



Politechnika Wrocławska

ROZPRAWA DOKTORSKA

Opracowanie technologii związków półprzewodnikowych na bazie InP do konstrukcji kwantowego lasera kaskadowego

mgr inż. Mikołaj Badura

Promotor: prof. dr hab. inż. Marek Tłaczała

Promotor pomocniczy: dr inż. Damian Radziewicz

Słowa kluczowe: epitaksja, lasery QCL

WROCŁAW 2022

Streszczenie

Kwantowe lasery kaskadowe QCL (ang. *quantum cascade lasers*) należą obecnie do najbardziej zaawansowanych konstrukcyjnie emiterów promieniowania opartych na zjawiskach wewnątrzprasmowych, których rdzeń (obszar aktywny) składa się z setek, a nawet tysięcy warstw o grubościach sub-nanometrowych. Kwantowe lasery kaskadowe stanowią podstawę wielu aplikacji jak: detekcja niebezpiecznych gazów, spektroskopia w podczerwieni, diagnostyka medyczna, łączność optyczna w otwartej przestrzeni, bramki bezpieczeństwa. Przedstawiona rozprawa doktorska odpowiada na wspomniane zapotrzebowanie współczesnego rynku. Omówiono w niej opracowaną technologię krystalizacji elementów składowych lasera QCL, na bazie układu materiałowego InGaAs/AlInAs/InP, stosując metodę epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych przy obniżonym ciśnieniu LP-MOVPE (ang. *low pressure metalorganic vapour phase epitaxy*).

W pracy opisano badania nad epitaksjalnym wzrostem warstw, wchodzących w skład różnych obszarów lasera kaskadowego. Grube, kilkumikrometrowe warstwy InP domieszkowane krzemem na typ n stanowiły płaszczyznę faliowodu lasera, zapewniając uwięzienie modu podstawowego wewnątrz struktury rdzenia. Zbadano wpływ opracowanych warstw ograniczających InP:Si (*claddingów*), osadzonych techniką LP-MOVPE, na parametry lasera referencyjnego, wykonanego całkowicie metodą epitaksji z wiązek molekularnych MBE (ang. *molecular beam epitaxy*) w zespole prof. Macieja Bugajskiego (obecnie Sieć Badawcza Łukasiewicz Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki w Warszawie). Uzyskano 1,5-krotny spadek prądu progowego oraz wzrost emitowanej mocy optycznej o rząd wielkości, z kilkuset mW do ponad 2,5 W. Zbadano i zdefiniowano parametry krystalizacji supersieci InGaAs/AlInAs. Opracowaną technologię osadzania sub-nanometrowych warstw zastosowano przy krystalizacji rdzenia lasera kaskadowego. Dodatkowo, przedmiotem badań było opracowanie wysokorezystywnych warstw InP kompensowanych żelazem (InP:Fe) do zaawansowanej konstrukcji lasera kaskadowego z zagrzebaną heterostrukturą BH-QCL. Zastosowanie opracowanej technologii w strukturach przyrządowych laserów QCL poprawiło skuteczność odprowadzenia ciepła z obszaru rdzenia, co umożliwiło 50-krotne wydłużenie impulsu zasilającego przy jednoczesnym wzroście emitowanej mocy optycznej.

Wynikiem przeprowadzonych w pracy badań było opracowanie technologii krystalizacji całej struktury epitaksjalnej kwantowego lasera kaskadowego przy użyciu techniki LP-MOVPE. Dodatkowym wkładem Autora rozprawy było opracowanie i wytworzenie zwierciadeł Bragga na średnią podczerwień, na bazie heterostruktury AlAs/GaAs oraz InGaAs/InP. Zostaną one zastosowane w nowatorskiej konstrukcji kwantowego lasera kaskadowego z pionową wnęką rezonansową o emisji powierzchniowej QC-VCSEL (ang. *Quantum-Cascade Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser*), co nie jest możliwe w klasycznej konstrukcji z powodu fundamentalnych wymagań kwantowo-mechanicznych.

Abstract

Quantum cascade lasers are currently among the most sophisticated radiation emitters, based on intersubband phenomena, whose core (active region) consists of hundreds or even thousands of layers with sub-nanometer thicknesses. Quantum cascade lasers are the basis of many applications such as: detection of hazardous gases, infrared spectroscopy, medical diagnostics, optical communication in free space, security gates. The presented doctoral dissertation responds to the aforementioned needs of the modern market. It discusses the developed technology of crystallization of QCL laser components, based on the InGaAs/AlInAs/InP material system, using the low-pressure metalorganic vapour phase epitaxy LP-MOVPE technique.

The thesis describes the epitaxial growth of layers that are part of various areas of the cascade laser. Thick *n*-type silicon-doped InP layers of several micrometers formed the cladding of the laser waveguide, ensuring that the base mode was trapped inside the core structure. The influence of the developed InP:Si cladding layers, deposited with the LP-MOVPE technique, on the parameters of the reference laser, made exclusively by the MBE (molecular beam epitaxy) method, was investigated in the team of Prof. Maciej Bugajski (currently the Łukasiewicz Research Network, Institute of Microelectronics and Photonics in Warsaw). The achieved was a 1.5-fold decrease in threshold current and an increase in the emitted optical power by an order of magnitude, from several hundred mW to over 2.5 W. The crystallization parameters of the InGaAs/AlInAs superlattice were investigated and defined. The developed technology of deposition of sub-nanometer layers was used in the crystallization of the cascade laser core. Additionally, the subject of research was the development of iron-compensated high-resistive InP layers (InP:Fe) for the advanced design of a cascade laser with buried heterostructure BH-QCL. The use of the developed technology in device structures of QCL lasers improved the efficiency of heat dissipation from the core area, which made it possible to extend the supply pulse 50 times with a simultaneous increase in the emitted optical power.

The result of the research carried out in this work was the development of a technology for the crystallization of the entire epitaxial structure of a quantum cascade laser using the LP-MOVPE technique. An additional contribution of the author of the dissertation was the development and production of Bragg mirrors at mid-infrared, based on the AlAs/GaAs and InGaAs/InP heterostructures. They will be used in the innovative design of a quantum cascade laser with a vertical resonance cavity QC-VCSEL (Quantum-Cascade Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser), which is not possible in a classic design due to fundamental quantum-mechanical requirements.



**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego
w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka

Praca doktorska realizowana dzięki osiągniętym wskaźnikom produktu i wskaźnikom rezultatów w ramach projektu Priorytetu 1., Działania 1.1 PO IG, Poddziałania 1.1.2., w ramach **projektu Nr POIG 01.01.02-00-008/08-00**, pod tytułem:
„Kwantowe nanostruktury półprzewodnikowe do zastosowań w biologii i medycynie – Rozwój i komercjalizacja nowej generacji urządzeń diagnostyki molekularnej opartych o nowe polskie przyrządy półprzewodnikowe”.

Projekt nr POIG.01.01.02-00-008/08

LIDER:
Instytut Fizyki PAN
Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa
telefon: 022 843 25 09
faks: 022 843 09 27
email: sirko@ifpan.edu.pl

PARTNER (adres do korespondencji):
Politechnika Wrocławska, WEMiF
ul. Janiszewskiego 11/17 (budynek C2), 50-372 Wrocław
tel.: 071 359 19 30 lub 071 320 25 14
faks: 071 359 19 30 lub 071 328 35 04
email: marek.tlaczala@pwr.wroc.pl



Politechnika Wrocławska

Przedstawiona rozprawa doktorska była realizowana dzięki wsparciu ze strony projektów:



„Emitery i detektory podczerwieni nowej generacji do zastosowań w urządzeniach do detekcji śladowych ilości zanieczyszczeń gazowych”

finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju grant nr PBS1/B3/2/2012 „EDEN”;

„Modyfikacja właściwości kwantowych laserów kaskadowych za pomocą technologii trawienia zogniskowaną wiązką jonową FIB”

finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju grant nr PBS2/A3/15/2013 „PROFIT”;



„Opracowanie technologii struktur dla jednomodowych laserów kaskadowych do zastosowań w układach optycznej detekcji gazów”

finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju grant

nr TECHMATSTRATEG1/347510/15/NCBR/2018 „SENSE”;



„Podfalone siatki MHCG jako aktywne zwierciadła dla nowej klasy kwantowych laserów kaskadowych z pionową wnęką rezonansową”

finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki grant OPUS nr 2019/33/B/ST7/02591;



Projekt „Międzyuczelniane Centrum Dydaktyczno-Technologiczne ‘TECHNOPOLIS’ we Wrocławiu” współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Infrastruktura i Środowisko

„Międzyuczelniane Centrum Dydaktyczno-Technologiczne ‘TECHNOPOLIS’ we Wrocławiu” współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Infrastruktura i Środowisko

nr UDA-POIS.13.01-021/09-00.

Mamie i Julkowi

Pragnę serdecznie podziękować wszystkim pracownikom, koleżankom i kolegom, z Katedry Mikroelektroniki i Nanotechnologii Wydziału Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów, bez pomocy których nie powstałaby ta praca.

Szczególne podziękowania kieruję do prof. **Marka Tłaczały** oraz dr **Beaty Ściany** za okazane zaufanie, możliwość pracy w Zespole, motywację do rozwiązywania kolejnych problemów oraz nieskończoną cierpliwość przy edycji tej rozprawy.

Chciałbym podziękować również dr. **Damianowi Radziewiczowi** za tysiące wspólnie przykręconych śrubek, a mgr **Kasi Bielak**, mgr **Adzie Łozińskiej** i dr. **Wojtkowi Dawidowskiemu** za tysiące wspólnie spędzonych godzin w laboratorium.

Dr **Asi Prazmowskiej** chciałbym podziękować za inspiracje i poświęcony czas.

Dziękuję.

Spis treści

Spis symboli	iv
Spis akronimów	v
1. Wstęp.....	1
2. Motywacja podjęcia badań	6
2.1. Przyrządy kwantowe.....	6
2.2. Przejścia wewnątrzpasmowe	8
2.3. Zastosowanie przejść wewnątrzpasmowych	10
2.4. Źródła promieniowania średniej podczerwieni	11
3. Kwantowy laser kaskadowy - zasada działania	15
3.1. Obszar aktywny	17
3.2. Obszar wstrzykiwania.....	19
3.3. Warstwy ograniczające - <i>claddingi</i>	21
4. Cel pracy	25
5. Techniki epitaksjalne	30
5.1. Metoda MBE	30
5.2. Metoda MOVPE.....	31
6. Stosowane techniki pomiarowe	35
6.1. Fotoluminescencja.....	35
6.2. Dyfrakcja rentgenowska wysokiej rozdzielczości.....	37
6.3. Elektrochemiczne profilowanie pojemnościowo-napięciowe	39
6.4. Mikroskopia sił atomowych	43
7. Opracowanie technologii warstw epitaksjalnych	46

7.1.	Warstwy InP.....	48
7.1.1.	Warstwy UD-InP niedomieszkowane intencjonalnie.....	48
7.1.2.	Warstwy InP:Si domieszkowane na typ n	53
7.1.3.	Półizolacyjne warstwy InP:Fe	59
7.2.	Warstwy InGaAs	68
7.2.1.	Warstwy UD-InGaAs niedomieszkowane intencjonalnie.....	68
7.2.2.	Warstwy InGaAs:Si domieszkowane na typ n	74
7.3.	Warstwy AlInAs	79
7.3.1.	Warstwy UD-AlInAs niedomieszkowane intencjonalnie.....	79
7.3.2.	Warstwy AlInAs:Si domieszkowane na typ n	83
8.	Opracowanie technologii struktur kwantowych.....	86
8.1.	Obliczenia numeryczne	86
8.2.	Technologia studni kwantowych InGaAs	89
8.3.	Technologia supersieci	96
9.	Rdzeń kwantowego lasera kaskadowego	104
9.1.	Wpływ temperatury wygrzewania na parametry rdzenia lasera QCL.....	110
9.2.	Analiza defektów związanych z osadzaniem rdzenia lasera QCL.....	115
10.	Zastosowanie opracowanej technologii w przyrządach laserowych.....	122
10.1.	Struktury epitaksjalne zastosowane w laserach QCL	122
10.2.	Charakterystyki i parametry użytkowe laserów o emisji 9 μm	123
10.3.	Charakterystyki i parametry użytkowe laserów o emisji 4,7 μm	126
10.4.	Charakterystyki i parametry użytkowe laserów BH-QCL.....	128
10.5.	Zwierciadła DBR kompatybilne z technologią QCL.....	130

11. Podsumowanie.....	136
Bibliografia	143
Załączniki	154
Publikacje autora z listy filadelfijskiej	154
Pozostałe publikacje	156
Wystąpienia konferencyjne	163
Realizowane granty i projekty badawcze.....	164

Spis symboli

ε	niedopasowanie sieciowe
ϵ	kąt pomiędzy wiązką odbitą a powierzchnią próbki (HRXRD)
ϵ_0	przenikalność elektryczna próżni ($8,8541878128(13) \times 10^{-12}$ C/Vm)
ϵ_R	względna przenikalność elektryczna materiału
ρ_{pp}	gęstość półprzewodnika (g/cm^3)
τ_p	czas przedmuchu
A	pole powierzchni kontaktu półprzewodnik-elektrolit (cm^2)
C	pojemność elektryczna
d_b	grubość bariery studni
d_{QW}	grubość studni kwantowej
e	ładunek elementarny ($1,602176634 \times 10^{-19}$ C)
J_{th}	gęstość prądu progowego
M_{mol}	masa molowa (g/Mol)
N	koncentracja swobodnych nośników
N_A	stała Avogadra ($6,02214076 \times 10^{23}$ 1/mol)
Q	ładunek elektryczny
R	współczynnik odbicia
R_{RMS}	średnia chropowatość powierzchni
T_g	temperatura wzrostu
$V_{H_2/TMIn}, V_{H_2/TMGa}, V_{H_2/TMAI}, V_{H_2/Cp_2Fe}$	Przepływ gazu nośnego (wodoru) przez saturator ze źródłem odpowiednio indu, galu, glinu i żelaza
val	liczba elektronów walencyjnych
V_{fb}	potencjał płaskich pasm (ang. <i>flat band potential</i>)
x (μm)	głębokość struktury wyrażona w mikrometrach
x_{zub}	głębokość obszaru zubożonego
x_{tr}	głębokość trawienia (cm)

Spis akronimów

AFM	mikroskop sił atomowych (ang. <i>atomic force microscope</i>)
BH-QCL	konstrukcji lasera kaskadowego z zagrzebaną heterostrukturą (ang. <i>buried-heterostructure quantum cascade laser</i>)
CER	bezkontaktowe elektroodbicie (ang. <i>contactless electroreflectance</i>)
EC-V	elektrochemiczne profilowanie pojemnościowo-napięciowe (ang. <i>electrochemical capacitance-voltage profiling</i>)
EDX	spektroskopia rentgenowska z dyspersją energetyczną (ang. <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
GR	szybkość wzrostu (ang. <i>growth rate</i>)
HRXRD	wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska (ang. <i>high-resolution X-ray diffraction</i>)
LEED	dyfrakcja elektronów niskiej energii (ang. <i>low-energy electron diffraction</i>)
LO	optyczny fonon podłużny (ang. <i>longitudinal optical phonon</i>)
LP-MOVPE	epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych przy obniżonym ciśnieniu (ang. <i>low-pressure metalorganic vapour-phase epitaxy</i>)
MBE	epitaksja z wiązek molekularnych (ang. <i>molecular beam epitaxy</i>)
MOVPE	epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (ang. <i>metalorganic vapour-phase epitaxy</i>)
MQW	wielokrotne studnie kwantowe (ang. <i>multiple quantum well</i>)
PL	fotoluminescencja (ang. <i>photoluminescence</i>)
QC VCSEL	kwantowy laser kaskadowy o emisji powierzchniowej z pionową wnęką (ang. <i>quantum cascade vertical-cavity surface-emitting laser</i>)
RHEED	dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów (ang. <i>reflection high energy electron diffraction</i>)
RSM	mapa sieci odwrotnej (ang. <i>reciprocal space map</i>)

RT PL	fotoluminescencja w temperaturze pokojowej (ang. <i>room temperature PL</i>)
SEM	skaningowy mikroskop elektronowy (ang. <i>scanning electron microscope</i>)
SIMS	spektrometria mas jonów wtórnych (ang. <i>secondary ion mass spectrometry</i>)
SL	supersieć (ang. <i>superlattice</i>)
TEM	transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. <i>transmission electron microscope</i>)
UD	niedomieszkowany (ang. <i>undoped</i>)
XPS	spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)

1. Wstęp

Studnie kwantowe oraz heterostruktury niskowymiarowe są przedmiotem intensywnych badań realizowanych w ciągu ostatnich 40 lat, umożliwiając dynamiczny rozwój elektroniki i optoelektroniki [1,2]. Kwantowe lasery kaskadowe QCL (ang. *quantum cascade lasers*) stanowią grupę najbardziej skomplikowanych heterostruktur, których rdzeń składa się z setek warstw o grubościach sub-nanometrowych [3,4]. Dynamiczny rozwój laserów kaskadowych ugruntował ich pozycję na rynku koherentnych źródeł promieniowania z zakresu średniej oraz dalekiej podczerwieni, łącząc zalety małych i niezawodnych przyrządów półprzewodnikowych oraz możliwość pracy w temperaturach pokojowych dzięki unipolarnej zasadzie działania [4–7].

Dominującą techniką osadzania stosowaną w badaniach nad kwantowymi laserami kaskadowymi jest epitaksja z wiązek molekularnych MBE (ang. *molecular beam epitaxy*), głównie ze względu na możliwość precyzyjnej kontroli składu oraz grubości warstw [8]. Jednak z punktu widzenia masowej produkcji przyrządów o niższej cenie jednostkowej, bardziej perspektywiczną techniką jest epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych MOVPE (ang. *metalorganic vapour-phase epitaxy*), zapewniająca lepszą skalowalność produkcji [9,10]. Technika ta jednak, głównie z powodu chemicznej natury procesu krystalizacji, wymaga bardzo dobrej kontroli procesu wzrostu warstw w celu osiągnięcia ostrych interfejsów między warstwami o grubościach sub-nanometrowych.

Nowoczesne lasery kwantowe oparte są na dwóch najpopularniejszych układach materiałowych, dopasowanych sieciowo do podłoża GaAs i InP [11]. Technologia arsenkowa jest mniej wymagająca technologicznie, ale to materiały bazujące na fosforach pozwalają uzyskać większy kontrast współczynnika załamania w warstwach falowodowych oraz większą nieciągłość pasma przewodnictwa, co umożliwia emisję promieniowania o większych energiach [12].

Kwantowe lasery kaskadowe stanowią podstawę wielu aplikacji optoelektronicznych, jak detektory niebezpiecznych gazów [13–15], spektroskopia w podczerwieni [16–18], diagnostyka medyczna [19], czy bramki bezpieczeństwa [20]. Niniejsza rozprawa doktorska odpowiada na wspomniane zapotrzebowanie rynku. Zbadano w niej proces wzrostu struktur QCL, techniką LP-MOVPE, na bazie układu materiałowego InGaAs/AlInAs/InP.

W pracy opisano badania nad epitaksjalnym wzrostem warstw i heterostruktur, wchodzących w skład różnych obszarów lasera kaskadowego. Badano grube, kilkumikrometrowe warstwy InP, stanowiące płaszcz falowodu lasera i zapewniające uwięzienie modu podstawowego wewnątrz struktury rdzenia. Osadzano także cienkie, subnanometrowe warstwy InGaAs oraz AlInAs, które tworzą część aktywną lasera - rdzeń. Domieszkowanie warstw krzemem zapewniało odpowiedni profil współczynnika załamania w falowodzie oraz rozkład pola elektrycznego w rdzeniu. Dodatkowo, przedmiotem badań była krystalizacja wysokorezystywnych warstw InP kompensowanych żelazem (InP:Fe) do zastosowania w alternatywnej konstrukcji lasera kaskadowego z zagrzebaną heterostrukturą BH-QCL.

Wynikiem przeprowadzonych badań było otrzymanie pełnej struktury epitaksjalnej kwantowego lasera kaskadowego, osadzonego techniką LP-MOVPE. Wpływ zastosowanej metody epitaksjalnej na właściwości lasera badany był w stosunku do struktur referencyjnych, osadzonych techniką MBE. Zaprezentowano również wyniki prac nad nowatorską, wertykalną strukturą lasera kantowego [21]. Otrzymano i zbadano zwierciadła Bragga na średnią podczerwień na bazie heterostruktury AlAs/GaAs oraz unikatowe zwierciadła oparte na układzie materiałowym InGaAs/InP.

Praca składa się z 11 rozdziałów.

Rozdział 1, będący niniejszym wstępem, zarysowuje tematykę oraz zakres przeprowadzonych badań.

W **rozdziale 2** przedstawiono historię rozwoju dziedzin nauki, które doprowadziły do powstania kwantowego lasera kaskadowego oraz umotywowano dlaczego prace nad QCL są takie ważne.

Rozdział 3 stanowi wprowadzenie do zasady działania lasera QCL. Omówione zostały elementy składowe lasera oraz wynikające z ich budowy trudności technologiczne.

W **rozdziale 4** określono cel pracy, zadania szczegółowe oraz zaproponowano tezę badawczą.

Rozdział 5 zawiera opis podstawowych technik epitaksjalnych. Szczegółowo przedstawiono budowę stanowiska do epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych MOVPE.

Rozdział 6 to przedstawienie oraz omówienie zasady działania podstawowych technik pomiarowych stosowanych w opisywanych badaniach.

W **rozdziale 7** zaprezentowano proces opracowywania technologii osadzania związków półprzewodnikowych, z których wykonane będą poszczególne elementy lasera kaskadowego. Przedstawiono prace nad warstwami InP, przeznaczonymi do wytworzenia claddingów lasera, oraz związkami potrójnymi InGaAs i AlnAs, będącymi materiałem rdzenia QCL. Uwzględniono analizę właściwości strukturalnych, optycznych czy morfologii powierzchni badanych struktur. Opisano proces domieszkowania na typ n opracowanych warstw. Zaprezentowano etapy badań nad wysokorezystywnymi warstwami InP kompensowanymi żelazem, przeznaczonymi do realizacji struktury zagrzebanej BH-QCL.

Rozdział 8 zawiera opis zastosowania opracowanej technologii warstw grubych do wytworzenia struktur kwantowych. Przedstawiono narzędzia obliczeniowe pomocne przy analizie widm fotoluminescencyjnych otrzymanych struktur. Opisano możliwości zastosowania opracowanej technologii LP-MOVPE studni kwantowych InGaAs jako obszaru czynnego oraz supersieci InGaAs/AlInAs obszaru wstrzykiwania rdzenia QCL.

W **rozdziale 9** przedstawiono wyniki zastosowania opracowanej technologii do wytworzenia rdzenia kwantowego lasera kaskadowego. Zawarto analizę wyników pomiarowych, na podstawie których określono parametry otrzymanej struktury. Przeprowadzono badania nad wpływem temperatury wygrzewania rdzenia lasera na jego parametry. Zaprezentowano również opracowaną procedurę przygotowywania podłoża do wzrostu epitaksjalnego, w celu zminimalizowania gęstości defektów zaburzających wzrost warstw.

W **rozdziale 10** opisano wpływ zastosowania opracowanej technologii elementów kwantowego lasera kaskadowego na parametry użytkowe struktur przyrządowych. Omówiono również wyniki opracowania technologii zwierciadeł Bragga na średnią podczerwień, do zastosowania w innowacyjnej konstrukcji lasera kwantowego z pionową wnęką rezonansową.

Pracę zakończono **podsumowaniem**, w którym stwierdzono przydatność opracowanej technologii LP-MOVPE do konstrukcji elementów kwantowego lasera kaskadowego.

Praca była realizowana w Katedrze Mikroelektroniki i Nanotechnologii Politechniki Wrocławskiej. Prowadzone badania były możliwe dzięki wsparciu następujących projektów, realizowanych w Katedrze (wcześniej w Wydziałowym Zakładzie Mikroelektroniki i Nanotechnologii Wydziału Elektroniki Mikosystemów i Fotoniki):

1) „Podfalone siatki MHCG jako aktywne zwierciadła dla nowej klasy kwantowych laserów kaskadowych z pionową wnęką rezonansową”, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, grant OPUS nr 2019/33/B/ST7/02591;

2) „Opracowanie technologii struktur dla jednomodowych laserów kaskadowych do zastosowań w układach optycznej detekcji gazów”, finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju grant nr TECHMATSTRATEG1/347510/15/NCBR/2018 „SENSE”;

3) „Modyfikacja właściwości kwantowych laserów kaskadowych za pomocą technologii trawienia zogniskowaną wiązką jonową FIB”, finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju grant nr PBS2/A3/15/2013 „PROFIT”;

4) „Emitery i detektory podczerwieni nowej generacji do zastosowań w urządzeniach do detekcji śladowych ilości zanieczyszczeń gazowych”, finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju grant nr PBS1/B3/2/2012 „EDEN”;

5) „Międzyuczelniane Centrum Dydaktyczno-Technologiczne ‘TECHNOPOLIS’ we Wrocławiu” współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Infrastruktura i Środowisko nr UDA-POIS.13.01-021/09-00;

6) „Kwantowe nanostruktury półprzewodnikowe do zastosowań w biologii i medycynie – Rozwój i komercjalizacja nowej generacji urządzeń diagnostyki molekularnej opartych o nowe polskie przyrządy półprzewodnikowe”, współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego grant nr POIG.01.01.02-00-008/08-05;

7) Projekt współfinansowany przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej w ramach umowy PPN/BIL/2018/1/00137;

8) Projekt współfinansowany przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej w ramach umowy BPN/BSK/2021/1/00035/U/00001;

9) Współpraca w ramach sieci technologicznej pomiędzy Zakładem Nanotechnologii Uniwersytetu w Maladze i Katedrą Mikroelektroniki i Nanotechnologii Politechniki Wrocławskiej “Materiales avanzados aplicables a las tecnologías facilitadoras esenciales” nr D5-2020_09.

2. Motywacja podjęcia badań

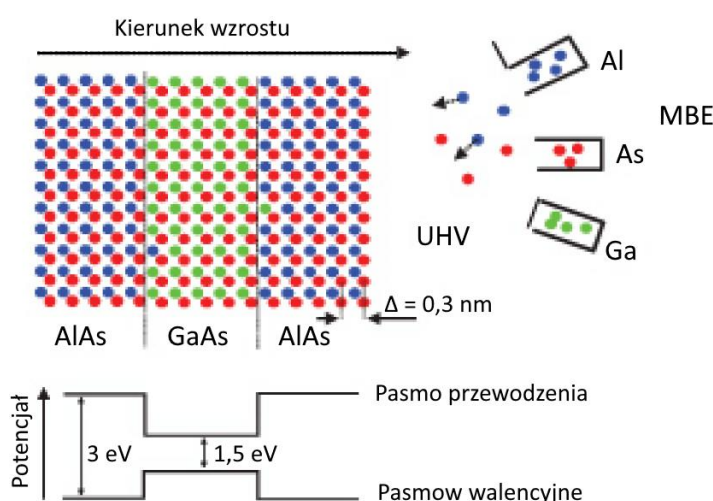
2.1. Przyrządy kwantowe

Mechanika kwantowa powstała w celu lepszego opisanie i zrozumienia zachowania materii w skali mikroskopowej. Pomimo trudnych początków, naznaczonych licznymi kontrowersjami oraz sceptycznym przyjęciem, finalnie osiągnęła olbrzymi sukces zapewniając solidne zaplecze dla chemii oraz fizyki ciała stałego. Nie wspominając o fizyce atomowej, czy nuklearnej. Podobnie jak w wypadku innych wielkich odkryć, wprawdzie stworzona by wyjaśnić naturę skomplikowanych zjawisk, mechanika kwantowa stała się następnie potężnym narzędziem do projektowania i przewidywania właściwości układów materiałowych stworzonych przez człowieka.

Wynalezienie tranzystora, a następnie rozwój elektroniki ciała stałego, napędzało proces wytwarzania materiałów półprzewodnikowych o coraz większej czystości jak i technologii umożliwiających odtworzenie wzoru w mikro- i nanoskali. Jako rezultat, pierwsze wytworzone przez człowieka struktury kwantowe powstały właśnie na bazie półprzewodników. Początkowo tylko w fazie badań, ostatecznie stały się wszechobecne. Wystarczy wymienić laser na studniach kwantowych wykorzystywany w telekomunikacji, przechowywaniu danych, wyświetlaczach, czy też tranzystor HEMT (ang. *high electron mobility transistor*), nieodzowny w zastosowaniach wysokoczęstotliwościowych.

Wykonanie przyrządu kwantowego wymagało opracowania techniki wytwarzania o nanometrowej precyzji. Kamieniem milowym było wynalezienie w późnych latach sześćdziesiątych XX wieku techniki epitaksji z wiązek molekularnych MBE (ang. *molecular beam epitaxy*) [22]. Technika ta po raz pierwszy w historii pozwoliła na wytworzenie struktur epitaksjalnych z interfejsem zdefiniowanym do poziomu pojedynczej warstwy atomowej. Ponieważ szerokość tych interfejsów była znacznie mniejsza niż fala de Broglie'a nośników ładunku w półprzewodniku, pozwoliło to na uzyskanie odseparowanych stanów kwantowych.

Wzrost przykładowej studni kwantowej przy użyciu techniki MBE został schematycznie przedstawiony na rysunku 1. Wykorzystano tutaj zbliżony parametr sieciowy oraz identyczną strukturę krystalograficzną dwóch materiałów: arsenku galu oraz arsenku glinu, dla których nie definiujemy grubości krytycznej. W atmosferze ultra wysokiej próżni pierwiastki grupy III (Ga, Al) oraz V (As) zostają odparowane, a następnie osadzone na monokrystalicznym podłożu GaAs. Wzrost następuje z szybkością około jednej monowarstwy na sekundę, ponieważ przesłony na komórkach z materiałem źródłowym są w stanie kontrolować wzrost z atomową precyzją. Studnia kwantowa powstaje w wypadku, gdy cienka warstwa materiału o węższej przerwie energetycznej (tu GaAs) zostaje umieszczona pomiędzy barierami o szerszej przerwie energetycznej (AlAs). W strukturze takiej potencjał dla elektronu i dziury zmienia się przestrzennie i gwałtownie na interfejsie.



Rys. 1 Schemat osadzania struktury GaAs/AlAs techniką MBE [23].

Z uwagi na podobną strukturę energetyczną obu materiałów, elektrony i dziury mogą przekraczać interfejs bez większych zaburzeń, nie licząc zmiany ich efektywnej masy i potencjału. Atomowa gładkość interfejsów natomiast powoduje uniezależnienie ruchu nośników w kierunkach prostopadłym i równoległym do interfejsu. Pozwala nam to opisać oddziaływanie nośnika z kryształem posługując się oddziaływaniem nośnika o masie efektywnej z potencjałem jednowymiarowej studni kwantowej.

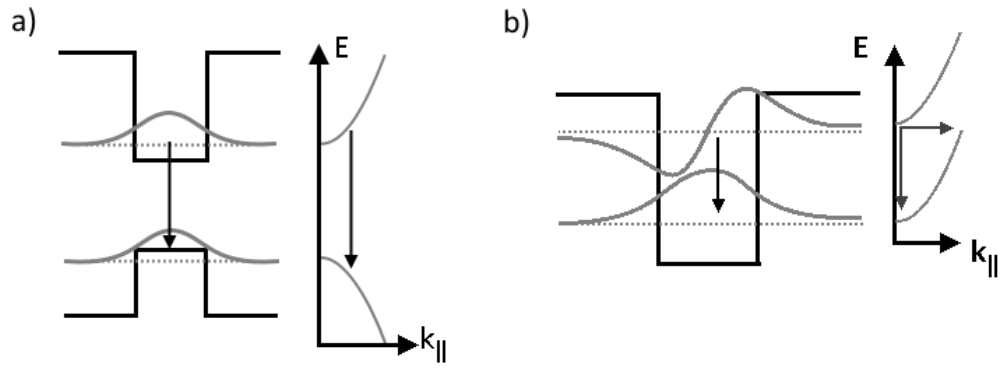
2.2. Przejścia wewnątrzpasmowe

W 1970 roku Leo Esaki oraz Raphael Tsu [24] zwrócili uwagę, że wbudowane pole elektryczne w półprzewodnikowej strukturze periodycznej może imitować kryształ o periodyczności znacznie większej niż tej wynikającej z budowy atomowej. Wprowadzili pojęcie minipasma oraz miniprzerywy energetycznej do opisu stanu energetycznego powstałego „sztucznego” kryształu jednowymiarowego.

Kolejnym przełomowym wydarzeniem była obserwacja przesunięcia widma absorpcji międzypasmowej ku niebieskiemu (ang. *blue shift*) oraz jego schodkowy charakter dla serii studni kwantowych, poczyniona przez Dingla razem z zespołem [25]. Schodkowy kształt krawędzi absorpcji odwzorowuje sumaryczną gęstość stanów układu dwuwymiarowego. Niedługo potem, Charles Henry z grupą [26] zauważyli, że ta właściwość dwuwymiarowych układów mogłaby doprowadzić do powstania półprzewodnikowych laserów o znacznie mniejszym prądzie progowym i większej sprawności. Tak też się stało i po pięciu latach półprzewodnikowe lasery ze studniami kwantowymi zastąpiły całkowicie swoich objętościowych odpowiedników.

Wytworzenie studni kwantowych umożliwiło rozpatrywanie nie tylko międzypasmowych przejść elektron-dziura, ale również przejść pomiędzy stanami energetycznymi w obrębie jednego pasma, czyli wewnątrzpasmowych. Jak pokazano na rysunku 2, przejścia te mają całkowicie odmienny charakter. W wypadku heterostruktur I rodzaju (rysunek 2a), gdzie minimum pasma przewodnictwa oraz maksimum pasma walencyjnego znajdują się w obszarze tego samego materiału, energia przejścia może być zapisana jako suma przerwy energetycznej materiału studni oraz energii zlokalizowanego elektronu oraz dziury.

