



Politechnika Wroclawska

Katedra Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Podstawowych Problemów  
Techniki

Rozprawa Doktorska

**Opracowanie technologii wytwarzania struktur  
fotonicznych z kropkami kwantowymi jako  
wydajnych emiterów jednofotonowych do  
zastosowania w komunikacji kwantowej w  
sieciach światłowodowych**

Maciej Jaworski

Promotor: prof. dr hab. inż. Grzegorz Sęk

Promotor pomocniczy: dr inż. Paweł Mrowiński

Opiekun techniczny (Nanores): mgr inż. Piotr Kunicki

Wrocław 2024

Niniejsza praca została wsparta przez program „Doktorat wdrożeniowy”  
Ministerstwa Edukacji i Nauki w ramach grantu nr DWD/4/50/2020.

# Streszczenie

Wysoki stopień rozwoju technologii wytwarzania oraz kontrola długości fali emisji z kropek kwantowych wpływają na poszerzające się wciąż możliwości ich zastosowania, m.in. w obliczeniach kwantowych i komunikacji kwantowej, również w zakresie telekomunikacyjnym. Koncepcja idealnego emitera kwantowego polega na odseparowaniu pojedynczej kropki kwantowej od ich całego zbioru w obrębie danej próbki poprzez wykonanie właściwej struktury fotonicznej przy wykorzystaniu różnych dostępnych technik. Jedną z nich jest technologia skupionej wiązki jonów (FIB), która w tym kontekście była do tej pory stosowana w bardzo ograniczonym zakresie. Dlatego też celem niniejszej pracy stało się jej rozwinięcie do poziomu użytecznego praktycznie. Jest to technika szybka i opłacalna do prototypowania struktur specjalnych i w niektórych przypadkach może stanowić alternatywę dla powszechnie stosowanej kombinacji elektronolitografii i trawienia. W pracy zademonstrowano wykorzystanie zoptymalizowanego procesu obróbki skupioną wiązką plazmy ksenonu do skutecznego wytwarzania działających mikrostruktur fotonicznych z kropkami kwantowymi ze związków półprzewodnikowych InGaAs/GaAs oraz InAs/InP, emitujących w zakresie II i III pasma telekomunikacyjnego. Jednym z głównych osiągnięć było zastosowanie techniki Xe-PFIB do precyzyjnej obróbki materiału z kropkami kwantowymi pokrytymi warstwą wierzchnią o niewielkiej grubości, w kontekście tworzenia prostych struktur fotonicznych o szerokiej spektralnie funkcji ekstrakcji emisji. Zademonstrowano wydajną emisję w zakresie 1,55  $\mu\text{m}$  z pojedynczych kropek kwantowych pokrytych warstwą o grubości zaledwie 150 nm, tj. kilkukrotnie mniej niż pokazywały wcześniejsze doniesienia. Uzyskano struktury fotoniczne o wysokim współczynniku ekstrakcji emisji (do 24%, co stanowi state-of-the-art w zakresie 1,55  $\mu\text{m}$ ), co pozwoliło na badania wybranych optycznych właściwości emitera oraz uzyskanie emisji pojedynczych fotonów o wysokiej czystości (~99%), sprzężonych do jednomodowego światłowodu telekomunikacyjnego. Wreszcie, pokazano po raz pierwszy, że w podejściu tym, w połączeniu z obrazowaniem optycznym, możliwe jest także deterministyczne wytwarzanie mikrostruktur z kropkami kwantowymi oraz wytwarzanie bardziej złożonych struktur fotonicznych, jak koncentryczny rezonator Bragga. Ograniczenia techniki, takie jak destruktywny wpływ wiązki jonowej, mogą być skutecznie zminimalizowane przez optymalizację parametrów pracy urządzenia albo zastosowanie dodatkowych, amorficznych pokryć ochronnych. Najważniejszym wnioskiem płynącym z tej rozprawy jest, że technologia FIB, pomimo wyzwań związanych z degradacją własności strukturalnych i optycznych materiału, ma duży potencjał jako narzędzie do prototypowania wydajnych struktur fotonicznych i stanowi podstawę do ich praktycznego zastosowania w schematach komunikacji kwantowej w sieciach światłowodowych.

# Abstract

The capabilities of fabrication technologies and the ability to control the emission wavelength of quantum dots are the reasons of their expanding application areas, which nowadays include also quantum computing and quantum communication, particularly reaching also the fiber-based telecommunication. The concept of an ideal quantum emitter involves isolating a single quantum dot from a larger ensemble by creating a dedicated photonic structure using various available techniques. One of them is focused ion beam technology (FIB), which, in this context, has so far been employed in a very limited extent. Therefore, the aim of this work was to fill this gap and develop the FIB technology to a practical level. It is a fast and cost-effective technique for prototyping special structures and, in some cases, may serve as an alternative to the commonly used combination of electron beam lithography and etching. This work demonstrates the use of an optimized xenon plasma-focused ion beam process for the effective fabrication of functional photonic microstructures with quantum dots made from InGaAs/GaAs and InAs/InP semiconductor compounds, emitting in the second and third telecommunication bands. One of the main achievements was the application of the Xe-PFIB technique for the precise processing of structures with quantum dots covered by a very thin capping layer, in view of creating photonic structures of a simple design with spectrally broad extraction efficiency function. Bright emission at 1,55  $\mu\text{m}$  was demonstrated from single quantum dots capped with a layer as thin as 150 nm, which is several times thinner than previously reported for FIB-processed structures. Photonic structures with a high extraction efficiency (up to 24%, which represents state-of-the-art at the 1,55  $\mu\text{m}$  range) were achieved, enabling the investigation of selected optical properties of the quantum emitters and the obtaining high purity (~99%) single-photon emission coupled to a single-mode telecom fiber. Finally, it was shown for the first time that in this technological approach, combined with optical imaging, deterministic fabrication of microstructures with quantum dots and the creation of more complex photonic structures, such as circular Bragg gratings, is also possible. The limitations of the technique, such as the destructive effect of the ion beam, can be minimized by optimizing the FIB working parameters or using additional amorphous protective coatings. The most important conclusion of this dissertation is that FIB technology, despite the challenges related to the degradation of the material's structural and optical properties, has a great potential as a tool for prototyping efficient photonic structures and is useful to bring them closer to practical application in quantum communication schemes in the fiber networks.

## Podziękowania

Pragnę złożyć wyrazy wdzięczności mojemu promotorowi, prof. dr hab. inż. Grzegorzowi Sękowi, oraz promotorowi pomocniczemu, dr inż. Pawłowi Mrowińskiemu, za ich nieocenioną pracę i wsparcie przez cały okres moich studiów doktoranckich, na wszystkich etapach powstawania tej rozprawy doktorskiej oraz w przygotowywaniu publikacji naukowych.

Serdeczne podziękowania kieruję również w stronę partnerów zagranicznych i liderów grup badawczych za dostarczenie materiałów do badań. W szczególności, dziękuję prof. Stephanowi Reitzensteinowi z Uniwersytetu Technicznego w Berlinie), oraz dr Elizavecie Semenovej, dr. Pawłowi Holeywie i Markowi Burakowskiemu z Duńskiego Uniwersytetu Technicznego.

Wyrażam również serdeczne podziękowania dla dr Beaty Ściany z Wydziału Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej za pomoc w obróbce struktur metodą trawienia chemicznego.

Dziękuję także mojemu opiekunowi technicznemu, Piotrowi Kunickiemu, za udzielone wsparcie, a także moim przełożonym oraz właścicielom firmy Nanores, Marcinowi Wielebskiemu i Pawłowi Modrzyńskiemu, za zgodę na podjęcie studiów w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy” i wsparcie w trakcie jego realizacji. Serdecznie dziękuję też moim koleżankom i kolegom z firmy za dzielenie się wiedzą oraz wspianą atmosferę, a w szczególności Aleksandrze Chudzyńskiej, z którą miałem przyjemność współpracować i która dzieliła się ze mną swoimi doświadczeniami z zakresu mikroskopii FIB/SEM.

Na koniec, pragnę złożyć serdeczne podziękowania mojej żonie za wytrwałość i cierpliwość okazaną podczas realizacji tego projektu, a także całej mojej rodzinie za nieustające wsparcie.

*Niniejszą pracę dedykuję mojemu synowi, Hubertowi.*

# Spis treści

1. Wstęp.....	8
2. Podstawy teoretyczne.....	13
2.1. Struktury fotoniczne.....	13
2.2. Kropki kwantowe.....	15
2.3. Kinetyka przejść ekscytonowych w kropkach kwantowych.....	18
2.4. Wydajność ekstrakcji emisji z kropki kwantowej.....	25
2.5. Czystość emisji jednofotonowej.....	26
3. Mikroskop dwuwiązkowy SEM/FIB.....	33
3.1. Zastosowania mikroskopu SEM/FIB.....	33
3.2. Podstawy budowy mikroskopu SEM/FIB.....	37
3.3. Parametry wiązki jonowej.....	39
3.3.1. Napięcie przyspieszające i energia kinetyczna jonów.....	39
3.3.2. Natężenie prądu wiązki.....	39
3.3.3. Czas pobytu wiązki.....	40
3.3.4. Overlap – nakładanie się wiązek.....	41
3.4. Tryb skanowania wiązki.....	42
3.5. Budowanie wzorców.....	43
4. Oddziaływanie skupionej wiązki jonów z materiałem.....	44
4.1. Głębokość penetracji jonów.....	44
4.2. Rozpylanie materiału za pomocą FIB.....	46
4.3. Redepozycja materiału.....	47
4.4. Efekt kanałowania.....	48
4.5. Degradacja materiału pod wpływem działania FIB.....	50
4.6. Amorfizacja.....	54
4.7. Gromadzenie się ładunku na próbce.....	55
5. Opis próbek.....	57
5.1. Kropki kwantowe InGaAs/GaAs emitujące w zakresie II okna telekomunikacyjnego.....	57
5.2. Kropki kwantowe InAs/InP emitujące w zakresie III okna telekomunikacyjnego.....	58

6.	Metody spektroskopowe .....	60
7.	Modelowanie.....	63
7.1.	Modelowanie wpływu wiązki jonów .....	63
7.1.1.	Zasada działania SRIM .....	63
7.1.2.	Porównanie wpływu wiązek Ga oraz Xe .....	64
7.1.3.	Porównanie warstw ochronnych .....	65
7.2.	Modelowanie foniczne .....	69
7.2.1.	Wyniki symulacji dla mikrostruktur fonicznych.....	69
7.2.2.	Charakterystyka i morfologia struktury typu meza.....	73
8.	Wytwarzanie mikrostruktur fonicznych.....	75
8.1.	Nanoszenie warstw ochronnych.....	75
8.2.	Pierwsze struktury foniczne z kropkami kwantowymi .....	77
8.3.	Badanie wpływu grubości warstwy nad kropkami kwantowymi .....	83
8.4.	Mikrostruktury z kropkami kwantowymi InAs/InP .....	86
8.5.	Struktury z koncentrycznym rezonatorem .....	88
8.6.	Podsumowanie .....	89
9.	Wyniki spektroskopowe dla struktur wytworzonych w podejściu niedeterministycznym .....	91
9.1.	Mikrostruktury z kropkami InGaAs/GaAs.....	91
9.2.	Mikrostruktury foniczne z kropkami kwantowymi InAs/InP emitującymi w zakresie 1,55 $\mu\text{m}$ .....	95
9.2.1.	Czystość emisji pojedynczych fotonów .....	96
9.2.2.	Wydajność ekstrakcji emisji.....	98
10.	Deterministyczne wytwarzanie struktur fonicznych w układzie materiałowym InAs/InP .....	100
10.1.	Markery jako układ odniesienia przy użyciu Xe-PFIB.....	100
10.2.	Mapowanie PL i lokalizacja kropek.....	102
10.3.	Pomiary spektroskopowe deterministycznych mikrostruktur.....	106
11.	Podsumowanie .....	108
12.	Dorobek autora rozprawy.....	110
12.1.	Publikacje.....	110
12.2.	Wystąpienia konferencyjne .....	110

13. Bibliografia ..... 112

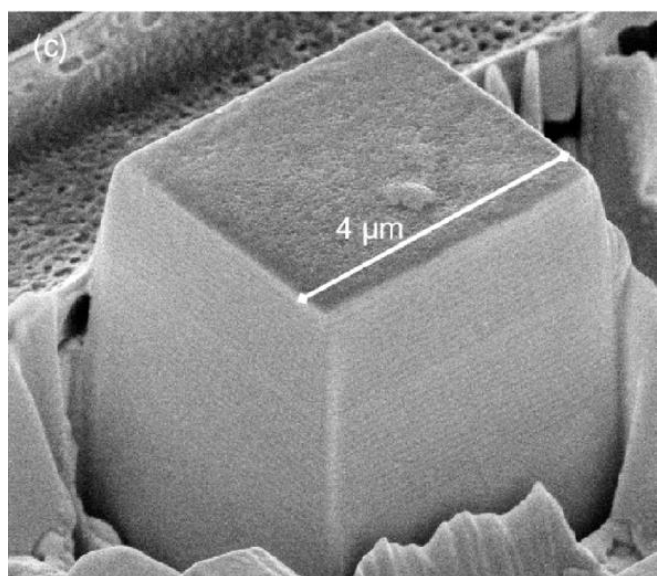


# 1. Wstęp

Z powodu ogromnego wzrostu w ostatnich latach zainteresowania zastosowaniem technologii kwantowych w różnych dziedzinach życia, w szczególności w aspekcie optycznego, wydajnego oraz bezpiecznego przetwarzania i przesyłania informacji [1], naukowcy na całym świecie skoncentrowali swoje wysiłki na projektowaniu, wytwarzaniu i badaniu nieklasycznych źródeł promieniowania, w tym źródeł pojedynczych fotonów jako najbardziej podstawowego elementu optycznych układów kwantowych. Znajdują one zastosowanie w komunikacji kwantowej (ang. quantum communication) oraz w obliczeniach kwantowych (ang. quantum computing). Istnieje kilka konkurencyjnych sposobów generowania pojedynczych fotonów w oparciu o różne układy fizyczne, jak na przykład pułapki jonowe [2], centra barwne w diamentach [3] lub defekty w innych materiałach szerokoprzerwowych [4]. W tej pracy skoncentrowano się na półprzewodnikowych kropkach kwantowych [5] umieszczonych w strukturach fonicznych. Zaletą kropek kwantowych jest możliwość kontrolowania zakresu widmowego emisji poprzez zmianę składu, kształtu kropek lub naprężeń [6], [7]. Dzięki temu osiągalna jest też emisja w obszarze okien transmisyjnych w światłowodach [8], [9], [10], [11]. Ponadto, kropki kwantowe można zintegrować z powszechną elektroniką budowaną na krzemie i dzięki temu umieszczać w falowodowych strukturach fonicznych [12], będących podstawą skalowalnej technologii fonicznych kwantowych układów scalonych [1]. Kolejnymi atutami emiterów na bazie kropek kwantowych jest możliwość wyzwalaania pojedynczych fotonów na żądanie, również fotonów nierozróżnialnych oraz splątanych par fotonów [13], a także osiągalne wysokie szybkości generacji nawet do zakresu częstotliwości gigahercowych [14], w szczególności dzięki wykorzystaniu oddziaływania światło-materia w strukturze fonicznej [15].

Jak wspomniano wcześniej, generowanie na żądanie pojedynczych fotonów ze źródeł charakteryzujących się ultra niskim prawdopodobieństwem procesów wielofotonowych (potocznie zwanym czystością emisji jednofotonowej) i dużą szybkością generacji, jest niezbędne dla potencjalnych zastosowań w komunikacji kwantowej i kwantowych systemach obliczeniowych. Dotyczy to zarówno kwantowych fonicznych układów scalonych jak i ultra bezpiecznych schematów komunikacyjnych, np. w kwantowej dystrybucji klucza - QKD (ang. Quantum Key Distribution), również w sieciach światłowodowych [16], [17]. Pewnym ograniczeniem technicznym stosowania półprzewodnikowych kropek kwantowych jest ich temperatura pracy, która dla kropek emitujących w paśmie telekomunikacyjnym jest w zakresie temperatur kriogenicznych. Obecnie problem ten rozwiązuje się przez stosowanie kompaktowych chłodziarek opartych w działaniu o zamknięty cykl przemian gazowych (np. chodziarka Stirlinga) [8], [18].

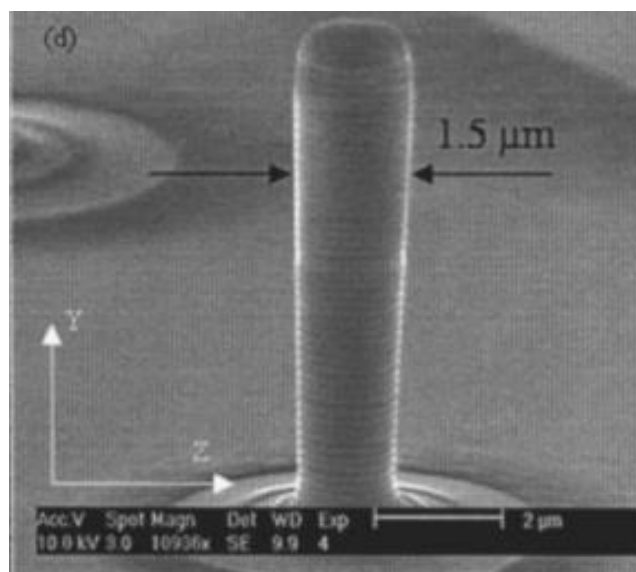
Główną motywacją do tworzenia struktur fotonicznych z wykorzystaniem technologii FIB (ang. Focused Ion Beam) jest zaproponowanie rozwiązania alternatywnego do powszechnie stosowanej elektronolitografii EBL (ang. Electron-Beam Lithography) jako narzędzia do prototypowania konkretnych rozwiązań. EBL połączony z trawieniem to zaawansowana technika wykorzystująca wiązkę elektronową do wykonywania takich struktur, jednak proces ten składa się z wielu etapów, a przetwarzanie odbywa się na dużej powierzchni. Choć EBL jest dobrym rozwiązaniem do wielkoskalowej produkcji to proces wytwarzania pojedynczych sztuk struktur jest problematyczny, kosztowny i przede wszystkim nieefektywny, gdyż obejmuje również projektowanie i wykonanie masek litograficznych. Z kolei proces z wykorzystaniem FIB jest jednoetapowy, a skupiona wiązka jonów jest idealnym narzędziem do wytwarzania mniejszej liczby układów. Do tej pory wykorzystywano już technologię FIB do wytwarzania struktur fotonicznych typu mikro-kolumna. Realizowano takie układy z kropkami kwantowymi zarówno z materiałów z grupy II-IV jak i III-V. Zwykle jednak były to struktury z wnękami rezonansowymi wykonanymi ze zwierciadeł Bragga (ang. DBR – Distributed Bragg Reflector), które były umieszczone pod i nad warstwą kropek. Oznacza to, że obszar aktywny był pokryty grubą warstwą materiału (zwykle powyżej 1  $\mu\text{m}$ ), który automatycznie pełnił też rolę ochronną przed destruktywnym działaniem wiązki jonowej. Przykładowa struktura mikro-kolumny ZnTe/CdTe wytworzonej w ten sposób jest przedstawiona na Rys. 1.1.



Rys. 1.1 - Obraz z mikroskopu elektronowego mikro-kolumny z ZnTe/CdTe. Na obrazie zaznaczono długość boku struktury ok. 4  $\mu\text{m}$ . Na ścianach bocznych widać naprzemienne warstwy, które tworzą zwierciadła DBR. Pomiędzy nimi widoczna jest warstwa wnęki rezonansowej z kropkami kwantowymi. Rysunek z pracy [19] (Za zgodą czasopisma ACS)

Inny przykład mikro-kolumny z wnęką rezonansową pomiędzy zwierciadłami DBR, tym razem w układzie materiałowym opartym na arsenku galu, jest struktura pokazana na Rys. 1.2. W obu przedstawionych przypadkach łączna grubość warstw DBR nad

częścią aktywną wynosi powyżej jednego mikrometra. Grubość ta jest też kluczowa, aby wysoka wartość energii skupionej wiązki jonów na poziomie 30 keV nie wpłynęła negatywnie na optyczną wydajność emisji z warstwy kropek kwantowych. W przypadku próbek, w których warstwa pokrycia jest znacząco mniejsza, wykonanie procesu obróbki jonowej jest trudniejsze i bardziej wymagające technicznie z uwagi na generowanie defektów strukturalnych w bliskiej okolicy warstwy aktywnej optycznie. Jednak zaletą struktur fonicznych z niewielką grubością pokrycia w porównaniu do DBR jest fakt, iż takie układy oferują szeroką spektralnie zależność wydajności ekstrakcji emisji (nawet kilkadziesiąt nanometrów), co ułatwia dostrojenie do długości fali wąskich linii emisji z wybranej kropki, w ramach niejednorodnego zbioru kropek kwantowych [20], [21], [22]. W przypadku większości wnęk rezonansowych duże wzmocnienie sygnału (i maksymalna kolekcja emisji) osiągnięte jest dla zakresu co najwyżej kilku nm (w sensie szerokości widmowej modu optycznego), co przeważnie oznacza konieczność dopasowania go do jednej, konkretnej kropki kwantowej. Dlatego też opracowanie procesu wytwarzania prostszych struktur fonicznych, szybką i stosunkowo tanią metodą jak FIB, jest rozwiązaniem oryginalnym, które ma istotny potencjał aplikacyjny. To zaś zainspirowało autora tej rozprawy do podjęcia tej tematyki badań.

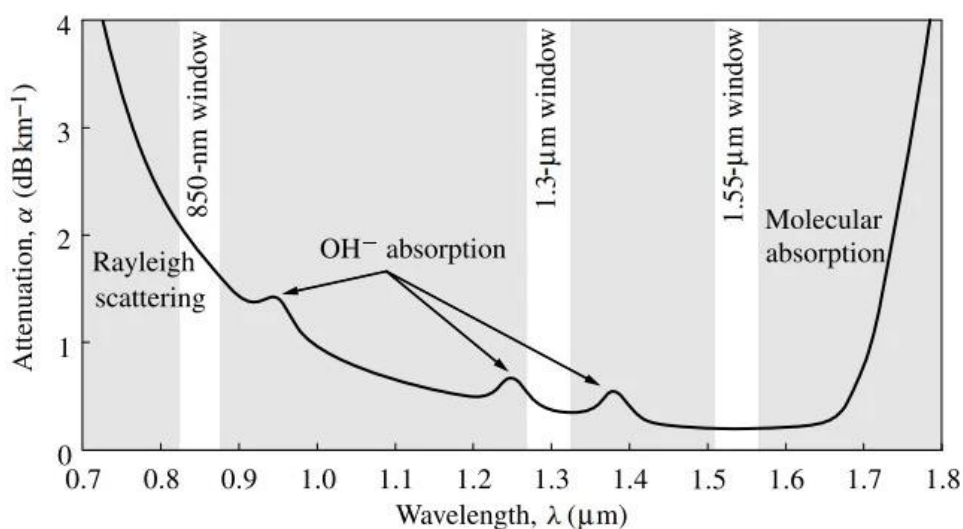


Rys. 1.2 - Obraz SEM mikro-kolumny wykonanej za pomocą FIB. Kolumna posiada dwa zwierciadła DBR oraz warstwę kropek InAs jako obszar aktywny. Średnica kolumny to około 1,5 μm. Zaczepnięto z pracy [23] (Za zgodą czasopisma American Vacuum Society)

Niniejsza rozprawa jest podsumowaniem czteroletnich badań dotyczących opracowania technologii wytwarzania struktur fonicznych za pomocą skupionej wiązki jonów FIB, z obszarem aktywnym w postaci półprzewodnikowych kropek kwantowych z materiałów grupy III-V takich jak InGaAs/GaAs oraz InAs/InP, które zdolne są emitować w bliskiej podczerwieni w zakresie telekomunikacyjnym, czyli odpowiadającym światłowodowym oknom transmisyjnym (patrz Rys. 1.3). Głównym

celem pracy było wykorzystanie technologii skupionej wiązki jonów, aby opracować proces wytwarzania wydajnych emiterów pojedynczych fotonów i rozwinąć go do poziomu, który umożliwiłby wdrożenie tej technologii. Do osiągnięcia tego celu koniecznym było wykonanie szeregu poniżej przedstawionych kroków badawczych i połączenie zasobów laboratoryjnych Katedry Fizyki Doświadczalnej Politechniki Wrocławskiej oraz firmy Nanores:

- Wybór, na podstawie danych strukturalnych i charakterystyki optycznej, struktur półprzewodnikowych z kropkami kwantowymi pod kątem rodzaju materiału aktywnego, układu warstw i grubości warstwy pokryciowej, gęstości powierzchniowej kropek oraz zakresu, intensywności emisji i gęstości linii widmowych.
- Zaprojektowanie prostych struktur fonicznych i przeprowadzenie symulacji wpływu wiązki jonów na materiał oraz przeprowadzenie testowych procesów za pomocą skupionej wiązki jonów i sukcesywna charakterystyka optyczna testowych próbek po obróbce FIB.
- Optymalizacja procesu obróbki skupioną wiązką jonów pod kątem minimalizacji efektów niepożądanych - wpływu wiązki na jakość strukturalną materiału oraz wydajność procesów promienistych.
- Wykonanie wielu serii zaprojektowanych wcześniej struktur fonicznych za pomocą FIB oraz przeprowadzenie badań mikroskopowych i optycznych dla różnych parametrów procesu celem wybrania optymalnych warunków technologicznych.
- Zaprojektowanie, wykonanie i scharakteryzowanie struktur fonicznych drugiej generacji, z zastosowaniem zoptymalizowanego procesu, pod kątem maksymalizacji kierunkowości i kolekcji emisji z kropek kwantowych (różne geometrie układu i kontrast współczynnika załamania dla różnych kombinacji materiałów).
- Określenie wydajności i czystości emisji pojedynczych fotonów z docelowych struktur zarówno w układzie w wolnej przestrzeni jak i w szczególności w układzie światłowodowym (deteckcja emisji jednofotonowej na wyjściu jednomodowego światłowodu telekomunikacyjnego).



Rys. 1.3 - Wykres współczynnika tłumienia dla światłowodu kwarcowego wykorzystywanego w telekomunikacji w zależności od długości fali. Oznaczono tzw. drugie i trzecie okno transmisji przypadające przy 1,3  $\mu\text{m}$  oraz 1,55  $\mu\text{m}$  (Za <https://www.fiberoptics4sale.com/blogs/wave-optics/attenuation-in-fibers>).

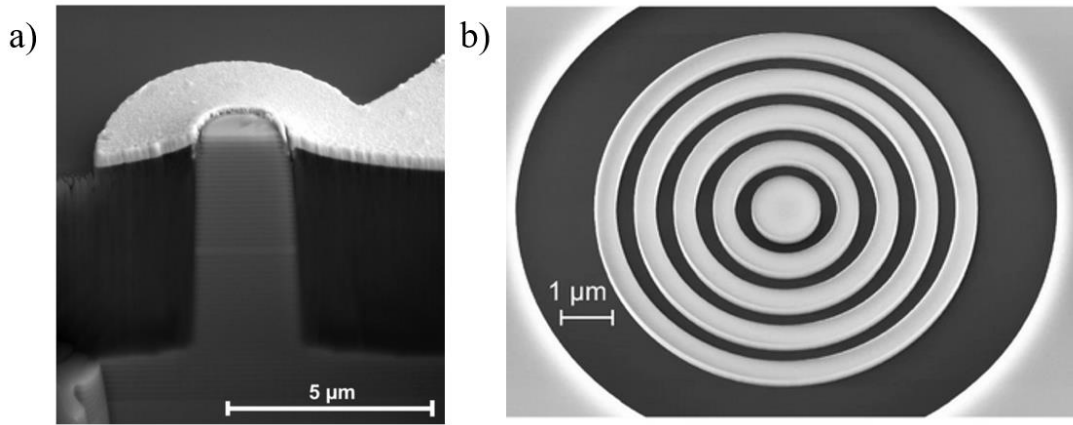
Rozprawa jest zorganizowana w sposób następujący. Pierwszy rozdział dotyczy podstaw teoretycznych związanych z fizyką półprzewodnikowych kropek kwantowych i omówienia ich najważniejszych własności. Omówione są procesy związane z emisją z różnych kompleksów ładunkowych/ekscytonowych związanych w kropkach kwantowych, zdefiniowana jest wydajność kolekcji emisji ze struktury fotonicznej oraz wprowadzone pojęcie funkcji korelacji drugiego rzędu, która jest stosowana do określenia czystości emisji jednofotonowej (prawdopodobieństwa wystąpienia procesów wielofotonowych). W kolejnych rozdziałach opisano budowę, główne parametry i zastosowania mikroskopu dwuwiązkowego SEM/FIB (ang. Scanning Electron Microscopy / Focused Ion Beam) i omówiono mechanizmy oddziaływania jonów z materią celem zrozumienia wpływu skupionej wiązki jonów na strukturę krystaliczną. W dalszej części przedstawiono materiały do badań, czyli próbki półprzewodnikowe z kropkami kwantowymi. W kolejnym rozdziale zaś opisano zastosowane metody spektroskopowe. Następne rozdziały dotyczą zasadniczej, autorskiej części pracy i przedstawiają jej najważniejsze rezultaty. Zawierają opis procesu wytwarzania struktur fotonicznych, wyniki symulacji numerycznych oraz wyniki badań optycznych. Przedstawione są rezultaty badań dla struktur z kropkami kwantowymi InGaAs/GaAs oraz InAs/InP w wytworzonych strukturach fotonicznych, zarówno w sposób niedeterministyczny jak i deterministyczny, emitujące w zakresie drugiego i trzeciego okna transmisji światłowódów krzemionkowych.

## 2. Podstawy teoretyczne

Rozdział ten prezentuje podstawy fizyki półprzewodnikowych kropek kwantowych. W szczególności omawiane są podstawowe możliwości inżynierii strukturalnej i materiałowej, które przekładają się na dostosowanie zakresu widmowego do konkretnych aplikacji. Opisane pokrótce są też procesy generacji oraz rekombinacji nośników w obrazie ekscytonowym, oraz spodziewane zależności intensywności fotoluminescencji ekscytonu, bieksytonu i trionu od szybkości generacji nośników poprzez kontrolę szybkości generacji, czyli gęstości mocy przy pobudzeniu optycznym. Wreszcie, zdefiniowane są również współczynnik ekstrakcji emisji oraz funkcja korelacji drugiego rzędu wraz z opisem jej związku z czystością emisji jednofotonowej.

### 2.1. Struktury foniczne

Struktury foniczne to obiekty, w których dzięki zmianom współczynnika załamania można kontrolować propagację światła (kierunek ruchu fotonów), albo wręcz pułapkować fotony w co najmniej jednym wymiarze, w sposób analogiczny do tego, jak w strukturach półprzewodnikowych kontroluje się ruch elektronów. W analogii do kryształów atomowych, periodyczna zmiana współczynnika załamania może prowadzić do powstawania tzw. przerw fonicznych (ang. photonic band gaps), tzn. dla pewnego zakresu energii fotonów (długości fali) światło nie może się rozchodzić w danym kierunku. Najprostszym przypadkiem jest jednowymiarowy kryształ foniczny w postaci jednowymiarowego zwierciadła Bragga, które w praktyce wykorzystuje się na przykład do tworzenia wnęk rezonansowych w wielu różnych zastosowaniach, np. laserach z emisją pionową VCSEL (ang. Vertical Cavity Surface Emitting Laser) albo mikro-kolumnach z kropkami kwantowymi do eksperymentów z dziedziny elektrodynamiki kwantowej w ciele stałym (patrz przykład mikro-rezonatora kolumnowego utworzonego pomiędzy dwoma zwierciadłami DBR na Rys. 2.1(a) [24]. Innym przykładem struktury fonicznej jest koncentryczny rezonator Bragga, tzw. rezonator CBG (ang. Circular Bragg Grating), w którym następuje ograniczenie foniczne w płaszczyźnie przez co formuje się wnęka rezonansowa w centrum takiej struktury - Rys. 2.1(b) [25].



Rys. 2.1 – (a) Przekrój SEM mikro-kolumny, którą wycięto za pomocą wiązki jonów w celu wizualizacji struktury warstwy DBR oraz wnęk [24] (Za pozwoleniem IOP Publishing). (b) Obraz SEM wnęki CBG wytrawionej w InP na SiO<sub>2</sub> (za pracą [25] na podstawie licencji Creative Commons Attribution 4.0 International License )

W strukturach fonicznych jednym ze zjawisk związanych z oddziaływaniem światła i materii na gruncie mechaniki kwantowej jest efekt Purcella [26], [27], który polega na zmianie szybkości emisji spontanicznej emitera (np. ekscytonu w kropce kwantowej) umieszczonego w strukturze fonicznej na skutek rezonansu z modem fali elektromagnetycznej wnęki rezonansowej. Efekt Purcella można zdefiniować też jako zmianę szybkości przejścia optycznego (prawdopodobieństwa rekombinacji) na skutek zwiększenia lub zmniejszenia gęstości modów optycznych we wnęcie optycznej w stosunku do przypadku bez rezonatora. Korzystając ze złotej reguły Fermiego dla przejść dipolowych oraz przy założeniu, że gęstość modów optycznych w strukturze fonicznej z trójwymiarowym ograniczeniem przestrzennym można opisać funkcją Lorentza, wyrażenie na współczynnik Purcella można zapisać jako:

$$F_P = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_0} = F_{cav} \left( \frac{\vec{E}(\vec{r}_A) \cdot \vec{\mu}}{|\vec{E}_{max}| |\vec{\mu}|} \right)^2 \frac{1}{1 + 4Q \left( \frac{\lambda}{\lambda_{cav}} - 1 \right)^2}, \quad (2.1)$$

gdzie  $\Gamma_r$  i  $\Gamma_0$  to odpowiednio szybkość rekombinacji we wnęcie i w materiale litym, a  $F_{cav}$  to współczynnik Purcella w rezonansie spektralnym i przestrzennym. Człon  $\left( \frac{\vec{E}(\vec{r}_A) \cdot \vec{\mu}}{|\vec{E}_{max}| |\vec{\mu}|} \right)^2$  opisuje niedopasowanie przestrzenne dipola  $\vec{\mu}$  względem rozkładu pola elektrycznego fali elektromagnetycznej, gdzie  $\vec{E}(\vec{r}_A)$  to natężenia pola elektrycznego w miejscu położenia dipola, a  $\vec{E}_{max}$ , to maksymalne natężenie pola. Drugi człon zawierający wyrażenie  $4Q \left( \frac{\lambda}{\lambda_{cav}} - 1 \right)^2$  opisuje niedopasowanie spektralne przejścia optycznego emitera względem energii modu optycznego w strukturze fonicznej, gdzie  $\lambda$  to długość emitowanej fali elektromagnetycznej, a  $\lambda_{cav}$  to długość fali

odpowiadająca modowi optycznemu wnęki, z kolei  $Q$  to współczynnik dobroci wnęki. Współczynnik Purcella  $F_P$  przybiera szczególną postać w warunkach rezonansu spektralnego i dla położenia emitera dokładnie w maksimum rozkładu pola:

$$F_P = F_{cav} = \frac{3}{4\pi^2} \left( \frac{\lambda_{cav}}{n} \right)^3 \frac{Q}{V}, \quad (2.2)$$

gdzie  $n$  to współczynnik załamania materiału wnęki, a  $V$  objętość modu optycznego. Wynika stąd, że po stronie własności rezonatora, współczynnikiem Purcella można sterować modyfikując stosunek  $Q/V$  [28], [29].

Jedną z najprostszych, trójwymiarowych struktur fonicznych są tzw. mezy<sup>1</sup>, czyli proste geometrycznie struktury o charakterze wielomodowego rezonatora, których pierwotnym zadaniem jest ograniczenie ilości badanych emitów w obrębie obszaru pobudzania, ale dla odpowiedniej ich geometrii i kontrastu współczynników załamania mogą one także wpływać na kierunkowość emisji i na szybkość procesów rekombinacji promienistej (poprzez efekt Purcella). Współczynnik dobroci w takim przypadku jest zwykle niski, więc wpływ efektu Purcella jest przeważnie mniej znaczący. Gdy kształt mikrostruktury jest właściwie zaprojektowany, to przekłada się na poprawę kolekcji emisji z takiego obiektu w szerokim zakresie spektralnym. Do najprostszych mezy należą mikrostruktury o kształcie cylindra, prostopadłościanu lub półsfery (często nazywane mikrosoczewką), co dzięki refrakcji na granicy półprzewodnik/próżnia pozwala uzyskiwać wysokie współczynniki ekstrakcji emisji (patrz rozdział 2.4 gdzie jest on zdefiniowany). W połączeniu ze zwierciadłem od strony podłoża (np. metalicznym lub w postaci DBR) pozwala to uzyskać wydajności ekstrakcji nawet powyżej 80% [30]. Charakterystyka mezy jako struktury znajduje się w Rozdz. 7.2.2.

## 2.2. Kropki kwantowe

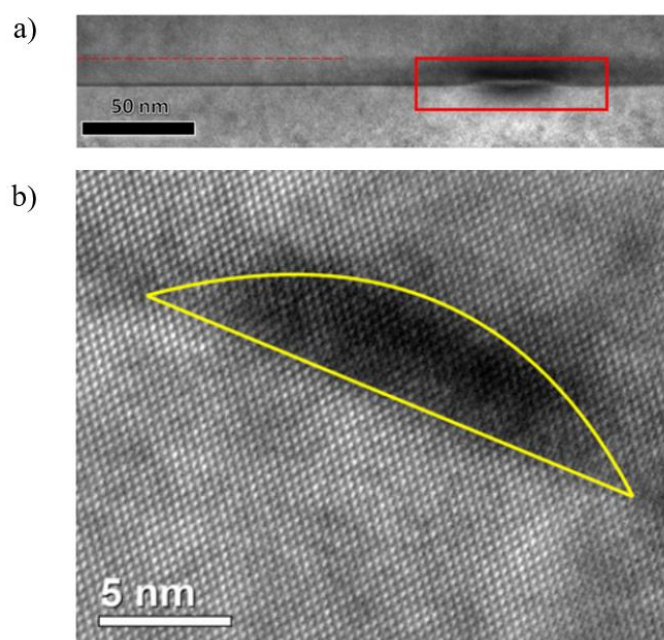
Półprzewodnikowe kropki kwantowe powstałe w wyniku wzrostu w procesach epitaksjalnych, są to najczęściej obiekty o charakterystycznych wymiarach rzędu kilkudziesięciu nanometrów w płaszczyźnie i kilku nanometrów wysokości, wytworzone z materiału o mniejszej przerwie wzbronionej ( $E_g$ ) w otoczeniu innego materiału bariery o większej przerwie. Przekłada się to na ograniczenie przestrzenne nośników ładunku w trzech wymiarach i dyskretne widmo dostępnych stanów energetycznych, w analogii do powłok elektronowych w atomach. Kropki podczas

---

<sup>1</sup> W języku polskim nie istnieje bezpośrednio tłumaczenie z języka angielskiego słowa „mesa” używana bardzo często jako ogólna nazwa mikrostruktur wytworzonych na powierzchni próbki półprzewodnikowej (niezależnie od ich fonicznego przeznaczenia). Mimo tego na potrzeby tej rozprawy autor posługuje się będzie czasem spolszczoną wersją tego słowa „meza”, choć jest to określenie żargonowe.



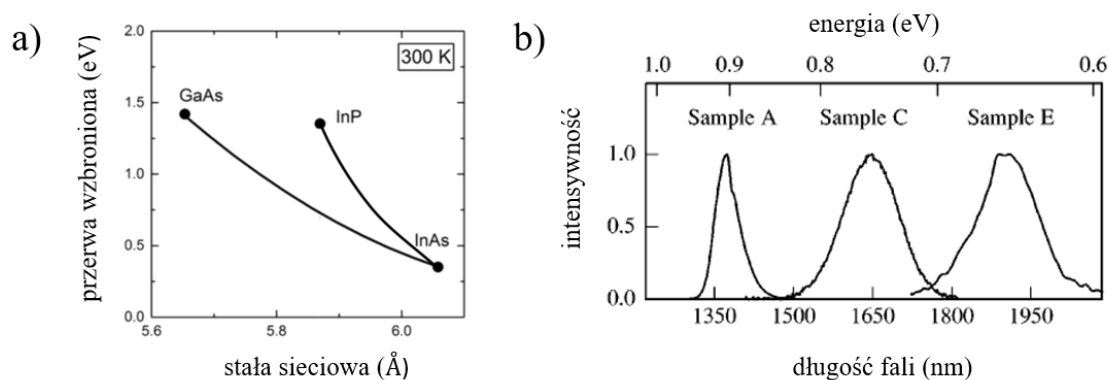
wzrostu typu Stranski-Krastanow [31] mogą powstawać w sposób tak zwanej samoorganizacji, polegający na formowaniu się trójwymiarowych wysp na dwuwymiarowej warstwie zwilżającej. Na skutek naprężeń wynikających z różnicy stałych sieciowych materiału osadzanego i podłoża, obniżenie energii powierzchniowej układu zachodzi poprzez grupowanie się atomów w formie wysp. Kropki kwantowe tego typu oparte na półprzewodnikach z grupy III-V znajdują zastosowanie w nowoczesnej optoelektronice, np. w laserach lub fotodetektorach [32], [33] dzięki możliwości dostosowania ich właściwości optycznych w szerokim zakresie. Przykładowy obraz z mikroskopii elektronowej TEM (ang. Transmission Electron Microscope) kropek kwantowych InAs/InP oraz InAs/GaAs w przekroju jest przedstawiony na Rys. 2.2. Cechą charakterystyczną jest geometria przypominająca płaski dysk lub soczewkę sferyczną. Na obrazie TEM widać też warstwę zwilżającą, na której uformowały się kropki.



Rys. 2.2 – (a) Obraz elektronowy TEM kropki kwantowej InAs/InP z wierzchnią warstwą nad kropkami 15nm [34] (Za pozwoleniem IOP Publishing). (b) Obraz TEM przedstawiający kropkę kwantową InAs/GaAs w kształcie soczewki o wysokości (za pozwoleniem IOP Publishing) 4 nm i podstawie 20 nm [35]

Zmiana szerokości przerwy energetycznej w litym materiale półprzewodnikowym w zależności od składu dla stopu dwóch lub więcej składników, np. InAs oraz GaAs, jest pierwszym ze sposobów na przestrajanie długości fali emisji kropki kwantowej. Zależność ta w funkcji stałej sieciowej dla stopów InGaAs oraz InAsP jest przedstawiona na diagramie na Rys. 2.3(a). Należy podkreślić, że chociaż zakres przestrajania sięga nawet 1 eV, to nie przekłada się on bezpośrednio na możliwości przestrajania energii przejść optycznych w kropkach kwantowych. Na skutek wpływu naprężeń oraz kwantowego efektu rozmiarowego, energia podstawowego przejścia optycznego w kropkach InAs/GaAs wynosi typowo około 1,25 - 1,3 eV (~1000 - 950

nm) w temperaturze pokojowej. Natomiast dla InAs na podłożu z InP z uwagi na mniejsze naprężenia (mniejsza różnica stałych sieciowych) przypada ona w przedziale 0,6 - 1,0 eV (~2000 - 1250 nm) w zależności od rozmiaru nanostruktur - Rys. 2.3(b) [36]. Z tego wynika, że układy z kropkami kwantowymi InAs/InP są naturalnym kandydatem do zastosowań w zakresie drugiego i trzeciego okna telekomunikacyjnego. Takie układy są jednak przeważnie bardziej niejednorodne i zwykle charakteryzują się wyższą gęstością powierzchniową w porównaniu do kropek na GaAs. Dlatego też alternatywnym rozwiązaniem jest dostosowanie układu na GaAs do pracy w podczerwieni telekomunikacyjnej. W tym przypadku wykorzystuje się różne podejścia, jak np. warstwy redukujące naprężenia nad lub pod warstwą kropek kwantowych, co przekłada się na obniżenie energii stanu podstawowego poniżej 1 eV [37], [38]. Jednak takie podejście wpływa też na morfologię kropek i nie jest neutralne z punktu widzenia niejednorodności i jakości strukturalnej.

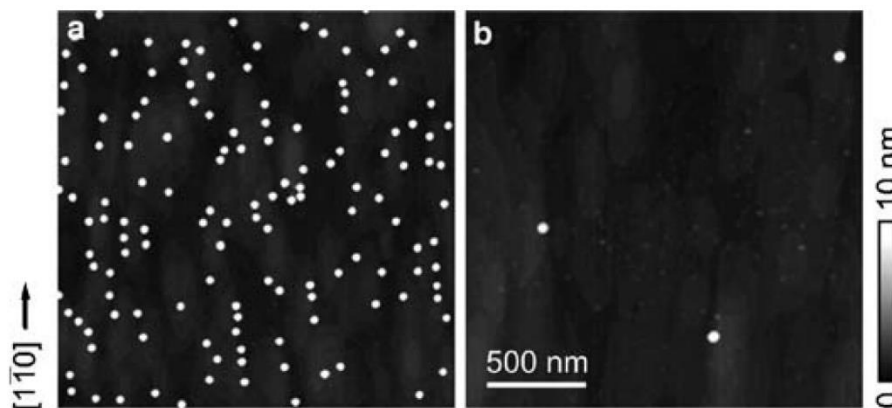


Rys. 2.3 (a) Przerwa wzbroniona w eV w zależności od stałej sieciowej dla InGaAs oraz InAsP w temperaturze 300K. (b) Widma fotoluminescencji dla różnych próbek kresek kwantowych różniących się składem (i rozmiarami), co przekłada się na zmianę zakresu emisji [36] (Za zgodą AIP Publishing).

Do zastosowań w technologiach kwantowych, gdzie elementem czynnym jest przeważnie pojedyncza kropka kwantowa, niezbędna jest dodatkowo optymalizacja procesu wzrostu celem uzyskania niskiej gęstości powierzchniowej, co można uzyskać np. poprzez sterowanie ilością osadzanego materiału, lub temperaturą albo szybkością osadzania, co wpływa na dyfuzję powierzchniową atomów [39], [40]. Rys. 2.4 przedstawia przykładowe obrazy z mikroskopu sił atomowych (ang. AFM – Atomic Force Microscope) dla próbek z kropkami kwantowymi InGaAs/GaAs o różnej gęstości.

Aby móc wykonywać eksperymenty w sposób powtarzalny na tych samych wybranych kropkach kwantowych, konieczna jest strukturyzacja powierzchni próbki (np. poprzez wytworzenie wspomnianych wyżej mezo). Jej najbardziej zaawansowaną formą jest wywarzanie mikrostruktur na powierzchni w sposób deterministyczny celem wykorzystania dokładnie jednej kropki, o wybranych, wymaganych w danym zastosowaniu własnościach (np. długości fali i intensywności emisji). Dokonać można

tego np. poprzez pozycjonowanie kropek w położeniach wyznaczonych, np. przez siatkę wytrawionych w podłożu otworów [41], albo przez odnalezienie w całym niejednorodnym zbiorze kropek o wymaganych właściwościach i usunięcie zbędnego materiału (tak wytwarza się też deterministyczne struktury fotoniczne wokół wybranych kropek) [42]. W tym drugim podejściu konieczne jest stosowanie struktur o niskiej gęstości powierzchniowej (najlepiej znacząco poniżej  $10^9/\text{cm}^2$  czyli poniżej 10 kropek na mikrometr kwadratowy) [43], [44].

