii elektronowej SEM.

Energia elektronów Augera jest zwykle bliska różnicy energetycznej między powłokami elektronowymi pomiędzy, pomiędzy którymi zachodzi przejście i charakterystyczna dla danego pierwiastka chemicznego. Jest to więc kolejna metoda pozwalająca na określenie składu materiałowego próbki. Metoda ta sprawdza się lepiej niż analiza promieniowania rentgenowskiego przy badaniu pierwiastków o niskiej liczbie atomowej. Elektrony Augera charakteryzują się niską energią i pochodzą z głębokości 0,5 do 2 nm [113].

W przeciwieństwie do mikroskopii SEM w mikroskopie TEM wiązka elektronów jest transmitowana przez badaną próbkę w celu analizy strukturalnej i chemicznej badanego materiału. Rys. 5.8 prezentuje porównanie dwóch technik. Po lewej - TEM, gdzie równoległa wiązka elektronów przechodzi przez badaną próbkę, a soczewki skupiają przepuszczone elektrony. Po prawej - STEM, gdzie skupiona wiązka elektronów skanuje próbkę, a wiązki przepuszczone lub rozproszone są zbierane w trybie jasnego lub ciemnego pola. Pozwala to na zbadanie struktury

wewnętrznej próbki, identyfikacje pierwiastków i struktury ułożenia atomów. Obrazy spod mikroskopu TEM są jednak zwykle trudniejsze do interpretacji niż zdjęcia SEM. Najczęściej badaną próbką jest cienka (warstwa o grubości mniejszej niż 100 nm) tzw. lamelka, pobrana z próbki specjalnie dla wykonania pomiaru. Procedura ta jest czasochłonna i wymagająca dużej precyzji.



Rys. 5.8. Porównanie a) transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) i b) skaningowego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (STEM).

Ze względu na mały rozmiar lamelki użytej do pomiarów, uzyskana informacja o składzie materiałowym może nie być reprezentatywna dla materiału objętościowego z którego została pobrana. Niemniej użycie mikroskopu TEM pozwala na uzyskanie bardzo wysokich rozdzielczości (0,1 - 0,2 nm) i pozwala na obrazowanie nawet pojedynczych atomów. Intensywność transmitowanej wiązki elektronów zależy od objętości i gęstości badanego materiału. Grube obszary lub obszary o zwiększonej gęstości silniej rozpraszają elektrony i co za tym idzie wydają się ciemne na powstającym obrazie. Ponadto, wiązka elektronów oddziałuje z atomami sieci krystalicznej ulegając zjawisku dyfrakcji. Intensywność mierzonych sygnałów zależy wtedy od orientacji płaszczyzn atomów względem padającej wiązki elektronowej. Mikroskop TEM pozwala na zbieranie obrazów próbki w dwóch głównych trybach: ciemnego i jasnego pola. W przypadku pracy w trybie jasnego pola główna wiązka elektronowa jest bezpośrednio transmitowana przez próbkę i obraz formowany jest przez elektrony które nieuległy wyraźnemu rozpraszaniu. W technice tej obszary absorbujące lub rozpraszające elektrony wydają się ciemne i kontrastują z

jasnym tłem zdjęcia. Zdjęcia wykonane w tym trybie mogą charakteryzować się niskim kontrastem w przypadku próbek o jednorodnym składzie i gęstości. Natomiast w trybie ciemnego pola główna wiązka elektronowa jest filtrowana tak, że zbierane pod dużym kątem są głównie elektrony które uległy rozproszeniu. W trybie tym uzyskuje się zwykle wysoki kontrast, a próbka wydaje się jasna na tle ciemnego tła. Tryb ten uwidacznia krawędzie, defekty i anomalie w strukturze badanego materiału. Podtypem mikroskopu TEM jest skaningowy transmisyjny mikroskop elektronowy (eng. scanning transmission electron microscope (STEM) będący kombinacją techniki pomiarowej stosowanej w SEM i TEM). W mikroskopii STEM wiązka elektronów jest transmitowana poprzez badaną próbkę, skupiana do bardzo małych rozmiarów (0,05 – 0,2 nm) i używana do skanowania próbki [114–116].

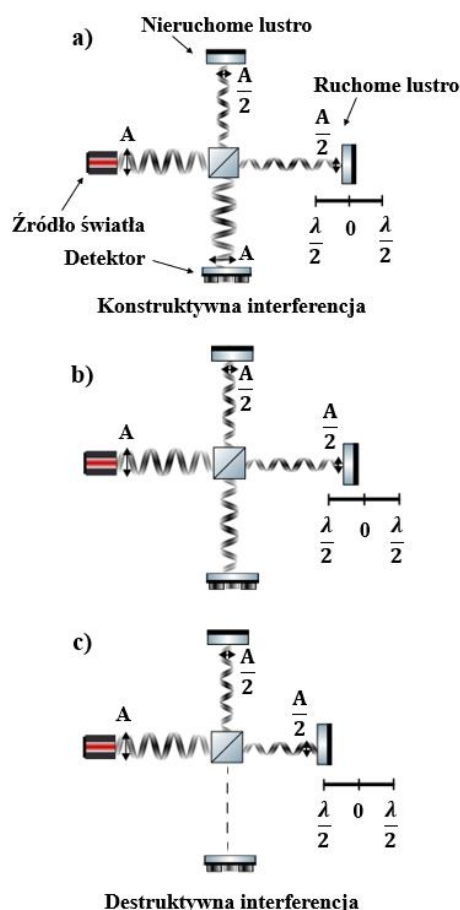
5.2.2. Spektroskopia Fourierowska

Spektroskopia Fourierowska w podczerwieni FTIR (ang. Fourier Transformed Infrared spectroscopy) jest techniką pozwalającą na pomiar widma odbicia, transmisji lub emisji o wysokiej rozdzielczości w bardzo szerokim zakresie spektralnym, w kontraście do standardowych technik spektroskopowych umożliwiających pomiar w stosunkowo wąskim zakresie spektralnym. W przypadku tej techniki używane jest polichromatyczne źródło światła padające na interferometr z ruchomym lustrem. Schemat interferometru i proces wzmacniania oraz wygaszania fali świetlnej został przedstawiony na rysunku 5.9. Światło po interakcji z próbką jest wielokrotnie zbierane przez detektor dla różnych pozycji zwierciadła. Do uzyskania widma optycznego (w funkcji długości fali bądź energii) konieczne jest przeprowadzenie transformaty Fouriera, która pozwala na przejście z domeny położeniowej (definiowanej fizycznym położeniem lustra) na domenę częstotliwości. Transformata Fouriera przetwarza funkcję eksponując jej własności okresowe.

W celu lepszego przybliżenia omawianego procesu pomiarowego załóżmy, że interferometr oświetlany jest przez monochromatyczną, idealnie skolimowaną wiązkę. Wprowadźmy liczbę falową $\hat{\nu}_0$ zdefiniowaną jako odwrotność długości fali światła - λ_0 wyrażonej w centymetrach:

$$\hat{\nu}_0 = \frac{1}{\lambda_0}$$

Intensywność źródła światła definiujemy jako $I(\hat{\nu}_0)$, natomiast różnice dróg optycznych jako δ .



Rys. 5.9. Schemat interferometru Michelsona ilustrujący interferencję światła w zależności od pozycji ruchomego lustra. Symbol A oznacza amplitudę fali świetlnej. Na schemacie a) fale odbite od obu lusterek są w tej samej fazie, co prowadzi do konstruktywnej interferencji i maksymalnej intensywności na detektorze. Na schemacie b) zmiana położenia ruchomego lustra powoduje spadek amplitudy fali światła docierającej do detektora. W przypadku schematu c) przesunięcie ruchomego lustra o $\lambda/2$ powoduje, że fale są w przeciwfazie, co skutkuje destruktywną interferencją i minimalną intensywnością na detektorze.

Jeśli ruchome zwierciadło interferometru porusza się ze stałą prędkością to wskutek zjawiska interferencji sygnał na detektorze będzie zmieniał się sinusoidalnie w czasie, osiągając maksimum dla różnicy dróg optycznych równych całkowitej wielokrotności długości fali światła. Zachodzi wtedy konstruktywna interferencja. W przypadku różnicy dróg optycznych równych nieparzystej wielokrotności połówek długości fali nastąpi interferencja destruktywna, a intensywność wiązki spadnie do zera. W ogólności intensywność światła po przejściu przez interferometr definiujemy jako:

$$I'(\delta) = \frac{1}{2} I(\hat{v}_0) \left(1 + \cos 2\pi \frac{\delta}{\lambda_0} \right)$$

lub:

$$I'(\delta) = \frac{1}{2} I(\hat{\nu}_0) (1 + \cos 2\pi \hat{\nu}_0 \delta)$$

$I'(\delta)$ składa się ze stałego komponentu (dc) równego $\frac{1}{2} I(\hat{\nu}_0)$ oraz modulowanego członu $\frac{1}{2} I(\hat{\nu}_0) (\cos 2\pi \hat{\nu}_0 \delta)$ istotnego z punktu widzenia pomiaru spektroskopowego. Ze wzoru wynika, że intensywność wiązki ulega periodycznym zmianą. Zmiany te przedstawione w funkcji położenia ruchomego zwierciadła, tworzą interferogram. Interferogram zmierzony przez idealny interferometr jest opisywany poprzez równanie:

$$I'(\delta) = \frac{1}{2} I(\hat{\nu}_0) \cos 2\pi \hat{\nu}_0 \delta$$

Zastąpienie $I'(\delta)$ poprzez $B(\delta)$ opisujące intensywność źródła światła zmodyfikowaną przez charakterystykę spektralną detektora i pomnożoną o faktor dwa pozwala przedstawić sygnał $S(\delta)$ następująco:

$$S(\delta) = B(\hat{\nu}_0) \cos 2\pi \hat{\nu}_0 \delta$$

Aby uzyskać wynik eksperymentalny w postaci widma przedstawionego jako zależności intensywności od częstotliwości promieniowania przeprowadzana jest transformata Fouriera. Przedstawiona powyżej Funkcja $S(\delta)$ jest transformatą Fouriera funkcji $B(\hat{\nu}_0)$. W przypadku polichromatycznego źródła światła obliczenia stają się na tyle skomplikowane, że konieczne jest wykonanie komputerowych obliczeń numerycznych w celu znalezienia rozwiązania. W takim przypadku interferogram definiowany jest jako:

$$S(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\hat{\nu}) \cos 2\pi \hat{\nu} \delta d\hat{\nu}$$

Ze względu na niedokładności kolejnych pomiarów (np.: różnice w położeniach lustra) należy dodatkowo zastosować tzw. korekcję fazową co prowadzi do interferogramu, który przedstawia się następująco:

$$S(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\hat{\nu}) \cos (2\pi \hat{\nu} \delta - \theta_{\nu}) d\hat{\nu}$$

Gdzie θ_{ν} to zależne od liczby falowej opóźnienie fazowe. Powyższe równanie można zaprezentować w notacji wykładniczej w której przyjmuje postać:

$$S(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\hat{\nu}) e^{i2\pi \hat{\nu} \delta} d\hat{\nu}$$

W celu wyliczenia $B(\hat{\nu})$ z $S(\delta)$ konieczne jest zastosowanie odwróconej zespolonej transformaty Fouriera:

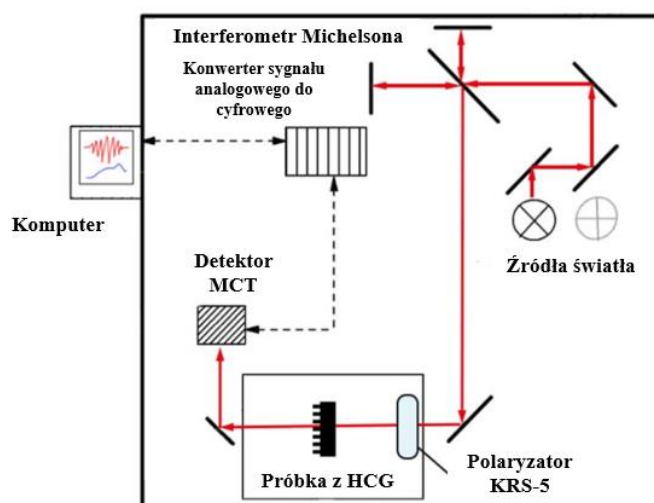
$$B(\hat{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\delta) e^{-i2\pi\hat{\nu}\delta} d\delta$$

Wykonanie skomplikowanych obliczeń ułatwia zastosowanie algorytmu nazywanego szybką transformatą Fouriera (ang. FFT – Fast Fourier Transform) obliczającej Dyskretną Transformatę Fouriera (DTF). Algorytm ten pozwala na drastyczne zredukowanie niezbędnych obliczeń. DFT zastępuje procedurę całkowania nieskończonej ilości punktów na sumowanie po skończonej ilości:

$$B(r) = \sum_{k=0}^{N-1} S_0(k) e^{-i2\pi rk/N} \quad r = 1, 2, \dots, N-1$$

W tym przypadku możliwe jest zastosowanie algorytmów numerycznych pozwalających na efektywne przeliczanie interferogramu na spektrum światła [117].

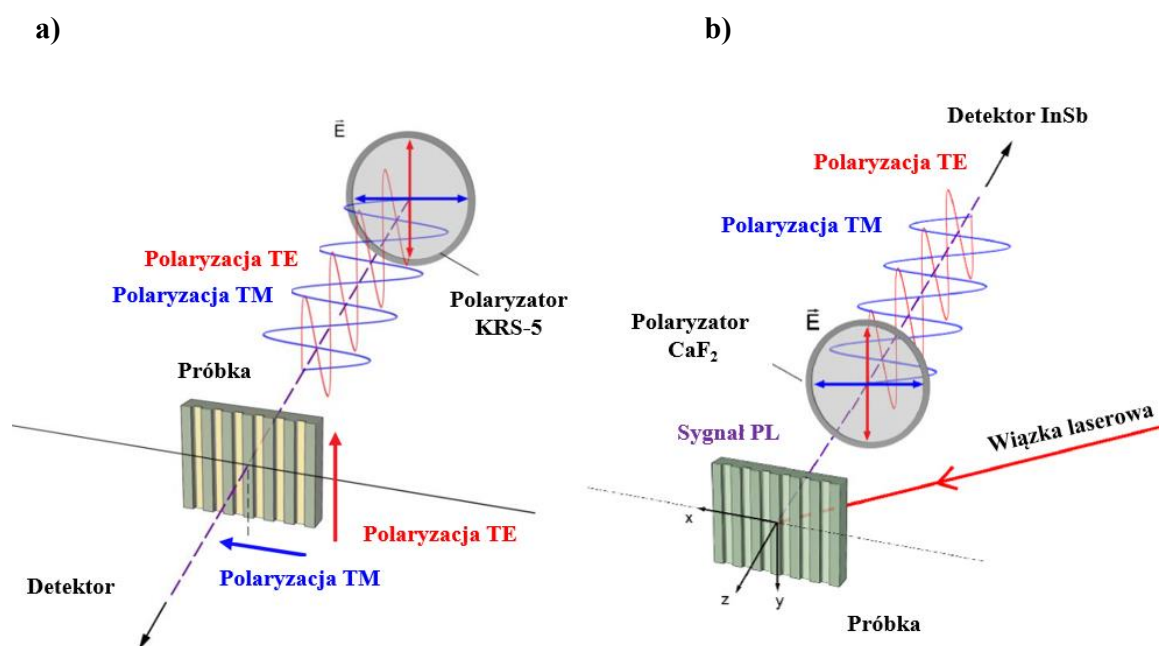
Podczas badań wykonanych w ramach doktoratu wykorzystany został układ pomiarowy wykorzystujący próżniowy spektrometr Vertex 80v firmy Bruker. Schemat układu (w konfiguracji do pomiarów transmisji) przedstawiono na rysunku 5.10.



Rys. 5.10. Schemat spektrometru Fourierowskiego w konfiguracji do badań transmisji przedstawia kluczowe komponenty aparatury: Interferometr Michelsona; źródła światła; polaryzator KRS-5 badana próbka; detektor MCT (Mercury-Cadmim-Telluride); Komputer [118].

Kluczowe komponenty aparatury, niezbędne do przeprowadzenia pomiarów to: interferometr Michelsona, który pozwala na rozdzielenie i interferencje światła; źródła światła, które zapewniają szerokie spektrum promieniowania, które dalej przechodzi przez polaryzator KRS-5, kontrolujący polaryzację wiązki; próbka umieszczona na drodze optycznej detektor MCT (Mercury-Cadmim-Telluride), który zbiera promieniowanie po przejściu przez próbkę i przesyła dane do komputera za pośrednictwem przetwornika analogowo-cyfrowego, gdzie następuje ich analiza. Komputer, za pomocą odpowiedniego oprogramowania (OPUS), przetwarza dane, generując ostateczne widma

optyczne. Ze względu na prowadzenie badań spektroskopowych w zakresie średniej i dalekiej podczerwieni, konieczne jest korzystanie z technik pomiarowych alternatywnych do standardowych układów spektroskopowych bazujących na monochromatorach zawierających siatki dyfrakcyjne. Zastosowanie urządzenia typu FTIR umożliwia między innymi uzyskanie szerokich spektralnie widm optycznych w bardzo krótkim czasie i ze znacznie większą rozdzielczością spektralną. W przypadku pomiarów odbicia i transmisji realizowanych w pracy wykorzystane zostały przemiennie dwa źródła światła halogen i tzw. glowbar”) które następnie były skierowane przy pomocy szeregu złotych lusterek parabolicznych do interferometru Michelsona i skupione przy pomocy kolejnych lusterek na badanych próbkach. Światło odbite lub transmitowane przez próbki trafiało do detektora chłodzonego ciekłym azotem InSb lub HgCdTe, w zależności od wybranego do badań obszaru spektralnego. Otrzymywany interferogram był konwertowany przy pomocy szybkiej transformaty Fouriera z wykorzystaniem procesu mnożenia interferogramu przez funkcję wagową (proces tzw. apodyzacji). W eksperymentach fourierowskich przeprowadzonych w tej pracy stosowana była apodyzacja przy pomocy 3-członowej funkcji Blackmanna-Harrisa. W celu przeprowadzenia badań rozdzielczych polaryzacyjnie użyty został polaryzator KRS-5.



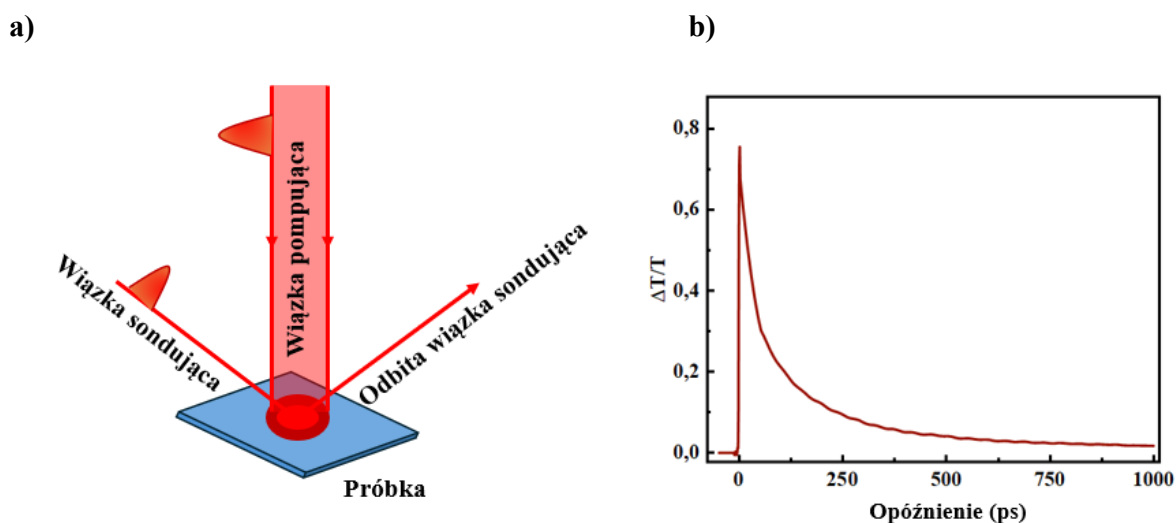
Rys.5.11. Schematy: a) ilustrujące badania transmisji oraz b) fotoluminescencji realizowane w funkcji stopnia polaryzacji światła transmitowanego bądź emitowanego [118, 119].

Na Rysunku 5.11 przedstawiono schematy ilustrujące badania transmisji (po lewej) oraz fotoluminescencji (po prawej) realizowane w funkcji polaryzacji światła transmitowanego bądź emitowanego. Po lewej stronie przedstawiono schemat transmisyjny, gdzie stosunek polaryzacji TE / TM jest ustalany przy pomocy zmiany kąta polaryzatora KRS-5. Po prawej stronie pokazano

schemat pomiaru fotoluminescencji, gdzie próbka jest pobudzana wiązką laserową, a emitowane światło jest analizowane przez pomiar zmiany intensywności sygnału w funkcji obrotu polaryzatora CaF_2 [118, 119]. W przypadku pomiarów fotoluminescencji spektrometr został użyty w trybie krokowym (ang. step-scan) z dodatkową, zewnętrzną komorą dla pomiarów z modulowaną wiązką pobudzającą. Próbki pobudzane były poprzez półprzewodnikowy laser o długości fali 660 nm modulowany z częstotliwością 275 Hz. Dodatkowo, czułość pomiaru została zwiększona poprzez zastosowanie fazoczułego wzmacniacza typu lock-in.

5.2.3. Pomiar pompa-sonda

Pomiary czasowo rozdzielcze zostały przeprowadzone w ramach systemu pomiarowego typu pompa sonda (ang. pump-probe) realizowanych na stanowisku pomiarowym firmy Light Conversion. Technika pomiarowa pump-probe wykorzystuje dwa impulsy laserowe: impuls pompujący i impuls sondujący (co przedstawiono na rysunku 5.12). Przykładowy zanik przedstawiono na panelu b.



Rys. 5.12. Wykres a) pokazuje ideę eksperymentu pump-probe ilustrując wiązkę pompującą, wiązkę sondującą oraz odbitą wiązkę sondującą przechodzącą przez próbkę, co umożliwia analizę dynamiki procesów fotoindukowanych w materiale. Wykres b) przedstawia charakterystyczną zależność $\Delta T/T$ w funkcji opóźnienia czasowego (ps), obrazując proces relaksacji nośników wzbudzonych w próbce.

Impuls pompujący służy do wygenerowania nośników na wyższych stanach energetycznych na badanym materiale, natomiast impuls sondujący jest opóźniony względem impulsu

pompującego i służy do analizy zmian spowodowanych przez impuls pompujący. Poprzez zmianę opóźnień między tymi impulsami oraz analizę odpowiedzi materiału na impuls sondujący w zależności od czasu (panel b na rysunku 5.12), można uzyskać informacje na temat ultraszybkich procesów zachodzących w materiale nawet z femtosekundową rozdzielczością (w przypadku układu wykorzystanego w pracy rozdzielczość czasowa wynosiła 200 fs). Przy pomocy techniki pump-probe możliwe jest również badanie procesów niepromienistych w przeciwieństwie do badań techniką fotoluminescencji rozdzielczej w czasie. Ze względu na niską transmisję badanych materiałów wykorzystana została technika TRS (ang. Transient Reflectivity Spectroscopy) w której analizowany sygnał probe jest odbity (nie transmitowany) od powierzchni próbki. Pod wpływem nośników wygenerowanych przez światło zachodzi zmiana w absorpcji materiału ze względu na: wypełnienie pasm nośnikami ładunku tzw. efekt wielu ciał (ang. many-body effect) oraz proces absorpcji na swobodnych nośnikach. Opisywana zmiana współczynnika absorpcji wyraża się w zamianie współczynnika załamania światła wzorem:

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} \approx \frac{4\Delta n(t)}{(n^2 - 1)}$$

gdzie, $\Delta n(t)$ oznacza zmianę w rzeczywistej części współczynnik załamania światła (część urojona jest pomijalna), R sygnał odbicia. Ponieważ zmiana współczynnika załamania zależy od energii impulsu sondującego E , oraz od populacji nośników wygenerowanych w materiale N_e i N_p , odpowiednio elektronów i dziur. Równanie można przepisać jako:

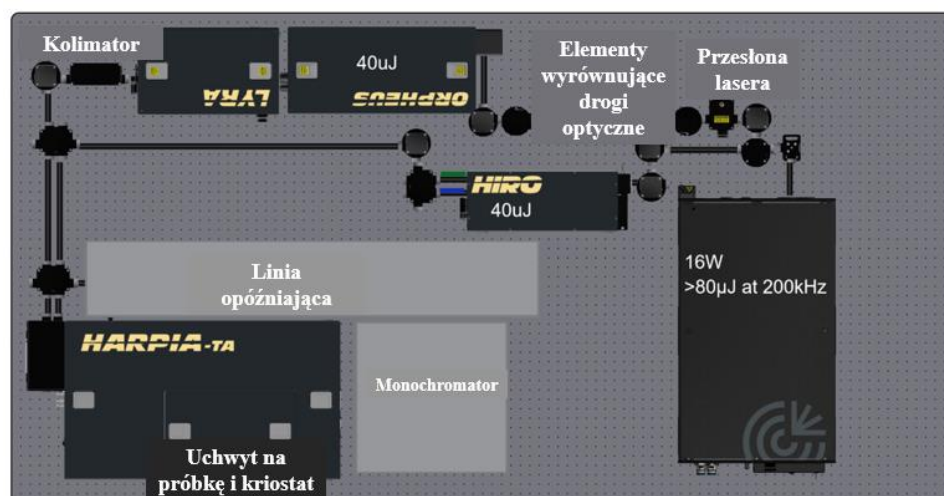
$$\frac{\Delta R}{R_0}(E, t) \approx \frac{4\Delta n(N_e(t)N_p(t), E)}{(n^2(E) - 1)},$$

co ilustruje ewolucję czasową mierzonego sygnału.

W użytym do badań układzie pomiarowym pump-probe, przestrajanie długości fali sygnału sondy w szerokim zakresie spektralnym, realizowano przy użyciu optycznego wzmacniacza parametrycznego, wykorzystujący kryształy dwójłomne, pozwalające na mieszanie wiązek sygnałowych i finalne przestrajanie w zakresie spektralnym od 1 do 16 μm . Układ wyposażony jest w laser impulsowy (o długości impulsu około 200 fs) o długości fali podstawowej 1030 nm.

Szczegóły układu pomiarowego zostały przedstawione na rysunku 5.13. Wiązka pompująca jest dostarczana przez proces generacji harmonicznego drugiego rzędu linii podstawowej, co skutkuje długością fali 515 nm. Dyspersję energii zapewniają trzy siatki dyfrakcyjne, a detekcja sygnałów realizowana jest pomocą detektorów chłodzonych ciekłym azotem MCT (zakres pracy

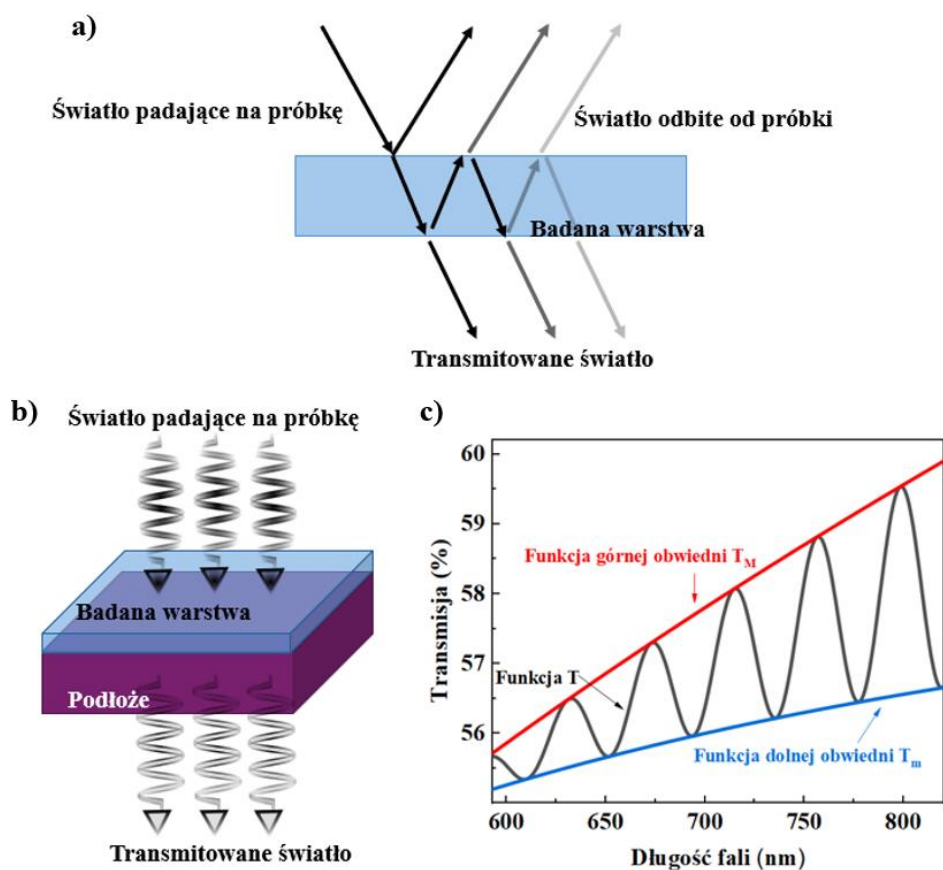
do 16 μm) i InSb (zakres pracy do 5,5 μm). Specjalnie zaprojektowana linia opóźniająca umożliwia badanie sygnałów skorelowanych czasowo do 15 ns.