W wypadku przejść wewnątrzpasmowych, energia przejścia to po prostu różnica energii poszczególnych związanych stanów energetycznych. Energia ta dąży do zera wraz ze zwiększaniem szerokości studni. Cecha ta jest jednym z filarów aplikacji przejść

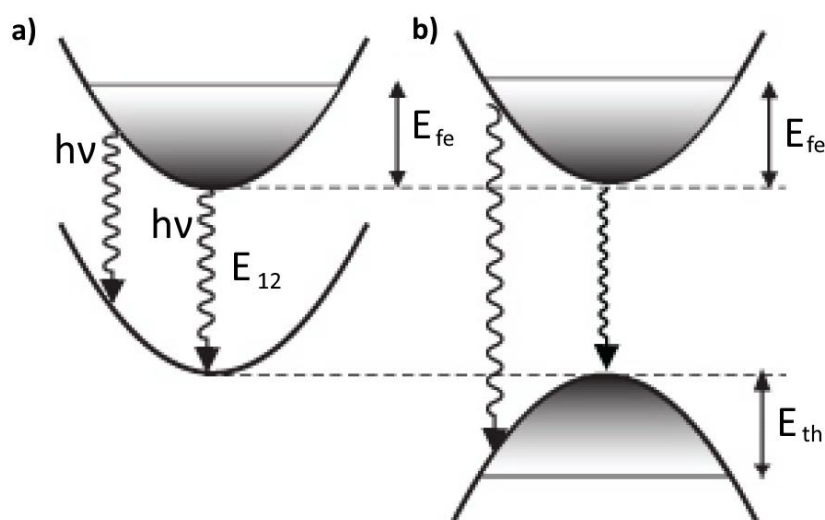


Rys. 2 Schemat przejść optycznych: międzypasmowych (a), gdzie obserwuje się przeciwną krzywiznę krzywych dyspersji, oraz wewnątrzpasmowych (b), gdzie krzywe dyspersji są równoległe.

wewnątrzpasmowych, ponieważ pozwala na wytworzenie przyrządów o bardzo szerokim zakresie emitowanych energii, bazując tylko na jednym układzie materiałowym.

Przejścia wewnątrzpasmowe zachodzą pomiędzy podpasмами o tej samej dyspersji. W rezultacie poszczególne stany nie są oddzielone przerwą energetyczną, a nośniki mogą swobodnie relaksować z wyższych stanów na niższe. W związku z tym czas życia nośnika jest bardzo krótki, rzędu pikosekund, a dominującym mechanizmem jest proces niepromienisty, nawet w wypadku najczystszych materiałów. Przeciwnie do przejść międzypasmowych, gdzie dominuje rekombinacja promienista.

Schematycznie przedstawioną dyspersję stanów energetycznych, równoległą do warstw, dla przejść wewnątrzpasmowych oraz międzypasmowych pokazano na rysunku 3. Falowane strzałki odpowiadają przejściom promienistym z obsadzonych stanów wzbudzonych (zaciemnione pola). Dla przejść wewnątrzpasmowych, energie fotonów $h\nu$, gdzie h to stała Plancka, w każdym punkcie wektora falowego są niemal identyczne. Energia quasi-Fermiego E_{fe} , odpowiadająca sytuacji inwersji obsadzeń, wynosi około 8 meV [4]. Układ taki jest znacznie mniej wrażliwy na termiczne poszerzenie rozkładu elektronów niż zaprezentowany na rysunku 3b) układ międzypasmowy [27], gdzie obserwuje się znaczne poszerzenie spektrum w funkcji wektora falowego.



Rys. 3 Porównanie dyspersji stanów energetycznych dla przejść optycznych wewnątrzpasmowych (a) oraz międzypasmowych (b) [23].

2.3. Zastosowanie przejść wewnątrzpasmowych

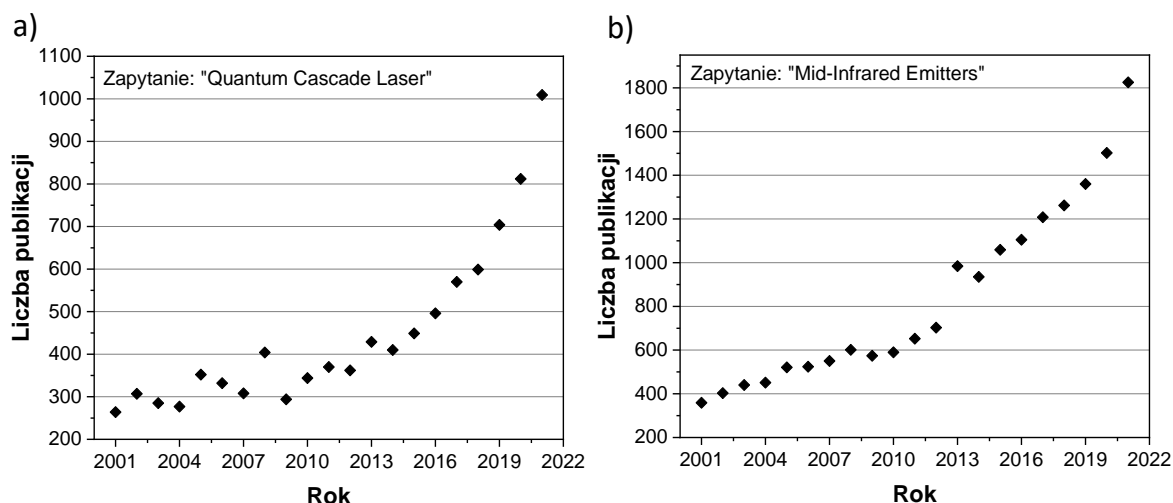
Konstrukcję detektora opartego na przejściach wewnątrzpasmowych, nazwanego QWIP (ang. *quantum well infrared photoconductor*), po raz pierwszy zrealizowano w Laboratorium Bell'a w 1987 roku [28]. Spowodowało to intensyfikację badań w tym zakresie, gdyż w połączeniu z opracowaniem technologii arsenkowo-galowej pozwoliło to na wytwarzanie obszernych matryc do obrazowania termicznego. Jednakże detektory te wymagają pracy w temperaturze ciekłego azotu [29]. Można to rozwiązać stosując lekkie, przenośne zamknięte układy chłodzenia, jednak cena kompletnego systemu ogranicza ich użycie tylko do zastosowań specjalnych. Kamery bazujące na detektorach QWIP są komercyjnie dostępne, przeznaczone głównie do zastosowań militarnych.

Pierwszy laser wewnątrzpasmowy, nazwany kwantowym laserem kaskadowym QCL (ang. *quantum cascade laser*), zademonstrowano w 1994 roku przez Jerome Faista wraz ze współpracownikami [4]. Pionierski laser działał tylko w temperaturach kriogenicznych, ale postęp w konstrukcji następował nadzwyczaj szybko. Prezentacja pierwszego jednomodowego QCL w konstrukcji DFB, pracującego w temperaturze pokojowej, nastąpiła w 1997 roku [30], natomiast pierwszy QCL pracujący w trybie pracy ciągłej w temperaturze pokojowej, pojawił się już w 2002 roku [31]. Były to przełomowe

osiągnięcia, gdyż żaden inny laser półprzewodnikowy średniej podczerwieni nie był zdolny do pracy w temperaturze pokojowej. Znalazło to szerokie zastosowanie komercyjne, między innymi w detekcji gazów, czy pomiarach w zakresie promieniowania podczerwonego.

Ogromną zaletą kwantowych laserów kaskadowych jest ich wszechstronność - bazując na jednym układzie materiałowym można wykonać przyrząd pracujący w bardzo szerokim zakresie spektralnym. W 2001 zaprezentowano QCL pracujący w reżimie częstotliwości terahercowych [32], w zakresie $1,2 \div 4,9$ THz ($60 \div 250$ μm), jednakże wymagał on chłodzenia poniżej 180K.

Rozwój technologii kwantowych laserów kaskadowych jest coraz bardziej dynamiczny, napędzany wciąż jeszcze niezbadanymi możliwościami oraz aplikacjami. Zainteresowanie to przedstawiono na rysunku 4a, w postaci ilości publikowanych artykułów o QCL na przestrzeni ostatnich 20 lat. Dodatkowo, obserwuje się wciąż rosnące zainteresowanie całą dziedziną emiterów średniej podczerwieni (rysunek 4b).



Rys. 4 Liczba artykułów zawierających w tytule frazy „Quantum Cascade Laser” (a) oraz „Mid-Infrared Emitters” (b), na przestrzeni lat 2001 ÷ 2021 (Science Direct).

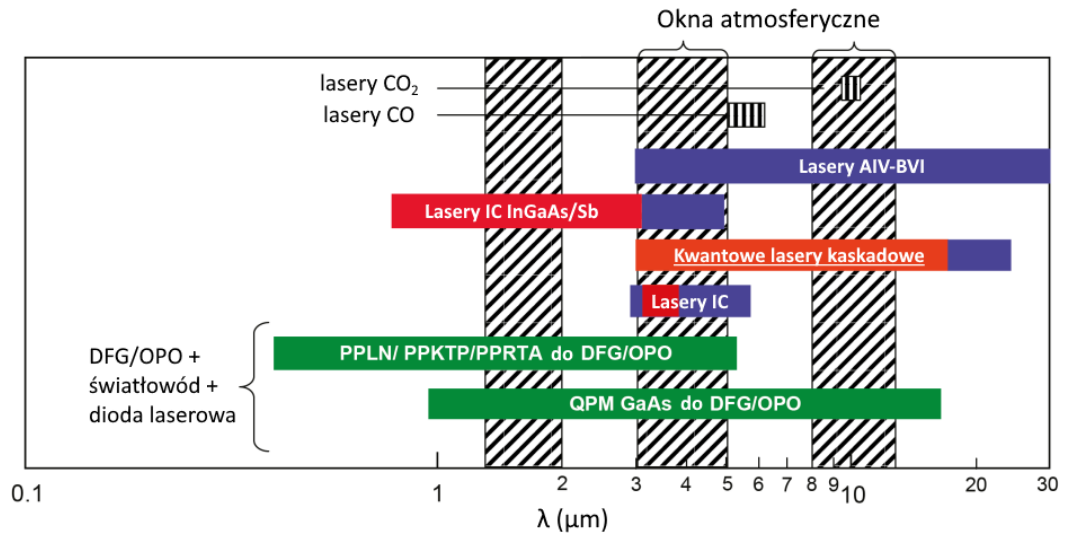
2.4. Źródła promieniowania średniej podczerwieni

Większość laserów działających na zasadzie przejść wewnątrzpasmowych pracuje w zakresie średniej podczerwieni. Z jednej strony ma to związek z dojrzałością

dysponowanej technologii. Przykładowo materiały mogące zapewnić wystarczającą nieciągłość pasma przewodnictwa do emisji bliskiej podczerwieni czy światła widzialnego, takie jak heterostruktury InGaN/AlN, nie osiągnęły jeszcze jakości wymaganej w przyrządach bazujących na przejściach wewnątrzpasmych. Z drugiej strony urządzenia międzypasmowe nie sprawdzają się najlepiej w zakresie średniej podczerwieni, co dodatkowo wpływa na rozwój kwantowych laserów kaskadowych.

Spektralny zakres różnych konstrukcji laserów przedstawiono na rysunku 5. Lasery gazowe CO oraz CO₂ są ograniczone tylko do wąskich linii emisyjnych. Szersze pokrycie spektrum można uzyskać wykorzystując efekty nieliniowe w laserach światłowodowych, niestety kosztem skomplikowanych i kosztownych urządzeń. Kolejną grupą są wysokowydajne lasery bazujące na przejściach międzypasmowych w studniach kwantowych (AlGaIn)(AsSb), jednakże praca w temperaturze pokojowej wyklucza emisję powyżej 3 μm. Międzypasmowe lasery kaskadowe ICL (ang. *interband cascade laser*) wykorzystują kaskadową konstrukcję podobną do QCL, jednakże przejście optyczne zachodzi między pasmem przewodnictwa a walencyjnym. Koncepcja ICL została zaproponowana przez Yanga w 1995 r. [33], rok po prezentacji pierwszego QCL. Lasery ICL mogą pracować w temperaturze pokojowej w zakresie promieniowania o długości fali 3 ÷ 4 μm. Półprzewodnikowe lasery oparte na związkach ołowiu, pomimo pokrycia szerokiego zakresu spektralnego, odznaczają się ograniczonymi możliwościami aplikacyjnymi z uwagi na konieczność stosowania niskich temperatur pracy, małą moc emisyjną, dodatkowo ołów jest neurotoksyną. Natomiast kwantowe lasery kaskadowe pracują w temperaturze pokojowej, emitując fale z zakresu 3 ÷ 16 μm, przy zachowaniu dużej mocy optycznej, co czyni je atrakcyjnymi źródłami promieniowania koherentnego w wielu aplikacjach.

Obecnie wytwarzane kwantowe lasery kaskadowe bazują głównie na dwóch układach materiałowych: AlGaAs/GaAs [12,35–38] oraz InGaAs/AlInAs/InP [39–43]. Zaletą



Rys. 5 Spektralny zakres pracy różnych źródeł promieniowania koherentnego bliskiej oraz średniej podczerwieni [34].

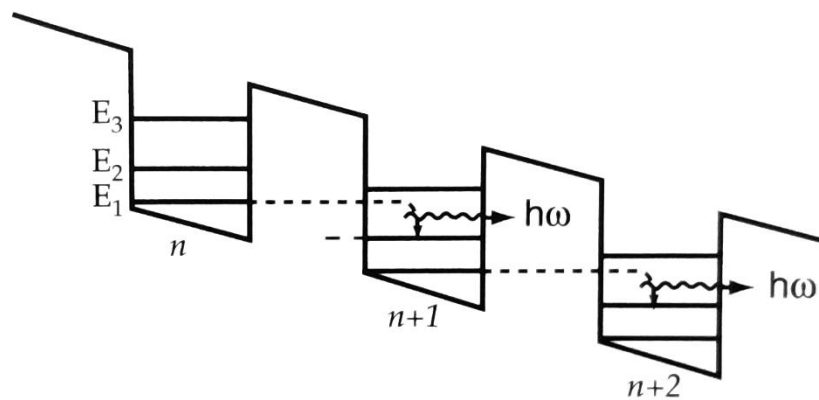
pierwszego z nich jest dobrze opracowana, tania technologia, stąd nadają się do zastosowań mało wymagających [44]. Obecnie prowadzone badania nad QCL koncentrują się przede wszystkim na drugim z wymienionych układów, ponieważ dzięki większej nieciągłości pasma przewodnictwa zmniejszają się straty związane z ucieczką nośnika do kontinuum oraz uzyskuje się możliwość projektowania laserów na emisję krótszych fal [23]. Dodatkowo, falowody bazujące na fosforu indu charakteryzują się niższymi stratami optycznymi oraz lepszym odprowadzaniem ciepła [23,44].

Jednym z wielu wymagań, stawianym przyrządom laserowych, jest wysoka moc optyczna przy pracy ciągłej w temperaturze pokojowej. Stosowanymi obecnie rozwiązaniami są np. układy wielomateriałowe, z dodatkowymi warstwami AlAs w obrębie części czynnej lasera [45,46], studnie kwantowe wielostopniowe [47], czy zewnętrzne optyczne sprzężenie zwrotne [48]. Podstawą wszystkich tych konstrukcji jest wydajne odprowadzanie ciepła z rdzenia lasera. Aktualnie panującym trendem, mającym na celu poprawę właściwości termicznych struktur przyrządowych, jest stosowanie heterostruktury zagrzebanej BH-QCL (ang. *buried heterostructure QCL*) [49–54]. Użycie wysokorezystywnych warstw InP:Fe do pokrycia ścian mesy laserowej zapewnia zarówno izolację elektryczną, jak i wydajne odprowadzanie ciepła z obszaru rdzenia.

W celu uzyskania pracy jednomodowej, często stosuje się rozwiązania znane z klasycznych diod półprzewodnikowych, jak lasery z rozłożonym przestrzennie sprzężeniem zwrotnym DFB (ang. *distributed feedback*) [55], integracja rozproszonego zwierciadła Bragga DBR (ang. *distributed Bragg reflector*) w obszarze wnęki Fabry'ego-Perota [56], czy stosowanie kryształów fonicznych [57]. Intensywnie rozwijaną obecnie konstrukcją zapewniającą pracę jednomodową w trybie ciągłym jest struktura zagrzebana BH z wąską mesą ($4 \div 4,5 \mu\text{m}$) [49,58,59]. Głównymi zaletami tego rozwiązania są niewielkie wymiary rezonatora, co wpływa pozytywnie na parametry emitowanej wiązki, oraz monolityczna budowa jednoelementowa [60].

3. Kwantowy laser kaskadowy - zasada działania

Pomysł na wykorzystanie przejść wewnątrzpasemowych do zapewnienia wzmocnienia optycznego pojawił się już w pracy Kazarinowa i Surisa z 1972 r. [61]. Autorzy analizowali odpowiedź optyczną supersieci w silnym polu elektrycznym, gdzie stan podstawowy studni kwantowej energetycznie wypada tuż pod stanem wzbudzonym kolejnej studni. Mechanizm zachodzącej tu inwersji stanów został schematycznie przedstawiony na rysunku 6.



Rys. 6 Model pasmowy supersieci omawianej w pracy [61]. Z uwagi na silne pole elektryczne, stan podstawowy studni kwantowej wypada energetycznie tuż pod stanem wzbudzonym studni kolejnej.

Zgodnie ze schematem, elektron przechodząc ze stanu podstawowego studni kwantowej E_1 do stanu wzbudzonego E_3 kolejnej studni musi tunelować przez barierę potencjału. Z drugiej strony, relaksacja nośnika wewnątrz jednej studni, np. ze stanu E_2 do E_1 , jest mechanizmem znacznie szybszym. Dodatkowo, stan podstawowy każdej studni jest równocześnie górnym stanem przejścia optycznego studni sąsiedniej, co warunkuje, że inwersja obsadzeń jest tutaj stabilnym zjawiskiem zachodzącym niezależnie od temperatury struktury.

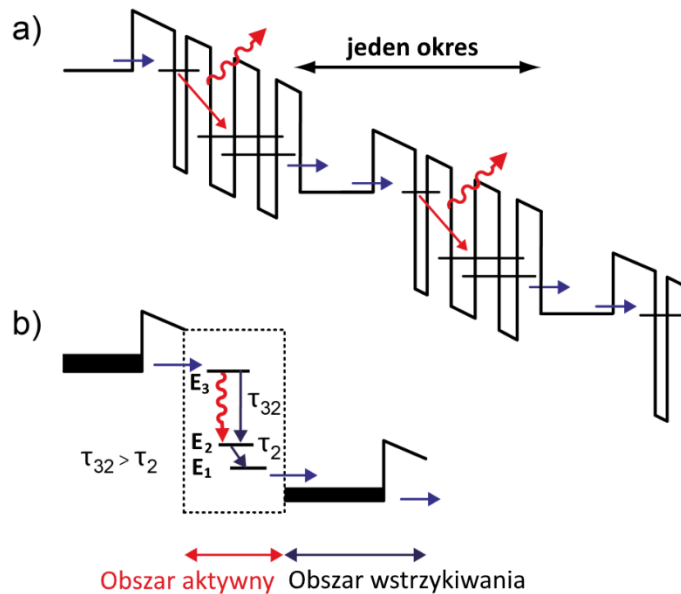
Projekt lasera bazującego na przejściach wewnątrzpasemowych uwzględniać musi szereg wymagań, takich jak: struktura stabilna elektrycznie w punkcie pracy; zapewniona inwersja obsadzeń; wzmocnienie przewyższające straty optyczne, w tym falowodowe. Pierwszym przyrządem, którego część aktywna spełniała te wymagania, był kwantowy

laser kaskadowy zaprezentowany przez Faista w 1994 r. [4]. Opisane rozwiązanie zakładało blokową budowę części aktywnej: zamiast prostej supersieci zaproponowano periodycznie umieszczone bloki funkcjonalne, każdy składający się z układu studni i barier.

Na rysunku 7 przedstawiono schematycznie blokową budowę rdzenia kwantowego lasera kaskadowego. Każda kaskada, czyli okresowo powtarzany fragment konstrukcji, składa się z obszaru wzmocnienia oraz obszaru wstrzykiwania. Aktywny obszar wzmocnienia ma za zadanie utrzymanie inwersji obsadzeń pomiędzy dwoma poziomami przejścia optycznego. Zawiera on układ sprzężonych studni kwantowych zapewniający co najmniej trzy poziomy energetyczne: elektrony są wstrzykiwane na poziom E_3 , a inwersja obsadzeń utrzymywana jest między poziomami E_3 i E_2 . Inwersja ta zachodzi, gdy spełniony jest warunek [4]:

$$\tau_{32} > \tau_2, \quad (1)$$

czyli czas życia nośnika na poziomie E_2 musi być krótszy niż całkowity czas relaksacji z poziomu E_3 do E_2 .



Rys. 7 Schemat energetyczny pasma przewodnictwa kwantowego lasera kaskadowego [4] (a). Każda kaskada składa się z bloku aktywnego oraz obszaru wstrzykiwania. Elektron emituje foton przy przechodzeniu przez każdy rejon aktywny. Inżynieria czasu życia nośników zapewnia inwersję obsadzeń (b). Czas przejścia $E_3 \rightarrow E_2$ musi być większy od czasu przejścia $E_2 \rightarrow E_1$ [34].

Po relaksacji na najniższy poziom energetyczny, nośnik trafia do obszaru wstrzykiwania. Głównym zadaniem tego obszaru jest zwiększenie energii elektronu w stosunku do krawędzi pasma przewodnictwa przez „wstrzyknięcie” nośnika do kolejnej kaskady wykorzystując zjawisko rezonansowego tunelowania. Cel ten jest realizowany za pomocą szeregu studni i barier, których grubość zmienia się w taki sposób, by kompensować wpływ przyłożonego pola elektrycznego na strukturę energetyczną. Część obszaru wstrzykiwania jest lekko domieszkowana, zapewniając odpowiedni rozkład pola elektrycznego oraz stałe źródło wstrzykiwanych nośników. Dodatkowo, obecność obszaru wstrzykiwania powoduje zwiększenie okresu tej struktury periodycznej, co pozwala zmniejszyć przyłożone napięcie elektryczne w celu dopasowania poziomów energetycznych sąsiednich kaskad. Dobrze zaprojektowana supersieć zapobiega również ucieczce nośników z górnego poziomu przejścia optycznego do kontinuum.

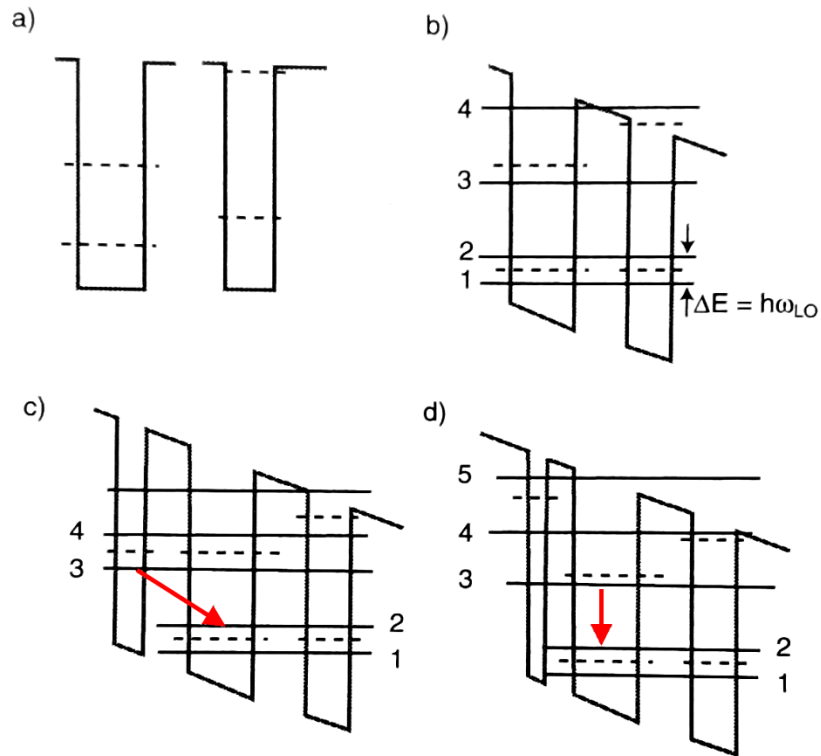
3.1. Obszar aktywny

Obszar aktywny kwantowego lasera kaskadowego musi spełniać szereg wymagań (na podstawie schematu przejść energetycznych z rysunku 7):

- duży stosunek czasu przejścia optycznego $E_3 \rightarrow E_2$ do czasu życia dolnego stanu E_2 (τ_{32}/τ_2);
- małe straty falowodowe ω_w ;
- wąska linia emisyjna przejścia $E_3 \rightarrow E_2$ (γ_{32});
- długi czas życia górnego stanu E_3 (τ_3).

W trakcie optymalizacji tych parametrów, na przestrzeni lat wypracowano dwa główne podejścia w zakresie projektowania części aktywnej.

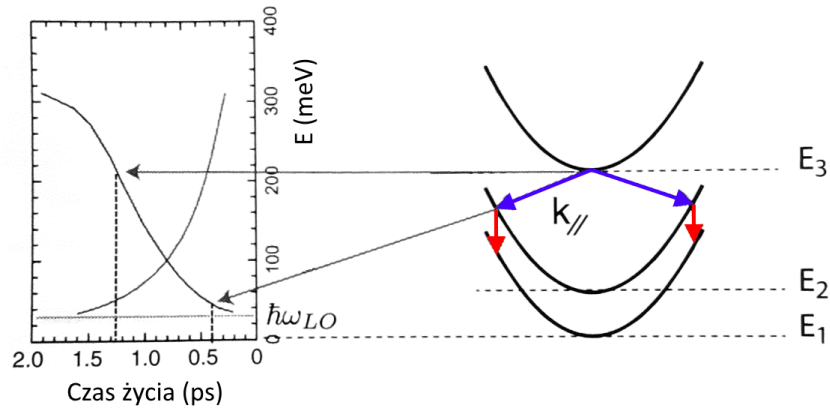
Model z zastosowaniem trzech studni został użyty w pierwszym działającym przyrządzie [4]. Idea zastosowania trzech studni kwantowych została schematycznie przedstawiona na rysunku 8c-d.



Rys. 8 Algorytm projektowania części aktywnej lasera w wersji dwustudniowej a-b) oraz trzystudniowej c-d) [23].

Podjęcie to rozpatrzone będzie rozpoczynając od analizy zastosowania dwóch studni kwantowych, których grubości są tak dobrane, że po przyłożeniu napięcia ich poziomy podstawowe zrównują się energetycznie. Rezonans ten doprowadza do rozszczepienia energetycznego ΔE tych poziomów, zależnego od grubości bariery. Grubość ta z kolei jest tak dobrana, aby wartość ΔE zrównała się z energią fononu optycznego podłużnego $\hbar\omega_{LO}$. Przejście rezonansowe $E_2 \rightarrow E_1$ następujące z udziałem fononu optycznego zachodzi o rząd wielkości szybciej (kilkaset fs) niż przejście optyczne $E_3 \rightarrow E_2$, którego różnica energii jest zauważalnie większa od energii fononu. Wynika to ze znacznej zmiany wektora falowego przy przejściu optycznym, w stosunku do niemalże zerowej zmiany wektora falowego przy emisji fononu optycznego (rysunek 9).

Rozbudowanie modelu do trzeciej studni, o grubości tak dobranej, by jej stan podstawowy rezonował ze stanem E_3 układu pozostałych studni (rysunek 8c), prowadzi do kolejnego rozszczepienia poziomów, a przejście optyczne $E_3 \rightarrow E_2$ zachodzi skośnie, co

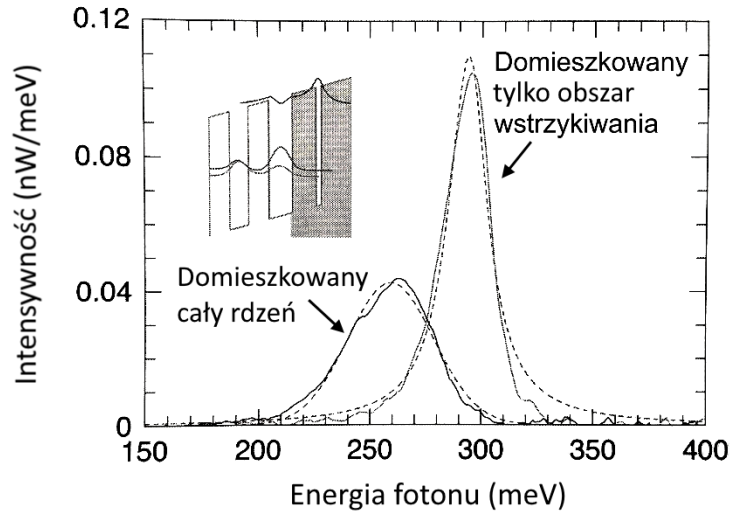


Rys. 9 Ilustracja warunków inwersji obsadzeń przy emisji fononu optycznego LO. Przejścia na dolnych poziomach $E_2 \rightarrow E_1$ zachodzą znacznie szybciej, z powodu znikomej zmiany wektora falowego [23].

jest procesem 2-krotnie bardziej czasochłonnym niż przejście proste. Alternatywnie, dodatkowa trzecia studnia może również być znacznie cieńsza (rysunek 8d). W takim wypadku zachodzi proste przejście optyczne, natomiast rozciągnięcie funkcji falowej w obrębie bariery usprawnia proces wstrzykiwania nośników.

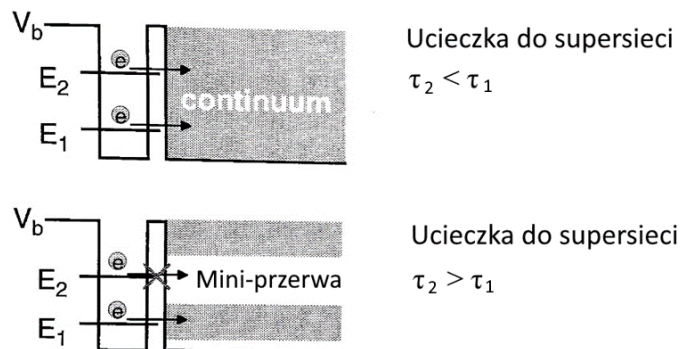
3.2. Obszar wstrzykiwania

Na początku tego rozdziału zaznaczono, że obszar wstrzykiwania odpowiedzialny jest za transport nośnika ładunku między kolejnymi obszarami aktywnymi. Aby wyrównać rozkład pola elektrycznego, koniecznym jest wbudowanie atomów domieszki w każdej kaskadzie. Jest to element niezbędny z elektrycznego punktu widzenia, natomiast może on wpływać niekorzystnie na właściwości optyczne. W celu zminimalizowania rozpraszania na zjonizowanych atomach domieszki, umieszcza się je jak najdalej od obszaru aktywnego - około $15 \div 20$ nm, mniej więcej w połowie obszaru wstrzykiwania. Wpływ profilu domieszkowania periodu lasera zaprezentowany został na rysunku 10. Zauważyć tutaj można znaczne poszerzenie linii emisyjnej w wypadku struktury, której obszar aktywny również był częściowo domieszkowany. Brak poszerzenia dla struktury z domieszkowaniem oddalonym od obszaru aktywnego świadczy o związku tego zjawiska z chropowatością interfejsów. Potwierdza to konieczność zapewnienia ostrych interfejsów podczas osadzania warstw do konstrukcji kwantowego lasera kaskadowego.



Rys. 10 Porównanie widm fotoluminescencji struktur rdzenia kwantowego lasera kaskadowego różniących się jedynie profilem domieszkowania. Struktura referencyjna posiadała dodatkowe domieszkowanie w obszarze aktywnym, zaznaczonym na szaro. Druga struktura zawierała domieszkę jedynie w obszarze wstrzykiwania. Liniami przerywanymi zaznaczono aproksymacje widm [23].

Kolejną ważną kwestią dotyczącą obszaru wstrzykiwania jest ucieczka nośników. Skończone prawdopodobieństwo tunelowania spowodowanego efektem autojonizacji przekłada się na niezerowy czas ucieczki τ_{uciec} ze stanu wzbudzonego do kontinuum, skracając tym samym czas życia elektronu w stanie wzbudzonym (rysunek 11a). Samo poszerzenie bariery nie przyniesie tutaj poprawy, gdyż wydłużyłoby to czas życia nośnika zarówno w stanie wzbudzonym jak i podstawowym. Stąd jednym z proponowanych rozwiązań jest stworzenie mini-przerwy energetycznej w supersieci (rysunek 11b). Tłumienie funkcji falowej w tym obszarze zależęć będzie od szerokości przerwy, stąd powinna być ona jak najszersza oraz wycentrowana na wysokości poziomu wzbudzonego.



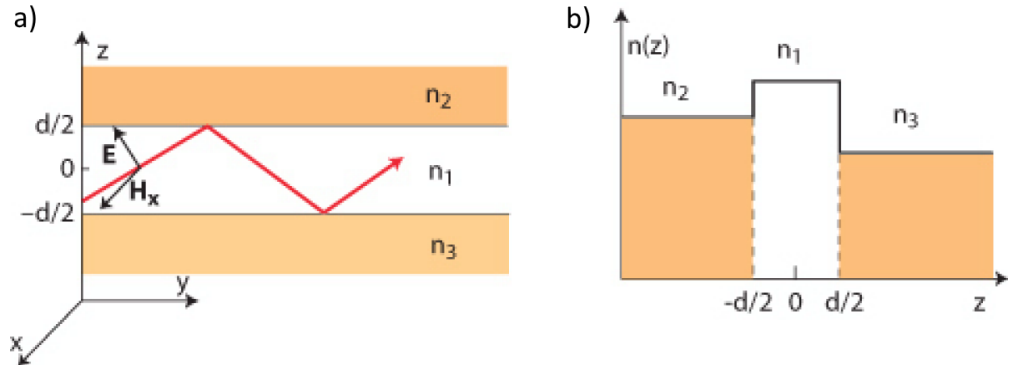
Rys. 11 Ilustracja ucieczki nośników z obszaru studni bez i w obecności mini-przerwy energetycznej supersieci, zlokalizowanej na wysokości stanu wzbudzonego E_2 [23].

3.3. Warstwy ograniczające - *claddingi*

Optyczne wzmocnienie w laserach QCL można osiągnąć jedynie kosztem znacznego rozpraszania mocy wewnątrz struktury, co wynika z krótkiego czasu życia nośników na poziomie wzbudzonym. Dla typowych warunków pracy, tj. gęstości prądu 3 kA/cm^2 , przy natężeniu pola elektrycznego 100 kV/cm , rozpraszana moc na jednostkę objętości przekracza 300 MW/cm^3 , czyli 10-100 razy więcej niż w wypadku klasycznych laserów międzypasmowych [23]. Dlatego, w celu minimalizacji strat elektrycznych, wnętrza laserów QCL bazują na optycznych falowodach.

Efekt falowodowy można uzyskać wykorzystując jedno z dwóch fundamentalnych zjawisk: uwięzienie dielektryczne albo metaliczne (lub też kombinacja obu). Znaczącą zaletą pierwszego rozwiązania są niskie straty optyczne, podczas gdy zastosowanie metali umożliwia wytworzenie wnętrza znacznie krótszej niż długość fali, aspekt szczególnie ważny przy projektowaniu laserów terahercowych. W wypadku laserów kwantowych, stosowane związki półprzewodnikowe, oprócz zapewnienia odpowiedniej struktury energetycznej, charakteryzują się także znacznym kontrastem współczynników załamania, co pozwala uzyskać efekt falowodowy w zakresie średniej podczerwieni, przy zachowaniu rozsądnych grubości warstw.