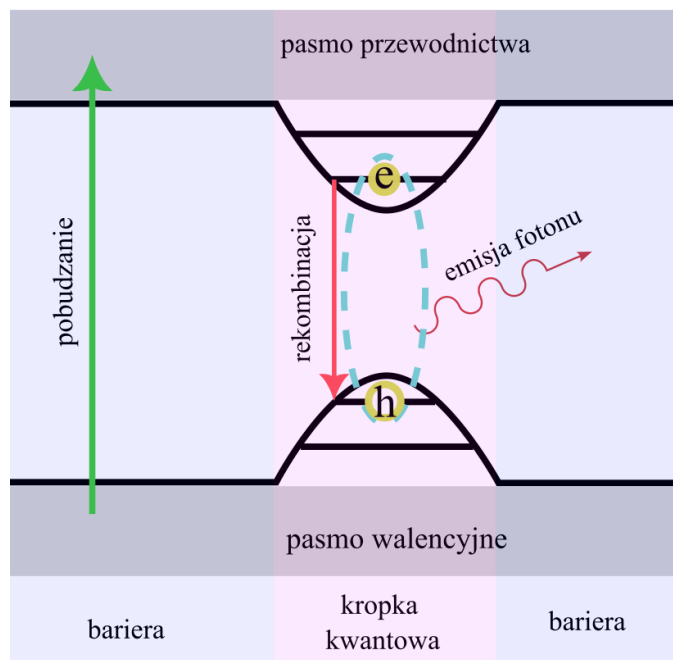


Rys. 2.4 - Obrazy AFM przedstawiający rozkład kropek kwantowych z InGaAs/GaAs na powierzchni, tj. przed ich pokryciem; (a) gęstość  $4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ; (b)  $< 10^8 \text{ cm}^{-2}$  [45] (Za pozwoleniem Springer Nature BV).

### 2.3. Kinetyka przejść ekscytonowych w kropkach kwantowych

W kropkach kwantowych, ze względu na ograniczenie przestrzenne w trzech wymiarach, pułapkowane są zarówno elektrony jak i dziury, gdy minimum potencjału w kropce występuje w paśmie przewodnictwa i walencyjnym (tzw. struktury typu pierwszego). Wówczas nośniki oddziałują ze sobą elektrostatycznie w niewielkiej objętości, co ma istotne konsekwencje dla własności przejść optycznych. Taka pojedyncza, skorelowana kulombowsko para elektron-dziura nazywana jest umownie ekscytonem. Na schemacie struktury pasmowej na Rys. 2.5 oznaczono symbolicznie ekscyton wraz z dyskretnymi, jednocząstkowymi stanami energetycznymi dla elektronów i dziur. Ekscytony mogą być generowane poprzez wzbudzenie optyczne nośników za pomocą oświetlenia promieniowaniem (np. laserowym) o stosownej energii fotonów. Jeśli ta energia jest istotnie wyższa niż energia ekscytonu (np. wyższa niż przerwa energetyczna materiału bariery) to mówimy o pobudzeniu nierezonansowym. Takie pobudzenie generuje elektrony i dziury o wysokiej energii w pasmach przewodnictwa i walencyjnym, które następnie pod wpływem oddziaływania z fononami lub innymi nośnikami termalizują do krawędzi pasm (równocześnie dyfundując w przestrzeni rzeczywistej). Nośniki w bliskim sąsiedztwie kropki kwantowej termalizują dalej do najniższego poziomu energii w kropce. Uformowany ekscyton może anihilować w procesie rekombinacji promienistej wraz z emisją fotonu.

Taki przebieg procesów przy pobudzeniu optycznym nazywany jest fotoluminescencją (wzbudzaną nierezonansowo).



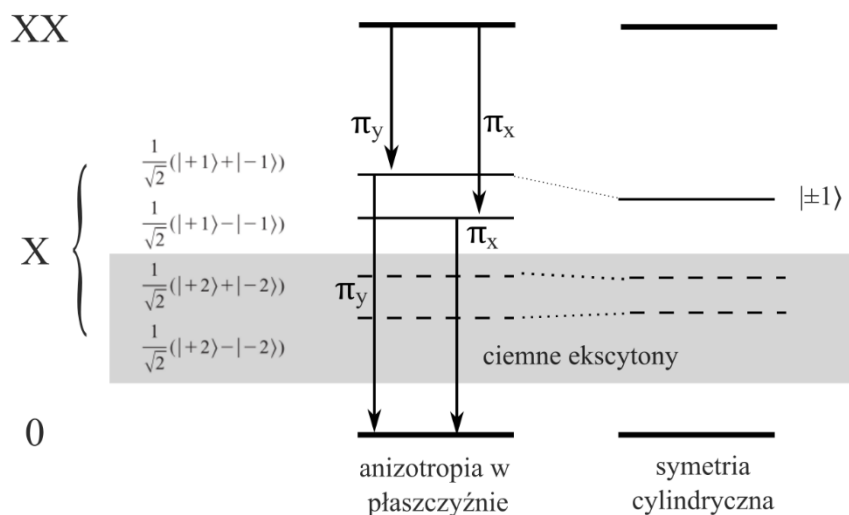
Rys. 2.5 - Schemat studni potencjału w kropce kwantowej dla pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego. W odpowiednich pasmach schematycznie zaznaczono poziomy energetyczne elektronów i dziur, oraz podstawowe procesy jak pompowanie układu i rekombinacja ekscytanu z emisją fotonu.

Ze względu na naprężenia w samoorganizujących się kropkach kwantowych i w połączeniu z efektem rozmiarowym, stany dziur ciężkich i lekkich są odseparowane od siebie energetycznie przeważnie o co najmniej kilkadziesiąt meV (w najprostszym obrazie nie uwzględniającym mieszania stanów walencyjnych) [46]. Stanem podstawowym jest wtedy stan ciężko-dziurowy, który daje dominujący wkład walencyjny do stanu podstawowego ekscytanu. W takim przypadku wyróżnić można cztery możliwe konfiguracje spinowe o rzutach momentu pędu  $S_e = |\pm 1/2\rangle$  dla elektronu i  $J_{hh} = |\pm 3/2\rangle$  dla dziury ciężkiej. To zaś przekłada się na nominalnie czterokrotnie zdegenerowany stan ekscytanu o rzutach momentu pędu  $M = |\pm 1\rangle$  i  $M = |\pm 2\rangle$ . Stany ekscytanu  $|\pm 1\rangle$  mogą oddziaływać ze światłem (fotonem) i dlatego nazywane są jasnymi, zaś stany  $|\pm 2\rangle$  które nie sprzęgają się ze światłem, są stanami ciemnymi ekscytanu.

Dodatkowo, ze względu na spin nośników i związane z nim oddziaływanie wymiany pomiędzy elektronem i dziurą, którego Hamiltonian w ogólnej postaci można zapisać jako:

$$\mathcal{H}_{exchange} = - \sum_{i=x,y,z} (a_i J_{h,i} S_{e,i} + b_i J_{h,i}^3 S_{e,i}) \quad (2.3)$$

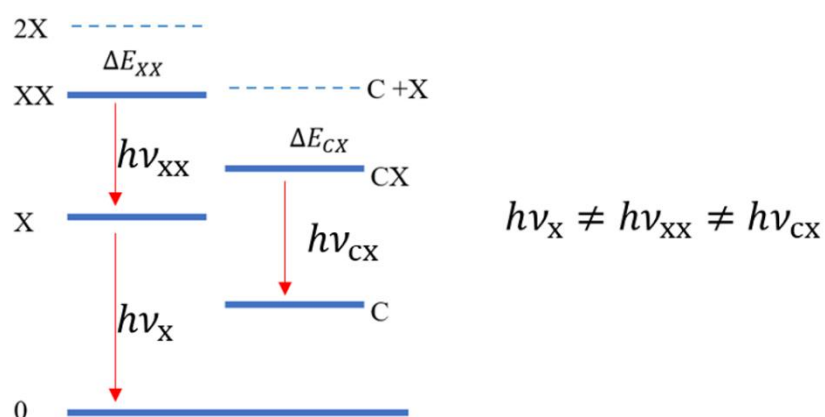
Powoduje ono częściowe zniesienie degeneracji spinowej stanów ekscytynu – stany jasne i ciemne odszczepiają się energetycznie i rozszczepieniu ulegają też stany ciemne [47], [48]. Współczynniki a i b to stałe opisujące sprzężenie spinowe. Gdy występuje asymetria potencjału wiążącego nośniki w płaszczyźnie kropki kwantowej, wtedy oddziaływanie wymiany znosi również degenerację stanów jasnych, a nowe stany własne są kombinacją liniową stanów czystych. Złamanie symetrii potencjału wiążącego może następować na skutek: i) anizotropii naprężeń w układzie, ii) asymetrii kształtu kropki, lub iii) niejednorodności przestrzennej składu chemicznego. Różnica energetyczna między stanami jasnymi ekscytynu nazywana jest rozszczepieniem struktury subtelnej (FSS – ang. Fine Structure Splitting), zwanym też rozszczepieniem anizotropowym (gdyż w pewnym sensie jest miarą anizotropii potencjału w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku wzrostu). Schemat energetyczny stanów ekscytynowych w kropce jest pokazany na Rys. 2.6. Zaznaczono tam też stan bieksytynu (co odpowiada obsadzeniu kropki dwoma ekscytynami), który na skutek zakazu Pauliego w stanie podstawowym jest stanem singletowym (dwie pary elektronów i dziur o przeciwnych spinach). Strzałki pionowe na rysunku obrazują możliwe przejścia optyczne, które na skutek mieszanej natury stanów ekscytynu dają fotony spolaryzowane liniowo (oznaczone jako  $\pi_x$  i  $\pi_y$ ), gdzie x i y oznaczają kierunki w płaszczyźnie związane z anizotropią potencjału wiążącego. Warto w tym miejscu zwrócić uwagę, że z powodu rozszczepienia stanów jasnych ekscytynu, które są stanami końcowymi przy rekombinacji ze stanu bieksytynu, te przejścia optyczne będą również rozszczepione o wartość FSS.



Rys. 2.6 - Diagram energetyczny obrazu poziomów ekscytynów w kropce kwantowej. Ekscytyn oznaczono jako X, bieksytyn jako XX. Pionowe strzałki oznaczają możliwe przejścia optyczne o różnej polaryzacji liniowej.

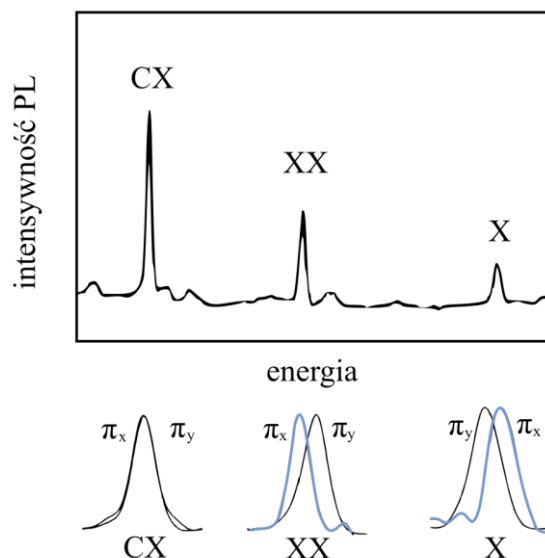
Stany jednocząstkowe różnych pasm walencyjnych, a nawet walencyjnych i przewodnictwa, ulegają wzajemnemu mieszaniu, co wpływa na charakter stanów ekscytonowych. Proces ten można opisać za pomocą elementów pozadiagonalnych hamiltonianu Kane'a w formalizmie modelu  $k\cdot p$  [49]. W związku z tym, stany walencyjne w kropkach kwantowych nie są czysto ciężko-dziurowe, lecz zawierają istotną domieszkę stanów pasma lekkich dziur (jest ona zwykle znacznie istotniejsza niż stanów pasma odszczepionego spinowo orbitalnie czy tym bardziej stanów pasma przewodnictwa). W konsekwencji, stany własne ekscytonu nie stanowią prostej kombinacji stanów podstawowych, lecz są ich niejednorodną mieszaniną, co prowadzi do powstania eliptycznie spolaryzowanych stanów własnych. Mieszanie pasm ciężko- i lekko-dziurowych skutkuje zróżnicowaną intensywnością linii emisyjnych, które odpowiadają poszczególnym polaryzacja liniowym.

W kropce kwantowej można też spułapkować większą liczbę nośników co prowadzi do powstania bardziej złożonych kompleksów ładunkowych, niekoniecznie neutralnych elektrycznie. Najprostszym z nich jest tzw. trion lub ekscyton naładowany (oznaczanym często w skrócie jako CX – ang. charged exciton) składający się z dwóch elektronów i jednej dziury, lub dwóch dziur i jednego elektronu (negatywnie lub pozytywnie naładowany ekscyton). Ze względu na zerowy wkład spinowego momentu pędu dla pary nośników jednego znaku (w stanie singletowym) oddziaływanie wymiany elektron-dziura dla trionu nie występuje. Spektralnie oznacza to, że linia emisyjna związana z rekombinacją trionu, chociaż związana z dwoma możliwymi ścieżkami rekombinacji poprzez dwa możliwe stany spinowe pojedynczego nośnika nie ulega rozszczepieniu. W skali całkowitej energii wspomnianych kompleksów ekscytonowych (X, XX, CX) poziomy energetyczne oraz możliwe przejścia optyczne zostały schematycznie przedstawione na Rys. 2.7. Jak widać, z uwagi na oddziaływania kulombowskie między nośnikami oraz wynikającej z nich energii wiązania ( $\Delta E_{XX}$ ,  $\Delta E_{CX}$ ) otrzymujemy przejścia optyczne generujące fotony o różnej energii, a więc widmo z pojedynczej kropki kwantowej najczęściej będzie się składało z kilku linii spektralnych, zwykle oddalonych od siebie o kilka meV [50]. Należy zaznaczyć, że omówiono tutaj tylko najbardziej podstawowe kompleksy ekscytonowe. W rzeczywistym układzie, w zależności o szczegółów struktury pasmowej, warunków elektrostatycznych (stopnia naładowania układu) czy warunków pobudzenia, linii widmowych może być więcej, związanych z bardziej złożonymi kompleksami (np. wielokrotnie naładowanymi albo z udziałem stanów wzbudzonych).



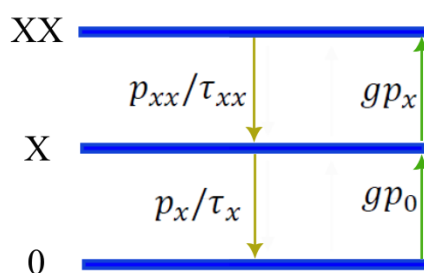
Rys. 2.7 – Stany energetyczne w kropce kwantowej dla ekscytonu, bieksytonu oraz trionu z uwzględnieniem energii wiązania bieksytonu  $\Delta E_{XX}$  oraz trionu  $\Delta E_{CX}$ . Oznaczenie „C” oznacza pozostawienie w kropce pojedynczego nośnika (dziury lub elektronu) po rekombinacji ekscytonu naładowanego.

Linie emisyjne są odseparowane od siebie o energię wiązania tak jak pokazano to schematycznie na Rys. 2.8 dla trzech najprostszych kompleksów. Dodatkowo, w części dolnej rysunku pokazano schematycznie jak spektralnie przejawia się oddziaływanie wymiany: brak rozszczepienia dla trionu oraz naprzemienne rozszczepienie liniowo spolaryzowanych przejść  $\pi_x$  i  $\pi_y$  dla X i XX.



Rys. 2.8 – Schemat fotoluminescencji w funkcji energii dla podstawowych kompleksów ekscytonowych wraz z pokazaniem struktury subtelnej ekscytonu i symetrii liniowych polaryzacji przejść  $\pi_x$  i  $\pi_y$ .

Intensywność emisji z kompleksów ekscytonowych w kropce kwantowej w zależności od gęstości mocy pobudzenia (lub szybkości generacji nośników/ekscytonów) można modelować za pomocą układu równań różniczkowych (kinetycznych) wyprowadzonych z analizy zmian prawdopodobieństwa obsadzenia stanów kropki, uwzględniając także różne prawdopodobieństwo (szybkość) rekombinacji promienistej. Najprostsza wersja tego modelu (bez trionu) uwzględnia trzy poziomy (0 – stan podstawowy układu, X oraz XX) związane ze sobą szybkościami przejść (dwie rekombinacje oraz dwie generacje) jak na Rys. 2.9.



Rys. 2.9 – Poziomy energetyczne dla stanu podstawowego, ekscytonu i bieksytonu wraz z zaznaczonymi przejściami, które są charakteryzowane poprzez szybkość generacji nośników między stanami (zielone strzałki) oraz szybkość rekombinacji (żółte strzałki)

Szybkość generacji nośników w układzie oznaczona jest przez  $g$ . Symbole  $p_0$ ,  $p_x$ ,  $p_{xx}$  oznaczają prawdopodobieństwo obsadzenia danego stanu w chwili  $t$ , a  $\tau_x$ ,  $\tau_{xx}$  oznacza czas życia stanu wzbudzonego, który definiowany jest z uwzględnieniem złotej reguły Fermiego. Przy czym stosunek promienistego czasu życia ekscytonu do bieksytonu  $\frac{\tau_x}{\tau_{xx}}$  zależy od reżimu ograniczenia przestrzennego w obrębie kropki kwantowej. W zakresie tzw. silnego wiązania stosunek czasów życia jest w przybliżeniu  $\frac{\tau_x}{\tau_{xx}} = 2$  (co znajduje też potwierdzenie w danych doświadczalnych). W najprostszym obrazie można to tłumaczyć dwukrotnie większą liczbą możliwości rekombinacji dla XX (dwa ekscytony), co zwiększa prawdopodobieństwo rekombinacji w stosunku do pojedynczego ekscytonu i dzięki temu dwukrotnie zmniejsza czas życia bieksytonu. Rzeczywisty obraz jest znacznie bardziej złożony z powodu z powodu rozszczepienia stanów ekscytonu i wewnętrznej kinetyki relaksacji pomiędzy nimi, związanej też z obrotem spinu [51], [52]. Ostatecznie, w zależności od ograniczenia przestrzennego i kinetyki tej wewnętrznej relaksacji stosunek czasów życia  $\frac{\tau_x}{\tau_{xx}}$  może zmieniać się w przedziale od 1 do 4.



W modelu trójpoziomowym, zmiany obsadzenia danego stanu w czasie zapisać można w formie następującego układu równań:

$$\frac{dp_X}{dt} = gp_0 + \frac{p_{XX}}{\tau_{XX}} - \frac{p_X}{\tau_X} - gp_X, \quad (2.4)$$

$$\frac{dp_{XX}}{dt} = gp_X - \frac{p_{XX}}{\tau_{XX}}, \quad (2.5)$$

$$\frac{dp_0}{dt} = -gp_0 + \frac{p_X}{\tau_X}, \quad (2.6)$$

gdzie podane są składowe zwiększające oraz zmniejszające prawdopodobieństwa wybranych przejść optycznych zgodnie ze schematem na Rys. 2.9 (i przy domyślnym założeniu braku innych stanów w układzie, oraz zaniedbaniu procesów dwufotonowych). W celu rozwiązania powyższego układu równań należy założyć, że układ jest w stanie ustalonym. Wprowadzenie warunków stacjonarnych jest możliwe, gdy układ jest pobudzany laserem w sposób ciągły ze stałą w czasie określoną mocą (szybkością generacji). Stan równowagi dynamicznej zostaje osiągnięty, gdyż rekombinujące ekscytony są równoważone z tymi, które są generowane, co sprawia, że po uśrednieniu w czasie ilość utworzonych kompleksów ekscytonowych w układzie jest stała w jednostce czasu. Co więcej, w całym układzie suma prawdopodobieństw obsadzenia stanów powinna wynosić 1, czyli:

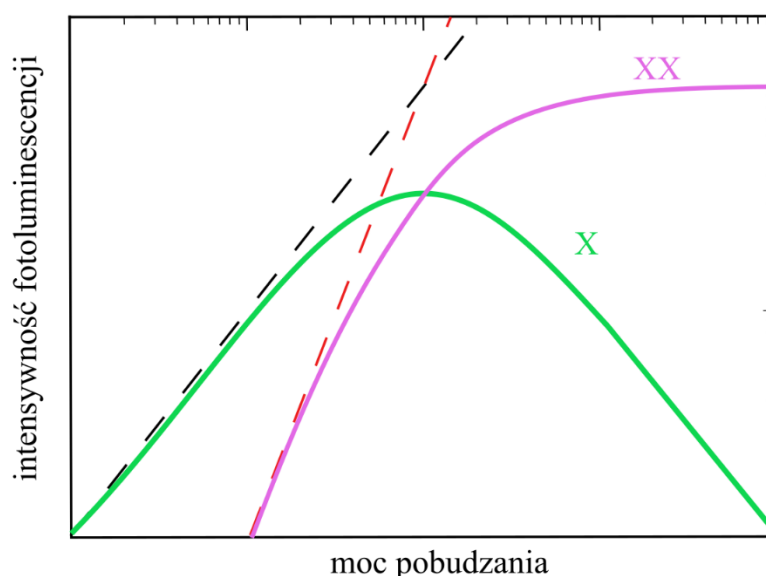
$$1 = p_0 + p_X + p_{XX} \quad (2.7)$$

Rozwiązaniem powyższych równań są wyrażenia na  $p_0$ ,  $p_X$ ,  $p_{XX}$ , co pozwala wyznaczyć wyrażenia na intensywność fotoluminescencji dla ekscytonu  $I_X$  i biekscytonu  $I_{XX}$  zadane jako:

$$I_X \propto \frac{p_X}{\tau_X} = \frac{g}{1 + g\tau_X + g^2\tau_X\tau_{XX}} \quad (2.8)$$

$$I_{XX} \propto \frac{p_{XX}}{\tau_{XX}} = \frac{g^2\tau_X}{1 + g\tau_X + g^2\tau_X\tau_{XX}} \quad (2.9)$$

Zależności te narysowane w funkcji szybkości generacji nośników w skali podwójnie logarytmicznej pokazano na Rys. 2.10. Istotnym wnioskiem z tego płynącym, o ważnych konsekwencjach praktycznych związanych z interpretacją danych doświadczalnych, jest fakt, że dla małych szybkości generacji, intensywność emisji ze stanu ekscytonu rośnie w przybliżeniu liniowo, a dla biekscytonu kwadratowo z mocą pobudzenia. Powyższy model może być dodatkowo rozbudowany uwzględniając kolejne wyższe poziomy energetyczne lub też stany trionu. Powstanie wtedy bardziej skomplikowany układ równań różniczkowych, ale dynamika prawdopodobieństwa obsadzeń dla odpowiednich stanów ekscytonowych i biekscytonowych w zakresie małych wartości  $g$  (gęstości mocy pobudzenia) będzie zbliżona do tej opisywanej w modelu trójpoziomowym. Z kolei intensywność fotoluminescencji dla trionu może różnić się do tej reprezentowanej przez neutralny ekscyton nawet dla małych mocy, mimo podobnego czasu życia [53].



Rys. 2.10 - Zależność intensywności fotoluminescencji od mocy pobudzenia na wykresie podwójnie logarytmicznym. Czarna linia przerywana to zależność liniowa. Zielona linia ciągła to ekscyton X. Czerwona linia przerywana to zależność kwadratowa. Fioletowa linia ciągła to biekscyton XX.

## 2.4. Wydajność ekstrakcji emisji z kropki kwantowej

Wydajność ekstrakcji  $\eta$  (często nazywana wydajnością kolekcji fotonów) z kropki kwantowej określa stosunek ilości fotonów wyprowadzonych z mikrostruktury w kierunku detektora w kąt bryłowy zbierającego układu optycznego (przyjmując pierwszą soczewkę lub obiektyw jako idealnie kolimujący układ optyczny, który prowadzi wiązkę na detektor) do całkowitej ilości fotonów generowanych z kropki kwantowej. W kolejnych rozdziałach będzie omawiane wyznaczanie  $\eta$  numerycznie oraz doświadczalnie dla wybranych przypadków badanych w tej pracy. W przypadku obliczeń w zasadzie wystarczy skorzystać z powyższej definicji, natomiast w

przypadku wyznaczania  $\eta$  doświadczalnie, należy wyeliminować charakterystykę układu doświadczalnego, przede wszystkim określając wydajność układu  $\eta_{układ}$ , na co składa się iloczyn transmisji przez kolejne elementy włącznie z wydajnością kwantową detektora. W efekcie doświadczalnie określa się  $\eta_{układ}$  z wykorzystaniem lasera impulsowego o zadanej repetycji ( $f_{laser}$ ) i długości fali odpowiadającej zakresowi emisji, oraz przy założeniu, że każdy impuls generuje w kropce kwantowej badany kompleks ekscytonowy, gdzie korzystamy z wyrażenia:

$$\eta_{dośw} = \frac{cps}{\eta_{układ} f_{laser}}, \quad (2.10)$$

gdzie *cps* oznacza ilość zliczeń na sekundę na detektorze (ang. counts per second) dla wybranej linii spektralnej.

W kontekście struktur fotonicznych, współczynnik ten pośrednio wyraża też zdolność do ukierunkowania luminescencji w kierunku układu detekcji. Rozróżnić można dwa podstawowe typy struktur fotonicznych ze względu na szerokość widmową pasma wysokiej wydajności ekstrakcji:

- Struktury o wąskim zakresie wydajności  $\eta$ , które posiadają wnękę rezonansową o wysokim współczynnik dobroci  $Q$  (np. mikro-kolumna z wnęką pomiędzy zwierciadłami DBR, defekt w kryształach fotonicznych)
- Struktury o szerszym zakresie wydajności  $\eta$ , które nie posiadają wnęki albo powstała wnęka ma bardzo niską dobroć (np. mikrosoczewki sferyczne albo cylindryczne, zwane też mezami).

Warto podkreślić, że struktura tzw. kołowej siatki Bragga CBG łączy w sobie powyższe cechy, tzn. posiada szersze niż inne rezonatory pasmo wysokiej wydajności ekstrakcji wraz ze wzmocnieniem odpowiadającym podstawowemu modowi wnęki, utworzonej przez koncentryczny rezonator Bragga (patrz Rozdz. 8.5).

Współczynnik wydajności ekstrakcji w praktyce jest także ograniczony z uwagi na skończoną wewnętrzną wydajność kwantową  $\eta_{IQE}$ , która może sięgać 80-90% [54]. Oznacza to, że w układzie zawsze będą straty energii na skutek procesów niepromienistych. Dla materiałów o wysokiej jakości strukturalnej często zakłada się, że parametr ten jest bliski jedności (100% wewnętrznej wydajności kwantowej), i zaniedbuje jego wpływ przy wyznaczaniu ekstrakcji emisji.

## 2.5. Czystość emisji jednofotonowej

Prawdopodobieństwo wyemitowania dokładnie jednego fotonu po wzbudzeniu impulsem optycznym lub elektrycznym, często jest potocznie nazywane „czystością” emisji jednofotonowej źródła. Źródło emitujące więcej niż jeden foton naturalnie nie jest idealnym źródłem jednofotonowym. W takim przypadku źródło nie może zostać

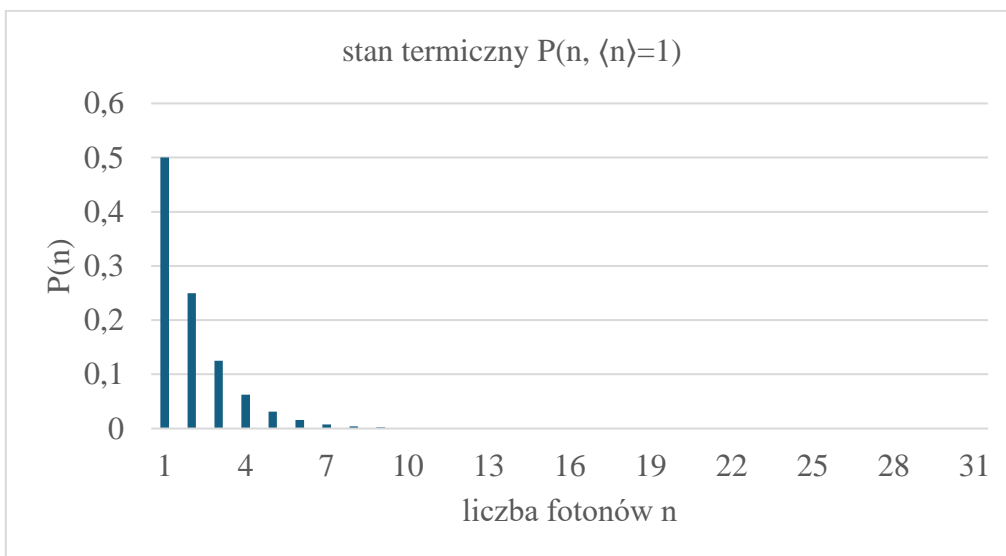
zakwalifikowane jako w pełni bezpieczne pod kątem transferu informacji kwantowej, i w praktyce, w zależności od zastosowania, optymalizuje się źródło celem minimalizacji prawdopodobieństwa procesów wielofotonowych.

Funkcja korelacji drugiego rzędu oznaczana jako  $g^{(2)}(\tau)$  jest w optyce kwantowej wykorzystywana do analizy statystycznych właściwości strumienia fotonów. Dostarcza informacji o czasowych korelacjach między fotonami w polu świetlnym i jest wykorzystywana do rozróżniania różnych rodzajów stanów pola fotonów, takich jak pole termiczne, koherentne i nieklasyczne, których rozkłady prawdopodobieństwa oraz ich wektory stanu (w przypadku stanu termicznego wyrażone w formalizmie macierzy gęstości) zapisane w notacji Diraca są przedstawione w Tab. 2.1 na podstawie dwóch parametrów, średniej liczby fotonów  $\langle n \rangle$  oraz liczby fotonów  $n$  [55].

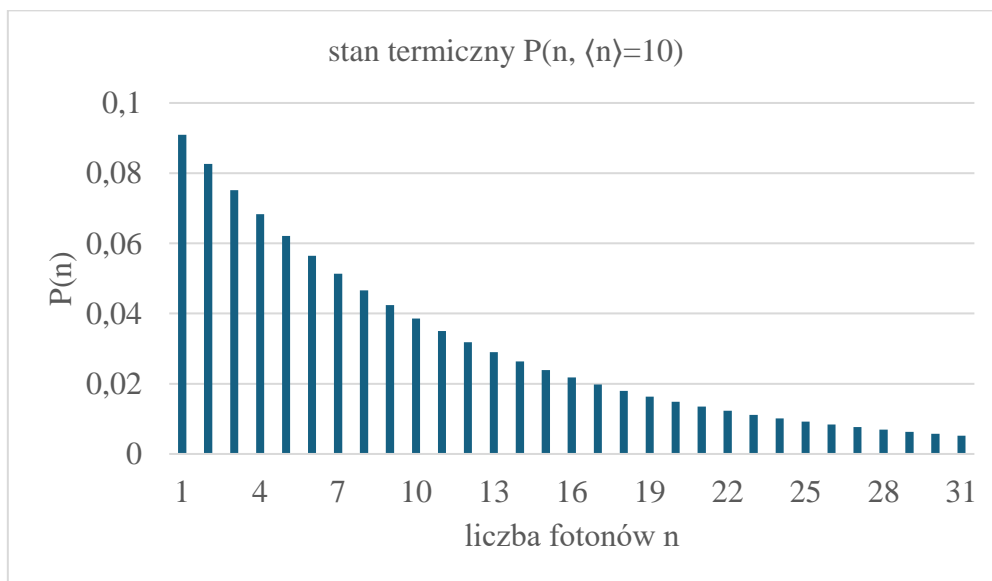
Stan termiczny	Stan koherentny	Stan n-fotonowy
$P(n) = \frac{\langle n \rangle^n}{(1 + \langle n \rangle)^{1+n}}$	$P(n) = e^{-\langle n \rangle} \frac{\langle n \rangle^n}{n!}$	$P(n) = \delta_{nm}$
$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\langle n \rangle^n}{(1 + \langle n \rangle)^{1+n}}  n\rangle\langle n $	$e^{-\frac{ \alpha ^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}  n\rangle$	$ n\rangle$

Tab. 2.1 – Poszczególne stany pola fotonów oraz ich funkcje rozkładu prawdopodobieństwa w zależności od liczby fotonów  $n$  oraz średniej liczby fotonów w układzie  $\langle n \rangle$ . Dla stanu koherentnego  $\alpha$  jest wartością własną operatora anihilacji.

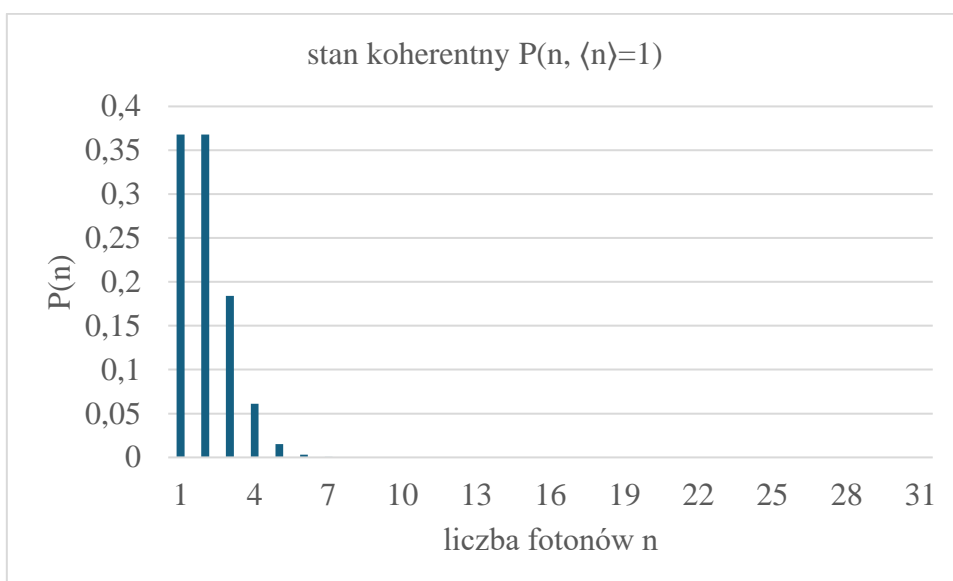
Poniżej przedstawiono różnice wynikające z charakteru źródła, wyróżniając źródła termiczne (klasyczne światło), koherentne (laserowe), oraz kwantowe (fotonowe). Z tego względu dla wartości średniej liczby fotonów w układzie:  $\langle n \rangle = 1$  oraz  $\langle n \rangle = 10$ , zostały przedstawione rozkłady funkcji  $P(n, \langle n \rangle)$  w funkcji liczby fotonów w układzie - Rys. 2.11 - Rys. 2.16.



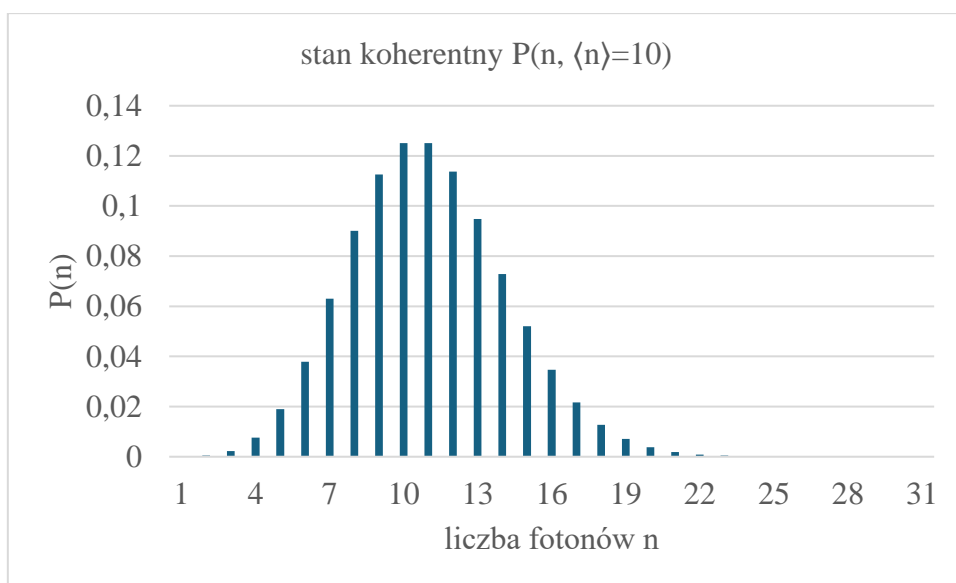
Rys. 2.11 – Dystrybucja prawdopodobieństwa dla stanu termicznego w zależności od liczby fotonów dla średniej liczby fotonów  $\langle n \rangle = 1$ .



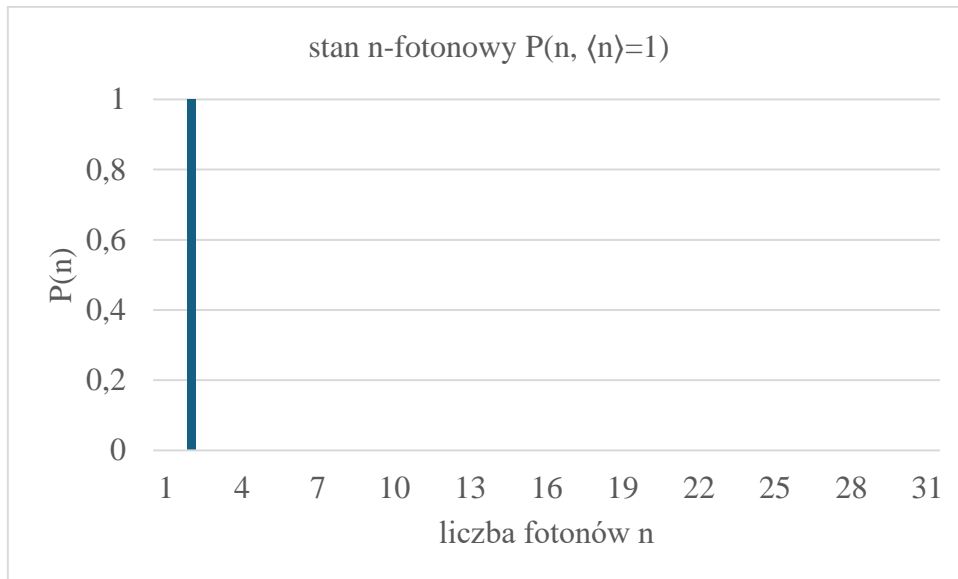
Rys. 2.12 - Dystrybucja prawdopodobieństwa dla stanu termicznego w zależności od liczby fotonów dla średniej liczby fotonów  $\langle n \rangle = 10$ .



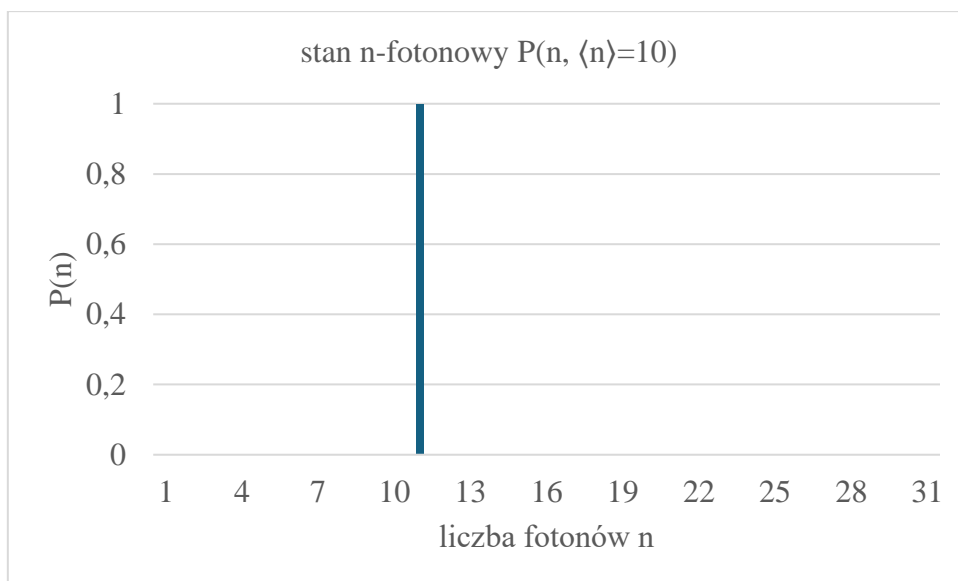
Rys. 2.13 - Dystrybucja prawdopodobieństwa dla stanu koherentnego w zależności od liczby fotonów dla średniej liczby fotonów  $\langle n \rangle = 1$ .



Rys. 2.14 - Dystrybucja prawdopodobieństwa dla stanu koherentnego w zależności od liczby fotonów dla średniej liczby fotonów  $\langle n \rangle = 10$ .



Rys. 2.15 - Dystrybucja prawdopodobieństwa dla stanu n-fotonowego w zależności od liczby fotonów dla średniej liczby fotonów  $\langle n \rangle = 1$ .



Rys. 2.16 - Dystrybucja prawdopodobieństwa dla stanu n-fotonowego w zależności od liczby fotonów dla średniej liczby fotonów  $\langle n \rangle = 10$ .

Funkcję  $g^{(2)}(\tau)$  w sposób ogólny wyraża formuła zdefiniowana jako:

$$g^{(2)}(t_1, t_2) = \frac{\langle \psi | a^\dagger(t_1) a^\dagger(t_2) a(t_2) a(t_1) | \psi \rangle}{\langle \psi | a^\dagger(t_1) a(t_1) | \psi \rangle \langle \psi | a^\dagger(t_2) a(t_2) | \psi \rangle}, \quad (2.11)$$

gdzie  $|\psi\rangle$  to wektor stanu (dla różnego rodzaju pola przyjmuje różne formy (patrz Tab.2.1), a  $a^\dagger$ - operator kreacji,  $a$  – operator anihilacji, które działają na stan  $|\psi\rangle$  w czasach  $t_1$  i  $t_2$ , a po wprowadzeniu opóźnienia czasowego  $\tau = t_2 - t_1$

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle a^\dagger(t)a^\dagger(t+\tau)a(t+\tau)a(t) \rangle}{\langle a^\dagger(t)a(t) \rangle^2}. \quad (2.12)$$

W tym opisie, dla zerowego opóźnienia, funkcja korelacji drugiego rzędu dla stanu  $n$ -fotonowego  $|n\rangle$  przybiera formę

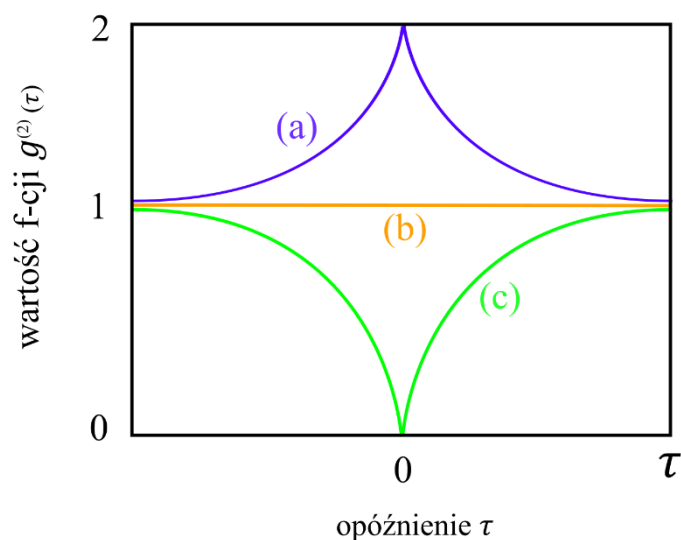
$$g^{(2)}(\tau = 0) = \frac{\langle n|a^\dagger a^\dagger a a|n \rangle}{\langle n|a^\dagger a|n \rangle^2}. \quad (2.13)$$

Korzystając z reguły komutacji  $[a, a^\dagger] = 1$  oraz z definicji operatora liczby fotonów  $\hat{n} = a^\dagger a$  i zależności  $\hat{n} = n|n\rangle$  po przekształceniu otrzymujemy wyrażenie zależne od liczby fotonów

$$g^{(2)}(\tau = 0) = 1 - \frac{1}{n}, \quad (2.14)$$

gdzie  $n$  to liczba fotonów w układzie. Z powyższego wzoru jawnie wynika, iż tylko gdy mamy jeden foton to wartość funkcji korelacji drugiego rzędu dla zerowego opóźnienia będzie równać się zeru. W przypadku dwóch fotonów otrzymujemy wartość 0,5, a więc w uproszczeniu można przyjąć, że każdy wynik pomiaru  $g^{(2)}(\tau = 0) < 0,5$  [56] wskazuje na kwantowy, jednofotonowy charakter źródła, a co najmniej wyklucza jego termiczny lub laserowy charakter, gdzie dla stanów termicznych wartość  $g^{(2)}(\tau = 0) = 2$ . Natomiast dla stanów koherentnych, jak fotonów generowanych ze źródeł laserowych, lub przy dwóch niezależnych (nieskorelowanych) strumieniach fotonów, wartość  $g^{(2)}(\tau = 0) = 1$ . Rys. 2.17 przedstawia wykres funkcji  $g^{(2)}(\tau)$  dla trzech wymienionych przypadków. Dla idealnego źródła pojedynczych fotonów  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0$ . W rzeczywistych układach otrzymuje się zawsze  $g^{(2)}(\tau = 0) \neq 0$ , co świadczą o niezaniechanym wkładzie do badanej emisji procesów wielofotonowych, nieskorelowanego sygnału, często tła pochodzącego z innych źródeł, co czyni źródło nieidealnym w kontekście czystości jednofotonowej emisji. Jednak nie wyklucza to ich praktycznego zastosowania i w zależności od danej aplikacji, dopuszczalne są skończone wartości  $g^{(2)}(\tau = 0)$ .





Rys. 2.17 - Wykres funkcji korelacji drugiego rzędu opisująca idealny trzy przypadki: (a) dla pola termicznego, (b) pola koherentnego oraz (c) dla pola  $n$ -fotonowego [45].

Układ eksperymentalny do pomiaru funkcji korelacji drugiego rzędu najczęściej opiera się na detekcji fotonów przy użyciu interferometru Hanbury Brown-Twiss (HBT). Podstawowe elementy układu HBT zawierają w sobie dzielnik badanego sygnału, który rozdziela dwie różne ścieżki optyczne, a następnie kieruje je na osobne detektory pojedynczych fotonów, np. SNSPD (ang. Superconducting Nanowire Single-Photon Detector). Szczegóły nt. pomiaru tego znajdują się w Rozdz. 6.

## 3. Mikroskop dwuwiaźkowy SEM/FIB

W tym rozdziale opisano podstawowe własności oraz budowę i zasadę działania mikroskopu dwuwiaźkowego SEM/FIB (SEM – Scanning Electron Microscopy / FIB – Focused Ion Beam) oraz przykłady jego zastosowań. Następnie omówiono podstawowe parametry skupionej wiązki jonów ze względu na ich wykorzystanie w trakcie tworzenia struktur fotonicznych z kropkami kwantowymi.