Rys. 5.13. Schemat układu pomiarowego techniki pompa-sonda. W konfiguracji widoczna jest linia opóźniająca, która umożliwia precyzyjne regulowanie opóźnienia czasowego między wiązką pompującą a wiązką sondującą. Monochromator służy do selekcji i precyzyjnej kontroli długości fali światła. Widoczny jest też: kolimator, elementy korygujące drogę optyczną, kriostat pozwalający na przeprowadzanie pomiarów w temperaturach kriogenicznych.

5.3. METODY WYZNACZANIA WSPÓŁCZYNNIKA ZAŁAMANIA ŚWIATŁA

Wśród popularnych metod wyznaczania współczynnika załamania światła wymienić można na przykład „Swanepoel technique” (której ideę przedstawiono schematycznie na rysunku 5.14, która pozwala na wyznaczanie współczynników załamania światła cienkich warstw materiału naniesionych na materiał o znanej wartości współczynnika załamania światła. Panel a) przedstawia schemat ścieżki optycznej światła padającego, odbitego i transmitowanego przez badaną warstwę. Panel b): schemat interferencji światła w cienkiej warstwie na podłożu. Panel c): przykładowe widmo transmisji z funkcją górnej obwiedni T_M i dolnej obwiedni T_m , wykorzystywane do analizy optycznej właściwości warstwy. Pomiar transmisji światła przez próbkę prowadzi do otrzymania widma z charakterystycznymi oscylacjami wynikającymi z interferencji światła pomiędzy interfejsami obecnymi w badanej strukturze.



Rys. 5.14. Ilustracja metody Swanepoela do wyznaczania współczynnika załamania światła i grubości cienkiej warstwy. a) schemat ścieżki optycznej światła padającego, odbitego i transmitowanego przez badaną warstwę. b: schemat interferencji światła w cienkiej warstwie na podłożu. c) przykładowe widmo transmisji z funkcją górnej obwiedni T_M i dolnej obwiedni T_m , [120–122]

Dolna i Górna funkcja obwiedni opisującej obserwowane oscylacje niesie ze sobą informację o współczynniku załamania światła badanej cienkiej warstwy materiału. Funkcja opisująca transmisję przedstawia się następująco:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2}$$

Gdzie: $A = 16n^2s$, $B = (n + 1)^3(n + s^2)$, $C = 2(n^2 - 1)(n^2 - s^2)$, $D = (n - 1)^3(n - s^2)$, $\varphi = 4\pi nd/\lambda$, $x = \exp(-\alpha d)$, λ to długość fali światła, α współczynnik absorpcji, d grubość warstwy, n to współczynnik załamania światła badanej cienkiej warstwy materiału, a s to współczynnik załamania podłoża. Wtedy funkcja górnej obwiedni to:

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2}$$

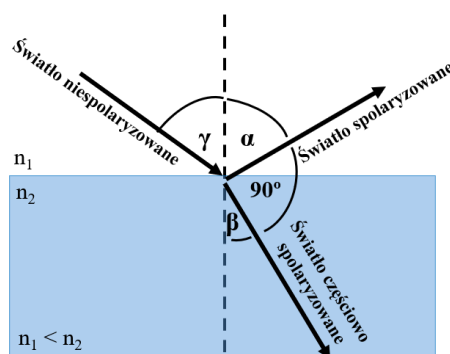
A dolnej:

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2}$$

Korzystając z powyższych równań można wyznaczyć współczynnik załamania n dla dowolnej długości fali światła:

$$n = \sqrt{2s \left(\frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \right) + \left(\left(2s \left(\frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \right) \right)^2 - s^2 \right)}$$

Kolejną istotną metodą jest pomiar kąta Brewstera (przedstawioną schematycznie na rysunku 5.15), w którym wykorzystuje się zjawisko pełnego spolaryzowania światła po odbiciu od powierzchni dielektryka. Dla charakterystycznego kąta padania światła nazywanego kątem Brewstera, promień odbity i transmitowany przez próbkę tworzą kąt prosty. Odbicie i załamanie zachodzą w taki sposób, że kąt między odbitym a załamanym promieniem wynosi dokładnie 90° . W wyniku tego zjawiska, promień odbity jest spolaryzowany równolegle do powierzchni granicznej (w płaszczyźnie padania), co oznacza, że składowa elektryczna fali świetlnej jest równoległa do powierzchni. Sytuacja została zobrazowana na a rysunku 5.15. Korzystając ze wzorów zaprezentowanych poniżej można wyznaczyć współczynnik załamania badanego materiału w ośrodku o znanym współczynniku załamania światła.



Rys. 5.15. Rysunek ilustruje ideę pomiaru z wykorzystaniem kąta Brewstera. Światło niespolaryzowane pada na granicę dwóch ośrodków o różnych współczynnikach załamania n_1 i n_2 . Przy kącie padania równym kątowi Brewstera (γ), odbite światło jest całkowicie spolaryzowane w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny padania, podczas gdy załamane światło jest częściowo spolaryzowane.

Na podstawie warunku Brewstera można zapisać, że:

$$\alpha + \beta = 90^\circ$$

Z prawa Snelliusa opisującego zmianę kierunku rozchodzenia się światła przy przejściu do ośrodka o innym współczynniku załamania światła wynika, że:

$$n_1 \sin(\gamma) = n_2 \sin(\beta)$$

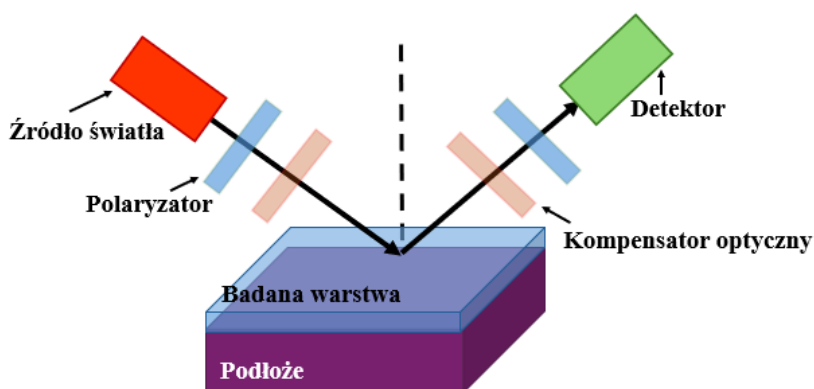
Biorąc pod uwagę, że kąt padania jest równy kątowi odbicia:

$$n_1 \sin(\gamma) = n_2 \sin(90^\circ - \gamma) = n_2 \cos(\gamma)$$

Ostatecznie dostajemy wzór na tangens kąta Brewstera przedstawiający się następująco:

$$\tan(\gamma) = \frac{n_2}{n_1}$$

Natomiast techniki użyte do wyznaczenia współczynników załamania światła w ramach tej pracy doktorskiej to pomiary transmisyjno-odbiciowe wspomagane przez pomiary elipsometryczne. Technika z wykorzystaniem spektrometru Fouriera wykorzystuje analizę prążków interferencyjnych pojawiających się przy pomiarze transmisji poprzez dwustronnie polerowane podłoże. W przypadku elipsometrii dokonuje się pomiaru zmiany polaryzacji światła (schematycznie przedstawionych na rysunku 5.16) po odbiciu od badanego materiału. Światło o znanych parametrach oddziałuje z badaną próbką (np. poprzez odbicie), co powoduje zmianę jego amplitudy Ψ i fazy $\Delta.k$.



Rys. 5.16. Schemat układu do elipsometrii. Układ składa się ze źródła światła, polaryzatora kompensatora optycznego i detektora.

Układ składa się ze źródła światła, które emituje światło padające na polaryzator, zmieniający stan polaryzacji światła przed jego interakcją z badaną warstwą. Następnie światło odbite od badanej warstwy przechodzi przez kompensator optyczny, który wprowadza kontrolowane przesunięcie fazowe między składowymi polaryzacji. Pomiar polega na wyznaczeniu ilorazu ρ komponentów polaryzacyjnych s i p oznaczonych odpowiednio jako R_s i R_p po odbiciu od powierzchni próbki

pod kątem Brewstera w celu zachowania maksymalnej różnicy między komponentami polaryzacyjnymi. Podstawowy wzór wykorzystywany w elipsometrii przedstawia się następująco:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}$$

Wykonanie pomiarów elipsometrycznych jest upowszechnioną metodą wyznaczania współczynników załamania światła o udokumentowanej skuteczności. Trudność pomiarowa tej techniki wzrasta jednak w przypadku jej realizacji w zakresie średniej czy długofalowej podczerwieni. Układy pomiarowe pozwalające badać materiały w zakresie średniej podczerwieni są niestandardowe i trudniej dostępne komercyjnie, a wyniki przeprowadzonych na nich badań obarczone większą niepewnością pomiarową. Układ pomiarowy na którym zostały przeprowadzone badania współczynników załamania światła InP i GaAs przez dr. Wojciecha Kijaszkę, wykorzystane w omawianej pracy doktorskiej, umożliwił wyznaczenie współczynników załamania światła tylko do długości fali 1,7 μm . Pomiary przeprowadzono w zakresie spektralnym od 400 do 1700 nm z rozdzielczością 5 nm i przy kątach padania 65°, 70°, i 75° przy użyciu automatycznego spektroskopowego analizatora obrotowego elipsometru typu V-VASE opracowanego przez J.A. Woollam. Uzyskane dane kątów elipsometrii (Ψ i Δ) zostały dopasowane numerycznie w oprogramowaniu WVASE32.

6. WYNIKI

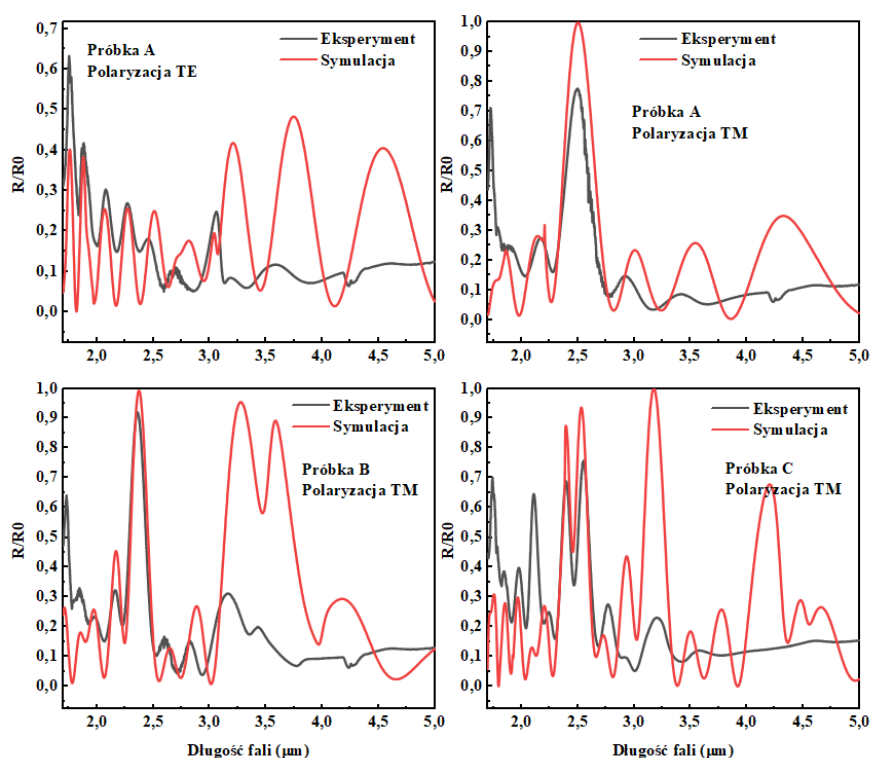
W ramach doktoratu zbadane zostały struktury półprzewodnikowe, które potencjalnie mogą posłużyć do wytworzenia lasera typu VCSEL o emisji w zakresie średniej lub długofalowej podczerwieni. Scharakteryzowane struktury podzielono adekwatnie do chronologii przeprowadzonych badań na: podfalone siatki dyfrakcyjne, supersieci kwantowe InGaAs/AlInAs (stanowiące rdzeń lasera kaskadowego), podfalone siatki dyfrakcyjne wytrawione w strukturze rdzenia lasera kaskadowego oraz zwierciadła Bragga. Badania zwierciadeł Bragga prowadzono na dwóch układach materiałowych: znanych i szeroko stosowanych GaAs/AlAs oraz nowatorskich InP/InGaAs. Ponadto w doktoracie zbadano hybrydowe zwierciadła DBR (DBR + warstwa metalu) oraz przetestowano całkowicie nowy koncept zwierciadeł DBR InP/(n-InP), gdzie różnicę współczynników załamania otrzymano poprzez różnicę w domieszkowaniu warstw półprzewodnikowych. Motywacją przeprowadzonych badań jest fakt zapotrzebowania na emitery z zakresu średniej i długofalowej podczerwieni oraz fakt braku laserów typu VCSEL emitujących w zakresie długofalowym. Warto podkreślić, iż wybrany materiał, na bazie którego realizowano większość wzrostów jest perspektywiczny i obecnie wiele grup badawczych zajmuje się wytwarzaniem struktur fotonicznych i źródeł światła [106-108] bazujących na InP operujących w temperaturach zarówno kriogenicznych jak i niewymagających chłodzenia kriogenicznego (wykorzystując chłodziarki Peltiera).

6.1. ODBICIOWE PODFALOWE SIATKI DYFRAKCYJNE

W ramach doktoratu zbadane zostały podfalone siatki dyfrakcyjne wytrawione w podłożu InP. Siatki podfalone oferują obiecujące perspektywy rozwoju struktur optoelektronicznych dzięki swoim unikalnym właściwościom optycznym, które pozwalają na kontrolę odbicia i transmisji światła oraz stopnia jego polaryzacji. Siatki pozwalają na osiągnięcie wysokiego kontrastu współczynników załamania (w tym przypadku pomiędzy InP a powietrzem) oraz wysokiego odbicia (nawet 99,99% [86]), co jest trudne do uzyskania w tradycyjnych układach na bazie zwierciadeł Bragga w rozważanym zakresie spektralnym. Wynika to z konieczności wytwarzania adekwatnych do długości fali grubych warstw oraz ich wielokrotnych powtórzeń (skutek słabego kontrastu współczynników załamania). Przykładowo dla siatki HCG uzyskany kontrast współczynników załamania pomiędzy wybranym materiałem półprzewodnikowym InP (3,104) a powietrzem (współczynnik załamania równy 1) dla długości fali około 4 μm wynosi około 2,1 a w przypadku klasycznych zwierciadeł Bragga kontrast InP z InGaAs (3,42) wynosi tylko 0.316.

Dodatkowym atutem siatek HCG może być możliwość projektowania zwierciadeł o szerokiej przestrajalności widma odbicia o wysokiej wartości współczynnika odbicia za pomocą modyfikacji tylko jednego z wymiarów siatki podfalowej (np.: wysokości definiowanej przez głębokość trawienia). Taka elastyczność w tworzeniu struktur może pozwalać na zaoszczędzenie czasu i kosztów potrzebnych na wytworzenie zaawansowanych struktur półprzewodnikowych, ponieważ wykorzystanie tylko jednego wzoru siatki do trawienia litograficznego pozwoli wytworzyć siatki działające w szerokim zakresie długości fali. Materiał InP, na którym wytrawiono siatki, został wybrany ze względu na jego kompatybilność z emiterami typu lasery QCL przeznaczonych na zakres średniej podczerwieni (wzrastanymi właśnie na podłożach InP) [123].

Na rys 6.1 zaprezentowane zostały wyniki pomiarów odbicia od siatek wytrawionych w sieci badawczej Łukasiewicz w Warszawie. Celem badań było wykazanie możliwości przestrajania maksimum współczynnika odbicia utrzymując ten sam okres siatki i grubość pasków a zmieniając jedynie ich wysokość, czyli głębokość trawienia. Siatki zostały wytrawione w jednostronnie polerowanym, domieszkowanym podłożu InP.

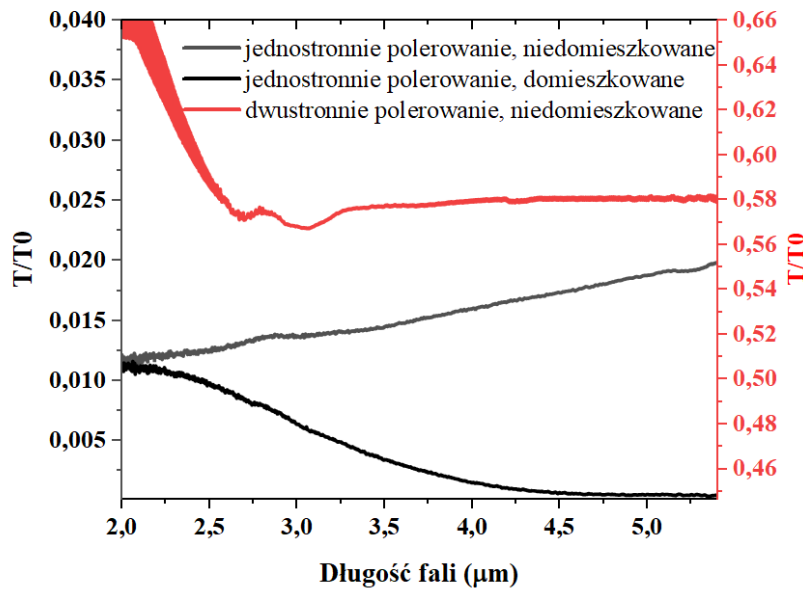


Rys. 6.1. Widma odbicia dla wybranych polaryzacji światła dla trzech struktur HCG o różnej głębokości trawienia (czarne krzywe). Czerwone krzywe przedstawiają widma będące rezultatem przeprowadzonych symulacji komputerowych.

Przedstawiono wyniki dla trzech różnych struktur (A, B, C), z rozróżnieniem na polaryzację TE i TM o głębokości trawienia (wysokości pasków) odpowiednio 2,256, 3,602 oraz 5,12 μm . Dla

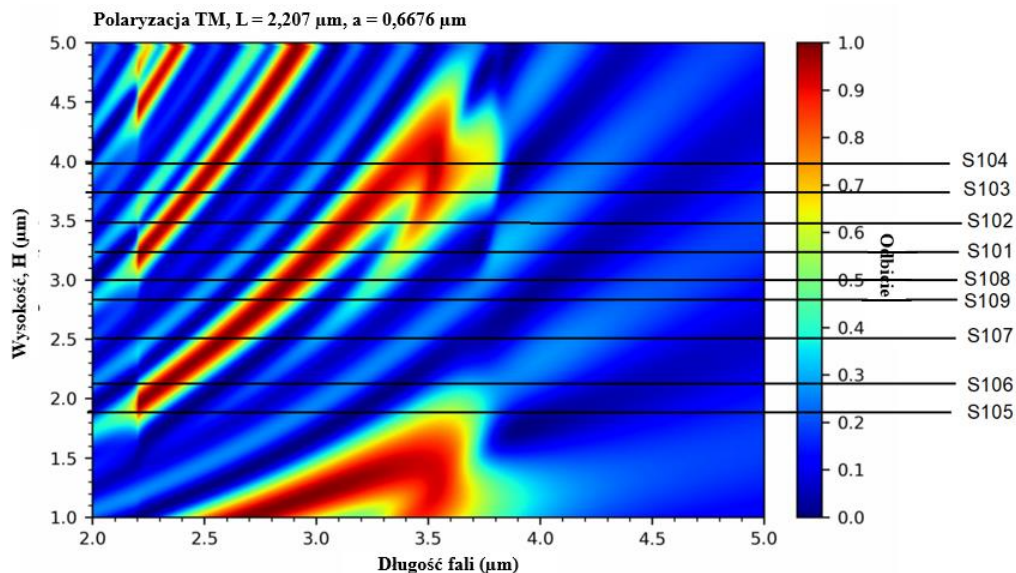
każdej próbki dokonano porównania danych eksperymentalnych z wynikami symulacji. (Przedstawione w tym dziale symulacje zostały przeprowadzone przez Mikołaja Janczaka z Politechniki Łódzkiej w ramach wspólnie realizowanego grantu badawczego, a autorka otrzymała zgodę na ich wykorzystanie). Otrzymane wyniki dla tych testowych siatek, stosunkowo dobrze zgadzają się z przewidywaniami teoretycznymi. Prezentowane dane ilustrują wysoką selektywność polaryzacyjną (zaprojektowane maksimum odbicia dla próbki to $2,5\ \mu\text{m}$ widoczne jest tylko w polaryzacji TM), co świadczy o skuteczności projektowania i wykonania badanych siatek.

Ze względu na właściwości polaryzacyjne siatek konieczne było sprawdzenie ewentualnego wpływu na stan polaryzacji od samego układu pomiarowego, ponieważ wykorzystywany układ pomiarowy składa się z parabolicznych lusterek, które mogły wpływać na polaryzację światła. W tym celu skorzystano z dwóch polaryzatorów zaprojektowanych na średnią podczerwień, ustawiając pierwszy polaryzator tak by w miejscu zamontowanej próbki uzyskać maksimum transmisji polaryzacji z wektorem elektrycznym prostopadłym do pasków wytrawionej siatki. Konieczne było również wyznaczenie przy pomocy mikroskopu optycznego orientacji pasków siatek. Taką procedurę wykonano dla kilkunastu próbek a przykładowe, reprezentatywne wyniki przedstawiono na rys 6.1. Przy tak skonfigurowanym układzie eksperymentalnym zmierzone widma charakteryzują się niezłą zgodnością z symulacjami teoretycznymi. Warto podkreślić, iż dla próbki B osiągnięto bardzo duży współczynnik odbicia ok. 90% dla planowanej długości fali. Otrzymane widma dla poszczególnych próbek podkreślają wpływ różnic rozmiaru siatek na efektywność ich działania. Ponadto, charakterystyczna jest zauważalna różnica między zmierzonymi a obliczonymi widmami dla długości fali większej niż $3\ \mu\text{m}$. Warto zauważyć, że pomiar odbicia dla badanych próbek był wykonywany od strony podłoża, co przełożyło się na niższe wartości odbicia niż takie, które wynikają z symulacji a co jest konsekwencją dodatkowej absorpcji światła przez podłoże. Hipoteza o wpływie absorpcji podłoża na widma odbicia została zweryfikowana poprzez dodatkowe pomiary transmisji (przedstawione na rysunku 6.2) dla różnych typów podłoży InP. W badaniach tych użyto niedomieszkowanego podłoża jednostronnie polerowanego (szara krzywa), domieszkowanego podłoża jednostronnie polerowanego (czarna krzywa) oraz niedomieszkowanego podłoża dwustronnie polerowanego (czerwona krzywa). Eksperymenty pozwoliły zaobserwować znaczną różnicę w transmisji podłoży wynikającą zarówno z absorpcji na swobodnych nośnikach w domieszkowanych podłożach jak i rozpraszaniu na niepolerowanych powierzchniach. W celu poprawienia wartości odbicia (w szczególności dla większych długości fal) w kolejnych iteracjach wzrostu struktur stosowano dwustronnie polerowane, niedomieszkowane podłoża InP.



Rys. 6.2. Porównanie widm transmisji przez różne typy podłoża InP. Widmo transmisji dla jednostronnie polerowanego i niedomieszkowanego InP (szara krzywa), niedomieszkowanego i dwustronnie polerowanego InP (czerwona krzywa), oraz domieszkowanego i jednostronnie polerowanego InP (czarna krzywa).

Kolejnym krokiem badań był pomiar siatek wytrawionych w podłożu dwustronnie polerowanym, niedomieszkowanym. Na rysunku 6.3 przedstawiono wyniki symulacji wartości współczynnika odbicia w funkcji długości fali dla różnej głębokości trawienia przy założeniu parametrów L (okres siatki) = 2,207 i a (szerokość półprzewodnikowych pasków) = 0,6676.



Rys. 6.3. Mapa wartości współczynnika odbicia w funkcji długości fali dla różnej głębokości trawienia przy założeniu parametrów $L = 2.207$ i $a = 0.6676$

Analizując zachowanie czerwonych fragmentów mapy widzimy, iż istnieje możliwość otrzymania wysokich współczynników odbicia w zakresie 2 - 3,5 μm przy zmianie głębokości trawienia. Celem weryfikacji obliczeń zostały wytworzone siatki (próbki S101-S109) o założonych nominalnych wartościach wysokości pasków zaznaczonych poziomymi liniami na wykresie. Niezbędne informacje zostały dodatkowo zamieszczone w tabeli 3.

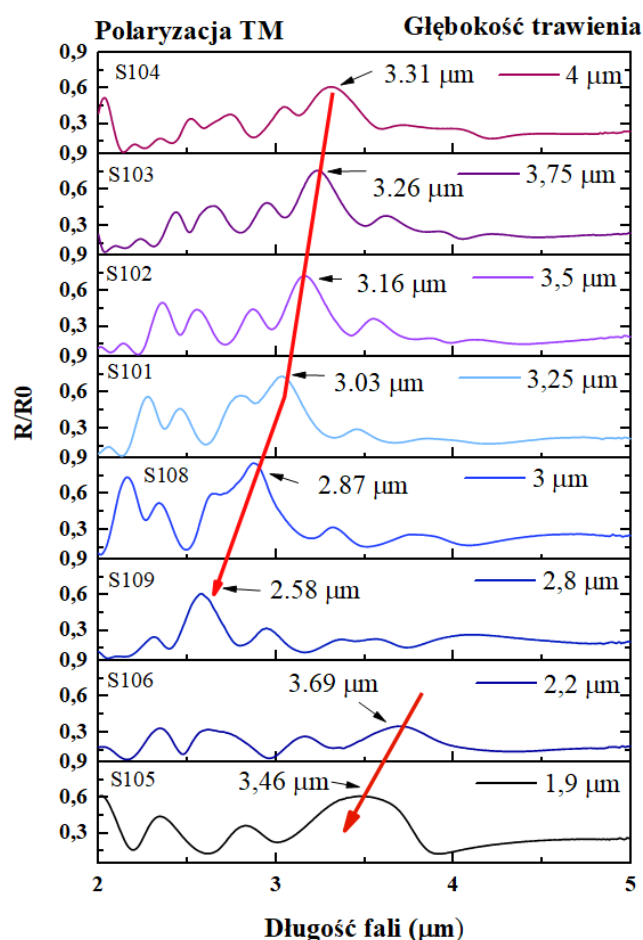
Numer próbki	Głębokość trawienia (μm)	Pozycja głównego maksimum w widmie odbicia (μm)
S104	4	3,31
S103	3,75	3,26
S102	3,5	3,16
S101	3,25	3,03
S108	3	2,87
S109	2,8	2,58
S106	2,2	3,69
S105	1,9	3,46

Tab. 3 Głębokość trawienia siatki HCG i pozycja głównego maksimum widocznego w zmierzonym eksperymentalnie widmie odbicia dla poszczególnych próbek wytrawionych w niedomieszkowanym podłożu.

Na rysunku 6.4. przedstawiono rezultaty badań odbiciowych dla wytrawionych siatek o różnej głębokości trawienia wytworzonych na niedomieszkowanych, dwustronnie polerowanych podłożach InP. Pomiary zostały wykonane dla polaryzacji TM. Wykres przedstawia zależność widma odbicia od długości fali dla próbek trawionych w zakresie głębokości, od 1,9 μm do 4 μm . Dla wszystkich widm zaznaczono strzałkami główne maksima współczynnika odbicia. Dodatkowo czerwonymi strzałkami przedstawiono jak głębokość trawienia wpływa na właściwości optyczne materiału przesuwając maksimum odbicia w skali długości fali. Analizując wszystkie widma można stwierdzić, iż zastosowana zmiana głębokości trawienia spowodowała przestrojenie maksimum widma odbicia w zakresie od 2,58 μm do 3,7 μm .

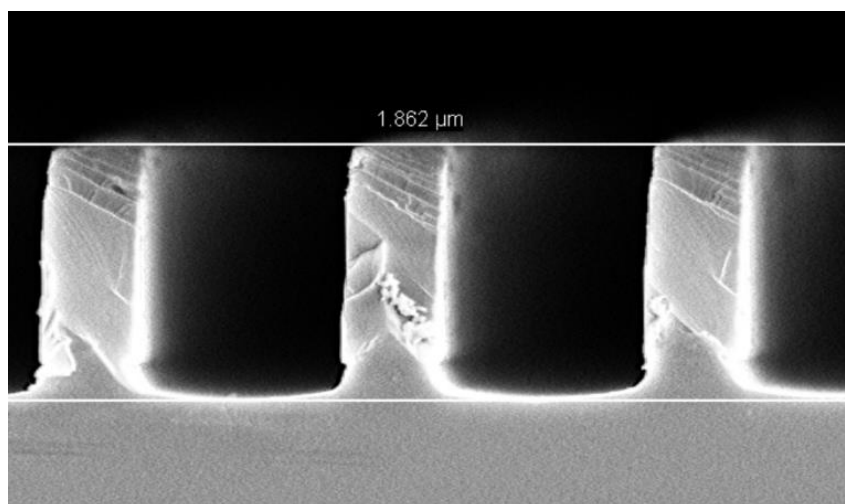
Podsumowując, trzeba stwierdzić, iż w eksperymencie uzyskano bardzo dobrą zgodność z przewidywaniami teoretycznymi w szczególności porównując długość fali maksimów widm odbiciowych z obliczeniami teoretycznymi. Niemniej analizując wartość współczynników odbicia

widzimy, iż zmierzone widma cechują się mniejszymi wartościami od tych symulowanych. Z symulacji wynika, iż siatki powinny dysponować współczynnikiem odbicia powyżej 90% podczas gdy dla najlepszej próbki otrzymano wartość powyżej 80%.