W konstrukcji lasera kaskadowego wyróżnić można dwa sposoby prowadzenia modu optycznego: promieniowanie jest uwięzione wertykalnie przez warstwy epitaksjalne, a horyzontalnie przez ściany wytrawionych mes (grzbietów) struktur przyrządowych. Zakładając silniejsze uwięzienie w pionie, model falowodu można uprościć do postaci jednowymiarowej, co pokazano na rysunku 12a. W wypadku lasera QCL, obszar aktywny, stanowiący rdzeń falowodu, o współczynniku załamania n_1 i grubości d , umieszczony jest między warstwami ograniczającymi, o mniejszych współczynnikach n_2 i n_3 , nazywanymi *claddingami*. Rozkład współczynników załamania, w kierunku prostopadłym do warstw, pokazano na rysunku 12b.



Rys. 12 Schemat jednowymiarowego modelu falowodu dielektrycznego (a) oraz wertykalny rozkład współczynników załamania (b).

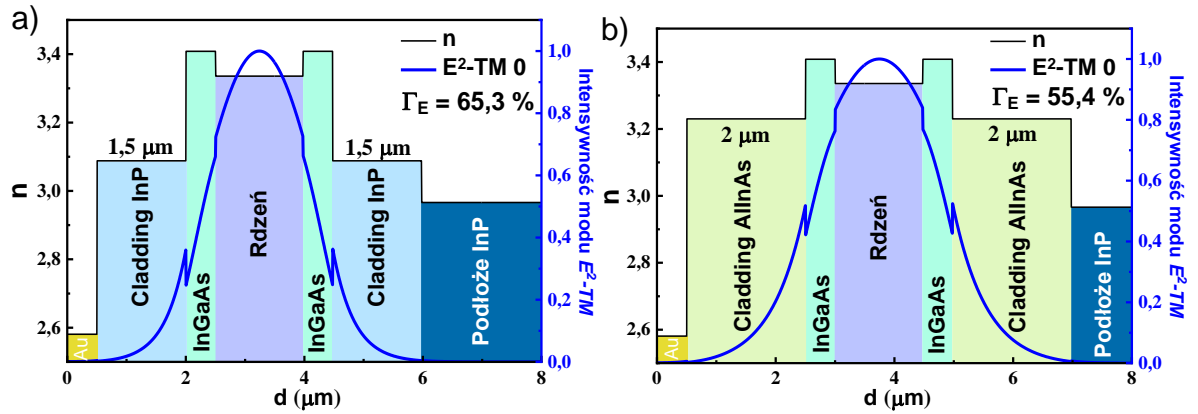
W przedstawionym modelu falowodu, efektywny współczynnik załamania dla prowadzonego modu określony jest jako [23]:

$$n_{eff} = \frac{\beta}{\omega/c} , \quad (2)$$

gdzie β to stała propagacji, ω to częstość promieniowania, a c to prędkość światła. W wypadku skutecznego uwięzienia modowego, wartość n_{eff} powinna zawierać się pomiędzy współczynnikami załamania rdzenia oraz *claddingów* ($n_1 > n_{eff} > (n_2, n_3)$).

Układ materiałowy laserów, bazujących na dopasowanej sieciowo heterostrukturze InGaAs/AlInAs/InP, sprzyja tworzeniu falowodów dielektrycznych, gdyż współczynnik załamania *claddingów* z InP ($n = 3,1$) zapewnia odpowiedni kontrast do AlInAs ($n = 3,2$), a szczególnie do InGaAs ($n = 3,5$). Symulacje rozkładu modu podstawowego wewnątrz dwóch struktur lasera QCL, z warstwami ograniczającymi na bazie InP:Si oraz AlInAs:Si, pokazano odpowiedni na rysunkach 13a oraz 13b. Modelowanie (prace własne Autora) przeprowadzono dla długości fali $\lambda = 5 \mu\text{m}$.

Można zauważyć, że *claddingi* wykonane z InP:Si zapewniają większy kontrast współczynnika załamania względem rdzenia lasera InGaAs/AlInAs, dzięki czemu ich grubości można ograniczyć do $1,5 \mu\text{m}$, uzyskując separację modu od warstwy kontaktowej, oraz wysoki współczynnik uwięzienia modowego składowej elektrycznej propagowanej fali $\Gamma_E = 65,3\%$ (rysunek 13a). Zastosowanie jako warstw



Rys. 13 Wyniki symulacji rozkładu modu podstawowego (dla $\lambda = 5 \mu\text{m}$) w laserach QCL zawierających *claddingi* z InP:Si (a) oraz AlInAs:Si (b).

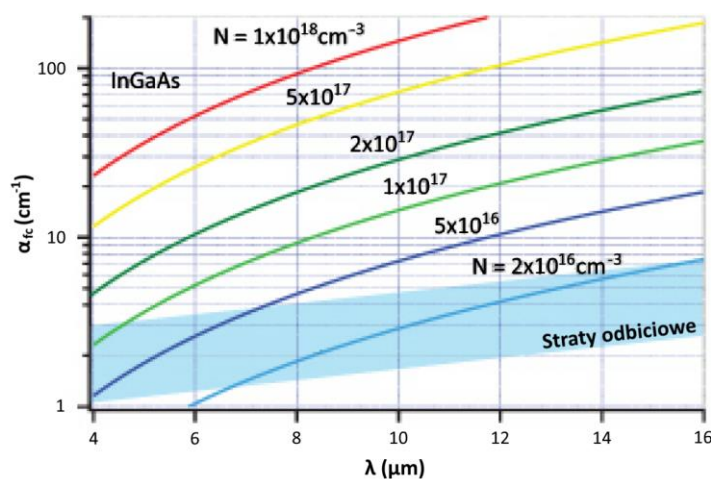
ograniczających związku potrójnego AlInAs:Si, ze względu na mniejszy kontrast współczynnika załamania w stosunku do rdzenia lasera, wymaga zwiększenia grubości *claddingów* do 2 μm oraz zmniejsza uwięzienie modowe do $\Gamma_E = 55,4\%$ (rysunek 13b). Stosuje się jednak takie rozwiązanie, szczególnie w wypadku metod epitaksjalnych, uniemożliwiających w bezpieczny sposób stosowanie źródeł fosforu. Alternatywnym sposobem na zastosowanie cieńszych warstw ograniczających, szczególnie w wypadku laserów terahercowych, są wysokodomieszkowane falowody plazmoneczne, opisane w pracach Autora [62,63].

Drugim bardzo ważnym parametrem warstw ograniczających jest ich domieszkowanie, ze względu na duże straty absorpcyjne na swobodnych nośnikach, w zakresie emitowanych przez lasery QCL długości fal. Dla częstotliwości znacznie wyższych od częstotliwości plazmowych, współczynnik załamania praktycznie się nie zmienia i straty absorpcyjne związane są głównie z obecnością swobodnych nośników. Straty te α_{fc} są proporcjonalne do iloczynu kwadratu długości fali i koncentracji swobodnych elektronów, zgodnie z zależnością [23]:

$$\alpha_{fc} = \frac{e^2}{4\pi^2 c^3 \epsilon_0 n_{eff}} \frac{N \lambda^2}{m^* \tau}, \quad (3)$$

gdzie e to ładunek elementarny, c to prędkość światła, ϵ_0 to przenikalność elektryczna próżni, n_{eff} to efektywny współczynnik załamania falowodu, N to koncentracja elektronów, m^* to masa efektywna elektronów, a τ to czas życia. Na rysunku 14

przedstawiono spektralny rozkład strat na swobodnych nośnikach (w zakresie od 4 do 16 μm), dla związku potrójnego InGaAs dopasowanego sieciowo do InP, przy różnych poziomach koncentracji swobodnych elektronów ($N = 2 \times 10^{16} \div 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [23]. Dla porównania na rysunku pokazano także typowe wartości strat na zwierciadłach laserów QCL (niebieski obszar). Są one porównywalne do strat absorpcyjnych na swobodnych nośnikach, dla koncentracji elektronów rzędu 10^{16} cm^{-3} . Dlatego w konstrukcjach laserów QCL, warstwy ograniczające w pobl żu rdzenia lasera są lekko domieszkowane (ok. $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) w celu minimalizacji strat optycznych. W dalszej odległości od rdzenia, gdzie wnikanie promieniowania jest minimalne, stosuje się wyższe domieszkowania w celu minimalizacji strat elektrycznych oraz uzyskania dobrych kontaktów omowych.



Rys. 14 Spektralny rozkład strat absorpcyjnych na swobodnych nośnikach dla związku InGaAs dopasowanego sieciowo do InP, przy różnych koncentracjach swobodnych elektronów.

4. Cel pracy

Kwantowy laser kaskadowy znajduje zastosowanie w wielu ważnych dziedzinach życia czy nauki, ze szczególnym uwzględnieniem systemów bezpieczeństwa. Z przedstawionej zasady działania lasera wynika wysoki poziom złożoności oraz skomplikowania jego budowy, zwłaszcza obszaru rdzenia. Stąd, głównym celem niniejszej pracy jest **opracowanie technologii epitaksjalnego wzrostu elementów składowych struktury kwantowego lasera kaskadowego techniką LP-MOVPE.**

Biorąc pod uwagę elementy struktury epitaksjalnej lasera QCL, realizacja celu głównego została podzielona na trzy szczegółowe zadania badawcze:

- **Opracowanie technologii wzrostu rdzenia kwantowego lasera kaskadowego**, co wymaga:
 - Uzyskania ścisłej kontroli grubości warstw.
 - Osiągnięcia ostrych interfejsów.
 - Domieszkowania warstw rdzenia.
- **Opracowanie technologii wzrostu warstw ograniczających kwantowego lasera kaskadowego w następujących etapach:**
 - Otrzymanie warstw falowodowych o bardzo dobrej jakości strukturalnej oraz takich właściwościach optycznych, które pozwolą na minimalizację strat modowych wewnątrz falowodu.
 - Zapewnienie odpowiedniego profilu domieszkowania w przekroju całego falowodu.
 - Opracowanie oprogramowania do wyznaczania rozkładu modu podstawowego w falowodzie, w celu zdefiniowania optymalnego profilu domieszkowania.
- **Zastosowanie opracowanej technologii elementów składowych kwantowego lasera kaskadowego w konstrukcjach przyrządowych.**

Zaplanowano następujące prace badawcze:

- Osadzenie warstw ograniczających na wykonanych, działających rdzeniach QCL, celem zbadania ich wpływu na parametry użytkowe lasera.
- Opracowanie technologii wysokorezystywnych warstw półprzewodnikowych do konstrukcji lasera z zagrzebaną heterostrukturą BH-QCL.
- Opracowanie technologii zwierciadeł Bragga kompatybilnych z rdzeniem lasera kaskadowego do nowatorskiej konstrukcji lasera z pionową wnęką rezonansową QC-VCSEL (ang. *quantum-cascade vertical-cavity surface-emitting laser*).

Ścisła kontrola grubości warstw

W odróżnieniu od bipolarnych źródeł światła, energia emitowanego promieniowania w laserze kaskadowym zależy głównie od geometrii rejonu aktywnego. Dlatego grubości poszczególnych studni oraz barier decydują o położeniu poziomów energetycznych. Poziomy te muszą być ściśle dopasowane do siebie w kolejnych kaskadach, zapewniając transport nośników przez całą strukturę.

Technika MOVPE, w przeciwieństwie do techniki MBE, bazuje na wzroście warstw epitaksjalnych indukowanym przez reakcje chemiczne, a nie fizyczne. Stanowi to pewne wyzwanie dla kontroli grubości cienkich warstw, gdyż szybkość wzrostu może się tutaj zmieniać okresowo razem z wahaniami stopnia nasycenia gazu nośnego przez materiały źródłowe. Jedną z możliwości rozwiązania tego problemu jest zastosowanie pętli, w których na bieżąco kontroluje się stężenie materiału źródłowego [64]. Wiąże się to jednak z koniecznością rozbudowy stanowiska epitaksjalnego. Rozwiązaniem niewymagającym inwestycji może być kontrola *in-situ* parametrów wzrostu [65]. Dzięki zastosowaniu metody reflektometrii możliwy jest pomiar szybkości wzrostu grubej warstwy jeszcze w trakcie jej osadzania, a następnie, na podstawie otrzymanych rezultatów w danych warunkach wzrostu, ekstrapolacja parametrów na wzrost warstw znacznie cieńszych.

Zapewnienie ostrych interfejsów

Projekt części aktywnej lasera uwzględnia bariery studni o grubościach subnanometrowych. W wypadku tak cienkich warstw, o grubościach kilku warstw atomowych, gradient składu przy granicy międzywarstwowej doprowadzić może do zaburzenia profilu energetycznego danej struktury kwantowej, co w konsekwencji wpływa na położenie poziomów energetycznych w studni.

Obserwowanym zjawiskiem podczas osadzania supersieci techniką MOVPE jest zaburzony skład warstwy tuż przy interfejsie, szczególnie w wypadku heterostruktur InGaAs/AlInAs [66,67]. Główną przyczyną zaburzeń jest tendencja indu do gromadzenia się przy powierzchni krystalizującej warstwy [68–70]. W celu ograniczenia skutków tego niekorzystnego zjawiska, planuje się zastosowanie przerw w procesie wzrostu, umożliwiających odparowanie nadmiaru indu z powierzchni [42]. Badania będą również ukierunkowane na zmniejszenie szybkości wzrostu warstw w obrębie rdzenia, zgodnie z założeniami opisanymi w pracy [71].

Domieszkowanie cienkich warstw

W celu wyrównania rozkładu pola elektrycznego w każdej kaskadzie, poszczególne warstwy obszaru wstrzykiwania muszą być domieszkowane na typ n . Związane z tym straty optyczne można zmniejszyć, gdy warstwy domieszkowane są równo oddalone od rejonów aktywnych. Poziomy domieszkowania będą musiały być dobrane eksperymentalnie, aby zminimalizować prąd progowy lasera, bez zwiększania strat absorpcyjnych na swobodnych nośnikach [72]. Ważnym kryterium jest również dobór samego materiału źródłowego domieszki. Domieszką o wystarczająco niskim współczynniku dyfuzji jest krzem [73]. Proponowane jest zastosowanie dwóch źródeł gazowych krzemu - silanu i disilanu. Efektywność wbudowywania się domieszki zostanie również zweryfikowana dla różnych stosunków molowych związków źródłowych pierwiastków grupy V do pierwiastków grupy III [74].

Zapewnienie optymalnego profilu domieszkowania w przekroju całego falowodu

Profil domieszkowania musi być tak dobrany, żeby zwiększyć współczynnik ograniczenia modowego, przy jednoczesnym zmniejszeniu strat optycznych, szczególnie absorpcji na swobodnych nośnikach. Najczęściej spotykanym układem warstw ograniczających mod podstawowy jest stały bądź dwustopniowy poziom domieszkowania [5,12,75]. Zwiększenie poziomu domieszkowania poprawia stopień uwięzienia modu, jednakże równocześnie obserwujemy zwiększenie poziomu strat na swobodnych nośnikach. W celu optymalizacji tych dwóch parametrów, zostanie stworzone **oprogramowanie do liczenia rozkładu modu podstawowego w falowodzie**, co pozwoli przeanalizować bardziej złożone struktury falowodowe, w tym domieszkowane w sposób gradientowy.

Opracowanie technologii wysokorezystywnych warstw półprzewodnikowych

Wysokorezystywne warstwy powinny zapewnić izolację elektryczną mezoskalową laserowych w wypadku konstrukcji z zagrzebaną heterostrukturą BH-QCL. Półprzewodniki, jak np. fosforek indu, wykazują samoistne przewodnictwo typu n , stąd potrzeba kompensacji swobodnych nośników. Żelazo jako domieszka w InP tworzy efektywne centra pułapkowe, skutecznie obniżając przewodnictwo elektryczne warstwy. Kluczową kwestią jest graniczna rozpuszczalność żelaza w fosforu indu, która zależy od temperatury osadzania [76]. W ramach badań zostanie wyznaczona krzywa kalibracyjna, opisująca zależność rezystywności InP od ilości organicznego związku źródłowego żelaza Cp_2Fe (ferrocen), wprowadzonego do reaktora epitaksjalnego. Umożliwi to określenie optymalnego stężenia źródła żelaza, zapewniającego izolacyjność warstw InP [77]. Poprawny stosunek molowy źródła żelaza do zawartości atomów grupy III (Cp_2Fe/III) pomoże także wyeliminować powszechnie występujący problem wykraplania żelaza na powierzchni warstwy epitaksjalnej [78].

Biorąc pod uwagę cel główny oraz szczegółowe zadania badawcze, zaproponowano następującą tezę pracy:

Możliwe jest zastosowanie opracowanej technologii LP-MOVPE elementów składowych struktury epitaksjalnej kwantowego lasera kaskadowego w konstrukcjach przyrządowych.

5. Techniki epitaksjalne

Z przedstawionej w Roz. 1 zasady działania kwantowego lasera kaskadowego wynika znaczny stopień złożoności jego budowy. Stąd technika osadzania warstw półprzewodnikowych powinna spełniać szereg kryteriów: precyzyjna kontrola oraz jednorodność grubości warstw, mała ilość zanieczyszczeń, ostre interfejsy, kontrolowana koncentracja defektów. Wśród szeregu opracowanych metod osadzania, dwie techniki zyskały w tej materii największe uznanie. Pierwszą z nich jest epitaksja z wiązek molekularnych MBE.

5.1. Metoda MBE

Proces wzrostu techniką MBE opiera się na odparowaniu materiału źródłowego oraz skierowanie jego par na podgrzane krystaliczne podłoże półprzewodnikowe. Wzrost zachodzi w warunkach ultrawysokiej próżni, gdzie pary, precyzyjnie dawkowane przez przesłone komórki Knudsena, formują wiązkę atomową lub molekularną [8,79]. Zastosowanie tak wysokiej próżni niesie ze sobą wiele korzyści. Najważniejszą z nich jest czystość krystalizujących warstw: w takich warunkach dużo trudniej o niekontrolowane zanieczyszczenia. Kolejną jest możliwość zastosowania wielu technik monitorowania wzrostu *in situ*, jak: odbiciowa dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów RHEED (ang. *reflection high-energy electron diffraction*), niskoenergetycznych elektronów LEED (ang. *low energy electron diffraction*), spektroskopia elektronów Augera, rentgenowska spektroskopia fotoelektronów XPS (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*), spektrometria mas jonów wtórnych SIMS (ang. *secondary-ion mass spectrometry*) czy elipsometria [80].

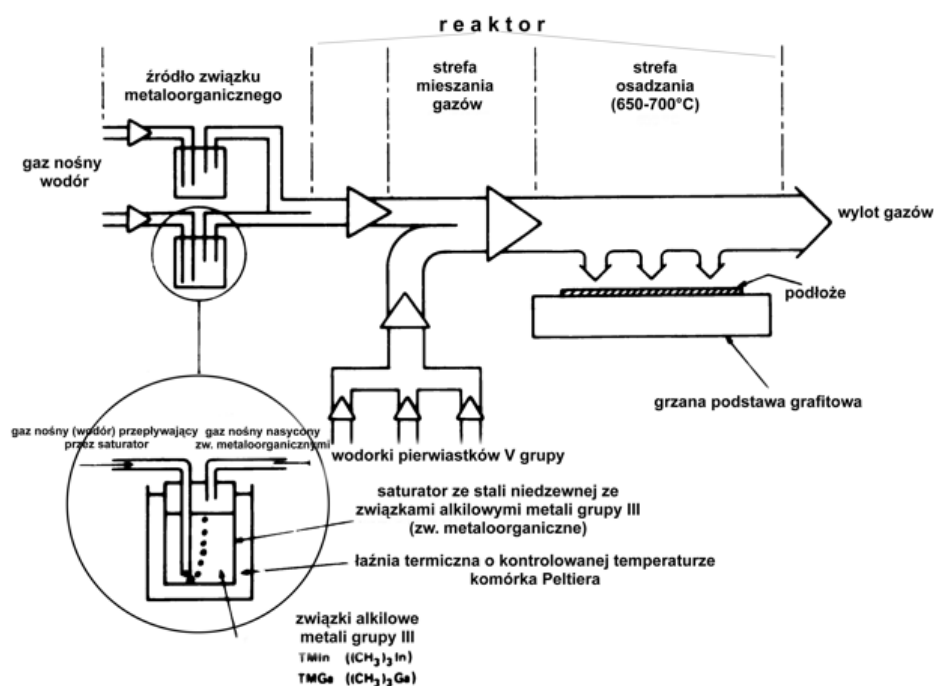
MBE doskonale nadaje się do wytwarzania złożonych heterostruktur ze względu na bardzo precyzyjną kontrolę grubości, składu oraz wysoką jakość struktury krystalograficznej osadzanych warstw. Jednakże poważnym ograniczeniem tej metody jest trudność krystalizacji warstw zawierających fosfor, jak InP czy InGaAsP. Fosfor,

osadza się na elementach reaktora oraz pomp próżniowych. Stanowi on nieskończone źródło zanieczyszczeń dla kolejnych procesów oraz poważne zagrożenie bezpieczeństwa podczas prac konserwacyjnych, z uwagi na samozapłon przy kontakcie z powietrzem.

Ograniczeń tych pozbawiona jest technika epitaksji z fazy gazowej, z wykorzystaniem związków metaloorganicznych MOVPE.

5.2. Metoda MOVPE

Epitaksja z fazy gazowej, z wykorzystaniem związków metaloorganicznych jest techniką osadzania cienkich warstw półprzewodnikowych, pozwalającą na krystalizację wielowarstw o grubościach nawet subnanometrowych. Schemat stanowiska MOVPE został przedstawiony na rysunku 15 [81].



Rys. 15 Schemat systemu MOVPE [81].

Wzrost epitaksjalny następuje po wprowadzeniu ściśle kontrolowanych ilości materiałów źródłowych do reaktora, gdzie znajdują się podgrzane do zadanej temperatury podłoża. Prekursorami pierwiastków grupy III bądź II (kationów) są z reguły związki metaloorganiczne, podczas gdy źródłami pierwiastków grupy V bądź VI

(anionów) mogą być zarówno związki metaloorganiczne jak i wodorki. Termiczny rozpad związków źródłowych (piroliza) oraz reakcje chemiczne zachodzą tylko wewnątrz reaktora, co prowadzi do krystalicznego wzrostu warstwy na podłożu.

System MOVPE można podzielić na trzy bloki funkcyjne: system dostarczania gazów, reaktor oraz wylot reaktora razem z oczyszczaczem i pochłanianiem niebezpiecznych produktów reakcji.

System dostarczania gazów składa się ze źródeł metaloorganicznych, źródeł wodorkowych V grupy układu okresowego, regulatorów przepływu masy do precyzyjnego dawkowania reagentów, regulatorów ciśnienia, zaworów oraz oczyszczalników gazów nośnych - wodoru oraz azotu. Wszystkie elementy dozownika gazów muszą być wykonane z materiałów odpornych na korozję oraz posiadać szczelność helową.

Związki metaloorganiczne, mające postać płynną bądź stałą (w formie proszku), przetrzymywane są w metalowych cylindrach, zwanych saturatorami. Ciśnienie cząstkowe par materiału źródłowego jest ściśle kontrolowane przez regulator ciśnienia oraz temperaturę saturatora. Gaz nośny, przelatując przez saturator, nasycą się parami materiału, a następnie już gotowa mieszanina dawkowana jest do reaktora. Tam z kolei następuje reakcja tworzenia związku III-V, którą można schematycznie przedstawić w następujący sposób:

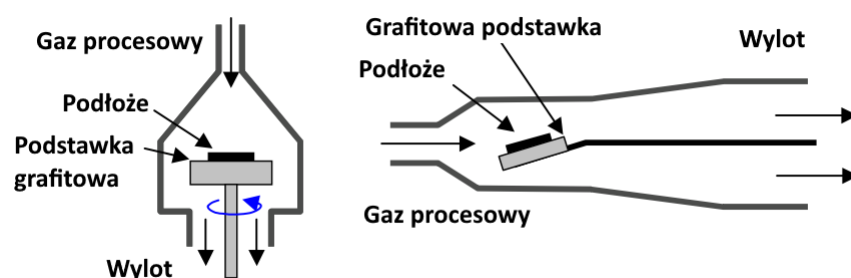


gdzie M to metal grupy III (ind, gal, glin), E to atom grupy V (fosfor, arsen), R to ligand organiczny (CH_3 , C_2H_5), a H to wodór.

Trimetylki oraz trietylki są stosowane od początku istnienia techniki MOVPE. Pierwsze z wymienionych związków odznaczają się wyższym ciśnieniem par oraz większą stabilnością w czasie. Z kolei trietylki w reaktorach niskociśnieniowych pomagają otrzymać warstwy o niższym poziomie zanieczyszczenia węglem [82]. Z kolei w wypadku źródeł atomów grupy V, jak arsen czy fosfor, wysokim poziomem czystości oraz stabilnością odznaczają się, odpowiednio, arsenowodór oraz fosforowodór. Jednakże,

z uwagi na ich ekstremalnie wysoką toksyczność, stosowanie tych materiałów wymaga rozbudowy stanowiska oraz laboratorium o systemy bezpieczeństwa oraz neutralizacji tych gazów. Alternatywą mogą być źródła alkilowe: tetrabutylarsenek TBAs oraz tetrabutylfosforek TBP, znacznie mniej toksyczne, ale dużo droższe.

Kolejnym blokiem funkcyjnym jest reaktor. Jest to komora kwarcowa lub ze stali nierdzewnej, w której następuje dyfuzja do podłoża i adsorpcja na nim rozłożonych związków źródłowych. Ze względu na geometrię, reaktory można podzielić na pionowe i poziome. Ich budowa została schematycznie przedstawiona na rysunku 16.



Rys. 16 Schemat pionowego oraz poziomego reaktora MOVPE.

Podłoża umieszczone są na obracającej się grafitowej podstawie, podgrzewanej za pomocą grzejnika oporowego, lamp halogenowych bądź indukcyjnie. Reaktory mogą pracować zarówno w ciśnieniu atmosferycznym jak i obniżonym, z reguły do kilkudziesięciu-kilkuset milibarów. Obniżenie ciśnienia pomaga ograniczyć konwekcję z podłoża oraz zwiększa prędkość przepływu strumienia gazów. W warunkach wzrostu ograniczonego transportem masy materiału, szybkość wzrostu jest zdeterminowana przez dyfuzję reagentów ze strumienia gazów do podłoża. Obszar ten nazywamy warstwą graniczną. Aby zapewnić wysoką jednorodność osadzanej warstwy, należy zapewnić jednorodność warstwy granicznej, co powoduje znaczne zużycie materiałów źródłowych. Sposobów na zwiększenie stopnia wykorzystania materiałów źródłowych jest kilka: od wirujących z szybkością kilku tysięcy obrotów na minutę turbo-dysków, przez głowice homogenizujące, po reaktory planetarne. Dużym zainteresowaniem cieszy się drugie z tych rozwiązań. Reagenty są doprowadzane do reaktora przez głowicę homogenizującą

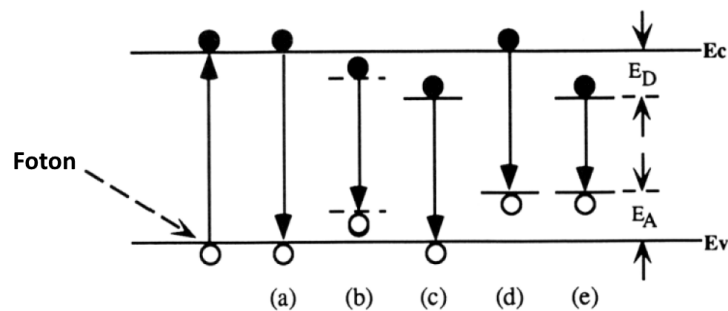
typu *showerhead*, chłodzoną cieczą. Zestaw setek otworków jest tak zaprojektowany, aby różne prekursorzy nie mieszały się ze sobą wewnątrz głowicy, a dopiero tuż nad podłożem. Grafitowa podstawka obraca się z szybkością w okolicach jednego obrotu na sekundę.

6. Stosowane techniki pomiarowe

6.1. Fotoluminescencja

Fotoluminescencja PL (ang. *photoluminescence*) umożliwia powiązanie intensywności oraz energii promieniowania powstałego na skutek optycznego pobudzenia mierzonego obiektu. Jako szybka i nieniszcząca technika, stała się jednym z podstawowych narzędzi do badania struktury energetycznej materiałów półprzewodnikowych.

Oświetlenie półprzewodnika promieniowaniem o energii większej od jego przerwy energetycznej powoduje generację par elektron-dziura. Nośniki te następnie rekombinują, uwalniając nadmiarową energię. Jeśli energia emitowana jest w postaci fotonów (w odróżnieniu od fononów - energii cieplnej), proces taki nazywamy rekombinacją promienistą, a jej możliwe mechanizmy pokazano na rysunku 17 [83].



Rys. 17 Mechanizmy rekombinacji promienistej obserwowane przy użyciu spektroskopii fotoluminescencji [83].

Pierwszy z mechanizmów (rysunek 17a), to międzypasmowa rekombinacja swobodnych nośników, która dominuje w temperaturze pokojowej, a emitowana energia równa jest przerwie energetycznej materiału. W niskich temperaturach przeważają natomiast przejścia ekscytonowe. W czystych materiałach formują się ekscytony swobodne (rysunek 17b), a energia emisji jest pomniejszona o energię wiązania swobodnego ekscytonu [84]. Dla półprzewodników domieszkowanych, dominują rekombinacje ekscytonów zlokalizowanych na stanach energetycznych donorów (rysunek 17c) oraz akceptorów (rysunek 17d): pary (D^+ , X) i (D^0 , X) oraz (A^- , X) i (A^0 , X) to odpowiednio przejścia z udziałem zjonizowanych i neutralnych donorów

i akceptorów. Ostatnim z przedstawionych przejść jest rekombinacja pomiędzy stanem donorowym E_D a akceptorowym E_A (rysunek 17e).

Analiza widm PL wymaga określenia które z tych mechanizmów mogą dominować w badanej strukturze. Dla półprzewodników domieszkowanych na typ n , najbardziej intensywnego sygnału można spodziewać się od ekscytonów zlokalizowanych (D^+ , X) i (D^0 , X). Materiały niedomieszkowane, o wysokim poziomie czystości, cechują przejścia z udziałem ekscytonów swobodnych. Rekombinacja neutralny donor - neutralny akceptor (D, A) obserwowana jest tylko w niskich temperaturach, w których nie następuje całkowita jonizacja domieszek [80].

Położenie linii emisyjnej PL uzależnione jest od przerwy energetycznej badanego materiału, bądź poziomów energetycznych w wypadku struktur niskowymiarowych. Szerokość połówkowa FWHM (ang. *full width at half maximum*) sygnału PL świadczy o optycznej jakości próbki, szczególnie w wypadku struktur o obniżonej wymiarowości, gdzie jakość interfejsu i fluktuacje grubości studni kwantowej mają istotny wpływ na wartość tego parametru.

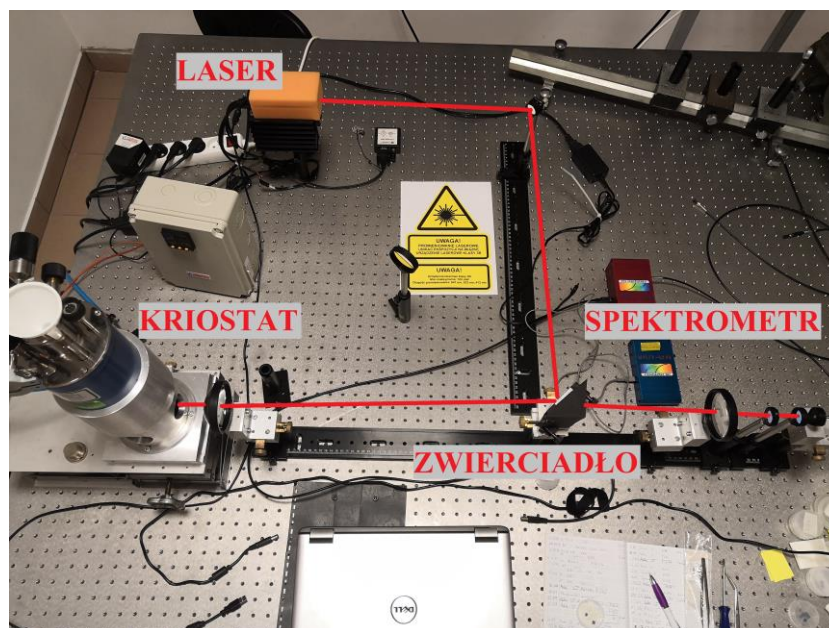
Stosowana w niniejszej pracy spektroskopia fotoluminescencji była jedną z podstawowych metod badawczych, wspomagających opracowanie technologii heterostruktur InGaAs/AlInAs/InP, przeznaczonych do konstrukcji laserów QCL. Analiza widm PL osadzanych heterostruktur pomogła określić:

- jakość warstw oraz interfejsów,
- skład związków potrójnych (InGaAs, AlInAs), po kalibracji na podstawie badań rentgenowskich,
- grubości studni kwantowych InGaAs, przy pomocy obliczeń numerycznych.

W zespole Autora prowadzono pomiary fotoluminescencji w temperaturze pokojowej RT (ang. *room temperature*) oraz ciekłego azotu, na stanowisku pokazanym na rysunku 18 [85,86].

Stosowany układ pomiarowy zawierał:

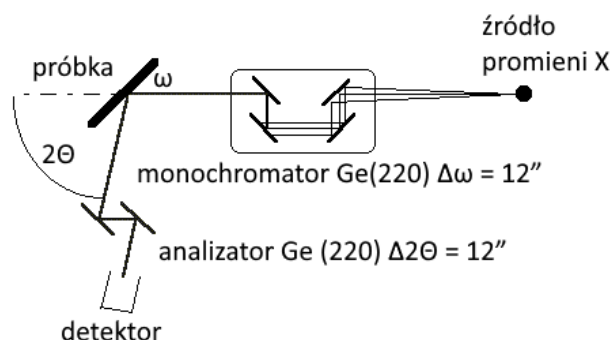
- laser GaAs/AlGaAs (641 nm) o maksymalnej mocy optycznej 90 mW,
- spektrometry StellarNet pracujące w zakresach $\lambda = 350 \div 1150$ nm oraz $975 \div 1735$ nm,
- kriostat na ciekły azot,
- filtry wycinające sygnał lasera.



Rys. 18 Stanowisko, stosowane w zespole Autora, do pomiarów fotoluminescencji w temperaturze pokojowej RT oraz ciekłego azotu.

6.2. Dyfrakcja rentgenowska wysokiej rozdzielczości

Doskonałość struktury krystalograficznej osadzanych heterostruktur badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej wysokiej rozdzielczości. Pomiary prowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim wysokiej rozdzielczości firmy Philips (typ MRD-HRD), zakupionym przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej. Krzywe dyfrakcyjne dla refleksu symetrycznego 0 0 4 oraz mapy węzłów sieci odwrotnej wokół refleksów 0 0 4 i asymetrycznego 2 2 4 mierzone były w układzie optyki 7-miu kryształów z analizatorem germanowym (rysunek 19). W pomiarach korzystano z promieniowania charakterystycznego miedzi $\text{Cu}_{K\alpha 1} = 1,540562 \text{ \AA}$ [87].