### 3.1. Zastosowania mikroskopu SEM/FIB

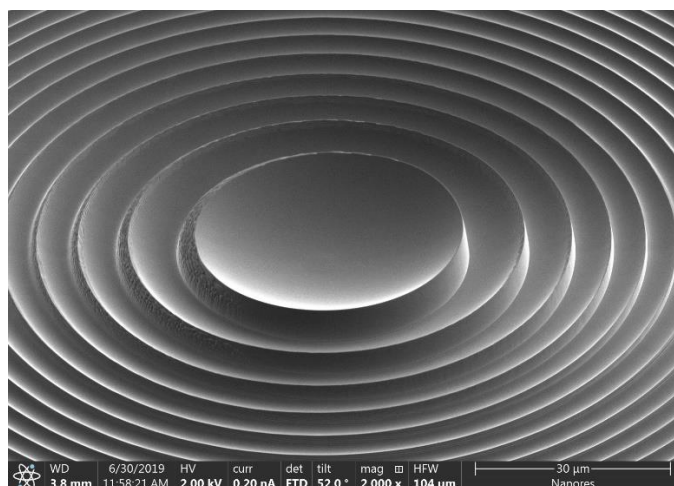
W wielu dziedzinach nauki i przemysłu zachodzi potrzeba zastosowania nowych rozwiązań, które łączyłyby w sobie możliwości obrazowania o wysokiej rozdzielczości, rzędu nanometrów, oraz obróbki materiału. Takie możliwości oferuje połączenie mikroskopu SEM z kolumną FIB. Pierwszy mikroskop SEM został zaprojektowany w roku 1935 [57], a pierwsze urządzenie wykorzystujące kolumnę FIB w roku 1974 [58]. Pierwsze systemy wyposażone w dwie kolumny SEM i FIB powstały dopiero w latach 90 XX wieku [59], a ich pierwotne zastosowanie dotyczyło analizy defektów w układach scalonych. Wiązka jonów umożliwiała wtedy przecinanie odpowiednich ścieżek w celu weryfikacji połączeń w układzie, a skanująca kolumna elektronowa dostarczała wysokiej rozdzielczości obrazu SEM.

Wraz z upływem lat technika skupionej wiązki jonów ewoluowała, a dzięki gwałtownemu rozwojowi technik programowania dzisiejsze mikroskopy służą do bardzo wielu skomplikowanych zadań, m. in do preparatyki tak zwanych lameli pod kątem dalszego obrazowania w mikroskopii TEM (ang. Transmission Electron Microscopy). W preparatyce tej stosuje się metodę tzw. „lift-out” w celu wybrania fragmentu materiału, a następnie pocienia się go poprzez polerowanie wiązką jonów nawet do grubości poniżej 100 nm, co umożliwia pomiary typu transmisyjnego. Metoda ta daje ogromną kontrolę nad procesem dla operatora, ponieważ proces jest powtarzalny oraz umożliwia wybranie miejsca wykonania lameli. Oprócz tego, mikroskopy SEM/FIB łącząc w sobie możliwości obrazowania i obróbki, stanowią idealną technikę do zaawansowanych badań materiałowych różnego rodzaju powłok, cienkich warstw, kompozytów albo heterostruktur półprzewodnikowych. Mikroskop może być wyposażony w detektor EDS (ang. Energy Dispersive Spectroscopy), dzięki któremu możliwa jest analiza składu pierwiastkowego materiału poprzez pomiar energii wyemitowanych fotonów wzbudzonych w materiale pod wpływem wiązki elektronów. Oprócz wykonywania i badania przekrojów poprzecznych próbki, w systemach dwuwiaźkowych możliwe jest przeprowadzenie procesu tak zwanej rekonstrukcji 3D. Proces ten polega na wykonaniu serii przekrojów, obrazowaniu ich powierzchni, a następnie złożeniu wszystkich obrazów za pomocą programu tworząc model trójwymiarowy reprezentowany przez woksele. Najważniejsze zalety mikroskopu SEM/FIB to:

- możliwość wyboru miejsca badania i sprawne przechodzenie między różnymi miejscami na próbce,
- bardzo duże powiększenia SEM (nawet do 1 000 000 X)
- szybkość i dokładność obróbki za pomocą skupionej wiązki jonów,
- wysoka kontrola procesu rozpylania FIB dzięki wpływowi na wszystkie możliwe parametry wiązki jonów (np. energia, prąd wiązki, plamka wiązki, czas pobytu wiązki, itd.),
- możliwość rozbudowywania systemu SEM/FIB o nowe detektory i urządzenia dające dodatkowe funkcje.

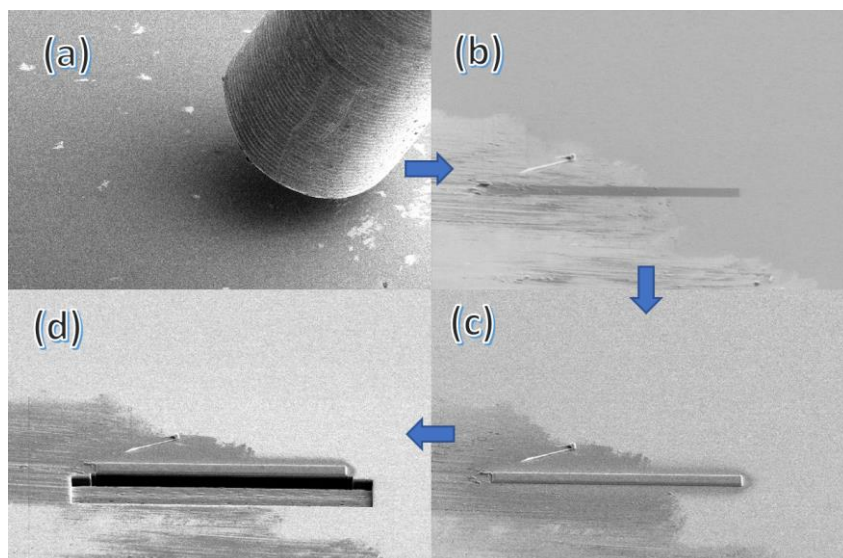
Dlatego system dwuwiaźkowy SEM/FIB jest wszechstronnym, nowoczesnym narzędziem do tak zwanego prototypowania, czyli wykonywania struktur w skali pojedynczej lub mało seryjnej. Chociaż w kontekście strukturyzacji powierzchni w dużej skali FIB nigdy nie dorówna litografii elektronowej EBL (ang. Electronbeam Lithography) połączonej z różnymi metodami trawienia (np. DRIE – ang. deep-reactive ion etching, WCE – ang. wet Chemical etching), to posiadanie takiego narzędzia pozwalającego na bezpośredni i jednoetapowy proces w celu opracowania i testowania nowych rodzajów struktur ma ogromny potencjał.

Do przykładowych możliwości zastosowania systemu dwuwiaźkowego SEM/FIB należą m.in. obróbka przez rozpylanie materiału (ang. sputtering) choć powszechnie używa się frazy z języka angielskiego ion milling – jako obróbka wiązką jonów (ang. milling), depozycja materiału (FIBID – ang. Focused Ion Beam Ion Deposition), implantacja jonów oraz obrazowanie. Obróbka materiału jest procesem, który polega na ubytkowym usunięciu materiału z powierzchni próbki za pomocą wysokoenergetycznych jonów. Ponadto w mikroskopach SEM/FIB możliwe jest wykorzystanie pliku wejściowego (plik instrukcji oraz parametrów wiązki jonów definiujący krok po kroku proces rozpylania materiału) do zaprogramowania pracy wiązki, co daje praktycznie nieograniczone możliwości wytwarzania struktur w trzech wymiarach, czego przykład został przedstawiony na Rys. 3.1 – jest to soczewka Fresnela wykonana w krzemie.



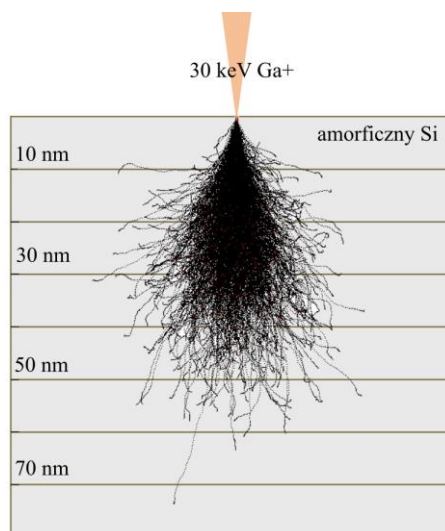
Rys. 3.1 - Soczewka Fresnela wykonana na płytce krzemowej w celu demonstracji możliwości FIB (za zgodą firmy Nanores).

Wspomniane osadzanie materiału odbywa się za pomocą oddziaływania wiązki jonowej lub elektronowej z prekursorem zawierającym, np. platynę lub węgiel, który jest doprowadzany nad powierzchnię próbki za pomocą specjalnego systemu GIS (ang. Gas Injection System). Zatem możliwe jest w mikroskopie SEM/FIB z GIS nanoszenie cienkich warstw, tworzenie kontaktów elektrycznych czy ścieżek, a nawet wykonanie struktury 3D np. z platyny (lub innych materiałów w zależności od mikroskopu i systemu GIS, np. Au, SiO<sub>2</sub>, C). System GIS zakończony jest specjalną dyszą doprowadzającą gaz, jak pokazano na obrazie SEM z Rys. 3.2(a). Obraz SEM z Rys. 3.2(b) pokazuje ścieżkę platyny na powierzchni próbki napyłoną w trybie elektronowym, wtedy warstwa Pt ma tylko od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów. Na obrazie SEM z Rys. 3.2(c) znajduje się warstwa platyny napyłona w trybie jonowym, gdzie widać wyraźnie grubszą warstwę, która może wynosić nawet kilka mikrometrów. Napyłanie platyny elektronowo i jonowo techniką FIBID stosuje się na przykład podczas wykonywania przekroju techniką FIB.



Rys. 3.2 - Proces wykonywania przekroju za pomocą FIB przy użyciu techniki FIBID do osadzania platyny. (a) Obraz SEM z miejscem zainteresowania do wykonania przekroju oraz widoczną częścią końcówki systemu GIS, (b) ciemny prostokąt to platyna nasycona elektronowo ok 100nm, (c) platyna nasycona jonowo ok. 1um, (d) proces tworzenia przekroju oraz polerowania ścianki (za zgodą firmy Nanores).

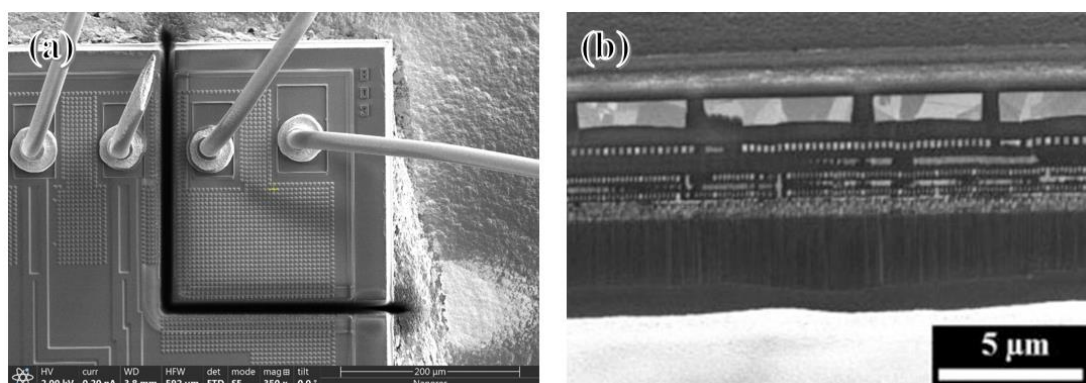
Kolejną ważną funkcją obok obróbki i depozycji jest implantacja jonowa. Każdy jon w skutek kolizji i oddziaływania z podłożem wytraca energię kinetyczną, co w rezultacie skutkuje zatrzymaniem się jonu na pewnej głębokości, tak jak pokazano to na Rys. 3.3.



Rys. 3.3 – Przykładowy wynik symulacji dla jonów Ga o energii 30 keV bombardujących amorficzny krzem. Symulację przeprowadzono dla 5000 jonów. Poszczególne czarne linie obrazują trajektorię jaką przebył jon wraz z miejscem zatrzymania na końcu.

Oprócz implantacji zachodzi równocześnie proces amorfizacji materiału (opisane bardziej szczegółowo w Rozdz. 4). Jeszcze inny przykład zastosowania SEM/FIB pokazano na z Rys. 3.4. Dotyczy modyfikacji układu scalonego, dzięki czemu możliwa

jest analiza połączeń elektrycznych, testowanie układu pod względem przewodzenia sygnałów oraz jego charakteryzacja poprzez wykonywanie przekrojów FIB [60]. Podsumowując, mikroskopy dwuwieżkowe mają możliwości znacznie wykraczające poza zwykłe obrazowanie. Dzięki połączeniu kolumny SEM i kolumny FIB w jednej aparaturze, mamy do dyspozycji narzędzie, które posiada ogromne możliwości w kwestii prototypowania i testowania projektowanych struktur fotonicznych.



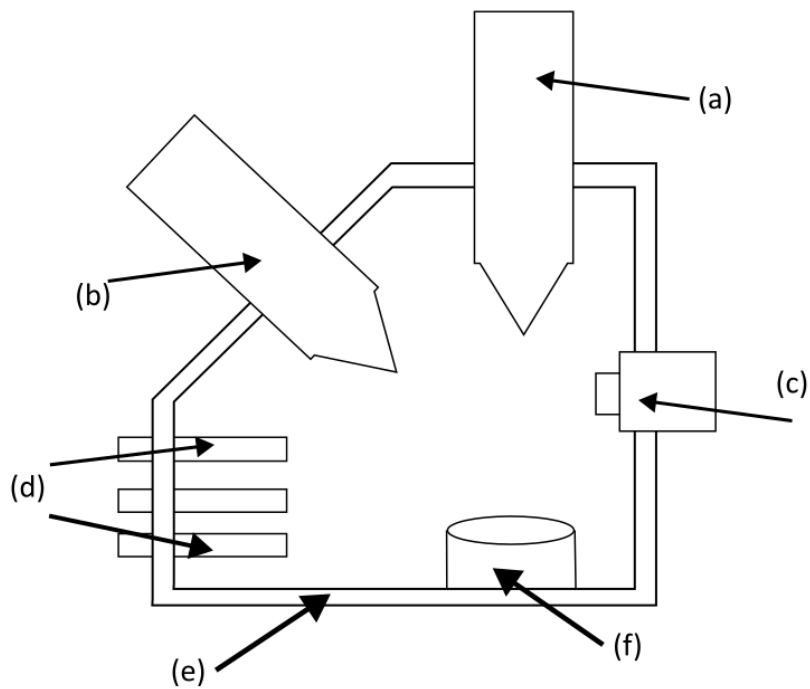
Rys. 3.4 – (a) Obraz elektronowy SEM z mikroskopu SEM/FIB, przedstawia układ scalony poddany obróbce FIB w celu analizy defektów układu scalonego (za zgodą firmy Nanores). (b) Procesor Intel® Pentium® G4400 po polerowaniu mechanicznym i przekrojach wykonanych za pomocą Xe-PFIB [60] (Za zgodą czasopisma John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center).

### 3.2. Podstawy budowy mikroskopu SEM/FIB

Podstawowymi i zarazem najważniejszymi elementami składowymi systemu dwuwieżkowych mikroskopów SEM/FIB są: kolumna elektronowa, kolumna jonowa, komora próżniowa mikroskopu, system pomp do odprowadzania gazów, detektory oraz stolik. Niemniej jednak każdy system można dodatkowo rozbudowywać jak we wspomniany system detekcji do analizy pierwiastkowej EDS lub WDS (ang. Wavelength Dispersive Spectroscopy), w system GIS (Gas Injection System) do nanoszenia warstw metalicznych, np. platyny, który jest niezbędny do procesu tworzenie przekrojów, lameli czy rekonstrukcji 3D. Układ może być wyposażony także w detektory wiązki elektronowej BSED (ang. Backscattered Electron Detector) oraz SED (ang. Secondary Electron Detector). Zdjęcie na Rys. 3.5 przedstawia jak z zewnątrz wygląda system dwuwieżkowy SEM/FIB (na którym prowadzono badania w ramach niniejszej rozprawy), a Rys. 3.6 przedstawia blokową budowę takiego mikroskopu.



Rys. 3.5 - Zdjęcie mikroskopu dwuwieżkowego SEM/Xe-PFIB FEI Helios G4 PFIB CXe w siedzibie laboratorium firmy Nanores (za zgodą firmy Nanores).



Rys. 3.6 - Schematyczna budowa mikroskopu dwu-wieżkowego SEM/FIB: (a) kolumna jonowa, (b) kolumna elektronowa; (c) system pomp i odprowadzania gazów; (d) akcesoria w postaci GIS, EDS, EasyLift lub detektory EDT, BSE, SE; (e) obudowa mikroskopu; (f) stolik do montażu próbek.

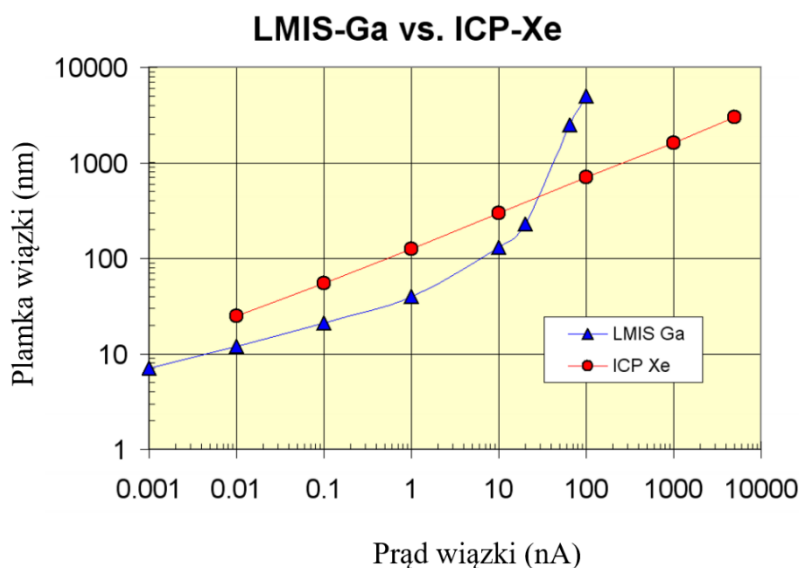
### 3.3. Parametry wiązki jonowej

#### 3.3.1. Napięcie przyspieszające i energia kinetyczna jonów

Na wygenerowane jony działa napięcie przyspieszające, które jest ściśle powiązane z energią jonów (stosowane w tej pracy wartości napięcia przyspieszającego sięgały do 30kV i odpowiednio do 30keV dla energii wiązki). Im wyższe jest napięcie z tym większą energią kinetyczną uderzają one w powierzchnię próbki. Dlatego napięcie przyspieszające oraz energia to podstawowe parametry, które determinują oddziaływanie wiązki z podłożem. Większa energii wiązki oznacza większą głębokość penetracji jonów w materiale. Z jednej strony, zwiększenie energii pomaga w lepszym skupieniu wiązki i poprawia rozdzielczość, jednak powoduje też degradację próbki poprzez generowanie defektów w sieci krystalicznej oraz amorfizację powierzchni ze względu na zwiększony proces redepozycji materiału. Optymalizując te parametry do danego zastosowania i rodzaju materiału można zwykle znaleźć kompromis pomiędzy dokładnością wykonania struktury przy jednoczesnym zachowaniu jej właściwości.

#### 3.3.2. Natężenie prądu wiązki

Natężenie prądu wiązki (potocznie nazywane prądem wiązki), jest jednym z podstawowych parametrów, który ma wpływ na pracę wiązki przy obróbce materiału oraz implantacji. W szczególności, od prądu wiązki ściśle zależy szerokość plamki wiązki na powierzchni próbki. W rzeczywistości bardzo trudno lub wręcz niemożliwe jest zmierzenie plamki wiązki w czasie rzeczywistym, dlatego wartość prądu wiązki dobiera się w sposób empiryczny metodą prób i błędów, aby uzyskać pożądany efekt. Z kolei od wielkości plamki skupionej wiązki jonów zależy rozdzielczość, zatem prąd wiązki ma wpływ na dokładność wykonanej struktury. Przykładową charakterystykę plamki wiązki i prądu wiązki przedstawia diagram na Rys. 3.7.



Rys. 3.7 - Zależność szerokości plamki wiązki dla Ga-FIB (LMIS Ga) i Xe-PFIB (ICP Xe) od natężenia prądu wiązki jonów [61]. (Za pozwoleniem JOHN/WILEY & SONS LTD.)



Diagram przedstawia zależność wielkości plamki wiązki od natężenia prądu dla dwóch rodzajów źródeł: ICP (ang. Inductively Coupled Plasma) dla ksenonu oraz dla LMIS (ang. Liquid Metal Ion Source) dla galu. Wraz ze zmniejszaniem prądu wiązki zarówno dla ICP Xe oraz LMIS Ga wielkość plamki zmniejsza się. Warto zauważyć, że LMIS Ga ma do dyspozycji szerszy zakres prądowy przez co dostępne są bardzo niskie jego wartości nawet rzędu 1 pA (w praktyce takie prądy są rzadko wykorzystywane). Przy tak małych prądach wielkość plamki jest bardzo mała (około 10 nm i mniej), co plasuje wiązkę galową LMIS jako idealnego kandydata do wykonywania precyzyjnych struktur w skali sub-mikronowej. Z drugiej strony, choć jony wiązki ksenonu ICP przy tych samych prądach są nieco większe to dla 1nA wciąż mamy bardzo dobry wynik, gdyż szacuje się, że wielkość plamki wiązki wynosi wtedy około 130 nm. Dla wytwarzanych w ramach tej rozprawy struktur wielkości pojedynczych mikrometrów rozdzielczość tego rzędu jest wystarczająca. Ponadto, w mikroskopie SEM/Xe-PFIB wciąż dostępne są mniejsze prądy wiązek od 0,4 nA, i 50 pA aż do 4 pA.

Jednak dla dużych prądów powyżej 10 nA, to wiązka ICP Xe jest bardziej użyteczna gdyż mimo, że plamka wiązki rośnie wraz z natężeniem prądu wiązki, to wiązka zachowuje się stabilnie. Z kolei wielkość plamki wiązki LMIS Ga dla prądów powyżej 50 nA szybciej wzrasta. Zatem w pracy z większymi obiektami, należy zastosować wiązkę ksenonową, np. wykonując duże przekroje próbki. W tym wypadku „duże” oznacza przekrój o wielkości od 100  $\mu\text{m}$  do 300  $\mu\text{m}$ , gdzie wiązką galową w praktyce wykonuje się przekroje do maksymalnie 20  $\mu\text{m}$ .

Skoro ze wzrostem prądu wiązki wzrasta wielkość plamki przez co maleje rozdzielczość, należy wziąć pod uwagę fakt, że skraca się czas obróbki. Większa gęstość prądu sprawia, że materiał jest szybciej rozpylany z podłoża. Jest to zjawisko intuicyjnie zrozumiałe, gdyż w tej samej jednostce czasu mamy więcej jonów, które padają na jednostkę powierzchni. Dlatego w praktyce trzeba optymalizować dobór parametrów zarówno pod kątem rozdzielczości jak i czasu wykonania struktury. Jeśli struktura jest dość dużych rozmiarów, a jednocześnie wymaga wysokiej precyzji, wówczas można proces zaplanować dwuetapowo, gdzie do obróbki zgrubnej można zastosować większe wartości prądu rzędu kilku nanoamperów, po czym przełączając się na niskie wartości prądów wykonujemy dokładniejszą obróbkę (proces nazywany polerowaniem).

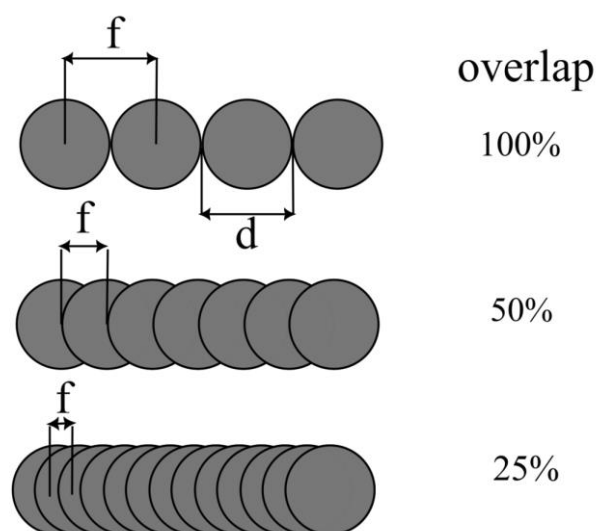
### **3.3.3. Czas pobytu wiązki**

W literaturze oraz w ustawieniach mikroskopu występuje pojęcie „dwell time”, które oznacza czas pobytu wiązki w danym miejscu. Jest to czas, zwykle stały dla całego procesu (przy najprostszym ustawieniu mikroskopu), w którym skupiona wiązka jonów pozostaje w określonej pozycji. Mając to na uwadze, ruch wiązki nie jest trajektorią ciągłą, gdyż mamy do czynienia z dyskretną siatką punktów. Typowe

wartości czasu pobytu wiązki to mikrosekundy lub milisekundy. Im dłużej próbka jest ekspozycja na działanie jonów tym bardziej zwiększa się szerokość obrabianego obszaru oraz głębokość otworu. Ponadto dwell time to parametr, który należy brać pod uwagę przy implantacji jonów oraz degradacji struktury krystalicznej i wpływie na powstawanie defektów. Dlatego przy wytwarzaniu struktur fonicznych dwell time powinien być możliwie krótki, ale aby jednak jednocześnie umożliwił prototypowanie w akceptowalnym praktycznie czasie.

### 3.3.4. Overlap – nakładanie się wiązek

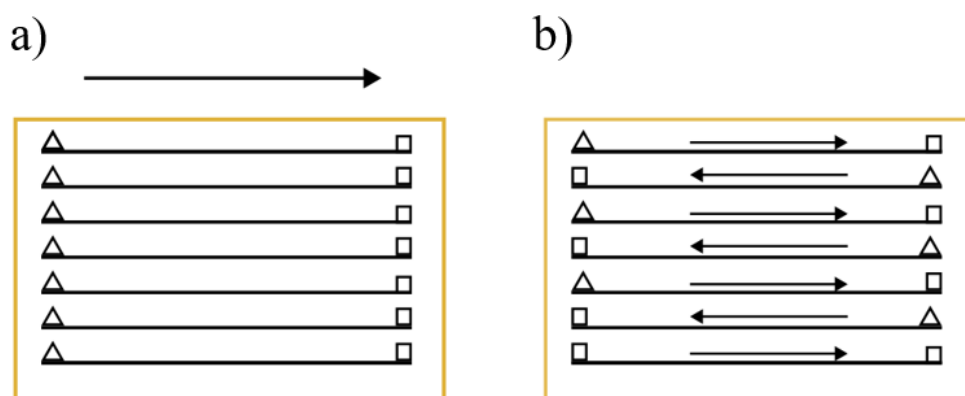
Nakładanie się wiązek w kolejnych punktach jej pobytu jest ściśle związane z odstępami pomiędzy nimi. W celu obrabiania materiału o gładkim profilu i w sposób jednorodny, konieczna jest stała szybkość usuwania materiału niezależnie od położenia. Ze względu na dyskretny charakter poruszania się wiązki, punkty pobytu wiązki muszą być odpowiednio blisko, aby zapewniły efektywne nakładanie się wiązek. Ponadto, aby uzyskać gładką powierzchnię podczas obróbki skupioną wiązką jonów między kolejnymi liniami skanowania, odstęp między sąsiednimi liniami musi być również wystarczająco mały, aby umożliwić prawidłowe nakładanie plamek wiązek pochodzących z sąsiednich linii. Biorąc pod uwagę, iż rozkład natężenia prądu wiązki FIB w kierunku wzdłuż linii skanowania oraz w poprzek ma charakter rozkładu Gaussa, to strumień jonów z wiązki jest jednorodny i stabilny kiedy odległości między punktami pobytu wiązki są bardzo małe, tzn. około 1.5 nm. Parametr określający w jaki sposób nachodzą na siebie wiązki nazwa się *Overlap*, który definiujemy jako stosunek odległości pomiędzy środkami plamki do średnicy plamki wiązki. Przykłady dla różnych wartości parametru *Overlap* są pokazane na Rys. 3.8



Rys. 3.8 – Nakładanie się wiązki (*Overlap*) zdefiniowany jako stosunek odległości między środkami plamki wiązki do jej średnicy.

### 3.4. Tryb skanowania wiązki

Wyróżniamy dwa podstawowe tryby skanowania skupionej wiązki jonów podczas obróbki. Pierwszy z nich to skanowanie rastrowe, które polega na sekwencyjnym przechodzeniu wiązki linia po linii zawsze w tym samym kierunku, a podczas cofania wiązka nie jest przesłaniana ani odchylana tylko bardzo szybko wraca do punktu początkowego. Gdy wróci do początku ponownie rozpoczyna się skan i praca wiązki. Drugie skanowanie nazywamy serpentynowym, polega ono na tym, że tak jak w rastrowym skanowaniu wiązka przechodzi linia po linii, ale tym razem sekwencyjnie zmieniając kierunek i przeskakując do kolejnej linii, to znaczy że wiązka kończąc pracę w jednej linii przechodzi do następnej, zmienia swój kierunek i wraca do początku - również robi to w sposób ciągły. Schematyczne działanie dwóch trybów skanowania wiązek zostało przedstawione na Rys. 3.9.



Rys. 3.9 - Schematycznie przedstawione działanie trybów skanowania skupionej wiązki jonów. (A) skanowanie rastrowe - kierunek skanowania jest stały i ustalony od lewej do prawej, trójkąty oznaczają początek skanowania a kwadraty koniec pracy wiązki. Wiązka wraca do początku i zaczyna proces ponownie. (B) skanowanie serpentynowe – wiązka zaczyna pracę od lewej do prawej ale kończy pracę i przechodzi do następnej linii zmieniając kierunek.

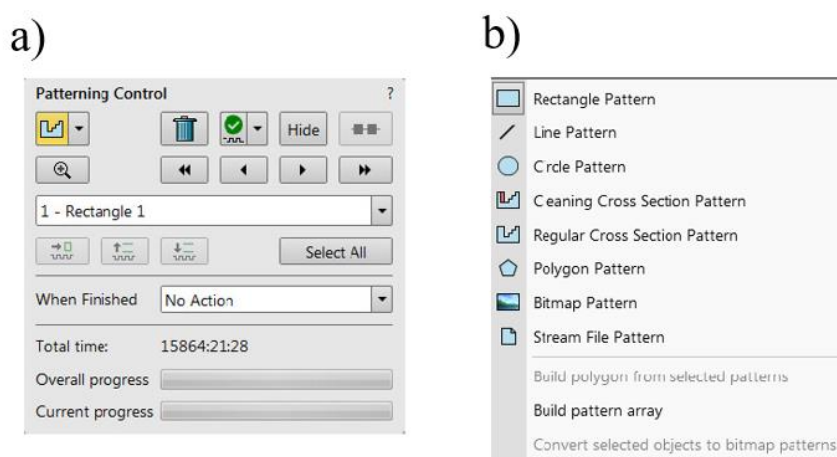
Podczas skanowania rastrowego skupiona wiązka jonów rozpyła atomy materiału, które są przez to w sposób ciągły ponownie osadzane (redepozycja) na obszarze obrabianej powierzchni. Materiał gromadzi się bardziej w regionach, które zostały obrabiane na samym początku, co skutkuje nachylnym dnem obrabianej powierzchni. Skanowanie rastrowe jest jednak skutecznym procesem wytwarzania kanałów lub wnęk w kształcie litery V z nachyloną powierzchnią dna.

Z drugiej strony, w przypadku skanowania w trybie serpentynowym, redepozycja jest proporcjonalnie zmniejszona w każdym przejściu, a część ponownego osadzania materiału z wcześniejszych przejść jest usuwana przez pracę wiązki jonów, która wraca i ponownie obrabia materiał. Zatem zwiększenie liczby przejść może zmniejszyć skutki ponownego osadzania. Procedura skanowania serpentynowego jest

niezbędna do wykonania wnęk o bardziej pionowych ściankach bocznych oraz z płaskim dnem lub w ogólności do tworzenia dowolnych struktur o wysokim współczynniku proporcji (ang. high aspect ratio).

### 3.5. Budowanie wzorców

W mikroskopie jest dostępny panel z interfejsem do tworzenia wzorców pracy wiązki jonowej lub elektronowej - Rys. 3.10. Niezależnie od tego czy wykorzystujemy wiązkę FIB do obróbki (milling) lub depozycji platyny lub węgla (FIBID), czy wykorzystujemy wiązkę elektronową do nanoszenia cienkich warstw za pomocą GIS, zasada tworzenia wzorcowej geometrii jest taka sama. To właśnie dzięki tworzeniu wzorców możliwe jest wykonanie bardziej wymagających struktur, jak np. struktur fotonicznych w postaci mikro-kolumna albo koncentrycznego rezonatora Bragga (CBG).



Rys. 3.10 - Widok modułu do tworzenia wzorców pracy wiązki jonowej lub elektronowej: (a) podstawowy panel wraz z przyciskami do kontroli wzorca; (b) tworzenie wzorca za pomocą podstawowych figur.

Tworzenie wzorca odbywa się za pomocą przeznaczonego do tego modułu programu obsługi mikroskopu, w którym do wyboru jest kilka różnych podstawowych figur geometrycznych, na podstawie których poprzez sumowanie lub różnice obszarów można tworzyć bardziej skomplikowane kształty. Program umożliwia także wczytywanie pliku graficznego, dzięki której mamy zupełną dowolność geometrii wzorca. Dla najbardziej wymagających struktur dostępny jest wzorzec bazujący na pliku w formie skryptu, tak zwanym *streamfile*, który jest plikiem tekstowym reprezentującym geometrię oraz pracę wiązki w każdym punkcie, tzn. można modyfikować energię, prąd, dwell time wiązki itd.

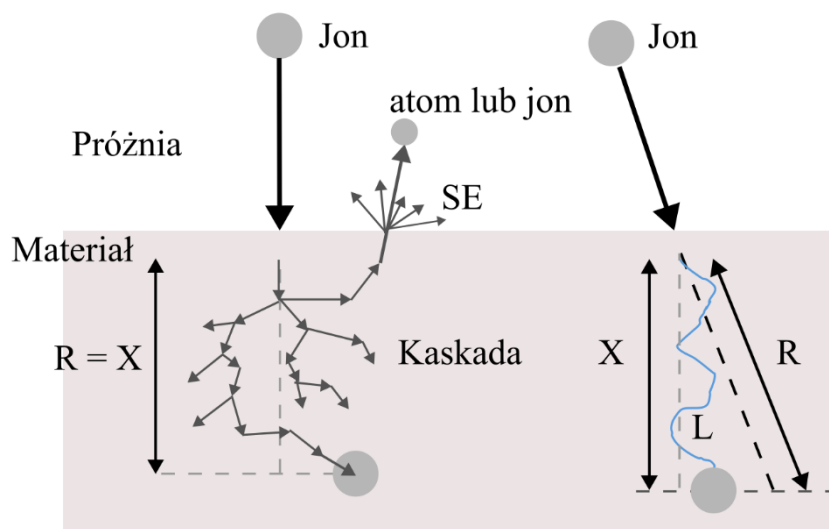
## 4. Oddziaływanie skupionej wiązki jonów z materiałą

Skupiona wiązka jonów niezależnie od rodzaju oraz źródła jonów dostarcza tych samych podstawowych funkcji pracy, to znaczy: obróbka (milling), depozycja, implantacja oraz obrazowanie. Zrozumienie tych podstawowych funkcji oraz procesów jakie zachodzą podczas pracy wiązki jonowej zależy od natury oddziaływania skupionej wiązki jonów z materiałem podłoża.

Obróbka materiału zachodzi jako efekt fizycznego rozpyłanie podłoża. W celu opisanie tego procesu stosuje się model, w którym bierze się pod uwagę serie kaskadowych zderzeń między jonami a atomami próbki, traktując je jako zderzenia elastyczne gdzie zachodzi transfer energii i pędu z wiązki jonowej do atomów podłoża. Jeśli energia kinetyczna jonu przekracza energię wiązania atomów w materiale, skutkując ich rozerwaniem, a tym samym przewyższając energię wiązania powierzchniowego, wówczas dochodzi do emisji atomów do próżni, co skutkuje rozpyłaniem powierzchni. Po oderwaniu się od podłoża część atomów może zostać zjonizowana i zebrana przez detektor jako sygnał do analizowania obrazu lub spektroskopii masowej (technika FIB-SIMS - ang. Focused Ion Beam – Secondary Ion Mass Spectroscopy). Z kolei zderzenia nieelastyczne mogą być źródłem elektronów wtórnych (SE ang. Secondary Electrons), które również można wykorzystywać przez detektor SE do obrazowania powierzchni próbki. Wszystkie oddziaływania jonów systemu FIB z podłożem odbywają się kosztem energii kinetycznej jonu w wiązce. Dlatego jeżeli jon nie zostanie wstecznie rozproszony wtedy wytraci swoją energię przez zderzenia z atomami próbki i oddziaływanie z ich elektronami, co skutkuje jego zatrzymaniem się w losowym miejscu we wnętrzu próbki powodując tak zwaną implantację jonu. Głębokość penetracji próbki zależy od energii wiązki padającej, jej kąta oraz rodzaju materiału z jakim oddziałuje oraz wielkości jonów i ich masy.

### 4.1. Głębokość penetracji jonów

Schematyczne zachowanie rozpędzonego jonu, który uderza w powierzchnię próbki przedstawia Rys. 4.1.



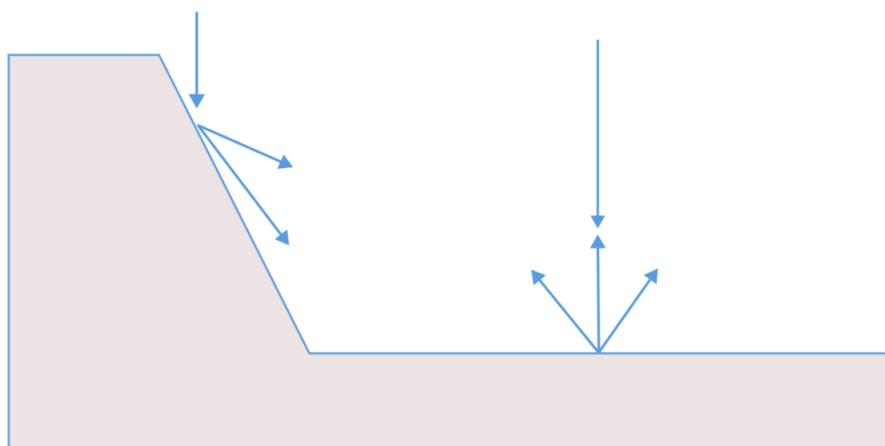
Rys. 4.1 - Uproszczony proces oddziaływania jonu z materiałem. Kaskady generują elektrony wtórne lub atomy bądź jony. Kaskada może zakończyć się implantacją jonu. Gdzie L to droga przebyta przez jon pierwotny a R to rzut w kierunku padającej wiązki pierwotnej.

Droga przebyta przez jon reprezentowana za pomocą ciągłej niebieskiej linii i oznaczona literą L jest inna dla każdego jonu ze względu na kaskady losowych kolizji z atomami materiału. W celu opisanego zjawiska oraz wyznaczenia na jaką głębokość wnikają jony w materiał, stosuje się pojęcie rzutu odległości na oś równoległą do trajektorii jonu przed wnikaniem. W praktyce rozpatruje się zderzenia wielu jonów z materiałem oraz definiuje się średnią głębokość wnikania na jaką wędrują jony penetrując strukturę materiału. W trakcie oddziaływania jonu z podłożem, zdarza się, że jon będzie miał taką trajektorię, iż powróci z powrotem na powierzchnię emitując przy tym elektrony wtórne SE oraz wybijając atom z podłoża lub wtórny jon.

Ze względu na losowy charakter zjawiska oddziaływania jonów z podłożem – w szczególności amorficznym, stosuje się podejście numerycznej metody Monte Carlo. Przykładem takiej symulacji jest program SRIM (ang. Stopping Rang of Ions in Matter), w którym można badać zachowanie wiązki jonów w zależności od: rodzaju źródła wiązki jonów, rodzaju materiału, kąta i energii padania wiązki. Natura kolizji i powstających kaskad zderzeń zależy przede wszystkim od stosunku masy padających jonów do masy atomów danego materiału. Ponadto, kluczową rolę odgrywa energia wiązki jonowej, ponieważ od energii kinetycznej jonów zależy w jakich warunkach rozpatrujemy interakcje wiązki z podłożem. W przypadku lekkich jonów i dużo cięższych atomów podłoża/próbki oraz małej energii wiązki odrzucane atomy w materiale nie będą miały na tyle dużej energii, aby przekazać ją dalej. W tym wypadku nie zachodzi kaskada, a proces rozpylania materiału jest minimalny. Z drugiej strony, gdy masy jonów i atomów materiału są porównywalne, a energia jest wystarczająca dla utworzenia kaskady, to wtedy zachodzą wieloetapowe zderzenia jonów i atomów w materiale. Zakres energii w tym reżimie odpowiada właśnie energii wiązki jonów wykorzystywanej w kolumnie jonowej FIB.

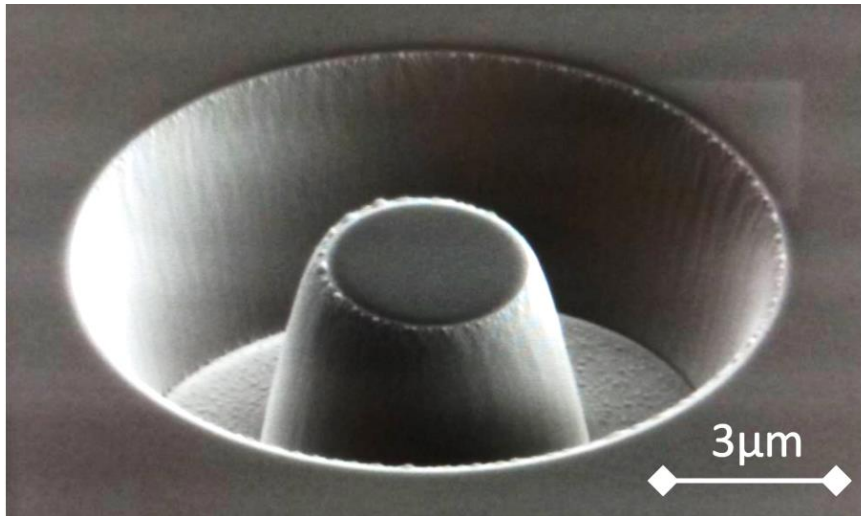
## 4.2. Rozpylanie materiału za pomocą FIB

Wydajność rozpylania, tzw. „sputtering yield”, jest to stosunek liczby oderwanych cząstek do ilości padających jonów, lub inaczej, im więcej cząstek powstanie przez uderzenie jednego jonu tym wydajność rozpylania będzie większa. Typowe wartości dla skupionej wiązki FIB znajdują się w przedziale od 0,1 do 100, co zależy głównie od kąta nachylenia wiązki. Energia rozpylonych cząstek jest równa około 5 eV. Im mniejszy kąt, tym większa wydajność rozpylania, a tym samym maksimum osiągnięte jest dla kąta normalnego do powierzchni. Schemat kierunków rozpylania materiału zaznaczono na Rys. 4.2.



*Rys. 4.2 - Schematyczne przedstawienie zasady rozpylania materiału. Strzałki z góry reprezentują padające jony. Strzałki od materiału reprezentują kierunki rozpylania materiału.*

Warto tutaj zaznaczyć, że w przypadku obróbki powierzchni skupioną wiązką jonów poprzez rozpylanie materiału charakterystyczną cechą jest nachylenie ścian tworzonego układu. Jest to cecha obróbki FIB i występuje dla dowolnego rodzaju struktury. Przykładem jest struktura mezy powstała przez rozpylenie obszaru dokoła struktury, co widać na obrazie z mikroskopu elektronowego (Rys. 4.3) - gdzie widoczna jest meza oraz krater. Dodatkowo na krawędziach widoczne są również artefakty powstałe poprzez redepozycję i amorfizację powierzchni.



Rys. 4.3 - Obraz z mikroskopu elektronowego wykonanej struktury, widać charakterystyczne skośne ścianki krateru oraz mezy. Na krawędziach widoczne jest amorfizowanie się powierzchni (obraz wykonany przez Autora pracy).

### 4.3. Redepozycja materiału

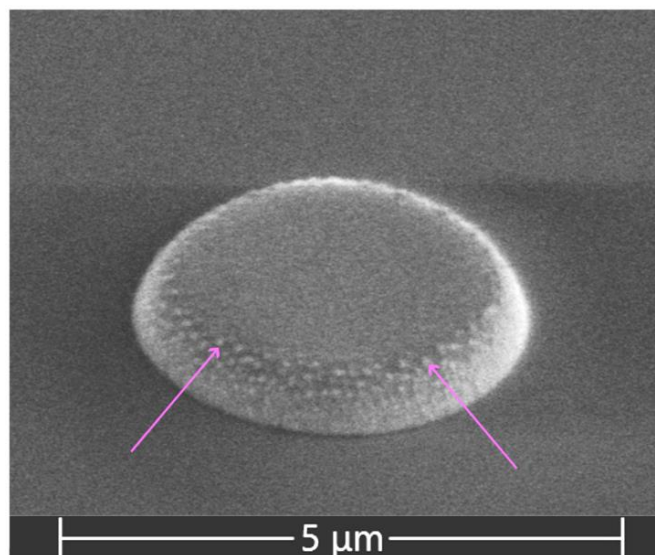
Redepozycja materiału jest to proces polegający na ponownym osadzeniu się atomów materiału na powierzchni lub też osadzeniu się wstecznie rozproszonych jonów. Dlatego podczas pracy wiązki jonów należy brać pod uwagę proces rozpylania i redepozycji materiału oraz należy ocenić czy ma to znaczenie dla konkretnej aplikacji. Kontrola, przewidywanie oraz redukcja tego efektu jest np. kluczowa w przypadku wykonywania wysokiej jakości lameli do pomiarów TEM.

Redepozycja zależy od kilku czynników: energii kinetycznej atomów rozpylanych z powierzchni próbki, współczynnika przywierania (ang. sticking coefficient) próbki, geometrii wytwarzanej struktury oraz wydajności rozpylania materiału. Kiedy atom, pod wpływem oddziaływania z wiązką jonów, opuszcza materiał próbki jako rozpylona cząstka, ciągle posiada pewną energię kinetyczną już jako nowy obiekt zdolny do wytwarzania wtórnych oddziaływań z atomami próbki, znajdującymi się na jej trajektorii. Kierunek i prędkość wyrzuconej cząstki zostaną zmienione, jeśli zderzy się ona z inną cząstką lub powierzchnią. W zależności od energii uderzenia i współczynnika przywierania atom może zostać osadzony z powrotem na powierzchni próbki lub odessany przez system pomp. Ze względu na to, że procesowi rozpylania materiału ciągle towarzyszy proces redepozycji, to zawsze mamy do czynienia z efektem powstawania nachylonych ścianek. Im wiązka jonów rozpyła materiał głębiej, efekt redepozycji nasila się. Efekt redepozycji można niwelować za pomocą reaktywnych gazów, które oddziałują z atomami oderwanymi od powierzchni próbki. Proces ten posiada swoją angielską nazwę GRE – ang. Gas Reacted Etching. Choć mniejsza efekt ponownego osadzenia się materiału to należy uwzględnić możliwość



wchodzenia gazu w reakcję chemiczną z podłożem próbki. W celu wykonania bardziej pionowych ścian, kiedy nie ma możliwości ograniczenia redepozycji poprzez GRE, wtedy do dyspozycji pozostaje ustawienie pracy wiązki jonowej pod kątem do obrabianej powierzchni. Generalnie wartości kątów dla różnych materiałów mogą się różnić – dla przykładu dla krzemu jest to około 2 stopnie, a w przypadku GaAs można zastosować kąt 3,8 stopnia. Pomaga to w polerowaniu ścianek oraz zmniejszeniu głębokości wnikania w ścianki boczne nawet do 30 nm.