Rys. 6.4. Wyniki pomiarów odbicia dla różnych głębokości trawienia podfaliowych siatek dyfrakcyjnych wytworzonych na niedomieszkowanym podłożu, zmierzonych w polaryzacji TM.

Na ten fakt wpływać mogą następujące czynniki. 1. Obliczenia wykonane zostały dla światła padającego pod kątem normalnym do powierzchni próbek podczas gdy w eksperymencie kąt natarcia wynosił około 13° w stosunku do normalnej. 2. Wytrawione paski w siatkach mogą nie posiadać nominalnie zaplanowanych parametrów. Na rysunku 6.5. przedstawiono zdjęcie SEM, wykonane dla próbki S105. Zdjęcie zostało wykonane w Sieci Badawczej Łukasiewicz w Warszawie, zamieszczone w pracy za zgodą autora dr. Marka Ekielskiego (wykonane w ramach wspólnie realizowanego grantu). Na zdjęciu widzimy, iż wytrawione paski nie są perfekcyjnie prostokątne, posiadają nieco mniejszą wysokość niż założone $1,9 \mu\text{m}$ oraz nie są idealnie prostopadłe do powierzchni. Wszystkie te czynniki wpływają na otrzymanie niższych wartości współczynnika odbicia niż wartości wynikające z symulacji.



Rys. 6.5. Zdjęcie SEM dla próbki S105.

Ostatecznie należy stwierdzić, iż mimo pewnych odstępstw w parametrach siatek w stosunku do założonych wartości (co oznacza podjęcie następnych kroków optymalizacyjnych i kolejnych trawień) otrzymane rezultaty są dowodem eksperymentalnym wykazującym możliwość szerokiego przestrajania spektrum odbicia siatki bez zmiany jej periodu i grubości a jedynie za pomocą głębokości trawienia. Wynik ten jest istotny z punktu widzenia przyszłych zastosowań tego typu siatek w urządzeniach wymagających wydajnych wnęk optycznych w zakresie średniej i długofalowej podczerwieni [Publikacja w przygotowaniu: M. Ekielski, M. Janczak, K. Bogdanowicz, M. Rygała, M. Mikulicz, T. Smółka, M. Motyka, T. Czystanowski, A. Szerling „InP-based monolithic – high contrast grating as highly reflecting mirror for infrared optoelectronics”]. Doświadczenie zdobyte podczas charakteryzacji monolitycznych siatek podfaliowych wytrawionych w podłożu InP zostało następnie wykorzystane do charakteryzacji bardziej skomplikowanej struktury jakimi są siatki HCG wytrawione w rdzeniu lasera kaskadowego opisane w kolejnym podrozdziale pracy.

6.2. SIATKI HCG WYTRAWIONE W RDZENIU LASERA KASKADOWEGO

Prace kontynuowane były poprzez charakteryzację rdzenia lasera kaskadowego InAlAs/InGaAs wzrośniętego metodą MOCVD na podłożu InP. Mimo że technika ta w teorii pozwala na osiągnięcie mniejszej dokładności w składzie i grubości warstw niż MBE, która jest lepiej ugruntowaną techniką wzrostu laserów kaskadowych, w literaturze odnotowano już lasery QCL wzrastane z sukcesem techniką MOCVD. Technika tą - bardziej wydajną pod względem kosztów produkcji i czasu wzrostu, a więc także atrakcyjniejszą pod kątem zastosowań

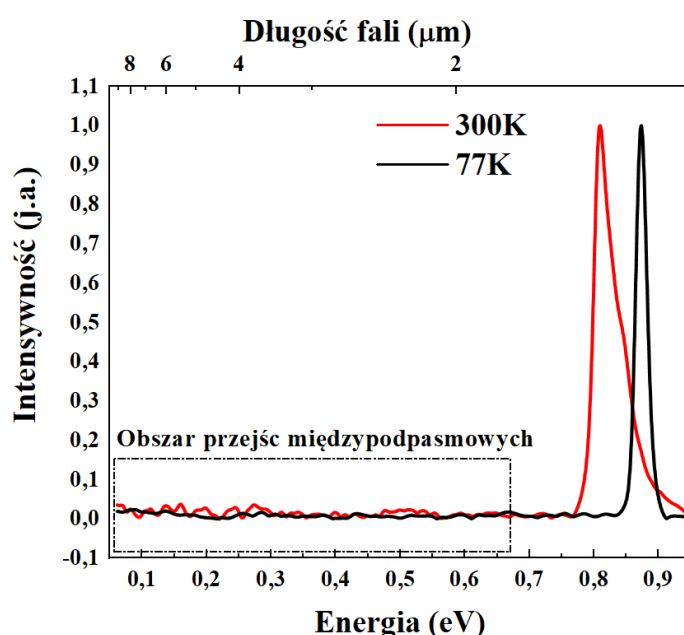
komercyjnych były wzrastane rdzenie lasera QCL przeznaczone do kolejnych etapów badań zaprezentowanych w niniejszej pracy. Rdzeń ten składał się z dwudziestu warstw epitaksjalnych InGaAs/AlInAs o grubości pojedynczych nanometrów oraz zmiennej zawartości atomów grupy trzeciej. Schemat warstw został przedstawiony na Rys 6.6, gdzie naniesiono informacje o składach i grubościach kolejnych warstw.

InAlAs	In = 53,44%	3,89 nm
InGaAs	In = 54,56%	1,81 nm
		0,68 nm
		5,52 nm
		0,87 nm
		4,77 nm
		2,14 nm
		3,24 nm
		1,36 nm
		3,15 nm
		1,27 nm
		3,05 nm
		1,46 nm
		2,96 nm
		1,84 nm
		2,86 nm
		2,24 nm
		2,77 nm
		2,43 nm
		2,77 nm

Rys 6.6. Schemat rdzenia lasera kaskadowego, przedstawiający grubości oraz skład procentowy warstw InGaAs i InAlAs.

Sekwencja warstw w nm dla jednego periodu rdzenia rozpoczyna się od warstwy wstrzykującej i wynosi: **4.0**, 1.9, **0.7**, 5.8, **0.9**, 5.7, **0.9**, 5.0, **2.2**, 3.4, **1.4**, 3.3, **1.3**, 3.2, **1.5**, 3.1, **1.9**, 3.0, **2.3**, 2.9, **2.5**, 2.9 (grubości warstw AlInAs zostały pogrubione). Obszar aktywny lasera zawiera 20 segmentów zakończonych przez 100 nm warstwę InP. Struktura składów i szerokości warstw zaprojektowana była na otrzymanie emisji przypadającej na 9 μm . Oczywiście mowa tu o działającym urządzeniu, do którego przykładane jest zewnętrzne pole elektryczne. W przypadku eksperymentów prowadzonych w ramach rozprawy badania realizowano z wykorzystaniem eksperymentu fotoluminescencji realizowanej dla próbek bez przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego. Taka sytuacja powoduje zmianę struktury energetycznej skwantowanych poziomów elektronowych oraz zmianę wartości całek przykrycia między istniejącymi stanami kwantowymi. Zmienia się zatem prawdopodobieństwo obserwacji poszczególnych przejść w widmie

fotoluminescencji. W takiej sytuacji nie można spodziewać się obserwacji sygnału dla długości fali 9 μm . Ponadto należy zaznaczyć, iż lasery QCL emitują fale elektromagnetyczną z krawędzi (co wynika z właściwości polaryzacyjnych przejść realizowanych w obrębie jednego pasma). Obserwacja takich sygnałów z powierzchni próbki jest możliwa jedynie w wyniku zmiany polaryzacji sygnału wskutek rozpraszania na interfejsach kolejnych warstw. Na rysunku 6.7. obserwowane sygnały PL przypisano przejściom międzypasmowym (między pierwszym stanem elektronowym a pierwszym stanem ciężko-dziurowym) przypadającym na długość fali emisji w pobliżu 1,5 μm [125].



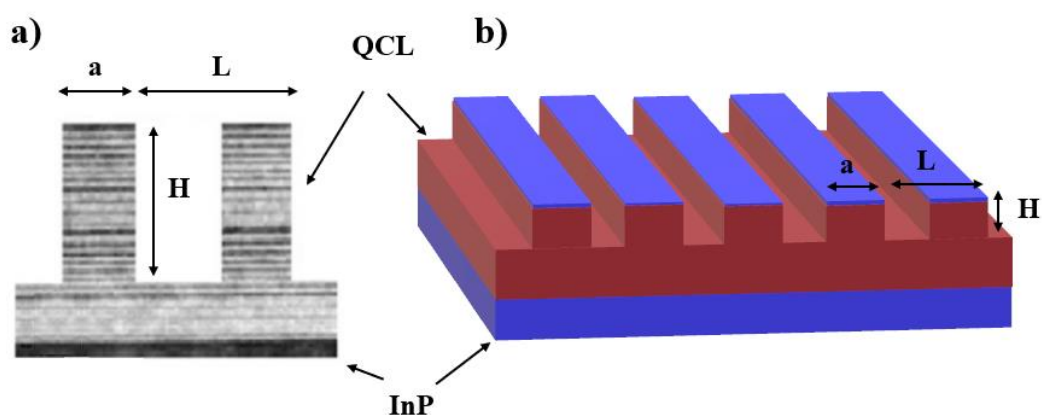
Rys. 6.7. Unormowane widma fotoluminescencji zmierzone dla obszaru aktywnego lasera QCL dla temperatury 300K (linia czerwona) i temperatury 77K (linia czarna).

Widmo PL dla temperatury 77 K cechuje się wyraźnie mniejszą szerokością połówkową oraz energią pików fotoluminescencji przesuniętą w kierunku wyższych energii, w porównaniu do widma otrzymanego dla temperatury 300 K. Jest to zachowanie zgodne z oczekiwanym zachowaniem widm fotoluminescencji materiałów półprzewodnikowych grup III-V w przypadku obniżenia temperatury pomiaru. W obszarze przejść międzypasmowych (między poziomami elektronowymi), zaznaczonym przerywanym prostokątem, nie zaobserwowano sygnału fotoluminescencji a przyczyny tej sytuacji zostały wyjaśnione wcześniej.

W kolejnym kroku w strukturze lasera zostały wytrawione siatki podfalowe, których zadaniem było zwiększenie intensywności sygnału optycznego za pomocą tzw. efektu rezonansu Fano. Kierunkowość emisji przejść podpasmowych sprawia, że ich obserwacja z powierzchni

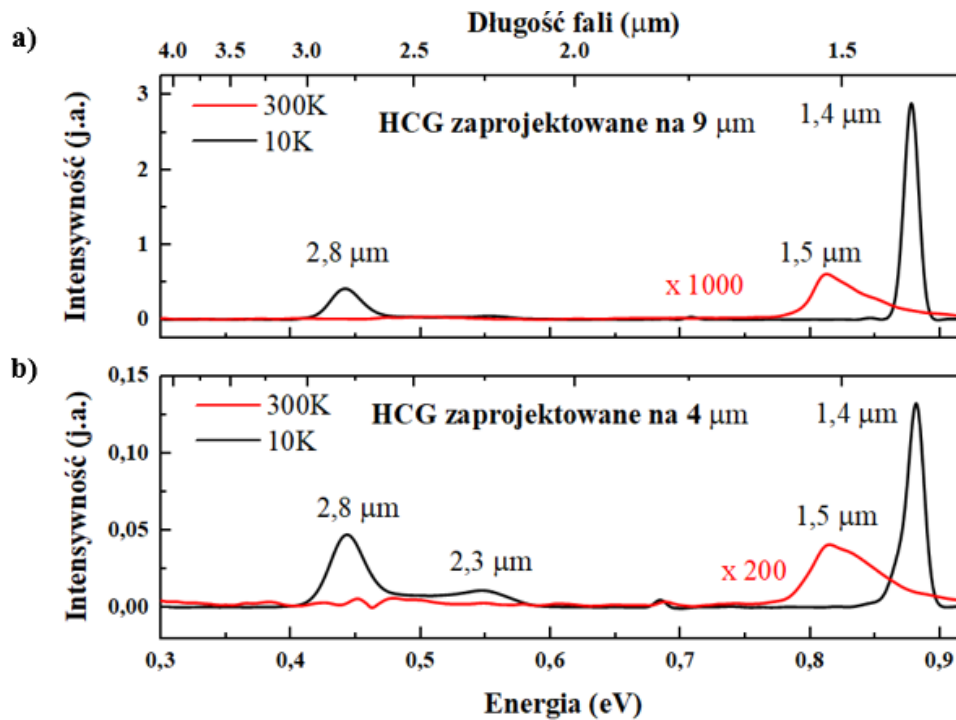
próbki jest utrudniona. Ze względu na reguły wyboru w przejściach tych wektor falowy zwrócony jest równoległe do powierzchni próbki, co sprawia, że zbierając sygnał z powierzchni obserwujemy tylko szczątkowy sygnał będący wynikiem rozpraszania światła w strukturze. Związane jest to z polaryzacją tychże przejść optycznych, przejścia międzypasmowe (elektron-dziura) charakteryzują się typowo polaryzacją s w przeciwieństwie do przejść międzypodpasmowych (elektron-elektron) dla których obserwujemy polaryzację p. Zjawisko rozpraszania pozwala na zakłócenie polaryzacji przejścia optycznego i zebranie światła o wektorze falowym prostopadłym do powierzchni próbki. Zastosowanie siatki HCG w teorii powinno umożliwić wzmocnienie sygnału, zmianę jego polaryzacji i efektywniejsze zbieranie go z powierzchni próbki.

W kolejnym kroku zostały zaprojektowane odpowiednie siatki HCG, które następnie zostały wytrawione w obszarze aktywnym lasera QCL. Tym razem trawienia zostały wykonane na Uniwersytecie w Würzburgu w Niemczech. Ponieważ w ramach grantu badawczego rozważane były nie tylko obszary aktywne przeznaczone do emisji $9\ \mu\text{m}$ ale także emisji fali o długości $4\ \mu\text{m}$, zaprojektowano dwa rodzaje siatek o maksimach współczynnika odbicia przypadających właśnie dla długości fal 9 i $4\ \mu\text{m}$. Idea trawienia siatki na strukturze lasera kaskadowego została przedstawiona na rysunku 6.8. Z lewej strony przedstawiono intuicyjny obraz wytrawionej siatki na supersieci kwantowej a z prawej schemat siatki HCG wytrawionej w obszarze aktywnym lasera QCL.



Rys.6.8. Z lewej ilustracja wytrawionej siatki na supersieci kwantowej. Z prawej przedstawiono schemat wytrawionych siatek HCG w strukturze lasera kaskadowego. L – okres siatki, a – grubość paska, H – wysokość paska.

W dalszych etapach przeprowadzono badania spektroskopowe przy zastosowaniu pomiarów fotoluminescencji, których rezultaty przedstawiono na rysunku 6.9.

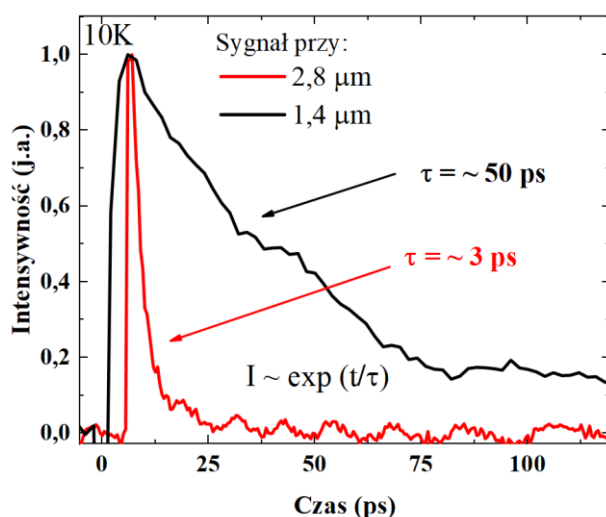


Rys.6.9 Widma fotoluminescencji zmierzone na próbkach z rdzeniem lasera kaskadowego oraz wytrawionymi siatkami HCG z maksimum współczynnika odbicia a) dla długości fali 9 μm i b) 4 μm. Widma zmierzone w temperaturze pokojowej (czerwone krzywe) oraz w temperaturze 10K (czarne krzywe).

Górny panel przedstawia widma zmierzone dla struktury z zaprojektowanym maksimum odbicia siatki dla długości fali 9 μm a dolny dla długości fali 4 μm. W porównaniu do widma przedstawionego na rys. 6.7 tym razem w widmach otrzymanych w 10 K widzimy dodatkowe sygnały optyczne dla długości fal około 2,8 μm i 2,3 μm. Wstępnie sygnały te zostały powiązane z przejściami międzypodpasłowymi i emisją fotonów przy przejściach elektronów między skwantowanymi poziomami w paśmie przewodnictwa. Mimo, iż siatki zaprojektowano na inne długości fali to obecność siatek HCG pozwala na zmianę polaryzacji emitowanej fali elektromagnetycznej i możliwość obserwacji procesu emisji z powierzchni próbek. Silniejszy sygnał został zaobserwowany dla siatki zaprojektowanej na długość fali 4 μm, co prawdopodobnie jest konsekwencją lepszej koincydencji długości fali emisji 2,8 μm ze wzmacnieniem dla 4 μm niż dla 9 μm. Tu warto podkreślić, iż badania fotoluminescencji przeprowadzono przy zastosowaniu laserowego pobudzenia od strony podłoża próbki, co zagwarantowało otrzymanie tych samych warunków pobudzania dla obu próbek (o różnej strukturze HCG) i możliwość porównywania intensywności otrzymywanych widm. Ponieważ zmierzone sygnały dla około 2,8 μm i 2,3 μm znacznie odbiegają od wartości dla przejść międzypodpasłowych rdzenia zaplanowanego do emisji 9 μm, ważnym stało się udowodnienie, iż omawiane sygnały rzeczywiście związane są z

dyskretną strukturą energetyczną pasma przewodnictwa. W celu weryfikacji charakteru obserwowanych przejść przeprowadzono badania techniką pompa-sonda. Przejścia międzypasmowe charakteryzują się znacznie krótszymi czasami życia (rzędu pojedynczych pikosekund) w stosunku do czasów życia procesów międzypasmowych [125] (rzędu dziesiątek pikosekund). Dwa główne powody różnicy w długości czasów życia pomiędzy przejściami międzypasmowymi i międzypodpasmowymi to niepromieniste oddziaływania (Frohlicha) z fononami oraz różnica w całości przekrycia pomiędzy stanami, dla których następuje przejście optyczne. Pierwszy efekt powodują fonony optyczne wytwarzając makroskopowe pole elektryczne w nanostrukturach polarnych, które oddziałuje z nośnikami. Na skutek tego dalekozasięgowego oddziaływania powstają kwazicząstki – polarony, umożliwiające efektywną utratę energii kinetycznej nośników względem sieci krystalicznej [126]. Drugi efekt jest konsekwencją lepszej lokalizacji przestrzennej i energetycznej stanów w obrębie tego samego pasma, co przekłada się na większą całość przekrycia między stanem początkowym a końcowym, zwiększając tzw. siłę oscylatora przejścia optycznego a w konsekwencji zmniejszając jego czas życia zgodnie z zależnością: $\tau = 1/f$, gdzie f - siła oscylatora.

Na rysunku 6.10 przedstawiono wyniki przeprowadzonych pomiarów pompa-sonda dla jednej z próbek. Badania zaniku sygnału przeprowadzono w temperaturze 10 K dla dwóch interesujących długości fali, czyli 2,8 μm (czerwona krzywa) i 1,4 μm (czarna krzywa).



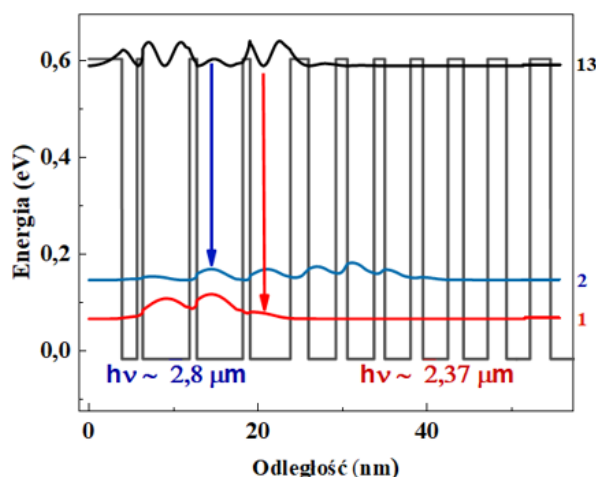
Rys 6.10. Ewolucja sygnału pompy-sonda dla 2,8 μm (czerwona krzywa) i 1,4 μm (czarna krzywa), zmierzonych w temperaturze 10 K dla próbki rdzenia QCL z wytrawioną siatką HCG.

Porównując obie zależności widzimy, iż zanik dla 2,8 μm jest znacznie szybszy niż dla 1,4 μm . Uzyskane zaniki zostały zamodelowane równaniem:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$$

Równanie to opisuje zanik funkcji w czasie. $I(t)$ reprezentuje intensywność światła odbitego w funkcji czasu t . I_0 to początkowa intensywność światła (w momencie $t = 0$), stanowiąca maksymalną intensywność początkową. Stała τ to charakterystyczny czas zaniku, który opisuje, jak szybko następuje proces. Procedura pozwoliła wyznaczyć charakterystyczne czasy zaniku około 50 ps (sygnał na 1,4 μm) oraz około 3 ps (sygnał na 2,8 μm), co sugeruje różny charakter badanych przejść i pozwala potwierdzić, iż mierzony sygnał dla 2,8 μm jest związany z międzypasmowymi przejściami optycznymi.

Ponieważ charakter sygnału dla 2,8 μm został potwierdzony eksperymentalnie interesującym stało się odnalezienie konkretnych poziomów elektronowych biorących udział w emisji. W tym celu przeprowadzane zostały obliczenia numeryczne przy użyciu programu Nextnano. Program ten jest popularnym i wszechstronnym narzędziem do przeprowadzania symulacji struktur półprzewodnikowych, pozwalającym na wyznaczanie ich podstawowych właściwości kwantowych takich jak struktura energetyczna poziomów kwantowych, odpowiadających im funkcji falowych czy całek przekrycia dla przejść optycznych. Podczas przeprowadzenia symulacji skorzystano z gotowej bazy parametrów materiałowych półprzewodników dostępnych w programie. Wyniki przeprowadzonych obliczeń przedstawiono na rysunku 6.11.

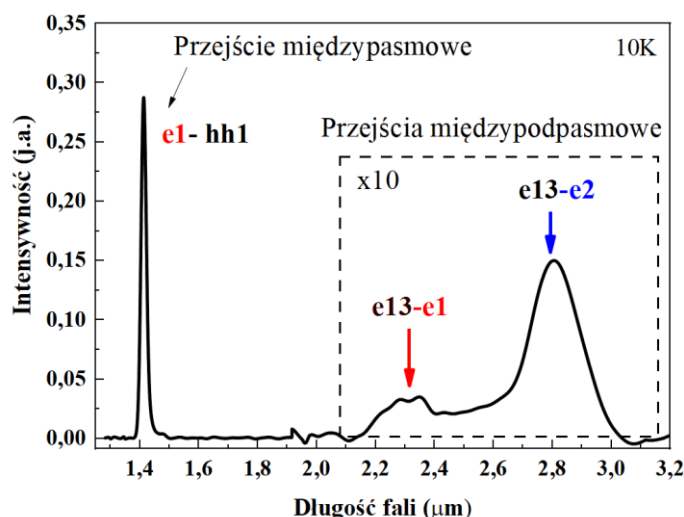


Rys. 6.11. Struktura energetyczna rdzenia lasera kaskadowego bez przyłożonego pola elektrycznego. Na wykresie zaznaczone są przejścia optyczne o energiach odpowiadających długościom fali 2,8 μm (pomiędzy poziomem 2 i 13) oraz 2,37 μm (pomiędzy poziomem 1 i 13)

Na rysunku widzimy potencjał wiążący dla pasma przewodnictwa wynikający z zastosowanych, w obszarze aktywnym lasera, warstw półprzewodnikowych o zadanych

szerokościach. Dodatkowo, przedstawione zostały funkcje falowe, dla istotnych poziomów energetycznych, których różnice energetyczne odpowiadają obserwowanym w widmie PL sygnałom. Kolorami czerwonym, niebieskim i czarnym przedstawiono, funkcje falowe odpowiednio dla pierwszego, drugiego i trzynastego stanu elektronowego.

Podsumowując, przeprowadzone eksperymenty pompa-sonda wykazały znacznie różny charakter mierzonych sygnałów w widmie PL. Analiza czasów zaniku pozwoliła utożsamić sygnał o długości fali 2,8 μm z przejściami realizowanymi w ramach poziomów elektronowych. Wnioski te poparte zostały obliczeniami struktury energetycznej, dzięki czemu zidentyfikowano odpowiednie poziomy biorące udział w procesie emisji. Podsumowanie tej części badań zamieszczono na rysunku 6.12. gdzie wszystkie zmierzone w widmie PL sygnały zostały rozpoznane i powiązane z odpowiednimi poziomami kwantowymi w badanej strukturze.



Rys. 6.12. Widmo PL dla obszaru lasera kaskadowego z wytrawioną siatką HCG. Strzałkami zaznaczono przejścia optyczne związane z odpowiednimi stanami kwantowymi w supersieci.

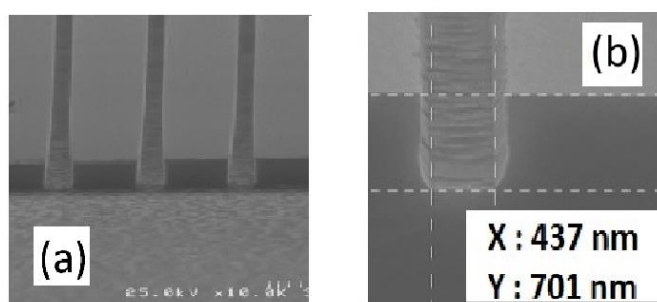
Ostatnim krokiem w pracach nad siatkami HCG wytrawianymi w supersieci imitującej obszar aktywny lasera QCL jest realizacja pomysłu wykorzystania zjawiska rezonansu Fano do wzmocnienia słabych sygnałów (obserwowanych w widmach PL z powierzchni) przejść międzypodpasmowych. W tym celu przeprowadzono odpowiednie obliczenia parametrów siatki dla otrzymania wnęk rezonansowych o różnym współczynniku dobroci Q . Okazało się, że dla długości fali 2,9 μm możliwe jest otrzymanie wnęk optycznych z wartością $Q = 10^5$, niemniej po analizie możliwości technologicznych procesu trawienia siatek, zdecydowano się na realizację jedynie realistycznych projektów z parametrami siatek pozwalającymi osiągać wzmocnienie na poziomie $Q = 10^3$ (co i tak wymaga wytrawienia pasków o wysokości 700 nm odseparowanych od

siebie o około 400 nm [119]). Parametry dla dwóch wytrawionych próbek (B, C) zostały przedstawione w tabeli 2 w zestawieniu z referencyjną próbką A bez wytrawionej siatki.

Nazwa próbki	L (μm)	F = a/L (μm)	H (μm)	a (μm)	Odległość między paskami (L – a) (μm)
Próbka A	Brak wytrawionej siatki				
Próbka B	2,6867	0,85	~ 0,70 – 0,71 (według pomiaru na mikroskopie SEM)	2,2837	0,403 (~ 0,46 według pomiaru na mikroskopie SEM)
Próbka C					0,403 (~ 0,44 według pomiaru na mikroskopie SEM)

Tab. 3. Zestaw parametrów wytrawionych siatek na serii próbek A-C.