Rys. 19 Optyka układu pomiarowego dyfraktometru rentgenowskiego wysokiej rozdzielczości [87].

Najprostszym pomiarem dyfraktometrycznym jest uzyskanie tzw. krzywej odbicia (ang. *rocking curve*). Obracając próbkę rejestruje się natężenie fali odbitej w funkcji kąta położenia kryształu ω . Mierzono krzywe odbić wykonanych warstw dla refleksu 004. Pomiary te stanowiły podstawę szybkiej oceny:

- doskonałości strukturalnej warstw epitaksjalnych,
- niedopasowania parametrów sieciowych warstw $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ i $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ względem podłoża InP,
- jakości interfejsów,
- grubości i składu chemicznego pojedynczych warstw związków potrójnych oraz wielowarstw w bardziej skomplikowanych heterostrukturach, jak rdzeń QCL, czy zwierciadła Bragga.

W wypadku związków potrójnych można obliczyć niedopasowanie sieciowe pomiędzy warstwą i podłożem, stosując prawo Bragga dla układu regularnego [88]. Z rozseparowania refleksów można wyznaczyć różnicę parametrów sieciowych, a następnie skład chemiczny warstwy [89]. Grubość warstwy można wyznaczyć na podstawie trzech cech krzywych odbić [89]:

- a) stosunku intensywności refleksów od warstwy i podłoża (stosuje się do warstw o grubości $> 2\mu\text{m}$),
- b) szerokości połówkowej piku od krzywej odbić warstwy,
- c) częstości występowania oscylacji interferencyjnych (Pendellösung), widocznych przy użyciu skali logarytmicznej, stosując wzór [90]:

$$t = \lambda \sin \epsilon / \Delta\theta \sin 2\theta, \quad (5)$$

gdzie:

- t – grubość warstwy,
- λ - długość promieniowania rentgenowskiego,
- ϵ - kąt pomiędzy wiązką odbitą a powierzchnią próbki,
- $\Delta\theta$ - odstęp między oscylacjami interferencyjnymi,
- θ - kąt Bragga.

Dla refleksu symetrycznego 0 0 4, kiedy kąt ϵ jest równy kątowi Bragga θ , wzór (5) upraszcza się do postaci [91]:

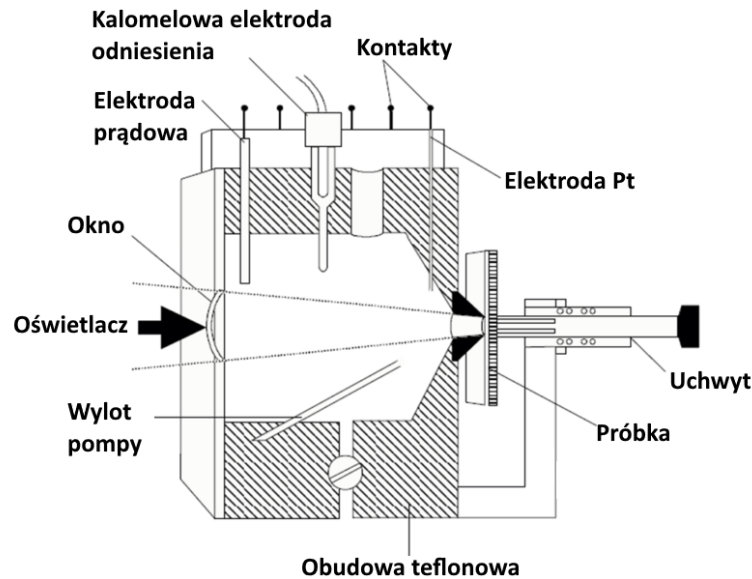
$$t = \lambda / 2\Delta\theta \cos \theta. \quad (6)$$

Należy jednak zaznaczyć, że obecność oscylacji interferencyjnych jest uwarunkowana dobrą jakością strukturalną osadzanych heterostruktur, a przede wszystkim granic rozdziału. W sytuacji, gdy warstwy są zdefektowane oscylacje te nie są obserwowane, refleks od warstwy jest poszerzony i analiza krzywych odbić staje się utrudniona. Ponadto w przypadku warstw cienkich o parametrze sieciowym bliskim wartości parametru podłożowego, konieczne jest stosowanie symulacji komputerowych.

6.3. Elektrochemiczne profilowanie pojemnościowo-napięciowe

Profilowanie elektrochemiczne EC-V (ang. *electrochemical capacitance-voltage*) jest techniką łączącą pojemnościowo-napięciowy pomiar swobodnych nośników w materiale z elektrochemicznym trawieniem struktury. Schemat teflonowej komórki, wewnątrz której odbywa się pomiar, przestawiono na rysunku 20.

Badaną próbkę umieszcza się w komórce tak, aby miała precyzyjnie zdefiniowany kontakt z elektrolitem. Podobnie jak w wypadku kontaktu metal-półprzewodnik w klasycznej metodzie C-V, odpowiednio dobrany elektrolit tworzy z badanym materiałem złącze Schottky'ego. W pracy opracowano technologię warstw epitaksjalnych domieszkowanych krzemem na typ n , dlatego zasada działania systemu pomiarowego



Rys. 20 Schemat komórki teflonowej stosowanej w pomiarach EC-V [92].

będzie opisana na ich przykładzie. Po uformowaniu złącza Schottky'ego półprzewodnik-elektrolit, przy powierzchni półprzewodnika powstaje warstwa zubożona w nośniki większościowe. Polaryzując elektrycznie taki układ w kierunku zaporowym, następuje wzrost grubości warstwy zubożonej, czyli zmniejszenie pojemności złącza, oraz sytuacja odwrotna dla kierunku przewodzenia. Dodanie składowej zmiennej do napięcia polaryzacji powoduje okresową zmianę pojemności oraz przepływ ładunku podobnie jak w wypadku zmiany odległości okładek kondensatora płaskiego. Dla jednorodnego materiału, zmierzona pojemność C złącza Schottky'ego półprzewodnik-elektrolit zależy od przyłożonego napięcia V . Wartość parametru $1/C^2$ można powiązać z koncentracją swobodnych nośników (na granicy obszaru zubożonego) zależnością Motta-Schottky'ego [93]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{-2}{e\epsilon_0\epsilon_R A^2 N} \cdot (V - V_{fb}), \quad (7)$$

gdzie:

- e - ładunek elementarny,
- ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni,
- ϵ_R - względna przenikalność elektryczna półprzewodnika,
- A - pole kontaktu półprzewodnik-elektrolit,
- V_{fb} - potencjał płaskich pasm.

Koncentracja swobodnych elektronów N jest zatem odwrotnie proporcjonalna do nachylenia funkcji $1/C^2 = f(V)$ [94]:

$$N = \frac{-2}{e\epsilon_0\epsilon_R A^2 \cdot \frac{d(1/C^2)}{dV}} \quad (8)$$

Potencjałem płaskich pasm V_{fb} nazywamy napięcie, jakim trzeba spolaryzować złącze półprzewodnik-elektrolit aby zniwelować ugięcie krawędzi pasm energetycznych, a w efekcie doprowadzić do zaniku obszaru zubożonego. Dla materiałów jednorodnych, wartość ta zależy od samego półprzewodnika oraz od użytego elektrolitu, a szczególnie jego odczynu pH [95]. Natomiast niezerową głębokość obszaru zubożonego x_{zub} można powiązać z pojemnością kondensatora płaskiego [94]:

$$x_{zub} = \frac{\epsilon_0\epsilon_R A}{C} \quad (9)$$

Otrzymana ze wzoru (8) koncentracja swobodnych nośników N mierzona jest na granicy obszaru zubożonego, czyli w odległości x_{zub} od powierzchni półprzewodnika. Pozwala to na profilowanie koncentracji nośników w funkcji głębokości wnikania ładunku przestrzennego, dla różnych wartości napięcia polaryzacji. W klasycznej metodzie C-V pomiar ograniczony jest do niewielkiej głębokości, szczególnie dla półprzewodników wysokodomieszkowanych, ze względu na przebicie elektryczne złącza. W omawianej technice EC-V łączy się pomiar C-V z trawieniem elektrochemicznym próbki, przez co można mierzyć profil domieszkowania w całej strukturze, ale metoda jest niszcząca.

Elektrolit, zapewniający złącze Schottky'ego z półprzewodnikiem, dobierany jest tak, aby umożliwiał również trawienie indukowane przepływem prądu. Upraszczając model trawienia do czterowartościowego atomu krzemu, potrzebne są cztery swobodne dziury, aby związać jego elektrony walencyjne. Tak powstały jon krzemu Si^{4+} następnie dyfunduje przez elektrolit do ujemnie spolaryzowanej elektrody prądowej. W wypadku półprzewodników typu n , trawienie jest utrudnione z powodu braku swobodnych dziur. Problem ten rozwiązuje się poprzez oświetlenie badanego materiału promieniowaniem

o energii większej niż jego przerwa energetyczna, co skutkuje fotogeneracją par elektron-dziura. Ponieważ elektroda prądowa zanurzona w elektrolicie (rysunek 20) ma potencjał ujemny, a próbka dodatni, wygenerowane oświetleniem dziury przemieszczają się w polu elektrycznym w kierunku powierzchni półprzewodnika, gdzie wiążą elektrony walencyjne atomów przypowierzchniowych, umożliwiając proces trawienia półprzewodnika.

Proces trawienia elektrochemicznego kontrolowany jest za pomocą prądu płynącego przez mierzoną strukturę. Jeśli elektrony i dziury liczone są dzięki pomiarowi ładunku elektryczny Q , głębokość trawienia x_{tr} opisuje zależność Faradaya [96]:

$$x_{tr} = \frac{Q}{e \cdot val} \cdot \frac{M_{mol}}{N_A \cdot \rho_{pp}} \cdot \frac{1}{A} , \quad (10)$$

gdzie:

$\frac{Q}{e \cdot val}$ - liczba wytrawionych molekuł (Q - ładunek elektryczny, wyrażony jako $Q = I_{tr} \cdot dt$, gdzie I_{tr} to prąd trawienia w jednostce czasu dt , e - ładunek elementarny, val - liczba elektronów walencyjnych molekuly);

$\frac{M_{mol}}{N_A \cdot \rho_{pp}}$ - średnia objętość molekuly (M_{mol} - masa molowa, N_A - stała Avogadra, ρ_{pp} - gęstość półprzewodnika);

A - pole powierzchni kontaktu półprzewodnik-elektrolit.

Opisane procesy związane z pomiarem koncentracji swobodnych nośników metodą elektrochemicznego profilowania pojemnościowo-napięciowego powtarzane są cyklicznie, aż do uzyskania rozkładu domieszki w całej badanej strukturze.

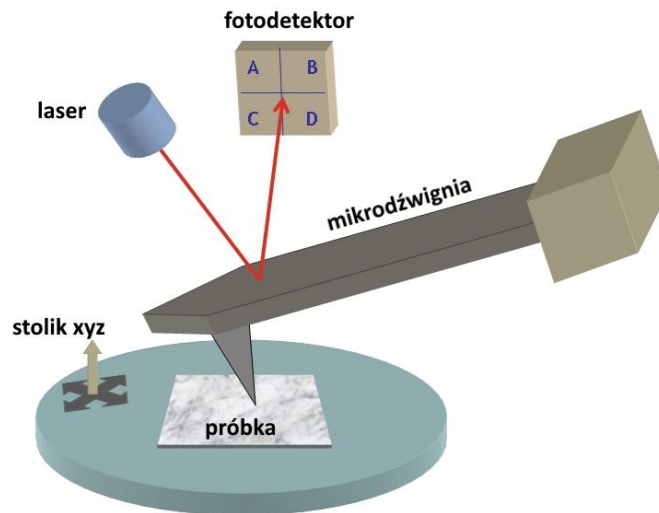
Stosowana w niniejszej pracy technika EC-V stanowiła podstawową metodę badawczą, wspomagającą opracowanie technologii *claddingów* laserów QCL. Zmierzone profile swobodnych nośników pomogły:

- określić poziom domieszkowania krzemem na typ n warstw InP, InGaAs oraz AlInAs,
- zweryfikować poprawność domieszkowania wykonanych warstw ograniczających w celu efektywnego uwięzienia modu w strukturze lasera,
- ocenić grubość osadzanych warstw półprzewodnikowych.

Badania prowadzone były przez zespół Autora, na stanowisku firmy WEP - Wafer Profiler CVP21.

6.4. Mikroskopia sił atomowych

Mikroskopia sił atomowych AFM (ang. *atomic force microscopy*) bazuje na pomiarze siły pomiędzy sondą a próbką. Siła ta zależy od odległości ostrza od mierzonej powierzchni oraz jej geometrii. Technika AFM sprawdza się zarówno w wypadku przewodzących, jak i nieprzewodzących materiałów [97]. Zasada pomiaru została schematycznie przedstawiona na rysunku 21. Część zasadniczą urządzenia stanowi mikrodźwignia o submikrometrowej grubości, wykonana z reguły z krzemu (w postaci czystej, bądź tlenku albo azotku), zakończona ostrzem. Obrazowanie powierzchni odbywa się poprzez utrzymanie ostrza w stałym bądź przerywanym kontakcie z badaną próbką. Mierzony obiekt umieszczony jest na stoliku XYZ - skanerze piezoelektrycznym.



Rys. 21 Schemat głowicy mikroskopu AFM [98].

Wygięcie dźwigni może być mierzone na kilka sposobów: interferometrycznie, przez różnice pojemności lub optycznie [99]. Ostatni z wymienionych sposobów realizowany jest przy użyciu fotodetektora czterosegmentowego, na który pada wiązka lasera odbita od dźwigni [100]. Sumując ze sobą sygnały z poszczególnych bloków, rozróżnić można ruch poziomy ostrza: $x = (A+B) - (C+D)$, oraz pionowy: $z = (A+C) - (B+D)$

(rysunek 21). Utrzymując stały poziom sygnału, proporcjonalny do stałego odchylenia mikrodźwigni, za pomocą dobrania odpowiedniej wysokości stolika piezoelektrycznego, rejestruje się topografię badanej powierzchni.

Wyróżnić można kilka trybów pracy mikroskopu AFM. W trybie stałego kontaktu, ostrze przez cały czas pomiaru przylega do badanej powierzchni, a mierzone są siły odpychania od jej atomów. W trybie tym niestety istnieje ryzyko uszkodzenia zarówno próbki, jak i ostrza. W trakcie pomiaru badana powierzchnia pokryta jest cienką warstwą pary wodnej z powietrza. Podczas kontaktu z ostrzem, tworzy się menisk, napięcie powierzchniowe przyciąga ostrze do powierzchni próbki, a uwięziony ładunek elektrostatyczny stanowi dodatkową składową siłę przyciągania. Siły te, w połączeniu z horyzontalnym ruchem sondy, mogą prowadzić zarówno do błędnych odczytów, jak i wspomnianych uszkodzeń. Wspomnianych wad pozbawiony jest tryb pomiaru bezkontaktowego - ostrze utrzymywane jest w pewnym oddaleniu od próbki, ale w zakresie oddziaływań van der Waalsa. Z uwagi na znacznie mniejsze siły, pomiar ten charakteryzuje się mniejszą rozdzielczością wertykalną.

W niniejszej pracy stosowano tryb kontaktu przerywanego (ang. *tapping*), pozbawiony ograniczeń wcześniejszych metod. Dźwignia mikroskopu AFM wprowadzana jest w drgania przez oscylator piezoelektryczny, powodując jej krótkotrwały kontakt z badaną powierzchnią [101]. Częstotliwość drgań dobiera się do częstotliwości rezonansowej belki, zgodnie z zależnością [102]:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (11)$$

gdzie k to stała sprężystości, a m to masa mikrodźwigni. Typowe wartości f_0 mieszczą się w zakresie 50 ÷ 500 kHz. Dzięki lekkiemu dotknięciu próbki przez ostrze w końcowej fazie ruchu, uzyskuje się wysoką rozdzielczość pomiaru, unikając jednocześnie uszkodzeń podczas horyzontalnego przesuwania sondy przez eliminację sił tarcia i adhezji. Jeśli po przesunięciu stolika powierzchnia próbki zbliży się do drgającej sondy, następuje

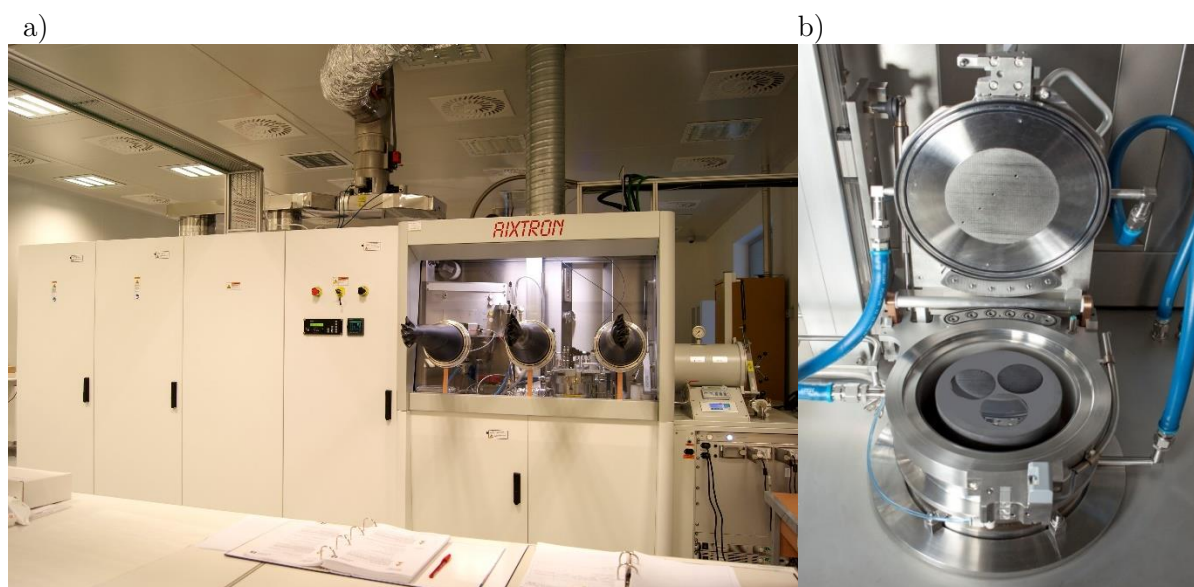
rozproszenie energii kinetycznej sondy i amplituda oscylacji maleje. Przy oddalaniu się próbki od sondy amplituda rośnie. Pętla sprzężenia zwrotnego koryguje położenie sondy, aby zachować stałą odległość oraz siłę działającą na dźwignię. Dane te zamieniane są na mapę topografii powierzchni.

Zastosowanie w badaniach techniki mikroskopii sił atomowych pozwoliło na ocenę jakości powierzchni osadzanych warstw. Jest to szczególnie ważne w wypadku subnanometrowych warstw rdzenia lasera kaskadowego, gdyż zbyt duża chropowatość powierzchni skutkuje nijednorodnością grubości osadzanych warstw.

Badania AFM wykonywane były w zespole Autora, przez dr hab. Adama Szyszkę, przy użyciu mikroskopu formy Veeco Multimode V, z sondą krzemową, w opisanym wcześniej trybie „*tapping*”.

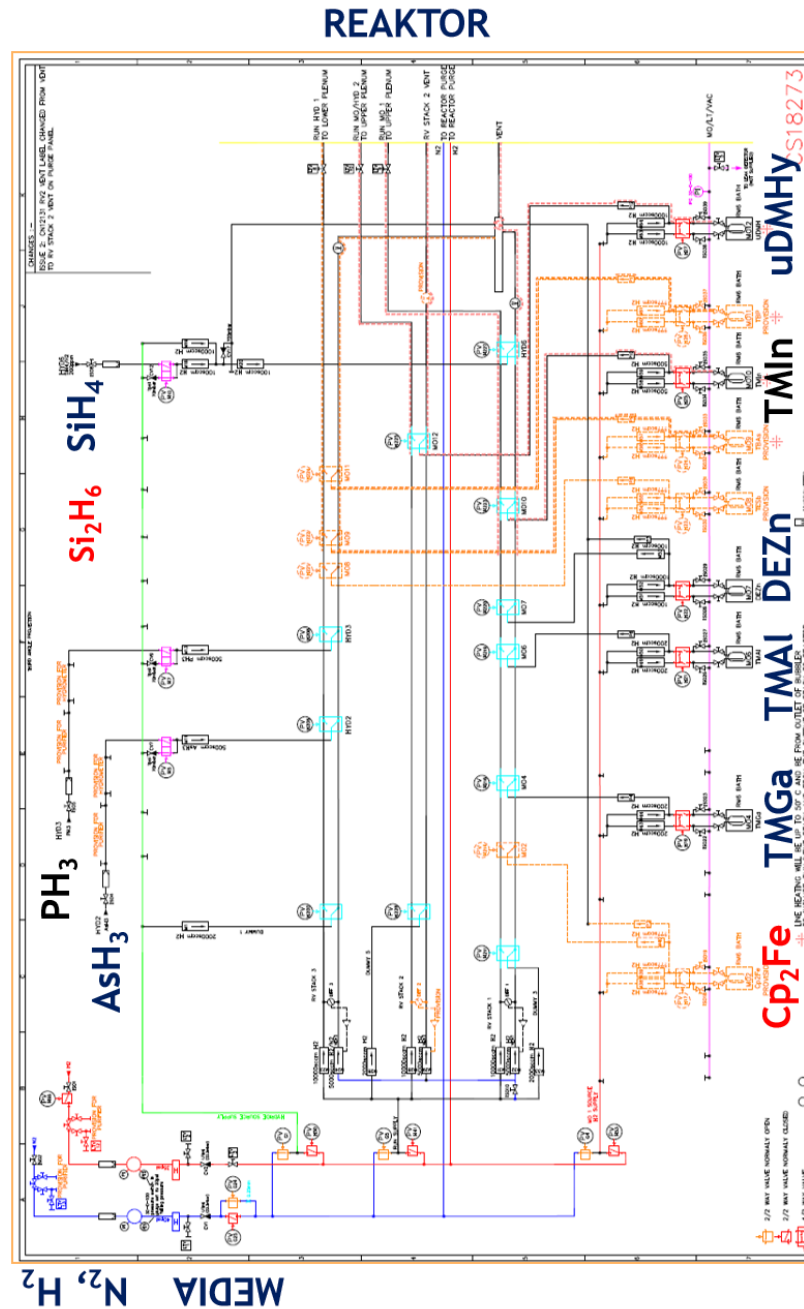
7. Opracowanie technologii warstw epitaksjalnych

Przedstawione prace nad kinetyką wzrostu warstw półprzewodnikowych III-V prowadzone były na stanowisku epitaksjalnym MOVPE, model 3×2” CCS FT firmy AIXTRON. Reaktor, grzany oporowo, wyposażony jest w obrotową podkładkę grafitową na trzy podłoża dwucalowe, z możliwością instalacji wersji na jedno podłoże czterocalowe. Zdjęcia stanowiska oraz reaktora epitaksjalnego zostały zaprezentowane na rysunku 22.



Rys. 22 Zdjęcie stanowiska epitaksjalnego firmy AIXTRON (a) oraz wnętrza reaktora (b), używanego do prowadzenia opisanych badań.

W trybie spoczynkowym instalacje stanowiska są płukane czystym azotem, natomiast podczas pracy, jako gaz nośny, stosowany jest wodór. W procesie epitaksji materiałami źródłowymi grupy III są odpowiednio: trimetylogal (TMGa, temperatura saturatora 0,2°C), trimetyloind (TMIn, 24°C) oraz trimetyloglin (TMAI, 17°C). Pierwiastki grupy V pozyskiwane są z kolei ze źródeł gazowych w postaci wodorków: fosforowodoru (PH₃, stężenie 100%) oraz arsenowodoru (AsH₃, 100%). Dodatkowo wykorzystano źródła domieszkowe w postaci: silanu (SiH₄, stężenie 200 ppm w H₂), disilanu (Si₂H₆, 100 ppm w H₂) oraz ferrocenu (Cp₂Fe, 20°C). Schemat dozownika materiałów źródłowym przedstawiono na rysunku 23.



Rys. 23 Schemat dozownika stanowiska epitaksjalnego wraz z zainstalowanymi materiałami źródłowymi.

Zastosowano wersję LP (ang. *low pressure*) techniki MOVPE, czyli epitaksji przy obniżonym ciśnieniu (użytkowo 100 mbar), zapewnionym przez pompę Rootsa. Ciśnienie w saturatorach jest kontrolowane przez regulatory ciśnienia i wynosiło odpowiednio 300 mbar dla TMIn oraz 1300 mbar dla: TMGa, TMAI i Cp₂Fe. Ilość dostarczanego materiału do reaktora sterowana jest przez regulatory przepływu masy (w ml/min) gazu nośnego nasyconego parami danego związku źródłowego.

7.1. Warstwy InP

7.1.1. Warstwy UD-InP niedomieszkowane intencjonalnie

Fosforek indu jest materiałem kluczowym dla opracowywanego kwantowego lasera kaskadowego z dwóch powodów. Po pierwsze, tworzy grube warstwy ograniczające (*claddingi*) podstawowy mod optyczny wewnątrz przyrządu. Z tego względu warstwy InP powinny charakteryzować się jak najwyższą jakością optyczną oraz jak najniższym poziomem koncentracji samoistnej, będącej źródłem strat optycznych. Z drugiej strony, na dolnym *claddingu* InP osadzana jest wyrafinowana struktura rdzenia lasera, dlatego warstwa ta powinna wykazywać doskonałą jakość krystaliczną oraz niezaburzoną morfologię powierzchni. Przedstawione w tym rozdziale wyniki badań miały na celu opracowanie i optymalizację parametrów technologicznych, spełniających wymienione powyżej oczekiwania.

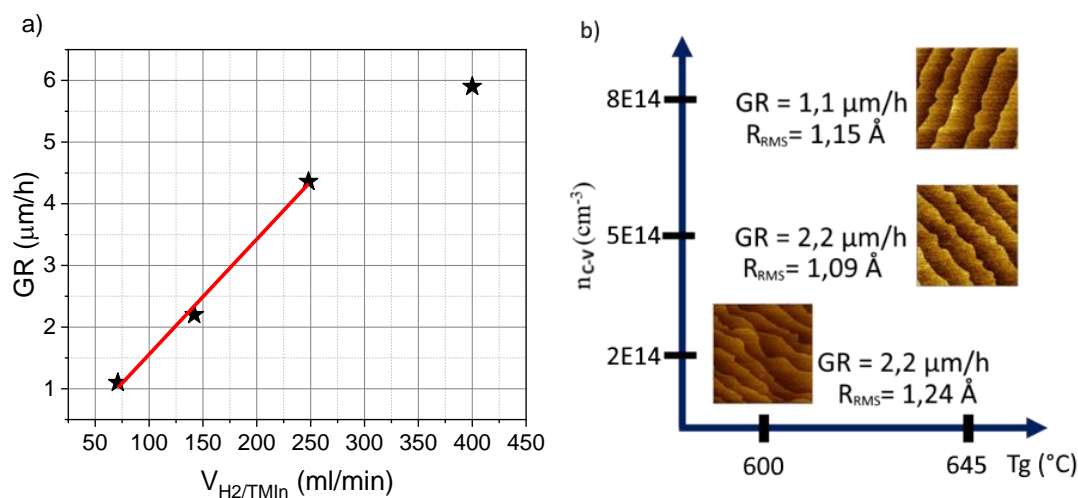
Badania prowadzono na podłożach InP o orientacji (100) z odorientowaniem $0,2^\circ$ (producent: AXT) bądź $0,1^\circ$ (WaferTech). Wzrost epitaksjalny prowadzony był zawsze przy nadmiarowej ilości reagentów V grupy, ze stosunkiem molowym V/III powyżej 100, dzięki czemu szybkość wzrostu GR mogła być ściśle kontrolowana jedynie za pomocą przepływów gazu nośnego przez źródła III grupy.

Pierwsze procesy epitaksjalne miały za zadanie zdefiniowanie podstawowych parametrów wzrostu UD-InP (ang. *undoped* - warstwy niedomieszkowane), w określonych warunkach. Jako temperaturę wzrostu wybrano $T_g = 645^\circ\text{C}$, najczęściej w publikacjach określaną jako optymalną. Wykonano dodatkowo eksperyment w 600°C aby upewnić się, że krystalizacja zachodzi w warunkach, gdzie jest zależna tylko od szybkości dyfuzji cząsteczek III grupy do powierzchni podłoża, czyli ograniczona jest transportem masy [103]. Parametry pierwszych eksperymentów zestawiono w tabeli 1.

Tab. 1 Zestawienie podstawowych parametrów wzrostu warstw UD-InP w technice LP-MOVPE.

Numer próbki	$V_{H_2/TMIn}$ (ml/min)	Tg (°C)	GR (μm/h)
P13	142	645	2,2
P33	142	600	2,2
P34	71	645	1,1
P168	284	645	4,36
P238	400	645	5,9

Z uwagi na fakt, że górny *cladding* lasera będzie osadzany na jego części aktywnej, czas wzrostu powinien być ograniczony do minimum. Wynika to z faktu, że podczas osadzania górnych warstw, rdzeń cały czas jest wygrzewany, co może prowadzić do zaburzenia jego pierwotnej struktury, na przykład na skutek zjawiska interdyfuzji. W związku z tym szybkość wzrostu powinna wynosić pojedyncze μm/h. Zmierzono, że dla przepływu wodoru przez saturator TMIn wynoszącego $V_{H_2/TMIn} = 142$ ml/min (co odpowiada 67,58 μmol/min dostarczanego do reaktora TMIn), osiągnięto szybkość wzrostu GR = 2,2 μm/h. Zmniejszając/zwiększając w kolejnych eksperymentach wielkość przepływu $V_{H_2/TMIn}$ dwukrotnie, uzyskano szybkości wzrostu odpowiednio 1,1 oraz 4,36 μm/h. Dla przepływu $V_{H_2/TMIn}$ zwiększonego aż do 400 ml/min (190,35 μmol/min), szybkość wzrostu osiągnęła 5,9 μm/h. Dane te przedstawiono na rysunku 24.



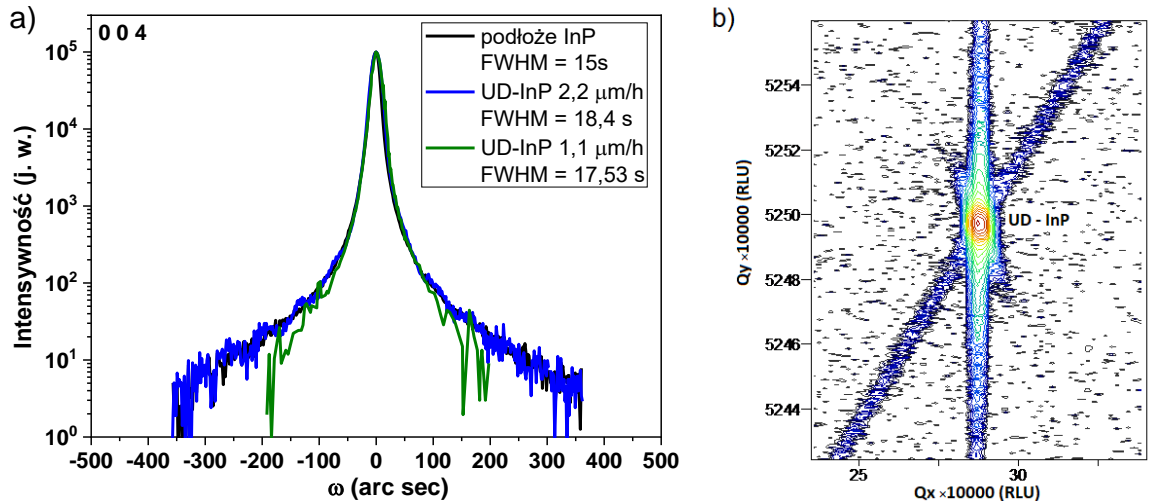
Rys. 24 Wykres zależności szybkości wzrostu UD-InP od przepływu $V_{H_2/TMIn}$ (a) oraz diagram przedstawiający wpływ parametrów wzrostu Tg i GR na właściwości warstwy UD-InP (b).

Wykazano, że w zakresie GR $1,1 \div 4,4 \mu\text{m/h}$ zależność szybkości wzrostu od przepływu $V_{\text{H}_2/\text{TMIIn}}$ jest liniowa. Szybkość ta zależy tutaj wyłącznie od koncentracji związku źródłowego TMIIn w atmosferze reaktora i ten zakres GR został wybrany jako użyteczny i stosowany w kolejnych eksperymentach.

Na rysunku 24b) pokazano również diagram określający wpływ warunków wzrostu (T_g , GR) na parametry osadzonych warstw (koncentracja samoistna i chropowatość powierzchni). Wykazano, że ze wzrostem szybkości osadzania poprawia się zarówno morfologia powierzchni (obrazy AFM) - maleje średnia chropowatość R_{RMS} , jak i maleje koncentracja samoistnej (pomiar C-V). W wypadku obniżenia temperatury wzrostu do 600°C nadal maleje poziom domieszkowania tła, co ma związek ze spadkiem wydajności samoistnego domieszkowania krzemem, którego źródłem są wszystkie elementy kwarcowe reaktora. Jednakże przy niższej temperaturze pogarsza się morfologia powierzchni - stopnie atomowe tracą na regularności oraz rośnie średnia chropowatość. Stąd temperatura 645°C została wybrana jako miano temperatury nominalnej dla wzrostu warstw UD InP.

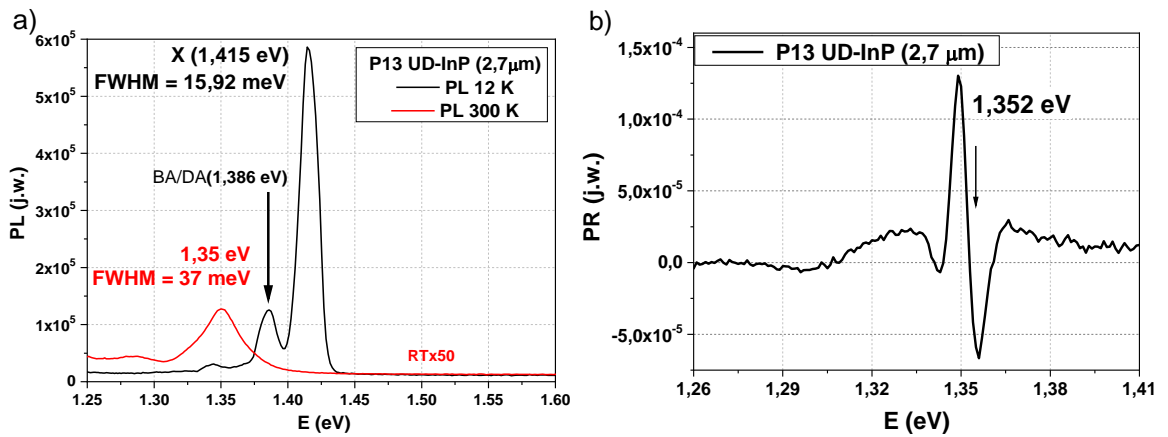
Jakość krystaliczną fosorku indu osadzanego w badanych warunkach określono przy pomocy wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej (rysunek 25). Krzywe odbić od warstw UD-InP nie wykazują zauważalnych poszerzeń w stosunku do podłoża. Mapa sieci odwrotnej uwydatnia tylko jeden refleks, pokrywający się z podłożowym. Nie obserwuje się rozpraszania dyfuzyjnego. Cechy te świadczą o doskonałej jakości krystalicznej warstw UD-InP.