W tworzeniu struktur fotonicznych emitujących w zakresie 1,3  $\mu\text{m}$  i 1,55  $\mu\text{m}$  (czyli o mikronowych rozmiarach charakterystycznych), redepozycja ma niewielki wpływ z uwagi na niewielki rozmiar powstałych przez to artefaktów (około 40 nm), jednak generalnie jest to zawsze efekt niepożądany. W przypadku wykonywania mikrokolumn objawia się to narastaniem artefaktów na powierzchni próbki, tak jak przedstawia to obraz elektronowy SEM fragmentu struktury na Rys. 4.4.

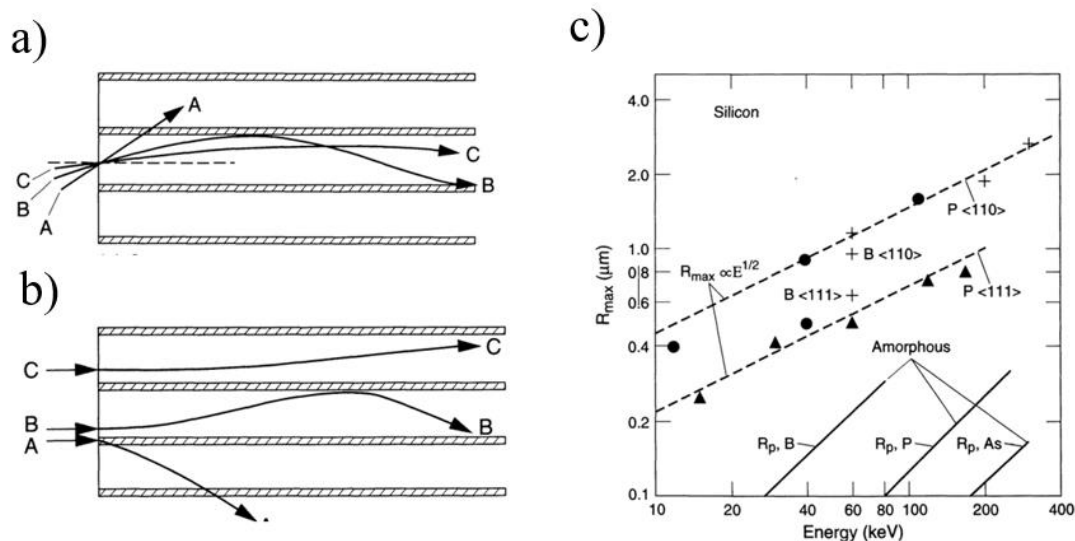


Rys. 4.4 - Obraz elektronowy SEM mezy wykonanej za pomocą Xe-PFIB z InAs/InP na powierzchni ścianek mezy widać ponownie osadzony materiał próbki w postaci artefaktów o kształcie owalnym (proces obróbki FIB oraz obrazowanie SEM wykonane przez Autora rozprawy).

#### 4.4. Efekt kanałowania

Efekt kanałowania (ang. channeling effect) polega na transferze jonów w głąb ciała stałego ze względu na uporządkowaną strukturę krystaliczną. W ciałach o strukturze amorficznej taki efekt nie występuje, ponieważ jony pochodzące z wiązki zderzają się losowo z atomami materiału próbki. W ciałach krystalicznych, np. w kryształach półprzewodnikowych, szczególnie tych wyhodowanych metodami epitaksjalnymi struktura krystaliczna ma bardzo wysoki stopień uporządkowania. Występują w nich płaszczyzny krystaliczne, które działają na padające jony jak kanały, którymi jony są transferowane doznając przy tym oddziaływania z periodycznym potencjałem sieci krystalicznej. Efekt kanałowania zatem znacząco wpływa na zasięg penetracji jonów

co przekłada się na głębokość dokonanych uszkodzeń, dystrybucję dyslokacji oraz rozpylanie atomów materiału – tak jak pokazano to na Rys. 4.5.



Rys. 4.5 – Schemat działania efektu kanałowania w zależności od kąta padania wiązki jonów (a) oraz od miejsca padania wiązki (b) w stosunku do płaszczyzn krystalicznych w materiale. (c) Diagram przedstawiający zależność maksymalnego zasięgu penetracji jonów w zależności od energii padającej wiązki dla różnych źródeł jonowych w stosunku do krzemu w postaci amorficznej oraz krystalicznej [62] (za pozwoleniem Cambridge University Press).

Choć efekt kanałowania ma swoje pozytywne zastosowanie w technice badawczej RBS (ang. Rutherford Backscattered Spectroscopy) to w procesie wytwarzania struktur fotonicznych, które są tematem tej pracy, rozpatrywać należy go jako czynnik negatywny. Skoro penetrujące jony mogą generować defekty strukturalne, jak np. wakanse lub domieszki, to transport jonów w głąb materiału jest szczególnie niepożądany dla struktur, dla których wydajność promienista jest parametrem kluczowym, jak dla nanostruktur do zastosowań związanych z emisją światła.

Efekt kanałowania i głębokość na jaką przemieszczają się jony zależy od:

- kąta padania wiązki na płaszczyznę próbki,
- rodzaju jonów (np. Ga, Xe) i energii jonu,
- rodzaju materiału próbki.

Skoro padające jony mogą trafić pomiędzy płaszczyzny krystalograficzne to im większy kąt padania w stosunku do osi prostopadłej do płaszczyzny próbki tym mniej wydajny będzie efekt kanałowania (Rys. 4.5(a)). W zależności od miejsca padania wiązki jonów w stosunku do płaszczyzn sieciowych trajektoria i tym samym zasięg jonów zmienia się, gdzie dla przypadku kiedy jon trafia centralnie między dwie płaszczyzny transport jonu w głąb materiału będzie największy (Rys. 4.5(b)). Powyższe stwierdzenia potwierdzają dane eksperymentalne przeprowadzone zarówno dla krzemu o strukturze krystalicznej jak i amorficznej, gdzie dla różnych energii i

rodzaju padającej wiązki uzyskano różne zasięgi jonów (Rys. 4.5(c)). Efekt kanałowania zmniejsza się też jeżeli występuje kontaminacja powierzchni próbki, gdyż jony rozpraszają się już przy samej powierzchni. Materiał krystaliczny zmieni się lokalnie w amorficzny co przyczyni się do powstawania losowych trajektorii, a co za tym idzie, prawdopodobieństwo trafienia jonu pomiędzy płaszczyzny krystaliczne drastycznie się zmniejszy.

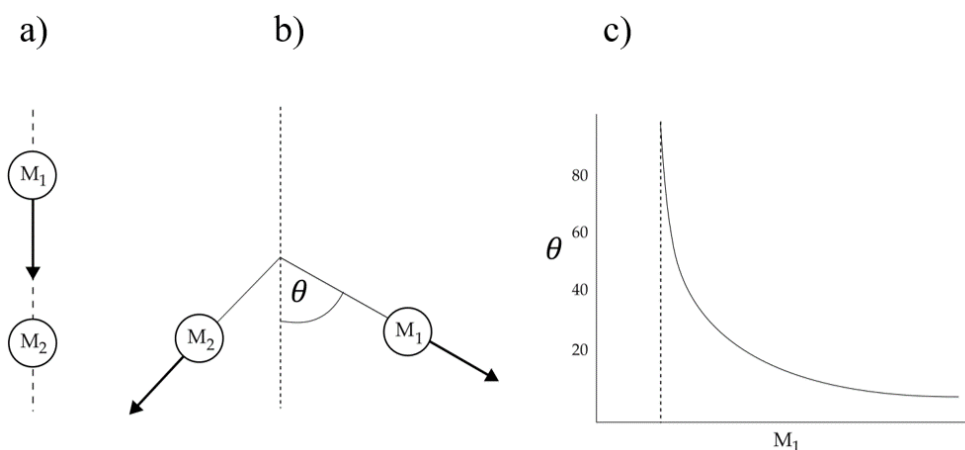
Efekt kanałowania ma też wpływ na wydajność rozpylania materiału podczas obróbki skupionej wiązki jonów. Rozpylanie będzie najmniejsze w kierunkach odpowiadającym płaszczyznom krystalicznym. Ponadto w materiałach polikrystalicznych ze względu na różne fazy, których płaszczyzny są nieorientowane, obróbka powierzchni będzie zachodzić nierównomiernie co będzie skutkowało nierówną powierzchnią po obróbce.

#### **4.5. Degradacja materiału pod wpływem działania FIB**

Sposobami na zmniejszenie wpływu uszkodzeń kryształu powodowanych przez wiązkę jonów jest stosowanie warstw ochronnych lub zastosowania różnych kątów padania skupionej wiązki jonów oraz różnego rodzaju źródeł skupionej wiązki FIB. W przypadku wytwarzania struktur fonicznych opartych na kropkach kwantowych z materiałów grupy III-V możliwym rozwiązaniem jest użycie jonów plazmy ksenonu ponieważ są dużo większe od jonów galu, co zmniejsza rozprzestrzenianie się defektów w kierunkach poprzecznych. Zasada działania zmniejszania kąta rozpraszania, a tym samym zmniejszeniu rozprzestrzenianiu się w kierunkach poprzecznych defektów jest pokazana na Rys. 4.6, oraz opisana wzorem:

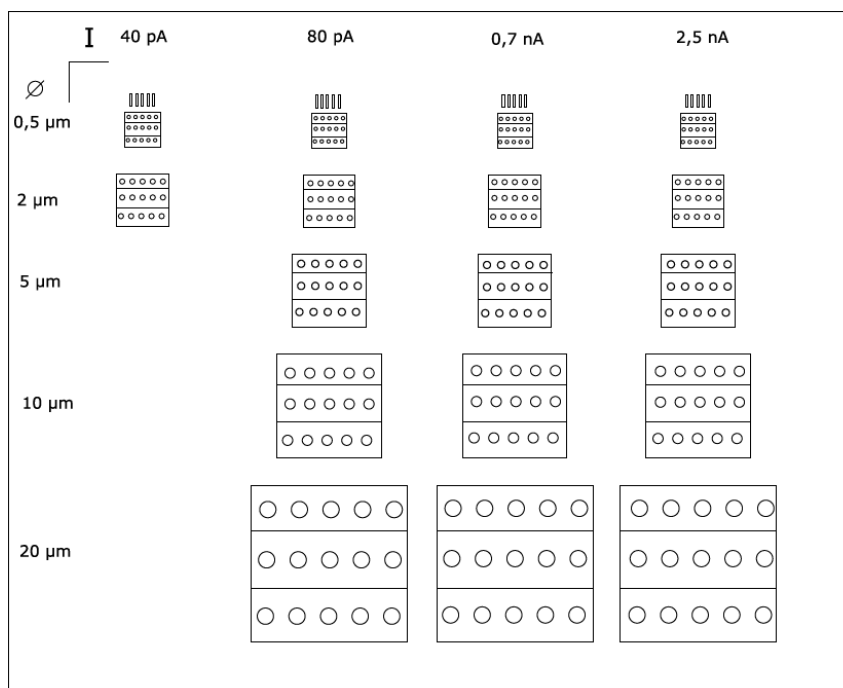
$$\theta = \cos^{-1} \sqrt{1 - \frac{M_2^2}{M_1^2}}, \quad (4.1)$$

gdzie  $M_1$  to masa atomu pochodzącego ze skupionej wiązki jonów,  $M_2$  to masa atomu budującego sieć krystaliczną, a kąt  $\theta$  oznacza kąt rozpraszania tak jak zaznaczono na Rys. 4.6(b).



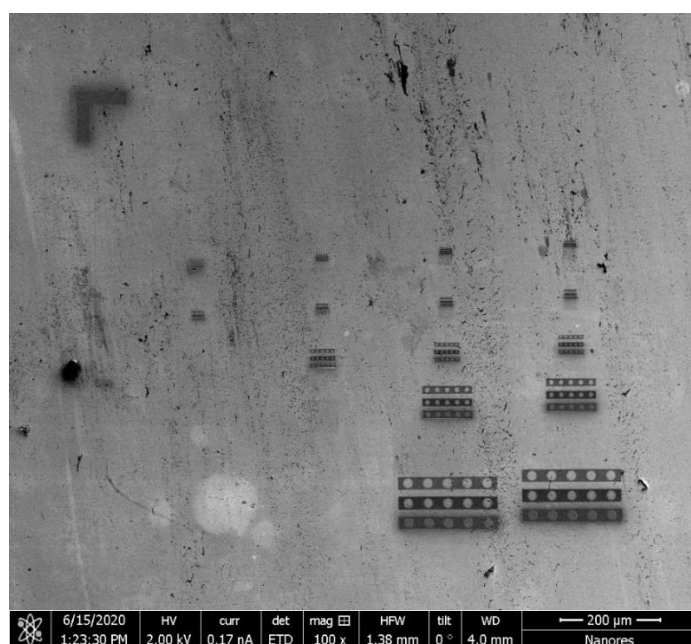
Rys. 4.6 - (a) Atom FIB  $M_1$  pada na atom sieci krystalicznej  $M_2$ ; (b) kierunki ruchu po zderzeniu; (c) Zależność kąta rozpraszania  $\theta$  od masy padających jonów [62].

Przykładem degradacji próbki jest eksperyment wykonany bez rozpylania materiału za pomocą FIB, a tylko z implantacją jonów Ga. We wszystkich sekcjach zaznaczonych na Rys. 4.7 użyto tej samej wiązki z jonami galu o energii 30 keV. Zmieniany by jedynie prąd wiązki (pokazano na schemacie) w zakresie od 40 pA do 2,5 nA. Większe prądy były dobrane do większych obszarów implantowania jonami ze względu na wydłużony czas pracy wiązki. Zwiększeniu uległa się również średnica nieimplantowanego obszaru, ale równocześnie zwiększał się obszar implantowany.



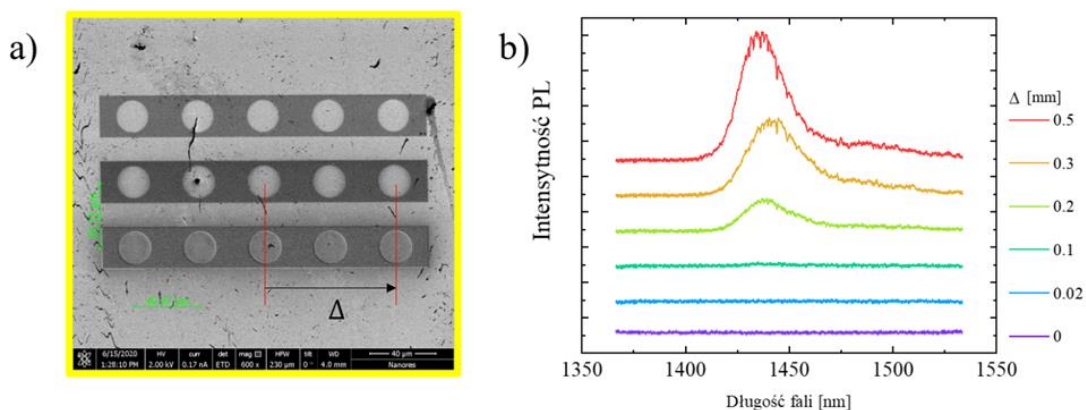
Rys. 4.7 - Schemat eksperymentu z implantacją jonami Ga z FIB o energii 30keV. W górnej części zmienia się prąd wiązki w zakresie od 40 pA do 2,5 nA. Zmienia się również średnica nieimplantowanego obszaru.

Implantowany region zmienił kontrast obrazowania na próbce, tak jak to łatwo zauważyć na obrazie SEM - Rys. 4.8. Obszar implantowany wraz ze znacznikiem w lewym górnym rogu zmienił kontrast na ciemny. Jest to oznaka, że próbka została implantowana jonami Ga. Na próbce widać liczne zanieczyszczenia i rysy, aczkolwiek nie ma to negatywnego wpływu na ten eksperyment. Główny cel został osiągnięty - odwzorowano schemat zadany w mikroskopie. Test ten przeprowadzono dla materiału używanego w następnych etapach pracy również do wytwarzania docelowych struktur fotonicznych. Implantowana próbka zawierała kreski kwantowe InAs/InGaAlAs na podłożu z InP i z warstwą pokryciową InP nad kropkami o grubości 100 nm. Na tak przygotowanym obszarze próbki został przeprowadzony pomiar fotoluminescencji w celu zbadania sygnału PL (ang. photoluminescence) ze zbioru nanostruktur. Różne prądy wiązki to różna gęstość ładunku jonów absorbowanego przez jednostkę powierzchni. W tym przypadku, czyli po zastosowaniu wiązki Ga-FIB, zaobserwowano całkowity zanik sygnału fotoluminescencji, nie tylko w miejscach implantacji, ale również w kierunku poprzecznym. Analizując emisję (za pomocą skanowania wiązką laserową) w różnych położeniach na próbce w funkcji odległości, sygnał fotoluminescencji osiąga maksimum dopiero ok. 300  $\mu\text{m}$  od granicy miejsca implantacji jonami Ga. Przy odległości około 200  $\mu\text{m}$  sygnał zaczyna narastać, ale widmo zmierzone w tym miejscu ma intensywność zaledwie ok.  $\frac{1}{4}$  sygnału maksymalnego. Potwierdza to negatywny wpływ wiązki FIB na materiał podobnie jak to pokazano w pracy Vieu [63], gdzie zademonstrowano rozprzestrzenianie się defektów w kierunkach poprzecznych w heterostrukturach z materiałów grupy III-V poddanych działaniu wiązki Ga-FIB. Autorzy pokazali że wraz ze wzrostem temperatury zasięg rozprzestrzeniania defektów zwiększa się. Warunki pracy FIB to najczęściej temperatura pokojowa, choć są dostępne systemy pracujące w temperaturach kriogenicznych. Jednak w ramach niniejszej rozprawy ta opcja nie była dostępna.



Rys. 4.8 - Obraz SEM wykonanej serii eksperymentów z implantacją, które odpowiadają schematowi z rysunku 16. Ciemne obszary to zmieniony kontrast poprzez zaabsorbowane jony Ga.

Przykładowe wyniki zależności intensywności emisji z zespołu kresek kwantowych w funkcji położenia są przedstawione na Rys. 4.9. Pomiar rozpoczyna się w położeniu początkowym, które odpowiada pozycji dla  $\Delta = 0$  na wykresie. Na rysunku oznaczono kierunek pomiaru w stronę poza implantowanym obszarem, ale wciąż w obrębie nieimplantowanej części próbki. Wraz ze zmianą położenia (dopiero po przesunięciu o około 0,2 mm) na wykresie PL widać istotny wzrost sygnału PL. Wynik ten pokazał jak istotnie generowane zdefektowanie materiału wpływa na osłabianie emisji, a w skrajnym przypadku na kompletne wygaszenie sygnału.

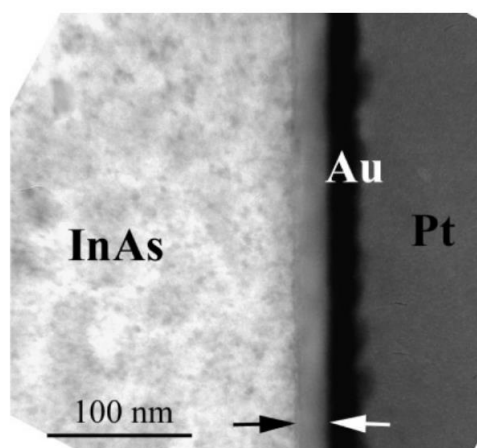


Rys. 4.9 – (a) Obraz SEM implantowanego obszaru próbki wraz z zaznaczonym parametrem  $\Delta$  jako odległością o punktu startowego pomiaru. (b) Pomiar fotoluminescencji próbki w funkcji położenia. Defekty powstałe w efekcie kanawowania i implantacji zaburzają i wygaszają sygnał w kierunku poprzecznym.

## 4.6. Amorfizacja

Dla materiałów półprzewodnikowych takich jak krzem, german, arsenek galu lub fosforek indu amorfizacja zachodzi i powoduje zanik sygnału. Stopień amorfizacji badany jest często właśnie poprzez zanik fotolumiescencji, np. w pracy [64], gdzie używano jonów Ga o energii 10 keV. Zaobserwowane uszkodzenie próbki sięgało głębokości nawet na 700 nm, co oczywiście przekracza średnią głębokość wnikania jonów Ga dla tego materiału, gdyż ma to bezpośredni związek z efektem kanałowania. Kolejnym przykładem amorfizacji jest uszkodzenie powierzchni próbki germanu Ge(001) przy pomocy FIB o energii 20 keV i jonów Ga [65]. W pracy zaobserwowano defekty zarówno powierzchniowe oraz powstające pod powierzchnią próbki. Proces amorfizacji dla tak zorientowanej próbki germanu zależał również od kąta padania [65]. Ostatecznym dowodem potwierdzającym amorfizację i uszkodzenia próbek półprzewodników z grupy III-V są badania przeprowadzone na transmisyjnym mikroskopie elektronowym [66], gdzie zaobserwowano uszkodzone warstwy związków InP, InAs oraz GaAs pod wpływem działania skupionej wiązki jonów Ga. Na obrazach TEM można zaobserwować uszkodzenia ścian bocznych rowka wykonanego w InAs jak na przykładowej ilustracji (Rys. 4.10) - widać zmianę kontrastu oraz brak ziarnistości struktury co świadczy o fazie amorficznej. Oszacowanie degradacji materiału za pomocą metody Monte Carlo (SRIM) okazało się znacząco ją zaniżać w porównaniu do rzeczywistych rezultatów ze względu na fakt, iż ta metoda traktuje materiały jako amorficzne, a w ciałach krystalicznych zachodzi efekt kanałowania.

Nie ma obecnie badań, które porównują wiązkę Xe-PFIB oraz Ga-FIB dla związków półprzewodnikowych grupy III-V. Aczkolwiek w publikacji [67] zbadano ich wpływ na amorfizację i uszkodzenia kryształów Al oraz AlZnMg. Okazuje się, że stopień amorfizacji dla Xe-PFIB jest mniejszy przy jednoczesnym zwiększeniu stopnia redepozycji. Redepozycja materiału nie jest kluczowa dla projektowania i wytwarzania mikrostruktur na zakres podczerwieni, ale amorfizacja ma tutaj znaczenie kluczowe.



Rys. 4.10 - Obraz elektronowy TEM ściany bocznej wykopu (rowka) z InAs i jej zdegradowany charakter poprzez działania Ga-FIB elektronowym [66] (Za zgodą Oxford University Press and Copyright Clearance Center).

#### 4.7. Gromadzenie się ładunku na próbce

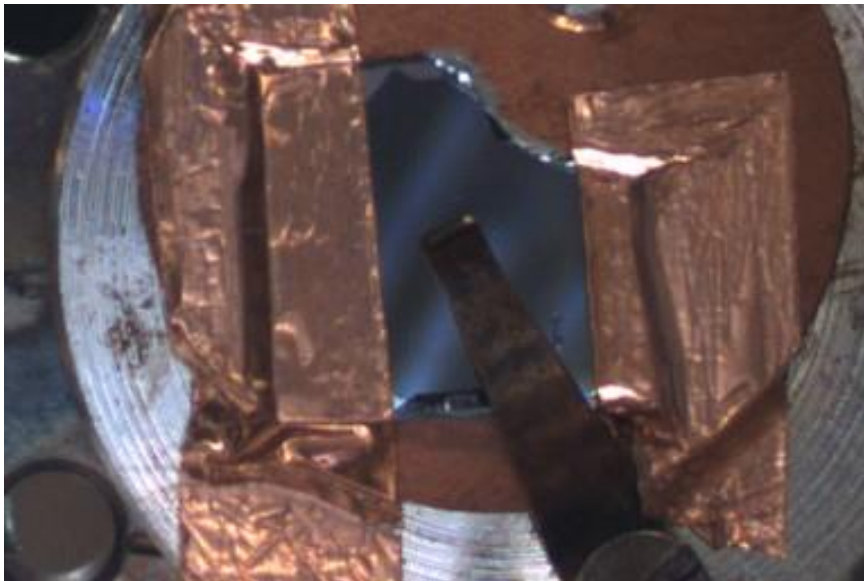
Nie wszystkie próbki są dobrymi przewodnikami. Zdarza się, że dla próbek półprzewodnikowych lub próbek, które są izolatorami podczas działania wiązki jonów próbka ładuje się dodatnio poprzez akumulację nadmiarowych ładunków pochodzących od jonów. Skutkuje to tym, że próbka może naładować się do takiego stopnia, że powstanie napięcie równe napięciu przyspieszającemu wiązkę. Lokalne ładowanie się próbki sprawia, że wiązka FIB może zostać znacząco odchylona, co powoduje błędy podczas obróbki materiału oraz przyczynia się do utraty możliwości obrazowania próbki w danej chwili. W przypadku obrazowania za pomocą samej tylko kolumny elektronowej SEM, naładowanie próbki uniemożliwia obrazowanie podobnie jak w przypadku nadmiarowych jonów podczas działania FIB. W praktyce obraz taki staje się nieostry, dlatego należy zastosować techniki umożliwiające wydajne odprowadzanie nadmiarowego ładunku.

Jedną z podstawowych technik ograniczających naładowanie próbki jest napylenie na powierzchni próbki warstwy przewodzącej, jak na przykład warstwy węgla, platyny lub złota. Kolejnym sposobem jest uziemianie próbki poprzez nałożenie materiału na płatek węglowy oraz mocowanie do stolika za pomocą taśmy miedzianej. Bardzo dobrą praktyką jest dodatkowe uziemienie przy pomocy tak zwanego pazura, który jest metalowym klipsek łączącym próbkę ze stalowym stolikiem. Jeżeli w mikroskopie jest dostępny mikromanipulator *Easy-Lift* można go wykorzystać do dodatkowego odprowadzania ładunku.

Przykładowy sposób uziemienia próbki oraz jej montażu jest zaprezentowany na Rys. 4.11, gdzie próbka jest przyklejona za pomocą przewodzącej taśmy miedzianej i dodatkowo uziemiona za pomocą „pazura”. Jest to zdjęcie próbki z kropkami InAs/InP



wykorzystywanej w tej pracy. Zaprezentowane podwójne uziemienie było stosowane do wszystkich pozostałych próbek.

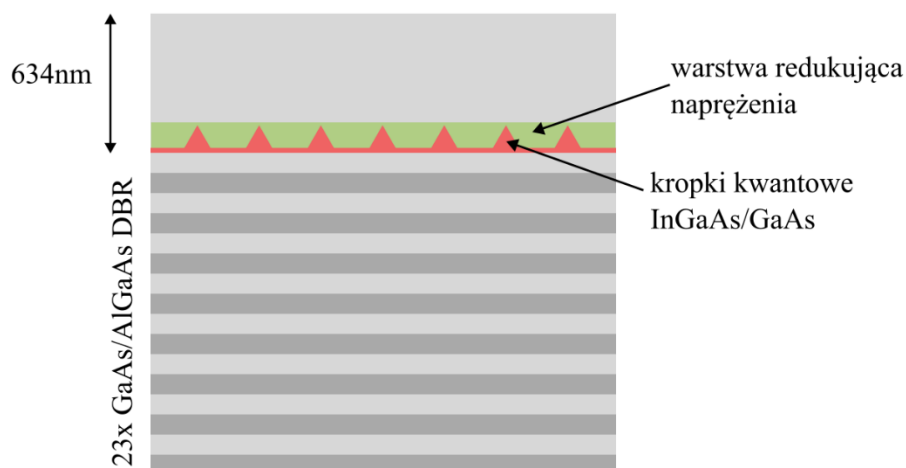


*Rys. 4.11 - Uziemienie próbki za pomocą taśmy miedzianej i pazura. Próbka znajduje się na specjalnym miedzianym podłożu, który następnie można zamontować w kriostacie.*

## 5. Opis próbek

### 5.1. Kropki kwantowe InGaAs/GaAs emitujące w zakresie II okna telekomunikacyjnego

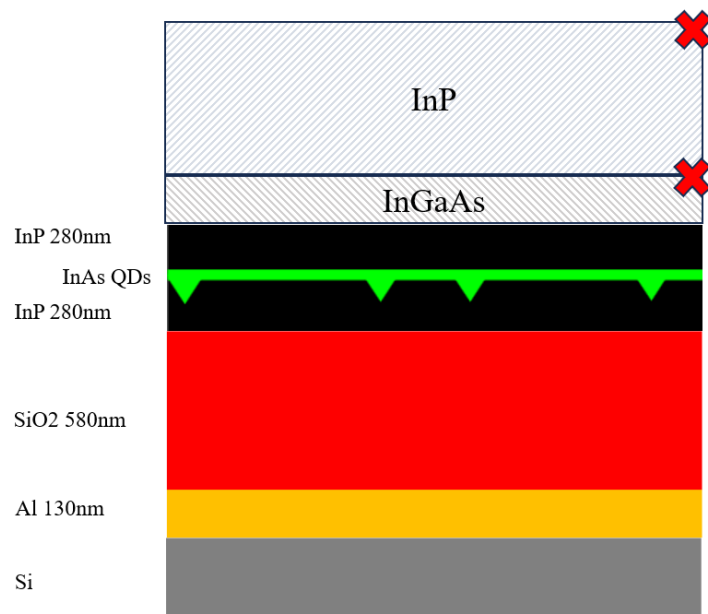
Na podstawie charakteryzacji optycznej skoncentrowanej głównie na intensywności i zakresie widmowym emisji z różnych struktur z kropkami kwantowymi oraz wstępnych wyników optymalizacji procesu wytwarzania struktur fotonicznych wybrano w pierwszej kolejności do dalszych badań próbkę z kropkami kwantowymi (In,Ga)As na podłożu GaAs emitującą w zakresie II okna telekomunikacyjnego 1,3  $\mu\text{m}$ . Struktura została wytworzona na Uniwersytecie Technicznym w Berlinie (zespół prof. Stephana Reitzensteina) metodą MOCVD (ang. Metal-Organic Chemical Vapour Deposition). Kropki powstały w trybie wzrostu Stranski-Krastanow czyli formowane są na warstwie zwilżającej, a ich gęstość powierzchniowa to ok.  $10^9/\text{cm}^2$ , czyli  $\sim 10$  kropek/ $\mu\text{m}^2$ . W badanym przypadku warstwa kropek kwantowych jest pokryta była dodatkową warstwą  $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}$  (o niskiej zawartości indu) redukującą naprężenia, aby przestroić długość fali emisji do zakresu drugiego okna telekomunikacyjnego (standardowe kropki tego układu materiałowego emitują poniżej 1  $\mu\text{m}$ ). Charakterystyczne rozmiary kropek w płaszczyźnie wynoszą około 20-30 nm, a wysokość około 6 nm, zaś zawartość In wewnątrz kropki kwantowej szacuje się na około 70%. W celu zwiększenia wydajności ekstrakcji emitowanego promieniowania, struktura poniżej warstwy kropek zawiera zwierciadło Bragga (DBR) składające się z 23 par warstw GaAs/(Al,Ga)As o grubościach odpowiadających  $\frac{1}{4}$  długości fali w ośrodku. Grubość warstwy GaAs otaczającej warstwę kropek kwantowych została zaprojektowana tak, aby utworzyć wnękę optyczną o długości  $2\lambda$  (o niskiej dobroci) pomiędzy DBR a powierzchnią próbki – patrz Rys. 5.1. Górna warstwa GaAs ma grubość 634 nm, co ma też znaczenie w procesie obróbki przy pomocy skupionej wiązki jonów FIB i minimalizowania uszkodzeń w okolicy warstwy aktywnej optycznie. Więcej szczegółów na temat warunków wzrostu oraz badań strukturalnych TEM można znaleźć w pracy [68].



Rys. 5.1 - Schemat próbki z kropkami kwantowymi InGaAs/GaAs zaprojektowanymi do emisji w zakresie telekomunikacyjnym. Nad kropkami znajduje się warstwa GaAs stanowiąca element wnęki optycznej, ale też warstwą ochronną podczas obróbki FIB.

## 5.2. Kropki kwantowe InAs/InP emitujące w zakresie III okna telekomunikacyjnego

Próbka wybrana do badań w zakresie  $1,55 \mu\text{m}$  została wytworzona za pomocą epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (ang. Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy - MOVPE) na Duńskim Uniwersytecie Technicznym (zespół dr. Elizavety Semenovej). Warstwa samorosnących (samoorganizujących się) kropek kwantowych z InAs została utworzona w trybie wzrostu Stranski-Krastanow i ulokowana pośrodku warstwy InP o grubości  $580 \text{ nm}$ , pierwotnie osadzanych podłożu InP. Układ charakteryzuje się niską gęstością powierzchniową kropek, około  $2,8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ , które na skutek dużej niejednorodności emitują w szerokim zakresie widmowym od  $1,5 \mu\text{m}$  do  $1,6 \mu\text{m}$ . Więcej szczegółów na temat wzrostu tego typu kropek kwantowych można znaleźć w pracy [69]. Istotnym krokiem technologicznym, z punktu widzenia poszerzenia obszaru zastosowań, była integracja tej struktury z podłożem krzemowym (wykonana przez zespół z DTU), co ostatecznie pozwoliło otrzymać materiał z kropkami kwantowymi emitującymi w zakresie telekomunikacyjnym, ale na krzemie. W tym celu, po strawieniu podłoża, spodnią część próbki pokryto warstwą  $\text{SiO}_2$  o grubości  $603 \text{ nm}$ , a następnie osadzono warstwę Al o grubości  $130 \text{ nm}$ . Taka struktura została następnie połączona z podłożem Si metodą tzw. „bondingu” z zastosowaniem warstwy łączącej z benzocyklobutenu (BCB). Podłoże InP było usuwane w kąpeli  $\text{HCl}$ , podczas gdy warstwa InGaAs była usuwana w roztworze (10%)  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:8:80$ . Procedura spajania wykonywana była w temperaturze  $250^\circ\text{C}$  w próżni pod przyłożoną siłą mechaniczną około  $2 \text{ kN}$ . Układ próbki oraz proces tworzenia próbki schematycznie przedstawia Rys. 5.2. Więcej szczegółów na temat próbki, tj. danych strukturalnych na podstawie badań TEM i AFM można znaleźć w pracy [70].



Rys. 5.2 - Schemat układu warstw próbki z kropkami InAs/InP połączonej w procesie „bondingu” z podłożem krzemowym. Górna część struktury została odwrócona, po strawieniu pierwotnego podłoża z InP.

## 6. Metody spektroskopowe

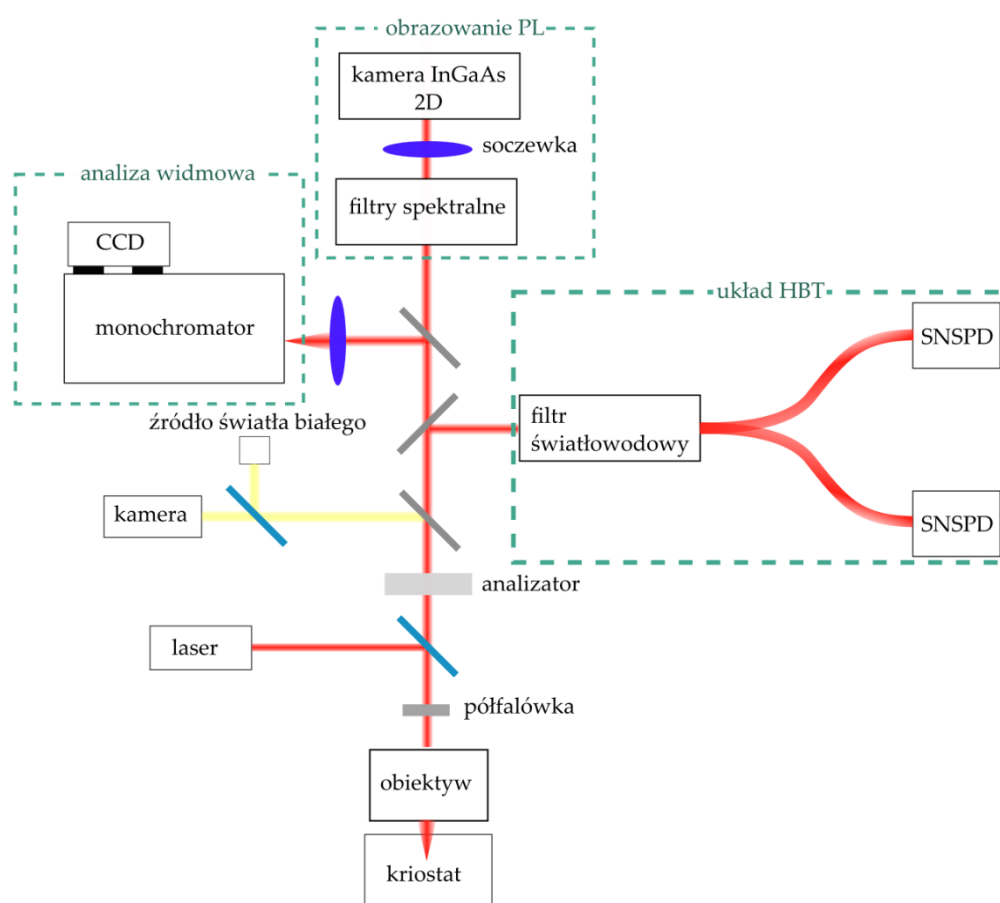
Budowę układu spektroskopowego  $\mu$ -PL przedstawia schematycznie Rys. 6.1, który zawiera w sobie: i) układ do analizy spektralnej emisji z kropki; ii) układ do obrazowania fotoluminescencji; iii) układ interferometru Hanbury-Brown i Twiss (HBT) do badania funkcji korelacji drugiego rzędu. Częścią wspólną każdego układu jest układ pobudzania optycznego próbki oraz kriostat z ciągłym przepływem ciekłego helu (model Janis ST500) utrzymujący stałą temperaturę około 5 K. Próbka była zamontowana na elemencie chłodzonym w komorze próżniowej wraz z możliwością zmiany położenia kriostatu w płaszczyźnie za pomocą śrub mikrometrycznych. Wzbudzenie optyczne zrealizowano za pomocą półprzewodnikowej diody laserowej pracy ciągłej emitującej promieniowanie o długości fali 660 nm, natomiast w przypadku pobudzania impulsowego wykorzystano laser o repetycji 80 MHz i długości fali 805 nm. Wiązka laserowa skupiona jest na próbce przez obiektyw mikroskopowy o powiększeniu 50x i aperturze numerycznej 0,65. Konfiguracja ta zapewnia efektywną rozdzielczość przestrzenną około 2  $\mu$ m średnicy. Pozwala to na wzbudzenie dokładnie jednej mikrostruktury i analizę widm fotoluminescencji z pojedynczych kropek kwantowych.

Część schematu odpowiadająca analizie widmowej zawiera w sobie monochromator wraz liniowym detektorem (InGaAs, chłodzenie ciekłym azotem, 1024 piksele, zakres detekcji do 1620 nm, Princeton Instruments) do rejestracji sygnału. Emisja z kropki kwantowej zbierana jest tym samym obiektywem i następnie rozdzielana spektralnie przez monochromator o ogniskowej 500 mm (wyposażony w siatki dyfrakcyjne 150 oraz 600 linii/mm używane w zależności od potrzebnej rozdzielczości; efektywna rozdzielczość spektralna dla siatki 600 linii/mm to około 25  $\mu$ eV).

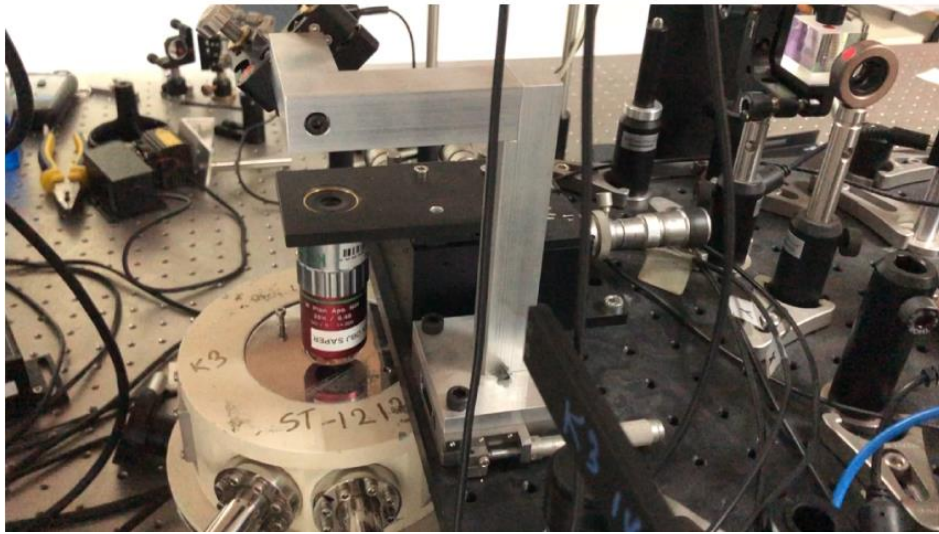
Dodatkowo na schemacie przedstawiono układ do obrazowania PL, gdzie wykorzystywana była dwuwymiarowa kamera (InGaAs chłodzenie poprzez moduł Peltiera 640x512 pikseli, Princeton Instruments) pozwalająca na obrazowanie luminescencji przy pobudzaniu szerokiego pola (plamka laserowa jest ogniskowana na aperturze wejściowej obiektywu co prowadzi do jednorodnego pobudzenia w płaszczyźnie obrazowania plamką o średnicy  $\sim$ 100  $\mu$ m). Wraz z zestawem filtrów pasmowych oraz górnoprzepustowych generowany jest obraz luminescencji z planarnego obszaru próbki, po czym jest analizowany z wykorzystaniem standardowych narzędzi do obróbki obrazów dostępnych w środowisku Python. Więcej szczegółów eksperymentalnych podano w Rozdz. 10.2, a metodologia obrazowania PL opisana jest także w pracach [25] i [71].

Pomiary korelacji emisji pojedynczych fotonów odbywały się z wykorzystaniem interferometru Hanbury-Brown i Twiss (HBT), który pozwala wyznaczać eksperymentalnie funkcję  $g^{(2)}(\tau)$  i dzięki temu badać czystość emisji jednofotonowej.

Na części schematu pokazującego układ HBT, sygnał zbierany z kropki kwantowej jest kierowany przez przestrajalny filtr światłowodowy (rozdzielczość  $15 \mu\text{eV}$ , zakres przestrajania od  $1520 \text{ nm}$  do  $1580 \text{ nm}$ ) do detektorów nadprzewodzących typu SNSPD (ang. Superconducting Nanowire Single Photon Detector; produkcji ID Quantique - wydajność  $\sim 60\%$  przy  $1550 \text{ nm}$ ). Jest to układ światłowodowy (również ze światłowodowym dzielnikiem wiązki). Histogramy odpowiadające funkcji  $g^{(2)}(\tau)$  były rejestrowane z przedziałem czasowym  $100 \text{ ps}$ . Fragment układu pomiarowego ze zbliżeniem na kriostat przedstawia zdjęcia na [25] [72]



Rys. 6.1 - Schemat układu do badania fotoluminescencji rozdzielonej spektralnie oraz przestrzennie, z możliwością analizy czystości emisji pojedynczych fotonów. Wszystkie układy korzystają z części wspólnej, zawierającej kriostat z próbką oraz pobudzenie optyczne. Rozdzielenie sygnału na poszczególne układy realizowane jest poprzez przelączenie systemu luster:



*Rys. 6.2 - Fragment układu pomiarowego ze zbliżeniem na kriostat oraz obiektyw.*

## 7. Modelowanie

Projektowanie struktur polega na przeprowadzaniu symulacji komputerowych w funkcji różnych parametrów układu celem znalezienia konfiguracji optymalnej pod kątem charakterystyk wyjściowych, w szczególności współczynnika ekstrakcji emisji ze struktury fotonicznej wytworzonej za pomocą obróbki FIB. Jednym z celów pracy było zaprojektowanie i wykonanie aktywnych struktur, tzn. zawierających pojedynczy emiter kwantowy, którego przykładem jest epitaksjalna kropka kwantowa. Symulacje komputerowe dotyczyły dwóch aspektów, modelowania wpływu wiązki jonów na obrabiany materiał oraz modelowania wpływu trójwymiarowego ograniczenia optycznego na rozkład przestrzenny natężenia fali elektromagnetycznej emitowanej przez kropkę kwantową wewnątrz struktury fotonicznej, a stąd także na wydajność kolekcji emisji z takiego układu. Wpierw przedstawione zostanie porównanie struktur wykonanych wiązką Ga i Xe w kontekście badania skuteczności zastosowania warstw ochronnych i wnikania jonów w materiał, za pomocą programu komputerowego do symulacji Monte Carlo SRIM. Następnie wyznaczone będą współczynnik ekstrakcji emisji, transmisja i współczynnik Purcela w zależności od geometrii mikrostruktury przy użyciu programu Lumerical i metody numerycznej FDTD (ang. Finite Difference Time Domain).

### 7.1. Modelowanie wpływu wiązki jonów

Program SRIM (the Stopping and Range of Ions in Matter) służy do symulacji oddziaływania jonów z materią. Nie uwzględnia on jednak efektu kanałowania, dlatego nadaje się świetnie do symulacji interakcji wiązki jonowej z ciałami amorficznymi i bardzo dobrze odzwierciedla wtedy wyniki doświadczalne [73]. W niektórych przypadkach można go też stosować do materiałów krystalicznych, ale wyniki mają wtedy bardziej charakter orientacyjny, co najwyżej jakościowy a nie ilościowy, w sensie porównania do danych doświadczalnych. Chociaż w bibliotece programu znajdują się takie półprzewodniki jak Si, Ge czy GaAs, a nawet można wprowadzać inne materiały w oparciu o specjalny moduł programu do tworzenia nowych związków, to jednak energia wiązań będzie odpowiadać ich formom amorficznym. Pomimo tego ograniczenia, symulacje dają pewien wgląd w zachowanie wiązki jonowej, co najmniej w takich przypadkach, gdy stosuje się amorficzne warstwy ochronne (np. powstałe w efekcie osadzania FIBID przy pomocy GIS). Dla przykładu, można dzięki tym symulacjom pokazać różnicę między zastosowaniem jonów Ga a Xe, co też w kontekście niniejszej rozprawy było pomocne przy wyborze technologii lepszej do tworzenia wydajnych emisyjnie struktur fotonicznych.