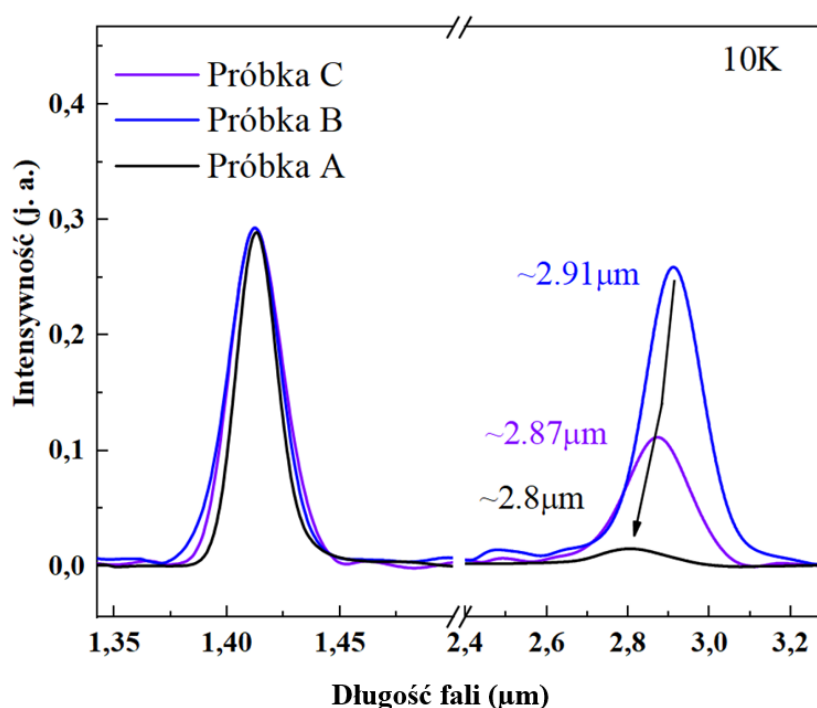
Próbki te wytrawiono ponownie na Uniwersytecie w Würzburgu, gdzie dodatkowo wykonano dla nich zdjęcia SEM. Przykład tych pomiarów ilustruje rysunek 6.13, gdzie zamieszczono obraz otrzymany dla próbki C (panel a) oraz powiększony obraz z otrzymanymi wymiarami pasków-wysokością i odległością między paskami.



Rys. 6.13. Panel (a) zdjęcie z mikroskopu SEM dla próbki C. Panel (b) obraz SEM w powiększeniu z uzyskanymi wymiarami wysokości pasków i odległości między nimi.

Na rysunku 6.14 przedstawiono główny rezultat prowadzonych badań. Widzimy na nim unormowane widma fotoluminescencji dla referencyjnej próbki QCL (czarna krzywa) oraz próbek B (fioletowa krzywa) i C (niebieska krzywa) z wytrawionymi siatkami HCG. Porównując

intensywność sygnałów dla długości fali ok. $2,9\ \mu\text{m}$ można zauważyć, iż dla próbek z wytrawionymi siatkami sygnał ten znacznie wzrasta w stosunku do próbki referencyjnej. Sygnał jest tym silniejszy im separacja między paskami jest bliższa założonym w obliczeniach $400\ \text{nm}$. Dla próbki B odległość między paskami (z analizy zdjęć SEM) wynosi ok. $460\ \text{nm}$ a dla próbki C $440\ \text{nm}$. Dodatkowo, wpływ na poprawę intensywności sygnału w wyniku oddziaływania z modem wnęki odzwierciedla nieznaczne przesunięcie długości fali piku fotoluminescencji, będące rezultatem przesunięcia energetycznego rezonansu Fano w siatkach o nieznacznie różnych okresach.

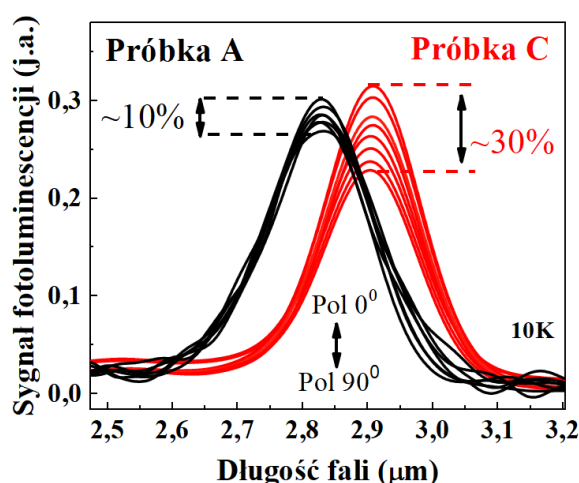


Rys. 6.14. Widma unormowanej fotoluminescencji dla referencyjnej próbki QCL (czarna krzywa) oraz próbek B (fioletowa krzywa) i C (niebieska krzywa) z wytrawionymi siatkami HCG.

Analizując wartość intensywności sygnałów dla próbki A i C trzeba stwierdzić, iż wzrost intensywności po wytworzeniu siatki wynosi 1500% . Wielkość ta istotnie koreluje z wartością założoną w obliczeniach dla wnęki o współczynniku dobroci $Q = 10^3$.

Ponadto, eksperymenty fotoluminescencyjne przeprowadzono także, badając stopień liniowej polaryzacji emitowanego ze struktur światła. Na rysunku 6.15 przedstawiono widma fotoluminescencji dla próbki A (czarne krzywe) oraz próbki C (czerwone krzywe) w funkcji kąta polaryzatora ustawionego przed detektorem. W zakresie zmian kąta od 0° (wzdłuż pasków) do 90° (prostopadle do pasków), otrzymano zmianę intensywności sygnału PL 10% dla próbki A oraz 30% dla próbki C. W przypadku rozważanych struktur efekty polaryzacyjne nie były istotą badań, niemniej otrzymany rezultat pokazuje, że wytrawiane siatki wpływają także na polaryzację

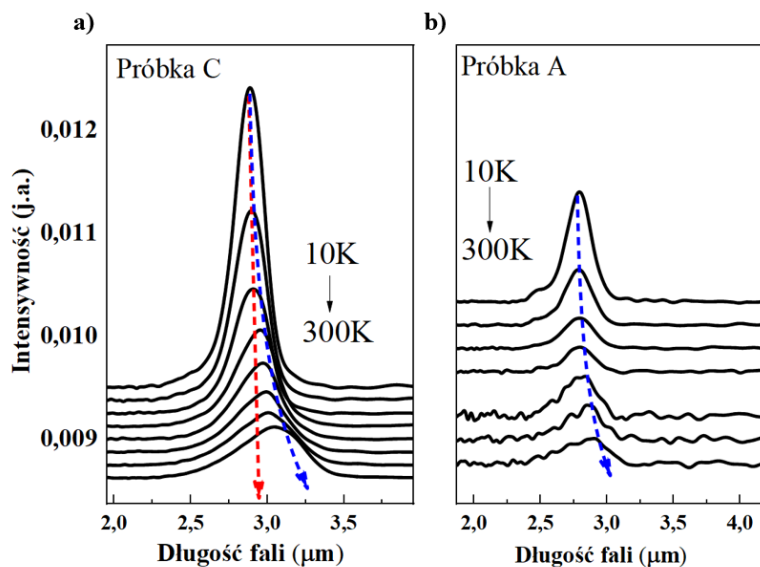
sygnałów emitowanych i detektowanych z powierzchni próbek. Jest to rezultat będący uzupełnieniem badań nad siatkami InP, gdzie właściwości polaryzacyjne siatek wykazano przy pomocy eksperymentów odbiciowych. Przedstawiony tu rezultat jest jednak istotny z punktu widzenia ewentualnego wytworzenia lasera typu VCSEL na bazie QCL, gdzie istotne jest wydrukowanie światła o odpowiedniej polaryzacji pozwalającej na propagację światła w kierunku powierzchni (problematyka omówiona w rozdziale 4.11).



Rys. 6.15. Widma PL w funkcji stopnia polaryzacji liniowej dla próbki A (czarna krzywa) oraz próbki C (czerwona krzywa).

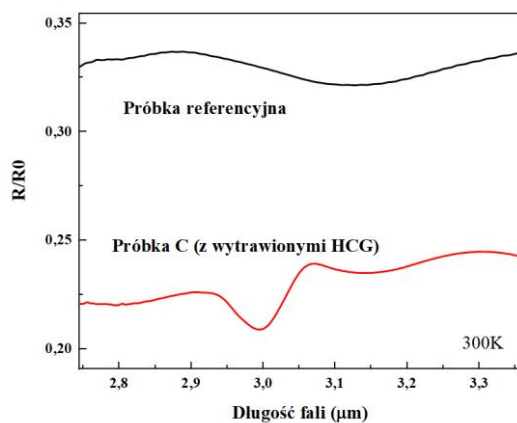
W pracy przeprowadzono jeszcze kilka dodatkowych eksperymentów na omawianych próbkach. Po pierwsze przeprowadzono badania fotoluminescencji w funkcji temperatury dla próbek A i C, które przedstawiono na rysunku 6.16. W widmach fotoluminescencji (po lewej) przedstawiono ewolucję sygnału PL z uwzględnieniem wpływu modu wnęki (czerwona strzałka) na wartość sygnału z przejść międzypodpasmych (niebieska strzałka). Przesunięcie modu wnęki jest ledwie widoczne, co zgadza się z przewidywanymi małymi zmianami współczynników załamania i pomijalną rozszerzalnością cieplną badanego materiału w wyniku zmiany temperatury. Mod wnęki nie jest także widoczny w analogicznych badaniach przeprowadzonych dla referencyjnej próbki (prawa strona wykresu) z rdzeniem lasera kaskadowego bez wytrawionej siatki HCG, co potwierdza skuteczność wytwarzania wnęki przy pomocy siatki HCG. Tu warto także podkreślić, iż obserwowana zmiana długości fali emisji dla referencyjnej próbki QCL wynika z niewielkiego zbliżenia stanów elektronowych w wyniku podwyższenia temperatury

i w przeliczeniu na energię osiąga typową wartość (ok. 10 meV) dla przejść realizowanych tylko w ramach pasma przewodnictwa.



Rys. 6.16. Temperaturowa zależność sygnału fotoluminescencji dla próbki C, z rdzeniem lasera kaskadowego i siatką HCG (lewa strona) oraz dla próbki A, bez wytrawionej siatki (prawa strona).

Po drugie dla wspomnianych próbek A i C przeprowadzono pomiary odbicia światła, przedstawione na rysunku 6.17. Porównując widma dla obu próbek widzimy, iż dla próbki z wytrawioną siatką w widmie pojawia się charakterystyczny kształt rezonansu Fano (czerwona krzywa).



Rys. 6.17. Widma odbicia zmierzone na próbce z wytrawioną siatką HCG (czerwona krzywa) jak i na próbce referencyjnej (czarna krzywa).

Kształt widma nie odpowiada co prawda całkowicie przewidywaniom teoretycznym (co do rzędu wzmocnienia sygnału), niemniej jest wyraźnie rozpoznawalny w widmie, i może być kolejnym potwierdzeniem na skutecznie zrealizowany proces trawienia siatki.

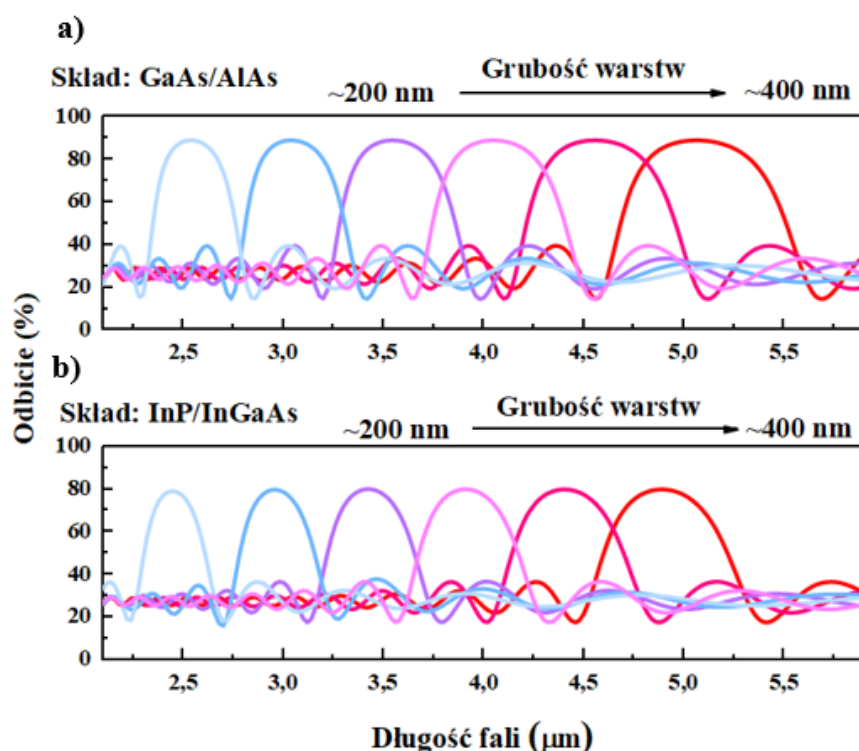
Podsumowując, badania przedstawione w tym podrozdziale były realizowane w ścisłej synergii między modelowaniem teoretycznym, wytwarzaniem struktur poprzez zaawansowane procesy trawienia oraz badania spektroskopowe, które pozwoliły na weryfikację założeń teoretycznych (parametrów siatek) jak i zbadanie ich właściwości optycznych. Po weryfikacji licznych projektów i realizacji wielu próbek z siatkami HCG trawionych na obszarze aktywnym QCL uzyskano najważniejsze wyniki, które wykazały możliwość znacznego wzmocnienia sygnału (przykładowo o około 1500% w konkretnym przypadku zrealizowanym w pracy) dla przejść międzypodpasmowych przy pomiarach fotoluminescencji z powierzchni próbki. Ponadto, wykazano, iż za pomocą siatki istnieje możliwość sterowania stopniem polaryzacji emitowanej fali elektromagnetycznej z obszaru aktywnego QCL. Są to ważne rezultaty z punktu widzenia rozwoju różnego typu urządzeń optoelektronicznych, szczególnie takich, w których elementem konstrukcyjnym są wnęki rezonansowe. W ramach tej pracy, wytrawienie siatek podfalowych (imitujących wnękę rezonansową o wysokim współczynniku dobroci) zaprojektowanych dla długości fali obserwowanych przejść optycznych ($\sim 3 \mu\text{m}$) było dużym wyzwaniem technologicznym, niemniej otrzymane rezultaty są obiecujące w szczególności w kontekście zastosowania omawianych siatek w urządzeniach projektowanych na większe długości fal.

6.3. HYBRYDOWE ZWIERCIADŁA BRAGGA Z WARSTWĄ METALICZNĄ

W tej części doktoratu prace skoncentrowane były na zbadaniu i optymalizacji nowego typu zwierciadeł Bragga zaprojektowanych tak by maksimum współczynnika odbicia przypadało na długość fali $4 \mu\text{m}$. Jak wspomniano we wstępie pracy (rozdział. 4.10) $4 \mu\text{m}$ to długość fali będąca wyzwaniem z punktu widzenia wzrostu struktur DBR co jest konsekwencją potrzeby użycia grubych warstw (proporcjonalnie do długości, na którą zaprojektowane jest zwierciadło) i wielokrotnych powtórzeń (ze względu na małą różnicę współczynników załamania). W pierwszym kroku postanowiono wykonać symulacje numeryczne (przedstawione na rys. 6.18), zrealizowane w programie firmy Filmetrics opierające się na postaci zespolonej macierzy równań Fresnela [127], które pozwoliły na wybranie materiałów, optymalnej ilości warstw zwierciadła oraz ich grubości. Jako pierwszy materiał testowy użyto dobrze znanej kombinacji materiałów GaAs i AlAs, które to już wykorzystuje się w zakresie średniej podczerwieni [128, 129]. Jest to powszechnie używany układ materiałowy, zaawansowany technologicznie i z dobrze opanowaną

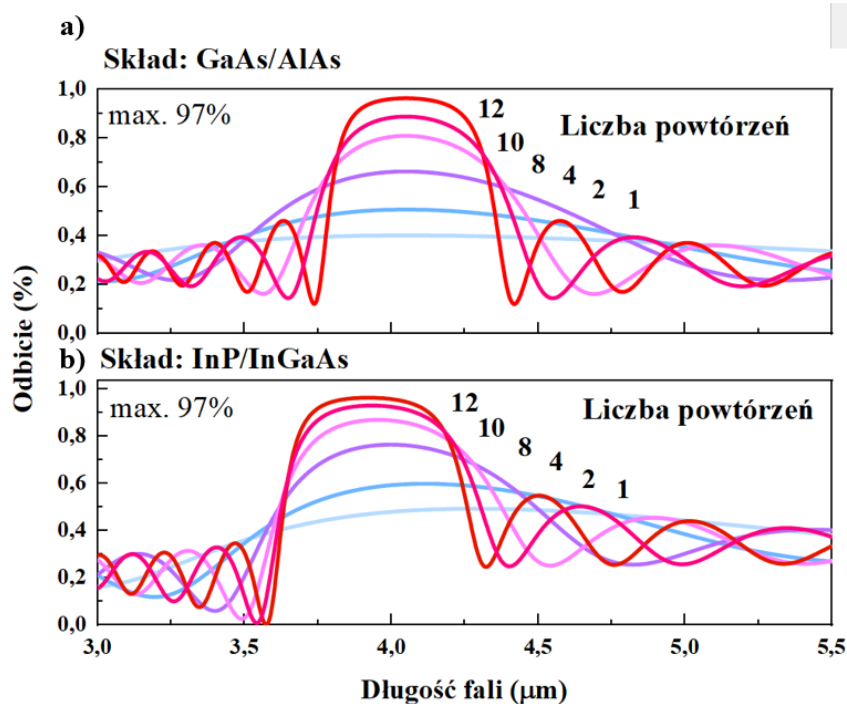
technologią wzrostu. Niemniej tego typu struktury DBR nie są kompatybilne z technologiami, gdzie przyrządy wzrasta się na podłożach typu GaSb czy InP. W takich sytuacjach wydajne zwierciadła AlAs/GaAs trzeba łączyć ze wzrastanymi elementami przyrządów przy pomocy drogich technik tzw. „bondingu”. W pracy zbadano alternatywny układ materiałowy InP/InGaAs, który jest atrakcyjny ze względu na kompatybilność z emiterami półprzewodnikowymi bazującymi na podłożach z InP. Do takich emiterów należą chociażby kwantowe lasery kaskadowe [123] lub kropki kwantowe [130, 131].

W pierwszej kolejności skupiono się na znalezieniu układów materiałowych i odnalezieniu odpowiednich parametrów struktur DBR zdolnych do wydajnego odbicia światła z zakresu średniej podczerwieni. Na rysunku 4.18 przedstawiono wyniki symulacji numerycznych dla zwierciadeł DBR wykorzystujących wspomniane wcześniej układy materiałowe GaAs/AlAs (panel a) oraz InP/InGaAs (panel b). Obliczenia przeprowadzono w funkcji grubości warstwy, który zmienia się od 200 nm do 400 nm. Jak możemy zaobserwować bardzo racjonalne wartości współczynnika odbicia z charakterystycznym dla DBR kształtem zostały otrzymane dla szerokiego zakresu spektralnego od 2,5 μm do 5,5 μm .



Rys. 6. 18. Wyniki symulacji widma odbicia (dla zakresu średniej podczerwieni) w funkcji grubości warstw DBR w dwóch układach materiałowych: GaAs/AlAs panel a) oraz InP/InGaAs panel b).

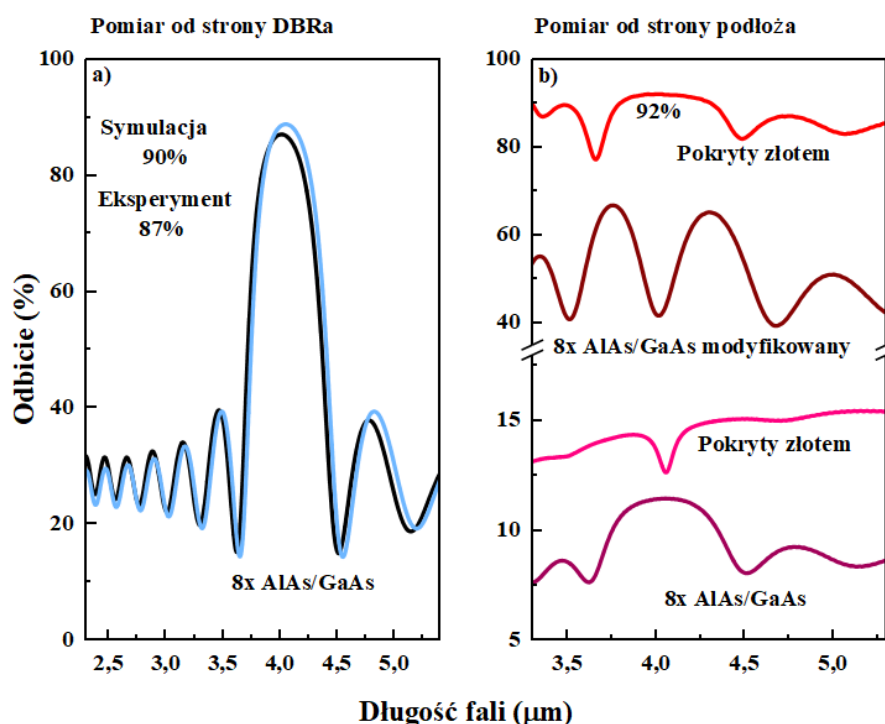
Przedstawione obliczenia pozwoliły wybrać długość fali do dalszych obliczeń i realnych procesów wzrostu (która została ustalona na 4 μm). W drugim kroku przeprowadzono obliczenia w funkcji ilości par w zwierciadle DBR zaprojektowanym dla wybranej długości fali. Wyniki tych obliczeń przedstawiono na rysunku 6.19. dla : GaAs/AlAs (panel a) oraz InP/InGaAs (panel b). Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że zastosowanie 12 par naprzemiennych warstw półprzewodnikowych, (co daje całkowitą grubość wzrastanej struktury na poziomie około 3 800 nm) pozwala na osiągnięcie odbicia dla obu struktur na poziomie 97%. Jest to wynik bardzo obiecujący, niemniej w ramach oszczędności kosztów związanych ze wzrostem zwierciadeł DBR o tak znacznej grubości, postanowiono wzrastać zwierciadła o ośmiokrotnym powtórzeniu warstw. Ośmiokrotne powtórzenie wydało się odpowiednim z punktu widzenia wykorzystania takich zwierciadeł do zbadania alternatywnego podejścia (hybrydowych zwierciadeł DBR). W takim podejściu stosuje się warstwę złota w celu zwiększenia współczynnika odbicia przy jednoczesnym zastosowaniu mniejszej ilości powtórzeń warstw DBRa.



Rys. 6. 19. Wyniki symulacji widma odbicia (dla zakresu średniej podczerwieni) w funkcji liczby powtórzeń par DBR w dwóch układach materiałowych: GaAs/AlAs panel a) oraz InP/InGaAs panel b).

W omawianej w roz. 4.11 konstrukcji lasera kaskadowego z pionową wnęką rezonansową konieczne będzie zastosowanie zwierciadła półprzewodnikowego o wysokim współczynniku odbicia w zakresie średniej podczerwieni. Hybrydowy DBR bazujący na klasycznym półprzewodnikowym zwierciadle Bragga z dodatkową naparowaną warstwą złota może być

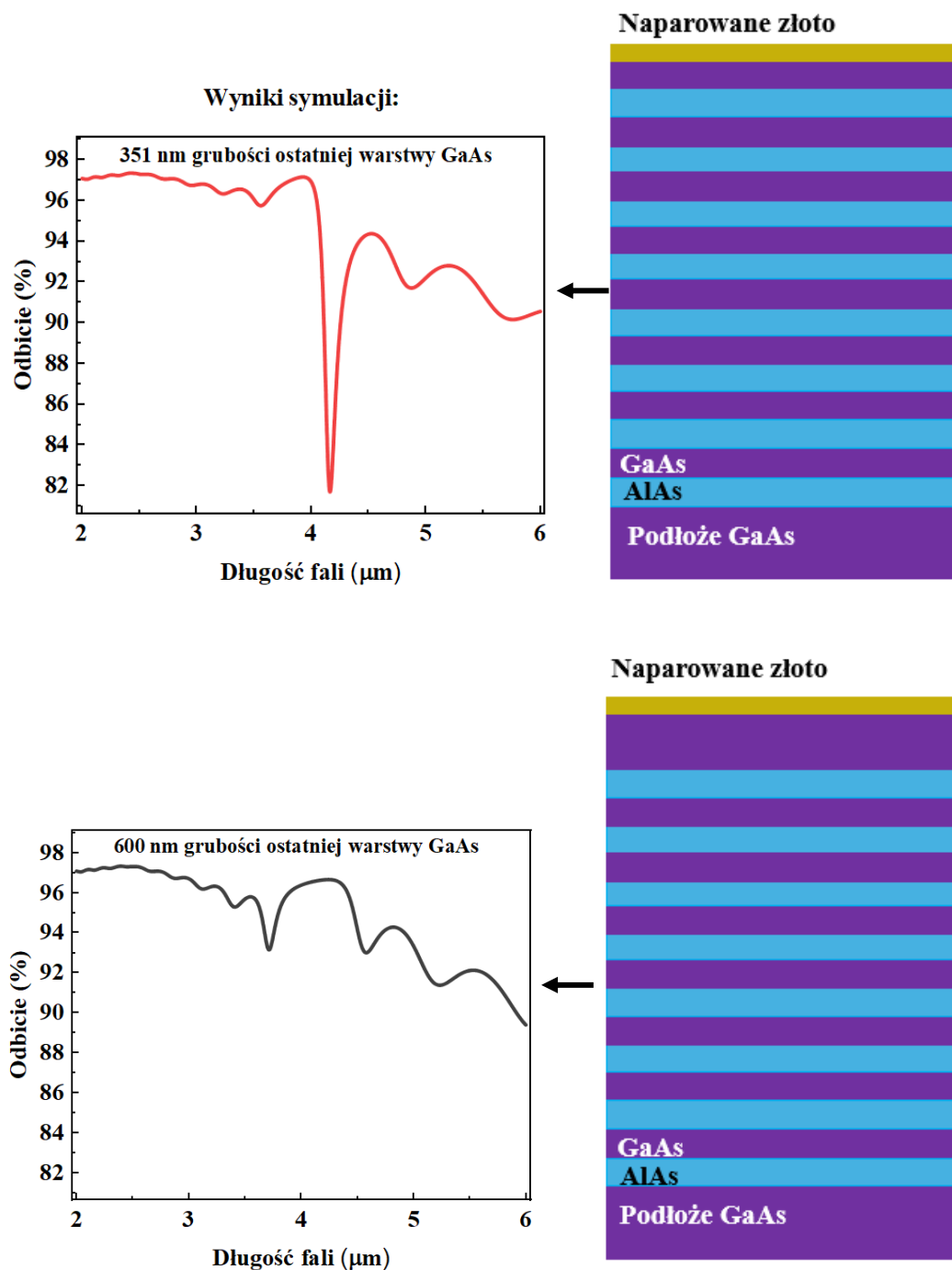
obejującym rozwiązaniem. W celu weryfikacji proponowanego podejścia wzrosnięto konstrukcję opierającą się na ośmiokrotnym powtórzeniu par warstw składającego się z naprzemiennie występujących warstw o grubościach nominalnych równych 303 nm (GaAs) i 351 nm (AlAs). Dla takiej struktury przeprowadzono badania odbicia przy pomocy spektrometru Fourierowskiego, co pozwoliło zaobserwować charakterystyczny kształt widma odbicia od zwierciadła Bragga i uzyskać odbicie na poziomie 87%, co przedstawiono na rysunku 6.20. (lewa strona).



Rys. 6.20. Widma odbicia zmierzone dla DBRów AlAs/GaAs. a) Porównanie wyników eksperymentalnych (87% odbicia) i symulacji (90% odbicia). b) Widmo odbicia dla podstawowego DBR (dolna bordowa krzywa); widmo odbicia dla DBR ze złotem (różowa krzywa); widmo odbicia dla zmodyfikowanego DBR (brązowa górna krzywa); widmo odbicia dla zmodyfikowanego DBR ze złotem (czerwona, górna krzywa).

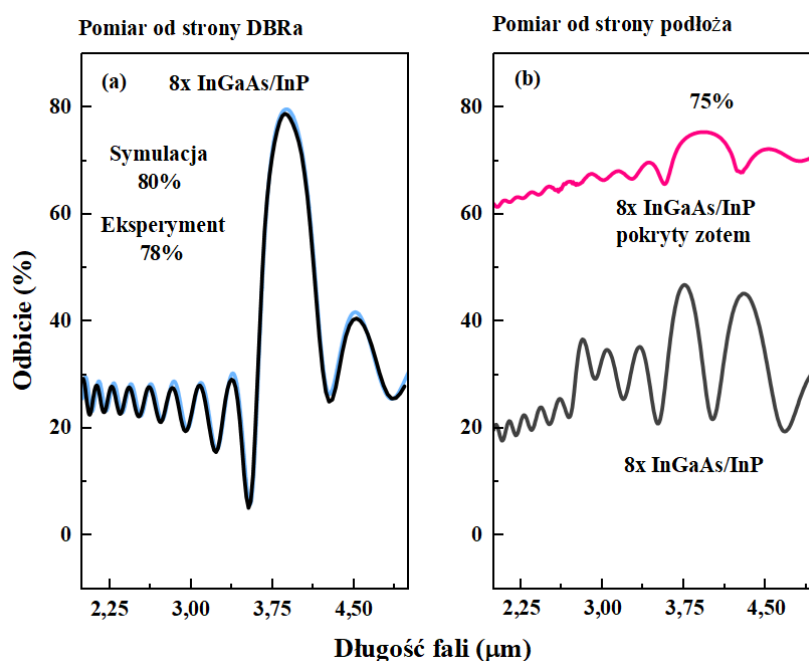
Wyniki pomiaru porównane zostały z symulacjami widm odbicia przeprowadzonymi w programie Lumerical. Oprogramowanie Lumerical które wykorzystuje metodę różnic skończonych w dziedzinie czasu (FDTD) do obliczenia współczynnika odbicia od próbki. Technika FDTD jest podejściem stosowanym do rozwiązywania równań Maxwella w różnych geometriach i układach materiałowych pozwalającym na osiągnięcie wysokiej zgodności z eksperymentem. Jak widać, porównując widma (niebieska i czarna krzywa) uzyskano wysoką zgodność teorii z eksperymentem. Następnie na taką strukturę została naparowana warstwa złota (od strony zwierciadła Bragga) co przedstawiono na rysunku 6.21 (razem z przewidywanym widmem odbicia). W związku z tym konieczne było przeprowadzenie pomiarów odbicia w konfiguracji, w

której wiązka światła odbijana jest od strony podłoża. W związku z rozpraszaniem światła na niepolerowanym podłożu, wartość odbicia światła obserwowana w tej konfiguracji jest znacznie mniejsza (dolna bordowa krzywa na rysunku 6.20).