Możliwość zastosowania otrzymanych warstw UD-InP w optoelektronice zbadano przy pomocy spektroskopii fotoluminescencji PL oraz modulowanego fotoodbicia PR (rysunek 26). Widmo PL w temperaturze pokojowej (rysunek 26a) pozwala zaobserwować odpowiedź optyczną przejścia podstawowego dla InP o energii równej $1,35 \text{ eV}$. Jednak w obniżonej temperaturze (12K) widać już dwa wyraźne przejścia



Rys. 25 Krzywe odbić warstw UD-InP osadzanych z różną szybkością oraz podłoża (a) oraz mapa sieci odwrotnej struktury UD-InP (próbka P13) (b) dla refleksu 0 0 4.

swobodnego ekscytonu dla 1,415 eV oraz ekscytonu związanego z głębokim poziomem akceptorowym [104]. Nie występują żadne mechanizmy zaburzające odpowiedź optyczną. Widmo fotoodbicia (rysunek 26b) uwidacznia intensywny, symetryczny rezonans przejścia podstawowego dla energii 1,352 eV, potwierdzając wysoką jakość optyczną badanej warstwy UD-InP.

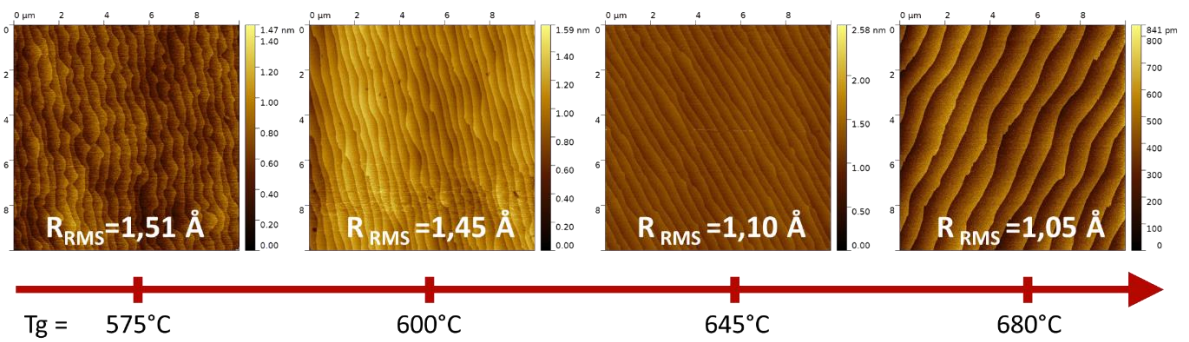


Rys. 26 Zmierzone widma fotoluminescencji PL (300 K i 12 K) (a) oraz widmo fotoodbicia PR (300 K) (b) warstwy UD-InP.

Biorąc pod uwagę zastosowanie grubej warstwy InP jako górnego *claddingu*, osadzanego bezpośrednio na rdzeniu lasera QCL, podjęto decyzję o rozszerzeniu zakresu temperatur wzrostu epitaksjalnego. Dla opracowanych parametrów technologicznych

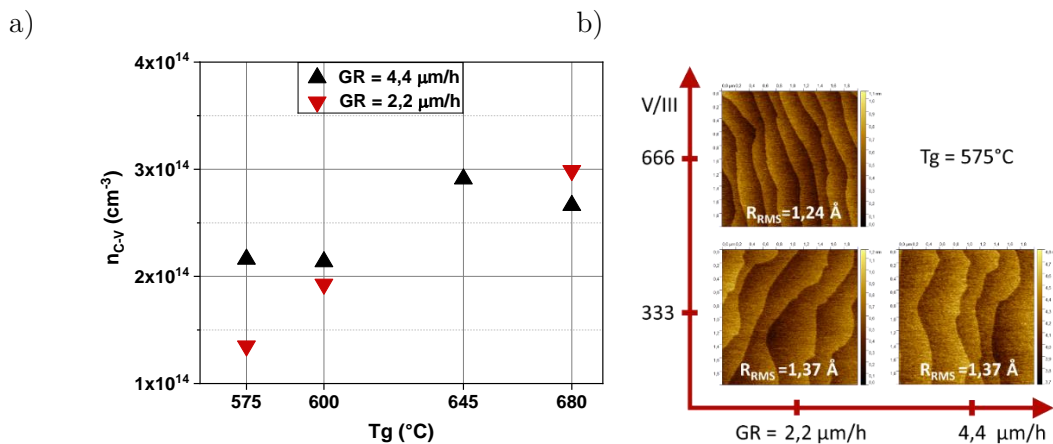
wykonano kolejne eksperymenty w zakresie temperatur $575 \div 680^\circ\text{C}$. Zastosowanie niższych temperatur może potencjalnie ograniczyć niekorzystną interdyfuzję między warstwami części aktywnej lasera.

Morfologia powierzchni warstw UD-InP osadzonych w szerokim zakresie temperatur została zobrazowana na rysunku 27.



Rys. 27 Morfologia powierzchni warstw UD-InP, osadzonych z szybkością $2,2 \mu\text{m/h}$, w szerokim zakresie temperatur $575 \div 680^\circ\text{C}$ (obrazy AFM).

Obserwuje się tutaj bardzo równomierny rozkład stopni atomowych dla temperatur 645 oraz 680°C , przy czym dla wyższej temperatury średnia chropowatość zmniejszyła się aż do poziomu 1 \AA . Wraz ze zmniejszeniem temperatury poniżej 600°C , co potencjalnie może ograniczyć interdyfuzję w obszarze QCL, stopnie atomowe wykazują gorsze uporządkowanie, a chropowatość warstw rośnie. Z drugiej strony niska temperatura jest korzystna ze względu na ograniczenie koncentracji samoistnej (rysunek 28).



Rys. 28 Zależność koncentracji samoistnej od temperatury osadzania T_g (pomiar C-V) (a) oraz diagram pokazujący morfologię powierzchni dla $T_g = 575^\circ\text{C}$, różnych szybkości wzrostu GR i stosunków molowych V/III (b) warstw UD-InP.

Jedną z możliwych przyczyn pogorszenia morfologii dla niskich temperatur wzrostu może być zbyt mała ilość atomów grupy V w stosunku do grupy III. Fosforowodór wymaga wyższych temperatur, niż chociażby arsenowodór, aby ulec całkowitej dekompozycji (pirolizie) [105]. Z tego względu, dla temperatur niższych niż 600°C, ilość atomowego fosforu spada poniżej akceptowalnej wartości. Rozwiązaniem tego problemu mogłoby być znaczne zwiększenie koncentracji PH₃ w atmosferze reaktora. Sprawdzono to eksperymentalnie i zgodnie z oczekiwaniami, dwukrotne zwiększenie stosunku molowego V/III skutkuje poprawą regularności stopni atomowych (rysunek 28). Takie podejście może mieć w przyszłości zastosowanie w technologii warstw InP, osadzanych w tak niskich temperaturach.

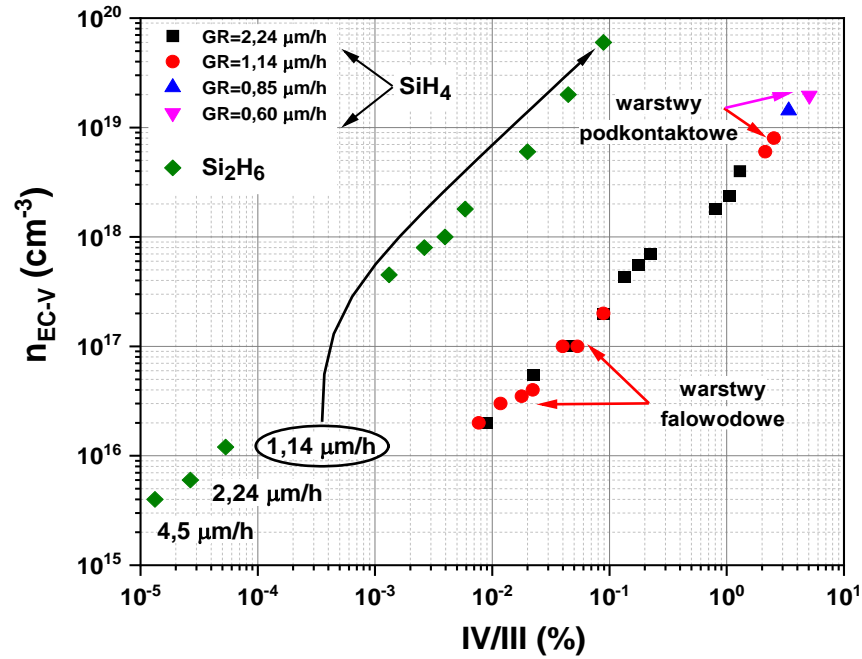
Podsumowując, opracowano technologię osadzania grubych warstw UD-InP. Badano zależność kinetyki wzrostu od temperatury w szerokim zakresie, od 575 do 680°C. Uzyskano szybkości wzrostu od 1,1 aż do 5,9 μm/h. Dla optymalnych warunków uzyskano bardzo niski poziom koncentracji samoistnej rzędu 10¹⁴ cm⁻³. Optyczna jakość warstw została potwierdzona wąskimi i ostrymi widmami fotoluminescencji z wyraźną emisją ekscytonową w temperaturze 12 K. W temperaturach osadzania 645 oraz 680°C uzyskano doskonałą morfologię powierzchni ze średnią chropowatością R_q wynoszącą zaledwie 1 Å. Szerokości połówkowe refleksu od warstwy UD-InP na krzywej odbić (HRXRD) są zbliżone do wartości uzyskanych dla podłoża. Rezultaty te pozwalają stwierdzić, że właściwości optyczne, strukturalne oraz morfologia opracowanych warstw UD-InP spełniają wymagania technologii laserów kaskadowych.

7.1.2. Warstwy InP:Si domieszkowane na typ *n*

Warstwy ograniczające mod optyczny, umieszczone wokół rdzenia lasera, spełniają dwie ważne funkcje. Jedną z nich jest zapewnienie odpowiedniego profilu współczynnika załamania materiału, aby warstwa ta stanowiła wraz z rdzeniem falowód, prowadzący mod optyczny wewnątrz rdzenia. Drugim wymogiem jest dostarczenie prądu elektrycznego zasilającego rdzeń. Obie te funkcje mogą być zrealizowane dzięki

intencjonalnemu domieszkowaniu warstw InP. Domieszka powoduje zmianę współczynnika załamania, dzięki czemu możliwym jest zaprojektowanie i otrzymanie odpowiedniego kontrastu współczynnika załamania. Dodatkowo, domieszkowanie zmniejsza rezystancję warstwy, przez co obniża spadek napięcia na *claddingach*. Na aktualnym etapie rozwoju, praktyczna aplikacja dotyczy tylko kwantowych laserów kaskadowych na elektronach, stąd w niniejszej pracy przedmiotem prowadzonych badań jest opracowanie technologii domieszkowania warstw na typ *n*.

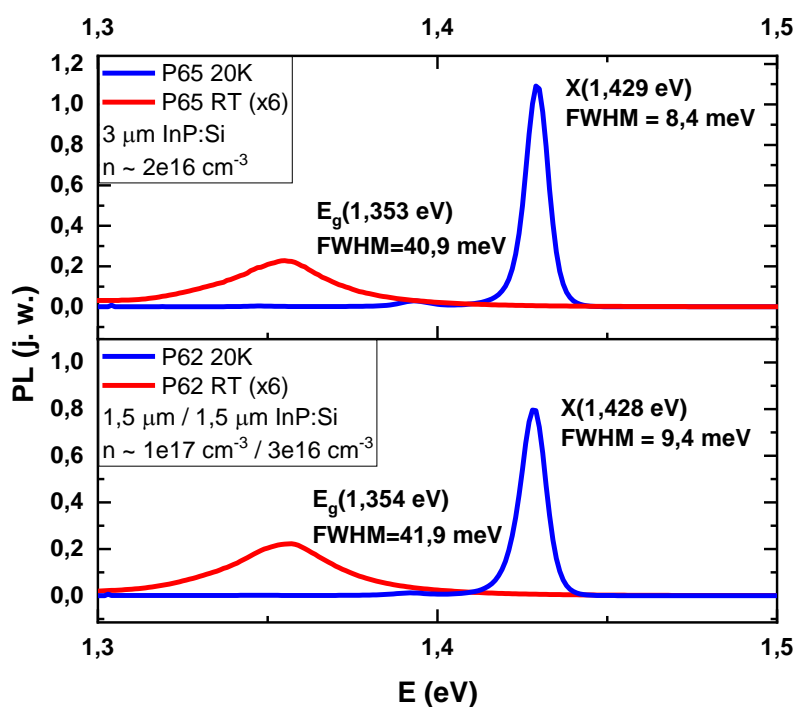
Pierwsze eksperymenty mające na celu domieszkowanie warstw InP zostały przeprowadzone z wykorzystaniem silanu (SiH_4 , 200 ppm w H_2), jako źródła domieszki donorowej - krzemu. Wybór silanu wynikał z niskiego współczynnika dyfuzji krzemu, braku efektu pamięciowego w reaktorze oraz dostępności do źródeł z minimalną ilością zanieczyszczeń. Wstępne prace badawcze wykazały, że związek ten nie zapewnia wystarczającej wydajności wbudowywania atomów domieszki w sieć krystaliczną aby osiągnąć poziomy domieszkowania warstw podkontaktowych na poziomie $\sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Zależność zmierzonej koncentracji nośników swobodnych w warstwach InP od stosunku molowego grupy IV/III przedstawiono na rysunku 29. Krzem jest domieszką amfoteryczną, tzn. potrafi wbudować się w sieć krystaliczną zarówno jako donator (podstawiając atom grupy III) jak i akceptor (wprowadzany w miejsce atomu grupy V). Jednakże w stosowanych warunkach wzrostu, przy znacznym nadciśnieniu związków grupy V do III, krzem niemalże wyłącznie wbudowuje się w podsieć pierwiastków grupy III, tworząc donator. Stąd też stosunek molowy IV/III wybrano jako parametr kontrolujący koncentrację swobodnych elektronów w warstwach domieszkowanych krzemem.



Rys. 29 Zależność koncentracji swobodnych elektronów w warstwach InP:Si od stosunku molowego IV/III, dla silanu (SiH_4) oraz disilanu (Si_2H_6).

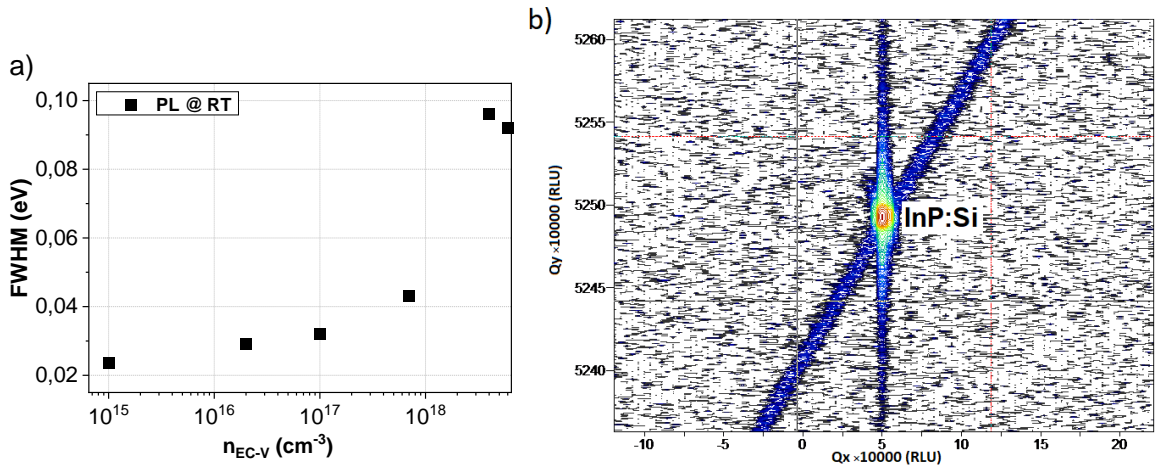
Jak wspomniano wcześniej, silan okazał się mało wydajnym źródłem domieszki donorowej. Dla opracowanych wcześniej standardowych zakresów szybkości wzrostu InP (GR $1,1 \div 5,9 \mu\text{m/h}$), nie było możliwości osiągnięcia poziomu domieszkowania powyżej 10^{19} cm^{-3} . Przekroczenie tej wartości wymagało zwiększenia stosunku molowego IV/III przez znaczne zmniejszenie źródła III grupy (TMIn), co obniżyło szybkość wzrostu aż do wartości $0,6 \mu\text{m/h}$. Wpływa to niekorzystnie na domieszkowanie samoistne materiału, jak i znacznie wydłuża procesy epitaksjalne. Sam silan wykazywał też dużą czułość na temperaturę wzrostu. Ostatecznie, zdecydowano się na zmianę źródła krzemu na bardziej wydajne: disilan. Związek Si_2H_6 z uwagi na mniejszą energię wiązania Si-Si (226 kJ/mol) w stosunku do Si-H w silanie (318 kJ/mol) [106], dekomponuje już przy temperaturach niższych, w stosunku do temperatur epitaksji, przez co efektywność domieszkowania nie jest czuła na temperaturę wzrostu. Wykorzystując disilan uzyskano zakres domieszkowania $k \times 10^{15} \div k \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, co zapewnia wytworzenie warstw InP typu *n*, spełniających wszystkie zastosowania aplikacyjne.

Jakość optyczną InP:Si zbadano przy pomocy spektroskopii fotoluminescencji, a uzyskane wyniki pokazano na rysunku 30.



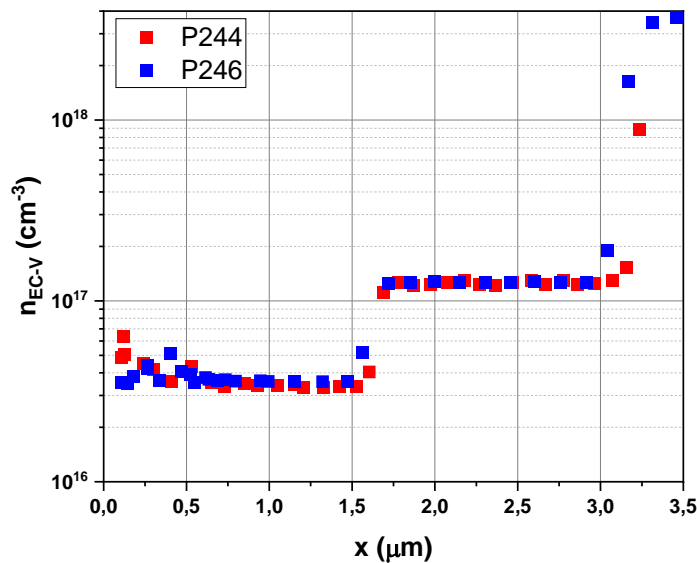
Rys. 30 Widma PL, zmierzone w temperaturze pokojowej (kolor czerwony) oraz w 20K (kolor niebieski), warstw InP:Si domieszkowanych w zakresie stosowanym w warstwach falowodowych laserów QCL ($3 \times 10^{16} \div 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$).

Przy poziomie domieszkowania rzędu $10^{16} \div 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ nie obserwuje się negatywnego wpływu domieszki na właściwości optyczne warstw InP:Si. Potwierdza to obecność, na widmach niskotemperaturowych, wąskich linii emisyjnych od ekscytonów swobodnych. Gwałtowny wzrost poszerzenia widm PL (FWHM $\sim 90 \div 100 \text{ meV}$) w temperaturze pokojowej obserwuje się dopiero powyżej poziomu domieszkowania 10^{18} cm^{-3} (rysunek 31). Wynika z tego wniosek, aby wszystkie obszary o wyższym poziomie domieszkowania projektować w jak największym oddaleniu od subtelnej struktury rdzenia lasera. Dodatkowo jakość krystaliczną warstw InP:Si zbadano za pomocą wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej. Szczególnie użyteczny w tym względzie jest pomiar mapy sieci odwrotnej wokół refleksu 004 (rysunek 31), na której nie zaobserwowano żadnych dodatkowych refleksów oraz rozpraszania dyfuzyjnego, co potwierdza wysoką jakość strukturalną osadzonych warstw.



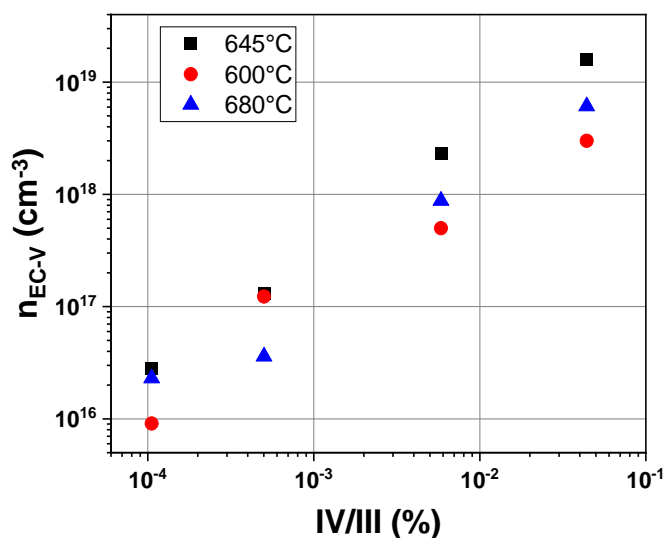
Rys. 31 Poszerzenie połówkowe odpowiedzi optycznej warstw InP:Si w funkcji koncentracji nośników swobodnych (a) oraz mapa sieci odwrotnej wokół refleksu 004 (b).

Wykorzystując opracowaną technologię, wytworzono strukturę *claddingu* ze schodkowym profilem domieszkowania, złożoną z dwóch warstw InP:Si, domieszkowanych odpowiednio na poziomie 3×10^{16} oraz $1 \times 10^{17} cm^{-3}$, o grubościach 1,5 μm każda. Badania pojemnościowo-napięciowe, połączone z profilowaniem elektrochemicznym EC-V (rysunek 32), wykazały jednorodny rozkład domieszki oraz założone grubości warstw, co potwierdza, że opracowana technologia warstw InP:Si w pełni spełnia wymagania stawiane warstwom ograniczającym w konstrukcjach laserów QCL.



Rys. 32 Profile EC-V domieszkowania w warstwach InP:Si zgodne z wymogami warstw ograniczających lasera QCL.

Dodatkowo przeprowadzono serię badań nad efektywnością wbudowywania się domieszki krzemowej do warstw InP, dla różnych temperatur ich krystalizacji. Procesy epitaksjalne prowadzono w temperaturach 600, 645 oraz 680°C, przy stałej szybkości wzrostu $GR = 4,34 \mu\text{m/h}$. Wyniki badań pokazano na rysunku 33. Dzięki temu, że cząstki disilanu ulegają pirolizie w temperaturach niższych, w porównaniu do samej epitaksji, uzyskujemy większą stabilność termiczną procesu domieszkowania. Dla każdej z badanych temperatur, ilość wbudowanego krzemu wzrastała proporcjonalnie wraz ze zwiększaniem stężenia źródła domieszki w reaktorze. Pozwala to na łatwe zaprojektowanie zakładanego poziomu domieszkowania warstw InP:Si niezależnie od temperatury wzrostu.



Rys. 33 Wpływ temperatury wzrostu na efektywność domieszkowania warstw InP:Si, przy użyciu disilanu jako źródła krzemu.

Podsumowując, zbadano proces domieszkowania warstw InP na typ n , wykorzystując różne źródła krzemu. Związek SiH_4 cechował się małą wydajnością dla docelowych zastosowań w konstrukcjach laserów QCL, dlatego ostatecznie zdecydowano się na użycie bardziej wydajnego źródła - disilanu Si_2H_6 . Związek ten zapewnił uzyskanie zakresu domieszkowania od wartości bliskich koncentracji samoistnej (10^{15} cm^{-3}) do poziomów bliskich degeneracji półprzewodnika (powyżej 10^{19} cm^{-3}). Zbadano stabilność wbudowywania się atomów domieszki w funkcji temperatury wzrostu. Na mapach sieci

odwrotnej RSM nie stwierdzono żadnych negatywnych efektów domieszkowania, np. rozpraszania dyfuzyjnego. Z punktu widzenia zastosowania warstw InP:Si do konstrukcji *claddingów* lasera kaskadowego uzyskano zadowalającą jakość optyczną, strukturalną oraz jednorodne domieszkowanie, wymagane do konstrukcji lasera QCL, na poziomie 3×10^{16} oraz 10^{17} cm^{-3} .

7.1.3. Półizolacyjne warstwy InP:Fe

Jednym z istotnych problemów związanych z pracą lasera kaskadowego jest odprowadzanie ciepła z jego rdzenia. Dielektryczne warstwy izolacyjne, stosowane jako pasywacja powierzchni gotowego przyrządu laserowego, odznaczają się niewielkimi wartościami przewodności cieplnej. Standardowo wykorzystywane materiały jak SiO_2 oraz Si_3N_4 , posiadają przewodność cieplną nieprzekraczającą 3 W/mK, przy uwzględnieniu dodatkowo interfejsu między pasywacją a warstwami epitaksjalnymi [107–109]. Alternatywnym rozwiązaniem mogłoby być zastosowanie wysokorezystywnej warstwy epitaksjalnej, dopasowanej sieciowo do InP, która stanowiłaby dobrą izolację elektryczną struktur laserowych, dobre odprowadzanie ciepła oraz dodatkowo lepsze ograniczenie modowe w obszarze rdzenia. Struktura taka nosi nazwę struktury zagrzebanej [110], i zostanie opisana szczegółowo w kolejnych rozdziałach pracy.

Epitaksjalnie osadzony, niedomieszkowany intencjonalnie fosforek indu UD-InP cechuje się przewodnictwem cieplnym rzędu 70 W/mK, ale wykazuje naturalne przewodnictwo elektronowe. Oznacza to, że UD-InP nie zapewni izolacji elektrycznej struktur laserowych. Kompensację koncentracji samoistnej można jednak uzyskać przez wprowadzenie do sieci krystalicznej InP głębokich poziomów pułapkowych, tworzonych na przykład przez atomy żelaza [111].

Badania nad InP kompensowanym atomami żelaza prowadzono dla opisanych w poprzednich podrozdziałach warunków wzrostu. Jako metaloorganicznego źródła żelaza użyto ferrocenu, Cp_2Fe . Zgodnie z założeniami w pracy [76], graniczna

rozpuszczalność żelaza N_{Fe} w epitaksjalnych warstwach InP jest funkcją temperatury wzrostu:

$$N_{Fe} = 3 \times 10^{21} \times \exp(-0,8 \pm 0,2 \text{ eV}/kT) \text{ (cm}^{-3}\text{)}, \quad (12)$$

gdzie k jest stałą Boltzmann, a T temperaturą wzrostu. Przy koncentracjach żelaza przekraczających tę wartość, nadmiarowe atomy wbudowują się międzywęzłowo (nie są aktywne elektrycznie) oraz mają tendencję do tworzenia wytrąceń Fe-P, zaburzających wzrost warstwy. Cechę tę wykorzystano do określenia początkowych warunków wzrostu warstw InP:Fe: zaburzenie morfologii powierzchni przez obecność wytrąceń Fe-P pozwoliło na szybką weryfikację technologiczną osiągnięcia przesycenia InP żelazem, co w kolejnych etapach badań pozwoliło zmniejszyć tę koncentrację aż do optymalnego poziomu. Parametry wzrostu warstw InP:Fe zestawiono w tabeli 2.

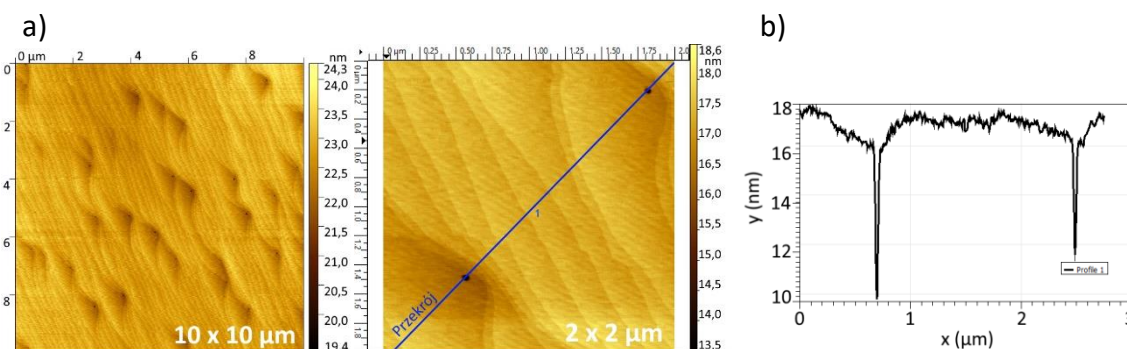
Tab. 2 Zestawienie podstawowych parametrów wzrostu warstw InP:Fe oraz referencyjnych UD-InP.

Numer próbki	GR ($\mu\text{m/h}$)	$V_{\text{H}_2/\text{Cp}_2\text{Fe}}$ (ml/min)	$\text{Cp}_2\text{Fe/TMIn}$ (%)	ρ (Ωcm)
P109 (UD-InP)	1,14	-	-	10
P110	1,14	40	0,0458	$8,11 \times 10^7$
P112	1,14	40	0,0458	b.d.
P113 (UD-InP)	1,14	-	-	b.d.
P117	4,34	80	0,0220	$4,62 \times 10^8$
P118	4,34	40	0,0114	$4,62 \times 10^8$
P119	4,34	20	0,0057	$4,59 \times 10^8$
P120	4,34	10	0,0029	$2,10 \times 10^8$
P125	4,34	20	0,0057	b.d.

gdzie $\text{Cp}_2\text{Fe/TMIn}$ to stosunek molowy par źródła żelaza do źródła indu.

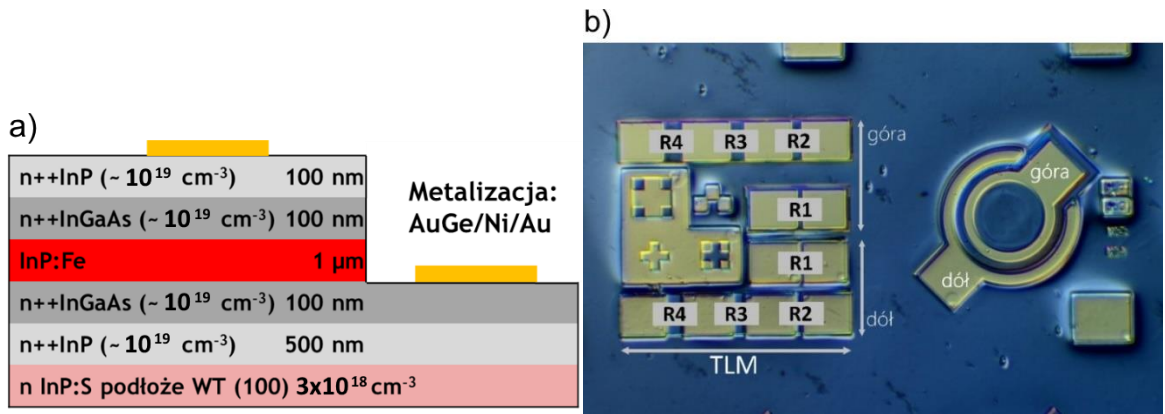
Pierwsze procesy epitaksjalne dotyczyły osadzania warstw InP:Fe o grubości 1 μm oraz warstw referencyjnych UD-InP bez domieszki żelaza. Dla ułamka molowego źródła

żelaza do źródła indu $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{TmIn}$ wynoszącego 0,0458% osiągnięto stan przesylenia InP żelazem z obserwowanym zaburzeniem morfologii powierzchni (rysunek 34).



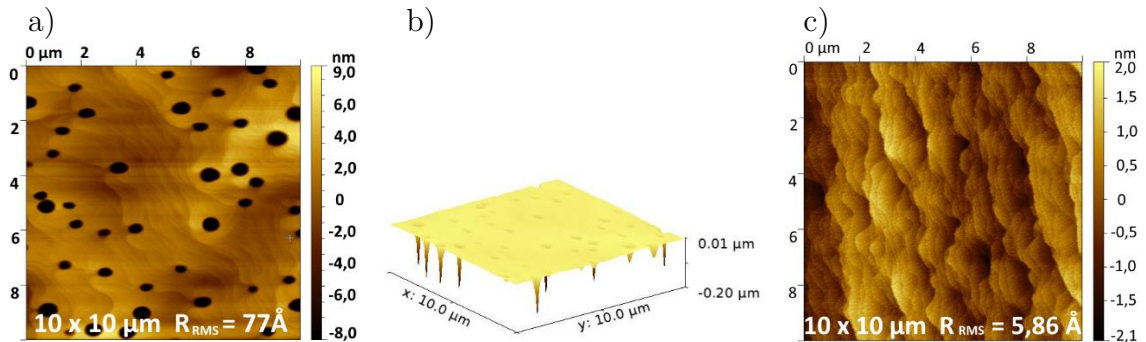
Rys. 34 Obrazy AFM powierzchni warstwy InP:Fe wraz z widocznymi wytrąceniami Fe-P skutkującymi zaburzeniem wzrostu epitaksjalnego (a) oraz przekrój przez wytrącenie Fe-P (b).

Ponieważ zaobserwowano wytrącenia Fe-P na powierzchni, koncentracja żelaza w warstwie InP znajduje się w obszarze przesylenia. Oznacza to, że wszystkie możliwe pułapki nośników zostały aktywowane elektrycznie, a materiał powinien odznaczać się największą możliwą rezystywnością. W celu kontroli aktywnych elektrycznie poziomów pułapkowych pochodzących z żelaza wykonano pomiary rezystywności warstw InP:Fe. Zaprojektowano i wykonano rezystory cylindryczne, zawierające warstwę InP:Fe umieszczoną pomiędzy podwójnymi warstwami podkontaktowymi $n++\text{-InGaAs}/\text{InP}$ wysokodoprowadzonymi na poziomie 10^{19} cm^{-3} . Warstwy podkontaktowe zapewniają równomierny rozkład potencjałów od góry oraz dołu badanej izolacyjnej warstwy InP:Fe. Następnie techniką mokrego trawienia wytworzono struktury rezystorów oraz naniesiono górne i dolne kontakty metaliczne $\text{AuGe}/\text{Ni}/\text{Au}$. Dzięki zastosowaniu roztworów trawiących selektywnie InGaAs w stosunku do InP, oraz odwrotnie, proces trawienia automatycznie był stopowany na poszczególnych warstwach. Schemat oraz zdjęcie wytworzonej struktury rezystora umieszczono na rysunku 35.