#### 7.1.1. Zasada działania SRIM

Główny moduł SRIM/TRIM symuluje trajektorie jonów w materiale z parametrami takimi jak zasięg jonów, utrata energii, ilość wytworzonego ciepła oraz dystrybucja atomów. W ogólności, program SRIM można stosować np. do badania implantacji

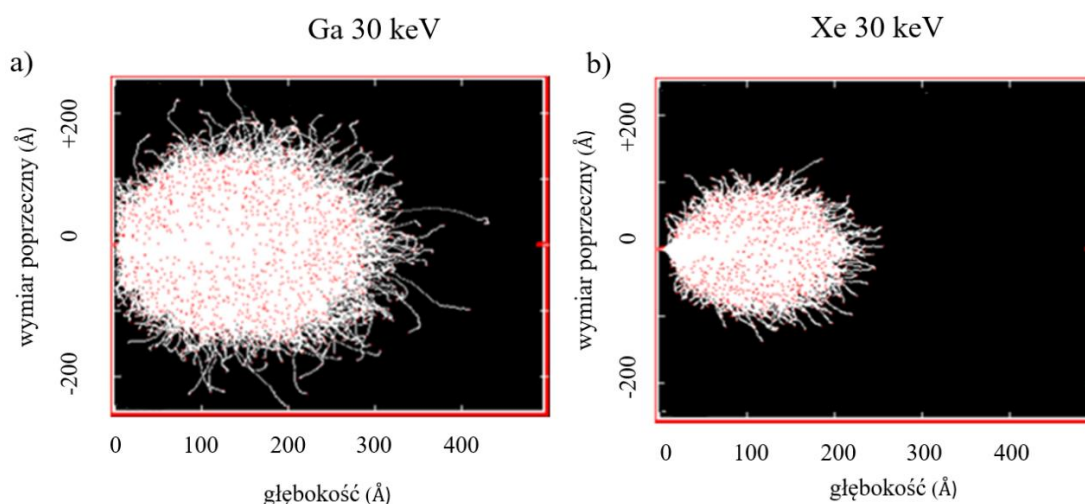


jonów w półprzewodnikach, analizy procesów rozpylania materiału (wybijania atomów z powierzchni materiału) oraz ceny uszkodzeń materiałów pod wpływem działania jonów [74], [75], [76].

Program rozwiązuje problemy numeryczne w oparciu o metodę Monte Carlo oraz przy wykorzystywaniu klasycznej fizyki zderzeń jonów z materią jako zdarzeń losowych elastycznych w których jony i atomy próbki reprezentowane są za pomocą kulek o danych masach, pędach i energiach. Siły oddziaływań są również opisane przez klasyczne potencjały atomowe. Program zachowuje wysoką dokładność mimo, że stosuje proste modele fizyczne i kilka dodatkowych przybliżeń. Najważniejszym z nich do symulacji zderzeń atomów i ich rozpraszania jest tak zwana formuła magiczna (The Magic Formula) nazwana tak ze względu na przyspieszenie obliczeń aż 50 krotnie. Polega ona na zastąpieniu środka masy układu przez wzór empiryczny, który determinuje kąt i transfer energii i pędu jonów lub atomów [77].

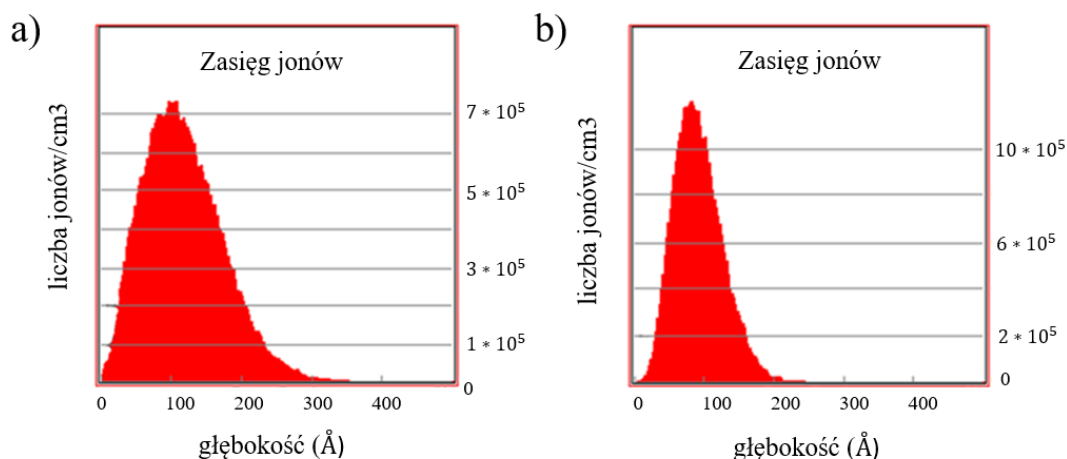
### **7.1.2. Porównanie wpływu wiązek Ga oraz Xe**

W programie można wybrać rodzaj wiązki, kąt padania oraz jej energię. Na Rys. 7.1 jest pokazana różnica w kształcie rozkładu trajektorii generowanych podczas zderzeń z materiałem próbki jakim w symulacji był GaAs, dla przypadku maksymalnej energii w stosowanym mikroskopie FIB, czyli 30 keV. Rysunek 7.1(a) przedstawia zbiór trajektorii dla jonów w strukturze GaAs dla jonów 30 keV Ga z FIB. Zbiór trajektorii jest owalny i niemal izotropowy we wszystkich kierunkach. Widać też zwiększony maksymalny zasięg penetracji jonów w strukturę podłoża w stosunku do jonów Xe. Na Rys. 7.1(b) pokazano wyniki symulacji dla przypadku oddziaływania jonów Xe z tym samym podłożem i dla tej samej energii kinetycznej. Przy tej samej liczbie jonów dystrybucja trajektorii jest bardziej zlokalizowana, rozkład jest węższy, a głębokość wnikania znacząco mniejsza. Choć jest to symulacja dla ciał amorficznych, to w połączeniu ze zmniejszonym efektem kanałowania dla jonów Xe, jest istotną wskazówką, że przy obróbce jonami ksenonu należy się spodziewać istotnie mniejszej degradacji struktury. Szczególnie jeżeli byłaby stosowana dodatkowa, amorficzna warstwa ochronna.



Rys. 7.1 - Wyniki symulacji komputerowej SRIM - zderzenia jonów Ga (a) oraz Xe (b) z podłożem GaAs.

Dla Rys. 7.1 i diagramów (a) i (b) można wygenerować odpowiadające im rozkłady zasięgu jonów, które przedstawiono to na Rys. 7.2. Dla wiązki Ga (Rys. 7.2(a)) maksimum koncentracji jonów przypada na około 117 Å, a maksymalny zasięg sięga do ponad 300 angstromów (wtedy koncentracja jonów galu spada istotnie poniżej  $10^5$  na  $\text{cm}^3$ ). Dla wiązki ksenonowej (Rys. 7.2(b)) jony wnikają znacząco płycej w tę samą strukturę: maksimum koncentracji występuje ok. 92 Å, a dystrybucja zasięgu jonów jest węższa – jony o koncentracji poniżej  $10^5$  na  $\text{cm}^3$  docierają do ok. 200 Å.

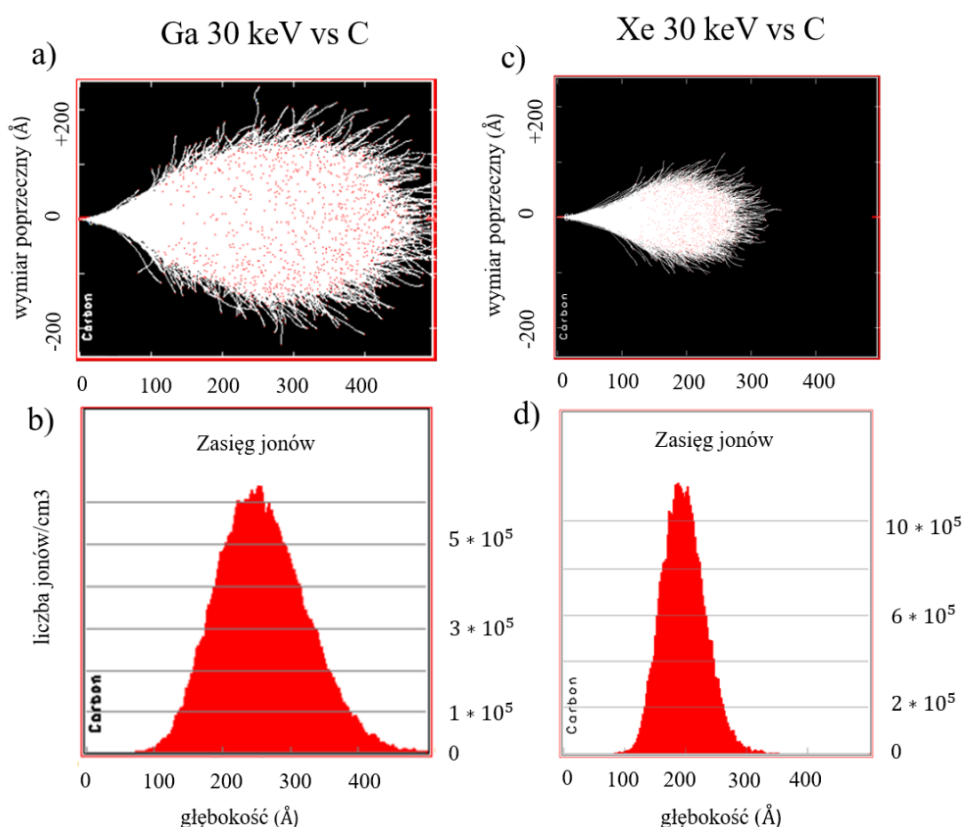


Rys. 7.2 - Wyniki symulacji SRIM - rozkłady zasięgu jonów: (a) Ga oraz (b) Xe.

### 7.1.3. Porównanie warstw ochronnych

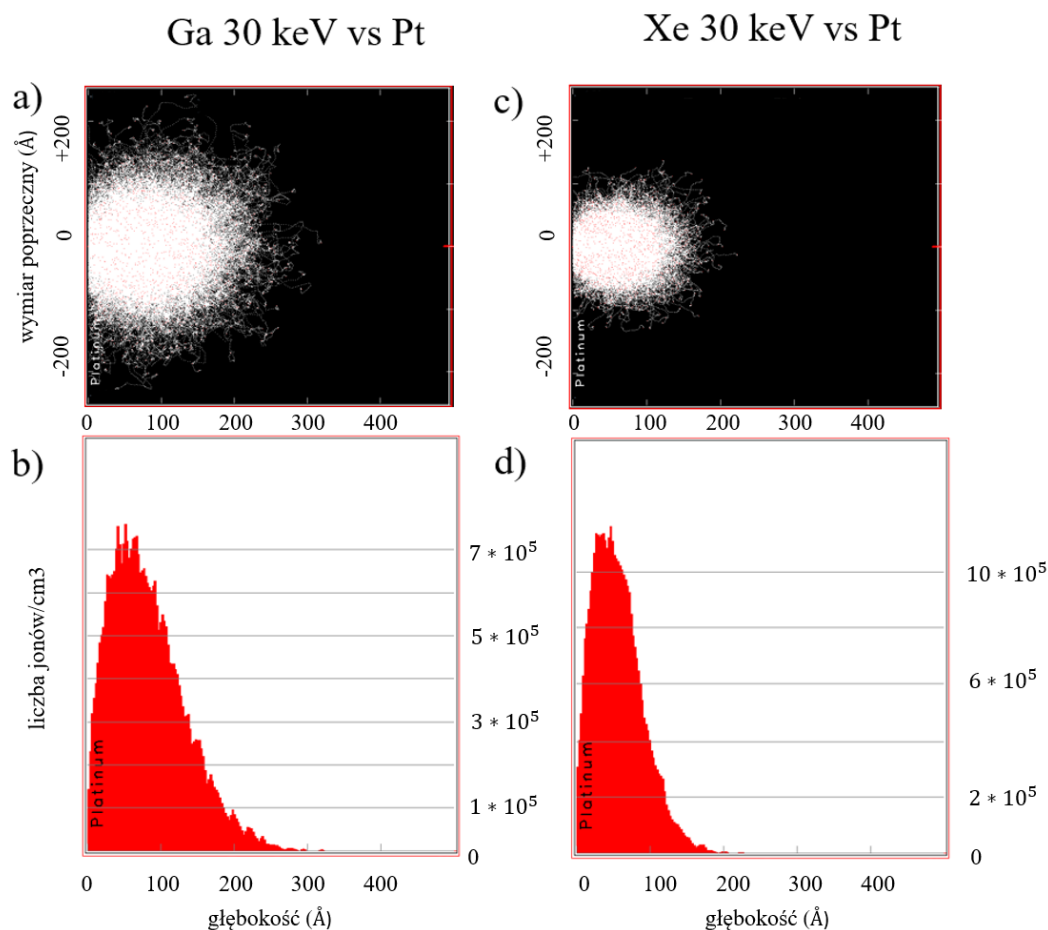
Modelowanie za pomocą SRIM zastosowano także, aby zasymulować wpływ dodatkowej warstwy amorficznej na powierzchni. Takie warstwy ochronne mogą być wykonane na przykład z platyny lub węgla, które to były dostępne w stosowanym

układzie FIB/SEM. Ograniczeniem w ich zastosowaniu do struktur aktywnych optycznie jest możliwość tłumienia promieniowania przez odbicie, absorpcję lub rozpraszanie (w zależności od zakresu widmowego). Dlatego też najlepszym technicznie rozwiązaniem jest usunięcie tych warstw po zakończeniu procesu obróbki jonowej. Jednak w przypadku warstw napyłanych poprzez GIS usunięcie warstwy platyny lub węgla jest problematyczne, gdyż użycie plazmy jonowej do oczyszczania powierzchni może doprowadzić do uszkodzenia samej struktury. Rys. 7.3 przedstawia wyniki symulacji SRIM pokazujące porównanie jak 50 nm amorficznego węgla oddziałuje ze skupioną wiązką jonów Ga-FIB i Xe-PFIB. Wyniki dotyczą symulacji zderzeń jonów dla wiązek o energii 30 keV i prostopadłym kącie padania do płaszczyzny próbki. Rozkład zasięgu wnikania jonów Ga dla warstwy węgla posiada maksimum koncentracji około 237 Å, przy czym odpowiednie maksimum koncentracji dla wiązki Xe przypada na 196 Å. Rozkład dla Ga jest także przesunięty w głąb materiału, a kształt zbioru trajektorii (dróg przebytych przez jon w trakcie kaskadowych zderzeń) jest rozciągnięty na znacząco większą objętość w porównaniu do wiązki Xe.



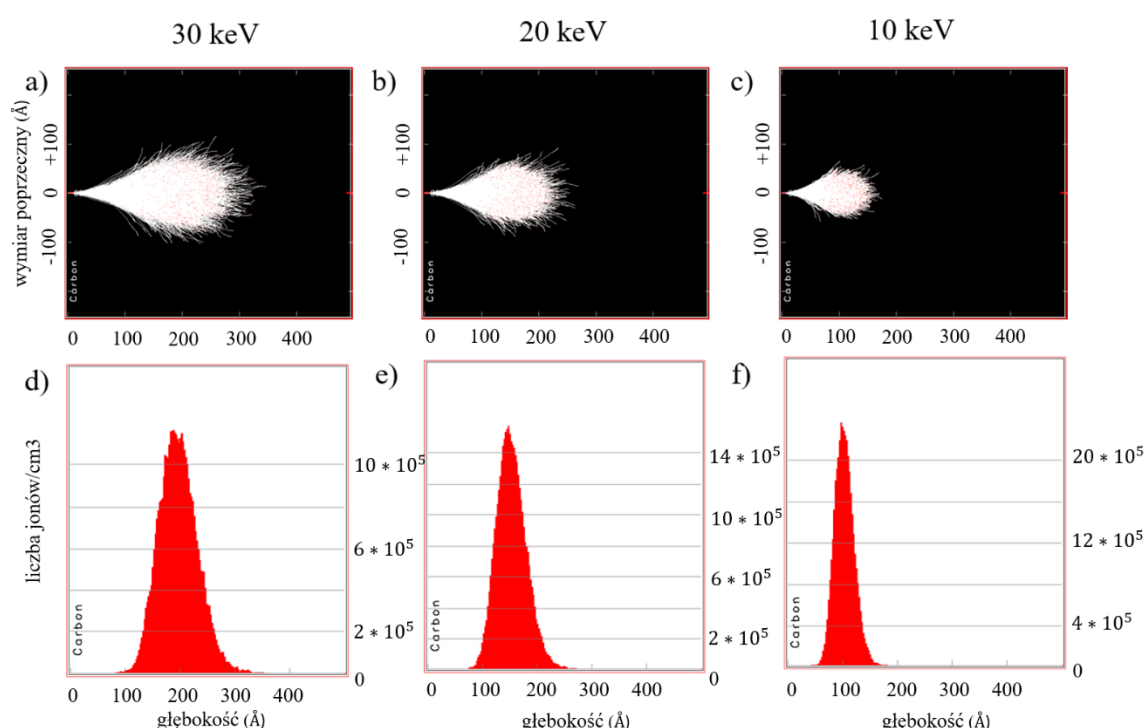
Rys. 7.3 - Wyniki symulacji SRIM dla warstwy węgla: (a) Profil rozkładu trajektorii jonów Ga (b) z rozkładem zasięgu jonów. Odpowiednio (c) przedstawia profil rozkładu trajektorii dla Xe wraz z (d) rozkładem zasięgu jonów ksenonu.

Na Rys. 7.4 poniżej pokazano analogiczne symulacje SRIM dla amorficznej warstwy platyny, również dla wiązek galowej i ksenonowej o energii 30 keV. Tak jak w przypadku warstwy ochronnej wykonanej z amorficznego węgla, wiązka jonów ksenonu wykazuje bardziej skupiony charakter, to znaczy, że trajektorie jonów penetrujących warstwę platyny są bardziej ograniczone przestrzenie, a drogi przebyte przez jony są krótsze. Pokazują to również rozkłady jonów dla Ga i Xe z wartościami zasięgu dla największej liczby jonów odpowiednio 83 Å i 57 Å. Ponadto można porównać odpowiednie wiązki w stosunku do działania na warstwę platyny i węgla. Najwięcej jonów Xe w rozkładzie dla węgla zatrzymuje się na odległości 196 Å od powierzchni warstwy, więc jest to prawie cztery razy głębiej niż w przypadku warstwy Pt. Podobnie jest dla jonów Ga, które również dla warstwy Pt wnikają cztery razy płycej niż dla warstwy węgla.



Rys. 7.4 – Wyniki symulacji SRIM dla wiązki Ga oraz Xe z podłożem wykonanym z platyny. (a) Profil rozkładu trajektorii jonów Ga (b) z rozkładem zasięgu jonów. Odpowiednio (c) przedstawia profil rozkładu trajektorii dla Xe wraz z (d) rozkładem zasięgu jonów ksenonu.

Na podstawie rezultatów symulacji nasuwa się główny wniosek, że wiązka ksenonowa ma większy potencjał aplikacyjny przy wytwarzaniu struktur fonicznych ze względu na ograniczony charakter wnikania jonów w podłoże (na przykładzie GaAs oraz platyny i węgla) i tym samym degradację materiału. Dlatego dalsze symulacje i testy były przeprowadzone dla wiązki jonów ksenonu w celu zbadania zależności penetracji podłoża od energii jonów. W tym celu zasymulowano wpływ skupionej wiązki jonów Xe-PFIB na amorficzną warstwę węgla o grubości 50 nm w funkcji energii padającej wiązki dla wybranych wartości 30 keV, 20 keV i 10 keV - Rys. 7.5. Wybrane wartości energii odpowiadają typowym nastawom w mikroskopie SEM/FIB dla wiązki jonowej.



Rys. 7.5 – Układ diagramów oddziaływania wiązki ksenonowej z amorficzną warstwą węgla 50 nm wraz z odpowiadającymi dystrybucjami. Symulacja zderzeń jonów (a) wraz z opowiadającym rozkładem (d) dla 30 keV jonów Xe oraz odpowiednio dla energii 20 keV (b i e) oraz 10 keV (c i f)

Z Rys. 7.5 wynika jednoznacznie, iż wraz ze zmniejszaniem energii wiązki jonów głębokość penetracji będzie się zmniejszać przy jednoczesnym zawężeniu rozkładu przestrzennego (efekt jakościowo jest uniwersalny dla dowolnego rodzaju jonów). Jest to rezultat dość intuicyjny, gdyż jony o mniejszej energii kinetycznej szybciej wytracą swoją energię tym samym ich trajektorie jak w przypadku większej energii wiązki. Ponadto dla jonów Xe<sup>+</sup>, czyli większych niż jony galu, można zauważyć, że nawet dla największej ich energii 30 keV, wiązka ksenonu dużo płycej wnika w warstwę węgla w porównaniu do wiązki Ga 30 keV oraz doznaje mniejszego rozrzutu, co powinno niwelować lateralna dystrybucje defektów w szczególności w poprzek struktury

fotonicznej znajdującej się pod spodem (z Rys. 7.2 - Rys. 7.4 wynika, że rozrzut trajektorii jest bardziej ograniczony i zasięg wnikania jonów dla najbardziej skrajnych przypadków to około 35 nm dla Ga i 20 nm dla Xe). Jak można odczytać z diagramów na Rys. 7.3(a) oraz Rys. 7.5(c i f) wiązka ksenonu o energii 10 keV wnika płycej i jest mniej rozrzucona przestrzennie. Wobec powyższego w celu ochrony kropek kwantowych przed degradacją należy zastosować możliwie najmniejszą energię, uwzględniając jednak kompromis pomiędzy czasem procesu, rozdzielczością oraz jakością wykonanej struktury.

## **7.2. Modelowanie fotoniczne**

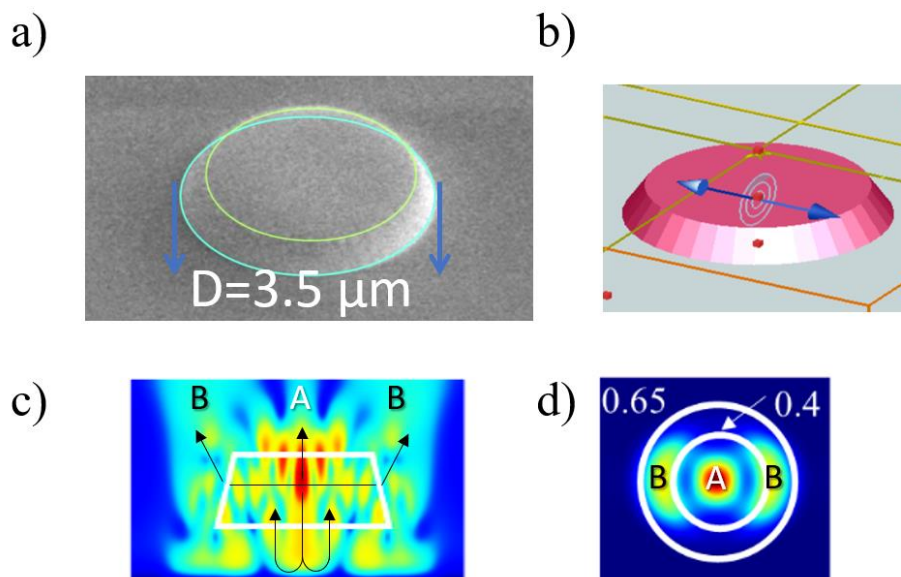
Do symulacji struktur fotonicznych wykorzystano komercyjnie dostępny program Lumerical, który umożliwia modelowanie i symulację propagacji fali elektromagnetycznej w nano i mikro skali, co jest kluczowe podczas w projektowaniu wszelkiego rodzaju struktur i przyrządów fotonicznych. Do obliczeń numerycznych Lumerical wykorzystuje metodę FDTD, która często stosowana do symulacji fotonicznych. Symulacje FDTD, opierają się na równaniach Maxwella, które są rozwiązywane numerycznie w dziedzinie czasu, co pozwala na symulację dynamicznej propagacji fal na przykład w materiałach półprzewodnikowych.

W kontekście modelowania struktur fotonicznych, takich jak badane w tej pracy typu mikro-kolumna z punktowym emiterym w środku, Lumerical pozwala na dokładną analizę i optymalizację parametrów tych struktur pod kątem wybranych charakterystyk optycznych. Program umożliwia np. badanie zmiany różnych własności układu, takie jak dystrybucja przestrzenna pola elektromagnetycznego, współczynniki odbicia i transmisji, absorpcja energii, oraz straty w materiale w funkcji parametrów geometrycznych i materiałowych struktury (zmiana kształtów i rozmiarów, zmiana położenia emitery, zmiana współczynników załamania, etc.). Wyniki symulacji pomagają w zrozumieniu, jak geometria i materiały struktury wpływają na jej właściwości optyczne, co przekłada się na wydajność kolekcji promieniowania przez zewnętrzny układ optyczny, a to zaś jest kluczowe dla optymalizacji wydajności np. emitery pojedynczych fotonów.

### **7.2.1. Wyniki symulacji dla mikrostruktur fotonicznych**

Ze względu na sposób w jaki skupiona wiązka jonów plazmy ksenonu rozpyła materiał (co zostało opisane w rozdziale o oddziaływaniu FIB z materiałem Rozdz. 4) powstająca struktura typu mezy ma kształt ściętego stożka z uwagi na redepozycje materiału oraz tzw. długi ogon rozkładu przestrzennego wiązki. Przykładowy obraz SEM mezy InP z kropkami InAs o nachylonych ściankach jest przedstawiony na Rys. 7.6(a). Przedstawia widok pod kątem, dlatego okręgi określające krawędzie dolną i górną są

eliptyczne. Elipsa niebieska zaznacza tutaj krawędź podstawy dolnej, której średnica to  $3,5 \mu\text{m}$ . Elipsa zielona określa górną krawędź o średnicy  $2,8 \mu\text{m}$ . Nachylenie ścian bocznych względem podstawy stożka wynosi  $62,5^\circ$ .



Rys. 7.6 – (a) Obraz elektronowy SEM mezy wykonanej przy pomocy Xe-PFIB ukazujący kształt mezy w formie ściętego stożka. Średnica podstawy mezy to  $3,5 \mu\text{m}$ . (b) Model 3D z programu komputerowego Lumerical. Model przedstawia mezę w kształcie ściętego stożka. W centralnym punkcie znajduje się emiter jako kropka kwantowa symulowany przez dipol oznaczona tutaj w formie strzałek. Wyniki symulacji dla rozkładu pola  $|E|$  w kierunku poprzecznym (c) oraz od góry (d).

Model 3D struktury InP/SiO<sub>2</sub>/Al jako ścięty stożek wraz z zaznaczonym położeniem dipola, który symuluje emiter umieszczony centralnie wewnątrz struktury fotonicznej przedstawia Rys. 7.6(b). Odpowiedni model 3D otoczony jest obszarem obliczeniowym o wymiarach  $10 \times 10 \times 2 \mu\text{m}^3$ , który zakończony jest warunkami brzegowymi typu idealnego absorbera, co symuluje nieskończoną przestrzeń. Tak dobrany obszar ma przełożenie na czas trwania obliczeń, który w tym przypadku jest rzędu kilku minut, przy zachowaniu zbieżności rezultatów otrzymywanych dla większego obszaru. Ponadto, w wypadku struktury w kształcie ściętego stożka można skorzystać z symetrii obrotowej układu ograniczając się do jego ćwiartki. Tym sposobem przeprowadzenie pojedynczej symulacji dla ustalonej geometrii zajmują około 1 minuty.

Rys. 7.6 (c) i (d) przedstawiają rozkłady bliskiego i dalekiego pola dla emisji z dipola umieszczonego po środku mezy. Charakterystyczną cechą mikrostruktury o kształcie ściętego stożka jest niejako ukierunkowanie rozkładu pola ku górze głównie dzięki kontrastowi współczynników załamania. „Zewnętrzne” maksima natężenia dalekiego pola oznaczone jako „B”, są właśnie związane z refrakcją światła na krawędzi nachylonej ściany bocznej. Ponadto widać wyraźnie wpływ odbicia od dolnego

zwierciadła wykonanego z Al. Oba te efekty pozwalają osiągnąć wysokie wartości ekstrakcji (patrz poniżej). W części (d) zaznaczono także obszary, które obejmuje kolekcja z wykorzystaniem obiektywu mikroskopowego odpowiednio o  $NA = 0,65$  oraz  $NA = 0,4$ , aby wykazać, że część B intensywności będzie zebrana wyłącznie przy zastosowaniu wyższej apertury.

Dla prostych układów z optycznym ograniczeniem przestrzennym bez regularnej wnęki rezonansowej (rezonator o niskiej dobroci), i dla współczynnika Purcella zdefiniowanego jako  $F_P = \frac{P_d}{P_s}$  (gdzie  $P_d$  to moc źródła w strukturze fotonicznej, a  $P_s$  to moc tego samego źródła w litym półprzewodniku), oraz transmisji (od źródła w kierunku wzrostu, wzdłuż osi  $z$ ), w kierunku normalnym do powierzchni próbki, w postaci  $T = \frac{P_{NA}}{P_s}$  (gdzie  $P_{NA}$  to moc uchwycona przez soczewkę o zadanej aperturze numerycznej), wydajność ekstrakcji można zdefiniować jako stosunek współczynnika transmisji i współczynnika Purcella:

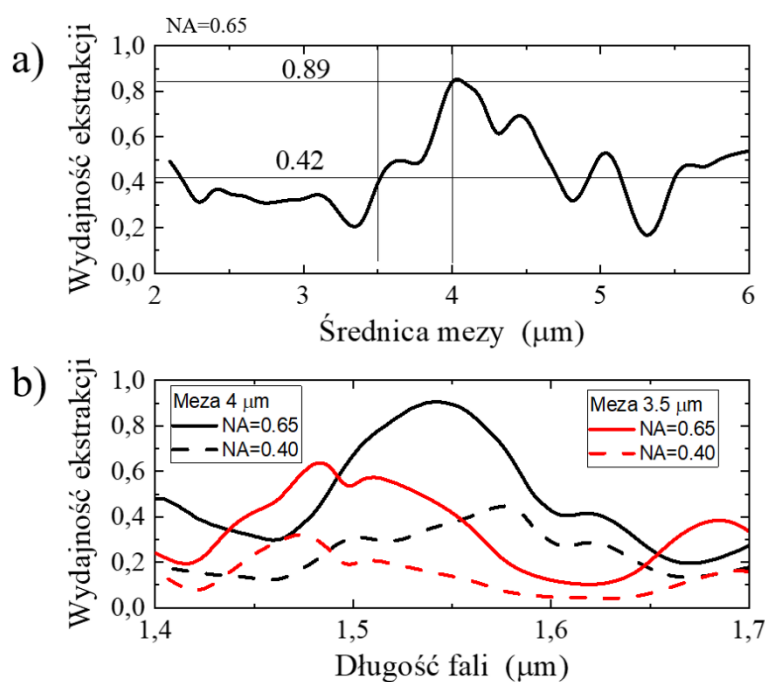
$$\eta = \frac{T}{F_P} \eta_{IQE} = \frac{P_{NA}}{P_d} \eta_{IQE}. \quad (7.1)$$

Widać więc, że jest to stosunek części wyemitowanej mocy zebranej z wykorzystaniem optyki o określonej aperturze numerycznej do całkowitej mocy emitera zmodyfikowanej przez strukturę fotoniczną.

Celem przeprowadzenia symulacji numerycznych dla struktur GaAs/DBR omawianych w Rozdz. 5.1 było przede wszystkim sprawdzenie wydajności ekstrakcji dla powstałego układu mikrostruktury poprzez obróbkę Xe-PFIB. Wyniki wskazują około 5% wydajności ekstrakcji przy  $1,3 \mu\text{m}$  dla mezy o średnicy  $4 \mu\text{m}$  dla grubości warstwy pokryciowej  $200$  i  $400 \text{ nm}$  [71].

W przypadku struktur InP/SiO<sub>2</sub>/Al pierwszym celem było wyznaczenie maksymalnej osiągalnej ekstrakcji emisji przy zadanej długości fali (np.  $1,55 \mu\text{m}$ ) sterując jedynie średnicą mezy. Większość z parametrów geometrycznych jest zadana przez samą strukturę, jak układ i grubość warstw, czy położenie warstwy z kropkami kwantowymi. Obliczenia w zależności od dolnej średnicy stożka przy stałym kącie  $62,5$  stopnia nachylenia ścianek bocznych oraz stałej wysokości  $580 \text{ nm}$  (co wynika bezpośrednio z układu próbki opisanej w 5.2) ściętego stożka. Zakres dolnych średnic zmieniany był od  $2 \mu\text{m}$  do  $6 \mu\text{m}$  z krokiem co  $100 \text{ nm}$ . Dla każdej symulacji były obliczane rozkłady bliskiego pola w przekroju struktury oraz rozkłady dalekiego pola dla natężenia pola elektrycznego fali e-m pod kątem późniejszej analizy kolekcji emisji dla apertury  $NA = 0,65$ .





Rys. 7.7 – (a) Zależność wydajności ekstrakcji od średnicy mezy od 2  $\mu\text{m}$  do 6  $\mu\text{m}$  z krokiem co 100 nm. (b) Wydajność ekstrakcji dla mezy o średnicy 4  $\mu\text{m}$  (czarna linia ciągła) oraz 3,5  $\mu\text{m}$  (czerwona linia przerywana) w funkcji długości fali wraz z uwzględnieniem apertur  $NA=0,65$  i  $NA=0,40$ .

Z danych numerycznych wynika, iż maksymalna wartość wydajności ekstrakcji przy długości fali 1550 nm osiągalna jest dla mezy o promieniu podstawy 4  $\mu\text{m}$  i wynosi  $\eta = 0,89$  (89%). Dlatego kilka serii struktur o zbliżonych rozmiarach charakterystycznych zbliżonych zostało wytworzonych poprzez obróbkę wiązką Xe-PFIB. Niestety jednak, akurat z mezy o podstawie 4  $\mu\text{m}$  nie udało się uzyskać jasnej luminescencji, co wiązać można z przypadkowym niekorzystnym położeniem kropek względem jej środka (maksimum rozkładu pola elektromagnetycznego). Dlatego też dalsze badania optyczne skoncentrowano na mezach o średnicy podstawy ok. 3,5  $\mu\text{m}$  odpowiadającej maksimum lokalnemu wykresu Rys. 7.7(a), gdyż z tych mikrostruktur uzyskano wydajną emisję z pojedynczych kropek kwantowych.

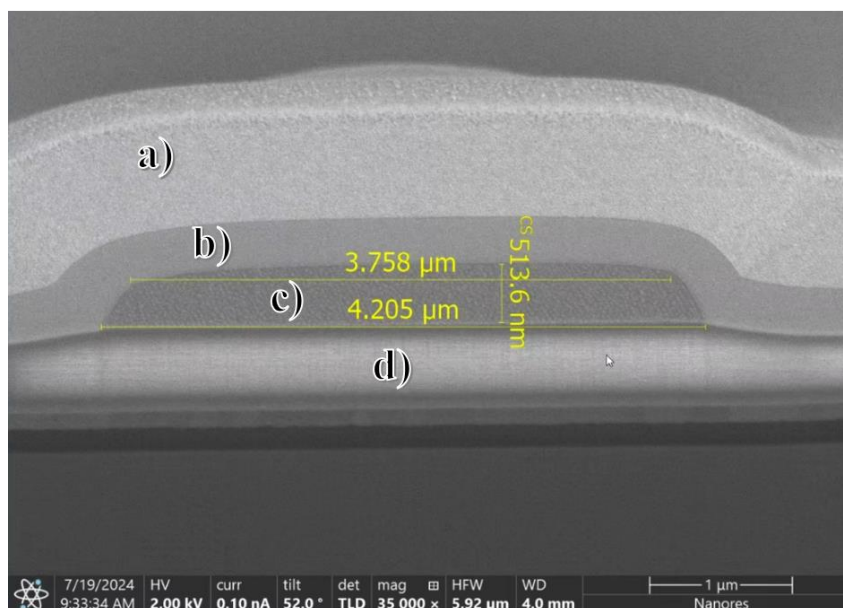
Należy też zwrócić uwagę, że wykres wydajności ekstrakcji ma charakter oscylacyjny w funkcji średnicy mezy. Pochodzenie tego efektu trudno jest jednoznacznie wyjaśnić, ponieważ mikrostruktura fotoniczna typu meza jest jednak złożonym, wielomodowym układem 3D (co częściowo pokazuje Rys. 7.6). Zmieniając tylko średnicę mezy, osiąga się prawdopodobnie lokalne minima odpowiadające preferowanej emisji w płaszczyźnie, a nie w kierunku wzdłuż osi optycznej układu detekcji (kolekcji), co istotnie zmniejsza intensywność trafiającej w kąt bryłowy obiektywu zbierającego.

Na Rys. 7.7(a) zaznaczono także wartość ekstrakcji  $\eta = 0,42$  (42%) dla stożka, którego promień podstawy miał 3,5  $\mu\text{m}$  (dla tej samej apertury numerycznej  $NA=0,65$ ). Ten przypadek został również poddany weryfikacji doświadczalnej – patrz Rozdz. 9.2.

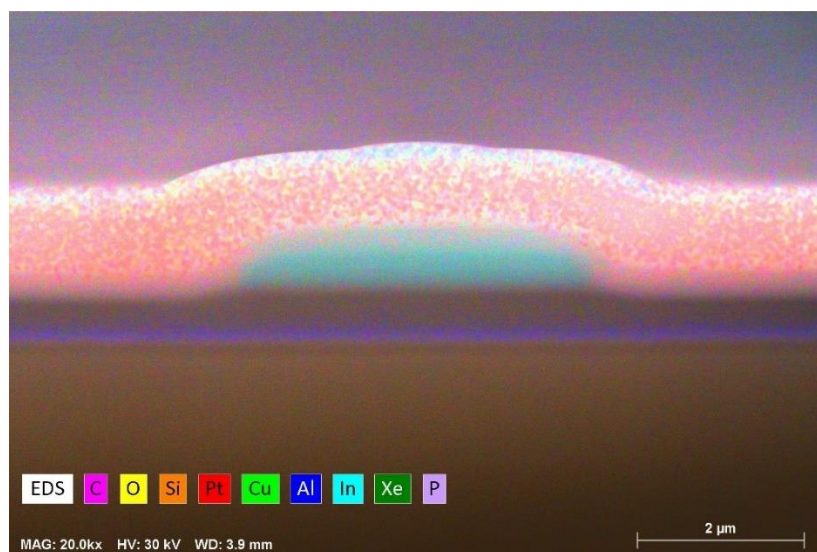
Dla wybranych średnic, tj. 3,5  $\mu\text{m}$  oraz 4  $\mu\text{m}$ , wykonano dodatkowo obliczenia zależności wydajności ekstrakcji  $\eta$  w funkcji długości fali  $\lambda$  w zakresie od 1400 nm do 1700 nm, dla dwóch różnych apertur numerycznych (często stosowany w eksperymencie), co przedstawiają wykresy na Rys. 7.7(b). Wydajność ekstrakcji emisji dla struktury o średnicy podstawy 4  $\mu\text{m}$  osiąga maksimum w przy ok. 1,55  $\mu\text{m}$  długości fali. Dodatkowo przedział widmowy wysokiej wydajności ekstrakcji powyżej 65% to ok. 80 nm, co dowodzi szerokopasmowego charakteru tej zależności, pożądanej w zastosowaniach związanych z kropkami kwantowymi. Dla mezy o średnicy podstawy 3,5  $\mu\text{m}$  uzyskano maksymalną wydajność ekstrakcji przy ok. 1,48  $\mu\text{m}$  powyżej 60%. Przy 1,5  $\mu\text{m}$  wynosi ona ok. 55%, a przy 1,55  $\mu\text{m}$  ok. 40%, odpowiednio. Przedział ekstrakcji powyżej 40% sięga ok. 95 nm.

### **7.2.2. Charakterystyka i morfologia struktury typu meza**

W języku polskim nie istnieje bezpośrednie tłumaczenie z języka angielskiego słowa „mesa”. Dlatego na potrzeby tej pracy zastosowano spolszczone słowa „meza”. Struktura typu meza różni się od mikro-kolumny wymiarami. Choć geometria jest podobna, tzn. modelowa mikro-kolumna oraz meza mogą mieć kształt walca, to kolumna charakteryzuje się znaczną wysokością w porównaniu do mezy. W typowej mikro-kolumnie (tak jak pokazano na rysunku Rys. 1.2) wysokość kilkukrotnie przewyższa średnicę struktury, a z drugiej strony w mezie jest na odwrót. Meza cechuje się kilkukrotnie większą średnicą w stosunku do wysokości struktury. Na obrazie z mikroskopu SEM (Rys. 7.8) zaprezentowane przekrój poprzeczny przez mezę, gdzie od góry mamy warstwy platyny napyłane elektronowo oraz jonowo a pod nimi znajduje się właściwa część próbki czyli meza oraz podłoże. Warstwy Pt osadzone na próbce w trakcie wykonywania przekroju FIB to standardowa procedura i służy przede wszystkim ochronie materiału przed destruktywnym działaniem wiązki jonów. Z obrazu można również odczytać wymiary mezy oraz opisać jej kształt. Meza z tego przykładu ma formę ściętego stożka, ale ze względu na kalibrację wiązki jonowej oraz jej długi ogon, meza jest nieco asymetryczna w osi pionowej oraz krawędzie są zaokrąglone, co przypomina swoim kształtem mikro-soczewkę. Dodatkowo w celu zaprezentowania układu warstw z tej próbki przeskanowano przekrój poprzeczny detektorem EDS co wygenerowano mapę pierwiastków składającą się na warstwy Pt, mezę oraz podłoże (Rys. 7.9). Materiał mezy InP wyróżnia się na tle Pt oraz podłoża zbudowanego głównie z krzemu Si. Niestety ze względu na ograniczenia detekcji metodą EDS na mapie nie widać warstwy zwilżającej oraz kropki kwantowej z InAs. Warstwa oraz kropka są zbyt małe aby generować odpowiednio duży sygnał zawierający atomy As. Poniżej mezy widoczne jest podłoże zbudowane z  $\text{SiO}_2$  oraz charakterystyczna warstwa Al, która pełni w tej strukturze rolę zwierciadła. Na samym dole znajduje się czysty krzem Si.



Rys. 7.8 – Obraz elektronowy SEM przekroju mezy: (a) warstwa Pt naniesiona jonowo, (b) warstwa Pt naniesiona elektronowo, (c) meza oraz (d) podłoże SiO<sub>2</sub>, warstwa Al oraz Si (odpowiada schematowi próbki z Rozdz. 5.2)



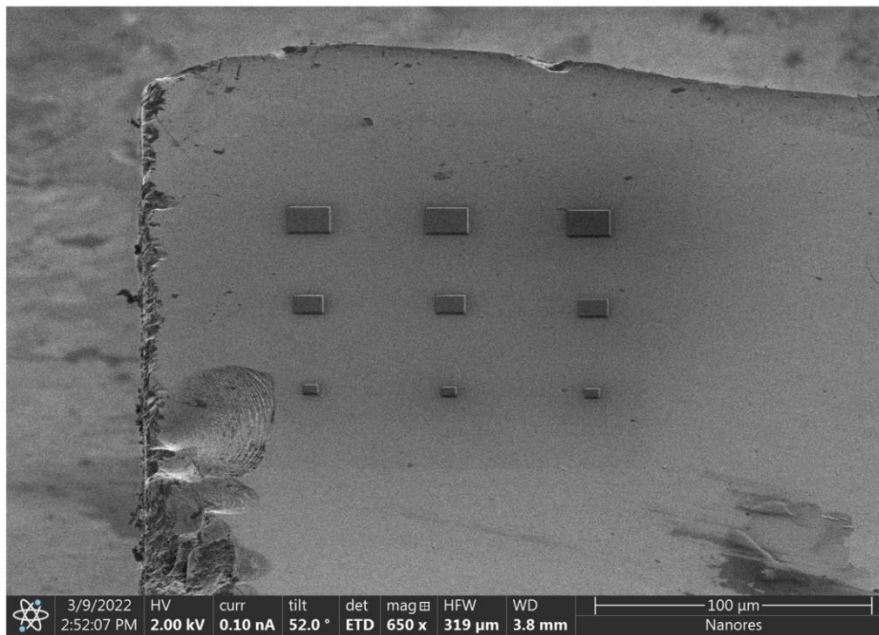
Rys. 7.9 – Wynik mapowania detektorem EDS. Obraz przedstawia obszary koncentracji poszczególnych pierwiastków w sposób jakościowy. Warstwy odpowiadają obrazowi SEM (Rys. 7.8)

# 8. Wytwarzanie mikrostruktur fotonicznych

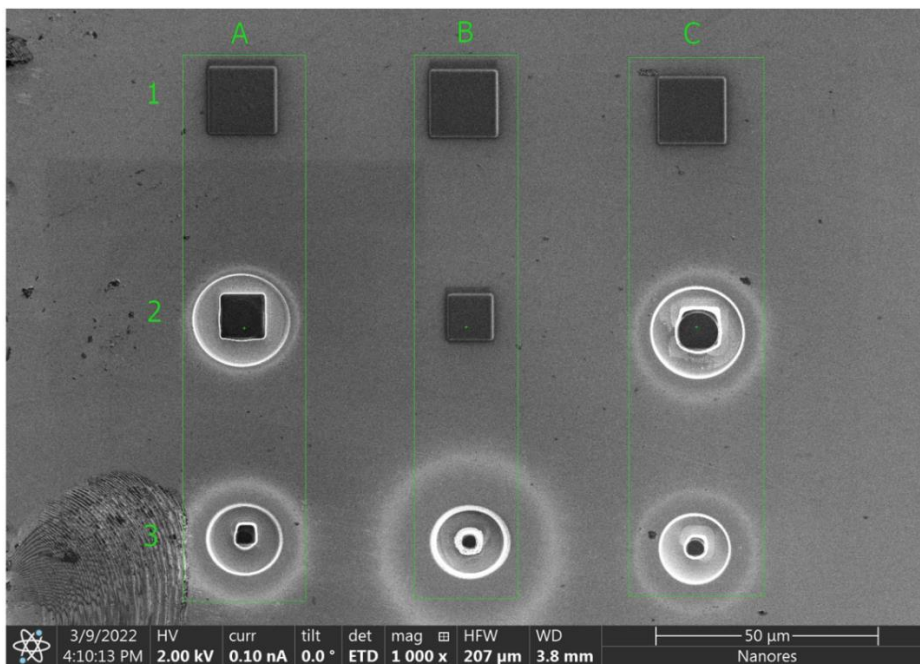
## 8.1. Nanoszenie warstw ochronnych

W celu redukcji negatywnego wpływu skupionej wiązki na podłoże, tzn. destruktywnego wpływu FIB na fotoluminescencję z układu próbki z kropkami lub kreskami kwantowymi, w pierwszej kolejności została opracowana metodologia nanoszenia warstw ochronnych ze pomocą GIS (w tym przypadku warstw węgla) przetestowane różne warstwy ochronne. Jak już wspomniano, proces nanoszenia warstwy może być wykończony w asyście wiązki elektronowej, wtedy napylenie daje zakres grubości od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów. Można zastosować również wiązkę jonową, wtedy wydajność procesu osadzania warstwy zwiększa się, co skutkuje napyleniem warstwy o grubościach od kilkuset nanometrów nawet do kilku mikrometrów. Oprogramowanie mikroskopu SEM/FIB umożliwia projektowanie kształtu warstwy, dokładnie w taki sam sposób, jak można wykonać wzór rozpylania materiału za pomocą skupionej wiązki jonów. Przykładowy, końcowy efekt procesu napylenia amorficznych warstw węgla za pomocą GIS w sposób elektronowy i jonowy przedstawia Rys. 8.1. Końcowa warstwa węgla ma grubość około 500 nm.