Rys.6.21. Wyniki symulacji widma odbicia dla zwierciadeł Bragga z osadzoną warstwą złota (górny wykres) oraz dla zmodyfikowanego zwierciadła DBR (z podwojoną grubością ostatniej warstwy GaAs) oraz osadzoną warstwą złota.

Dodatkowo naparowanie złota na strukturę (zaprojektowaną do odbicia światła bez warstwy metalicznej) spowodowało powstanie wyraźnego minimum w widmie odbicia światła dokładnie dla długości fali, na którą była zaprojektowana (różowa krzywa na rysunku 6.20). Efekt ten był niejako spodziewany dzięki symulacji widma przedstawionego na rysunku 6.21 (czerwona krzywa). Spowodowane jest to związaniem światła między warstwą złota a zwierciadłem Bragga i generacją tzw. plazmonu Tamma [132]. W celu poprawy charakterystyki widma odbicia od zwierciadła Bragga z warstwą złota zastosowano podwojenie grubości ostatniej warstwy zwierciadła (rysunek 6.21 dolna część) co pozwoliło zmienić kształt widma (brązowa górna krzywa na rysunku 6.20) i uzyskać wysoką, finalną wartość współczynnika odbicia równą około 92% dla zmodyfikowanego DBR z warstwą złota (czerwona górna krzywa na rysunku 6.20).

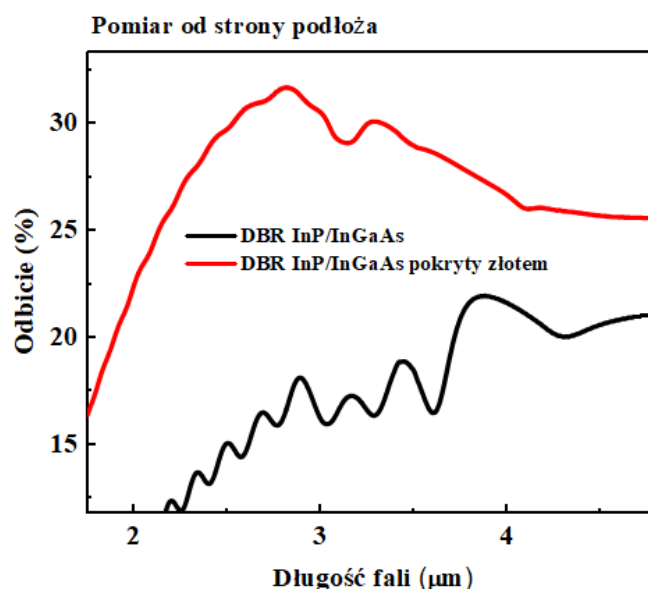


Rys. 6.22. Widma odbicia dla zwierciadeł DBR InP/InGaAs. (Po lewej stronie) porównanie wyników eksperymentalnych (78% odbicia) i symulacji (80% odbicia). (Po prawej stronie) widmo odbicia dla zmodyfikowanego zwierciadła (czarna krzywa) oraz zmodyfikowanego zwierciadła pokrytego warstwą złota (różowa krzywa).

Analogiczną procedurę przeprowadzono w przypadku zwierciadeł Bragga bazujących na InP, dla których schemat warstw wynosił $8 \times (286 \text{ nm InGaAs i } 328 \text{ nm InP})$. Na rysunku 6.22 przedstawiono otrzymane wyniki pomiarów odbiciowych w porównaniu z widmem zamodelowanym (czarna i niebieska krzywa). Dla wytworzonego zwierciadła otrzymano 78% odbicia (pomiar od strony DBRa) a następnie wykonano zmodyfikowaną strukturę, z pogrubioną

ostatnią warstwą DBRa (czarna krzywa panel b) i naniesioną warstwą złota (różowa krzywa panel b), która pozwoliła zaobserwować wysoki procent odbicia od zwierciadła z naniesionym złotem, około 75% wykonując pomiar od strony podłoża próbki. Trzeba podkreślić, iż przedstawione wyniki są rezultatem kilku iteracji między wzrostem próbek i ich optyczną charakteryzacją. Tak jak to było wspomniane w rozdziale 6.1, gdzie omówiono problematykę doboru odpowiednich podłoży do wytworzenia siatek HCG, problematyka doboru odpowiednich podłoży była również częścią prowadzonych badań nad hybrydowymi zwierciadłami DBR.

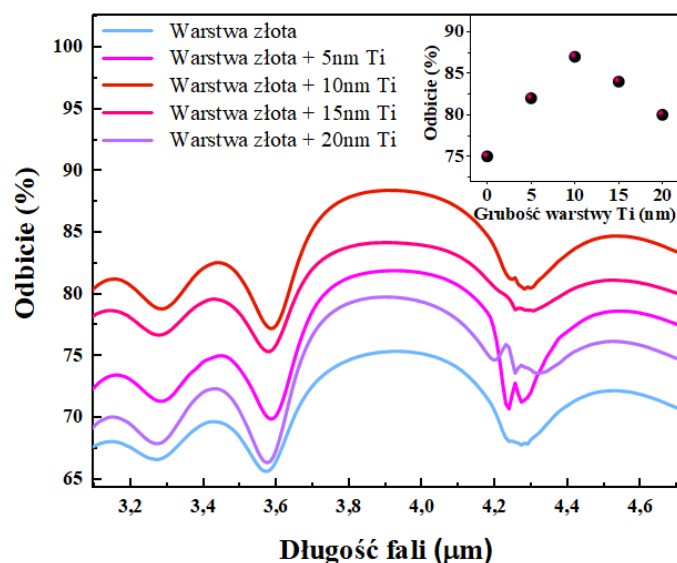
Na rysunku 6.23. przedstawiono jeden z przykładów eksperymentów zrealizowanych wcześniej dla zwierciadeł wzrastanych na nieoptymalnym, jednostronnie polerowanym i domieszkowanym podłożu. Widmo odbicia zmierzone dla DBRa InP/InGaAs wzrosniętego na domieszkowanym, jednostronnie polerowanym podłożu, zmierzone od strony podłoża przedstawia czarna krzywa a czerwoną przedstawiono widmo odbicia po naniesieniu warstwy złota. Jak widzimy widma te nie przypominają typowego kształtu widma odbicia dla zwierciadeł DBR. Spowodowane jest to rozpraszaniem światła na swobodnych nośnikach i niepolerowanej powierzchni podłoża. Niemniej trzeba zauważyć, iż wartość współczynnika odbicia wzrosła po naniesieniu warstwy złota, co było pierwszym rezultatem potwierdzającym możliwość wytwarzania zwierciadeł hybrydowych.



Rys 6.23. Widma odbicia zmierzone dla DBRa InP/InGaAs (czarna krzywa) i DBR z warstwą złota (czerwona krzywa) wzrosniętego na domieszkowanym, jednostronnie polerowanym podłożu, zmierzone od strony podłoża.

Wynik ten, był przyczynkiem do powtórzenia wzrostów na niedomieszkowanych i podwójnie polerowanych podłożach InP, których skuteczność działania została przedstawiona na wcześniej omawianych wykresach. Podsumowując, trzeba powiedzieć, iż w przypadku badań zrealizowanych w tej pracy nad hybrydowymi zwierciadłami z warstwą złota nie jest istotna sama wartość otrzymanego współczynnika odbicia (która nie osiąga docelowych 99 %) a raczej fakt, iż wartość ta rośnie (wciąż zachowując typowy kształt widma) w porównaniu do DBR bez złota. Oczywistym jest fakt, że otrzymane wartości współczynnika odbicia będą większe, gdy wyeliminowane zostanie podłoże, oraz zostanie odpowiednio zwiększona ilość powtórzeń warstw, która w obecnej sytuacji wynosi zaledwie osiem.

W ostatniej części badań nad hybrydowymi zwierciadłami skupiono się na problematyce optymalizacji grubości stosowanej warstwy złota. W celu poprawy poziomu odbicia od hybrydowego DBR z naniesionym złotem zastosowano pośrednią warstwę tytanu pomiędzy warstwą półprzewodnikową a osadzoną warstwą złota. Głównym celem tego kroku było polepszenie interfejsu między wyżej wymienionymi warstwami struktury. Przeprowadzono badania odbicia dla serii struktur z zastosowaną zmienną grubością warstwy tytanu w celu znalezienia grubości optymalnej dla otrzymania wysokiego współczynnika odbicia. Na rysunku 6.24. przedstawiono widma odbicia które ilustrują, jak zmienia się efektywność odbicia w zależności od grubości zastosowanej warstwy tytanu pod warstwą złota. Na rysunku otrzymane widma są powiązane z konkretnymi grubościami warstwy tytanu zmieniającej się od 5 nm do 20 nm. Wykres wstawiony w górnym prawym rogu pokazuje zależność wartości maksymalnego odbicia w funkcji grubości warstwy tytanu. Przeprowadzona analiza intensywności widm odbicia w funkcji grubości dodatkowej warstwy tytanu wykazała, że zastosowanie około 10 nm tytanu pozwala na osiągnięcie optymalnego wzmocnienia. Uzyskano odbicie na poziomie około 90% przy pomiarze od strony podłoża próbki. Z punktu widzenia współczynnika odbicia osadzonej dodatkowej warstwy tytanu otrzymany wynik wzmocnienia nie jest oczywisty i spodziewany ze względu na fakt, iż złoto cechuje się większym współczynnikiem odbicia niż tytan. W celu wyjaśnienia zjawiska należy wziąć pod uwagę interfejsy tworzące się między użytymi do wytworzenia docelowej struktury materiałami. Tytan jest znanym materiałem zwiększającym adhezję metalu do warstwy półprzewodnika, co sprowadza się do otrzymania gładziej powierzchni interfejsu, ograniczającego rozpraszanie światła i zwiększającego odbicie od docelowej struktury.



Rys. 6.24. Widma odbicia dla zwierciadła Bragga InP/InGaAs pokrytego warstwą tytanu i złota o różnej grubości zastosowanej warstwy tytanu zmieniającej się od 5 nm do 20 nm. (Wstawka)
Zależność zmierzonej wartości maksimum odbicia w funkcji grubości warstwy tytanu.

Dodatkową różnicą między złotem a tytanem jest ich różna reaktywność i charakter wiązań chemicznych jakie tworzą, co również przekłada się na właściwości wytworzonych interfejsów. W reszcie, zastosowanie tytanu zapobiega dyfundowaniu cząsteczek złota w głąb materiału, co jest efektem niekorzystnym z punktu widzenia właściwości precyzyjnie zaprojektowanych struktur półprzewodnikowych i może wręcz obniżać efektywny współczynnik odbicia poprzez niezamierzoną modyfikację warstw zwierciadła. Z punktu widzenia powyższych argumentów zastosowanie dodatkowej warstwy tytanu wydaje się kluczowym zabiegiem w realizacji DBR z dodatkową warstwą złota zwiększającą współczynnik odbicia światła.

Podsumowując, w rozdziale przedstawiono dwie kombinacje materiałowe i zaprojektowano odpowiednie zwierciadła Bragga na zakres średniej podczerwieni (maximum odbicia dla ok. 4 μm). Zaprojektowane zwierciadła, po serii prób osadzania na różnych typach podłoża zostały wytworzone i scharakteryzowane. Otrzymane rezultaty pokazały, że zastosowanie jedynie ośmiu powtórzeń pozwoliło osiągnąć już wysoką wartość współczynnika odbicia ok. 80% dla InP/InGaAs oraz ok. 90% dla GaAs/AlAs. Ponadto, wykazano, że zastosowanie warstwy tytanu (o odpowiedniej grubości) w hybrydowych zwierciadłach pokrywanych warstwą złota pozwala poprawić wartość współczynnika odbicia od zwierciadła. Ta procedura może przyczynić się do optymalizacji struktur zaprojektowanych na zakres średniej podczerwieni, w których istnieje potrzeba stosowania lusterek o bardzo wysokim współczynniku odbicia.

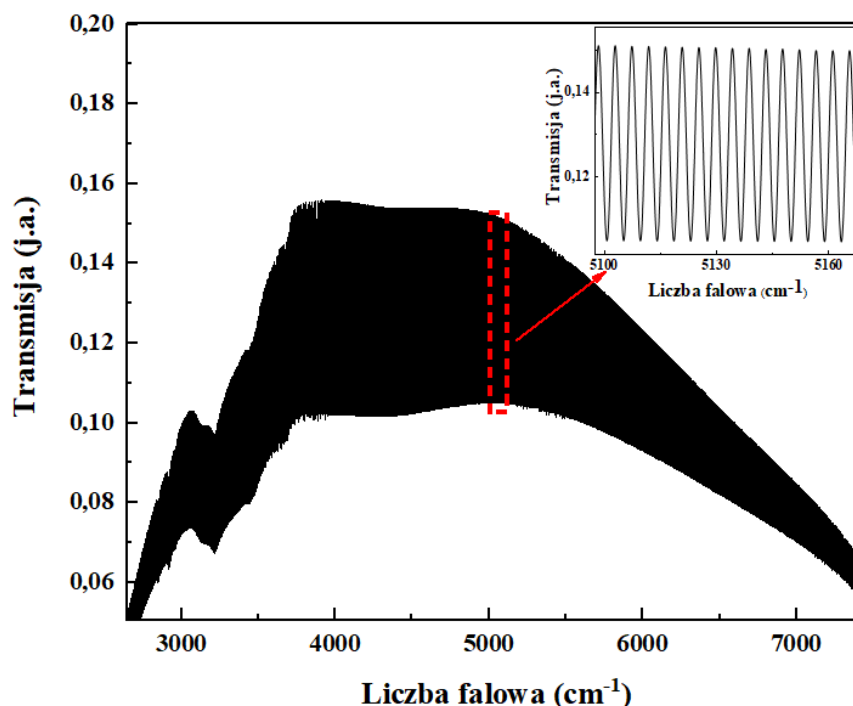
6.4. WSPÓŁCZYNNIKI ZAŁAMANIA ŚWIATŁA DLA INP, INGAAS, ALAS, GAAS W FUNKCJI DŁUGOŚCI FALI I TEMPERATURY

Badania nad zwierciadłami Bragga zaprojektowanymi na zakres średniej podczerwieni, które poskutkowały ich realnym wytworzeniem dodatkowo otworzyły możliwość prowadzenia eksperymentów wyznaczenia współczynników załamania dla materiałów wchodzących w skład tych struktur. W tym rozdziale przeprowadzono nowatorską analizę współczynników załamania z wykorzystaniem spektroskopii Fourierowskiej w zakresie średniej i długofalowej podczerwieni wspomaganej pomiarami elipsometrycznymi (przeprowadzonymi przez dr Wojciecha Kijasza z wydziału Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów). Motywacją do omawianych badań była chęć wyznaczenia współczynników załamania dla półprzewodników wykorzystywanych w średniej i długofalowej podczerwieni a w konsekwencji możliwość precyzyjnego projektowania nanostruktur półprzewodnikowych oddziałujących ze światłem takich jak wnęki rezonansowe, nanostruktury fotoniczne lub falowody. Współczynnik załamania światła jest absolutnie kluczowym parametrem, szczególnie z punktu widzenia projektowania i symulacji wnęk optycznych będących niezbędnym elementem struktur laserowych. Wytwarzanie luster półprzewodnikowych takich jak HCG lub DBR również wymaga precyzyjnej znajomości tego parametru. Współczynnik załamania użytych materiałów jest również istotny dla projektowania obszaru aktywnego laserów kaskadowych lub laserów typu VCSEL omawianych szczegółowo w tej pracy.

W celu wyznaczenia współczynników załamania światła dla półprzewodników InP i GaAs w zakresie długości fal od 1,3 do 11 μm została wykorzystana technika oparta na analizie maksimów interferencyjnych powstających przy pomiarze transmisji fali świetlnej przez dwustronnie polerowane podłoże zaprezentowanych na Rys. 6.25. Badania transmisji zostały przeprowadzone w szerokim zakresie temperatur (10 – 300 K) i długości fali przy pomocy spektrometru Fourierowskiego. W celu wyznaczenia współczynników załamania światła skorzystano ze wzoru:

$$n(v_m) = \frac{m}{2v_md}$$

Wzór ten wiąże położenie maksimów interferencyjnych v_m wyrażonych w centymetrach odwrotnych z numerami kolejnych prążków m i grubości próbki d .

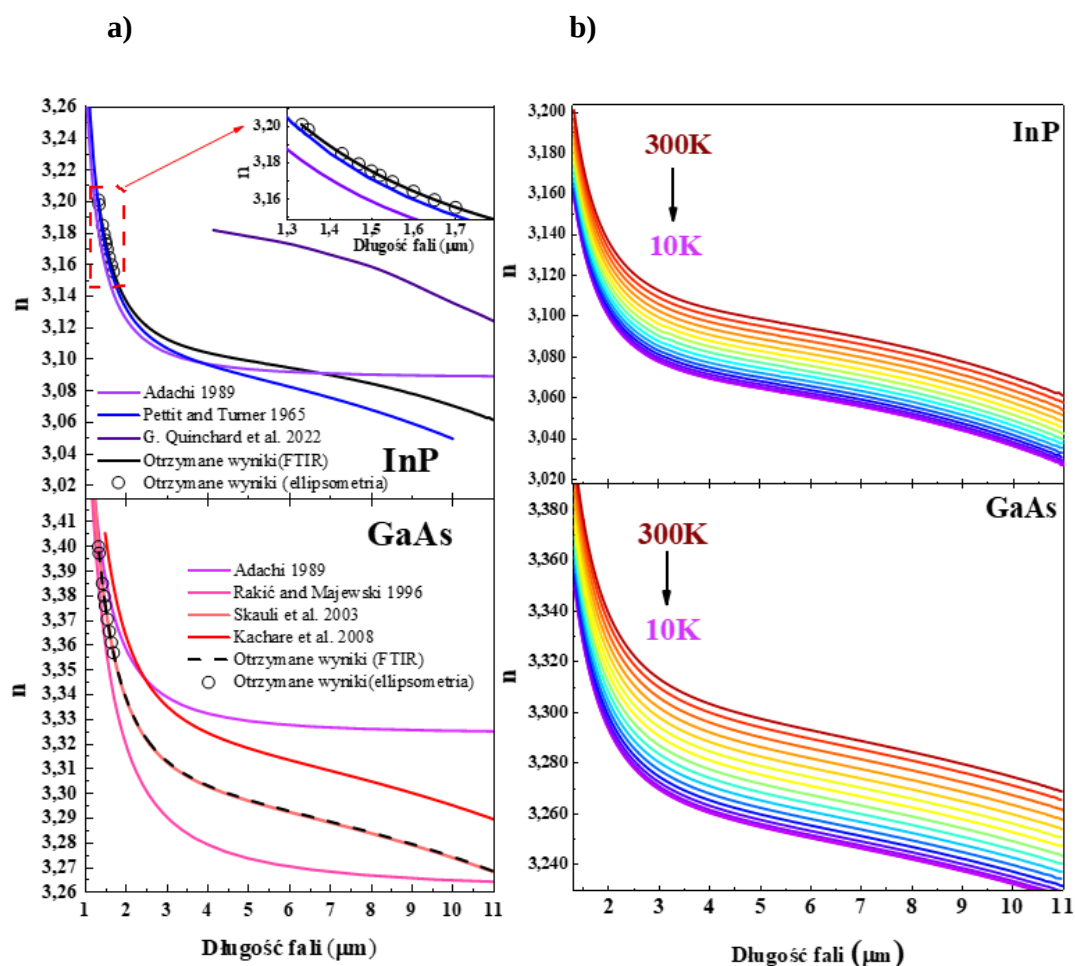


Rys. 6.25. Wyniki pomiaru transmisji przez dwustronnie polerowane podłoże InP. Na wykresie przedstawiono zależność transmisji od liczby falowej w zakresie od 2500 do 7500 cm^{-1} . Na powiększonym fragmencie wykresu (wstawka) można dostrzec charakterystyczne prążki interferencyjne, które powstały w wyniku wielokrotnego odbicia światła wewnątrz cienkiej warstwy próbki.

Wykonany pomiar nie daje bezpośredniego dostępu do wielkości m i d . Istnieje kilka sposobów na wyznaczenie niewiadomych występujących w przytoczonym równaniu prowadzących do wyznaczenia zależności współczynnika załamania światła od długości fali. Jednym z nich (przedstawionym w [133]) jest interpolacja liniowa numeru prążków interferencyjnych i dopasowanie grubości próbki do istniejących danych literaturowych współczynnika załamania. W przypadku prezentowanych badań nie dało to wystarczająco satysfakcjonujących rezultatów. Podejście to jest ponadto obciążone znaczną niedokładnością wynikającą z uproszczenia jakim jest interpolacja zależności numeru prążka od długości fali i uzależnienia od dostępnych danych literaturowych.

W celu uzyskania dokładniejszych wyników przyjęto zatem inne podejście polegające na dopasowaniu krzywej otrzymanej z pomiarów na spektrometrze Fourierowskim (w szerokim zakresie spektralnym) do wyników otrzymanych na elipsometrze (w krótkim zakresie spektralnym). Zakres pomiarów elipsometrycznych i wyników uzyskanych za pomocą

spektroskopii Fourierowskiej pokrywał się w wąskim przedziale długości fal co przedstawiono na rysunku 6.26. Dzięki temu możliwe było dopasowanie parametrów numeracji prążków interferencyjnych (m) oraz grubości próbki (d) tak, aby wyniki eksperymentalne uzyskane przy użyciu elipsometru, przeprowadzone na tych samych podłożach, były zgodne z wynikami spektroskopowymi.



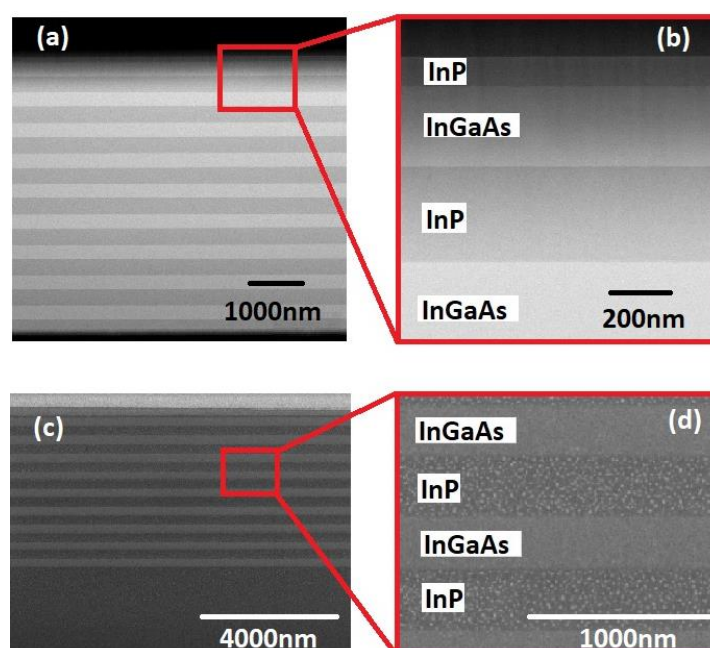
Rys.6.26. Wykresy prezentują zależność współczynnika załamania od długości fali. a) Porównanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi dla InP (na górze) oraz dla GaAs (na dole). [134–139]. Wykres b) przedstawia zależność temperaturową współczynnika załamania dla InP (u góry) i GaAs (u dołu), otrzymaną eksperymentalnie w ramach omawianej pracy doktorskiej, dla temperatur w zakresie od 10 K do 300 K

Umożliwiło to wyznaczenie współczynników załamania światła dla GaAs i InP w szerokim zakresie długości fali (1,3 – 11 μm) i temperatury (10 – 300 K) co przedstawiono na rys 6.26 (prawa strona). Określenie współczynnika załamania światła dla choćby dwóch różnych długości fal umożliwia wyznaczenie grubości próbki oraz ustalenie numeracji prążków interferencyjnych

poprzez dopasowanie do danych eksperymentalnych, niemniej w tej pracy dopasowanie nastąpiło do wielu punktów otrzymanych z pomiarów elipsometrycznych. Przeprowadzono przegląd literatury pozwalający na ocenę zgodności otrzymanych wyników z dostępnymi w literaturze badawczej, który również został zaprezentowany na Rys. 6.26. Szczególną zgodność w przypadku GaAs (czarna krzywa) uzyskano z wynikami zaprezentowanymi w [137] (czerwona krzywa) co potwierdza skuteczność metody i poprawność otrzymanej zależności, w kontekście pozostałych przedstawionych na wykresie krzywych. Jeśli w kwestii GaAs potwierdzono poprawność jednego z dostępnych modeli to w kwestii InP trzeba raczej powiedzieć, iż otrzymane wyniki wprowadzają raczej nową zależność współczynnika załamania dla InP (poprawa modelu Petit (niebieska krzywa) i Adachi (fioletowa krzywa). Niepewność pomiarowa wyznaczenia współczynników metodą pomiaru prążków interferencyjnych oszacowano na $\pm 0,002$. Wpływ na tę niepewność ma niedokładność pomiarów elipsometrycznych, trudności w kontroli kąta padania światła przy pomiarach z użyciem kriostatu oraz rozbieżność wiązki padającej na próbkę. Ponadto, grubość mierzonego materiału, uzyskana tą metodą wynosi $358,5 \mu\text{m}$ dla GaAs i $357,5 \mu\text{m}$ dla InP, co jest niezwykle zbliżone do nominalnej wartości $350 \pm 25 \mu\text{m}$ podanej przez producenta.

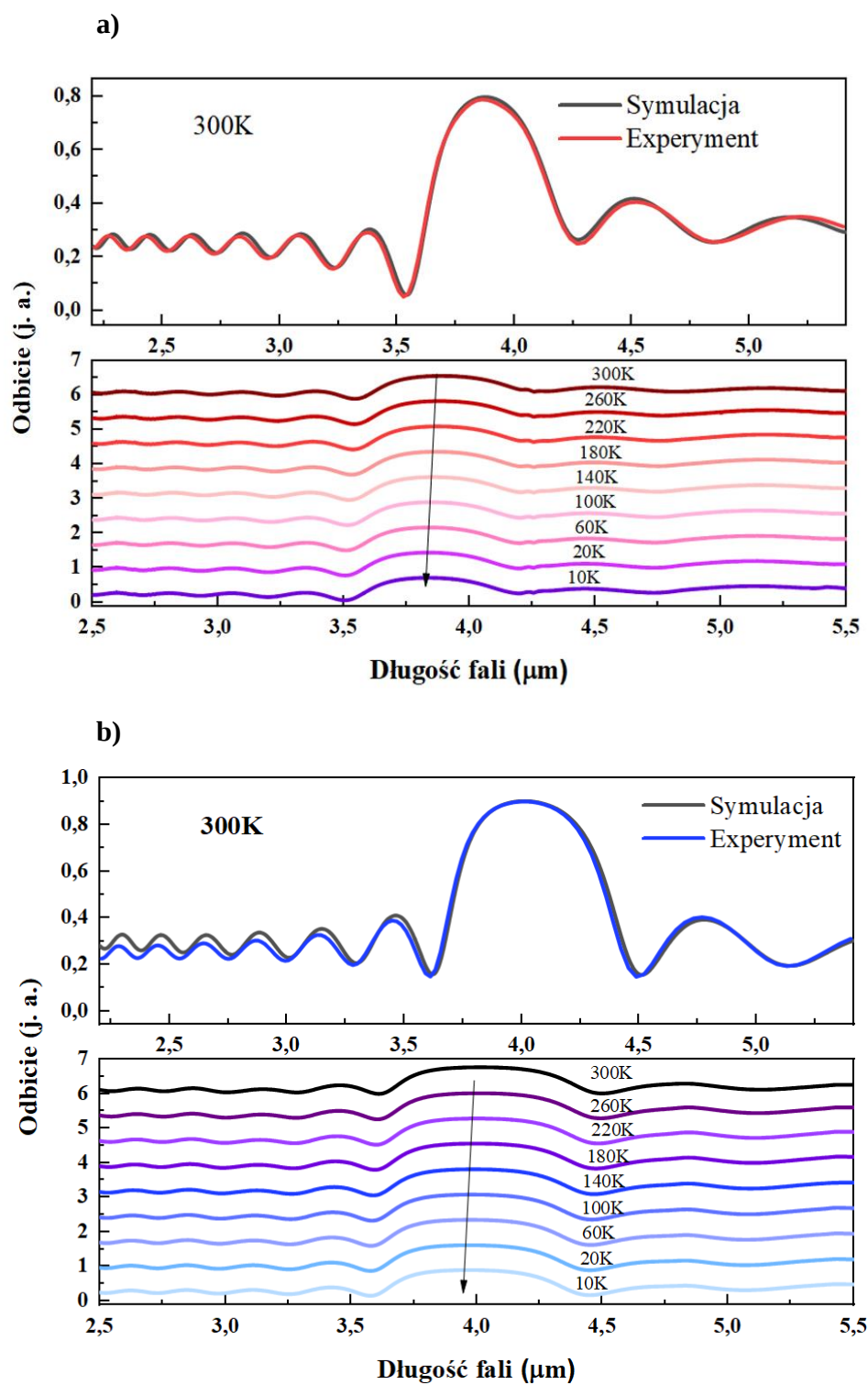
Otrzymane rezultaty zostały następnie wykorzystane w procedurze wyznaczenia współczynników załamania AlAs i InGaAs przy pomocy modelowania widm odbicia od DBRów InP/InGaAs i GaAs/iAlAs omawianych w Roz. 6.3. Do zamodelowania widma odbicia od zwierciadła Bragga konieczne jest określenie grubości warstw tworzących to zwierciadło oraz współczynników załamania światła materiałów wykorzystanych w naprzemiennie występujących warstwach. Oznacza to, że jeśli nie znamy tylko jednej z tych czterech wartości na podstawie zgodności symulacji z eksperymentem możliwe jest wyznaczenie brakującej wielkości fizycznej.