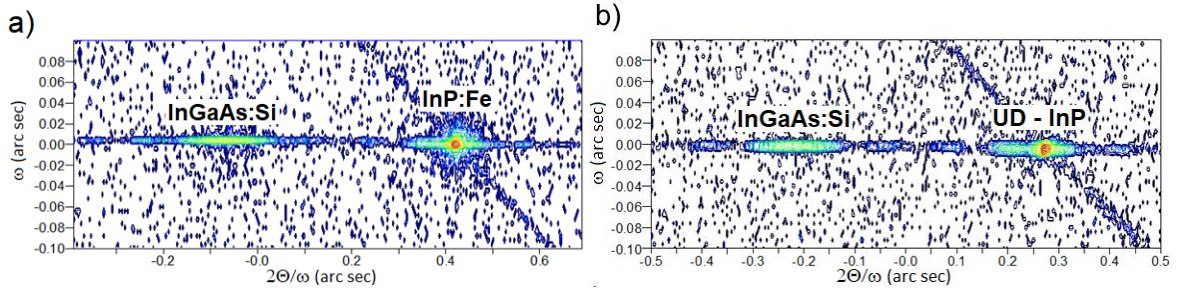
Rys. 35 Schemat (a) oraz zdjęcie wytworzonej struktury rezystora cylindrycznego (b) do badania rezystywności warstwy InP:Fe.

Przed procesem wytrawienia cylindrycznych rezystorów, zbadano morfologię powierzchni oraz jakość krystaliczną struktury epitaksjalnej. Morfologia zobrazowana na rysunku 36 pokazuje, że wytrącenia Fe-P powodują zaburzenia wzrostu propagujące się aż do powierzchni heterostruktury, tym samym potwierdzając konieczność optymalizacji koncentracji żelaza.



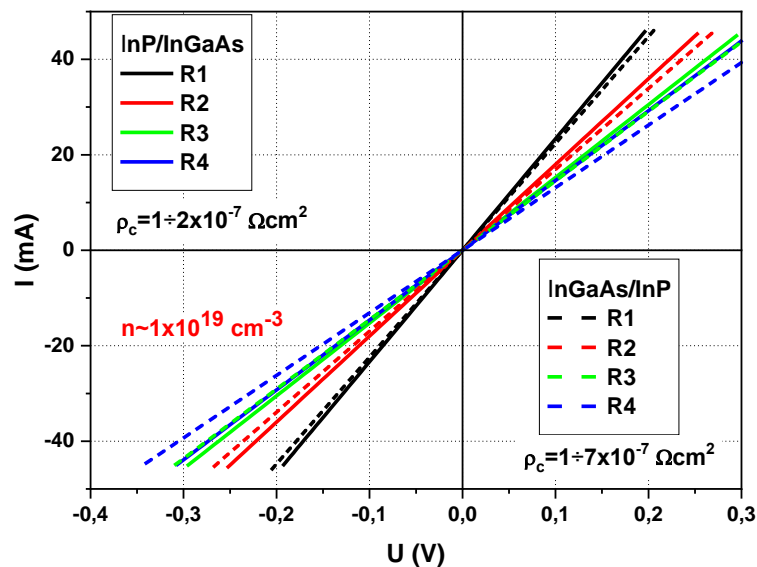
Rys. 36 Morfologia powierzchni struktur epitaksjalnych przed wytrawieniem rezystorów cylindrycznych, zobrazowana za pomocą mikroskopii sił atomowych: z warstwą InP:Fe (a), przekrój przez wytrącenia Fe-P (b) oraz referencyjnej UD-InP (c).

Analogiczne wnioski wynikają z obserwacji map sieci odwrotnych wokół refleksu 004 (rysunek 37). W wypadku struktury kompensowanej żelazem występuje rozpraszanie dyfuzyjne wokół refleksu podłożowego, spowodowane zaburzeniami wzrostu. Wartym odnotowania jest fakt, że refleks występujący na lewo od podłoża InP jest związany z pewnym niedopasowaniem sieciowym warstwy podkontaktowej $n++$ InGaAs do InP, a nie badanej warstwy InP:Fe.



Rys. 37 Mapy sieci odwrotnej struktury epitaksjalnej zawierającej: badaną warstwę InP:Fe (a) oraz referencyjną warstwę UD-InP (b).

Kolejnym etapem po wytrawieniu struktury oraz naniesieniu metalizacji było wtopienie kontaktów, gdyż kontakt AuGe/Ni/Au bez wygrzania wykazywał charakter nieliniowy. Testowano temperatury wygrzewania z zakresu $300 \div 350^\circ\text{C}$. Stwierdzono, że powyżej 330°C parametry elektryczne nie ulegają dalszej poprawie. Określono optymalne parametry wtapiania kontaktów na: $T=330^\circ\text{C}$ oraz $t=5$ min. Charakterystyka wtopionych kontaktów, zmierzona metodą czterostrzową, została przedstawiona na rysunku 38. Kontakty są omowe (liniowa zależność I-U), z rezystancją charakterystyczną na poziomie $k \times 10^{-7} \Omega\text{cm}^2$.

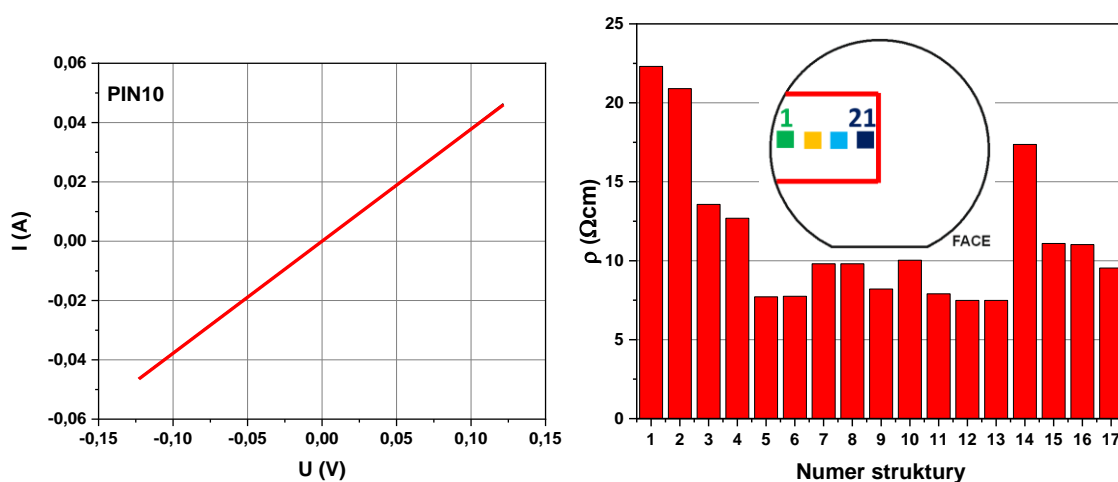


Rys. 38 Charakterystyka prądowo-napięciowa wtopionych kontaktów AuGe/Ni/Au na warstwach podkontaktowych $n++$ InP oraz $n++$ InGaAs.

Wytworzone struktury rezystorów badano kolejno, wzdłuż średnicy podłoża, aby zaobserwować jednorodność rozkładu właściwości elektrycznych. Przez rezystory przepuszczano prąd, z liniowej części charakterystyki wyznaczano rezystancję elementu, a następnie obliczono rezystywność zgodnie ze wzorem:

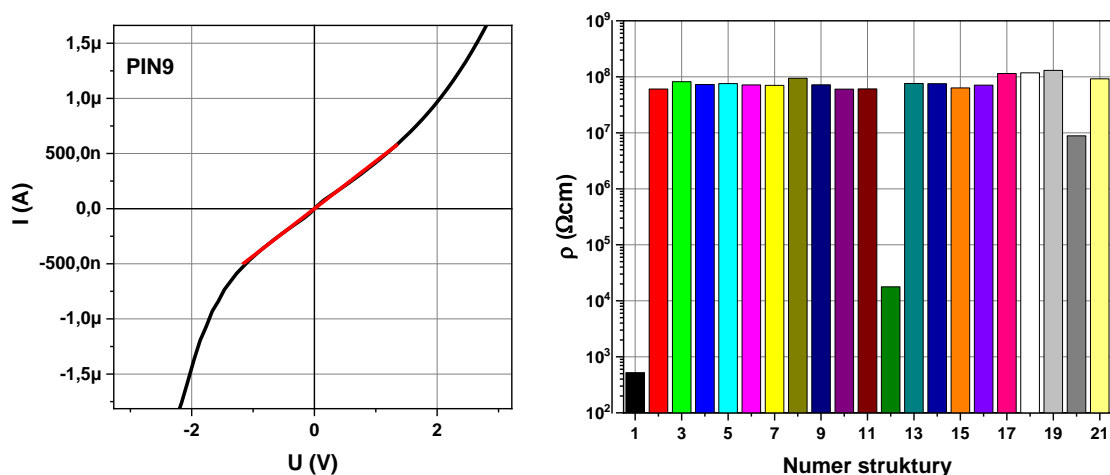
$$\rho = R \frac{S}{h},$$

gdzie R to rezystancja, S to pole przekroju rezystora, a h to jego długość. Przykładową charakterystykę prądowo-napięciową oraz rozkład rezystywności wzdłuż średnicy podłoża dla rezystorów referencyjnych z warstwą UD-InP przedstawiono na rysunku 39.



Rys. 39 Charakterystyka prądowo-napięciowa przykładowego referencyjnego rezystora cylindrycznego oraz rozkład wartości rezystywności elementów rozmieszczonych wzdłuż średnicy podłoża.

Rezystory referencyjne, czyli oparte na niedomieszkowanej intencjonalnie warstwie UD-InP, wykazywały liniowy charakter przewodnictwa w całym zakresie pomiarowym. Wyliczone wartości rezystywności warstwy UD-InP oscylowały w zakresie $7,5 \div 22 \Omega\text{cm}$, ze średnią wartością wynoszącą $11,5 \Omega\text{cm}$. Oznacza to jednoznacznie, że samoistne warstwy fosorku indu nie spełniają wymagań warstw izolacyjnych. Analogiczne pomiary wykonano dla struktur rezystorów z warstwami InP:Fe kompensowanymi żelazem. Wyniki pokazano na rysunku 40.

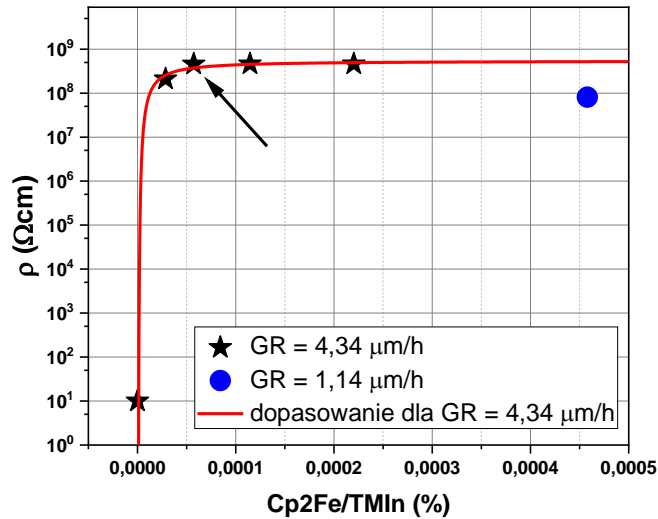


Rys. 40 Charakterystyka prądowo-napięciowa przykładowego rezystora cylindrycznego z warstwą InP:Fe oraz rozkład wartości rezystywności elementów rozmieszczonych wzdłuż średnicy podłoża.

Rezystancja struktur z warstwami InP:Fe była liczona w liniowym obszarze charakterystyki prądowo-napięciowej. Osiągnięte wartości rezystywności wahały się między 6×10^7 a $1,3 \times 10^8 \Omega\text{cm}$, ze średnią wartością wynoszącą $8 \times 10^7 \Omega\text{cm}$, co oznacza wzrost o 7 rzędów wielkości, w stosunku do rezystorów referencyjnych z warstwami UD-InP.

W kolejnej serii eksperymentów zastosowano zwiększenie szybkości wzrostu warstw InP:Fe z 1,14 do 4,34 $\mu\text{m}/\text{h}$, celem zminimalizowania koncentracji samoistnej, a w efekcie uzyskania jeszcze większej rezystywności. W kolejnych badaniach optymalizowano stężenie źródła żelaza, w celu uzyskania maksymalnej rezystywności bez pogorszenia morfologii powierzchni na skutek wytrąceń Fe-P. Badania polegały na wykonaniu szeregu procesów epitaksjalnego wzrostu warstw InP:Fe, podczas których stężenie źródła żelaza w reaktorze było zmniejszane dwukrotnie w stosunku do poprzedniego. Następnie wytworzono struktury rezystorów cylindrycznych na bazie nowopowstałych warstw oraz wyznaczono ich rezystywności. Wyniki pokazano na rysunku 41.

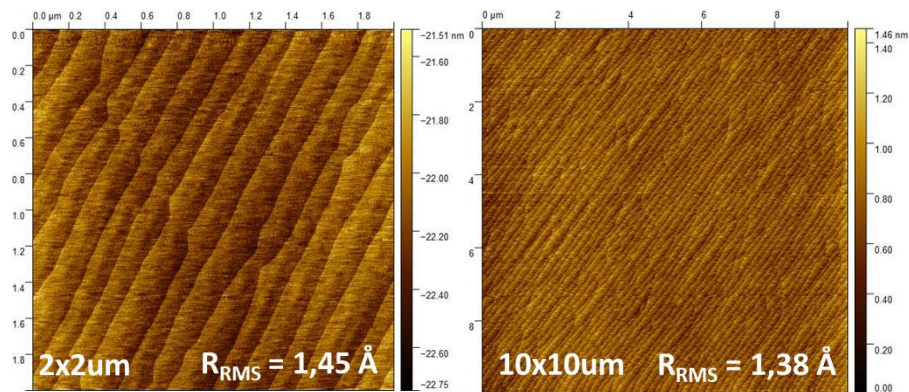
Na wykresie zaznaczono punkt optymalny, gdzie dla stosunku $\text{CP}_2\text{Fe}/\text{TMin} = 5,7243 \times 10^{-5}$ oraz szybkości wzrostu $\text{GR} = 4,34 \mu\text{m}/\text{h}$ uzyskano



Rys. 41 Zależność rezystywności warstwy InP:Fe w funkcji stężenia źródła żelaza w reaktorze epitaksjalnym.

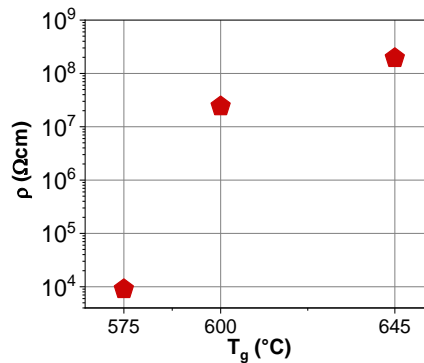
rezystywność na granicy obszaru nasycenia charakterystyki. Ostatecznie osiągnięta rezystywność warstw InP:Fe wyniosła $4,6 \times 10^8 \Omega\text{cm}$, przewyższając nieznacznie dane literaturowe [77,112].

W opracowanych optymalnych warunkach wzrostu, osadzono wysokorezystywną warstwę InP:Fe o grubości 8 μm , o potencjalnym zastosowaniu w strukturach laserów kaskadowych z zagrzebaną heterostrukturą BH-QCL. Warstwa ta, pomimo znacznej grubości, nie wykazywała żadnych zaburzeń wzrostu, a jej średnia chropowatość wynosiła ok. 1,4 \AA (rysunek 42). Uzyskane wyniki potwierdzają, że opracowana technologia warstw InP:Fe w pełni spełnia wymagania warstw izolacyjnych, stosowanych w strukturach przyrządowych laserów kaskadowych BH-QCL.



Rys. 42 Obrazy AFM powierzchni wysokorezystywnnej warstwy InP:Fe o grubości 8 μm , osadzonej w optymalnych warunkach procesu LP-MOVPE.

Dodatkowo, mając na uwadze potencjalną konieczność obniżenia temperatury wzrostu warstw InP:Fe, w celu uniknięcia degradacji rdzenia lasera, wykonano serię eksperymentów, badając wpływ temperatury na rezystywność warstw InP kompensowanych żelazem. Uzyskane wyniki pokazano na rysunku 43. Zgodnie z zależnością (3) graniczna rozpuszczalność żelaza w fosforu indu silnie zależy od temperatury procesu epitaksji, co z kolei przekłada się na rezystywność warstw. Dla temperatury 600°C uzyskano spadek rezystywności warstw InP:Fe o rząd wielkości, natomiast obniżenie temperatury o kolejne 25°C pogorszyło rezystywność aż o 4 rzędy. Wprowadza to ograniczenie uzyskiwania wysokorezystywnych warstw epitaksjalnych InP:Fe do struktur osadzanych w temperaturach wyższych bądź równych 600°C.



Rys. 43 Zależność rezystywności warstw InP:Fe od temperatury epitaksji.

Podsumowując, opracowano technologię wysokorezystywnych warstw InP kompensowanych żelazem jako izolacji elektrycznej do konstrukcji laserów QCL z zagrzebaną heterostrukturą. Wprowadzając żelazo do warstw InP uzyskano efekt pułapkowania nośników samoistnych, zwiększając znacznie ich rezystywność. Osiągnięto najwyższą możliwą rezystywność warstw InP:Fe bez pojawiania się wytrąceń Fe-P. Wykonano struktury rezystorów cylindrycznych do kontroli rezystywności warstw InP:Fe. Uzyskano wzrost rezystywności z $11 \Omega\text{cm}$ dla warstw UD-InP, do $4,6 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ dla warstw InP:Fe. Zbadano, że skuteczność kompensacji koncentracji samoistnej żelazem maleje wraz z temperaturą osadzania, zmniejszając rezystywność do $10^4 \Omega\text{cm}$ dla temperatury $T_g = 575^\circ\text{C}$. Otrzymano doskonałą morfologię warstw InP:Fe

o grubości 8 μm , osadzonych w optymalnych warunkach, co również wyczerpuje wymogi stawiane warstwom izolacyjnym do zastosowania w konstrukcjach laserów BH-QCL.

7.2. Warstwy InGaAs

7.2.1. Warstwy UD-InGaAs niedomieszkowane intencjonalnie

Rdzeń kwantowego lasera kaskadowego składa się z okresowo powtarzanych modułów zawierających wiele studni kwantowych oraz barier. Z wielu materiałów dopasowanych sieciowo do podłoża InP wyróżnić można dwa, zapewniające odpowiednio dużą nieciągłość pasma przewodnictwa ΔE_C : InGaAs jako studnia oraz AlInAs jako bariera.

InGaAs gwarantuje dopasowanie sieciowe do InP dla zawartości molowej indu około 53%. Omawiane niedopasowanie sieciowe ε do podłoża wyznaczone jest według zależności:

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{\text{InGaAs}} - a_{\text{InP}}}{a_{\text{InP}}}, \quad (13)$$

gdzie a_{InP} to parametr sieciowy InP, równy 5,869 Å [113], natomiast a_{InGaAs} to parametr sieciowy InGaAs wyliczony zgodnie z prawem Vegarda [114,115]:

$$a_{\text{InGaAs}} = x \cdot a_{\text{InAs}} + (1 - x) a_{\text{GaAs}}, \quad (14)$$

gdzie x to molowa zawartość indu w związku, a a_{InAs} oraz a_{GaAs} to parametry sieciowe InAs oraz GaAs, wynoszące odpowiednio 6,0583 oraz 5,6533 Å [113]. Na potrzeby niniejszej pracy przyjmuje się, że materiały dopasowane sieciowo to takie, których wartość bezwzględna niedopasowania jest mniejsza niż 200 ppm, chociaż w literaturze spotkać można informację, że granica ta może być nawet rzędu 500 ppm.

InGaAs jest półprzewodnikowym związkiem potrójnym, złożonym z dwóch atomów grupy III i początkowe badania nad jego wzrostem skupiały się na znalezieniu stosunku molowego atomów tej grupy zapewniającego jak najmniejsze niedopasowanie sieciowe tego materiału do podłoża. Podstawowe parametry wzrostu niedomieszkowanych intencjonalnie warstw UD-InGaAs zestawiono w tabeli 3.

Tab. 3 Parametry wzrostu niedomieszkowanych warstw UD-In_xGa_{1-x}As na podłożu InP.

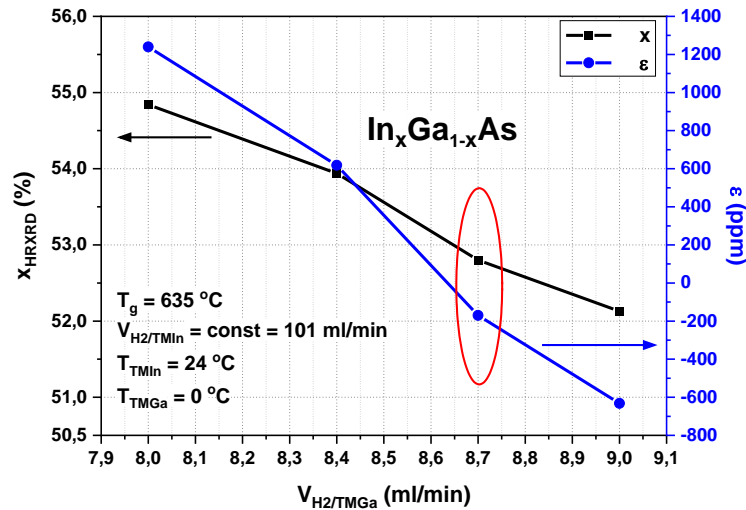
Numer próbki	GR (μm/h)	V _{H₂/TMGa} (ml/min)	V _{H₂/TMIn} (ml/min)	Ga/III -	ε (ppm)	x (%)
P14	3,12	8	101	0,34	1240	54,84
P15	3,12	9	101	0,37	-632	52,13
P16	3,12	8,4	101	0,35	618	53,94
P18	3,12	8,7	101	0,36	-170	52,80
P42	3,12	8,7	101	0,36	69	53,17
P51	1,56	4,35	50,5	0,36	318	53,53
P67	1,08	3	34,8	0,36	400	53,65

gdzie V_{H₂/TMGa} i V_{H₂/TMIn} to przepływy gazu nośnego odpowiednio przez źródło galu oraz indu, Ga/III to stosunek molowy ilości źródła galu do sumy wszystkich źródeł grupy III, a ε to niedopasowanie sieciowe warstwy UD-InGaAs do podłoża InP.

Składem warstw UD-InGaAs sterowano zmieniając przepływ gazu nośnego przez źródło galowe V_{H₂/TMGa}, zachowując stały przepływ wodoru przez źródło indu V_{H₂/TMIn}. Pierwsze procesy wykazywały duże niedopasowanie warstw UD-In_xGa_{1-x}As do podłoża, przekraczające 1000 ppm. Zależność zarówno składu związku potrójnego (x), jak i jego niedopasowania (ε), od przepływu gazu nośnego przez źródło galowe (V_{H₂/TMGa}) przedstawiono na wyznaczonej krzywej kalibracyjnej (rysunek 44).

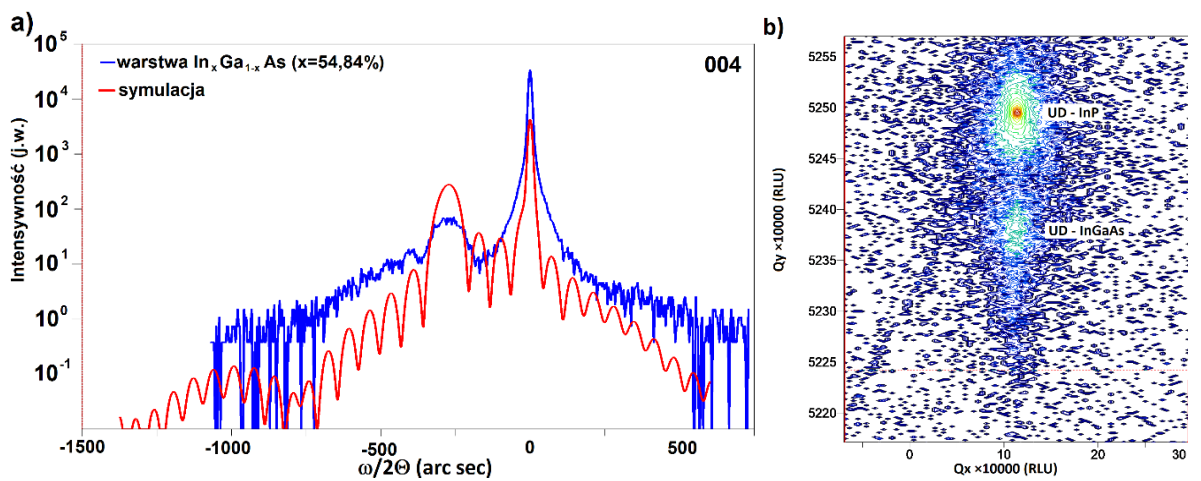
Wyniki badań rentgenowskich niedopasowanej warstwy InGaAs z zawartością indu wynoszącą 54,84%, co odpowiada niedopasowaniu sieciowemu ε = 1240 ppm, pokazano na rysunku 45. Na krzywej dyfrakcyjnej (rysunek 45a) występuje wyraźne odseparowanie refleksów warstwy oraz podłoża, a mapa sieci odwrotnej (rysunek 45b) uwidacznia znaczne rozpraszanie dyfuzyjne oraz relaksację na poziomie 18,8%.

W wyniku szeregu procesów optymalizacyjnych otrzymano warstwę InGaAs o zawartości indu 52,8%, dla której badania rentgenowskie wykazały niedopasowanie



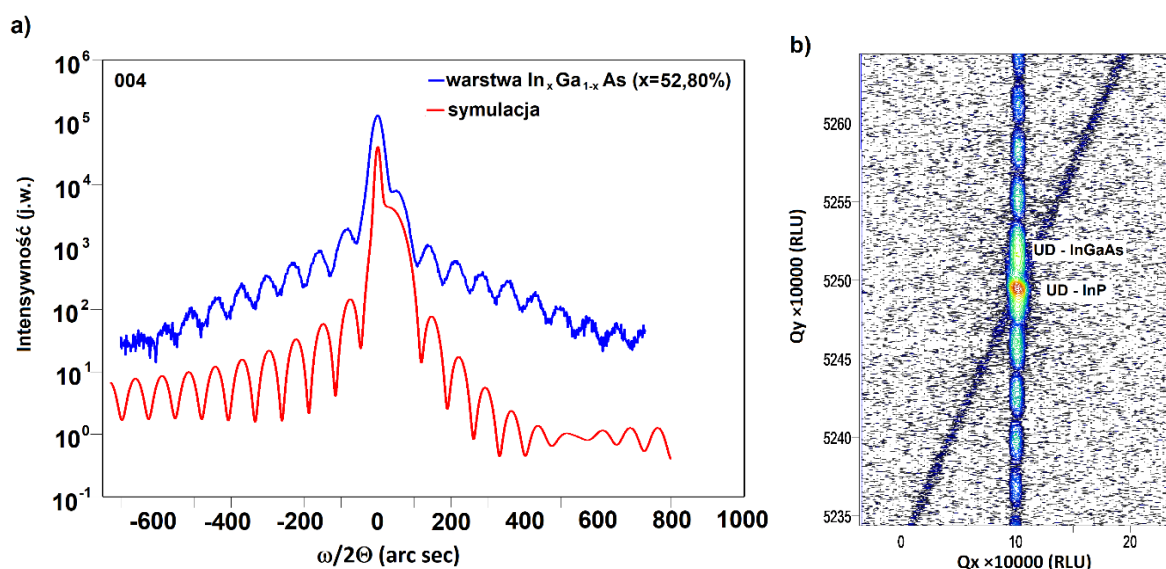
Rys. 44 Krzywa kalibracyjna określająca wpływ przepływu gazu nośnego przez źródło galowe na skład oraz niedopasowanie związku potrójnego UD-InGaAs do podłoża InP.

sieciowe do InP o wartości $\varepsilon = -170$ ppm (rysunek 46). Zatem według wcześniejszych założeń, warstwę tę można traktować jako dopasowaną do podłoża InP. Mapa sieci odwrotnej nie wykazuje żadnych poszerzeń, czy rozpraszania dyfuzyjnego, co świadczy o dobrej jakości strukturalnej (rysunek 46b).

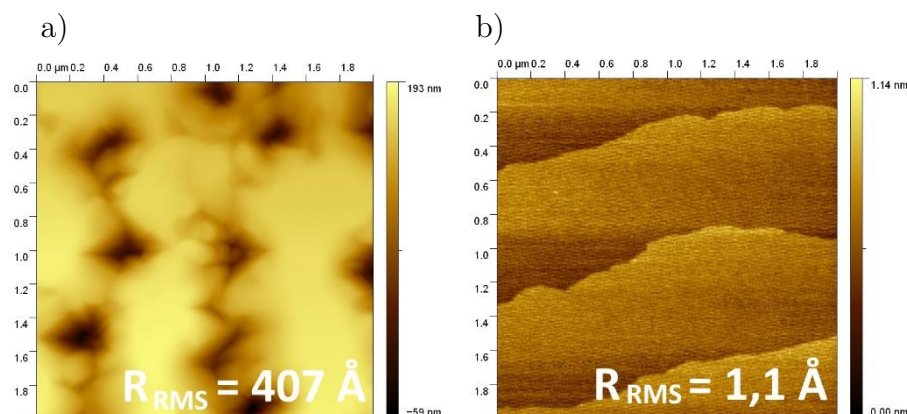


Rys. 45 Pomiary rentgenowskie warstwy InGaAs o zawartości indu 54,84% (relaksacja na poziomie 18,8%): krzywa dyfrakcyjna (a) oraz mapa sieci odwrotnej (b).

Na obrazach AFM można zaobserwować szerokie, regularne tarasy na powierzchni tej warstwy, o średniej chropowatości R_{RMS} wynoszącej zaledwie $1,1 \text{ \AA}$ (rysunek 47b). Na obrazie AFM powierzchni warstwy InGaAs niedopasowanej do podłoża InP (rysunek 47a) widać zanik modu wzrostu typu „step flow”, zatem nie spełnia ona wymagań urządzeń optoelektronicznych. Następnie zbadano parametry optyczne tej warstwy.

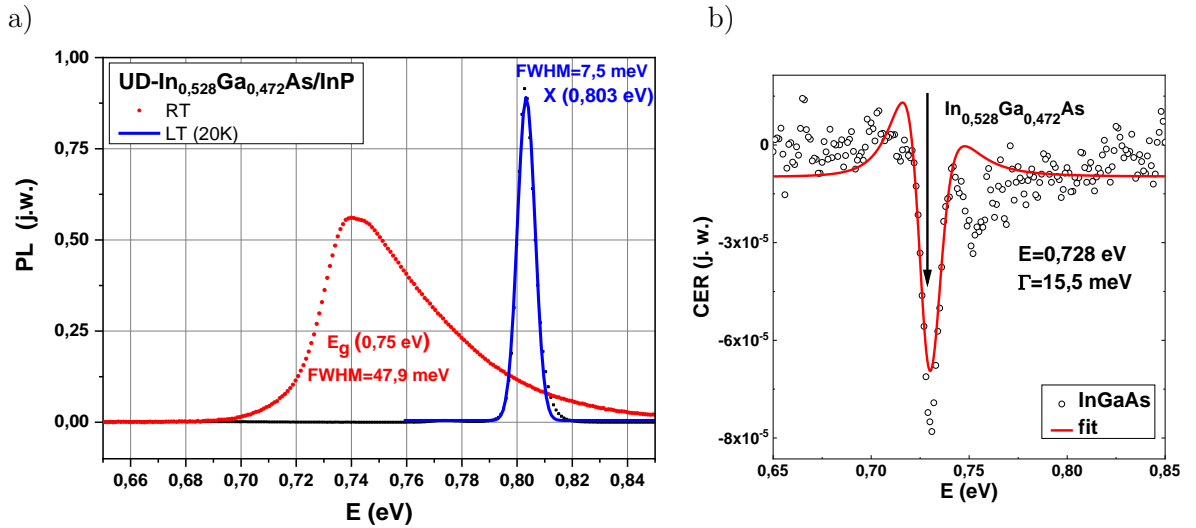


Rys. 46 Pomiary rentgenowskie warstwy InGaAs dopasowanej sieciowo do InP, o zawartości indu 52.8% ($\epsilon = -170$ ppm): krzywa dyfrakcyjna (a) oraz mapa sieci odwrotnej (b).



Rys. 47 Obrazy AFM warstw InGaAs niedopasowanej (a) oraz dopasowanej (b) do podłoża InP.

Parametry optyczne warstwy InGaAs dopasowanej do InP badano przy zastosowaniu spektroskopii fotoluminescencji PL oraz bezkontaktowego elektroodbicia CER (ang. *contactless electroreflectance*, rysunek 48). Widmo PL zmierzone w 20 K jest wąskie (FWHM = 7,5 meV) i ostre, a w temperaturze pokojowej maksimum emisji przypada na 0,75 eV (rysunek 48a). Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że warstwy InGaAs, osadzone w zoptymalizowanych warunkach procesu LP-MOVPE, spełniają wymagania współczesnej optoelektroniki.



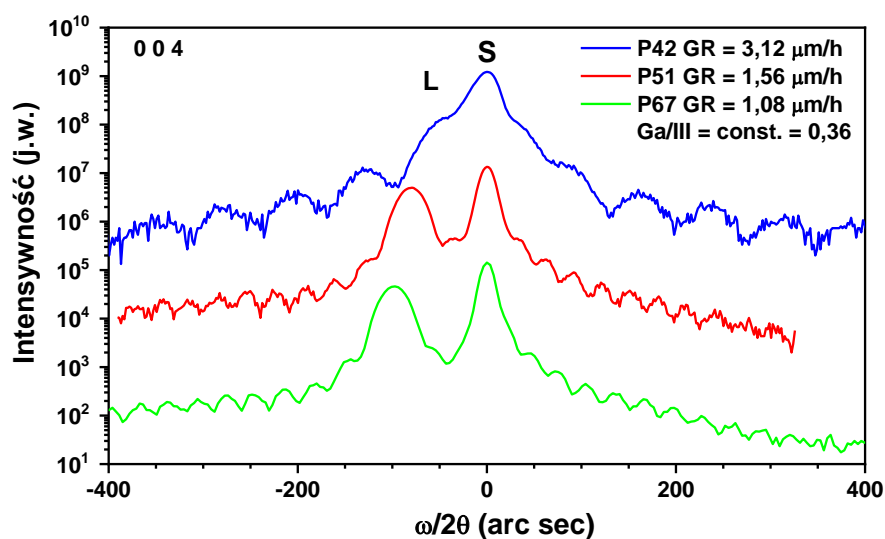
Rys. 48 Zmierzone widma warstwy InGaAs, dopasowanej sieciowo do InP: fotoluminescencji (a) oraz bezkontaktowego elektroodbicia (b).