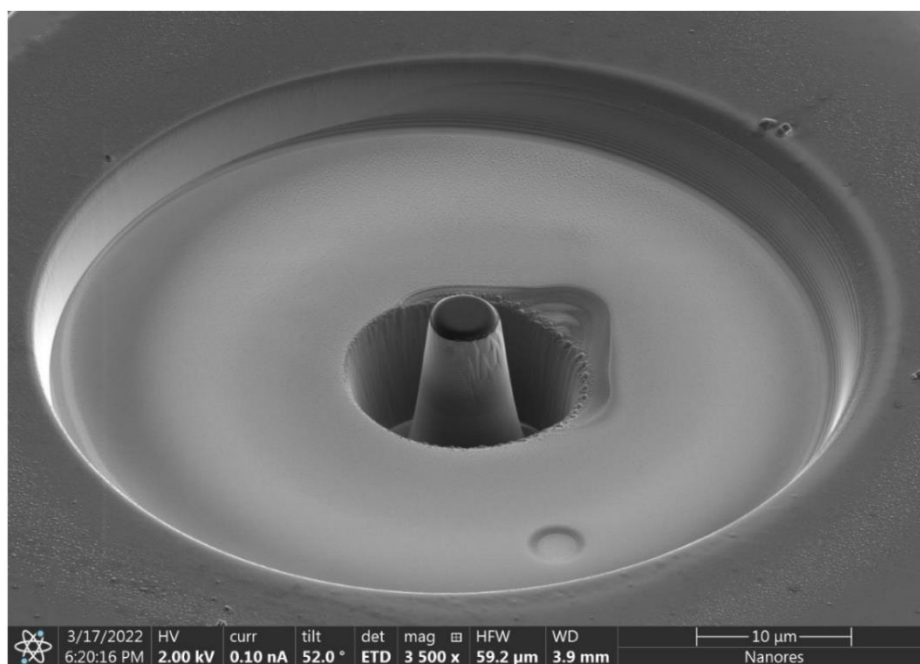
Następnie w miejscu gdzie naniesiono warstwy ochronne wykonano testowe struktury. Warstwa ochronna została rozpylona wraz z materiałem półprzewodnikowym (próbka GaAs z DBR, 634 nm warstwy GaAs nad kropkami) dookoła mikro-kolumny. Rys. 8.2 przedstawia obraz SEM wykonanych kilku struktur, różniących się średnicą kolumny, gdzie jej wysokość we wszystkich przypadkach była jednakowa (około 3  $\mu\text{m}$ ). Rys. 8.3 przedstawia mikro-kolumnę C3 z Rys. 8.2, która została wykonana za pomocą FIB w dwóch etapach przy następujących parametrach wiązki: (1) etap zgrubnego wstępnego wykonania kolumny przy energii wiązki – 30 keV, prąd wiązki 15 nA, czas pobytu wiązki (dwell time) 1  $\mu\text{s}$  oraz głębokość działania wiązki ustawiona na 5  $\mu\text{m}$ ; (2) etap polerowania – gdzie użyto energii wiązki 30 keV i prądu wiązki 1 nA, a głębokość działania wiązki wynosiła 2  $\mu\text{m}$ . Zatem mikro-kolumna ma następujące wymiary: wysokość 3  $\mu\text{m}$ , średnica wewnętrzna 5  $\mu\text{m}$ , średnica zewnętrzna pola 15  $\mu\text{m}$ . Czas wykonania słupka wynosił 3 minuty i 27 sek. Kolumna posiada na wierzchu wyraźnie widoczną warstwę ochronną węgla, która pozostała nieusunięta ponieważ ten obszar nie był objęty działaniem FIB. Kolumna była polerowana, więc po pierwszym etapie działania FIB uzyskała skośne ścianki (przypomina ścięty stożek). Ponadto widać obszary, które zostały rozpylane z różną szybkością. Niejednorodne działanie wiązki FIB często jest spowodowane zanieczyszczeniem powierzchni próbki, które przyczynia się do generowania artefaktów tak jak to pokazano na obrazie SEM z Rys. 8.4.



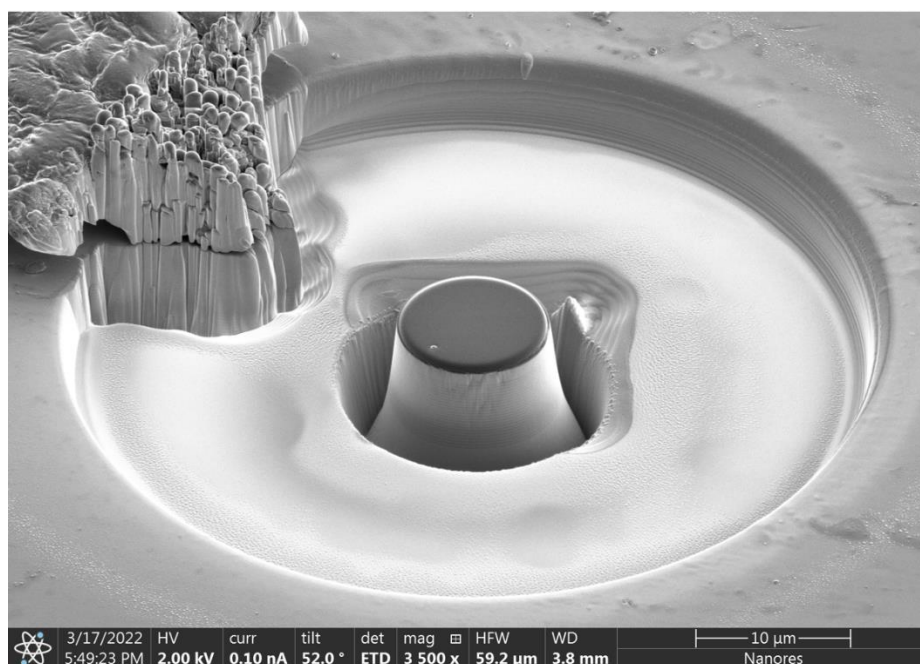
Rys. 8.1 - Obraz SEM napyłonych warstw za pomocą GIS w sposób elektronowy i jonowy. Warstwy węgla to widoczne na obrazie prostokątne warstwy,



Rys. 8.2 - Obraz SEM wykonany przykładowych struktur z pokryciem węglowym naniesionym GIS. Serie A i B to warstwy węgla napyłone elektronowo i jonowo. Serie C to warstwy napyłone tylko jonowo.



Rys. 8.3 - Miko-kolumna wykonana z warstwą ochronną węgla naniesioną GIS. Ze względu na zanieczyszczoną powierzchnię są obszary, które były rozpylane z różnym tempem.



Rys. 8.4 - Obraz SEM wykonanej struktury typu mikro-kolumna z warstwą ochronną węgla oraz z widocznymi zanieczyszczeniami po lewej górnej stronie obrazu.

## 8.2. Pierwsze struktury foniczne z kropkami kwantowymi

Jednym z pierwszych kroków opracowania technologii wytwarzania struktur fonicznych były próby odtworzenia mikro-kolumn otrzymanych przy użyciu

skupionej wiązki jonów galu Ga-FIB analogicznych do opisanych wcześniej w literaturze [78], [23]. Pozwoliło to też w praktyce przetestować wpływ różnych parametrów wiązki na jakość strukturalną i optyczną próbki z kropkami kwantowymi InAs na InP i warstwą wierzchnią nad kropkami około 100 nm. Pierwszy etap obejmował rozpylanie materiału za pomocą FIB o prądzie wiązki 1 nA i energii wiązki 30 keV. Jest to proces szybki, ale ze względu na wysoką energię wiązki również generuje sporo defektów ze względu na dużą głębokość wnikania wiązki oraz dystrybucję poprzeczną dyslokacji. Obraz SEM tak powstałej kolumny pokazano na Rys. 8.6(a). Następnie, jak pokazano na Rys. 8.5(b), wytworzono mikro-kolumny o takich samych parametrach wiązki jak na Rys. 8.5(a), ale z dodatkowym etapem polerowania przy użyciu niższego prądu wiązki 11 pA, aby nadać kształt bardziej cylindryczny oraz uzyskać bardziej pionowe i gładkie ściany boczne. Niemniej jednak polerowanie to etap czasochłonny, gdyż małe wartości prądu to mała doza jonów przez co szybkość rozpylania materiału jest niewielka. Dlatego takie polerowanie powinno w praktyce dotyczyć jedynie małych obszarów.

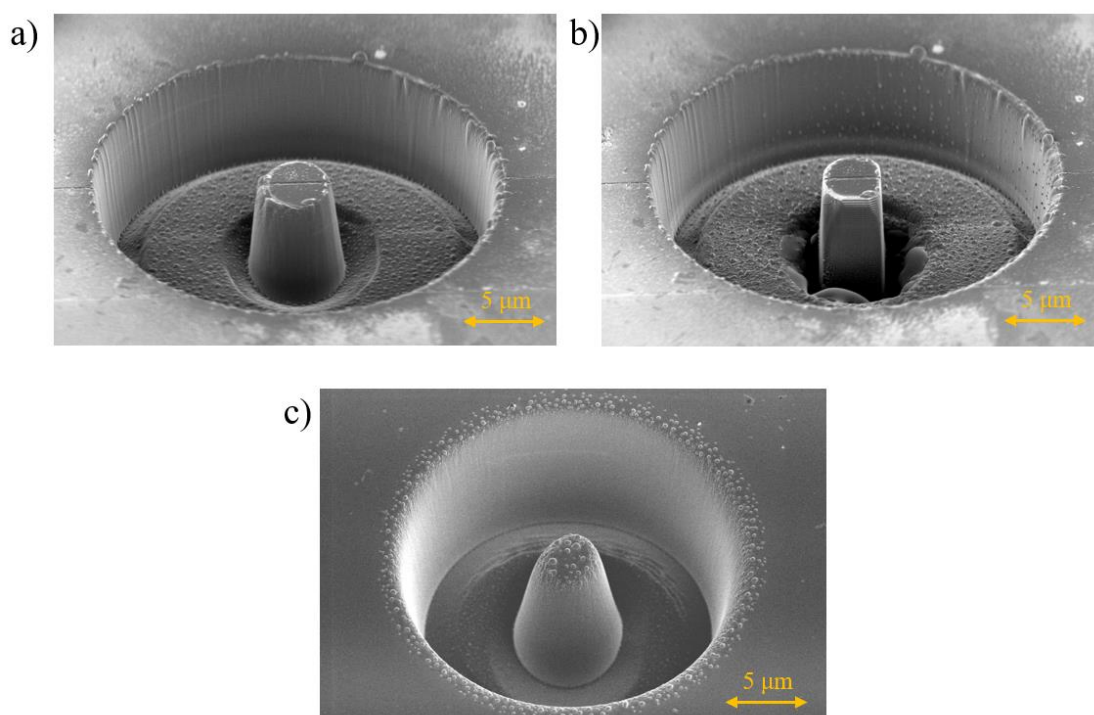
Dla porównania ten sam materiał poddano obróbce z zastosowaniem jonów ksenonu. Mikro-kolumna pokazana na Rys. 8.5 (c) została wytworzona przy użyciu wiązki Xe-PFIB o energii 30 keV, prądzie wiązki jonów 4 nA i dwell time 1  $\mu$ s, co skutkuje charakterystycznym stożkowym kształtem ze względu na szerszy rozmiar plamki wiązki jonów. Takie parametry wiązki zostały użyte celem minimalizacji czasu wytwarzania. Jednakże nie uzyskano sygnału PL z tej struktury co wskazało, że zastosowane energia lub prąd były zbyt duże. Warto zauważyć, że zarówno wierzchołek filaru, jak i krawędzie rozpylanego obszaru wskazują na amorfizację i redepozycję, ponieważ powstały na powierzchni próbki oraz słupka charakterystyczne artefakty w wyniku wtórnego osadzenia się materiału. Dla żadnej z trzech struktur z rysunków (a), (b) i (c) nie zaobserwowano fotoluminescencji co oznacza znaczną degradację materiału.

Na podstawie wyników symulacji (patrz Rozdz. 7), w dalszych krokach została zastosowana wiązka Xe-PFIB. Ta część optymalizacji technologii wykonywana była na próbce z kropkami kwantowymi InGaAs/GaAs (patrz Rozdz. 5.1). Zastosowano wzory do FIB w kształcie pierścienia o średnicach:

- Struktura S1: 10  $\mu$ m średnica wewnętrzna i 20  $\mu$ m średnica zewnętrzna;
- Struktura S2: 15  $\mu$ m średnica wewnętrzna 30  $\mu$ m średnica zewnętrzna;
- Struktura S3: 5  $\mu$ m średnica wewnętrzna i 15  $\mu$ m średnica zewnętrzna.

Czas pobytu wiązki jonów w punkcie (dwell time) został ustawiony na 1  $\mu$ s, a kierunek przebiegi przechodzenia wiązki został ustawiony z pozycji od wewnątrz do zewnątrz. Próbkę zawierała warstwę GaAs o grubości 634 nm nad kropkami kwantowymi, więc docelowa wysokość struktury wynosiła ok. 1  $\mu$ m, aby zapewnić usunięcie materiału znacząco poniżej warstwy z kropkami. Wyniki modelowania fotonicznego jak opisano

w [71], pokazały, że z punktu widzenia ekstrakcji emisji warstwa kropek w tej próbce powinna znajdować się w okolicach środka wysokości mezy. Sama mikrostruktura ma za zadanie ograniczyć liczbę kropek kwantowych (w skrajnym przypadku do pojedynczej kropki), które zostaną optycznie wzbudzone wewnątrz pojedynczej mikro-kolumny. Na podstawie wcześniejszych rezultatów, proces Xe-PFIB został dostosowany poprzez czterokrotne zmniejszenie prądu wiązki jonów, aby ograniczyć degradację struktury i zmniejszyć liczbę jonów pochłanianych przez jednostkę powierzchni w całym czasie procesu, dlatego rozpylanie odbywało się przy energii wiązki ustawionej na 30 keV i 1 nA prądu wiązki jonów.

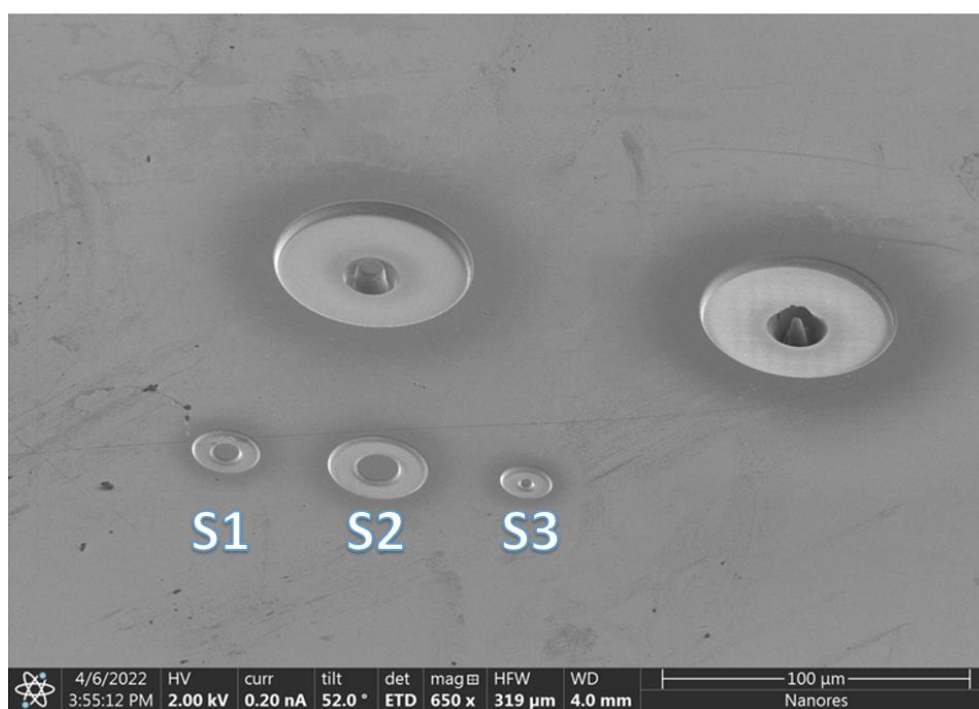


Rys. 8.5 - (a)-(c) Mikro-kolumny wykonane za pomocą FIB. Próbki w (a) i (b) zostały wykonane przy użyciu Ga-FIB i różnią się prądem wiązki jonów, podczas gdy próbki (c) uzyskano przy użyciu Xe-PFIB.

Obrazy SEM wykonanych struktur pokazano na Rys. 8.6. A na kolejnych rysunkach: Rys. 8.7, Rys. 8.8 i Rys. 8.9, przedstawiono zbliżenia na odpowiednie struktury S1, S2 i S3. Na wykresie znajdującym się na Rys. 8.10(a) pokazano widma fotoluminescencji otrzymane dla wszystkich trzech struktur oraz dla pozycji referencyjnej na próbce przed obróbką skupioną wiązką jonów. Widma wszystkich struktur wykazują obecność wąskich linii emisyjnych z pojedynczych kropek kwantowych, ponieważ liczba optycznie aktywnych kropek kwantowych jest ograniczona przez obróbkę Xe-PFIB. Z drugiej strony widmo fotoluminescencji z planarnej części próbki niepoddanej obróbce jest bardziej charakterystyczne dla licznego, niejednorodnego zbioru kropek kwantowych. Dla struktur S1 i S2 ze względu na średnicę słupków, liczba kropek



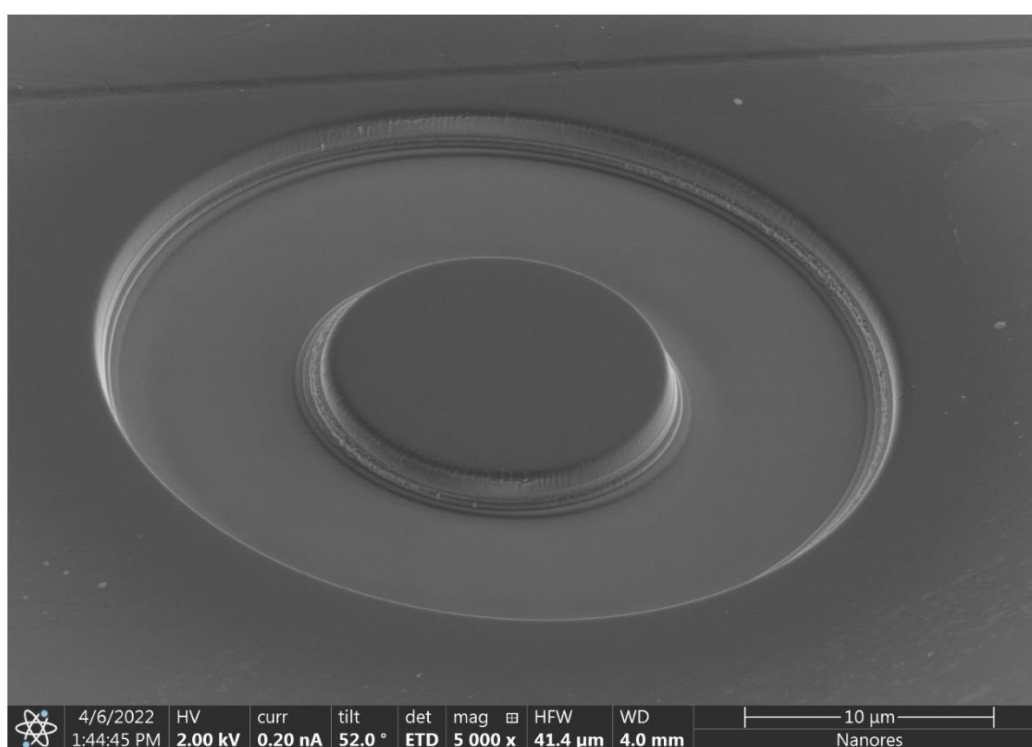
kwantowych jest nadal zbyt duża, aby wydzielić pojedyncze linie emisyjne. Aby ograniczyć ilość optycznie aktywnych kropek kwantowych należy zmniejszyć średnicę struktury. Po zredukowaniu średnicy struktury do 5  $\mu\text{m}$  w przypadku S3, widma zdominowane są przez kilka intensywnych przejść optycznych, nawet przy użyciu średniej mocy wzbudzenia optycznego 20  $\mu\text{W}$  i przy użyciu siatki dyfrakcyjnej (600 linii/mm) dającej rozdzielczość widmową ok. 25  $\mu\text{eV}$ . Warto zauważyć, że intensywność linii emisyjnej z pojedynczej kropki przy długości fali 1300 nm dla S3 charakteryzuje się podobnym poziomem intensywności, jak fotoluminescencja obserwowana dla próbki planarnej, w której emituje liczny zbiór kropek kwantowych (widma narysowane są w jednakowej skali intensywności). Rezultat ten pokazuje, że przynajmniej niektóre z kropek wewnątrz wytworzonego słupka nie uległy degradacji na skutek obróbki jonowej.



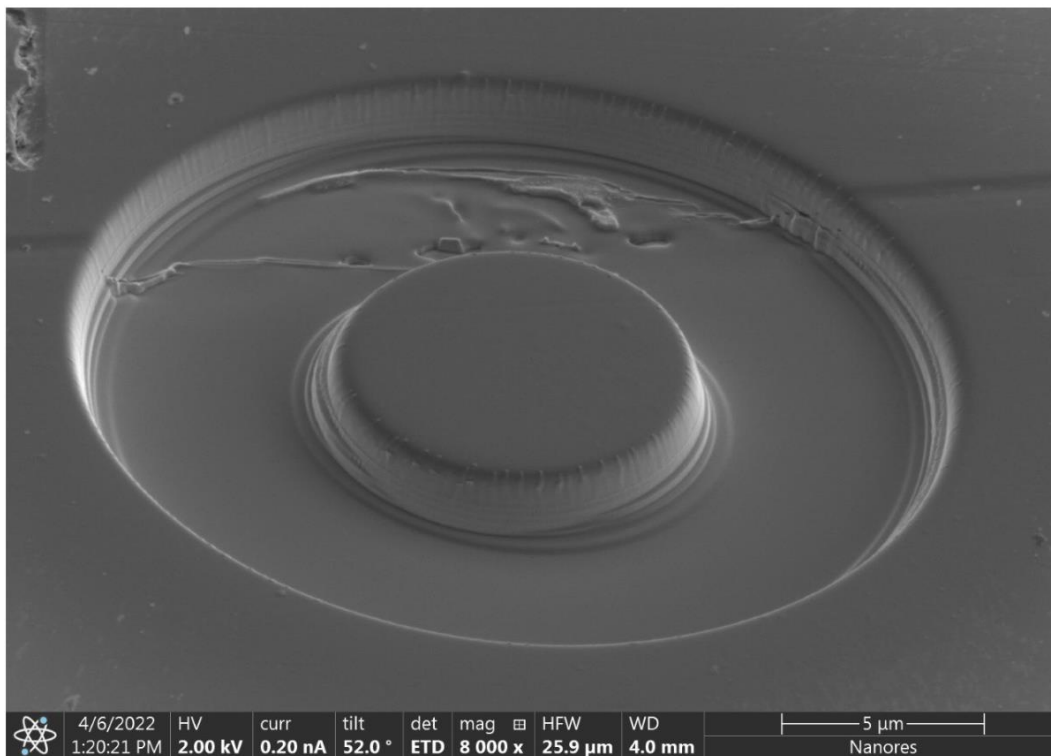
Rys. 8.6 - Obraz elektronowy SEM struktur S1, S2 i S3 wykonanych za pomocą wiązki Xe-PFIB.

Następnie przeprowadzono pomiary mikro-fotoluminescencji z wysoką rozdzielczością spektralną (25  $\mu\text{eV}$ ) dla struktury S3. Rys. 8.10(b) przedstawia widma fotoluminescencji przy mocy wzbudzenia w zakresie od 0,1  $\mu\text{W}$  do 10  $\mu\text{W}$ , aby określić typowe cechy emisji pojedynczej kropki kwantowej. Dla niższych mocy wzbudzenia obserwujemy przejścia optyczne prawdopodobnie dla co najmniej dwóch kropek kwantowych. Wraz ze wzrostem mocy wzbudzenia pojawiają się nowe linie emisyjne, związane najprawdopodobniej z emisją z bardziej złożonych kompleksów ekscytonowych, lub pojawieniem się emisji z innych jeszcze kropek, które nie

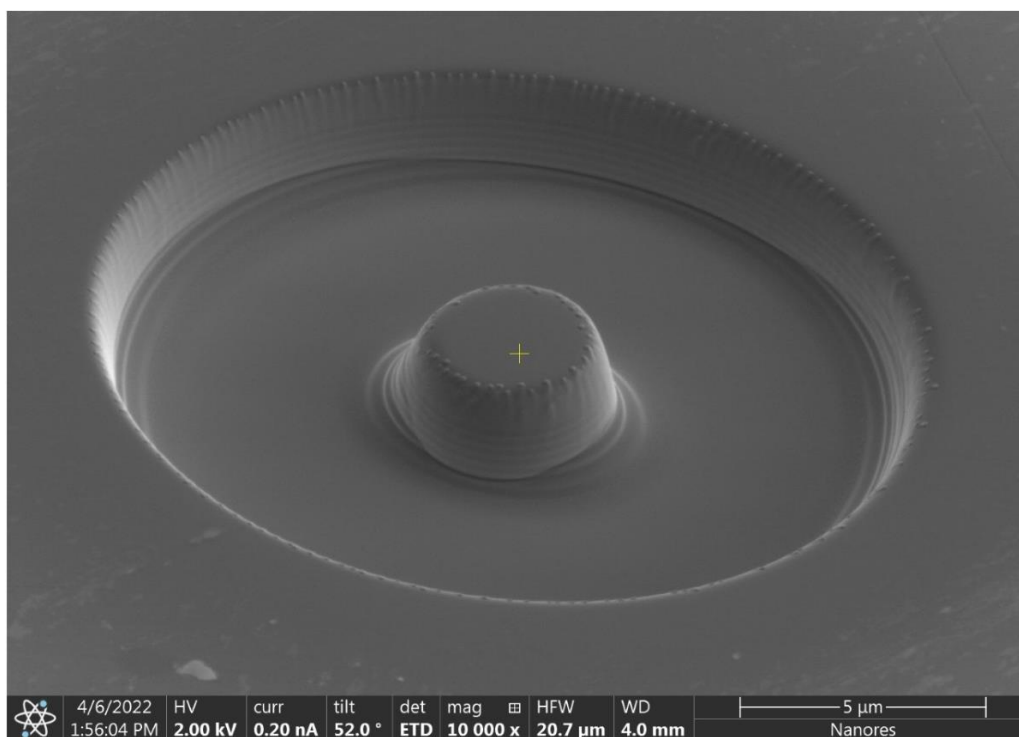
emitowały przy słabszym pobudzeniu. Na rysunku wskazano prawdopodobne pochodzenie niektórych z linii. Na podstawie obserwowanej tendencji w funkcji mocy pobudzenia, widoczne przy niskiej mocy lasera linie mogą pochodzić z neutralnego ekscytonu (X) lub ekscytonu naładowanego - trionu (CX). Przy wyższych mocach pobudzenia pojawiają się dodatkowe linie prawdopodobnie związane z bieksytonem (XX) [79]. Jakość widma wskazuje, że w procesie wytwarzania przy pomocy Xe-PFIB struktura krystaliczna tych kropek nie uległa degradacji.



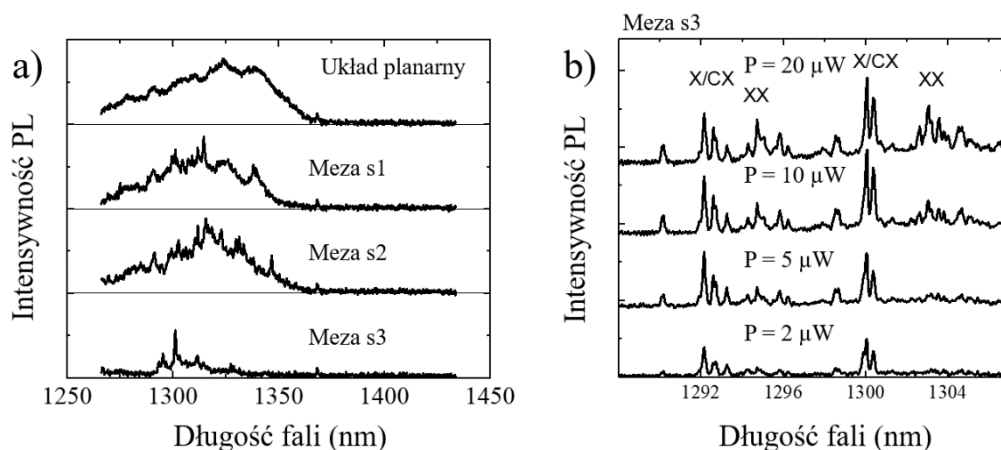
Rys. 8.7 - Obraz SEM zbliżenie na strukturę S1.



Rys. 8.8 - Obraz SEM zbliżenie na strukturę S2.



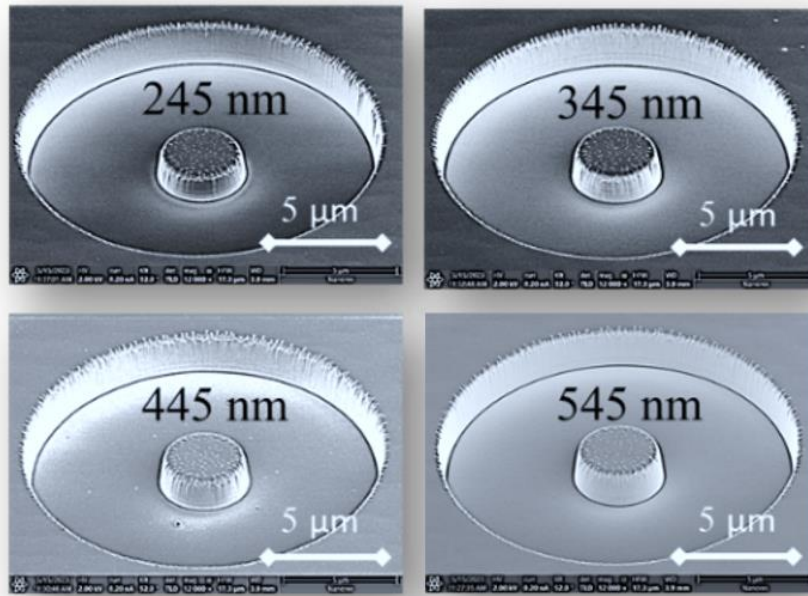
Rys. 8.9 – Obraz SEM zbliżenie na strukturę S3.



Rys. 8.10 - (a) Widma fotoluminescencji dla próbki przed procesem Xe-PFIB oraz dla wykonanych struktur S1, S2 i S3. (b) Zarejestrowane widma emisji kropek kwantowych dla różnych mocy wzbudzenia dla struktury S3.

### 8.3. Badanie wpływu grubości warstwy nad kropkami kwantowymi

Kolejnym etapem rozwoju procesu wytwarzania struktur fonicznych było znalezienie najmniejszej grubości warstwy pokrycia (materiału półprzewodnikowego nad kropkami kwantowymi), która gwarantuje zachowanie optycznej aktywności kropek kwantowych po obróbce Xe-PFIB. Dlatego ważne było poznanie wpływu grubości półprzewodnika przykrywającego kropki na sygnał fotoluminescencji przy stałych parametrach wiązki jonów Xe-PFIB (ustalonych na podstawie wcześniejszych rezultatów). Po pierwsze, aby zrealizować serię struktur o różnej grubości warstwy przykrywającej, powierzchnia próbki (patrz Rozdz. 5.1) jest czyszczona za pomocą myjki ultradźwiękowej z izopropanolem. Czystość powierzchni jest kluczowa w tym przypadku, aby cała obrabiana powierzchnia była rozpylana jednorodnie i w tym samym tempie. Za pomocą obróbki jonami Xe-PFIB wytworzono obszary o różnych grubościach warstwy pokryciowej odpowiednio: 545 nm, 445 nm, 345 nm, 245 nm (na podstawie nastaw mikroskopu i zadanej głębokości rozpylania). Ten etap jest wykonywany przy energii wiązki 10 keV (energia ta gwarantuje przede wszystkim zachowanie sygnału PL z próbki i struktury oraz w dalszym ciągu daje wysoką rozdzielczość i dokładność wykonanej struktury), prądzie 1 nA (ta wartość prądu wiązki daje gwarancje niskiej gęstości ładunków w jednostce czasu co również przekłada się na zmniejszoną degradację, ale w dalszym ciągu umożliwia wykonanie struktury w sensownym czasie rzędu kilku minut) i czasie przebywania 1  $\mu$ s. Następnie, na każdym z tych obszarów wykonywane były mikrostruktury za pomocą Xe-PFIB z energią 30 keV, prądem 1 nA i dwell time 1  $\mu$ s, oraz wysokości około 1  $\mu$ m tak jak zostało to pokazane na Rys. 8.11.



Rys. 8.11 - Obrazy SEM mez na wybranych miejscach płaszczyzn próbki z różną grubością warstwy pokryciowej.

Dla porównania wykonano też serię struktur w dwuetapowym procesie, w którym po sekwencyjnym trawieniu chemicznym na mokro WCE (ang. wet chemical etching), celem sukcesywnej redukcji grubości warstwy wierzchniej, następuje obróbka za pomocą Xe-PFIB. Proces WCE jest wykorzystywany tylko w celu zmniejszenia grubości warstwy pokryciowej. Po oczyszczeniu próbki (zimny stężony  $H_2SO_4$ , gorący aceton i izopropanol), fotorezyst (Microposit S1813 G2 positive) jest osadzany na powierzchni, naświetlany (litografia h-line,  $96 \text{ mJ/cm}^2$ ) i wywołany (Microposit 351: $H_2O$ , 1:5, 30 s), dając próbkę częściowo pokrytą rezystem – tak jak przedstawiono to na Rys. 8.12.

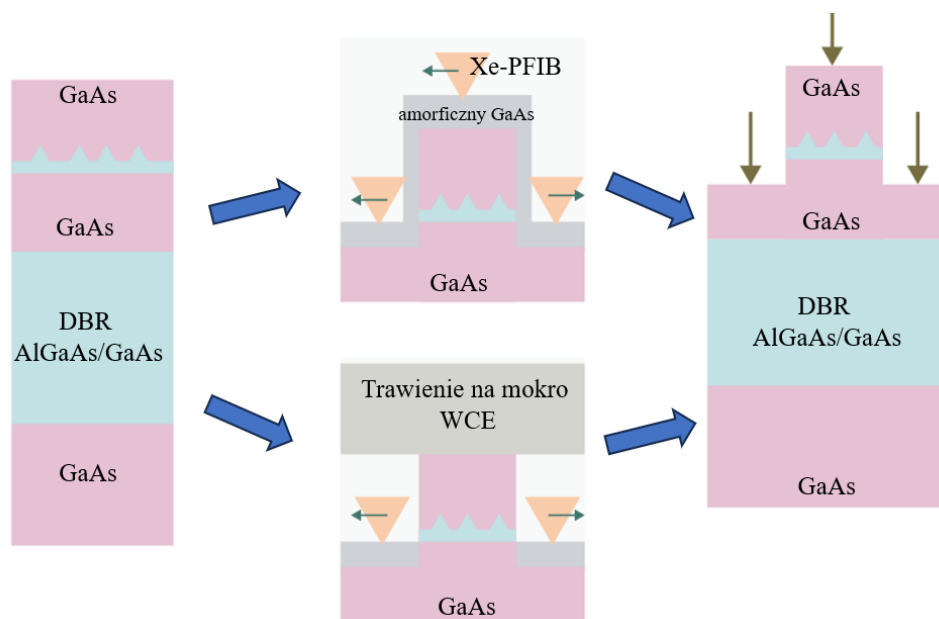


Rys. 8.12 - Schemat trawienia na mokro.

Trawienie wykonano za pomocą  $H_3PO_4:H_2O_2:H_2O$  (1:1:40), co pozwala na usuwanie około 100 nm GaAs na minutę. Pierwsze trawienie odbywa się przez 30 sekund, co zmniejsza grubość warstwy pokryciowej o 50 nm. Następnie fotorezyst jest usuwany

(za pomocą Microposit Remover 1165), a pozostała połowa próbki zostaje pokryta rezystem, jak poprzednio<sup>2</sup>.

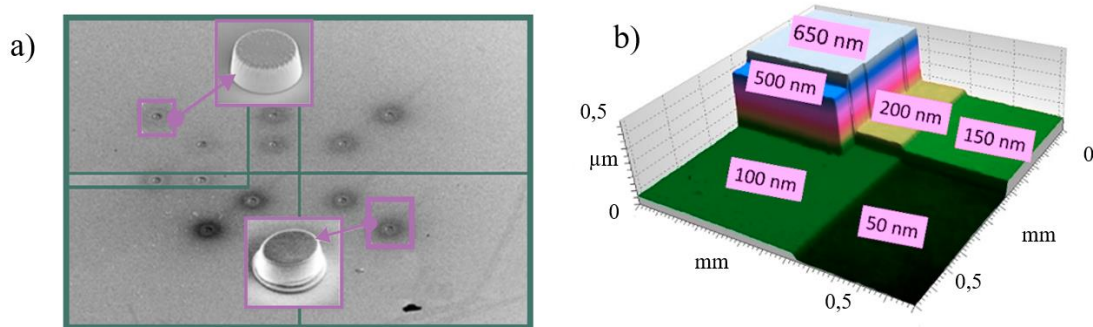
Proces usuwania warstwy wierzchniej nad kropkami kwantowymi został schematycznie przedstawiony na - Rys. 8.13. Górna część odnosi się do obróbki za pomocą tylko i wyłącznie skupionej wiązki plazmy jonów ksenonu. Dolna część to podejście hybrydowe z wykorzystaniem trawienia na mokro i wiązki Xe-PFIB.



Rys. 8.13 - Schematyczny proces obróbki tylko jonami Xe-PFIB w celu zmniejszania kapu i wykonania mez. Oraz na dole, proces trawienia na mokro + obróbka Xe-PFIB.

Drugie trawienie trwa 1 minutę, co zmniejsza grubość warstwy z odsłoniętej powierzchni próbki o kolejne 100 nm. Na koniec ponownie wymieniany jest fotorezyst obejmujący mniej niż jedną czwartą próbki (referencyjny, niewytrawiony fragment próbki), a trzecie trawienie trwa 4 minuty i 30 sekund, co zmniejsza warstwę wierzchnią o kolejne 450 nm. Taka procedura trawienia skutkuje profilem próbki, jak pokazano na Rys. 8.14(a). Topografia powierzchni wytrawionej struktury została zbadana metodą interferometrii światła białego. Pomiary wykonano za pomocą profilometru optycznego Talysurf CCI wyposażonego w kamerę o rozdzielczości 1024x1024 pikseli, z obiektywem Mirau 10x/NA = 0,30 i oświetlaczem halogenowym jako źródłem światła. Dane pomiarowe zostały przeanalizowane za pomocą oprogramowania TalyMap. Uzyskany profil pokazuje powstałe obszary z warstwą wierzchnią o grubości około 50 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm, 500 nm i 650 nm<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> Proces ten został wykonany w ramach współpracy z Wydziałem Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów PWr i uprzejmości



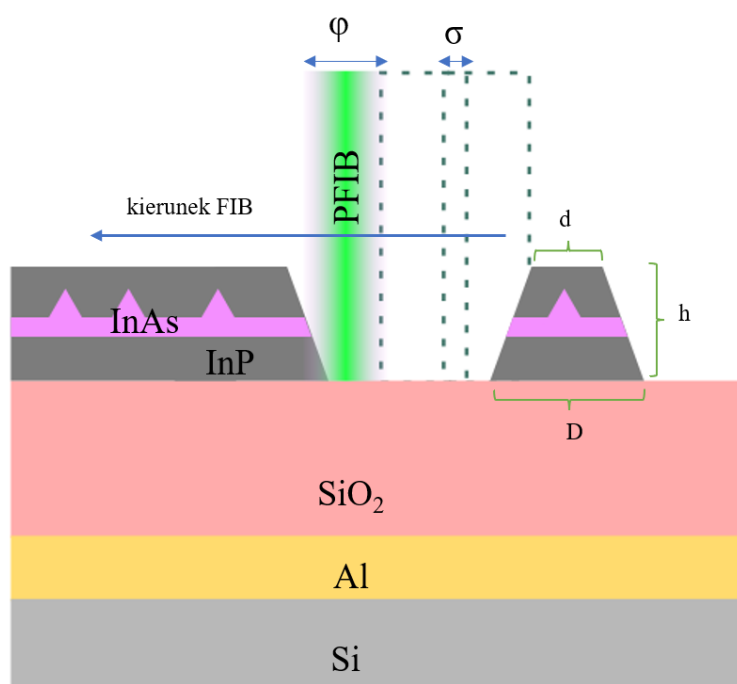
Rys. 8.14 - (a) Obraz SEM mikrostruktur wykonanych na różnych wytrawionych obszarach. (b) Pomiar w formie profilu 3D z profilometru z różnymi wartościami grubości warstwy pokryciowej z GaAs.

Procedura wytwarzania mikrostruktur za pomocą Xe-PFIB dla stałej geometrii w płaszczyźnie była następnie realizowana we wszystkich regionach zdefiniowanych w procesach WCE. Obróbka wiązką jonową jest wykonywana przy stałych ustawieniach Xe-PFIB: energia 30 keV, prąd wiązki 1 nA i dwell time 1  $\mu\text{s}$ . Na każdym regionie próbki wytworzono dwie identyczne struktury tak jak to widać na obrazie SEM - Rys. 8.14(a). Choć zastosowane wartości prądu wiązki 1 nA nie są najniższymi dostępnymi w używanym mikroskopie, to jednak pozwoliło uzyskać wysokiej jakości struktury, zrealizowanymi w czasie krótszym niż 5 minut. Należy dodać, że dalsza obróbka, taka jak polerowanie ścian bocznych mikrostruktury, jest nadal możliwa przy niższych prądach wiązki, ale kosztem wydłużenia czasu obróbki. W przypadku prototypowania struktur fonicznych skupiamy się zatem na doborze optymalnych parametrów, tj. najniższej możliwej energii i prądu oraz uzyskaniu sumarycznie niedługiego czasu całego procesu, przy zachowaniu jakości krystalicznej i optycznej.

#### 8.4. Mikrostruktury z kropkami kwantowymi InAs/InP

Kolejnym etapem prac było opracowanie procesu wytwarzania dla struktur z kropkami kwantowymi emitującymi w zakresie trzeciego okna telekomunikacyjnego 1,55  $\mu\text{m}$ . Do tego celu wybrano próbkę z kropkami kwantowymi InAs/InP zintegrowanymi heterogenicznie z podłożem krzemowym. Schemat obróbki struktury fonicznej przy pomocy skupionej wiązki jonów plazmy ksenonu został przedstawiony na Rys. 8.15. Energia wiązki jonów została ustawiona na 10 keV, co minimalizuje degradację struktury po ekspozycji na wiązkę jonów. W ten sposób wydajność rekombinacji promienistej z kropek kwantowych jest zachowana, co pozwala na jednoetapowe, bezmaskowe podejście bez użycia warstw ochronnych. Kombinacja parametrów wiązki jonów: prąd wiązki na poziomie 1 nA i czas przebywania ustawiony na 1  $\mu\text{s}$ , pozwala na wytworzenie mezo w ciągu około 2,5 minuty przy geometrii z ukośnymi ścianami bocznymi o dolnej średnicy około  $D = 3,5 \mu\text{m}$  i wysokości  $h = 580 \text{ nm}$ . Zastosowano tryb rozpylania materiału w trajektorii wiązki od wewnątrz do zewnątrz w

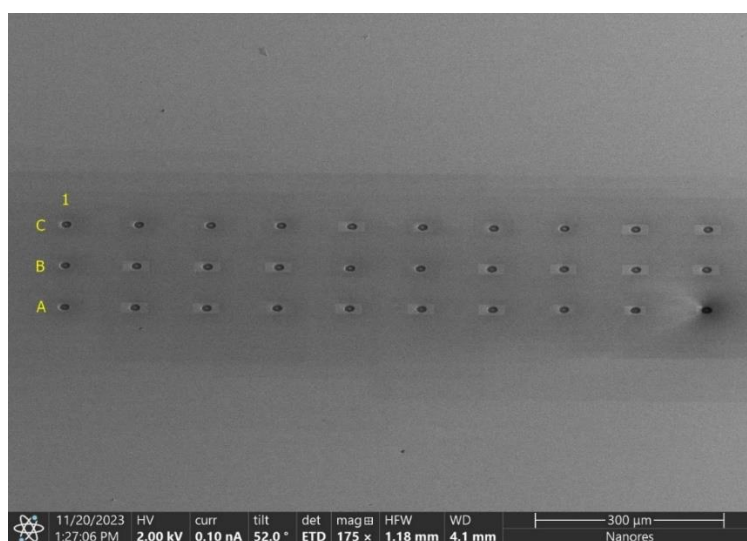
podstawowym układzie pierścieniowym o stałej średnicy wewnętrznej i zewnętrznej (średnica pola zewnętrznego wynosi około  $16\ \mu\text{m}$ ). Wytworzono 30 mikrostruktur, które różniły się dolną średnicą ( $D$ ) wynoszącą około  $2,0\ \mu\text{m}$ ,  $3,5\ \mu\text{m}$  i  $5,0\ \mu\text{m}$ , podczas gdy górna średnica ( $d$ ) jest zwykle mniejsza o około  $0,6\ \mu\text{m}$ . Kształt ściętego stożka jest związany z profilem natężenia wiązki jonów i może być w pewnym stopniu modyfikowany w miarę potrzeby poprzez zmianę energii wiązki jonów i prąd wiązki (patrz rozdział o działaniu wiązki jonów – Rozdz. 4.2).



Rys. 8.15 - Schemat działania Xe-PFIB przy tworzeniu struktury o kształcie ściętego stożka.

Pomimo losowości tej metody istnieje pewne prawdopodobieństwo, że w niektórych z mikrostruktur znajdą się wydajne emisyjne kropki kwantowe. Nie jest to podejście wydajne, ale na etapie optymalizacji technologii wytwarzania wystarczające. Obraz SEM wytworzonych struktur przedstawia Rys. 8.16.

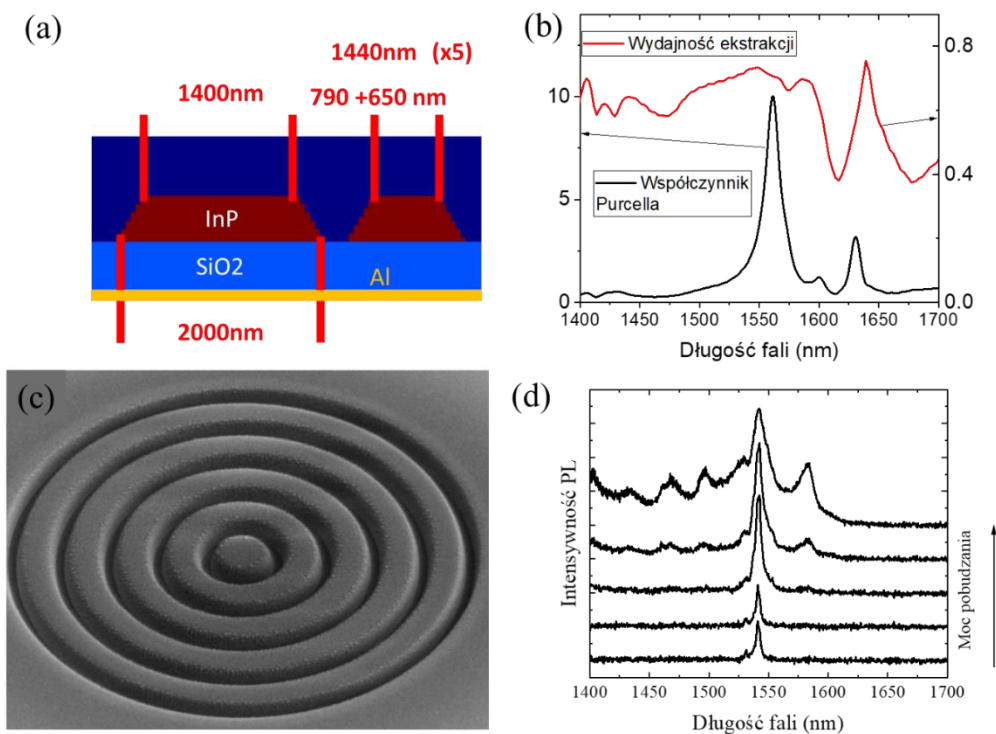




Rys. 8.16 - Obraz SEM serii A, B, C mez różniących się średnicami  $2\mu\text{m}$ ,  $3\mu\text{m}$  i  $5\mu\text{m}$ . Dla stałych parametrów wiązki Xe-PFIB:  $10\text{keV}$ ,  $1\text{nA}$ ,  $1\mu\text{s}$ .