W celu wyznaczenia grubości badanych DBRów przeprowadzone zostały badania przy pomocy elektronowego mikroskopu transmisyjnego TEM oraz SEM, które dały zbliżone wyniki. W przypadku warstw InGaAs - 275 nm w przypadku warstw InP - 320 nm . Co daje zgodność z założonymi w projekcie nominalnymi grubościami na poziomie około 1%. Zdjęcia te zostały wykonane przez prof. Martina Kampa na uniwersytecie w Wurzburgu i są przedstawione na rysunku 6.27. Z wykorzystaniem wyznaczonych grubości warstw badanych zwierciadeł Bragga oraz współczynników załamania światła dla InP i GaAs (wyznaczone w pomiarach transmisji opisanych powyżej), zostały przeprowadzone symulacje widm w programie Lumerical (bazując na podejściu analogicznym do przedstawionego w [140]).

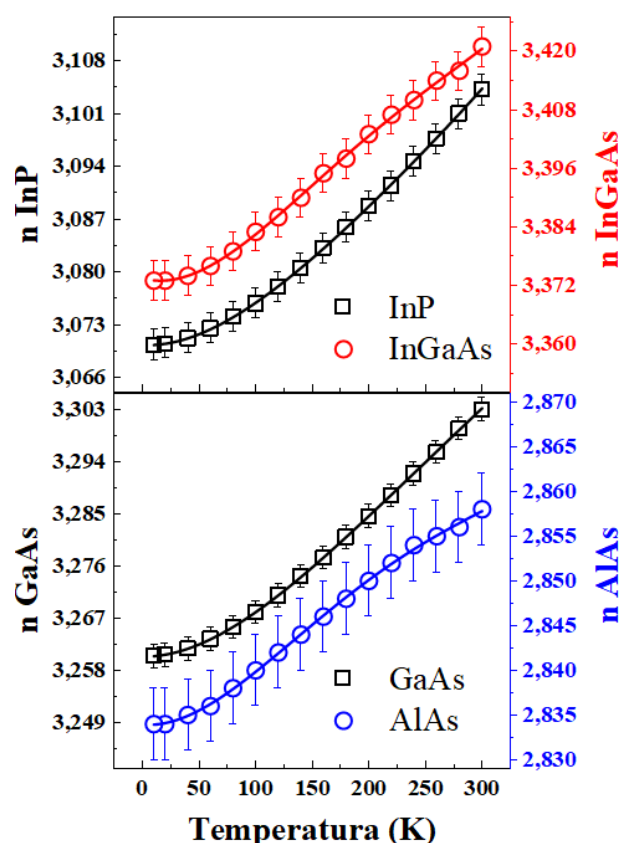


Rys. 6.27. Zdjęcia spod mikroskopu elektronowego TEM omawianych zwierciadeł Bragga InP/InGaAs oraz GaAs/AlAs wykonane na uniwersytecie w Wurzburgu. Na podstawie tych danych zostały zweryfikowane grubości warstw badanych DBRów [141].

Przeprowadzono kilkadziesiąt symulacji widm odbicia od DBRów dla obu badanych próbek w szerokim zakresie temperatur i dla różnych wartości współczynnika załamania światła AlAs i InGaAs. Widma o najlepszym dopasowaniu pomiędzy eksperymentem a zamodelowanym widmem odbicia wykorzystano do określenia wartości współczynnika załamania InGaAs i AlAs i ich zależności temperaturowej co przedstawiono na rysunku 6.28. Na widmach odbicia widoczne jest przesunięcie maksimum widma odbicia (stopband) dla obu DBRów. Przy zmianie temperatury 300 - 10 K maksimum przesuwa się z 3,888 μm do 3,834 μm w przypadku DBR na bazie InP i z 4,011 μm do 3,964 μm w przypadku DBR na bazie GaAs. Zmiany współczynnika załamania światła w przypadku $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ i AlAs zostały oszacowane na 0,048 (z 3,421 w 300 K do 3,373 w 10 K) w przypadku $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ i 0,024 dla AlAs (z 2,858 w 300 K do 2,834 w 10 K). Całość zależności współczynnika załamania dla tych materiałów na długości fali 4 μm przedstawiono na rysunku 6.29. Niepewność pomiarową wyznaczonych współczynników oszacowano na $\pm 0,004$. Na niepewność składają się niepewność pomiarów transmisyjnych oraz trudność w kontroli kąta padania światła przy odbiciu światła od DBR oraz ograniczenia symulacji numerycznych.



Rys. 6.28. Wyniki pomiarów widm odbicia w funkcji temperatury oraz porównanie zgodności symulacji z eksperymentem dla zwierciadeł Bragga a) InP/InGaAs oraz b) GaAs/AlAs.



Rys. 6.29 Zależność współczynnika załamania światła od temperatury (10 – 300 K) dla InP i InGaAs (u góry) oraz dla GaAs i AlAs (u dołu) dla długości fali około 4 μm .

Podsumowując, w tym rozdziale, przedstawiono nowatorskie (choćby ze względu na badania zależności temperaturowych w zakresie średniej podczerwieni) wyniki, które nie zostały jeszcze zaprezentowane w literaturze. Wykorzystując pomiary FTIR, elipsometrię i mikroskopie elektronową, udało się wyznaczyć temperaturową zależność współczynnika załamania światła niedomieszkowanych warstw InP i GaAs w szerokim zakresie spektralnym (1,3 do 11 μm). Dla GaAs potwierdzono poprawność stosowanego modelu Skauli a dla InP wprowadzono modyfikację dla modeli Petit i Adachi. Wyznaczone parametry wykorzystano do zamodelowania widm odbicia DBR $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$ oraz GaAs/AlAs wykorzystujących wspomniane warstwy. Umożliwiło to wyznaczeni współczynników załamania światła (dla około 4 μm) warstw $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ i AlAs w zakresie temperatur od 10 do 300 K. Uzyskano bardzo wysoki poziom zgodności symulacji i eksperymentu co potwierdza efektywność przeprowadzonych badań. Technika zaprezentowana podczas wyznaczania współczynników może zostać w prosty sposób przełożona na charakteryzację innych materiałów w zakresie średniej podczerwieni. Co otwiera pole do dalszych

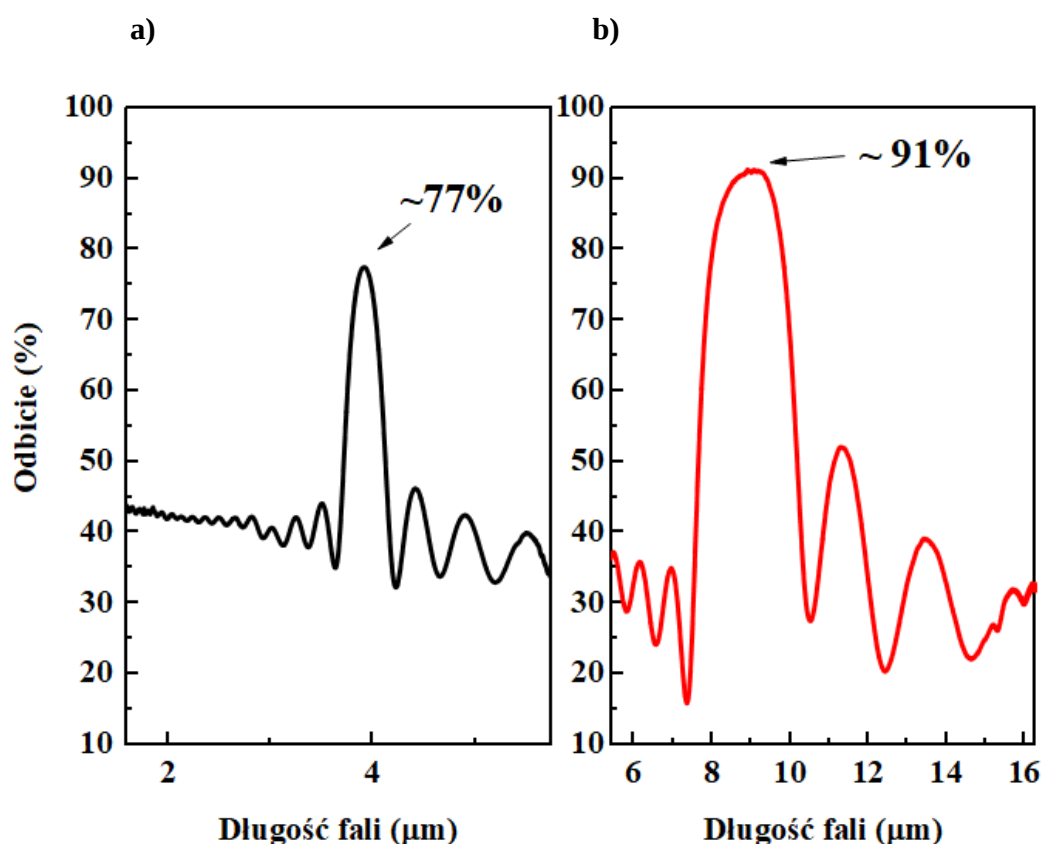
badan i optymalizacji istniejących urządzeń optoelektrycznych opierających się na świetle podczerwonym.

6.5. PLAZMONICZNE ZWIERCIADŁA BRAGGA

Ostatnią grupą materiałów badanych w ramach doktoratu był nowy rodzaj zwierciadeł Bragga tzw. DBRy plazmoniczne. W przypadku takich struktur kontrast współczynników załamania uzyskuje się nie poprzez naprzemiennie zastosowanie innego rodzaju materiału półprzewodnikowego, ale poprzez modyfikowanie poziomu domieszkowania w naprzemiennie występujących warstwach w obrębie tego samego materiału. Generuje to szereg zalet takich jak, znaczne ułatwienie kontroli procesu wzrostu oraz zlikwidowanie interfejsów pomiędzy materiałami. Interfejsy i różnica w przerwie energetycznej użytych materiałów utrudnia przepływ nośników i transport ciepła w obrębie struktury półprzewodnikowej. Zastosowanie nowatorskich DBRów plazmonicznych umożliwiłoby przykładowo optymalizację istniejących diod półprzewodnikowych oraz detektorów opartych na nich. W przypadku zbadanych w trakcie doktoratu plazmonicznych zwierciadeł Bragga kontrast współczynników załamania został uzyskany dzięki zastosowaniu warstw InP niedomieszkowanego oraz InP domieszkowanego krzemem na typ n. W pracy wykonano liczne badania spektroskopowe na zaprojektowanych na Politechnice Łódzkiej i wzrośniętych na Politechnice Wrocławskiej na wydziale Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej kilku serii struktur o różnej grubości, różnym stopniu domieszki i krotności powtórzeń warstw zwierciadeł Bragga. Pozwoliło to na przeprowadzanie w ramach doktoratu eksperymentów weryfikacyjnych umożliwiających przekazanie informacji zwrotnych w celu optymalizacji projektu i wzrostu struktur.

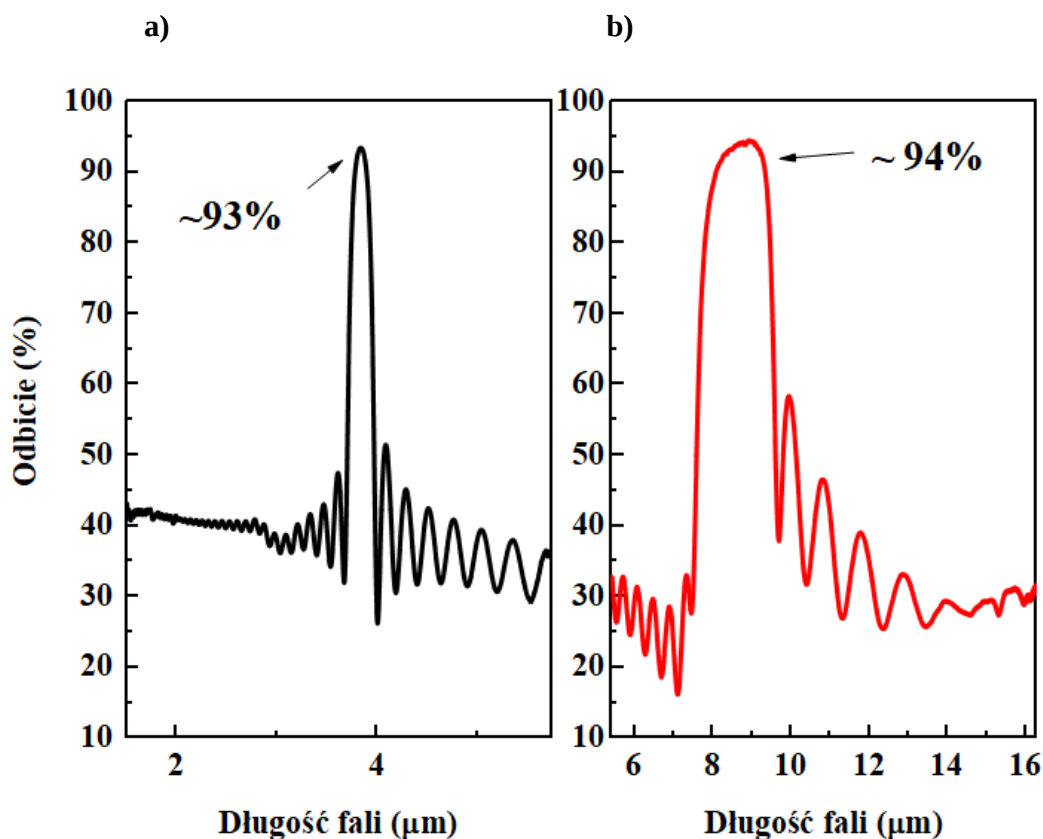
Pierwszymi przeanalizowanymi strukturami były dwa testowe zwierciadła zaprojektowane na 4 μm i 9 μm z wykorzystaniem naprzemiennie warstw niedomieszkowanego InP i warstw InP domieszkowanych na poziomie $n^{++} 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ o odpowiednio dziesięciu powtórzeniach (o grubości 331,7 nm warstw nie domieszkowanych i 344 nm domieszkowanych) i czterech powtórzeniach (o grubości 924,7 nm warstw nie domieszkowanych i 799 nm domieszkowanych). Na Rys 6.30 widoczne są charakterystyczne widma odbicia od zwierciadła Bragga z pojedynczym intensywnym maksimum widocznym dla długości fali zakładanej w obliczeniach (77% dla długości fali 4 μm). Odbicie dla DBRa zaprojektowanego na 9 μm jest wyraźnie intensywniejsze (91%) mimo zastosowań mniejszej ilości powtórzeń zwierciadła, co wynika z faktu większego wpływu stopnia domieszki na kontrast współczynników załamania światła dla większych długości fali. Wynika to głównie z założeń modelu Drude'a. W tym modelu absorpcja wewnątrzpasmowa na swobodnych

nośnikach, wpływająca na wartość współczynnika odbicia zależy wprost proporcjonalnie od kwadratu długości fali. W związku z tym zakres średniej podczerwieni jest więc idealnym potencjalnym obszarem zastosowań dla rozwijanych DBRów plazmonicznych.



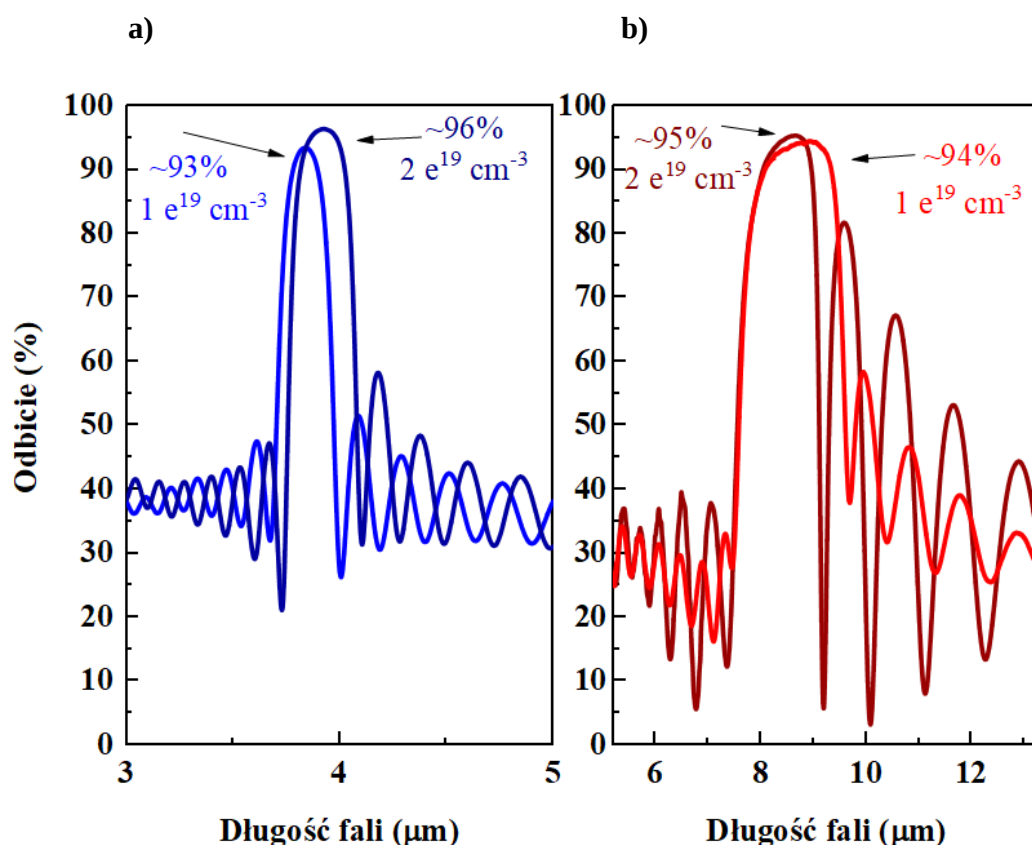
Rys. 6.30. Widma odbicia otrzymane dla nowatorskich DBRów plazmonicznych, składających się z naprzemiennie występujących warstw niedomieszkowanego i domieszkowanego InP, a) zwierciadło projektowane na 4 μm (10 par warstw), oraz b) projektowane na 9 μm (4 pary warstw).

W związku z otrzymanymi obiecującymi wynikami postanowiono, że zostanie podjęta próba wytworzenia plazmonicznych zwierciadeł Bragga o zwiększonej ilości powtórzeń w celu podniesienia współczynnika odbicia. W kolejnym kroku zbadane zostały lustra o nie zmienionym stopniu domieszki, ale zmodyfikowanej ilości warstw: odpowiednio 20 i 8 powtórzeń dla DBRów zaprojektowanych na 4 i 9 μm. Kolejna iteracja struktur pozwoliła na wyraźną poprawę współczynnika odbicia światła, szczególnie w przypadku DBRa zaprojektowanego na 4 μm. Otrzymane rezultaty przedstawiono na rysunku 6.31, gdzie widzimy maksimum widma odbicia, odpowiednio 93% (czarna krzywa) i 94% (czerwona krzywa) dla odpowiednio 4 i 9 μm.



Rys. 6.31. Widma odbicia otrzymane poprzez pomiar DBRów plazmonicznych a) widmo dla zwierciadła projektowanego na 4 μm (wzrosnięto 20 par warstw), b) widmo dla zwierciadła projektowanego na 9 μm (8 par warstw).

W następnym kroku skupiono się na wpływie poziomu domieszkowania. Poziom domieszkowania jednej z naprzemiennie występujących warstw zwiększono do $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ponieważ cały efekt uzyskania kontrastu współczynników załamania światła opiera się na kontraście domieszkowania, powinno się to przełożyć na zwiększenie współczynnika odbicia od badanych zwierciadeł. Na rysunku 6.32 zostały przedstawione widma odbicia światła dla próbek o koncentracji $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (niebieska i czerwona krzywa) oraz $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (granatowa i bordowa krzywa) dla odpowiednio 4 μm i 9 μm. Mimo, iż wartości dla większej koncentracji są nieco wyższe to jednak są mniejsze niż wynikające z przewidywań teoretycznych. Dodatkowo w kwestii omawianych próbek wykonano pomiary SEM ich powierzchni. Pomiary te wykazały obecność znacznie większej ilości wtrąceń (inkluzji) dla próbek o zastosowanej większej koncentracji domieszki.

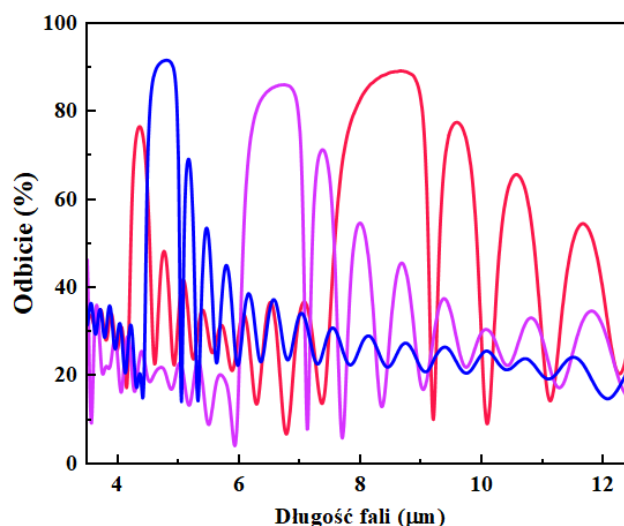


Rys. 6.32 Porównanie widm odbicia od DBRów plazmonicznych o różnym poziomie domieszkowania, a) DBRy zaprojektowane na 4 μm , domieszkowane $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ oraz $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, b) DBRy zaprojektowane na 9 μm o analogicznym poziomie domieszkowania.

Zatem, brak spodziewanego dużego wzrostu współczynnika odbicia dla próbek z o rząd większą koncentracją można wytłumaczyć faktem rozpraszania światła na inkluzjach. Jak pokazują wykresy wciąż koncentracja $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ma sens, niemniej wydaje się że wykorzystanie większego stopnia domieszki może już nie dawać zadowalających rezultatów. W takiej sytuacji straty wynikające z rozproszenia mogą przewyższyć zysk związany z powiększeniem różnicy współczynników załamania między warstwami.

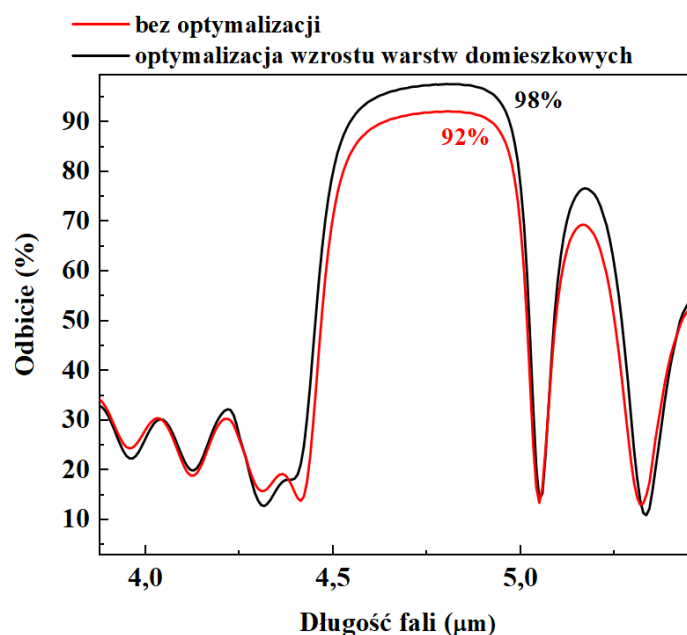
Kolejną próbą optymalizacji odbicia od zwierciadeł była modyfikacja grubości warstw DBRa. Aby zmniejszyć absorpcję skonstruowano DBRy, gdzie niezależnie optymalizujemy grubość warstw domieszkowanych w każdym segmencie. W próbkach tych zaczęto od liniowej zmiany grubości warstwy w kolejnych warstwach, zachowując wciąż grubość każdego segmentu DBR odpowiadającą połowie długości fali. Grubość poszczególnych warstw DBRów została zoptymalizowana tak by uzyskać maksimum odbicia światła dzięki zminimalizowaniu zjawiska

absorpcji. Tym sposobem wzrosła została seria zwierciadeł zaprojektowanych na 5, 7 i 9 μm (o odpowiednio 16, 11 i 8 powtórzeniach układu warstw o domieszkowaniu na poziomie $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Wyniki zostały zaprezentowane na Rys 6.33. Osiągnięto zadowalający poziom współczynnika odbicia ($\sim 90\%$) i selektywność spektralną charakterystyczną dla zwierciadeł Bragga.



Rys. 6.33. Widma odbicia dla DBR-ów plazmonicznych zaprojektowanych odpowiednio dla długości fali 5 μm (niebieska krzywa), 7 μm (różowa krzywa) i 9 μm (czerwona krzywa).

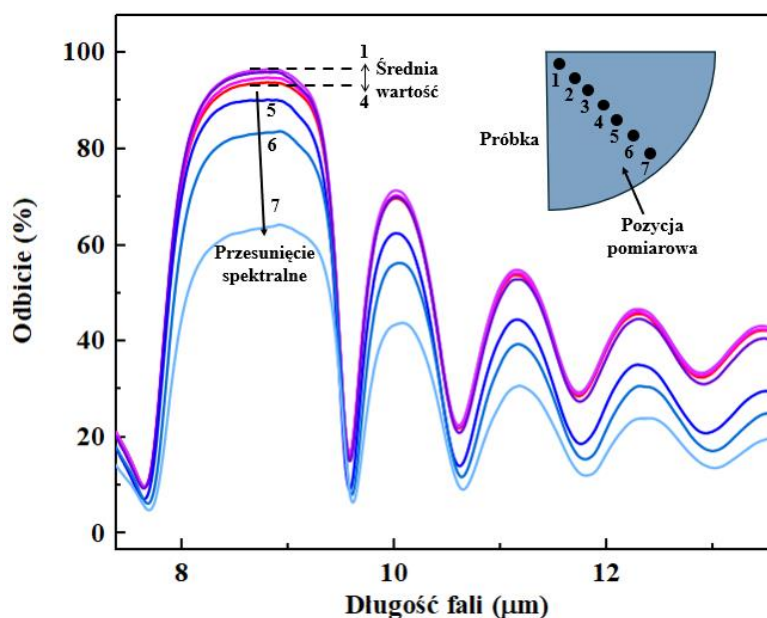
Ostatnią problematyką w zagadnieniu była kwestia międzypowierzchni między warstwami z i bez domieszki. Przeprowadzone przez doktora Pawła Michałowskiego (Sieć badawcza Łukasiewicz w Warszawie) badania SIMS wykazały, iż warstwy domieszkowane posiadają nieznaczny gradient koncentracji na początku i końcu wzrastanych warstw. Na rysunku 6.34 przedstawiono wyniki badań odbicia dla dwóch próbek: referencyjnej, czyli bez optymalizacji interfejsów (czerwona krzywa) oraz próbki z optymalizowanym wzrostem warstw z domieszką (czarna krzywa). Proces optymalizacji obejmował modyfikację profili domieszkowania poprzez wprowadzenie krótkiej przerwy we wzroście po osadzeniu każdej warstwy domieszkowanej. Przerwa ta umożliwiała efektywną wymianę gazów, eliminując pozostałości źródła krzemu z reaktora. Jak widać na wykresie, dzięki zastosowanym zmianom otrzymano wzrost wartości współczynnika odbicia do 98% w porównaniu do wartości 92%.