Z uwagi na fakt, że związek InGaAs jest elementem składowym rdzenia lasera kaskadowego o subnanometrowej grubości, zdecydowano się na spowolnienie epitaksjalnego wzrostu tego materiału (w stosunku do stosowanej szybkości $GR = 3 \mu\text{m/h}$, czyli 8 \AA/s), w celu lepszej kontroli jego grubości. Zatem, kolejnym etapem prac było zbadanie wpływu szybkości wzrostu na właściwości warstw InGaAs.

Intuicyjnie, proporcjonalne zmniejszenie przepływu gazu nośnego przez źródła indowe ($V_{\text{H}_2/\text{TMIn}}$), galowe ($V_{\text{H}_2/\text{TMGa}}$) oraz przepływu arsenowodoru (V_{AsH_3}), przy zachowaniu opracowanego wcześniej optymalnego stosunku molowego $\text{Ga/III} = 0,36$, powinno zapewnić identyczny skład warstwy InGaAs, przy mniejszej szybkości jej wzrostu. Badania pokazały jednak, że sterowanie jednocześnie szybkością i składem warstwy jest bardziej złożone.

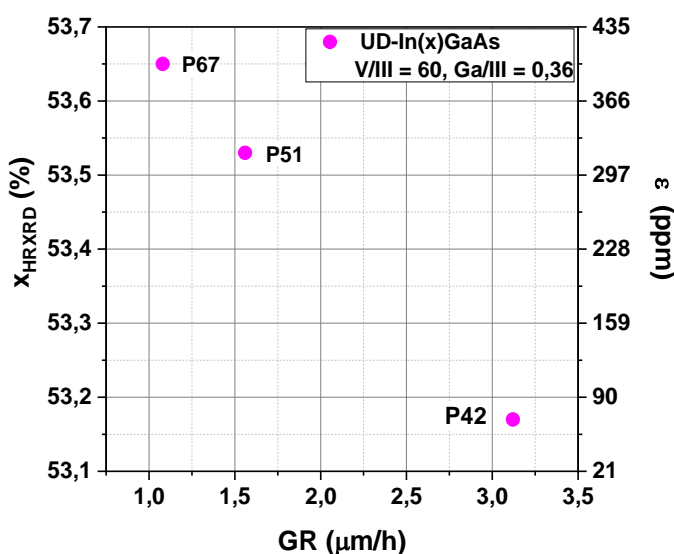
Przepływ $V_{\text{H}_2/\text{TMGa}}$ zmniejszono najpierw dwukrotnie, a potem aż do minimalnej możliwej do wysterowania wartości 3 ml/min , przy jednoczesnej proporcjonalnej zmianie pozostałych przepływów związków źródłowych. O ile szybkość wzrostu GR , zgodnie z oczekiwaniami, zmienia się proporcjonalnie do przepływów, to skład warstwy InGaAs niestety nie pozostaje stały. Wyniki badań rentgenowskich warstw InGaAs, osadzanych

z różnymi szybkościami wzrostu ($GR = 1,08; 1,56$ i $3,12 \mu\text{m/h}$), przy stałym stosunku $Ga/III = 0,36$, przestawiono na rysunku 49.



Rys. 49 Krzywe dyfrakcyjne warstw InGaAs, osadzanych z różnymi szybkościami wzrostu, przy stałym stosunku molowym $Ga/III = 0,36$.

Analizując zmierzone krzywe dyfrakcyjne, można zauważyć, że refleks od warstwy L niemalże pokrywa się z refleksem podłożowym S, dla $GR = 3,12 \mu\text{m/h}$, natomiast wraz ze zmniejszaniem szybkości wzrostu, rośnie jego odseparowanie od refleksu podłożowego, co skutkuje zwiększeniem niedopasowania sieciowego ϵ do 400 ppm (dla $GR = 1,08 \mu\text{m/h}$). Na rysunku 50 pokazano zależność składu warstwy InGaAs (parametr x) oraz jej niedopasowania do InP (parametr ϵ) od szybkości jej wzrostu GR .



Rys. 50 Zależność składu x oraz niedopasowania ϵ warstwy $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ do InP od szybkości wzrostu GR .

W badanym zakresie zależność ta ma charakter liniowy. Oznacza to, że już na etapie projektowania procesu wzrostu warstw UD-InGaAs należy uwzględnić w obliczeniach wpływ szybkości wzrostu na skład materiału wyjściowego, co w znacznym stopniu ułatwia liniowy charakter otrzymanej zależności.

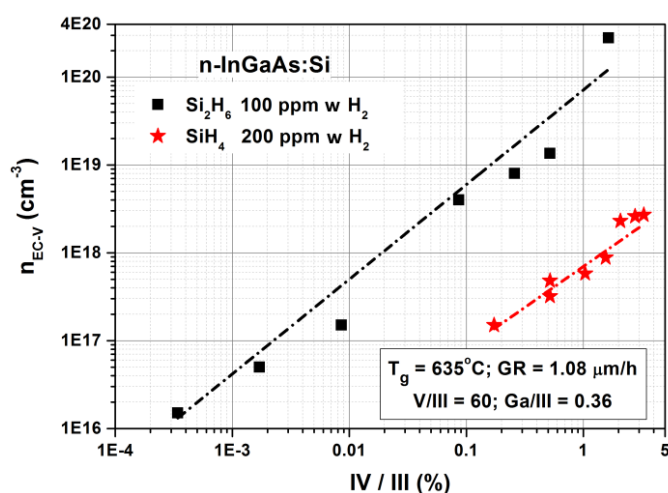
Podsumowując, opracowano technologię osadzania niedomieszkowanych warstw UD-InGaAs stanowiących główny element składowy rdzenia kwantowego lasera kaskadowego. Ze względu na fakt, że jest to związek potrójny, dążono do uzyskania jak najlepszego dopasowania sieciowego względem podłoża InP. Badano właściwości warstw UD-InGaAs w zakresie szybkości wzrostu $GR = 1,08 \div 3,12 \mu\text{m/h}$. Skład warstw kontrolowano regulując przepływ gazu nośnego przez źródło galu $V_{\text{H}_2/\text{TMGa}}$, w efekcie zmieniając stosunek molowy Ga/III. Dla warstw niedopasowanych sieciowo do InP obserwowano silne rozpraszanie dyfuzyjne wokół refleksu 004 na mapach sieci odwrotnej. W opracowanych, optymalnych warunkach procesu wzrostu UD-InGaAs uzyskano zadowalającą parametry strukturalne, wąską linię spektralną na widmach optycznych, a morfologia powierzchni wykazała średnią chropowatość R_{RMS} na poziomie $1,1 \text{ \AA}$. Badania wykazały wpływ szybkości wzrostu na skład związku InGaAs, co musi być uwzględnione na etapie projektowania struktury lasera. Umożliwia to wyznaczona krzywa kalibracyjna zależności składu stopów UD-InGaAs oraz wielkość niedopasowania sieciowego warstw do InP od szybkości ich wzrostu.

7.2.2. Warstwy InGaAs:Si domieszkowane na typ n

Związek potrójny InGaAs jako element konstrukcji części aktywnej lasera kaskadowego, występuje jako materiał niedomieszkowany oraz lekko domieszkowany na typ n . Wprowadzenie domieszki donorowej jest konieczne w celu dostarczenia nośników do obszaru aktywnego oraz wyrównania rozkładu pola elektrycznego w obszarze rdzenia. Podobnie jak w wypadku domieszkowania warstw InP, badania nad wbudowywaniem

atomów domieszki donorowej do InGaAs prowadzono z wykorzystaniem silanu oraz disilanu.

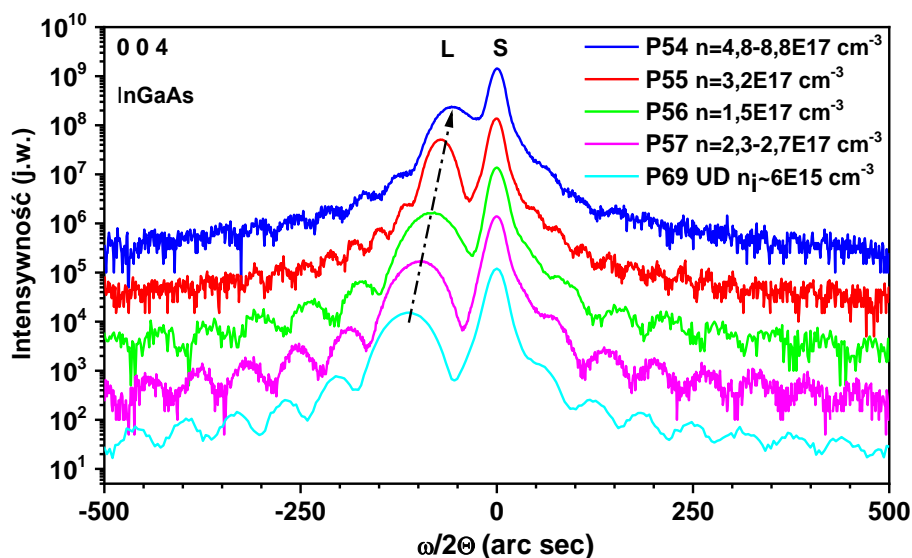
Wykorzystując opracowane optymalne warunki wzrostu warstw niedomieszkowanych UD-InGaAs, przeprowadzono badania epitaksji tych związków w atmosferze wzbogaconej o źródło krzemu - SiH₄ oraz Si₂H₆. Analogicznie do warstw InP, silan okazał się mało wydajnym źródłem do uzyskania poziomów domieszkowania w zakresie kilku rzędów wielkości. Po zmianie źródła na disilan osiągnięto domieszkowanie InGaAs w pełnym zakresie koncentracji 10¹⁶ ÷ 10²⁰ cm⁻³, czyli od poziomu samoistnego do koncentracji powodującej degenerację półprzewodnika. Na rysunku 51 pokazano zależność poziomu domieszkowania warstw InGaAs:Si od stosunku molowego źródła domieszki donorowej do źródeł pierwiastków grupy III (IV/III), zarówno dla silanu, jak i disilanu. Obydwie krzywe kalibracyjne wyznaczono dla stałych, następujących parametrów technologicznych: temperatura wzrostu T_g = 635°C, GR = 1,08 μm/h, V/III = 60 i Ga/III = 0,36. Otrzymane zależności są liniowe i zgodnie z oczekiwaniami, obserwuje się wzrost koncentracji swobodnych nośników o prawie dwa rzędy wielkości przy zastosowaniu disilanu.



Rys. 51 Zależność koncentracji swobodnych nośników w warstwach InGaAs:Si od stosunku molowego IV/III, dla silanu oraz disilanu.

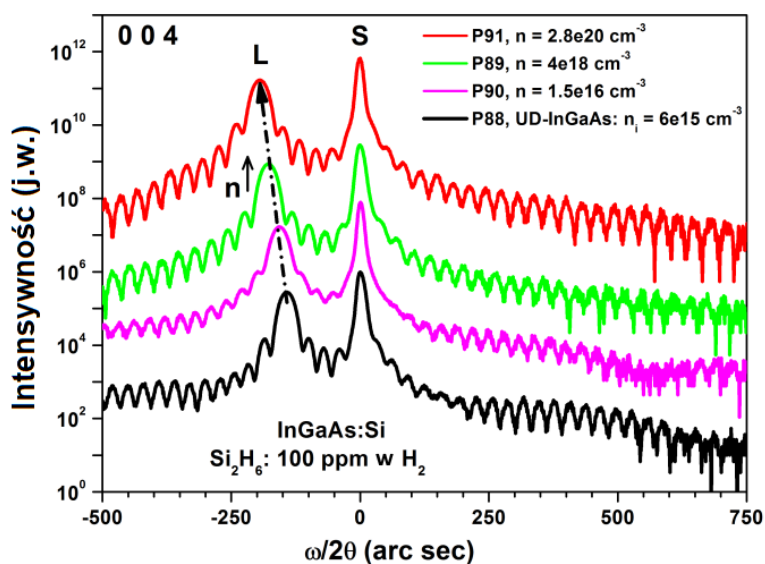
Wstępne badania warstw InGaAs:Si wykazały, że obecność domieszki nie wpływa w sposób znaczący na szybkość wzrostu, ale wraz ze wzrostem koncentracji donorów,

rozmiar komórki elementarnej InGaAs maleje. Przejawia się to przesunięciem refleksu od warstwy InGaAs:Si (L) w stronę refleksu podłożowego InP (S) wraz ze wzrostem koncentracji domieszki donorowej (rysunek 52).



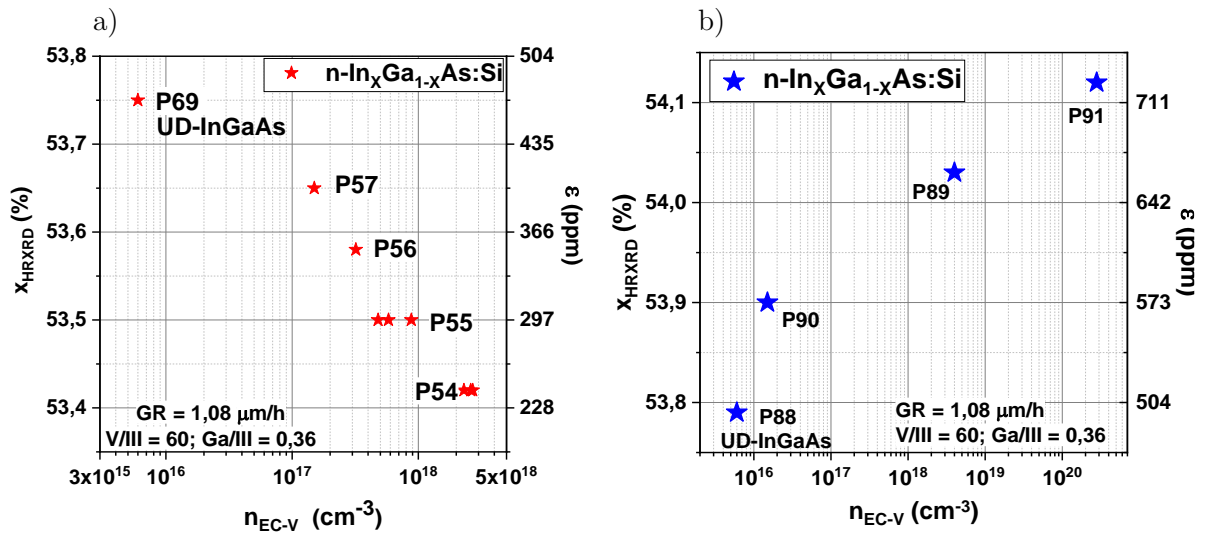
Rys. 52 Krzywe dyfrakcyjne warstw InGaAs:Si, zmierzone dla różnych poziomów domieszkowania, stosując silan jako źródło krzemu.

Natomiast stosując disilan zamiast silanu, obserwuje się zjawisko odwrotne: refleks od warstwy L przesuwają się w kierunku mniejszych kątów ω , czyli oddala się od refleksu podłożowego S, dla rosnących poziomów domieszkowania (rysunek 53).



Rys. 53 Krzywe dyfrakcyjne warstw InGaAs:Si, zmierzone dla różnych poziomów domieszkowania, stosując disilan jako źródło krzemu.

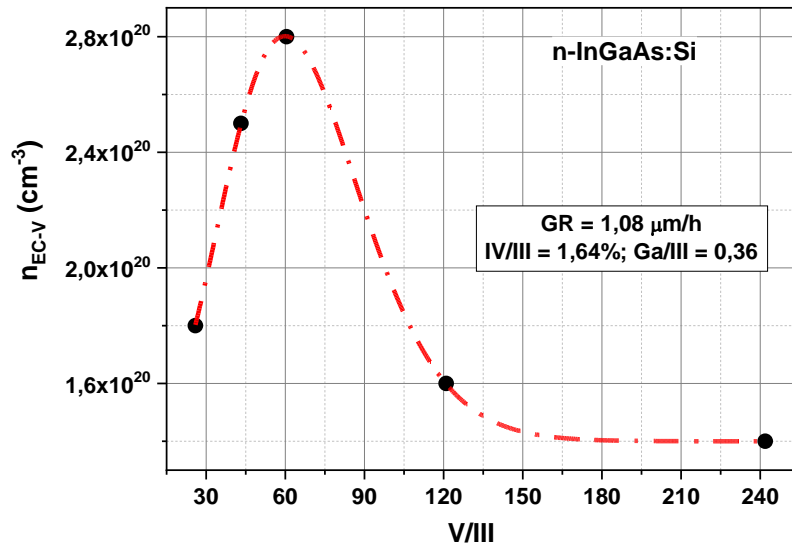
Zależność składu warstw $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Si}$ oraz ich niedopasowania do podłoża InP w funkcji koncentracji swobodnych nośników pokazano na rysunku 54.



Rys. 54 Wpływ koncentracji domieszki w warstwie InGaAs:Si na jej skład oraz niedopasowanie do InP przy użyciu silanu (a) oraz disilanu (b) jako źródła krzemu.

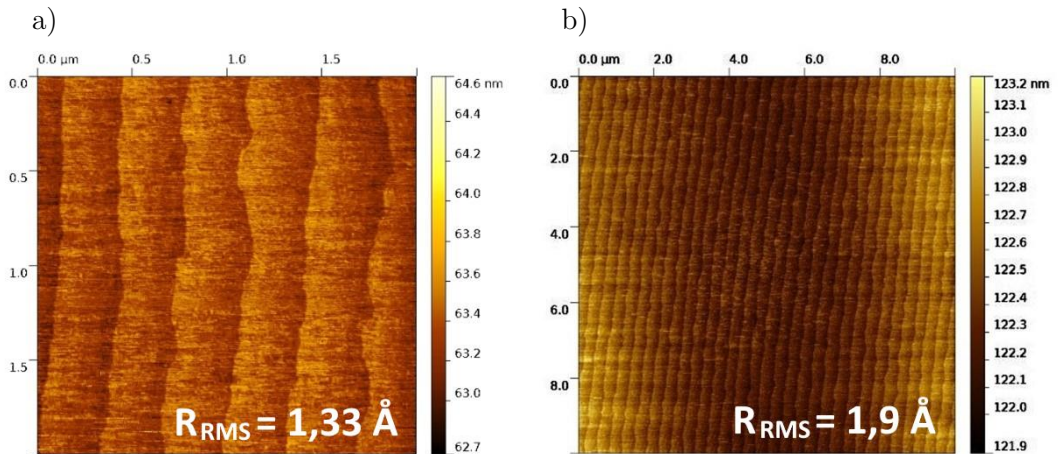
Z otrzymanych charakterystyk wynika, że projektując proces wzrostu warstw InGaAs:Si należy skompensować wpływ obecności domieszki krzemowej na jej skład, co skutkuje zmianą stopnia niedopasowania do podłoża, szczególnie jest to istotne przy użyciu silanu (rysunek 54a). Kompensację tego niekorzystnego efektu można uzyskać np. przez zmianę przepływu $V_{\text{H}_2/\text{TMGa}}$ przy zachowaniu stałej wartości $V_{\text{H}_2/\text{TMIn}}$.

Ponieważ krzem jest domieszką amfoteryczną, tzn. może wbudowywać się w węzły sieci krystalicznej zarówno atomów III jak i V grupy, zbadano wpływ wielkości nadciśnienia arsenu (pierwiastek V grupy) na efektywność domieszkowania warstw InGaAs na typ n . Dla stałych wartości przepływów źródeł atomów grupy III oraz Si_2H_6 , zmieniano przepływ arsenowodoru, regulując wartość stosunku molowego V/III w zakresie ~ 30 do 240. Zaobserwowano, że zmiana ilości atomów V grupy wpływa niemonotonicznie na efektywność wbudowywania się domieszki donorowej do warstwy InGaAs:Si. Zależność tę przedstawiono na rysunku 55. Maksimum efektywność przypada na wartość stosunku molowego V/III = 60, co pozwoliło wybrać ją jako optymalną do osadzania warstw wysokodomieszkowanych.



Rys. 55 Efektywność wbudowywania się domieszki donorowej do warstwy InGaAs:Si, dla różnych wartości stosunku molowego V/III.

Na rysunku 56 pokazano obrazy AFM powierzchni warstwy InGaAs:Si domieszkowanych na poziomie 10^{17} cm^{-3} , osadzonych w optymalnych warunkach. Równe, regularne stopnie atomowe odznaczają się bardzo niską średnią chropowatością $R_{RMS} = 1,33 \text{ \AA}$ oraz $1,9 \text{ \AA}$, odpowiednio dla skanów 2×2 oraz $10 \times 10 \text{ \mu m}$.



Rys. 56 Obrazy AFM morfologii powierzchni warstwy InGaAs:Si, osadzonej w warunkach optymalnych. Skany: 2×2 (a) oraz $10 \times 10 \text{ \mu m}$ (b).

Podsumowując, zbadano domieszkowanie warstw InGaAs krzemem. Podobnie jak w wypadku InP stosowano zarówno silan jak i disilan jako źródło domieszki krzemowej. Uzyskano koncentracje domieszkowania od poziomu samoistnego aż do degeneracji półprzewodnika, dla koncentracji powyżej 10^{20} cm^{-3} . Zaobserwowano wpływ poziomu

domieszkowania na skład związku InGaAs:Si, a tym samym dopasowanie sieciowe do InP. Co ciekawe, dla silanu wzrost koncentracji domieszki powodował spadek zawartości molowej indu, przeciwnie do warstw domieszkowanych przy użyciu disilanu. Przy wysokich koncentracjach domieszki uwydatniał się amfoteryczny charakter krzemu jako domieszki, stabilne poziomy uzyskano dla wysokiego stosunku molowego V/III powyżej 100. Morfologia powierzchni warstw InGaAs:Si wykazała niską średnią chropowatość R_{RMS} na poziomie 1,33 Å.

7.3. Warstwy AlInAs

7.3.1. Warstwy UD-AlInAs niedomieszkowane intencjonalnie

Kolejnym materiałem stosowanym w konstrukcji rdzenia lasera kwantowego jest AlInAs dopasowany sieciowo do podłoża InP. Z uwagi na dużą przerwę energetyczną, ok. 1,5 eV (RT), pełni on rolę bariery dla studni kwantowych InGaAs. Ze względu na podobny przebieg procesu epitaksji, algorytm postępowania w opracowaniu technologii warstw AlInAs jest analogiczny jak dla warstw InGaAs.

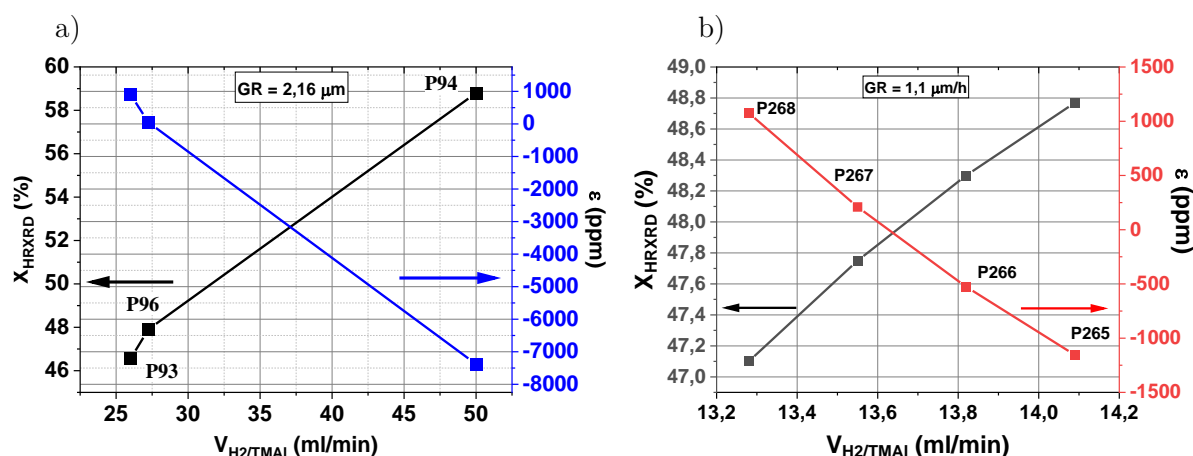
W pierwszym etapie badań skoncentrowano się na optymalizacji parametrów wzrostu niedomieszkowanych warstw UD-AlInAs, których skład zapewni najmniejsze niedopasowanie do podłoża InP. W wypadku związku AlInAs powinien on zawierać około 48% molowych glinu. Zdecydowano się na metodę sterowania składem za pomocą zmiennego przepływu gazu nośnego przez źródło glinowe ($V_{\text{H}_2/\text{TMAI}}$), przy stałym przepływie wodoru przez źródło indowe ($V_{\text{H}_2/\text{TMIIn}}$). Parametry wzrostu przeprowadzonych procesów optymalizacyjnych zebrano w tabeli 4.

Pierwsza seria eksperymentów polegała na szacunkowym określeniu właściwych proporcji pomiędzy materiałami źródłowymi, umożliwiającą wzrost warstw AlInAs na podłożu InP. Niedopasowanie sieciowe ϵ osadzonych warstw UD-AlInAs zawierało się w szerokim zakresie od 1000 aż do ponad -7000 ppm (rysunek 57a).

Tab. 4 Parametry wzrostu niedomieszkowanych warstw UD-Al_xIn_{1-x}As na podłożu InP.

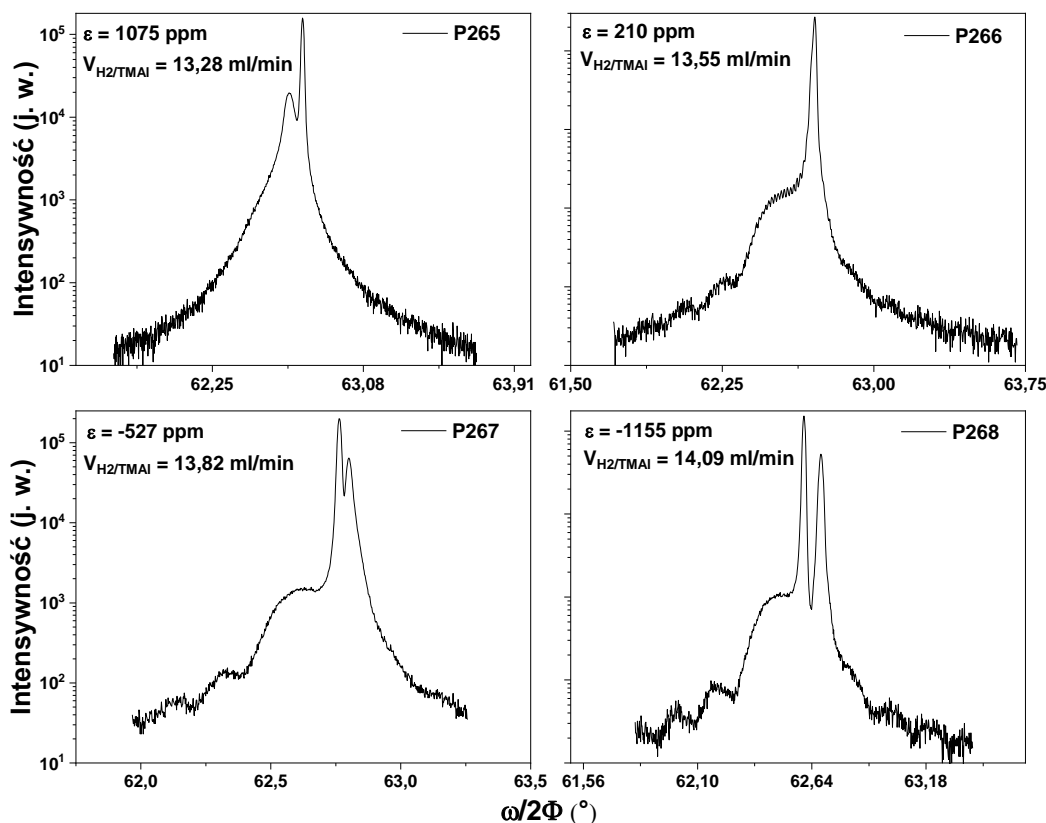
Numer próbki	GR (μm/h)	V _{H₂/TMAI} ₁ (ml/min)	V _{H₂/TMIn} (ml/min)	Al/III -	ε (ppm)	x (%)
P93	2,16	26	70	0,207	-140	46,55
P94	2,16	50	70	0,335	1911	58,8
P96	2,16	27,23	70	0,215	72	48
P265	1,1	13,28	34,8	0,212	1075	47,1
P266	1,1	13,55	34,8	0,215	210	47,75
P267	1,1	13,82	34,8	0,218	-527	48,3
P268	1,1	14,09	34,8	0,222	-1155	48,77

Kolejnym etapem badań była optymalizacja szybkości wzrostu GR warstw UD-AlInAs, zachowując przepływ V_{H₂/TMIn} na takim samym poziomie, jak dla warstw InGaAs, czyli 34,8 ml/min. Głównym celem tych prac było uproszczenie procesu osadzania cienkich studni InGaAs i barier AlInAs, podczas krystalizacji rdzenia lasera QCL, bez konieczności zmiany parametru V_{H₂/TMIn}. Dla założonego przepływu V_{H₂/TMIn} osiągnięto szybkość wzrostu 1,1 μm/h oraz niedopasowanie sieciowe ε w zakresie od -1000 do 1000 ppm, co pozwoliło na wykreślenie krzywych kalibracyjnych stanowiska LP-MOVPE (rysunek 57b).



Rys. 57 Krzywe kalibracyjne określające wpływ przepływu gazu nośnego przez źródło glinowe V_{H₂/TMAI} na skład oraz niedopasowanie warstw UD-Al_xIn_{1-x}As do podłoża InP, dla szybkości wzrostu 2,16 (a) oraz 1,1 μm/h (b).

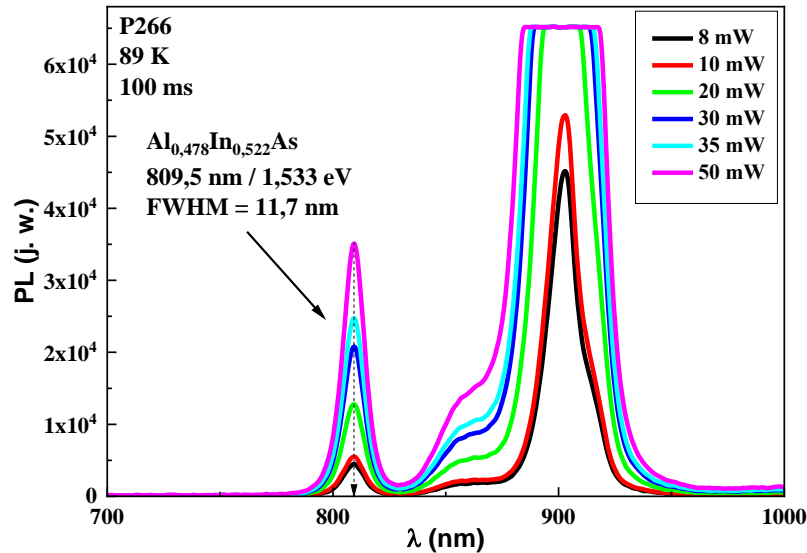
Krzywe dyfrakcyjne warstw UD-AlInAs, osadzonych w $T_g = 645^\circ\text{C}$, przy stałym przepływie $V_{\text{H}_2/\text{TMAI}} = 34,8 \text{ ml/min}$ i przepływie $V_{\text{H}_2/\text{TMAI}}$ zmienianym co 2% w zakresie od 13,28 ml/min do 14,09 ml/min, pokazano na rysunku 58.



Rys. 58 Krzywe dyfrakcyjne warstw UD-AlInAs o niedopasowaniu od -1155 do 1075 ppm względem podłoża InP.

W wypadku każdej z otrzymanych krzywych refleks od warstwy jest symetryczny, co świadczy o jednorodności składu. Dla stosunku molowego $\text{Al/III} = 0,215$ ($V_{\text{H}_2/\text{TMAI}} = 13,55 \text{ ml/min}$), otrzymano skład warstwy UD- $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ najbardziej dopasowany sieciowo do podłoża InP ($\epsilon = 210 \text{ ppm}$, co odpowiada $x = 47,75\%$), której refleks na krzywej dyfrakcyjnej pokrywa się z podłożowym.

Jakość optyczną warstwy UD- $\text{Al}_{0,478}\text{In}_{0,522}\text{As}$, dopasowanej sieciowo do InP, badano przy użyciu spektroskopii fotoluminescencji. Widmo PL zmierzone w temperaturze ciekłego azotu (89K), dla różnych mocy pobudzenia laserem w zakresie $8 \div 50 \text{ mW}$, pokazano na rysunku 59.



Rys. 59 Widma fotoluminescencji dopasowanej warstwy AlInAs zmierzone dla różnych wartości mocy pobudzenia.

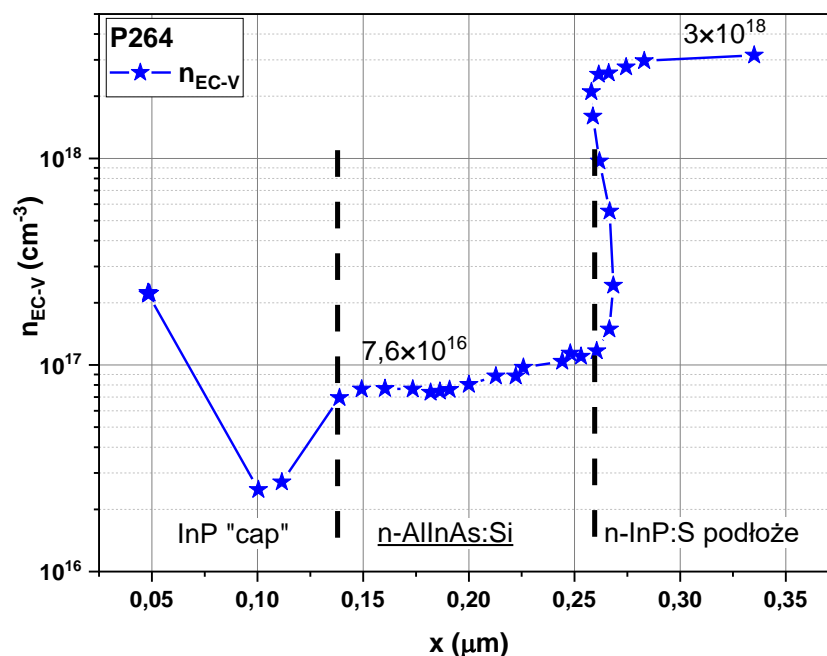
Linia emisyjna warstwy jest wąska i symetryczna. Za obserwowane przejście optyczne w okolicy 809,5 nm odpowiada warstwa UD-AlInAs, natomiast szerokie spektrum emisyjne dla dłuższych fal, jest efektem rozbudowanego energetycznie interfejsu InP/AlInAs [116]. Spektrum to zmienia położenie wraz z mocą pobudzenia, co świadczy że pochodzi od heterostruktury II rodzaju, jaką tworzą te dwa materiały [117]. Natomiast przejście w okolicy 900 nm najprawdopodobniej wynika z rekombinacji elektronu związanego na interfejsie z defektem o charakterze dziurowym w warstwie InP, którego źródłem może być obecność atomów glinu w InP [118].