## 8.5. Struktury z koncentrycznym rezonatorem

Wykonanie struktur fotonicznej w formie rezonatora pierścieniowego (CBG) za pomocą techniki Xe-PFIB nie było dotąd testowane. W tym rozdziale zaprezentowana jest próba wykonania takiego układu z zastosowaniem układu z kropkami kwantowymi InAs/InP (tej samej jak w poprzednim podrozdziale). W pierwszej kolejności przeprowadzono symulacje FDTD dla układu CBG uwzględniającego nachylenie ścian bocznych podobnie jak dla mez. Przeprowadzono analizę dla serii układów różniących się geometrią, na wzór przeskalowanej struktury opracowanej do pracy przy długości fali  $1,3\mu\text{m}$  [80]. Po przeskalowaniu uzyskano model (Rys. 8.17(a)), który wskazuje na działanie w modzie podstawowym przy  $1,55\mu\text{m}$  jak pokazano na charakterystyce widmowej wydajności ekstrakcji oraz współczynnika Purcella (Rys. 8.17(b)). Zdjęcie SEM układu wykonanego za pomocą skupionej wiązki Xe-PFIB, który najlepiej odwzorowuje zadaną geometrię pokazano na Rys. 8.17(c), natomiast na Rys. 8.17(d) przedstawiona jest charakterystyka widmowa zmierzona w zależności od mocy lasera pobudzającego. Widmo zdominowane jest przez mod optyczny w dobrej zgodności z wynikami modelowania na Rys. 8.17(b), a sama emisja zasilana jest kropkami kwantowymi, z tym że nie można jednoznacznie potwierdzić, czy mamy do czynienia z pojedynczą kropką kwantową sprzężoną z modem optycznym, czy raczej z kilkoma bliskimi spektralnie (nawet dla najniższych mocy pobudzania). Mimo tego, ten wstępny rezultat pokazuje, że w połączeniu z podejściem deterministycznym wytwarzania takich układów, możliwe jest uzyskanie układu CBG z kropką kwantową umieszczoną centralnie i dzięki temu sprzężoną z modem podstawowym rezonatora. Wynik ten daje podstawy do wytwarzania w technologii FIB również bardziej zaawansowanych struktur fotonicznych.



Rys. 8.17 – (a) Model geometrii układu CBG z programu Lumerical. (b) Wyniki symulacji dla wydajności i ekstrakcji oraz współczynnika Purcella. (c) Obrazy SEM pojedynczej struktury typu CBG składającej się z czterech koncentrycznych pierścieni wraz z mezą w centrum. (d) Widma PL dla wykonanej struktury w zależności od mocy pobudzenia.

## 8.6. Podsumowanie

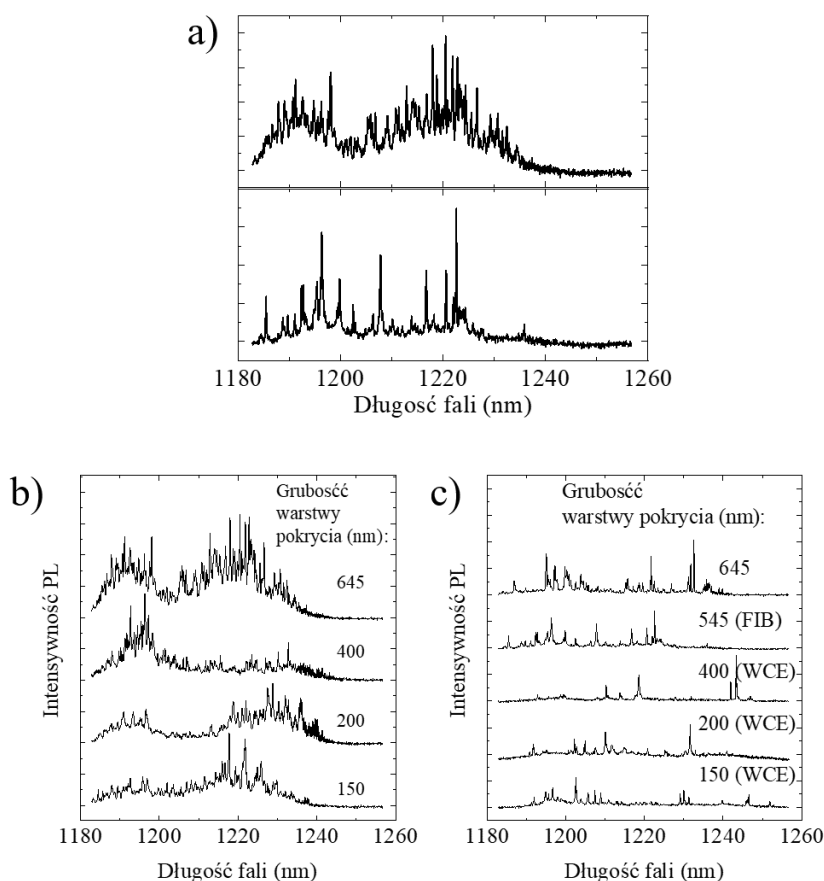
Pierwsze procesy wytwarzania mikrostruktur z wykorzystaniem parametrów wiązki jonów na podstawie wcześniejszych prac, które w odróżnieniu od danych literaturowych, wykonywano na materiałach o niewielkiej grubości warstwy półprzewodnikowej nad warstwą kropek, dały wynik negatywny. Dotyczy to zarówno jakości strukturalnej jak i własności emisyjnych (brak fotoluminescencji). Pokazały one, że typowe warstwy wierzchnie rzędu 100 nm są w tym przypadku niewystarczające, co oznacza konieczność zastosowania warstw grubszych, dodatkowych, amorficznych warstw ochronnych lub dostosowania parametrów procesu FIB. Dlatego też przeprowadzono serię eksperymentów dla próbki na bazie GaAs emitującej w zakresie II okna telekomunikacyjnego, w której kropki pokryte były warstwą GaAs o grubości 634 nm. Głównym celem było znalezienie minimalnej grubości tej warstwy, dla której sygnał PL po procesie będzie zachowany i z danych eksperymentalnych wynika, że jest to 150 nm. Na podstawie wcześniej zgromadzonych danych wybrano do tych testów mikroskop z wiązką jonów ksenonu, jako potencjalnie mniej destrukcyjną w tym przypadku. Większy rozmiar jonów Xe przekłada się na słabszy efekt kanałowania oraz mniejsza głębokość penetracji, co

przyczynia się do zmniejszenia powstawania defektów w głąb oraz w poprzek próbki. Na tym etapie prac optymalizowano też parametry wiązki jonów. Jak pokazały wyniki symulacji SRIM (Rys. 7.3 i Rys. 7.5) wraz ze zmniejszeniem energii wiązki ksenonu przestrzenna penetracja w każdym kierunku spada. Dlatego zdecydowano się na wybranie 10 keV energii wiązki, a na podstawie otrzymanej granicznej wartości grubości warstwy nad kropkami (patrz wyniki opisane w Rozdz. 9.1) zdecydowano się na wybór do dalszych badań układu z kropek kwantowych InAs/InP z warstwą wierzchnią z InP o grubości 280 nm. Dla tej próbki przeprowadzono również optymalizację procesu wytwarzania struktury pod względem jej rozmiaru w połączeniu z rezultatami modelowania fonicznego (patrz Rozdz. 7.2.1 i 9.2).

# 9. Wyniki spektroskopowe dla struktur wytworzonych w podejściu niedeterministycznym

## 9.1. Mikrostruktury z kropkami InGaAs/GaAs

Na Rys. 9.1(a) przedstawiono porównanie widm mikro fotoluminescencji dla struktury z kropkami opisanej w Rozdz. 5.1. Górne widmo dotyczy próbki referencyjnej, czyli przed obróbką skupioną wiązką jonów, a dolne uzyskano dla struktury fotonicznej typu mikro-kolumna o średnicy 4  $\mu\text{m}$  wykonanej przy pomocy skupionej wiązki Xe-PFIB (meza z Rys. 8.14(b) dla nominalnej grubości górnej warstwy pokryciowej 634 nm). Widma  $\mu\text{PL}$  odpowiadają emisji z zespołu kropek kwantowych, dlatego obserwujemy szerokie pasma emisyjne wyśrodkowane przy 1190 nm i 1220 nm, z wyraźnie wydzielającymi się wąskimi liniami odpowiadającymi przejściom optycznym w różnych pojedynczych kropkach kwantowych.



Rys. 9.1 – (a) Widma mikro-fotoluminescencji dla mocy 10  $\mu\text{W}$  (górną część) dla próbki referencyjnej oraz 30  $\mu\text{W}$  mocy wzbudzenia (dolną część) dla wykonanej struktury. (b) Widma PL dla różnych grubości warstwy pokrycia przed obróbką Xe-PFIB i (c) próbki referencyjnej z mesą wykonanej przy pomocy Xe-PFIB o średnicy 4  $\mu\text{m}$ .

Rys. 9.1(a) pokazuje, że liczba linii emisyjnych z mikrostruktury jest mniejsza, co oznacza mniejszą liczbę optycznie aktywnych kropek kwantowych w porównaniu z próbką planarną. Przyczyn takiej obserwacji jest kilka. Po pierwsze, pomimo, że limit dyfrakcyjny (wg kryterium Rayleigha) daje wartość średnicy plamki pobudzającej poniżej 2  $\mu\text{m}$  (dla obiektywu o  $\text{NA} = 0,65$  i długości fali pobudzającej linii laserowej 660 nm), to profil intensywności wiązki jest w przybliżeniu gaussowski, więc całkowity obszar pobudzania jest znacznie większy. Może on być także dodatkowo poszerzony na skutek dyfuzji foto-generowanych nośników poza obszar oświetlony laserem. Wytworzenie mikrostruktury (w tym przypadku o średnicy np. 4  $\mu\text{m}$ ) fizycznie ogranicza oba te czynniki. Ponadto kropki, które znajdują się blisko ścian bocznych słupka, mogą być narażone na procesy nieradiacyjne i pułapkowanie nośników na powierzchniach ścian bocznych, które dodatkowo są bardziej narażone na zdefektowanie pod wpływem obróbki jonowej niż centralna część mikrostruktury. Złożenie tych czynników przekłada się na istotnie mniejszą liczbę linii emisyjnych z mikrostruktur, o średnicach nawet nieco większych niż nominalny (wynikający z limitu dyfrakcyjnego) rozmiar laserowej plamki pobudzającej.

Warto zauważyć, że maksymalna intensywność emisji poszczególnych linii jest zbliżona do tych obserwowanych z próbki planarnej (widma pokazane są w tej samej skali intensywności), co potwierdza nieznaczny negatywny wpływ wiązki jonów na te kropki, które pozostały aktywne optycznie. Porównano również szerokości pików PL dla pojedynczych kropek ze struktury planarnej oraz z mikrostruktury. Wyniki są zbliżone - szerokość połówkowa większości linii wypada w zakresie 120-150  $\mu\text{eV}$ , czyli znacznie powyżej rozdzielczości widmowej (ok. 25  $\mu\text{eV}$ ), co oznacza, że są one zdominowane przez dyfuzję spektralną [81] spowodowaną optycznie generowanymi fluktuacjami otoczenia elektrycznego kropek, tj. pułapkowanie i uwalnianie nośników z defektów, które zachodzą w skali czasów znacznie krótszych niż czas integracji widm PL (zwykle rzędu sekund, w stosunku do mikrosekund lub krótszych czasów fluktuacji otoczenia ładunkowego). Nie zaobserwowano wyraźnych oznak dodatkowej dyfuzji spektralnej spowodowanej przez pułapki ładunkowe na ścianach bocznych mikrostruktury (brak linii o znacząco większym poszerzeniu w widmie), co pozwala założyć, że jej źródłem są głównie fluktuacje w bezpośrednim otoczeniu kropki wewnątrz mikrostruktury. Może to być również częściowo związane z faktem, że kropki znajdujące się bliżej ścian bocznych mezy są bardziej podatne na degradację materiału wywołaną jonami, generując centra rekombinacji niepromienistej, czyli nie są one aktywne optycznie i nie dają wkładu do widm.

Następnie, zbadano mikrostruktury wytworzone za pomocą Xe-PFIB z tej samej próbki, ale w funkcji grubości warstwy GaAs nad kropkami kwantowymi, gdzie usuwanie materiału było również wykonywane wiązką jonową (patrz. Rys. 8.11 prawy dolny obraz SEM struktury mezy z warstwa o grubości 545 nm). W tym przypadku możliwe było zaobserwowanie pojedynczych linii emisyjnych jedynie dla warstwy

pocienionej o ok. 100 nm w stosunku do pierwotnej grubości – patrz widmo na Rys. 9.1 część (c) odpowiadające warstw 545 nm (FIB). Dalsza redukcja grubości skutkowała całkowitym zanikiem sygnału fotoluminescencji z kropek kwantowych, najprawdopodobniej z powodu zbyt dużej koncentracji defektów indukowanych wiązką jonów w głąb struktury krystalicznej dodatkowo wzmocnionym efektem kanałowania. Rezultat ten pokazuje, że zastosowanie FIB do usuwania wierzchnich warstw jest nieefektywne.

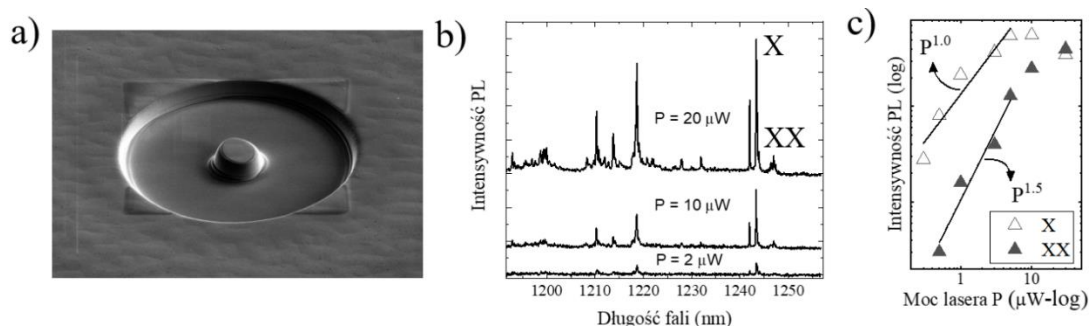
Dlatego też w kolejnym kroku zastosowano podejście hybrydowe i proces dwuetapowy. Wpierw strawiono warstwę wierzchnią za pomocą WCE, a potem wytwarzano mikrostruktury za pomocą Xe-PFIB (patrz Rozdz. 8.3 z opisem tej technologii). Wyniki  $\mu$ PL zarówno dla próbki referencyjnej (bez struktury fotonicznej), jak i dla mikrostruktur o różnych grubościach warstwy wierzchniej pokazano na Rys. 9.1(b i c). W przypadku widm przed obróbką FIB można zauważyć tendencję, że wraz ze zmianą grubości warstwy wierzchniej zdaje się maleć liczba linii emisyjnych. Dokładna przyczyna tej obserwacji nie jest znana i efekt ten nie był systematycznie badany w ramach pracy, można jednak pokusić się o podanie prawdopodobnej przyczyny. Jedną z możliwości jest, że proces mokrego trawienia generuje defekty w warstwie przypowierzchniowej, która wraz ze zbliżaniem się do warstwy kropek działa coraz efektywniej jako wydajny kanał niepromienisty. Należy też zaznaczyć, że widma mierzone były w przypadkowych położeniach na próbce po każdym procesie trawienia, co nakłada dodatkowy element niepewności przy ich bezpośrednim porównywaniu.

W przypadku widma dla mez na Rys. 9.1(c) obserwujemy widma znacznie rzadsze spektralnie z dobrze izolowanymi pojedynczymi przejściami optycznymi o wysokiej intensywności (podobnej jak dla próbki referencyjnej). Przyczyny spadku liczby linii emisyjnych w przypadku mikrostruktur wyjaśniono już powyżej. Tutaj dodatkowo maleje ona jeszcze dla cieńszych warstw nad kropkami. Można to wiązać ze wzrastającym stopniem degradacji strukturalnej pod wpływem wiązki jonowej dla obszarów z cieńszą warstwą pokryciową. Ostatecznie jednak, uzyskano emisję z pojedynczych kropek kwantowych w mikrostrukturze fotonicznej wykonanej za pomocą procesu Xe-PFIB dla grubości warstwy wierzchniej z GaAs 150 nm (emisja całkowicie zanikała dla grubości 100 i 50 nm). Zgodnie z wiedzą autora tej rozprawy nie uzyskano jak dotąd emisji z pojedynczych kropek kwantowych w strukturach fotonicznych wytworzonych metodą FIB z warstwą wierzchnią w tym zakresie grubości (dane literaturowe dotyczą przypadków z co najmniej kilkukrotnie grubszymi pokryciami [19][23]) Dlatego też stanowi to jeden z najważniejszych rezultatów tej pracy.

Jak już wspomniano w Rozdz. 8.1, poprawę jakości struktury można też uzyskać stosując warstwę ochronną wykonaną z materiału amorficznego osadzanego metodą GIS. Wykonaliśmy kilka kolejnych mez na obszarze próbki z warstwą przykrywającą

z GaAs 200 nm, przy użyciu obniżonej energii wiązki Xe-PFIB 20 keV, prądzie wiązki 1 nA, dwell time 1  $\mu$ s i z warstwą ochronną naniesioną przy pomocy GIS z prekursorem platyny (około 80 nm). Obraz SEM przykładowej mikrostruktury o średnicy podstawy 4  $\mu$ m pokazano na Rys. 9.2(a). Widma PL dla kilku różnych mocy pobudzenia zamieszczono na Rys. 9.2(b). Zaobserwowano jasną emisję z pojedynczych kropek kwantowych wewnątrz struktury fotonicznej, z przejściem optycznym o wysokiej intensywności oznaczonym jako "X" przy 1244 nm, którego jasność jest wystarczająca, aby mogło być ono wykorzystane jako źródło pojedynczych fotonów.

Dla tego przypadku dokonano także analizy intensywności obserwowanych linii emisyjnych od mocy pobudzenia celem, która dla dwóch wybranych pików PL pokazana jest w skali podwójnie logarytmicznej na Rys. 9.2(c). Dla słabego pobudzenia obserwujemy liniowy wzrost intensywności z nachyleniem  $1,00 \pm 0,05$  dla linii oznaczonej jako "X", z wyraźnym nasyceniem dla wyższych mocy, podczas gdy ponad liniowy wzrost z nachyleniem  $1,50 \pm 0,05$  odpowiada linii "XX" po stronie długofalowej. Mogłoby to sugerować, że obserwowane linie są związane odpowiednio z emisją ze stanów neutralnego ekscytonu i bieksytonu w pojedynczej kropce kwantowej, co ma znaczenie praktyczne. Znajomość emitującego kompleksu ładunkowego jest istotna z punktu widzenia zastosowania jako emitera jednofotonowego, a identyfikacja przejść X i XX pozwala na potencjalne zastosowanie w generacji przez proces kaskadowy, splełanych polaryzacyjnie par fotonów [82]. Dodatkowym warunkiem koniecznym jest wtedy jak najmniejsza (lub zerowa) wartość rozszczepienia struktury subtelnej – stanów jasnych ekscytonu (patrz Rozdz. 2.3). W pomiarach polaryzacyjnych nie zaobserwowano rozszczepienia, co oznacza jedynie, że jest ono nie większe niż efektywna rozdzielczość eksperymentu, ograniczona głównie niejednorodnym poszerzeniem linii emisyjnych (ponad 100  $\mu$ eV). Aspekt ten jednak wykraczał już poza cele tego eksperymentu, dlatego nie był systematycznie badany.



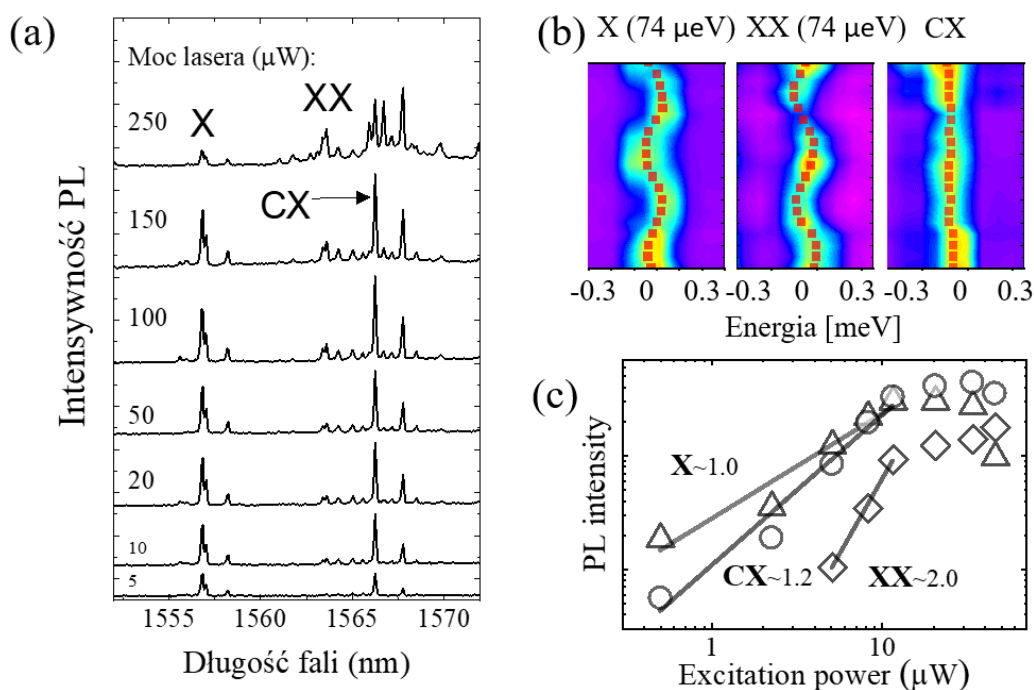
Rys. 9.2 - (a) Obraz SEM badanej struktury; (b) widma PL dla różnych mocy pobudzenia; (c) wykres w skali podwójnie logarytmicznej intensywności emisji linii "X" i "XX" w funkcji mocy oraz dopasowanie liniową i nadliniową zależnością

## 9.2. Mikrostruktury fotoniczne z kropkami kwantowymi InAs/InP emitującymi w zakresie 1,55 $\mu\text{m}$

Dla struktury z kropkami kwantowymi z InAs/InP połączonymi heterogenicznie z podłożem krzemowym (patrz opis w Rozdz. 5.2), wykonano serię mikrostruktur fotonicznych i przeprowadzono pomiary mikro fotoluminescencji analogiczne jak w poprzednim rozdziale dla szeregu mikro-kolumn o różnych rozmiarach i dla zoptymalizowanych uprzednio parametrów wiązki jonów ksenonu, czyli: 10 keV energii wiązki, 1 nA prądu wiązki przy czasie pobytu wiązki 1  $\mu\text{s}$ .

Jak już wspomniano wcześniej, wytwarzanie mikrostruktur w sposób niedeterministyczny oznacza, że wybierane są przypadkowe obszary na próbce, co dla niskiej gęstości powierzchniowej kropek kwantowych (tutaj ok. 3 kropek na  $\mu\text{m}^2$ ) może skutkować tym, że w niektórych przypadkach w obszarze mezy nie znajdzie się żadna kropka, albo kropki będą rozmieszczone na tyle niecentralnie, że będą wykazywać słabą aktywność optyczną lub jej brak, lub że aktywne kropki będą emitować daleko poza docelowym zakresem widmowym 1.55  $\mu\text{m}$ . Wykonano więc łącznie około 50 mez, a ze wstępnej analizy wynikło, że około 30 % mez zawiera kropki emitujące w zakresie 1530-1570 nm mez (patrz Rozdz. 8.4 z opisem metodologii). Przykładowe wyniki dla wybranej niedeterministycznej struktury o średnicy podstawy 3,5  $\mu\text{m}$  (obraz SEM patrz Rys. 9.5) przedstawiono na Rys. 9.3. Zależność widm PL od mocy pobudzania (Rys. 9.3 (a)), daje informację o podstawowych stanach ekscytonowych pojedynczej kropki kwantowej wewnątrz struktury fotonicznej i emitującej w pobliżu długości fali 1,55  $\mu\text{m}$ . Przy niskiej mocy pobudzenia (5  $\mu\text{W}$ , laser pracy ciągłej), na odpowiedź optyczną składa się zaledwie kilka dobrze izolowanych linii, z których dwie dominują intensywnością. Pomiary w funkcji polaryzacji liniowej (Rys. 9.3(b)) ujawniły, że linia przy  $\sim 1557$  nm wykazuje znaczne rozszczępienie FSS  $\sim 74$   $\mu\text{eV}$ , co sugeruje znaczącą anizotropię potencjału wiążącego w płaszczyźnie dla tej kropki. Wraz ze wzrostem mocy wzbudzenia pojawia się nowa linia przy  $\sim 1563$  nm, tj. przy niższej energii - linia ta posiada takie samo rozszczępienie energetyczne  $\sim 74$   $\mu\text{eV}$  (dokładność metody można oszacować na 2  $\mu\text{eV}$ ), zmieniające się w przeciw fazie w funkcji kąta polaryzacji liniowej. W połączeniu z odpowiednio liniową i kwadratową zależnością intensywności tych linii od mocy pobudzania w zakresie niskich mocy (patrz Rys. 9.3(c)), pochodzenie tych linii można określić jako emisję z neutralnego ekscytonu i bieksytonu z tej samej kropki kwantowej. Na tej podstawie można oszacować energię wiązania bieksytonu na 3,4 meV, co jest typową wartością dla kropek kwantowych z InAs w układzie na InP [83], [84].





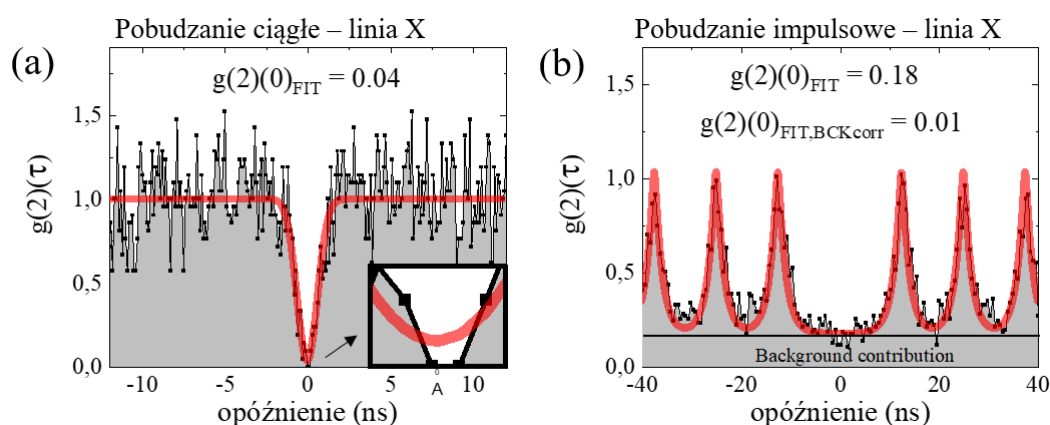
Rys. 9.3 - (a) Widma fotoluminescencji ( $\mu\text{PL}$ ) zarejestrowane przy różnych mocach wzbudzenia dla wybranej masy w oknie spektralnym w pobliżu 1550 nm. (b) Ewolucja widmowa linii X, XX i CX, oznaczonych jak w (a), w funkcji wykrytej polaryzacji liniowej. Liczby wskazują wartość FSS dla linii X i XX. (c) Zależność intensywności  $\mu\text{PL}$  od mocy dla wybranych linii widmowych. Liczby wskazują wykładnik w dopasowanej funkcji mocy, która jest pokazana ciągłą linią prostą.

W widmie  $\mu\text{PL}$  przy niskiej mocy pobudzenia można dostrzec też intensywną pojedynczą linię przy  $\sim 1566$  nm, która nie wykazuje rozszczepienia w eksperymencie ze zmianą polaryzacji liniowej - Rys. 9.3(b), co wskazuje na rekombinację naładowanego ekscytonu (CX) – trionu, dla którego takiego rozszczepienia się nie spodziewamy (patrz Rozdz. 2.3). Separacja energetyczna od linii neutralnego ekscytonu wynosi około 4,7 meV, a zatem jest porównywalna z energią ujemnie naładowanego trionu w kropkach kwantowych InAs/InP [85], [86]. Takie pochodzenie tej linii widmowej jest dodatkowo poparte zależnością od mocy wzbudzenia przedstawioną na rysunku Rys. 9.3(c), gdzie w zakresie niskich mocy obserwujemy wzrost intensywności bliski liniowej zależności z wykładnikiem nieco większym niż jeden, również typowym dla naładowanych ekscytonów (CX~1,2) (patrz Rozdz. 2.3) [87].

### 9.2.1. Czystość emisji pojedynczych fotonów

Do zbadania prawdopodobieństwa wystąpienia zdarzeń generacji więcej niż jednego fotonu w danej chwili czasu służy wyznaczenie funkcji korelacji drugiego rzędu (patrz Rozdz. 2.5). Eksperyment taki w konfiguracji HBT (system zapewnia rozdzielczość czasową  $\sim 40$  ps i  $\sim 60\%$  skuteczność detekcji fotonów przy długości fali 1550 nm, a histogramy są rejestrowane z przedziałem czasowym 100 ps) przeprowadzono dla mikro-kolumny jak powyżej, dla linii neutralnego ekscytonu – linii X z Rys. 9.3(a).

Strukturę wzbudzano nierezonansowo w sposób ciągły linią laserową o długości fali 660 nm. Do separacji tej wybranej linii zastosowano dodatkowo przestrajalny, wąskopasmowy filtr światłowodowy (patrz Rozdz. 6). Zarejestrowany histogram reprezentujący funkcję  $g^{(2)}(\tau)$  pokazano na rysunku Rys. 9.4 (a). Zaobserwowano wyraźne minimum dla opóźnienia  $\tau = 0$  ns. Wyznaczona wartość  $g^{(2)}(0) = 0,04$ , uzyskana poprzez dopasowanie w pobliżu zera funkcją Gaussa. To przekłada się na prawdopodobieństwo 0,96 dla procesu jednofotonowego takiego źródła i oznacza wysoką czystość tej emisji. Warto zaznaczyć, że dzięki niskiej mocy pobudzenia (poniżej 10  $\mu$ W), a tym samym niskiemu poziomowi emisji tła (50 Hz), ani jedna koincydencja przy zerowym opóźnieniu czasowym nie została zarejestrowana bezpośrednio w eksperymencie w czasie integracji około dwóch godzin (patrz wstawka z powiększeniem fragmentu wykresu na Rys. 9.4(a)).

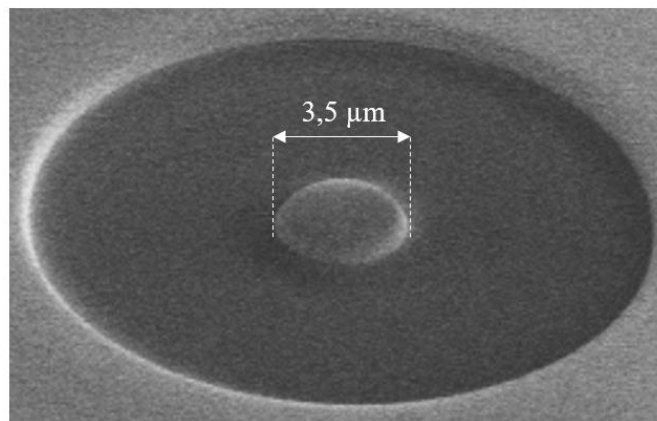


Rys. 9.4 – Histogramy autokorelacji z niedeterministycznej struktury między zrealizowanej przez Xe-PFIB przy (a) pobudzonej za pomocą ciągłej fali 660 nm i (b) impulsowym wzbudzeniu 805 nm, pokazujące wysokie tłumienie zdarzeń wielofotonowych przy zerowym opóźnieniu czasowym 0,04 (a) i 0,01 (b).

Następnie przetestowano także jednofotonowość tego emitera w warunkach pobudzenia impulsowego, co jest istotne z punktu widzenia zastosowań i generacji fotonów na żądanie. Strukturę wzbudzono impulsami optycznymi o czasie trwania  $\sim 50$  ps i częstotliwości powtarzania 76 MHz przy długości fali 805 nm i średniej mocy 100  $\mu$ W. Zarejestrowany histogram autokorelacji dla emisji z linii X (Rys. 9.4(b)) w eksperymencie HBT posiada wyższy poziom tła niż przy pobudzaniu ciągłym,  $\sim 800$  Hz. Dlatego ocena czystości emisji X przy wzbudzeniu impulsowym uwzględnia stosunek sygnału ( $s \sim 8$  kHz) do tła ( $b \sim 800$  Hz) poprzez  $\rho \cong s/(s+b) = 0,91$  i związany z nim wkład tła w histogramie na poziomie  $1 - \rho^2 = 0,17$ , co wraz z bezpośrednim dopasowaniem  $g^{(2)}(0) = 0,18$  daje po przeliczeniu prawdopodobieństwo wystąpienia procesów wielofotonowych na poziomie  $g^{(2)}(0) - bck = 0,01$  [88].

### 9.2.2. Wydajność ekstrakcji emisji

Aby eksperymentalnie oszacować wydajność ekstrakcji fotonów w zakresie widmowym bliskim  $1,55 \mu\text{m}$  z pojedynczej struktury posłużono się metodologią powszechnie używaną jak np. opisano w pracy [89]. Najpierw konieczne jest zidentyfikowanie linii emisyjnych pochodzących z pojedynczej kropki kwantowej w tym zakresie. Jak pokazano w Rozdz. 9.2.1, można przypuszczać, że z badanej mezy mamy emisję ze stanów X, XX, CX z jednej kropki kwantowej. Po oszacowaniu liczby zliczeń dla X i CX zredukowanej o zliczenia tła można oszacować wydajność ekstrakcji ze struktury wykonanej niedeterministycznie przy pomocy Xe-PFIB. W warunkach niskiej mocy wzbudzenia laserem zasadne jest wykorzystanie sumy zliczeń X i CX, gdyż są to dwa konkurencyjne kanały rekombinacji z jednej kropki kwantowej po wzbudzeniu jednym impulsem, przy czym należy wyłączyć z tej analizy XX, który to jest kanałem rekombinacji, który dodatkowo powoduje obsadzenie X. Aby uzyskać najmniej zaburzoną ilość zliczeń z podstawowych kanałów rekombinacji, należało prowadzić pomiar z pomijalnym wkładem XX, a więc przy mocy pobudzania, gdzie  $I_X \gg I_{XX}$ . Uzyskano ostatecznie na  $\eta_{exp} = 18\text{kHz}/(76\text{MHz} \cdot 0,1\%) = 0,24$ . Szacunki te zostały przyjęte przy  $(0,10 \pm 0,05)\%$  wydajności układu optycznego oszacowanej dla impulsów kalibrujących z lasera o tej samej długości fali ( $1,55 \mu\text{m}$ ) i dla tej samej apertury  $NA = 0,65$ , przy założeniu doskonałej wewnętrznej wydajności kwantowej emisji z kropki kwantowej. Ten ostatni warunek zwykle nie jest dokładnie spełniony, co oznacza, że otrzymana wartość ekstrakcji jest właściwie jej minimalną wartością i w rzeczywistości może być nieco większa.



Rys. 9.5 – Obraz SEM struktury mezy o średnicy podstawy  $3,5 \mu\text{m}$ .

Wydajność ekstrakcji wyznaczona eksperymentalnie jest mniejsza niż obliczona ( $\eta = 0,40$ ) dla tej geometrii mezy (Rys. 9.5). Różnicę tę można przypisać nieidealnemu położeniu kropki kwantowej względem centrum kolumny (proces wytwarzania był niedeterministyczny). Niezależnie od tego, jest to jeden z ważnych wyników tej części badań (wydajność ekstrakcji emisji do pierwszej soczewki na poziomie 24%), gdyż w momencie jego otrzymania był to najlepszy rezultat na świecie jeśli idzie o kolekcję

emisji z pojedynczej kropki kwantowej emitującej w zakresie trzeciego okna telekomunikacyjnego. To zaś pokazuje potencjał aplikacyjny rozwijanego podejścia z zastosowaniem metody FIB do wytwarzania struktur fonicznych z kropkami kwantowymi. Otrzymana wartość ekstrakcji jest to prawie dwukrotnie więcej niż wcześniej uzyskane wydajności wynoszące ~13% dla planarnej struktury bazującej na zwierciadle Bragga – DBR, więcej niż 17% dla kropki kwantowej umieszczonej wewnątrz rezonatora koncentrycznego CBG oraz porównywalnie do 24% dla innej demonstracji kropki InAs/InP w CBG, gdzie zastosowano również tę samą aperturę numeryczną w kanale detekcji [90].

# 10. Deterministyczne wytwarzanie struktur fonicznych w układzie materiałowym InAs/InP

Kontrolując proces wzrostu epitaksjalnego kropek kwantowych możemy zmieniać ich skład chemiczny oraz geometrię – kształt i wielkość, a także gęstość powierzchniową. Jednak ostatecznie powstały zbiór kropek cechuje skończona niejednorodność ich parametrów, jak również niekontrolowany rozkład na powierzchni. Dlatego też dla wielu zastosowań niezbędne jest stosowanie metod post-fabrykacji pozwalających na deterministyczne wytwarzanie mikrostruktury dla wybranej kropki kwantowej spełniającej wymagania danej aplikacji. Najczęściej w tym celu stosuje się wieloetapowe techniki litografii uprzednio stosując obrazowanie fotoluminescencji lub katodoluminescencji [91]. Struktury badane w tej pracy wytwarzane były zarówno niedeterministycznie jak i deterministycznie za pomocą jednoetapowego procesu Xe-PFIB.

## 10.1. Markery jako układ odniesienia przy użyciu Xe-PFIB

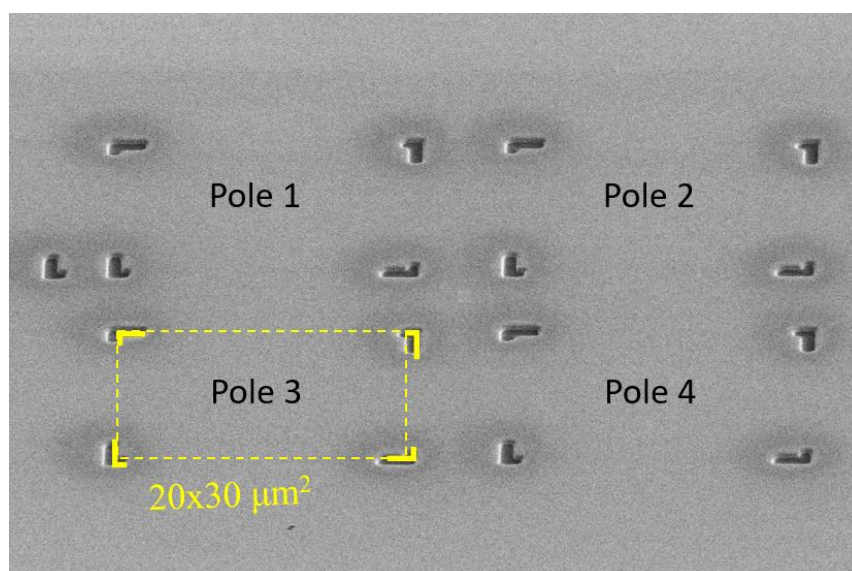
W procesie deterministycznego wytwarzania struktur fonicznych należy zlokalizować pojedynczą kropkę kwantową, aby wokół niej wykonać strukturę foniczną (np. mikro-kolumnę) za pomocą skupionej wiązki jonów plazmy ksenonu. W tym celu należy najpierw utworzyć układ odniesienia w postaci znaczników, a następnie dokonać mapowania sygnału fotoluminescencji. Tak zmapowana próbka tworzy układ referencyjny wraz ze współrzędnymi, które umożliwią deterministyczne wytworzenie struktur.

Technika Xe-PFIB do wytwarzania urządzeń opartych na kropkach kwantowych może być skutecznie połączona ze wstępną selekcją kropek ze struktury planarnej za pomocą np. szybkiej techniki obrazowania optycznego. Takie połączenie toruje drogę do szybkiej i nisko kosztowej deterministycznej produkcji jasnych źródeł pojedynczych fotonów opartych na kropkach kwantowych, również dla zakresu długości fali 1550 nm.

Kształt i wielkość znaczników powinny być dobrane zarówno do układu optycznego, w którym następnie będzie mapowana próbka pod kątem obecności aktywnych optycznie kropek kwantowych, jak i dla mikroskopii SEM, aby odpowiednio zlokalizować później przyjęte osie współrzędnych. Układ optyczny stosowany do obrazowania obejmuje około  $50 \times 60 \mu\text{m}^2$  powierzchni próbki, co oznacza, że układ referencyjny wyznaczony przez znaczniki nie powinien być większy. W przeprowadzonych eksperymentach zastosowano rozmiar układu odniesienia  $30 \times 20$

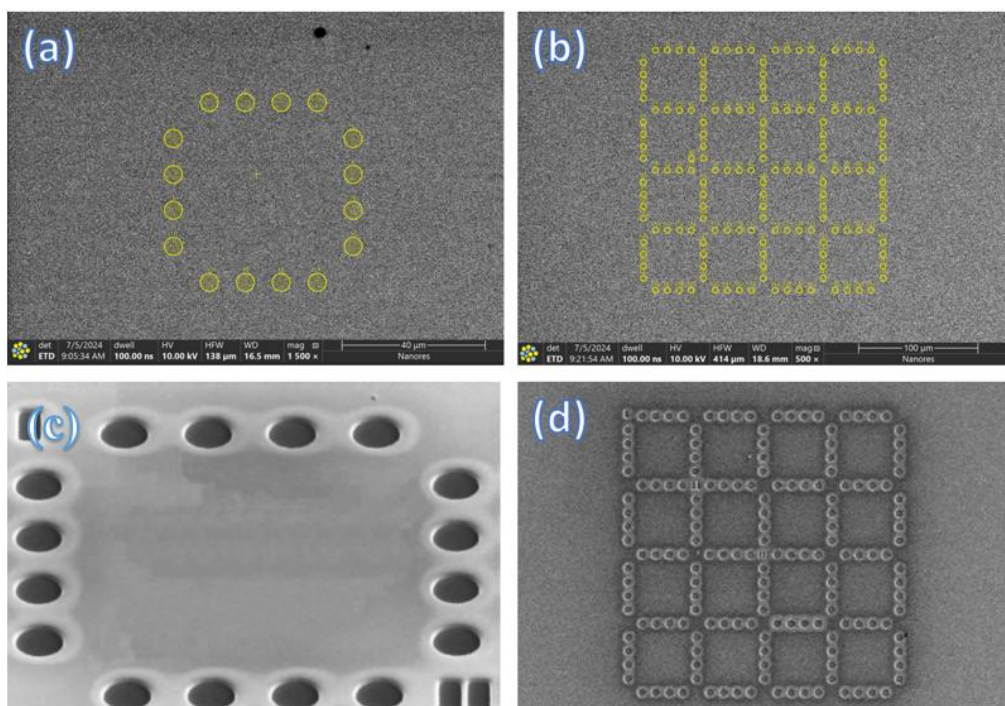
$\mu\text{m}^2$ , który ze względu na swoją asymetrię, jak i asymetrię znaczników umożliwia jednoznaczne wyznaczenie początku układu współrzędnych kartezjańskich (pozwala na orientację przestrzenną).

Wielkość znaczników, tzn. ich szerokość, długość i głębokość powinny mieć rozmiary powyżej rozdzielczości przestrzennej układu. W pierwszej generacji markerów zastosowano markery w kształcie litery L o szerokości  $1\ \mu\text{m}$ . Marker ma efektywnie wymiary  $2 \times 3\ \mu\text{m}^2$  i głębokość około  $500\ \text{nm}$ . Znaczniki są wykonane za pomocą skupionej wiązki jonów plazmy ksenonu Xe-PFIB. Parametry wiązki jonowej nie powinny przewyższać parametrów wiązki użytych do wytwarzania struktur fotonicznych, aby zminimalizować negatywny wpływ na strukturę krystaliczną próbki. Przykład z pierwszej generacji układu z markerami na powierzchni przedstawia Rys. 10.1.



Rys. 10.1 - Obraz elektronowy SEM siatki znaczników/markerów tworzących układ odniesienia na powierzchni próbki do mapowania kropek kwantowych.

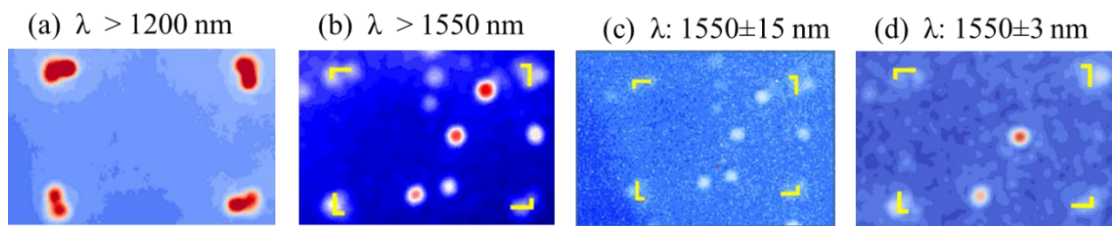
Następnie, zaprojektowano markery w inny sposób, aby uniknąć komplikacji przy wyznaczaniu dokładnej pozycji markerów. Wykonano markery w postaci siatki kołowych znaczników jak przedstawiono na Rys 10.2. Wytworzono łącznie 16 kwadratowych obszarów o wymiarach  $50 \times 50\ \mu\text{m}^2$ . Rozmiary okręgów wyznaczają średnicę  $5\ \mu\text{m}$  oraz głębokość około  $0,7\ \mu\text{m}$ , a odległość między najbliższymi okręgami to  $10\ \mu\text{m}$ . Budowa wzorca FIB, czyli schematu, który wykorzysta wiązkę jonową i usunie materiał zgodnie z zadaną geometrią, jest pokazana na Rys. 10.2(a, b) wraz z opowiadającymi obrazami SEM - Rys. 10.2(c, d).



Rys. 10.2 – (a) Wzór FIB dla jednego pola, (b) siatka pól jako wzór FIB, (c) Obraz SEM mezy wykonanej Xe-PFIB w sposób deterministyczny. (d) Obraz SEM całego układu odniesienia wraz z oznaczeniami na diagonalu.