Rys. 6.34. Widma odbicia dla DBR-ów plazmonicznych zaprojektowanych dla długości fali 5 μm bez optymalizacji wzrostu warstw domieszkowych (czerwona krzywa) i z optymalizacją (czarna krzywa).

Na koniec trzeba powiedzieć, iż w przypadku badań realizowanych w tym rozdziale wykonano bardzo wiele pomiarów odbiciowych. Istotą ich było otrzymanie informacji czy wprowadzane kolejne ulepszenia zarówno wynikających z optymalizacji schematu próbek jak i optymalizacji procesu wzrostu są pozytywne czy negatywne. W takiej sytuacji bardzo ważna jest kwestia dokładności pomiaru. Na rysunku 6.35 przedstawiona została „mapa” odbicia zrealizowana dla $\frac{1}{4}$ powierzchni wytworzonej płytki „ang. wafer”. Punkty, dla których wykonano pomiar zostały zilustrowane schematycznie i ponumerowane od 1 do 7 (wstawka na wykresie). Analizując rysunek zaobserwowano spadek wartości sygnałów dla pozycji bliskich krawędzi próbki, co jest typowe dla procesów epitaksjalnych takich jak MOCVD, który został wykorzystany do wzrostu badanych DBR-ów. Jakość próbek pobranych z krawędzi płytki może być gorsza z kilku powodów związanych ze specyfiką samego procesu. Jednym z głównych czynników wpływających na niższą jakość przy krawędziach płytki jest niejednorodność przepływu gazu w reaktorze. W procesach MOCVD istotne jest, aby przepływ gazu był jak najbardziej jednolity, co pozwala na równomierną dystrybucję używanych prekursorów i eliminuje lokalne nadmiary lub niedobory składników chemicznych. Blisko krawędzi płytki przepływ gazu może być mniej kontrolowany i mniej jednorodny, co prowadzi do niejednorodności w osadzanej warstwie, w postaci zróżnicowanej grubości lub kompozycji. Ponadto, wpływ mogą mieć lokalne zmiany temperatury i zjawiska turbulencji, które wpływają na kinetykę wzrostu warstwy epitaksjalnej.

Temperatura ma kluczowe znaczenie w procesie MOCVD, ponieważ wpływa na szybkość reakcji chemicznych i rozkład prekursorów. Podsumowując, aby móc wyciągać wiarygodne informacje z realizowanych pomiarów z wszystkich próbek musiały one pochodzić z centrum płytki. Realizowana była seria eksperymentów, dla których wartość maksimum odbicia nieznacznie oscylowała i ostateczne widmo do analizy było wynikiem ich uśrednienia.



Rys. 6.35. Zależność widma odbicia dla przykładowego plazmonicznego zwierciadła Bragga w funkcji pozycji na próbce. Pozycje pomiarowe na powierzchni próbki ilustruje schemat u góry wykresu (1-7).

Zaprezentowane wyniki badań nowatorskich plazmonicznych zwierciadeł Bragga pokazały, iż nowa idea wytworzenia zwierciadeł Bragga z wykorzystaniem kontrastu współczynnika załamania z pomocą różnicy koncentracji nośników w warstwach, jest możliwa. Realizacja konkretnych modyfikacji w zakresie koncentracji nośników, grubości warstw oraz „profilu domieszki” pozwoliła otrzymać wydajne zwierciadła półprzewodnikowe na zakres średniej i długofalowej podczerwieni. Ten wynik daje nadzieję na rozszerzenie zastosowań DBRów poza zakres spektralny bliskiej podczerwieni. Jest to ważny rezultat w kontekście niekonwencjonalnych struktur, których możliwość wytwarzania jest ograniczona chociażby ze względu na naprężenia indukowane niedopasowaniem sieciowym użytych materiałów. Zbadane struktury otwierają więc nowe możliwości dla projektowania i wytwarzania urządzeń optoelektrycznych (wykorzystujących zwierciadła półprzewodnikowe) przeznaczonych do różnorodnych zastosowań i przeznaczonych do pracy w średniej i długofalowej podczerwieni, takich jak chociażby lasery typu VCSEL.

7. PODSUMOWANIE

W ramach doktoratu zostały zbadane struktury optyczne zaprojektowane na zakres średniej i dalekiej podczerwieni. W szczególności podfalone siatki dyfrakcyjne (wytrawione zarówno w podłożu InP jak i rdzeniu lasera kaskadowego), zwierciadła Bragga (hybrydowe z dodatkową warstwą metaliczną oraz wzmocnione plazmonicznie) i rdzeń lasera kaskadowego. Przeprowadzane badania spektroskopowe przy pomocy spektrometru Fourierowskiego, symulacje numeryczne (przy pomocy programów: Nextnano, Filmetrics, Lumerical) i przegląd literatury doprowadziły do lepszego zrozumienia fizyki nowatorskich struktur i optymalizacji ich konstrukcji, składu i geometrii w celu potencjalnego wykorzystania jako elementy składowe laserów projektowanych na średnią i długofalową podczerwień.

W rozdziale 6.1 badania realizowane nad siatkami HCG trawionymi w InP, są dowodem eksperymentalnym wykazującym możliwość szerokiego przestrajania spektrum odbicia siatki bez zmiany jej periodu i grubości a jedynie za pomocą głębokości trawienia. Zmierzone przesunięcie spektralne maksimum widma odbicia w funkcji głębokości trawienia siatki było zgodne z obliczeniami a otrzymane widma zmierzone w funkcji polaryzacji światła, wykazały również możliwość modelowania siatek z uwzględnieniem właściwości polaryzacyjnych. Oczywiście, celem otrzymania znacznie większych współczynników odbicia potrzebna będzie dalsza optymalizacja procesu wzrostu, niemniej otrzymany wynik jest istotny z punktu widzenia przyszłych zastosowań tego typu siatek w urządzeniach wymagających wydajnych wnęk optycznych w zakresie średniej i długofalowej podczerwieni.

W przypadku badań nad strukturami z rdzeniem lasera kaskadowego oraz wytrawionych w nim siatek podfalowych, (opisanych w rozdziale 6.2) dokonano identyfikacji przejść optycznych w spektrach fotoluminescencji dla struktury laserowej. Dokonano tego przy pomocy eksperymentu pompa sonda (i detekcji charakterystycznych czasów zaniku) oraz przeprowadzonym obliczeniom struktury poziomów elektronowych. Najważniejszym rezultatem było wykazanie, iż odpowiednio zaprojektowane i wytrawione siatki HCG w rdzeniu mogą posłużyć do wzmacniania (przy pomocy efektu rezonansu Fano) słabych sygnałów fotoluminescencyjnych mierzonych z powierzchni. W konkretnym przypadku dla jednej z siatek otrzymano wzrost intensywności sygnału fotoluminescencji (związanego z przejściami międzypodpasłowymi) o 1500%. Te wyniki (opublikowane w czasopiśmie Optics Express [119]) otwierają nowe perspektywy dla dalszych badań i potencjalnych aplikacji takich siatek w dziedzinie fotoniki i optoelektroniki.

W kolejnym rozdziale 6.3 zbadane zostały zwierciadła DBR AlAs/GaAs oraz InGaAs/InP, zaprojektowane dla długości fali 4 μm . W badaniach wykazano, że DBRy, składające się z ośmiu par kombinacji wspomnianych warstw, osiągnęły odbicie odpowiednio na poziomie około 90% i 80% zgodnie z przeprowadzonymi obliczeniami. Przebadano także kwestię tzw. hybrydowych zwierciadeł, w których dodatkowe wzmocnienie osiąga się poprzez zastosowanie warstwy metalicznej. Ważne rezultaty w tej części związane są z problematyką adhezji warstwy złota przy pomocy stosowania cienkiej warstwy tytanu. W pracy największy współczynnik odbicia uzyskano dla DBRa z warstwą złota poprzedzoną warstwą tytanu o grubości 10 nm. Rezultaty te opublikowano w czasopiśmie Opto-Electronics Review [142]. Wytworzone struktury pokazały, iż tego typu struktury o zoptymalizowanych (poprawionych) parametrach, mogłyby służyć jako dolne zwierciadło w laserze VCSEL na zakres średniej podczerwieni.

Niektóre z wytworzonych zwierciadeł Bragga posłużyły do realizacji kolejnych badań opisanych w rozdziale 6.4. W rozdziale tym skupiono się na problematyce wyznaczenia temperaturowych zależności współczynnika załamania światła dla kilku półprzewodników. Badania przeprowadzono w szerokim zakresie średniej i długofalowej podczerwieni oraz przedziale temperatur z zakresu (10 – 300 K). Połączenie spektroskopii FTIR oraz pomiarów elipsometrycznych wspartych obrazowaniem przy pomocy mikroskopii elektronowej pozwoliło na; zbadanie zależności temperaturowych współczynników załamania dla niedomieszkowanych warstw InP i GaAs w zakresie długości fal od 1,3 do 11 μm ; skorygowanie bądź potwierdzenie słuszności obecnie używanych zależności od długości fali dla współczynników załamania światła InP i GaAs; zamodelowania widm odbiciowych DBRów wykorzystujących te materiały; wyznaczenie współczynników załamania dla warstw $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ i AlAs w zakresie temperatur od 10 do 300 K (dla 4 μm). Wyniki badań opublikowano w czasopiśmie Physical Review Applied [141].

W ostatnim rozdziale 6.5 przedstawiono rezultaty badań nad nowatorskimi zwierciadłami DBR nazwanymi „plazmonicznymi”. Badania zrealizowane w tym rozdziale wykazały, że nowa koncepcja zwierciadeł Bragga, realizowana przy wykorzystaniu różnicy koncentracji nośników w warstwach, jest wykonalna. Wprowadzenie odpowiednich modyfikacji w zakresie koncentracji nośników, grubości warstw oraz „profilu domieszki” pozwoliło uzyskać efektywne zwierciadła półprzewodnikowe działające w zakresie średniej i długofalowej podczerwieni. W ramach tej pracy otrzymano rekordową wartość 98% dla 16 par warstw. Wynik ten otwiera perspektywy na poszerzenie zastosowań DBR-ów poza obszar spektralny bliskiej podczerwieni. Jest to istotny postęp w porównaniu do tradycyjnych struktur, których produkcja jest ograniczona, między innymi, ze względu na zbyt duże niedopasowanie sieciowe między materiałami o odpowiednio

dużej różnicy współczynnika załamania. Obecnie trwają prace nad manuskrytem publikacji finalizującym zrealizowane badania [143]. Przedstawione w części eksperymentalnej wyniki potwierdzają realizację założonych celów i słuszność postawionych w doktoracie hipotez badawczych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Michalzick, "VCSEL Fundamentals", Springer Ser. Opt. Sci. **166**, 19 (2013).
https://doi.org/10.1007/978-3-642-24986-0_2
- [2] F. Koyama, "Recent advances of VCSEL photonics," *J. Lightwave Technol.* **24**, 12, 4502 (2006).
<https://doi.org/10.1109/JLT.2006.886064>
- [3] G. K. Veerabathran, S. Sprengel, A. Andrejew, and M. C. Amann, "Room-temperature vertical-cavity surface-emitting lasers at 4 μm with GaSb-based type-II quantum wells," *Appl. Phys. Lett.* **110**, 7, 071104 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4975813>
- [4] V. Jayaraman, S. Segal, K. Lascola, C. Burgner, F. Towner, A. Cazabat, G. D. Cole, D. Follman, P. Heu and C. Deutsch, "Room temperature continuous wave mid-infrared VCSEL operating at 3.35 μm ," *Proc. SPIE* **10552**, 105520B (2018). <https://doi.org/10.1117/12.2287913>
- [5] A. B. Ikyo, I. P. Marko, K. Hild, A. R. Adams, S. Arafin, M. C. Amann, and S. J. Sweeney, "Temperature stable mid-infrared GaInAsSb/GaSb Vertical Cavity Surface Emitting Lasers (VCSELs)," *Sci. Rep.* **6**, 19595 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep19595>
- [6] W. W. Bewley, C. L. Felix, I. Vurgaftman, E. H. Aifer, J. R. Meyer, L. Goldberg, J. R. Lindle, D. H. Chow, and E. Selvig, "Continuous-wave mid-infrared VCSELs," *IEEE Photonics Technol. Lett.* **10**, 5, 660 (1998). <https://doi.org/10.1109/68.669235>
- [7] S. Arafin and H. Jung, "Recent progress on GaSb-based electrically-pumped VCSELs for wavelengths above 4 μm ," *Proc. SPIE* **10980**, 109800H (2019).
<https://doi.org/10.1117/12.2522418>
- [8] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, "Mid-IR vertical-cavity surface-emitting lasers," *IEEE J. Quantum Electron.* **34**, 1, 147 (1998). <https://doi.org/10.1109/3.655018>
- [9] W. Nakwaski, M. Dems, R. P. Sarzala, S. Grzempa, and T. Czyszanowski, "Quantum-Cascade Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser (QC-VCSEL)," *Int. Conf. Transparent Opt. Netw.* **2018-July**, 1 (2018). <https://doi.org/10.1109/ICTON.2018.8473721>
- [10] T. Czyszanowski, "Quantum-Cascade Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser," *IEEE Photonics Technol. Lett.* **30**, 4, 351 (2018). <https://doi.org/10.1109/LPT.2018.2789847>
- [11] C. Liu, J. Guo, L. Yu, J. Li, M. Zhang, H. Li, Y. Shi, and D. Dai, "Silicon/2D-material photodetectors: from near-infrared to mid-infrared," *Light Sci. Appl.* **10**, 123 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00551-4>
- [12] J. D. Caldwell, I. Vurgaftman, J. G. Tischler, O. J. Glembocki, J. C. Owrutsky, and T. L. Reinecke, "Atomic-scale photonic hybrids for mid-infrared and terahertz nanophotonics," *Nature Nanotechnology* **11**, 1, 9 (2016). <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.305>
- [13] Y. Yao, A. J. Hoffman, and C. F. Gmachl, "Mid-infrared quantum cascade lasers," *Nature Photonics* **6**, 7, 432 (2012). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.143>
- [14] E. Tournié and A. N. Baranov, Chapter 5 – Mid-Infrared Semiconductor Lasers: A Review, *Semiconductors and Semimetals* **86**, 183 (2012). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391066-0.00005-8>

- [15] S. D. Jackson, "Towards high-power mid-infrared emission from a fibre laser," *Nature Photonics* **6**, 7, 423 (2012). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.149>
- [16] J. S. Dam, P. Tidemand-Lichtenberg, and C. Pedersen, "Room-temperature mid-infrared single-photon spectral imaging," *Nature Photonics* **6**, 11, 788 (2012). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.231>
- [17] D. M. Tratt, S. J. Young, J. A. Hackwell, D. J. Rudy, D. W. Warren, A. G. Vore, and P. D. Johnson, "MAHI: An Airborne Mid-Infrared Imaging Spectrometer for Industrial Emissions Monitoring," *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* **55**, 8, 4558 (2017). <https://doi.org/10.1109/TGRS.2017.2693979>
- [18] M. Razeghi and B.-M. Nguyen, "Advances in mid-infrared detection and imaging: a key issues review," *Rep. Prog. Phys.* **77**, 8, 082401 (2014). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/77/8/082401>
- [19] R. Waynant, I. Ilev, and I. Gannot, "Mid-infrared laser applications in medicine and biology," *Philos. Trans. R. Soc. B.* **359**, 1780 (2001). <https://doi.org/10.1098/rsta.2000.0747>
- [20] E. Kontsek, A. Pesti, M. Björnstedt, T. Üveges, E. Szabó, T. Garay, P. Gordon, S. Gergely, and A. Kiss, "Mid-Infrared Imaging Is Able to Characterize and Separate Cancer Cell Lines," *Pathol. Oncol. Res.* **26**, 4, 2401 (2020). <https://doi.org/10.1007/s12253-020-00825-z>
- [21] J. Mikołajczyk, R. Weih, and M. Motyka, "Optical Wireless Link Operated at the Wavelength of 4.0 μm with Commercially Available Interband Cascade Laser," *Sensors* **21**, 12, 4102 (2021). <https://doi.org/10.3390/s21124102>
- [22] A. Mezzetti, J. Schnee, A. Lapini, and M. Di Donato, "Time-resolved infrared absorption spectroscopy applied to photoinduced reactions: how and why," *Photochem. Photobiol. Sci.* **21**, 4, 557 (2022). <https://doi.org/10.1007/s43630-022-00180-9>
- [23] Y. Ozaki, "Infrared spectroscopy—Mid-infrared, Near-infrared, and Far-infrared/Terahertz spectroscopy," *Anal. Sci.* **37**, 9, 1193 (2021). <https://doi.org/10.2116/analsci.20R008>
- [24] T. J. C. Hosea, M. Merrick, and B. N. Murdin, "A new Fourier transform photo-modulation spectroscopic technique for narrow band-gap materials in the mid- to far-infra-red," *Phys. Status Solidi A* **202**, 7, 1233 (2005). <https://doi.org/10.1002/pssa.200460908>
- [25] M. Motyka, G. Sęk, J. Misiewicz, A. Bauer, M. Dallner, S. Höfling, and A. Forchel, "Fourier Transformed Photoreflectance and Photoluminescence of Mid Infrared GaSb-Based Type II Quantum Wells," *Appl. Phys. Express* **2**, 12, 126505 (2009). <https://dx.doi.org/10.1143/APEX.2.126505>
- [26] F. K. Tittel, D. Richter, and A. Fried, *Mid-Infrared Laser Applications in Spectroscopy*, in *Solid-State Mid-Infrared Laser Sources*, Springer Ser. Opt. Sci. 458 (2003). https://doi.org/10.1007/3-540-36491-9_11
- [27] P. Kluczynski, M. Jahjah, L. Nähle, O. Axner, S. Belahsene, M. Fischer, J. Koeth, Y. Rouillard, J. Westberg, A. Vicet, and S. Lundqvist, "Detection of acetylene impurities in ethylene and polyethylene manufacturing processes using tunable diode laser spectroscopy in the 3- μm range," *Appl. Phys. B* **105**, 2, 427 (2011). <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4645-6>
- [28] P. I. Richter, "Air monitoring by spectroscopic techniques" *Trends Anal. Chem.* (1995). <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:96895441>

- [29] J. Wang, S.T. Sanders, J.B. Jeffries, and R.K. Hanson, "Oxygen measurements at high pressures with vertical cavity surface-emitting lasers," *Appl. Phys. B* **72**, 7, 865 (2001). <https://doi.org/10.1007/s003400100539>
- [30] S. Blaser, D. Hofstetter, M. Beck, and J. Faist, "Free-space optical data link using Peltier-cooled quantum cascade laser," *Electronics Lett.* **37**, 12, 778 (2001). <https://doi.org/10.1049/el:20010504>
- [31] D. Weidmann, F.K. Tittel, T. Aellen, M. Beck, D. Hofstetter, J. Faist, and S. Blaser, "Mid-infrared trace-gas sensing with a quasi-continuous-wave Peltier-cooled distributed feedback quantum cascade laser," *Appl. Phys. B* **79**, 907 (2004). <https://doi.org/10.1007/s00340-004-1634-z>
- [32] M. Nikodem, "Laser-Based Trace Gas Detection inside Hollow-Core Fibers: A Review," *Materials* **13**, 18, 3983 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13183983>
- [33] A. Schliesser, N. Picqué, and T.W. Hänsch, "Mid-infrared frequency combs," *Nat. Photonics* **6**, 7, 440 (2012). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.142>
- [34] T. Fortier and E. Baumann, "20 years of developments in optical frequency comb technology and applications," *Commun. Phys.* **2**, 1, 153 (2019). <https://doi.org/10.1038/s42005-019-0249-y>
- [35] J. Davila-Rodriguez, K. Bagnell, and P.J. Delfyett, "Frequency stability of a 10 GHz optical frequency comb from a semiconductor-based mode-locked laser with an intracavity 10,000 finesse etalon," *Opt. Lett.* **38**, 18, 3665 (2013). <https://doi.org/10.1364/OL.38.003665>
- [36] V. Torres-Company and A.M. Weiner, "Optical frequency comb technology for ultra-broadband radio-frequency photonics," *Laser & Photonics Reviews* **8**, 3, 368 (2014). <https://doi.org/10.1002/lpor.201300126>
- [37] P.M. Anandarajah, R. Maher, Y.Q. Xu, S. Latkowski, J. O'Carroll, S.G. Murdoch, R. Phelan, J. O'Gorman, and L.P. Barry, "Generation of Coherent Multicarrier Signals by Gain Switching of Discrete Mode Lasers," *IEEE Photonics Journal* **3**, 1, 112 (2011). <https://doi.org/10.1109/JPHOT.2011.2105861>
- [38] N. Picqué and T.W. Hänsch, "Frequency comb spectroscopy," *Nature Photonics* **13**, 3, 146 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41566-018-0347-5>
- [39] G. Villares, A. Hugi, S. Blaser, and J. Faist, "Dual-comb spectroscopy based on quantum-cascade-laser frequency combs," *Nature Commun.* **5**, 1, 5192 (2014). <https://doi.org/10.1038/ncomms6192>
- [40] I. Coddington, N. Newbury, and W. Swann, "Dual-comb spectroscopy," *Optica* **3**, 4, 414 (2016). <https://doi.org/10.1364/OPTICA.3.000414>
- [41] C. Pendão and I. Silva, "Optical Fiber Sensors and Sensing Networks: Overview of the Main Principles and Applications," *Sensors* **22**, 19, 7554 (2022). <https://doi.org/10.3390/s22197554>
- [42] A. Rovera, A. Tancau, N. Boetti, M. D. L. Dalla Vedova, P. Maggiore, and D. Janner, "Fiber Optic Sensors for Harsh and High Radiation Environments in Aerospace Applications," *Sensors* **23**, 5, 2512 (2023). <https://doi.org/10.3390/s23052512>
- [43] X. Zhang, Z. Hua, C. A. Picklesimer, W. C. Chuirazzi, C. Sun, M. D. McMurtrey, and J. Rufner, "Integrating fiber optic sensors into metallic components for sensing in harsh environments," *Opt. Laser Technol.* **170**, 110188 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.110188>
- [44] G. Gomółka, G. Stępniewski, D. Pysz, R. Buczyński, M. Klimczak, and M. Nikodem, "Highly sensitive methane detection using a mid-infrared interband cascade laser and an anti-resonant hollow-core fiber," *Opt. Express* **31**, 3, 3685 (2023). <https://doi.org/10.1364/OE.479963>

- [45] J. Li, H. Yan, H. Dang, and F. Meng, "Structure design and application of hollow core microstructured optical fiber gas sensor: A review," *Opt. Laser Technol.* **135**, 106658 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106658>
- [46] R. Yu, Y. Chen, L. Shui, and L. Xiao, "Hollow-Core Photonic Crystal Fiber Gas Sensing," *Sensors* **20**, 10, 2996 (2020). <https://doi.org/10.3390/s20102996>
- [47] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson, "Coherent Light Emission From GaAs Junctions," *Phys. Rev. Lett.* **9**, 9, 366 (1962). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.9.366>
- [48] N. G. Basov, O. N. Krokhin, and Y. M. Popov, "Generation, amplification, and detection of infrared and optical radiation by quantum-mechanical systems," *Soviet Phys. Uspekhi* **3**, 5, 702 (1961). <https://dx.doi.org/10.1070/PU1961v003n05ABEH003322>
- [49] M. G. A. Bernard and G. Duraffourg, "Laser conditions in semiconductors," *physica status solidi (b)* **1**, 7, 699 (1961). <https://doi.org/10.1002/pssb.19610010703>
- [50] M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill, Jr., and G. Lasher, "Stimulated emission of radiation from GaAs p-n junctions," *Appl. Phys. Lett.* **1**, 3, 62 (1962). <https://doi.org/10.1063/1.1777371>
- [51] M. C. Amann, "Semiconductor Lasers," in *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, Elsevier, (2024). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90800-9.00294-8>
- [52] W. W. Chow and S. W. Koch, *Semiconductor-Laser Fundamentals: Physics of the Gain Materials*, Springer (1999) <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03880-2>
- [53] J. V. Moloney and A. Laurain, "Optically Pumped Semiconductor Lasers," in *Encyclopedia of Modern Optics*, Elsevier, 280 (2018). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09631-4>
- [54] S. W. Koch and M. R. Hofmann, "Semiconductor Lasers," in *Encyclopedia of Modern Optics*, Elsevier, 462 (2018). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10103-1>
- [55] E. Hulicius and V. Kubeček, "Semiconductor lasers for medical applications," in *Lasers for Medical Applications*, Woodhead Publ. Ser. Electron. Opt. Mater., 222 (2013). <https://doi.org/10.1533/9780857097545.2.222>
- [56] J. V. Moloney, J. Hader, and S. W. Koch, "Quantum design of semiconductor active materials: laser and amplifier applications," *Laser & Photonics Rev.* **1**, 1, 24 (2007). <https://doi.org/10.1002/lpor.200610003>
- [57] R. Paschotta, Semiconductor Lasers - an encyclopedia article, RP Photonics Encyclopedia (2023). https://www.rp-photonics.com/semiconductor_lasers.html
- [58] S.-W. Xie, Y. Zhang, C.-A. Yang, S.-S. Huang, Y. Yuan, Y. Zhang, J.-M. Shang, F.-H. Shao, Y.-Q. Xu, H.-Q. Ni, and Z.-C. Niu, "High performance GaSb based digital-grown InGaSb/AlGaAsSb mid-infrared lasers and bars," *Chin. Phys. B* **28**, 1, 014208 (2019). <https://dx.doi.org/10.1088/1674-1056/28/1/014208>
- [59] M. Rattunde, J. Schmitz, C. Mermelstein, R. Kiefer, and J. Wagner, "III-Sb-based Type-I QW Diode Lasers," in *Mid-infrared Semiconductor Optoelectronics*, 131 (2006). https://doi.org/10.1007/1-84628-209-8_3
- [60] J. G. Kim, L. Shterengas, R. U. Martinelli, and G. L. Belenky, "High-power room-temperature continuous wave operation of 2.7 and 2.8 μm In(Al)GaAsSb/GaSb diode lasers," *Appl. Phys. Lett.* **83**, 10, 1926 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1605245>

- [61] L. J. Mawst, N. Tansu, and A. Z. M. S. Rahman, "Quantum-Well Lasers and Their Applications," in *Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier (2016). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.00825-0>
- [62] P. Harrison, A. Valavanis, "Quantum Wells, Wires and Dots", John Wiley & Sons (2016). <https://doi.org/10.1002/9781118923337.ch1>
- [63] C. Hamaguchi, "Wannier Function and Effective Mass Approximation," in *Basic Semiconductor Physics*, Springer International Publishing, 125 (2017). https://doi.org/10.1007/978-3-319-66860-4_3
- [64] M. Fox, "Quantum Optics: An Introduction" OUP Oxford (2006). https://books.google.dk/books?id=2_ZP-LDF9jkC
- [65] A. David and B. Miller, "Optical physics of quantum wells," in *Optical Physics of Quantum Wells*, CRC Press, 239, (2020) <https://doi.org/10.1201/9781003072973-9>
- [66] I. Vurgaftman, R. Weih, M. Kamp, J. R. Meyer, C. L. Canedy, C. S. Kim, M. Kim, W. W. Bewley, C. D. Merritt, J. Abell, and S. Höfling, "Interband cascade lasers," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 12, 123001 (2015). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/12/123001>.
- [67] R. Q. Yang and S. S. Pei, "Novel type-II quantum cascade lasers," *J. Appl. Phys.* **79**, 11, 8197 (1996). <https://doi.org/10.1063/1.362554>
- [68] I. Vurgaftman, W. W. Bewley, C. L. Canedy, C. S. Kim, M. Kim, C. D. Merritt, J. Abell, and J. R. Meyer, "Interband Cascade Lasers With Low Threshold Powers and High Output Powers," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **19** 4, 1200210 (2013), <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2012.2237017>
- [69] R. Q. Yang, "12 - Interband cascade (IC) lasers," in *Semiconductor Lasers*, Woodhead Publishing, 487 (2013) <https://doi.org/10.1533/9780857096401.3.487>
- [70] J. R. Meyer, I. Vurgaftman, R. Q. Yang, and L. R. Ram-Mohan, "Type-II and type-I interband cascade lasers," *Electronics Lett.* **32**, 1, 45 (1996). <https://doi.org/10.1049/el:19960064>
- [71] I. Vurgaftman, W. W. Bewley, C. L. Canedy, C. S. Kim, M. Kim, J. R. Lindle, C. D. Merritt, J. Abell, and J. R. Meyer, "Mid-IR Type-II Interband Cascade Lasers," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **17**, 5, 1435 (2011). <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2011.2114331>
- [72] J. R. Meyer, C. A. Hoffman, F. J. Bartoli, and L. R. Ram-Mohan, "Type-II quantum-well lasers for the mid-wavelength infrared," *Appl. Phys. Lett.* **67**, 6, 757 (1995). <https://doi.org/10.1063/1.115216>
- [73] R. W. Herrick, "Reliability and Degradation of Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers," in *Materials and Reliability Handbook for Semiconductor Optical and Electron Devices*, Springer New York, 147 (2013) https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4337-7_6
- [74] D. L. Huffaker, L. A. Graham, H. Deng, and D. G. Deppe, "Sub-40 μ A continuous-wave lasing in an oxidized vertical-cavity surface-emitting laser with dielectric mirrors," *IEEE Photon. Technol. Lett.* **8**, 8, 974 (1996). <https://doi.org/10.1109/68.508708>
- [75] H. Moench, R. Conrads, C. Deppe, G. Derra, S. Gronenborn, X. Gu, G. Heusler, J. Kolb, M. Miller, P. Pekarski, J. Pollmann-Retsch, A. Pruijboom, and U. Weichmann, "High-power VCSEL systems and applications," *Proc. SPIE* **9348**, 93480W (2015). <https://doi.org/10.1117/12.2076267>

- [76] M. Grabherr, M. Miller, R. Jager, R. Michalzik, U. Martin, H. J. Unold, and K. J. Ebeling, "High-power VCSELs: single devices and densely packed 2-D-arrays," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **5**, 3, 495 (1999). <https://doi.org/10.1109/2944.788411>
- [77] A. Arefin, U. Hossain, S. Rahman, Z. Islam, and M. Alam, "VCSEL for High-Speed Optical Interconnects", (2011). <https://doi.org/10.13140/2.1.3748.3840>
- [78] R. Fornari, "Foreword", in *Comprehensive Semiconductor Science and Technology (Second Edition)*, Elsevier (2024). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-96027-4.06001-0>
- [79] A. D. Rakic and M. L. Majewski, "Cavity and Mirror Design for Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers", in *Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser Devices*, Springer, Heidelberg, 259 (2003). https://doi.org/10.1007/978-3-662-05263-1_8
- [80] M. Cross and M. J. Adams, Effects of doping and free carriers on the refractive index of direct-gap semiconductors, *Opto-Electronics* **6**, 199 (1974). <https://doi.org/10.1007/BF01423984>
- [81] B. R. Bennett, R. A. Soref, and J. A. Del Alamo, "Carrier-induced change in refractive index of InP, GaAs and InGaAsP," *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 1, 113 (1990). <https://doi.org/10.1109/3.44924>
- [82] G. Du, K. A. Stair, G. Devane, J. Zhang, R. P. H. Chang, C. W. White, X. Li, Z. Wang, and Y. Liu, "Vertical-cavity surface-emitting laser with a thin metal mirror fabricated by double implantation using a tungsten wire mask," *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 11, 1734 (1996). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/11/11/015>
- [83] Christopher Chase, Ye Zhou, and Connie J. Chang-Hasnain, "Size effect of high contrast gratings in VCSELs," *Opt. Express* **17**, 26, 24002 (2009). <https://doi.org/10.1364/OE.17.024002>
- [84] A. Haglund, J. S. Gustavsson, J. Bengtsson, P. Jedrasik, and A. Larsson, "Design and evaluation of fundamental-mode and polarization-stabilized VCSELs with a subwavelength surface grating," *IEEE J. Quantum Electron.* **42**, 3, 231 (2006). <https://doi.org/10.1109/JQE.2005.863703>
- [85] C. J. Chang-Hasnain and W. Yang, "High-contrast gratings for integrated optoelectronics," *Adv. Opt. Photon.* **4**, 3, 379 (2012). <https://doi.org/10.1364/AOP.4.000379>
- [86] C. F. R. Mateus, M. C. Y. Huang, Y. Deng, A. R. Neureuther, and C. J. Chang-Hasnain, "Ultrabroadband mirror using low-index cladded subwavelength grating," *IEEE Photon. Technol. Lett.* **16**, 2, 518 (2004). <https://doi.org/10.1109/LPT.2003.821258>
- [87] U. Fano, "The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Sommerfeld's Waves)," *J. Opt. Soc. Am.* **31**, 3, 213 (1941). <https://doi.org/10.1364/JOSA.31.000213>
- [88] M. Gębski, M. Dems, A. Szerling, M. Motyka, L. Marona, R. Kruszka, D. Urbańczyk, M. Walczakowski, N. Pałka, A. Wójcik-Jedlińska, Q. J. Wang, D. H. Zhang, M. Bugajski, M. Wasiak, and T. Czystanowski, "Monolithic high-index contrast grating: a material independent high-reflectance VCSEL mirror," *Opt. Express* **23**, 9, 11674 (2015). <https://doi.org/10.1364/OE.23.011674>
- [89] C. Chase, Y. Rao, W. Hofmann, and C. J. Chang-Hasnain, "1550 nm high contrast grating VCSEL," *Opt. Express* **18**, 15, 15461 (2010). <https://doi.org/10.1364/OE.18.015461>
- [90] M. Gębski, J. A. Lott, and T. Czystanowski, "Electrically injected VCSEL with a composite DBR and MHCG reflector," *Opt. Express* **27**, 5, 7139 (2019). <https://doi.org/10.1364/OE.27.007139>

- [91] M. C. Y. Huang, Y. Zhou, and C. J. Chang-Hasnain, "A surface-emitting laser incorporating a high-index-contrast subwavelength grating," *Nature Photonics* **1**, 2, 119–122 (2007). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2006.80>
- [92] W. Hofmann, C. Chase, M. Müller, Y. Rao, C. Grasse, G. Böhm, M.-C. Amann, and C. J. Chang-Hasnain, "Long-Wavelength High-Contrast Grating Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser," *IEEE Photonics Journal*, **2**, 3, 415–422 (2010). <https://doi.org/10.1109/JPHOT.2010.2049009>
- [93] A. Simonsen, M. Payandeh, S. Engelberth Hansen, A. Marchevsky, G. C. Park, H. K. Sahoo, E. Semenova, O. Hansen, and K. Yvind, "Bidirectional electrostatic MEMS-tunable VCSELs," *Opt. Lett.*, **49**, 4, 802 (2024). <https://doi.org/10.1364/OL.510273>
- [94] H. K. Sahoo, T. Ansbaek, L. Ottaviano, E. Semenova, F. Zubov, O. Hansen, and K. Yvind, "Tunable MEMS VCSEL on Silicon Substrate," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **25**, 6, 1 (2019). <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2019.2927575>
- [95] W. W. Bewley, C. L. Canedy, C. S. Kim, C. D. Merritt, M. V. Warren, I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and M. Kim, "Room-temperature mid-infrared interband cascade vertical-cavity surface-emitting lasers," *Applied Physics Letters*, **109**, 15, 151108 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4964840>
- [96] E. Cherotchenko, V. Dudelev, D. Mikhailov, G. Savchenko, D. Chistyakov, S. Losev, A. Babichev, A. Gladyshev, I. Novikov, A. Lutetskiy, D. Veselov, S. Slipchenko, D. Denisov, A. Andreev, I. Yarotskaya, K. Podgaetskiy, M. Ladugin, A. Marmalyuk, N. Pikhtin, L. Karachinsky, V. Kuchinskii, A. Egorov, and G. Sokolovskii, "High-Power Quantum Cascade Lasers Emitting at 8 μm : Technology and Analysis," *Nanomaterials*, **12**, 22, 3971 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12223971>
- [97] W. Zhou, Q.Y. Lu, D.-H. Wu, S. Slivken, and M. Razeghi, "High-power, continuous-wave, phase-locked quantum cascade laser arrays emitting at 8 μm ," *Opt. Express*, **27**, 11, 15776 (2019). <https://doi.org/10.1364/OE.27.015776>
- [98] P. Figueiredo, M. Suttinger, R. Go, E. Tsvit, C. Kumar N. Patel, and A. Lyakh, "Progress in high-power continuous-wave quantum cascade lasers [Invited]," *Appl. Opt.*, **56**, 31, H15 (2017). <https://doi.org/10.1364/AO.56.000H15>
- [99] M. Razeghi, N. Bandyopadhyay, Y. Bai, Q. Lu, and S. Slivken, "Recent advances in mid infrared (3–5 μm) Quantum Cascade Lasers," *Opt. Mater. Express*, **3**, 11, 1872 (2013). <https://doi.org/10.1364/OME.3.001872>
- [100] M. Bugajski, K. Kosiel, A. Szerling, P. Karbownik, K. Pierściński, D. Pierścińska, G. Hałdaś, and A. Kolek, "High performance GaAs/AlGaAs quantum cascade lasers: optimization of electrical and thermal properties," in *Semicond. Lasers Laser Dyn. V*, Eds. SPIE, 8432, 84320I (2012). <https://doi.org/10.1117/12.922007>
- [101] M. Troccoli, "High-Power Emission and Single-Mode Operation of Quantum Cascade Lasers for Industrial Applications," *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.*, **21**, 6, 61–67 (2015). <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2015.2413954>
- [102] M. von Edlinger, R. Weih, J. Scheuermann, L. Nähle, M. Fischer, J. Koeth, M. Kamp, and S. Höfling, "Monolithic single mode interband cascade lasers with wide wavelength tunability," *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 20, 201109 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4968535>
- [103] Y. Shen, J. A. Massengale, R. Q. Yang, S. D. Hawkins, and A. J. Muhowski, "Pushing the performance limits of long wavelength interband cascade lasers using innovative quantum well active regions," *Appl. Phys. Lett.*, **123**, 4, 041108 (2023). <https://doi.org/10.1063/5.0162500>

- [104] W. W. Bewley, C. L. Felix, I. Vurgaftman, E. H. Aifer, L. J. Olafsen, J. R. Meyer, L. Goldberg, and D. H. Chow, "Mid-infrared vertical-cavity surface-emitting lasers for chemical sensing," *Appl. Opt.*, **38**, 9, 1502 (1999). <https://doi.org/10.1364/AO.38.001502>
- [105] G. K. Veerabathran, S. Sprengel, A. Andrejew, and M.-C. Amann, "Electrically pumped VCSELs using type-II quantum wells for the mid-infrared," in *Smart Photonic and Optoelectronic Integrated Circuits SPIE*, **10536**, 1053602 (2018). <https://doi.org/10.1117/12.2286325>
- [106] S. Arafin and H. Jung, "Recent progress on GaSb-based electrically-pumped VCSELs for wavelengths above 4 μm ," in *Image Sensing Technologies: Mater., Devices, Syst., and Appl. VI*, SPIE, **10980**, 109800H (2019). <https://doi.org/10.1117/12.2522418>
- [107] A. Simaz, G. Böhm, A. Köninger, and M. A. Belkin, "Mid-Infrared VCSELs with Structured Low Loss Tunnel Junctions," in *2024 IEEE 29th Int. Semiconductor Laser Conf. (ISLC)*, IEEE, 1-2 (2024). <https://doi.org/10.1109/ISLC57752.2024.10717418>
- [108] Y. Rouillard, J. Angellier, A. Salhi, P. Grech, and F. Chevrier, "GaInAsSb/AlGaAsSb laser diodes for the 2- to 3- μm range," in *Novel In-Plane Semiconductor Lasers IV*, SPIE, 120 (2005). <https://doi.org/10.1117/12.597118>
- [109] B. Lane and M. Razeghi, "First demonstration of high power $\text{InAs}_x\text{Sb}_y(\text{P})_{1-x-y}/\text{InAs}_z\text{Sb}_{1-z}$ electrical injection lasers diodes emitting between 4.0 and 4.8 μm ," in *Conference on Lasers and Electro-Optics*, Optica Publishing Group, (1999). <https://opg.optica.org/abstract.cfm?URI=CLEO-1999-CThE5>
- [110] S. Franchi, "Molecular beam epitaxy: fundamentals, historical background and future prospects", in *Molecular Beam Epitaxy*, Elsevier, Oxford, 1 (2013). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387839-7.00001-4>
- [111] R. M. Biefeld, D. D. Koleske, and J. G. Cederberg, "The Science and Practice of Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE)", in *Handbook of Crystal Growth (Second Edition)*, Elsevier, 95, (2015). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63304-0.00003-2>
- [112] N. Pala and M. Karabiyik, "Electron Beam Lithography (EBL)", in *Encyclopedia of Nanotechnology*, Springer, 718 (2012). https://doi.org/10.1007/978-90-481-9751-4_344
- [113] Y. Homma, "In Situ Observation of Crystal Growth by Scanning Electron Microscopy," in *Handbook of Crystal Growth (Second Edition)*, Elsevier, 1003 (2015). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56369-9.00023-X>
- [114] S. J. Pennycook and P. D. Nellist, "Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis", Springer New York, (2011). https://books.google.dk/books?id=N_98Hef0ZTYC
- [115] R. Narayan, "Encyclopedia of Sensors and Biosensors", Elsevier (2022).
- [116] X. Zhou and G. E. Thompson, "Electron and Photon Based Spatially Resolved Techniques," in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10140-7>.
- [117] P. R. Griffiths and J. A. De Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectrometry", John Wiley & Sons, (2007).
- [118] M. Ekielski *et al.*, "Monolithic High Contrast Grating Integrated with Metal: Infrared Electrode with Exceptionally High Conductivity and Transmission," *Adv. Funct. Mater.*, **34**, 11, 2312392, (2024). <https://doi.org/10.1002/adfm.202312392>

- [119] M. Mikulicz, M. Rygała, T. Smółka, M. Janczak, M. Badura, A. Łozińska, A. Wolf, M. Emmerling, B. Ściana, S. Höfling, T. Czyszanowski, G. Sęk, and M. Motyka, "Enhancement of quantum cascade laser intersubband transitions via coupling to resonant discrete photonic modes of subwavelength gratings," *Opt. Express*, **31**, 16, 26898, (2023).
<https://doi.org/10.1364/OE.496261>
- [120] S. Kesornkhup, A. Tuantranont, T. Lomas, C. Sriprachuabwong, and K. Wasapinyokul, "Accuracy of Swanepoel Method in Calculation of Polymer Film Thicknesses," *Acta Phys. Pol. A*, **140**, 113 (2021). <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.140.113>
- [121] Y. Jin, B. Song, Z. Jia, Y. Zhang, C. Lin, X. Wang, and S. Dai, "Improvement of Swanepoel method for deriving the thickness and the optical properties of chalcogenide thin films," *Opt. Express*, **25**, 1, 440 (2017). <https://doi.org/10.1364/OE.25.000440>
- [122] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon," *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16**, 12, 1214 (1983). <https://doi.org/10.1088/0022-3735/16/12/023>
- [123] M. Razeghi, "High-Performance InP-Based Mid-IR Quantum Cascade Lasers," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **15**, 3, 941 (2009). <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2008.2006764>
- [124] M. Kurka, M. Badura, M. Dyksik, K. Ryczko, J. Kopaczek, J. Misiewicz, B. Ściana, M. Tłaczała, I. Sankowska, and K. Pierściński, "Optical spectroscopy studies of atom intermixing in the core versus growth temperature of the claddings in MOCVD-grown quantum cascade lasers," *J. Phys. Commun.*, **3**, 12, 125007 (2019). <https://doi.org/10.1088/2399-6528/ab5e56>
- [125] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, A. Y. Cho, and S. N. G. Chu, "Measurement of the intersubband scattering rate in semiconductor quantum wells by excited-state differential-absorption spectroscopy," *Quantum Electron. Laser Sci. Conf. QThH23* (1993).
<https://opg.optica.org/abstract.cfm?URI=QELS-1993-QThH23>
- [126] S. Dubey, A. Paliwal, and S. Ghosh, "Frohlich Interaction in Compound Semiconductors: A Comparative Study," *Adv. Mater. Res.*, **1141**, 44 (2016).
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1141.44>
- [127] <https://www.filmetrics.com/reflectance-calculator>.
- [128] L. W. Perner, G.-W. Truong, D. Follman, M. Prinz, G. Winkler, S. Puchegger, G. D. Cole, and O. H. Heckl, "Simultaneous measurement of mid-infrared refractive indices in thin-film heterostructures: Methodology and results for GaAs/AlGaAs," *Phys. Rev. Res.*, **5**, 033048 (2023).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.5.033048>
- [129] C. Palmer, P. N. Stavrinou, M. Whitehead, and C. C. Phillips, "Mid-infrared ($\lambda \sim 2\text{--}6\ \mu\text{m}$) measurements of the refractive indices of GaAs and AlAs," *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 11, 1189 (2002). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/17/11/310>
- [130] T. Smółka, K. Posmyk, M. Wasiluk, P. Wyborski, M. Gawelczyk, P. Mrowiński, M. Mikulicz, A. Zielińska, J. P. Reithmaier, A. Musiał, and M. Benyoucef, "Optical quality of InAs/InP quantum dots on distributed Bragg reflector emitting at 3rd telecom window grown by molecular beam epitaxy," *Mater.*, **14**, 21, 6270 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14216270>
- [131] A. Musiał, M. Mikulicz, P. Mrowiński, A. Zielińska, P. Sitarek, P. Wyborski, M. Kuniej, J. P. Reithmaier, G. Sęk, and M. Benyoucef, "InP-based single-photon sources operating at telecom C-band with increased extraction efficiency," *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 22, 221101 (2021).
<https://doi.org/10.1063/5.0045997>

- [132] C. Kar, S. Jena, D. V. Udupa, and K. D. Rao, "Tamm plasmon polariton in planar structures: A brief overview and applications," *Optics & Laser Technology*, **159**, 108928 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108928>
- [133] M. Milosevic and S. W. King, "Spectroscopic method for measuring refractive index," *Appl. Opt.*, **52**, 19, 4477 (2013). <https://doi.org/10.1364/AO.52.004477>
- [134] G. Quinchard, T. Poletti, R. Zakhama, J. Pereira, A. Larrue, G. Badano, C. Licitra, R. Espiau de Lamaestre, J. L. Reverchon, and A. Delga, "Revisiting the Fabry–Perot reflectivity method for mid-infrared optical index measurement: case study of InGaAs, AlInAs, and InP," *Appl. Opt.*, **61**, 14, 4079 (2022). <https://doi.org/10.1364/AO.456827>
- [135] G. D. Pettit and W. J. Turner, "Refractive Index of InP," *J. Appl. Phys.*, **36**, 6, 2081 (1965).
<https://doi.org/10.1063/1.1714410>
- [136] A. H. Kachare, W. G. Spitzer, and J. E. Fredrickson, "Refractive index of ion-implanted GaAs," *J. Appl. Phys.*, **47**, 9, 4209 (1976). <https://doi.org/10.1063/1.323292>
- [137] T. Skauli, P. S. Kuo, K. L. Vodopyanov, T. J. Pinguet, O. Levi, L. A. Eyres, J. S. Harris, M. M. Fejer, B. Gerard, L. Becouarn, and E. Lallier, "Improved dispersion relations for GaAs and applications to nonlinear optics," *J. Appl. Phys.*, **94**, 10, 6447 (2003).
<https://doi.org/10.1063/1.1621740>
- [138] A. D. Rakić and M. L. Majewski, "Modeling the optical dielectric function of GaAs and AlAs: Extension of Adachi's model," *J. Appl. Phys.*, **80**, 10, 5909 (1996).
<https://doi.org/10.1063/1.363586>
- [139] S. Adachi, "Optical dispersion relations for GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, and $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$," *J. Appl. Phys.*, **66**, 12, 6030 (1989). <https://doi.org/10.1063/1.343580>
- [140] A. Zielińska, A. Musiał, P. Wyborski, M. Kuniej, T. Heuser, N. Srocka, J. Grosse, J. P. Reithmaier, M. Benyoucef, S. Rodt, S. Reitzenstein, and W. Rudno-Rudziński, "Temperature dependence of refractive indices of $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ and $\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.37}\text{As}$ in the telecommunication spectral range," *Opt. Express*, **30**, 12, 20225 (2022).
<https://doi.org/10.1364/OE.457952>
- [141] M. Mikulicz, T. Smolka, M. Rygala, M. Badura, W. Kijaszek, A. Łozińska, M. Kamp, and M. Motyka, "Temperature dependence of refractive indices of InP, GaAs, AlAs, and $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ in the midinfrared spectral range determined by combined ellipsometry and Fourier-transform spectroscopy," *Phys. Rev. Appl.*, **21**, 4, 044001 (2024).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.21.044001>
- [142] M. Mikulicz, M. Badura, M. Rygala, T. Smolka, W. Macherzyński, A. Łozińska, and M. Motyka, "Development of the hybrid distributed Bragg reflectors for mid-infrared applications," *Opto-Electron. Rev.*, **32**, 1, e149168 (2024). <https://doi.org/10.24425/opelre.2024.149168>
- [143] M. Badura, M. Janczak, M. Rygala, M. Mikulicz, T. Smolka, A. Łozińska, B. Ściana, M. Motyka, T. Czyszanowski, "Experimental Demonstration of Plasmonic-Enabled Monolithic Distributed Bragg Reflectors for Infrared Radiation via Inverse Designing"

8. PUBLIKACJE, WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE I STAŻE NAUKOWE

Wykaz publikacji w tematyce rozprawy doktorskiej:

1. **Monika Mikulicz**, Tristan Smółka, Michał D. Rygała, Mikołaj Badura, Wojciech Kijaszek, Adriana Łozińska, Martin Kamp, Marcin Motyka, *Temperature dependence of refractive indices of InP, GaAs, AlAs, and In_{0.53}Ga_{0.47}As in the midinfrared spectral range determined by combined ellipsometry and Fourier-transform spectroscopy*. Physical Review Applied. 2024, vol. 21, nr 4, art. 044001, s. 1-11.
2. **Monika Mikulicz**, Mikołaj Badura, Michał D. Rygała, Tristan Smółka, Wojciech Macherzyński, Adriana Łozińska, Marcin Motyka, *Development of the hybrid distributed Bragg reflectors for mid-infrared applications*. Opto-Electronics Review. 2024, vol. 32, nr 1, art. e149168, s. 1-7.
3. **Monika Mikulicz**, Michał D. Rygała, Tristan Smółka, Mikołaj Janczak, Mikołaj Badura, Adriana Łozińska, Adriana Wolf, Monika Emmerling*, Beata Ściana, Sven Höfling, Tomasz Czystzanowski, Grzegorz Sęk, Marcin Motyka, *Enhancement of quantum cascade laser intersubband transitions via coupling to resonant discrete photonic modes of subwavelength gratings*. Optics Express. 2023, vol. 31, nr 16, s. 26898-26909.

Wykaz pozostałych publikacji:

1. Esteban Andres Proano Grijalva, **Monika Mikulicz**, Ane Jensen, Elizaveta Semenova, Thor E. Ansbæk, Kresten Yvind, *High-contrast grating optimization for electrically pumped 1060nm MEMS-VCSELs*, Proc. SPIE 12904, Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers XXVIII, 129040I (13 March 2024);
2. Marek Ekielski, Weronika Głowadzka, Karolina Bogdanowicz, Michał D. Rygała, **Monika Mikulicz**, Patrycja Śpiewak, Marcin Łukasz. Kowalski, Marcin Gębski, Marcin Motyka, Anna Szerling, Tomasz Czystzanowski, *Monolithic high contrast grating integrated with metal: infrared electrode with exceptionally high conductivity and transmission*. Advanced Functional Materials. 2024, vol. 34, nr 11, art. 231392, s. 1-10.
3. Tristan Smółka, Katarzyna Z. Posmyk, Maja Wasiluk, Paweł D. Wyborski, Michał Gawelczyk, Paweł Mrowiński, **Monika Mikulicz**, Agata D. Zielińska, Johann P. Reithmaier, Anna J. Musiał, Mohamed Benyoucef, *Optical quality of InAs/InP quantum dots on distributed Bragg reflector emitting at 3rd telecom window grown by molecular beam epitaxy*. Materials. 2021, vol. 14, nr 21, art. 6270, s. 1-22.

4. Anna J. Musiał, **Monika Mikulicz**, Paweł Mrowiński, Agata D. Zielińska, Piotr Sitarek, Paweł D. Wyborski, Mateusz Kuniej, Johann P. Reithmaier*, Grzegorz Sęk, Mohamed Benyoucef, *InP-based single-photon sources operating at telecom C-band with increased extraction efficiency*. Applied Physics Letters. 2021, vol. 118, nr 22, art. 221101, s. 1-6.
5. Kinga Żołnacz, Anna J. Musiał, Nicole Srocka, Jan Große, Maximilian J. Schlösinger, Philipp-Immanuel Schneider, Oleh Kravets, **Monika Mikulicz**, Jacek Olszewski, Krzysztof Poturaj, Grzegorz Wójcik, Paweł Mergo, Kamil Dybka, Mariusz Dyrkacz, Michał Dłubek, Sven Rodt, Sven Burger, Lin Zschiedrich, Grzegorz Sęk, Stephan Reitzenstein, Waclaw Urbańczyk, *Method for direct coupling of a semiconductor quantum dot to an optical fiber for single-photon source applications*. Optics Express. 2019, vol. 27, nr 19, s. 26772-26785.

Wystąpienia na międzynarodowych konferencjach naukowych:

1. Prezentacja plakatu na 52st International School Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec", "**Plasmonic Enabled Distributed Bragg Reflector Design for Mid-infrared**", 2024.06.15-2024.06.21
2. Prezentacja plakatu na 51st International School Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec" "**Temperature dependence of refractive indices of In_{0.53}Ga_{0.47}As and InP in the mid-infrared spectra range determined by Fourier transform spectroscopy**", 2023.06.17-2023.06.23
3. Prezentacja plakatu na 9th Workshop on Physics and Technology of Semiconductor Lasers, "**The optical studies of mid infrared predicted Bragg reflectors and monolithic high contrast gratings**", 2022.10.02-2022.10.06
4. Wystąpienie ustne na 9th Workshop on Physics and Technology of Semiconductor Lasers, "**The Monolithic High Contrast Gratings based on InP for QCL- like surface emitting devices**", 2022.10.02-2022.10.06
5. Prezentacja plakatu na 5th International workshop on opportunities and challenges in mid-infrared laser-based gas sensing MIRSENS 5, "**Hybrid Metal-DBR Mirrors Designed for Mid-Infrared Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers**", 2022.07.04-2022.07.06
6. Prezentacja plakatu na 50st International School Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec", "**Distributed Bragg reflector with reduced thickness for mid-infrared vertical-cavity surface-emitting lasers**", 2022.06.04-2022.06.10
7. Wystąpienie ustne na 15th International Conference on Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors (NOEKS15), "**Extraction efficiency of emission from symmetric InP-based single quantum dots emitting in the telecom C-band**", 2020.08.14-2020.08.17

8. Prezentacja plakatu na PhoBia: Annual Nanophotonics International Conference, **"Photoluminescence of single fiber-coupled MOCVD-grown quantum dots emitting in the telecom O-band cooled down using Stirling cryocooler"**, 2019.05.15-2019.05.17
9. Udział w międzynarodowej konferencji naukowej 2nd International Symposium on "Single Photon based Technologies" Temat plakatu: **"Telecom O-band emission from a single fiber-coupled GaAs-based quantum dot-mesa in a compact Stirling cryocooler"**

Wystąpienia na krajowych konferencjach naukowych:

1. Wystąpienie ustne na Krajowej Konferencji Elektroniki, **„Distributed Bragg Reflectors designed for mid-infrared spectral range enhanced by metallization”**, 11.06.2023-15.06.2023.
2. Prezentacja plakatu na ELTE **“Refractive indices of $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ and InP in the mid-infrared spectral range determined by transmittance and reflectance temperature dependent measurement”**, 18.04.2023-21.04.2023
3. Prezentacja plakatu na Konferencji Optoelektronicznej **„Nowej klasy rozproszony reflektor Bragga jako aktywne zwierciadło dla laserów typu VCSEL w zakresie średniej podczerwieni”**, Konferencja Optoelektroniczna, 17.11.2021-18.11.2021
4. Udział w Ogólnopolskiej Studenckiej Fizyczno -Optycznej Konferencji **”FOKA 2018”**
Temat wystąpienia: **”Światłowodowa detekcja emisji z kropek kwantowych z wykorzystaniem chłodziarki Stirlinga”** 2018.12
5. Udział w III Międzyuczelnianej Konferencji Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia
Temat wystąpienia: **”Światłowodowa detekcja fotoluminescencji z emiterów kwantowych”** 2018.05
6. Udział w Ogólnopolskiej Studenckiej Fizyczno -Optycznej Konferencji **”FOKA 2017”**
Temat wystąpienia: **”Splątanie kwantowe, paradoks EPR”** 2017.10

Staże i zatrudnienie w projektach naukowych:

1. 5-miesięczny staż naukowy na Duńskim Uniwersytecie Technicznym, **„HCG MEMS VCSELS”** 2023
2. Stypendium w projekcie **„The carrier’s kinetics studies of semiconductor low dimensional systems emitting in mid-infrared spectral range”** (NCN), 2022-2024
3. Stypendium w projekcie **“Monolithic High Contrast Grating as active mirrors for new class of Quantum Cascade lasers with vertical cavity”** (NCN), 2021-2022

4. 2-miesięczny staż naukowy na Uniwersytecie Technicznym w Berlinie, „**Time-resolved fluorescence spectroscopy and microphotoluminescence of semiconductor nanostructures**” 2019
5. Stypendium w projekcie „**Quant-Tel: Quantum dot-based indistinguishable and entangled photon sources at telecom wavelengths**” (FNP, POIR, program HOMING), 2018-2020
6. Zatrudnienie w projekcie Partnerstwa Akademickie Politechniki Wrocławskiej” (NAWA), 2019
7. Zatrudnienie jako wykonawca w projekcie „**FI-SEQUR: Fibre-coupled semiconductor single-photon source for secure quantum communication in the 1.3 μm range**” (NCBR), 2019