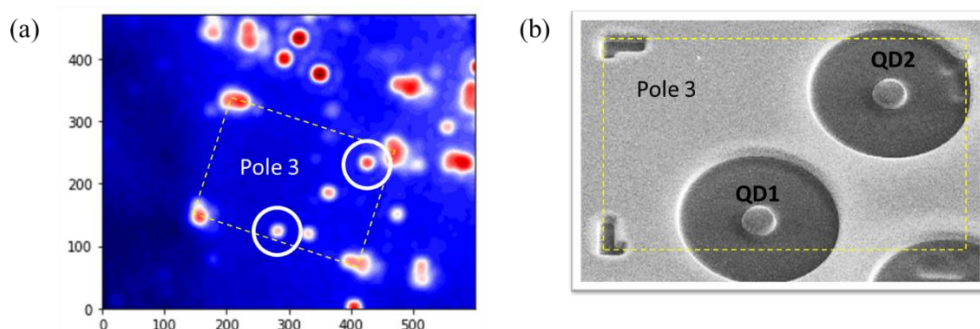
## 10.2. Mapowanie PL i lokalizacja kropek

Przed procesem tworzenia struktur za pomocą skupionej wiązki jonów Xe-PFIB dokonano mapowania fotoluminescencji (PL) jednorodnie pobudzonej powierzchni próbki. Obraz PL transmitowany przez obiektyw jest filtrowany w kilku konfiguracjach: 1) filtr górnoprzepustowy  $1,2 \mu\text{m}$ , 2) filtr górnoprzepustowy  $1,5 \mu\text{m}$ , 3) filtry pasmowe  $1,550 \pm 0,015 \mu\text{m}$  oraz  $1,55 \pm 0,003 \mu\text{m}$ . Kolejne obrazy są przedstawione na Rys. 10.3. W pierwszym przypadku obserwowany sygnał fotoluminescencji to głównie jednorodna emisja z dwuwymiarowej warstwy przy około  $1250 \text{ nm}$  długości fali, która przeważa nad słabszym sygnałem z kropek kwantowych emitujących powyżej  $1,5 \mu\text{m}$ . Dzięki silnemu rozproszeniu na wykonanych elementach łatwo można zlokalizować znaczniki. W drugim przypadku sygnał z kropek kwantowych dominuje, wtedy widoczne są wyraźne dwuwymiarowe, Gausowskie maksima, przy czym lokalizacja marketów jest trudna. Przez zastosowanie filtrów pasmowych kontrast obserwowanych centrów emisji jest gorszy, a przez wąskie pasmo przepuszczania  $6 \text{ nm}$  także maleje ilość widocznych kropek kwantowych.



Rys. 10.3 – Mapy PL pola wykonanego przez markery przy zastosowaniu różnych filtrów: (a) górno przepustowy 1200 nm, (b) górno przepustowy 1550 nm, (c) pasmowy 1550 nm ± 15 nm, (d) pasmowy 1550 nm ± 3 nm.

Optymalne obrazy uzyskuje się dzięki sumowaniu obrazów Rys. 10.3(a) i Rys. 10.3(c) zgodnie z wyrażeniem:  $I_{XY} = I_{XY}(a) + 50 \times I_{XY}(c)$ . Taki obraz (Rys. 10.4(a)) pozwala określić jednocześnie położenie markerów oraz kropek kwantowych. Dodatkowo przez wgląd na Rys. 10.3(d) można wykluczyć kropki kwantowe nieodpowiednie dla długości fali 1,55  $\mu\text{m}$ . W ten sposób wybrano dwie pozycje, które po wytworzeniu mezy powinny zawierać po jednej kropce kwantowej. Z uwagi na bliskość położenia dwóch kropek widocznych na Rys. 10.3(d), wykonanie pierścienia o średnicy 15  $\mu\text{m}$  można wykonać tylko dla jednej z nich. Aby sprawdzić dokładność metody, drugą strukturę wykonano dla kropki emitującej poza zakresem 1,55 ± 0,003  $\mu\text{m}$ , natomiast obejmującej zakres 1,55 ± 0,015  $\mu\text{m}$ . Deterministycznie wykonane mezy zostały przedstawione na Rys. 10.4(b).

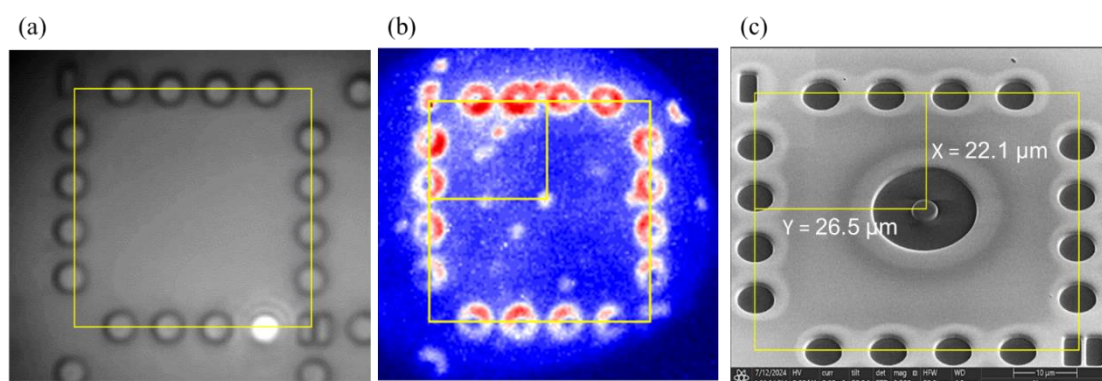


Rys. 10.4 – (a) Mapa PL jako suma map PL dla filtra górno przepustowego oraz wąskopasmowego dająca kompletne informacje o położeniu zarówno markerów i kropek kwantowych. (b) Obraz SEM wykonanych deterministycznie mezy z kropkami QD1 i QD2.

Podobna metodologia została zastosowana w przypadku drugiej generacji znaczników. Zaprojektowano i wykonano serię markerów składającą się na siatkę 4 x 4 utworzoną z osobnych pól. Pojedyncze pole jest w formie kwadratu bez wierzchołków i zbudowane jest z 16 rozpylonych obszarów w kształcie koła. Rozmiar pojedynczych kół to średnica 5  $\mu\text{m}$  oraz głębokość około 0,7  $\mu\text{m}$ , a odległość między środkami kół była ustawiona na 10  $\mu\text{m}$ . Z tego wynika, że bok pojedynczego pola jest zdefiniowany na 50  $\mu\text{m}$ , a bok całej siatki ma 200  $\mu\text{m}$ . Dzięki układowi współliniowych kół dużo łatwiej jest pozycjonować się oraz określać współrzędne pojedynczej kropki kwantowej. Nawet jeżeli średnica plamki wiązki FIB zaburzy nam zadany rozmiar pojedynczego kółka i zamiast 5  $\mu\text{m}$  otrzymamy dodatkowo poszerzenie o połowę



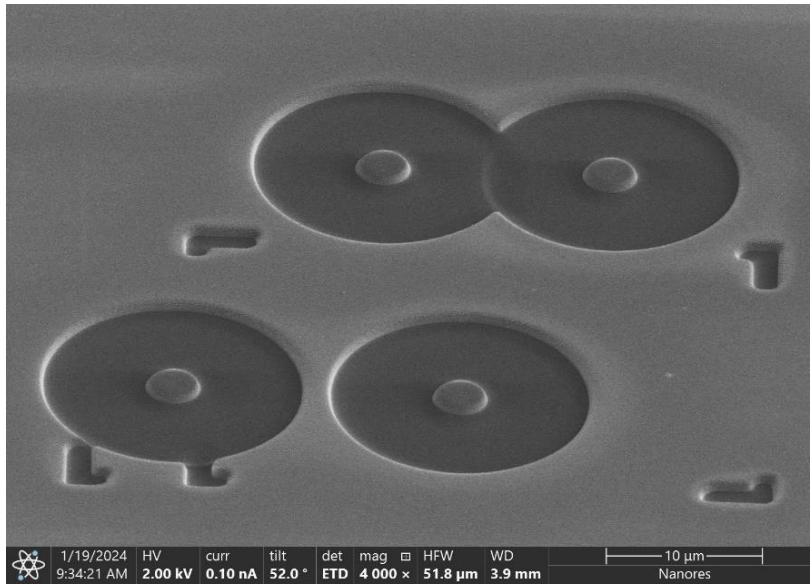
plamki FIB, to środki pozostaną w tym samym miejscu, a zatem odległości między nimi powinny być zachowane. Daje to możliwość geometrycznego pozycjonowania się zarówno na obrazie powstałym z mapowania PL oraz na SEM w celu wykonania struktury. Wyznaczając środki kółek można wyznaczyć początek układu odniesienia i określić pozycję pojedynczej kropki kwantowej. Rys. 10.5(a) przedstawia obszar przed wykonaniem mezy widziany jako obraz oświetlany światłem białym (z oświetlacza halogenowego). Rys. 10.5(b) przedstawia analogiczne złożenie obrazów jak opisano powyżej, które pozwala zauważyć znaczniki oraz kropki kwantowe. Wybrano jedną pozycję, na której następnie wykonano trawienie mezy Xe-PFIB, w efekcie otrzymujemy obraz SEM jak na Rys. 10.5(c).



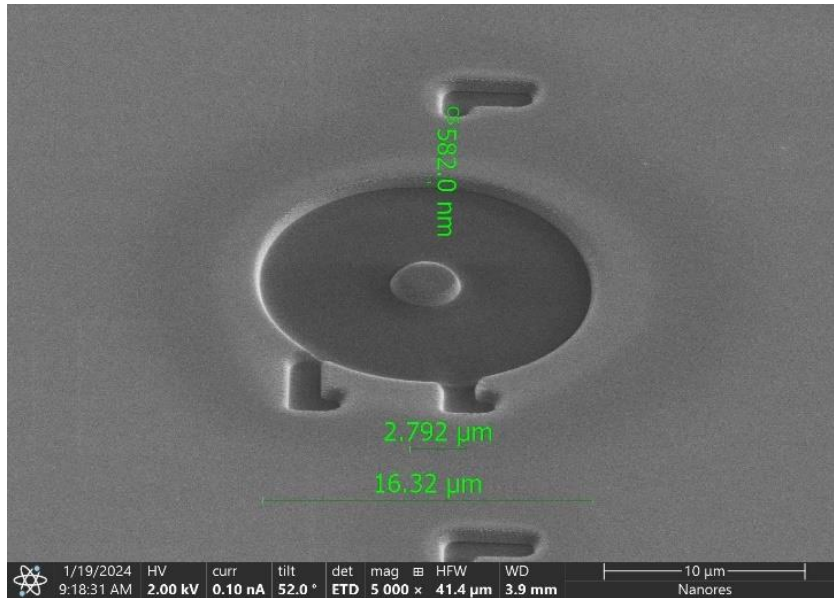
Rys. 10.5 – (a) Obraz z obiektywu optycznego przedstawiający powierzchnię próbki z markerami oświetlony światłem z lampy halogenowej. (b) Suma map PL z filtrowanym sygnałem prezentująca układ odniesienia markerów oraz położenie pojedynczej kropki kwantowej. (c) Obraz SEM wykonanej deterministycznie mezy w otoczeniu układu odniesienia.

Gdy wybrane kropki kwantowe są bardzo blisko siebie, czasami trzeba zrezygnować z wykonania struktury, ponieważ w skrajnym przypadku mogłoby dojść do rozpylenia wcześniej wykonanej mikrostruktury. Dzieje się tak jeżeli odległości pomiędzy kropkami kwantowymi są mniejsze niż promień separacji wykonywanych struktur, tak jak widać to na Rys. 10.6 - tutaj promienie separacji nakładają się na siebie co skutkowało wtórnym rozpyleniem materiału w obszarze nakładania się dwóch okręgów (zagłębienie w obszarze ich nakładania się).

Dokładne wymiary wytworzonej struktury są wyznaczone na podstawie pomiarów obrazów SEM, jak przedstawiono na Rys. 10.7 i Rys. 10.6 z zaznaczoną wysokością struktury na około 580 nm. Na obrazie również zwymiarowano wielkość średnicy pierścienia równej 16 μm. Długość odcinka odpowiadającego górnej średnicy mezy wynosi około 2,8 μm, a długość średnicy podstawy struktury to 3,5 μm.



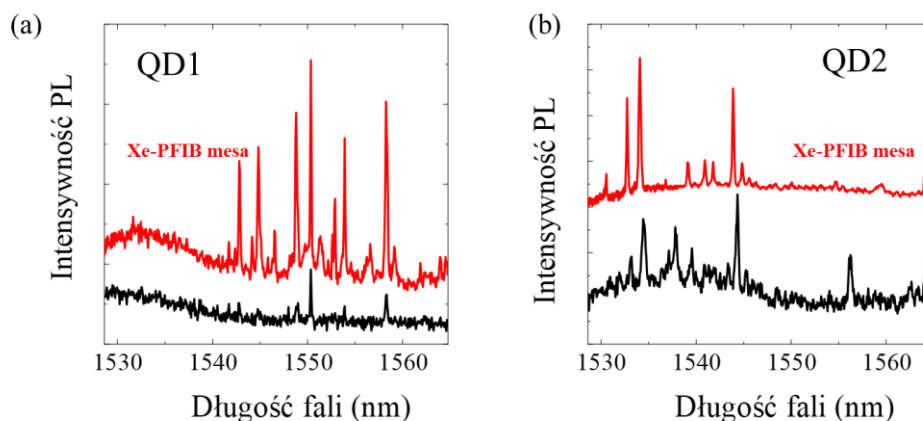
Rys. 10.6 - Obraz elektronowy SEM wykonanej serii deterministycznych meza.



Rys. 10.7 - Obraz elektronowy SEM wraz z wymiarowanie struktury fotonicznej typu meza.

### 10.3. Pomiary spektroskopowe deterministycznych mikrostruktur

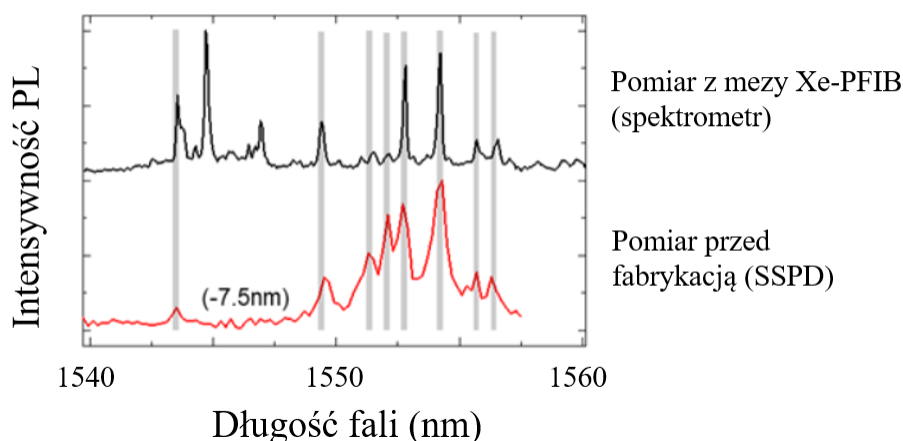
W tej części przedstawione są charakterystyki spektralne otrzymane dla mezy wytworzonych deterministycznie. Zarówno w przypadku pierwszej jak i w drugiej generacji markerów otrzymane wyniki dały wydajną emisję. Poniżej na Rys. 10.8(a) zaprezentowano przykład kropki kwantowej obserwowanej z zastosowaniem filtrowania  $1550 \pm 3$  nm. W przypadku mezy oznaczonej jako „QD1”, widmo przed wykonaniem mezy zawiera kilka wyraźnych linii spektralnych, przy czym wykonanie mezy skutkuje uzyskaniem wyższej intensywności, a tym samym obserwuje się więcej linii spektralnych (efektywnie wykorzystano do badania mezy wyższą moc pobudzenia, co oznacza, że mogą emitować wyższe kompleksy ekscytonowe, jednak nie można wykluczyć emisji z więcej niż jednej kropki kwantowej zawartej w mezie). W przypadku mezy „QD2” również widoczne jest wzmocnienie emisji związane najprawdopodobniej z lepszą kolekcją dzięki strukturze fonicznej, przy czym ilość linii obserwowanych przed i po wykonaniu mezy jest podobna. Spektralny wzór w obu przypadkach jest zbliżony, co dodatkowo dowodzi, że wykonanie mezy metodą Xe-PFIB nie generuje lokalnie istotnej zmiany ładunkowej, czyli nie generuje niepożądanych defektów w strukturze.



Rys. 10.8 – (a) Widma PL próbki przed wykonaniem struktury (czarna linia) oraz po wykonaniu mezy za pomocą Xe-PFIB (czerwona linia) dla miejsca QD1. (b) Analogiczne widma PL dla QD2.

W przypadku obrazowania dla drugiej generacji markerów również wykonano testy przed i po fabrykacji mezy. Na rysunku Rys. 10.9 przedstawiono zmierzone widma mikro-fotoluminescencji w położeniu kropki kwantowej zdefiniowanym dzięki mapowaniu. Należy zauważyć, że pomiar przed fabrykacją wykonano przy pomocy innej, prototypowej konfiguracji układu, w której detekcja wykonywana jest przez filtr światłowodowy, stąd pogorszenie rozdzielczości spektralnej. W tym przypadku emisja

po obróbce FIB została również zachowana, a nawet zachowany został w dużej mierze widmowy „wzór” linii emisyjnych, chociaż zmianie uległy ich względne intensywności i występuje przesunięcie spektralne wszystkich linii o około 7.5 nm. Przyczyna tego przesunięcia nie jest do końca jasna. Efekt przesunięcia spektralnego był wcześniej obserwowany dla zbioru kropek kwantowych InAs/InP pod wpływem jonów plazmy argonu, gdzie zaobserwowano przesunięcie spektralne nawet o 300 nm w stronę krótszych długości fali (tzw. „blueshift”) [92], [93]. Zjawisko to można wytłumaczyć w oparciu o mieszanie warstw InAs oraz InP (tzw. „intermixing”) w wyniku działania plazmy jonowej, co w przypadku „wzbogacenia” warstwy InAs fosforem (P) wpływa z jednej strony na zwiększenie przerwy energetycznej, jak również może wpływać na naprężenia w układzie w związku ze zmianą stałej sieci. Prowadząc dalsze badania dla deterministycznych struktur fonicznych byłoby możliwe dokładniejsze sprawdzenie od czego zależy to przesunięcie, oraz jakie są ograniczenie, a tym samym prawdopodobne jest wykorzystanie tego zjawiska do celowego dostrojenia linii spektralnych w kierunku wymaganego okna transmisji.



Rys. 10.9 – Widma  $\mu$ PL dla obszaru, w którym występuje pojedyncza kropka kwantowa przed (dolny wykres) i po wykonaniu struktury za pomocą Xe-PFIB (górny wykres)

# 11. Podsumowanie

W ramach niniejszej rozprawy opracowano technologię wytwarzania wydajnych emisyjnie struktur fonicznych z kropkami kwantowymi za pomocą skupionej wiązki jonów. Zoptymalizowany proces obróbki z wykorzystaniem plazmy ksenonu w mikroskopie FIB (Xe-PFIB) umożliwił wykonanie mikrostruktur z emisją z pojedynczych kropek kwantowych w zakresie II i III okna transmisji w sieciach światłowodowych. Wykorzystując próbki z półprzewodnikowymi kropkami kwantowymi wykonanymi z różnych materiałów grupy III-V (InAs/InP oraz InGaAs/GaAs) wykazano, że FIB to technologia, która jest bez-maskową techniką wytwarzania mikrostruktur fonicznych, którą z powodzeniem można wykorzystać do bezpośredniego prototypowania powierzchni oraz do precyzyjnego kształtowania kwantowych układów fonicznych. Pokazano, że dobierając parametry wiązki jonów i odpowiednio zaprojektowaną geometrię struktury, oraz ewentualnie stosując dodatkową, amorficzną warstwę ochronną w celu zmniejszenia destrukcyjnego wpływu implantacji jonów, da się uzyskać jasną emisję związaną z różnymi kompleksami ekscytonowymi uwięzionymi w pojedynczych kropkach kwantowych, co dowodzi, że to podejście technologiczne jest obiecujące dla eksperymentów optyki kwantowej. Dla kropek kwantowych na zakres 1,3  $\mu\text{m}$  wykorzystano podejście hybrydowe obejmujące mokre trawienie chemiczne stosowane do kontroli warstwy wierzchniej i Xe-PFIB do obróbki mezy, aby zbadać dla jakiej najmniejszej warstwy półprzewodnika nad kropkami technologia FIB jest skuteczna. Zademonstrowano, że pomimo degradującego wpływu wiązki jonów, proces jest nadal wydajny dla warstw pokrywających nad kropkami kwantowymi do ok. 150 nm, co nigdy nie zostało pokazane dla struktur tego typu wywarzanych za pomocą FIB (dane literaturowe dotyczą kilkakrotnie grubszych warstw pokryciowych).

W eksperymentach z kropkami kwantowymi emitującymi przy 1,55  $\mu\text{m}$ , zaprezentowano unikalny potencjał opracowanego podejścia w prototypowaniu kwantowych przyrządów fonicznych. Wykorzystanie technologii Xe-PFIB pozwoliło na zarówno niedeterministyczne jak i deterministyczne wytworzenie mikrostruktur o kształcie ściętego stożka, charakteryzujących się zwiększoną wydajnością ekstrakcji fotonów (ok. 24%) z pojedynczego emitera w tym zakresie widmowym. W badanym przypadku, struktura z kropkami kwantowymi była dodatkowo hybrydowo zintegrowana z podłożem krzemowym, co poszerza obszar zastosowań rozwiniętej w ramach rozprawy technologii do przyrządów dla zintegrowanej fotoniki kwantowej opartej na platformie krzemowej. Wyniki modelowania pokazują, że przy dalszej optymalizacji, w szczególności w połączeniu z deterministycznym wytwarzaniem mikrostruktur, osiągalne są nawet znacznie wyższe wydajności ekstrakcji (do blisko 90%), pomimo prostoty zastosowanej geometrii struktur fonicznych

Dzięki optymalizacji procesu wytwarzania możliwe było podjęcie próby wykonania również bardziej złożonych układów fonicznych, na przykładzie koncentrycznego rezonatora Bragga. Uzyskano emisję z takich struktur w obszarze modu wnęki przy 1,55  $\mu\text{m}$ .

Wreszcie, zademonstrowano emisję jednofotonową o wysokiej czystości (niskim prawdopodobieństwie zajścia procesów wielofotonowych), również w trybie impulsowego pobudzenia, z kropki kwantowej w strukturze fonicznej sprzężonej do jednomodowego światłowodu telekomunikacyjnego przy 1,55  $\mu\text{m}$ . Rezultat ten stanowi podstawę do wytwarzania za pomocą FIB praktycznych źródeł pojedynczych fotonów, lub bardziej złożonych stanów fotonowych, do zastosowania w schematach komunikacji kwantowej w sieciach światłowodowych.

# 12. Dorobek autora rozprawy

## 12.1. Publikacje

- M. Jaworski, A. Chudzyńska, P. Mrowiński, G. Sęk, "Efficient Emission in the Telecom Range from Quantum Dots Embedded in Photonic Structures Fabricated by Focused Ion Beam Milling", Acta Physica Polonica A 142, 662-667 (2022);
- M. Jaworski, A. Chudzyńska, P. Mrowiński, J. Prażmowska-Czajka, W. Kijaszek, J. Große, S. Rodt, S. Reitzenstein, G. Sęk "Xenon-plasma focused ion beam processing of photonic microstructures with GaAs-based quantum dots." Optical Materials Express 13, 2845-2856 (2023) – praca wyróżniona przez wydawnictwo Optica Publishing Group jako Editor's Pick numeru.
- M. Jaworski, P. Mrowiński, M. Burakowski, P. Holewa, L. Zeidler, M. Syperek, E. Semenova, G. Sęk, "Xenon plasma-focused ion beam milling as a method to deterministically fabricate bright and high-purity single-photon sources operating at C-band", arXiv preprint arXiv:2406.04682 - przyjęta do druku w Optics Express (2024).

## 12.2. Wystąpienia konferencyjne

- Prezentacja ustna pt. „The use of DualBeam SEM / FIB microscopes for the production of photonic structures and testing and characterization of materials”, 3rd International Workshop on Functional Nanostructured Materials (FuNaM-3), Kraków Październik 2021
- Prezentacja plakatowa pt. „Wytwarzanie struktur fonicznych z kropkami kwantowymi za pomocą skaningowego mikroskopu jonowego,, na konferencji „X Krajowa Konferencja Nanotechnologii KK-Nano 2022”, 3-8 lipca 2022, Kraków ([https://nanosam.pl/nanotechnologia2022/boa\\_toc\\_posters.php](https://nanosam.pl/nanotechnologia2022/boa_toc_posters.php))
- Prezentacja plakatowa pt. „Focused ion beam miling as a method for processing efficient single photon emitters in the telecommunication range” na konferencji międzynarodowej „Nanophotonics in Torun”, 18-21 września 2022, Toruń ([http://nanophotonics.faj.org.pl/files/BoA\\_NiT2022.pdf](http://nanophotonics.faj.org.pl/files/BoA_NiT2022.pdf))
- Prezentacja plakatowa pt. “Efficient emission in the telecom range from quantum dots embedded in photonic structures fabricated by focused ion beam milling” na konferencji międzynarodowej „50th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2022" 4 - 10 czerwca 2022, Szczyrk (<https://www.jaszowiec.edu.pl/files/Jaszowiec2022-book.pdf>)

- Prezentacja plakatowa pt. "Optimizing the cap thickness in fabrication of quantum dot photonic structures by focused ion beam", „51th International School & Conference on the Physics of Semiconductors", Jaszowiec 2023", 17 - 27 czerwca 2023, Szczyrk, Polska,  
<https://www.jaszowiec.edu.pl/files/jaszowiec2023-book-v2.pdf>
- Prezentacja ustna pt. "Scientific methods in the Nanores laboratory using the electron-ion, laser and metallographic microscopy lab as an example", 4th International Workshop on Functional Nanostructured Materials 4 (FuNaM-4), Wrzesień 26th-29th, 2023, Krakow, Poland
- Prezentacja plakatowa pt. "Fabrication of photonic structures by Xenon Plasma Focused Ion Beam for application in III telecommunication window based on InAs/InP quantum dots.", OPON 2024, 7th INTERNATIONAL WORKSHOP, Wrocław University of Science and Technology, 14–16 luty 2024
- Prezentacja plakatowa pt. "Xe-plasma focused ion beam fabrication of InP-based quantum dot photonic structures integrated onto silicon substrate", 12th International Conference on Quantum Dots, Technical University of Munich, 18 - 22 marzec 2024
- Prezentacja plakatowa pt. "FIB fabrication of InP-based quantum dot photonic structures for single photon emission in the telecom range" 2024 - International workshop on telecom quantum dot non-classical light sources for quantum communication QDOTCOM, Wrocław, June 12 - 14, 2024
- Prezentacja ustna pt. "Scanning Electron Microscopy and Focused Ion Beam for examination and characterization of semiconductors", webinar "Webinar on Nanofabrication, Characterisation and Quality Control", organizowane przez KETMarket - online, czerwiec 2024



## 13. Bibliografia

- [1] J. L. O’Brien, A. Furusawa, and J. Vučković, “Photonic quantum technologies,” *Nat Photonics*, vol. 3, no. 12, pp. 687–695, 2009.
- [2] D. B. Higginbottom *et al.*, “Pure single photons from a trapped atom source,” *New J Phys*, vol. 18, no. 9, p. 93038, 2016.
- [3] B. Naydenov and F. Jelezko, “Single-color centers in diamond as single-photon sources and quantum sensors,” *Advanced Photon Counting: Applications, Methods, Instrumentation*, pp. 303–318, 2015.
- [4] S. Kako, C. Santori, K. Hoshino, S. Götzinger, Y. Yamamoto, and Y. Arakawa, “A gallium nitride single-photon source operating at 200 K,” *Nat Mater*, vol. 5, no. 11, pp. 887–892, 2006.
- [5] P. Senellart, G. Solomon, and A. White, “High-performance semiconductor quantum-dot single-photon sources,” *Nat Nanotechnol*, vol. 12, no. 11, pp. 1026–1039, 2017.
- [6] P. Mrowiński *et al.*, “Excitonic complexes in MOCVD-grown InGaAs/GaAs quantum dots emitting at telecom wavelengths,” *Phys Rev B*, vol. 100, no. 11, Sep. 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.100.115310.
- [7] M. Benyoucef, M. Yacob, J. P. Reithmaier, J. Kettler, and P. Michler, “Telecom-wavelength (1.5  $\mu\text{m}$ ) single-photon emission from InP-based quantum dots,” *Appl Phys Lett*, vol. 103, no. 16, Oct. 2013, doi: 10.1063/1.4825106.
- [8] A. Musiał *et al.*, “Plug&play fiber-coupled 73 kHz single-photon source operating in the telecom o-band,” *Adv Quantum Technol*, vol. 3, no. 6, p. 2000018, 2020.
- [9] A. Delgoffe *et al.*, “Integrated quantum photonics using site-controlled quantum dots and tailored-potential photonic crystals,” in *CLEO: QELS Fundamental Science*, 2019, pp. FTh3D–3.
- [10] J. Yang *et al.*, “Quantum dot-based broadband optical antenna for efficient extraction of single photons in the telecom O-band,” *Opt Express*, vol. 28, no. 13, pp. 19457–19468, 2020.
- [11] M. Müller, S. Bounouar, K. D. Jöns, M. Glässl, and P. Michler, “On-demand generation of indistinguishable polarization-entangled photon pairs,” *Nat Photonics*, vol. 8, no. 3, pp. 224–228, 2014.
- [12] A. Nanwani *et al.*, “Engineering Efficient Light Sources for Silicon Photonics: III-V Nano-heterostructures Monolithically Grown on Silicon,” *arXiv preprint arXiv:2407.10858*, 2024.

- [13] D. Huber *et al.*, “Highly indistinguishable and strongly entangled photons from symmetric GaAs quantum dots,” *Nat Commun*, vol. 8, no. 1, p. 15506, 2017.
- [14] A. Schlehahn *et al.*, “Generating single photons at GHz modulation-speed using electrically controlled quantum dot microlenses,” *arXiv preprint arXiv:1510.07314*, 2015.
- [15] C. L. Phillips *et al.*, “Purcell-enhanced single photons at telecom wavelengths from a quantum dot in a photonic crystal cavity,” *Sci Rep*, vol. 14, no. 1, p. 4450, 2024.
- [16] S. Rodt and S. Reitzenstein, “Integrated nanophotonics for the development of fully functional quantum circuits based on on-demand single-photon emitters,” *APL Photonics*, vol. 6, no. 1, 2021.
- [17] C. Couteau *et al.*, “Applications of single photons to quantum communication and computing,” *Nature Reviews Physics*, vol. 5, no. 6, pp. 326–338, 2023.
- [18] A. Schlehahn *et al.*, “Operating single quantum emitters with a compact Stirling cryocooler,” *Review of scientific instruments*, vol. 86, no. 1, 2015.
- [19] W. Pacuski *et al.*, “Micropillar cavity containing a CdTe quantum dot with a single manganese ion,” *Cryst Growth Des*, vol. 14, no. 3, pp. 988–992, Mar. 2014, doi: 10.1021/cg4013763.
- [20] N. Srocka *et al.*, “Deterministically fabricated quantum dot single-photon source emitting indistinguishable photons in the telecom O-band,” *Appl Phys Lett*, vol. 116, no. 23, 2020.
- [21] P. Mrowiński and G. Sek, “Modelling the enhancement of spectrally broadband extraction efficiency of emission from single InAs/InP quantum dots at telecommunication wavelengths,” *Physica B Condens Matter*, vol. 562, pp. 141–147, 2019.
- [22] P. Holewa *et al.*, “Bright quantum dot single-photon emitters at telecom bands heterogeneously integrated on Si,” *ACS Photonics*, vol. 9, no. 7, pp. 2273–2279, 2022.
- [23] Y.-L. Ho *et al.*, “Focused ion beam etching for the fabrication of micropillar microcavities made of III-V semiconductor materials,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 25, no. 4, pp. 1197–1202, 2007.
- [24] S. Reitzenstein and A. Forchel, “Quantum dot micropillars,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 43, no. 3, p. 33001, 2010.
- [25] P. Holewa *et al.*, “High-throughput quantum photonic devices emitting indistinguishable photons in the telecom C-band,” *Nat Commun*, vol. 15, no. 1, p. 3358, 2024.

- [26] E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V Pound, “Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid,” *Physical review*, vol. 69, no. 1–2, p. 37, 1946.
- [27] E. M. Purcell, “Spontaneous emission probabilities at radio frequencies,” in *Confined Electrons and Photons: New Physics and Applications*, Springer, 1995, p. 839.
- [28] D. Englund *et al.*, “Controlling the Spontaneous Emission Rate of Single Quantum Dots in a Two-Dimensional Photonic Crystal,” *Phys Rev Lett*, vol. 95, no. 1, p. 13904, 2005.
- [29] P. Michler, *Single quantum dots: Fundamentals, applications and new concepts*, vol. 90. Springer Science & Business Media, 2003.
- [30] L. Bremer *et al.*, “Numerical optimization of single-mode fiber-coupled single-photon sources based on semiconductor quantum dots,” *Opt Express*, vol. 30, no. 10, pp. 15913–15928, 2022.
- [31] I. N. Stranski and L. Krastanow, “Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander,” *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, vol. 71, pp. 351–364, 1937.
- [32] S. Chen *et al.*, “Electrically pumped continuous-wave III-V quantum dot lasers on silicon,” *Nat Photonics*, vol. 10, no. 5, pp. 307–311, May 2016, doi: 10.1038/nphoton.2016.21.
- [33] A. Ren, L. Yuan, H. Xu, J. Wu, and Z. Wang, “Recent progress of III-V quantum dot infrared photodetectors on silicon,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 7, no. 46, pp. 14441–14453, 2019, doi: 10.1039/c9tc05738b.
- [34] E. M. Sala, M. Godslund, A. Trapalis, and J. Heffernan, “Effect of Cap Thickness on InAs/InP Quantum Dots Grown by Droplet Epitaxy in Metal–Organic Vapor Phase Epitaxy,” *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, vol. 15, no. 9, Sep. 2021, doi: 10.1002/pssr.202100283.
- [35] A. D. B. Maia, E. C. F. Da Silva, A. A. Quivy, V. Bindilatti, V. M. De Aquino, and I. F. L. Dias, “The influence of different indium-composition profiles on the electronic structure of lens-shaped In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As quantum dots,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 45, no. 22, Jun. 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/22/225104.
- [36] A. Sauerwald *et al.*, “Size control of InAs quantum dashes,” *Appl Phys Lett*, vol. 86, no. 25, pp. 1–3, 2005, doi: 10.1063/1.1954903.
- [37] P. Hazdra *et al.*, “InAs/GaAs quantum dot structures covered by InGaAs strain reducing layer characterized by photomodulated reflectance,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 147, no. 2–3, pp. 175–178, 2008.
- [38] R. Sittig *et al.*, “Thin-film InGaAs metamorphic buffer for telecom C-band InAs quantum dots and optical resonators on GaAs platform,” *Nanophotonics*, vol. 11, no. 6, pp. 1109–1116, 2022.
- [39] I. Kamiya, I. Tanaka, O. Ohtsuki, and H. Sakaki, “Density and size control of self-assembled InAs quantum dots: preparation of very low-density dots by

- post-annealing,” *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 13, no. 2–4, pp. 1172–1175, 2002.
- [40] B. Alloing *et al.*, “Growth and characterization of single quantum dots emitting at 1300 nm,” *Appl Phys Lett*, vol. 86, no. 10, 2005.
- [41] H. Lan and Y. Ding, “Ordering, positioning and uniformity of quantum dot arrays,” *Nano Today*, vol. 7, no. 2, pp. 94–123, 2012.
- [42] M. Schmidt *et al.*, “Deterministically fabricated spectrally-tunable quantum dot based single-photon source,” *Opt Mater Express*, vol. 10, no. 1, pp. 76–87, 2019.
- [43] K. Shiramine *et al.*, “Size, density, and shape of InAs quantum dots in closely stacked multilayers grown by the Stranski–Krastanow mode,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 21, no. 5, pp. 2054–2059, 2003.
- [44] V. G. Dubrovskii, G. E. Cirlin, P. A. Brunkov, U. Perimetti, and N. Akopyan, “Ultra-low density InAs quantum dots,” *Semiconductors*, vol. 47, pp. 1324–1327, 2013.
- [45] P. Michler, “Single semiconductor quantum dots,” 2009.
- [46] Y. Léger, L. Besombes, L. Maingault, and H. Mariette, “Valence-band mixing in neutral, charged, and Mn-doped self-assembled quantum dots,” *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 76, no. 4, p. 45331, 2007.
- [47] M. Bayer *et al.*, “Fine structure of neutral and charged excitons in self-assembled In(Ga)As/(Al) GaAs quantum dots,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 65, no. 19, pp. 1953151–19531523, May 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.195315.
- [48] H. W. Van Kesteren, E. C. Cosman, W. der Poel, and C. T. Foxon, “Fine structure of excitons in type-II GaAs/AlAs quantum wells,” *Phys Rev B*, vol. 41, no. 8, p. 5283, 1990.
- [49] K. Ryczko, G. Sek, and J. Misiewicz, “Eight-band  $k \cdot p$  modeling of InAs/InGaAsSb type-II W-design quantum well structures for interband cascade lasers emitting in a broad range of mid infrared,” *J Appl Phys*, vol. 114, no. 22, 2013.
- [50] G. Sallen *et al.*, “Exciton dynamics of a single quantum dot embedded in a nanowire,” *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 80, no. 8, p. 85310, 2009.
- [51] G. Sek, P. Podemski, J. Misiewicz, L. H. Li, A. Fiore, and G. Patriarche, “Photoluminescence from a single InGaAs epitaxial quantum rod,” *Appl Phys Lett*, vol. 92, no. 2, 2008.
- [52] G. A. Narvaez, G. Bester, A. Franceschetti, and A. Zunger, “Excitonic exchange effects on the radiative decay time of monoexcitons and biexcitons

- in quantum dots,” *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 74, no. 20, p. 205422, 2006.
- [53] G. Sek, A. Musiał, P. Podemski, and J. Misiewicz, “On the applicability of a few level rate equation model to the determination of exciton versus biexciton kinetics in quasi-zero-dimensional structures,” *J Appl Phys*, vol. 108, no. 3, 2010.
- [54] J. S. Wang *et al.*, “Engineering laser gain spectrum using electronic vertically coupled InAs-GaAs quantum dots,” *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 17, no. 8, pp. 1590–1592, Aug. 2005, doi: 10.1109/LPT.2005.851949.
- [55] P. Meystre and M. O. Scully, *Quantum optics*. Springer, 2021.
- [56] P. Grünwald, “Effective second-order correlation function and single-photon detection,” *New J Phys*, vol. 21, no. 9, p. 93003, 2019.
- [57] M. Knoll, “Aufladepotential und sekundäremission elektronenbestrahlter körper,” *Z. techn. Phys.*, vol. 16, p. 467, 1935.
- [58] R. Levi-Setti, “Proton scanning microscopy: feasibility and promise,” *Scan Electron Microsc.*, vol. 125, 1974.
- [59] P. D. Prewett, “Focused ion beams—microfabrication methods and applications,” *Vacuum*, vol. 44, no. 3–4, pp. 345–351, 1993.
- [60] J. V. Obo\v{n}a, T. Hrnčá\v{r}, S. Sharang, M. Šikula, A. Denisyuk, and J. Dluhoš, “Delaying of 14 nm node technology IC with Xe plasma FIB,” in *European Microscopy Congress 2016: Proceedings*, 2016, pp. 267–268.
- [61] M. M. V Taklo, A. Klumpp, P. Ramm, L. Kwakman, G. Franz, and M. M. V Taklo, “Bonding and TSV in 3D IC integration: physical analysis with a plasma FIB,” *Microscopy and Analysis-UK*, no. 149, p. 9, 2012.
- [62] M. Nastasi, *Ion-solid Interactions: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 1996.
- [63] C. Vieu *et al.*, “Evidence of depth and lateral diffusion of defects during focused ion beam implantation Evidence of depth and lateral diffusion of defects during focused ion beam implantation,” vol. 1919, no. 1998, 2015, doi: 10.1116/1.590108.
- [64] M. Taneya, Y. Sugimoto, K. Akita, M. Taneya, Y. Sugimoto, and K. Akita, “Characterization of subsurface damage in GaAs processed by Ga + focused ionbeam assisted Cl2 etching using photoluminescence Characterization of subsurface damage in GaAs processed by Cia + focused ion ", beam " sssisted CI 2 etching using photoluminescen,” vol. 1375, no. 1989, 1991, doi: 10.1063/1.344439.
- [65] P. Bellon, S. J. Chey, J. E. Van Nostrand, M. Ghaly, D. G. Cahill, and R. S. Averback, “Surface damage produced by 20 keV Ga bombardment of Ge(001),” 1995.

- [66] S. Rubanov and P. R. Munroe, “Damage in III-V compounds during focused ion beam milling,” in *Microscopy and Microanalysis*, Oct. 2005, pp. 446–455. doi: 10.1017/S1431927605050294.
- [67] X. Zhong *et al.*, “Comparing Xe+pFIB and Ga+FIB for TEM sample preparation of Al alloys: Minimising FIB-induced artefacts,” *J Microsc*, vol. 282, no. 2, pp. 101–112, May 2021, doi: 10.1111/jmi.12983.
- [68] A. Maryński *et al.*, “Optimizing the InGaAs/GaAs quantum dots for 1.3  $\mu\text{m}$  emission,” *Acta Phys Pol A*, vol. 132, no. 2, pp. 386–390, 2017.
- [69] Y. Berdnikov *et al.*, “Fine-tunable near-critical Stranski-Krastanov growth of InAs/InP quantum dots,” *arXiv preprint arXiv:2301.11008*, 2023.
- [70] P. Holewa *et al.*, “Droplet epitaxy symmetric InAs/InP quantum dots for quantum emission in the third telecom window: morphology, optical and electronic properties,” *Nanophotonics*, vol. 11, no. 8, pp. 1515–1526, 2022.
- [71] M. Jaworski *et al.*, “Xenon-plasma focused ion beam processing of photonic microstructures with GaAs-based quantum dots,” *Opt Mater Express*, vol. 13, no. 10, pp. 2845–2856, 2023.
- [72] A. Musiał *et al.*, “High-purity triggered single-photon emission from symmetric single InAs/InP quantum dots around the telecom C-band window,” *Adv Quantum Technol*, vol. 3, no. 2, p. 1900082, 2020.
- [73] K. T. Mahady, S. Tan, Y. Greenzweig, A. Raveh, and P. D. Rack, “Simulating advanced focused ion beam nanomachining: A quantitative comparison of simulation and experimental results,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 49, p. 495301, 2018.
- [74] E. Wendler and L. Wendler, “Empirical modeling of the cross section of damage formation in ion implanted III-V semiconductors,” *Appl Phys Lett*, vol. 100, no. 19, May 2012, doi: 10.1063/1.4711810.
- [75] M. P. Seah and T. S. Nunnery, “Sputtering yields of compounds using argon ions,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 43, no. 25, p. 253001, 2010.
- [76] D. D. Kulkarni *et al.*, “Tracking subsurface ion radiation damage with metal-oxide-semiconductor device encapsulation,” *J Mater Res*, vol. 30, no. 9, pp. 1413–1421, 2015.
- [77] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, “The stopping and range of ions in matter,” in *Treatise on heavy-ion science: volume 6: astrophysics, chemistry, and condensed matter*, Springer, 1985, pp. 93–129.
- [78] C. Kruse *et al.*, “Monolithic ZnTe-based pillar microcavities containing CdTe quantum dots,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 28, p. 285204, 2011.
- [79] M. Jaworski, A. Chudzyńska, P. Mrowiński, and G. Sek, “Efficient Emission in the Telecom Range from Quantum Dots Embedded in Photonic Structures Fabricated by Focused Ion Beam Milling,” *Acta Physica Polonica A ISSN 1898-794X*, vol. 142, no. 5, p. 662, 2022.

- [80] L. Rickert, T. Kupko, S. Rodt, S. Reitzenstein, and T. Heindel, “Optimized designs for telecom-wavelength quantum light sources based on hybrid circular Bragg gratings,” *Opt Express*, vol. 27, no. 25, p. 36824, Dec. 2019, doi: 10.1364/oe.27.036824.
- [81] M. Abbarchi *et al.*, “Spectral diffusion and line broadening in single self-assembled GaAs/ AlGaAs quantum dot photoluminescence,” *Appl Phys Lett*, vol. 93, no. 16, 2008.
- [82] R. Hafenbrak, S. M. Ulrich, P. Michler, L. Wang, A. Rastelli, and O. G. Schmidt, “Triggered polarization-entangled photon pairs from a single quantum dot up to 30 K,” *New J Phys*, vol. 9, no. 9, p. 315, 2007.
- [83] N. Chauvin, B. Salem, G. Bremond, G. Guillot, C. Bru-Chevallier, and M. Gendry, “Size and shape effects on excitons and biexcitons in single InAs/ InP quantum dots,” *J Appl Phys*, vol. 100, no. 7, 2006.
- [84] C. Cornet, J. Even, and S. Loualiche, “Exciton and biexciton binding and vertical Stark effect in a model lens-shaped quantum box: Application to InAs/InP quantum dots,” *Phys Lett A*, vol. 344, no. 6, pp. 457–462, 2005.
- [85] N. I. Cade, H. Gotoh, H. Kamada, H. Nakano, and H. Okamoto, “Fine structure and magneto-optics of exciton, trion, and charged biexciton states in single InAs quantum dots emitting at 1.3  $\mu\text{m}$ ,” *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 73, no. 11, p. 115322, 2006.
- [86] P. Mrowiński *et al.*, “Excitonic fine structure and binding energies of excitonic complexes in single InAs quantum dashes,” *Phys Rev B*, vol. 94, no. 11, p. 115434, 2016.
- [87] E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, J. M. Garcia, and P. M. Petroff, “Carrier-carrier correlations in an optically excited single semiconductor quantum dot,” *Phys Rev B*, vol. 61, no. 16, p. 11009, 2000.
- [88] C. Becher *et al.*, “Nonclassical radiation from a single self-assembled InAs quantum dot,” *Phys Rev B*, vol. 63, no. 12, p. 121312, 2001.
- [89] A. Musiał *et al.*, “InP-based single-photon sources operating at telecom C-band with increased extraction efficiency,” *Appl Phys Lett*, vol. 118, no. 22, 2021.
- [90] Z. Ge, T. Chung, Y. M. He, M. Benyoucef, and Y. Huo, “Polarized and Bright Telecom C-Band Single-Photon Source from InP-Based Quantum Dots Coupled to Elliptical Bragg Gratings,” *Nano Lett*, vol. 24, no. 5, pp. 1746–1752, Feb. 2024, doi: 10.1021/acs.nanolett.3c04618.
- [91] S. Rodt and S. Reitzenstein, “High-performance deterministic in situ electron-beam lithography enabled by cathodoluminescence spectroscopy,” *Nano Express*, vol. 2, no. 1, p. 14007, 2021.
- [92] T. Xiaohong, Y. Zongyou, T. Jinghua, D. Anyan, and C. M. Koy, “Selective intermixing of InAs/InGaAs/InP quantum dot structure with large energy band gap tuning,” *IEEE Trans Nanotechnol*, vol. 7, no. 4, pp. 422–426, 2008.

- [93] Z. Yin, X. Tang, C.-W. Lee, J. Zhao, S. Deny, and M.-K. Chin, "Argon-plasma-induced InAs/InGaAs/InP quantum dot intermixing," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 18, p. 4664, 2006.