Podsumowując, opracowano technologię osadzania niedomieszkowanych warstw UD-AlInAs jako barier dla studni kwantowych InGaAs w obszarze rdzenia lasera kaskadowego. Skład warstw regulowano przez zmianę stosunku molowego Al/III. W ramach kalibracji parametrów wzrostu, uzyskano szeroki zakres niedopasowania ϵ warstw AlInAs do podłoża InP: od 1000 do -7000 ppm. Badano szybkości wzrostu GR = 1,1 oraz 2,16 $\mu\text{m}/\text{h}$. Najniższe niedopasowanie $\epsilon = 210$ ppm otrzymano dla stosunku molowego Al/III = 0,215, w temperaturze $T_g = 645^\circ\text{C}$. Analiza widm fotoluminescencji wykazała wysoką jakość optyczną warstw dopasowanych sieciowo do InP oraz zaobserwowano dodatkową odpowiedź od interfejsu AlInAs/InP tworzącego

heterostrukturę II rodzaju. Krzywe dyfrakcyjne wykazały całkowite pokrycie refleksów warstwy UD-AlInAs oraz podłoża InP, co potwierdza uzyskanie dopasowania sieciowego i użyteczność opracowanej technologii w konstrukcji zaawansowanej heterostruktury InGaAs/AlInAs, tworzącej rdzeń lasera kaskadowego.

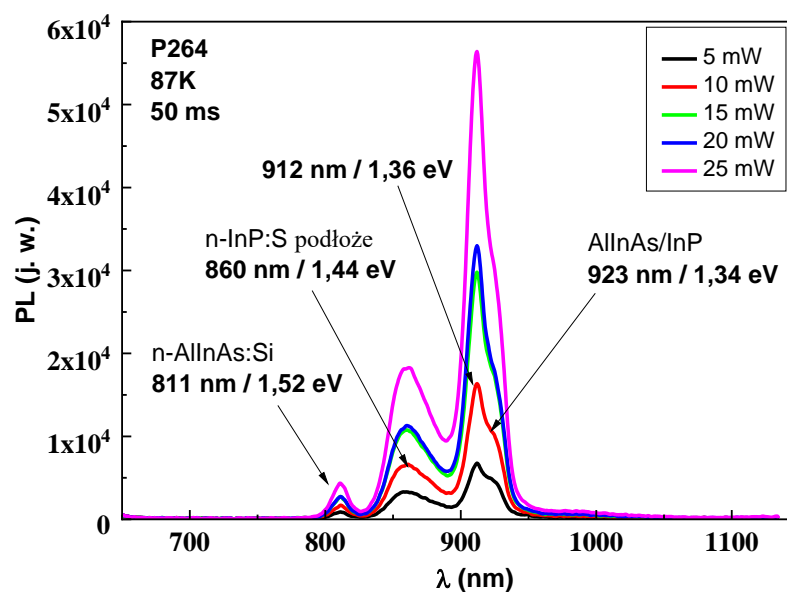
7.3.2. Warstwy AlInAs:Si domieszkowane na typ n

Podobnie jak w wypadku studni InGaAs, niektóre z barier AlInAs, tworzących obszar wstrzykiwania rdzenia lasera kaskadowego, powinny być lekko domieszkowane na typ n . Korzystając z wyników badań omówionych w poprzednich rozdziałach, opracowano technologię domieszkowania warstw AlInAs krzemem, przy użyciu disilanu. Wykonano szereg procesów struktur testowych z warstwą AlInAs:Si o grubości 300 nm i cienkiej warstwy (55 nm) InP:Si w celu zabezpieczenia glinu w badanej warstwie przed utlenieniem. Rozkład elektronów w przykładowej strukturze testowej wyznaczony techniką EC-V, z zakładanym poziomem domieszkowania z zakresu $10^{16} \div 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, przedstawiono na rysunku 60.



Rys. 60 Rozkład koncentracji elektronów w strukturze testowej z warstwą AlInAs:Si.

Pomiar warstwy InP:Si na powierzchni jest niemiarodajny z powodu jej zbyt małej grubości w stosunku do niskiego poziomu koncentracji domieszki. Natomiast warstwa AlInAs:Si, osadzona pomiędzy wysokodomieszkowanym podłożem InP:S i warstwą zabezpieczającą InP:Si, cechuje się stabilnym poziomem koncentracji elektronów $7,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, spełniając wymagania rdzenia lasera. Bliżej podłoża na wynik wpływa już wysoki poziom jego domieszkowania. Dlatego średni poziom domieszki liczony był uwzględniając tylko płaską część rozkładu.



Rys. 61 Widmo fotoluminescencji struktury testowej z warstwą n-AlInAs:Si zmierzone w 87K.

Zmierzone w niskiej temperaturze i przy różnych mocach pobudzenia widma fotoluminescencji omawianej struktury testowej pokazano na rysunku 61. Klasycznie, oprócz piku pochodzącego od samej warstwy AlInAs (1,52 eV), przesuniętego względem referencyjnego z uwagi na obecność domieszki, obserwuje się również rozbudowaną odpowiedź od heterostruktury AlInAs/InP.

Sygnal odpowiadający energii 1,34 eV, mniejszej od przerwy energetycznej zarówno InP jak i AlInAs, związany jest z interfejsem heterostruktury II rodzaju - przesuwają się w kierunku wyższych energii wraz ze wzrostem mocy pobudzenia [119]. Znacznie intensywniejsze przejście widoczne dla energii 1,36 eV wynikać może z obecności nieintencjonalnej domieszki akceptorowej w warstwie InP, jak na przykład magnez [118].

Podsumowując, opracowano technologię domieszkowania warstw AlInAs krzemem na typ n , przy użyciu disilanu. W celu ograniczenia procesu utleniania warstwy AlInAs:Si, badane próbki zabezpieczano powierzchniową warstwą InP:Si. Uzyskano poziomy domieszkowania w zakresie $10^{16} \div 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, co spełnia wymagania obszaru wstrzykiwania rdzenia lasera kwantowego.

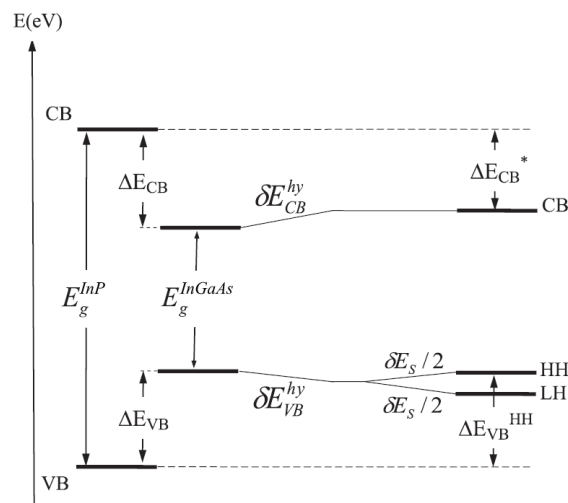
8. Opracowanie technologii struktur kwantowych

Opracowane dotychczas wyniki badań, dotyczące wzrostu warstw epitaksjalnych stanowiły podstawę do kolejnych prac, związanych z opracowaniem technologii struktur kwantowych. Z uwagi na chemiczną naturę epitaksjalnego wzrostu MOVPE, początkowa faza krystalizacji (kinetyka procesu) przebiega inaczej niż w wypadku warstw grubych. Staje się to szczególnie zauważalne w reżimie struktur niskowymiarowych, gdzie grubości warstw są nawet subnanometrowe.

W niniejszym rozdziale zostanie omówiona metodologia opracowania technologii struktur kwantowych, poczynając od obliczeń numerycznych poziomów energetycznych, przez badania wzrostu układów wielokrotnych studni kwantowych MQW, na realizacji struktur supersieci SL kończąc.

8.1. Obliczenia numeryczne

W celu lepszego zrozumienia oraz interpretacji wyników pomiarowych, posłużono się obliczeniami numerycznymi poziomów energetycznych w osadzanych strukturach kwantowych. We wcześniejszych badaniach, parametry sieciowe warstw InGaAs oraz AlInAs nie pokrywały się z parametrem InP, co wprowadzało naprężenia. Wpływ tych naprężeń na strukturę energetyczną uwzględniono zgodnie z hamiltonianem Pikusa-Bira [120], co przedstawiono schematycznie na rysunku 62.



Rys. 62 Struktura energetyczna naprężonej heterostruktury InGaAs/InP [121].

Składowa hydrostatyczna naprężeń, $\delta E^{hy} = \delta E_{CB}^{hy} + \delta E_{VB}^{hy}$, odpowiada za przesunięcie zarówno krawędzi pasma przewodnictwa, jak i walencyjnego. Natomiast komponent ścinający, δE_S , odpowiada za rozszczepienie pasma walencyjnego na pasmo ciężkodziurowe (E_{HH}) oraz lekkodziurowe (E_{LH}). Poziomy energetyczne wewnątrz warstw naprzężonych wyrażone będą w odniesieniu do warstw wolnych od naprężeń w następujący sposób [121]:

$$E_{CB} \varepsilon = E_{CB} \varepsilon = 0 + \delta E_{CB}^{hy}, \quad (15)$$

$$E_{HH} \varepsilon = E_{VB} \varepsilon = 0 + \delta E_{VB}^{hy} - \frac{1}{2} \delta E_S, \quad (16)$$

$$E_{LH} \varepsilon = E_{VB} \varepsilon = 0 + \delta E_{VB}^{hy} + \frac{1}{2} \delta E_S, \quad (17)$$

gdzie:

- $\delta E_{CB}^{hy} = 2a_c \left(1 - \frac{c_{12}}{c_{11}}\right) \varepsilon$ oraz $\delta E_{VB}^{hy} = 2a_v \left(1 - \frac{c_{12}}{c_{11}}\right) \varepsilon$ opisują wpływ składowej hydrostatycznej naprężeń na strukturę energetyczną;
- a_c oraz a_v to potencjały deformacyjne odpowiednio pasma przewodnictwa oraz walencyjnego;
- c_{12} i c_{11} to stałe elastyczne.

Naprężenia w płaszczyźnie wyznaczone są jako tensor naprężeń: $\varepsilon = \frac{a_{warstwa} - a_{InP}}{a_{InP}}$, gdzie $a_{warstwa}$ oraz a_{InP} to odpowiednio parametr sieciowy warstwy oraz podłoża InP. Składowa ścinająca naprężeń została przedstawiona jako $\delta E_S = 2b \left(1 + \frac{2c_{12}}{c_{11}}\right) \varepsilon$, gdzie b to osiowy potencjał deformacyjny. Parametry materiałowe związków potrójnych liczone były proporcjonalnie do zawartości odpowiednich związków binarnych, zgodnie z prawem Vegarda [114,115] (na przykładzie InGaAs):

$$Q^{In_xGa_{1-x}As} = xQ^{InAs} + (1-x)Q^{GaAs}, \quad (18)$$

gdzie Q to dany parametr. Wartości parametrów odpowiednich związków binarnych zestawiono w tabeli 5 [122].

Tab. 5 Parametry materiałowe związków binarnych w temperaturze pokojowej [122].

Parametr	GaAs	InAs	AlAs	InP
Efektywna masa elektronu m_e/m_0	0,067	0,026	0,15	0,0795
Masa ciężkich dziur m_{hh}/m_0	0,51	0,41	0,76	0,6
Masa lekkich dziur m_{lh}/m_0	0,082	0,026	0,15	0,089
Potencjał deformacyjny p.przewodnictwa a_C (eV)	-7,17	-5,08	-5,64	-6,0
Potencjał deformacyjny p.walencyjnego a_V (eV)	-1,16	-1,00	-2,47	-0,6
Osiowy potencjał deformacyjny b (eV)	-2,0	-1,8	-2,3	-2,0
Stała elastyczna c_{11} (GPa)	1221	832,9	1250	1011
Stała elastyczna c_{12} (GPa)	566	452,6	534	561
Parametr sieciowy a (Å)	5,65325	6,0583	5,6611	5,8687
Przerwa energetyczna (eV)	1,43	0,359	3,01	1,35

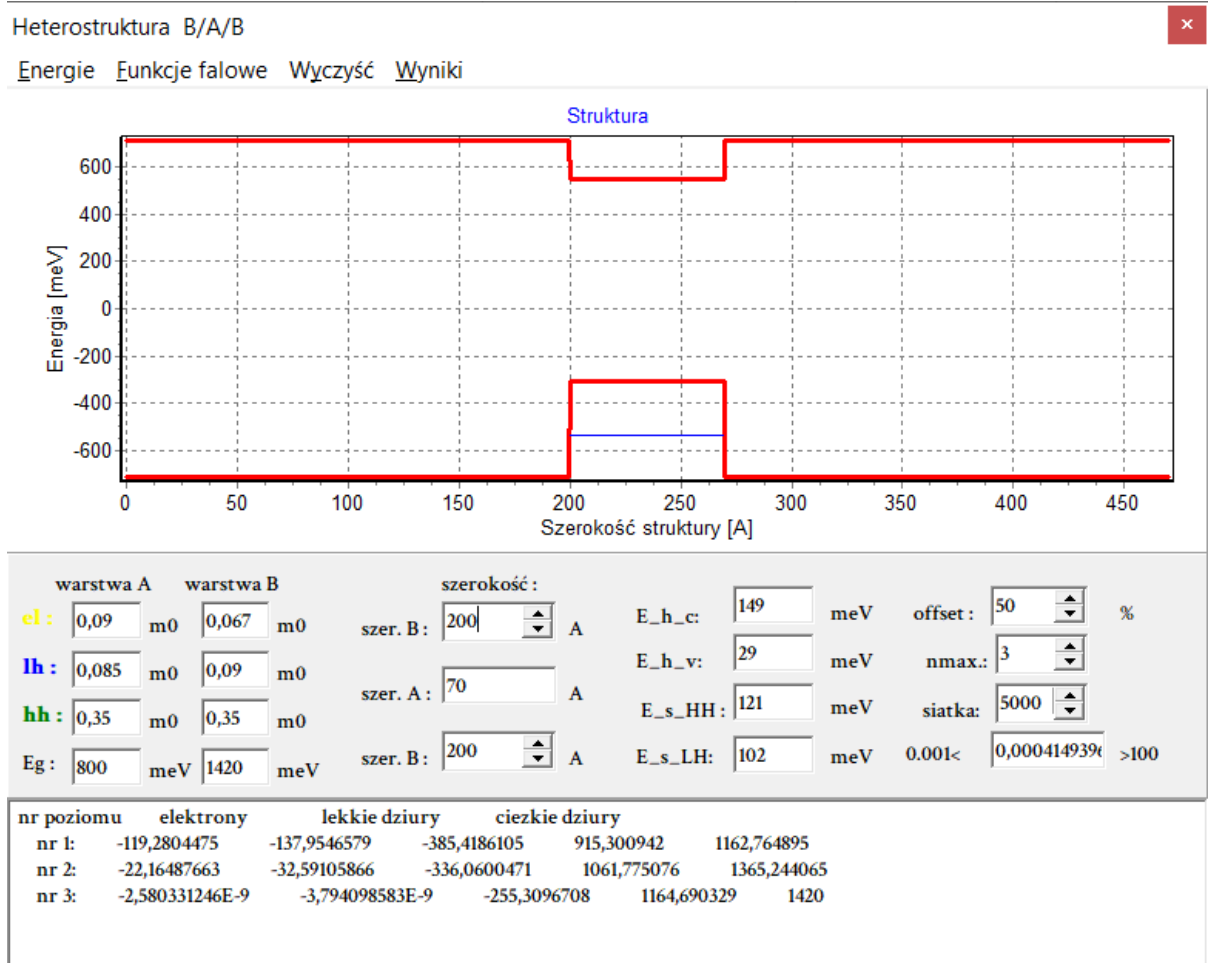
Przerwa energetyczna związku potrójnego wyznaczona była z nieliniowej interpolacji:

$$E_{In_xGa_{1-x}As} = xE_{InAs} + (1-x)E_{GaAs} + Cx(1-x), \quad (19)$$

gdzie E to przerwy energetyczne danych materiałów, a C to parametr nieliniowości, wynoszący odpowiednio -0,58 eV dla InGaAs oraz -0,72 eV dla AlInAs [123].

Otrzymane wartości parametrów związków potrójnych posłużyły następnie jako dane wejściowe do narzędzia wyznaczającego poziomy energetyczne wewnątrz studni kwantowych, rozwiązując numerycznie równanie Schrödingera. Oprogramowanie to zostało stworzone oraz udostępnione, na potrzeby niniejszej pracy, przez prof. dr hab. inż. Roberta Kudrawca z Katedry Inżynierii Materiałów Półprzewodnikowych Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej. Główne okno programu pokazano na rysunku 63. Po wprowadzeniu parametrów materiałowych oprogramowanie wylicza poziomy energetyczne wewnątrz studni kwantowej jako względne przesunięcie wobec krawędzi pasma przewodnictwa lub walencyjnego bariery, niezależnie dla

poziomów elektronowych oraz dziurowych. Wyliczone dane były następnie zapisywane do pliku tekstowego oraz wizualizowane z wykorzystaniem pakietu Origin.



Rys. 63 Główne okno programu do wyznaczania poziomów energetycznych wewnątrz studni kwantowych na podstawie wyliczonych parametrów materiałowych (dzięki uprzejmości prof. Roberta Kudrawca).

8.2. Technologia studni kwantowych InGaAs

Jednym z głównych czynników wpływających na jakość struktur kwantowych jest ostrość interfejsów. W wypadku warstw wieloskładnikowych obserwuje się tendencję indu do segregacji fazowej na powierzchni osadzonej warstwy [68,70,124,125]. Stąd w pierwszym kroku zdecydowano się na badania wzrostu studni kwantowych InGaAs, otoczonych barierami z binarnego związku InP, który wprowadza mniej zmiennych niż związki wieloskładnikowe [126]. Natomiast na kolejnym etapie wprowadzono bariery na

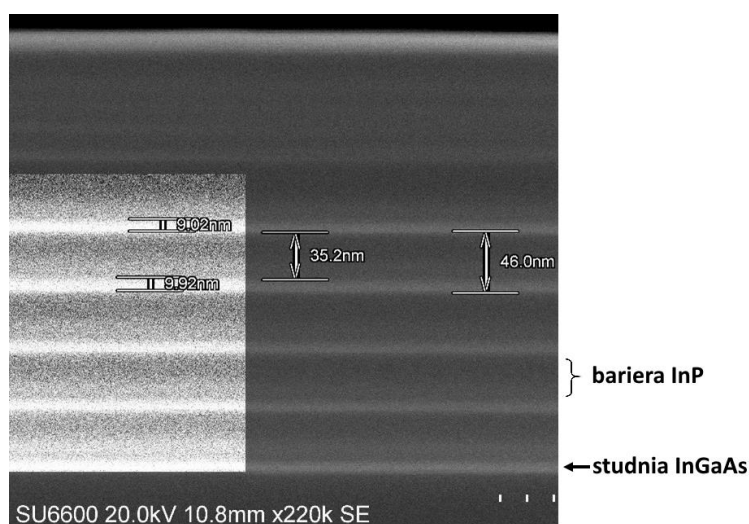
bazie związku potrójnego AlInAs. Parametry wzrostu badanych warstw zostały zebrane w tabeli 6.

Tab. 6 Parametry wzrostu struktur kwantowych na bazie układów materiałowych: $5 \times \text{InGaAs}/\text{InP}$ oraz $5 \times \text{InGaAs}/\text{AlInAs}$.

Numer próbki	Heterostruktura	$d_{\text{QW}}/d_{\text{b}}$ (nm)	GR ($\mu\text{m}/\text{h}$)	τ_{p} (s)	$V_{\text{H}_2/\text{TMAI}}$ (ml/min)	$V_{\text{H}_2/\text{TMIIn}}$ (ml/min)	$V_{\text{H}_2/\text{TMGa}}$ (ml/min)
P97	$5 \times \text{InGaAs}/\text{InP}$	10 / 30	3	5	-	101	8,7
P98	$5 \times \text{InGaAs}/\text{InP}$	10 / 30	3	-	-	101	8,7
P104	$5 \times \text{InGaAs}/\text{AlInAs}$	10 / 30	3		39,3	101	8,7
P105	$5 \times \text{InGaAs}/\text{AlInAs}$	10 / 30	1,03		13,55	34,8	3
P106	$5 \times \text{InGaAs}/\text{AlInAs}$	5 / 30	1,03		13,55	34,8	3

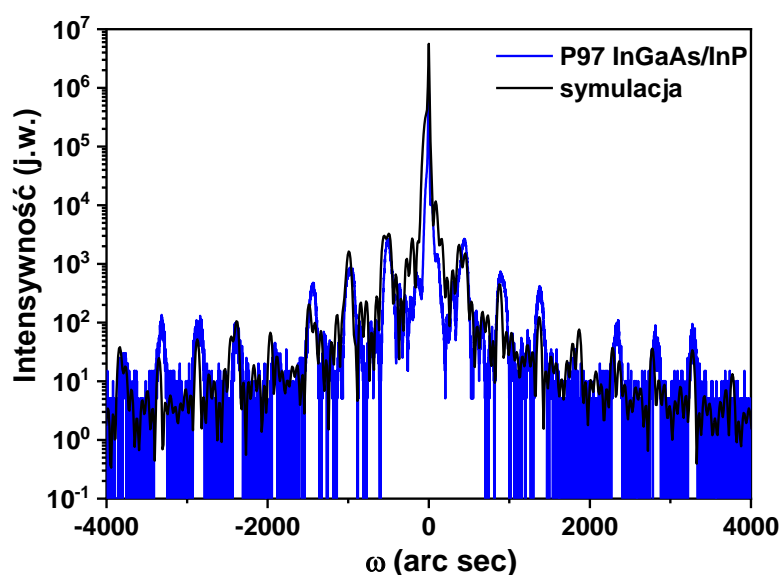
Studnie kwantowe InGaAs z barierami InP osadzano w temperaturze korzystniejszej dla związku potrójnego, czyli 635°C (Rozdział 7.2). Początkowo, para studnia InGaAs o grubości $d_{\text{QW}} = 10$ nm i bariera InP o grubości $d_{\text{b}} = 30$ nm była powtórzona 5 razy, z nominalną szybkością wzrostu $\text{GR} = 3 \mu\text{m}/\text{h}$. Wzrost każdej warstwy dla próbki P97 był poprzedzony przerwą w osadzaniu (czas przedmuchu $\tau_{\text{p}} = 5$ s), w celu odparowania nadmiarowego indu gromadzącego się na powierzchni [127]. Procedura ta okazała się jednak nieskuteczna w wypadku heterostruktury InGaAs/InP. Obraz SEM przekroju poprzecznego próbki P97 pokazano na rysunku 64.

Studnie kwantowe osadzone w procesie z przedmuchami okazały się niejednorodne - rozwarstwione. Na obrazie SEM przekroju (zgodnie z kierunkiem wzrostu), najpierw występuje obszar o wyraźnym kontraście odpowiadający studni InGaAs, następnie obszar przejściowy pomiędzy InGaAs i InP, po czym jednorodny obszar bariery InP. Zjawisko to może być wyjaśnione modelem konkurencyjnej adsorpcji, zaproponowanym przez Nekano [70]. Zakłada on, że segregacja fazowa indu spowodowana jest przez różnice



Rys. 64 Obraz SEM przekroju poprzecznego układu studni kwantowych $5 \times \text{InGaAs}$ (10 nm)/ InP (30 nm), osadzanych przy zastosowaniu przedmuchu pomiędzy kolejnymi warstwami ($\tau_p = 5$ s). Na fragmentach obrazów zastosowano korekcję kontrastu oraz jasności, w celu wypuklenia zjawisk występujących na interfejsach.

w szybkości krystalizacji faz indu oraz galu. Zgodnie z tym modelem, dolną część studni powinien stanowić związek potrójny uboższy w ind, po to, by następnie ustabilizować skład po kilku nanometrach wzrostu. Na rysunku 65 pokazano zmierzoną krzywą dyfrakcyjną dla próbki P97. Najlepsze dopasowanie symulacji do zmierzonej krzywej uzyskano dla gradientowej zawartości indu od 20 do 54,5% w kierunku wzrostu.

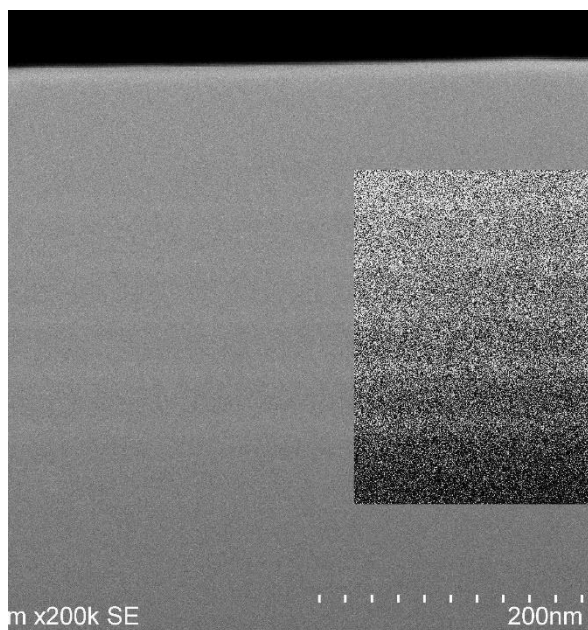


Rys. 65 Zmierzona krzywa dyfrakcyjna układu studni kwantowych $5 \times \text{InGaAs}$ (10 nm)/ InP (30 nm), osadzanych z zastosowaniem przedmuchu ($\tau_p = 5$ s) - kolor czarny oraz symulacja - kolor niebieski.

Na kolejnym etapie badań, optymalizowano proces technologiczny, w celu poprawy jednorodności obszaru studni (ostrości interfejsu). Zaproponowano odmienną procedurę sterowania przepływem materiałów źródłowych, to znaczy:

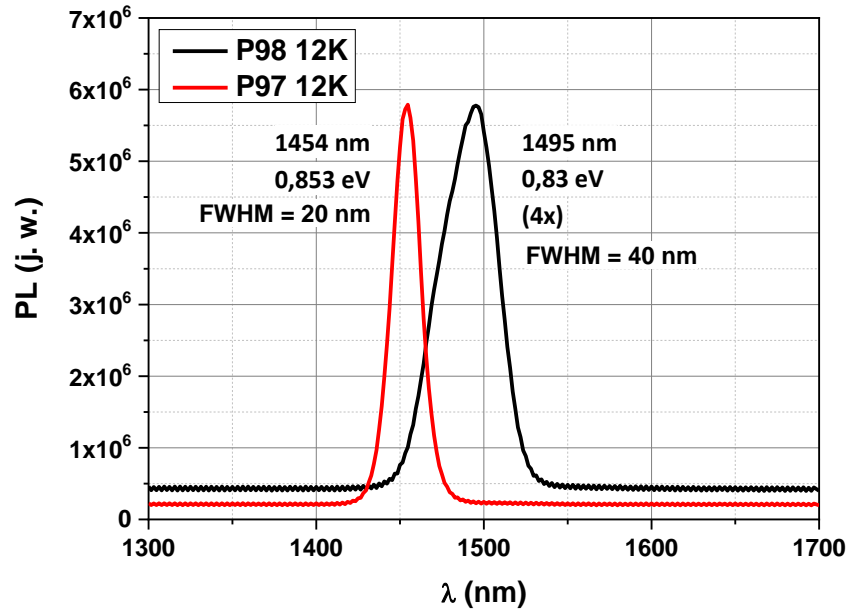
- ustawiono stały, ciągły przepływ $V_{\text{H}_2/\text{TMIIn}}$ dla studni oraz bariery (źródło TMIIn dostarczane do reaktora cały czas podczas wzrostu),
- na czas osadzania studni InGaAs PH_3 był przełączany na AsH_3 wraz z dołączeniem TMGa i odwrotnie przy osadzaniu bariery InP.

Czasy wyłączenia i załączenia źródeł V grupy wynosiły po 0,5 s. Zaproponowany sposób sterowania związkami źródłowymi okazał się skuteczny w uzyskaniu jednorodnego składu studni w heterostrukturze InGaAs/InP, co potwierdza obraz SEM przekroju struktury P98, osadzonej w sposób ciągły (rysunek 66). W tym wypadku nie są widoczne żadne niejednorodności w obszarze studni InGaAs. Pomiar HRXRD także potwierdził brak gradientu indu w warstwach InGaAs.



Rys. 66 Obraz SEM przekroju poprzecznego układu studni kwantowych $5 \times \text{InGaAs}$ (10 nm)/InP (30 nm), osadzanych w sposób ciągły (próbka P98). Na fragmentach obrazów zastosowano korekcję kontrastu oraz jasności, w celu uwypuklenia zjawisk występujących na interfejsach.

Niskotemperaturowe (12 K) widma fotoluminescencji omawianych struktur P97 i P98 przedstawiono na rysunku 67.



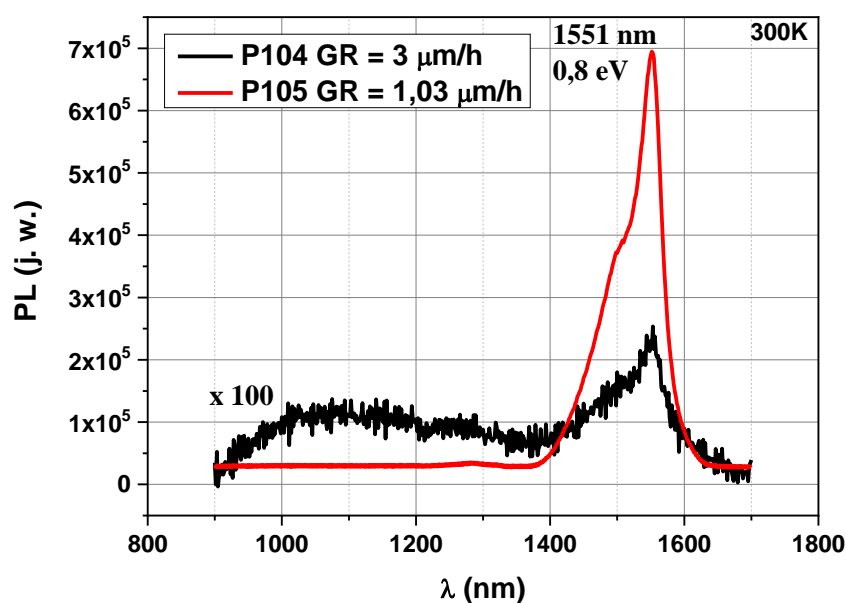
Rys. 67 Niskotemperaturowe widma PL (12 K) układu studni kwantowych $5\times\text{InGaAs}$ (10 nm)/InP (30 nm), osadzanych w procesie z przedmuchem (próbka P97) oraz w sposób ciągły (próbka P98).

Pewnym zaskoczeniem może być węższe widmo struktury P97 z rozwarstwionymi studniami kwantowymi (FWHM = 20 nm), w porównaniu do próbki P98 z jednorodnym składem (FWHM = 40 nm). Ten fakt, w połączeniu z jednoczesnym przesunięciem emisji w kierunku większych energii, pozwala przypuszczać, że ma to związek z redukcją efektywnej szerokości studni, spowodowaną wystąpieniem obszarów o różnej zawartości indu.

Kolejnym etapem badań było zastąpienie barier InP przez AlInAs, docelowy materiał bariery w rdzeniu QCL. Temperatura wzrostu heterostruktur zawierających AlInAs powinna być wyższa niż 635°C , stosowana w studniach InGaAs [128]. Niestety, wyższe temperatury procesu wpływają niekorzystnie na segregację indu, jednakże są niezbędne dla krystalizacji wolnych od defektów warstw AlInAs. Dlatego kolejne procesy wzrostu prowadzono w temperaturze 650°C , jednocześnie minimalizując negatywny efekt segregacji indu przez zwiększenie stosunku molowego V/III do 220.

Wzrost cienkich warstw, o subnanometrowych grubościach, wymaga bardzo precyzyjnej kontroli czasu dostarczania reagentów do reaktora epitaksjalnego. Stosowana do tej pory szybkość wzrostu warstw InGaAs i AlInAs, $\text{GR} = 3 \mu\text{m}/\text{h}$, odpowiada

osadzaniu 0,8 nm warstwy w trakcie każdej sekundy. Z uwagi na bezwładność czasową stosowanego systemu epitaksjalnego, zdecydowano się na obniżenie szybkości wzrostu, aby wydłużyć czas osadzania jednego nanometra przynajmniej do kilku sekund. Zainstalowane na stanowisku epitaksjalnym regulatory przepływu masy umożliwiły, dla stałej temperatury saturatorów z TMIIn i TMAI, obniżyć szybkość wzrostu do 1,03 $\mu\text{m}/\text{h}$, co wydłużyło czas osadzania warstwy o grubości jednego nanometra do 3,5 sekundy. W wypadku warstw wieloskładnikowych wolniejszy wzrost zapewnia też mniejszą koncentrację defektów punktowych. Widma RT (ang. room temperature) PL, zmierzone w temperaturze pokojowej, układów studni kwantowych $5\times\text{InGaAs}$ (10 nm)/AlInAs (30 nm), osadzonych z szybkością 3 oraz 1,03 $\mu\text{m}/\text{h}$ przedstawiono na rysunku 68.

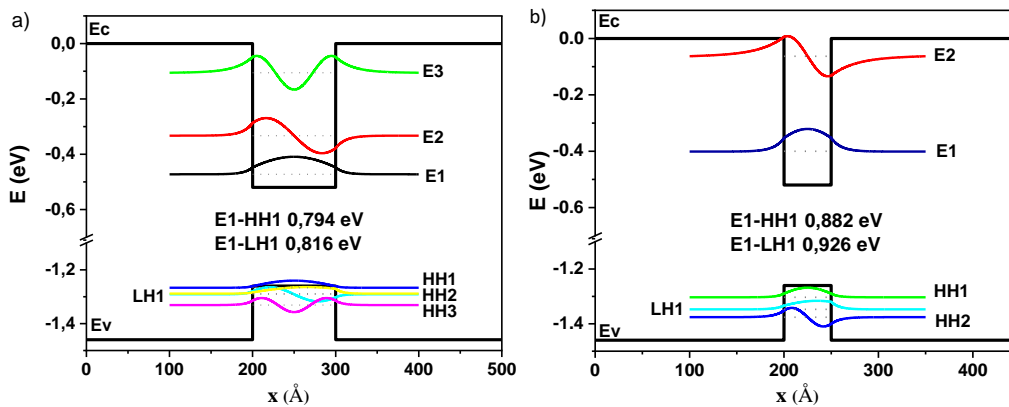


Rys. 68 Widma RT PL układów studni kwantowych $5\times\text{InGaAs}$ (10 nm)/AlInAs (30 nm), osadzanych z szybkością 3 $\mu\text{m}/\text{h}$ (czarna krzywa) oraz 1,03 $\mu\text{m}/\text{h}$ (czerwona krzywa).

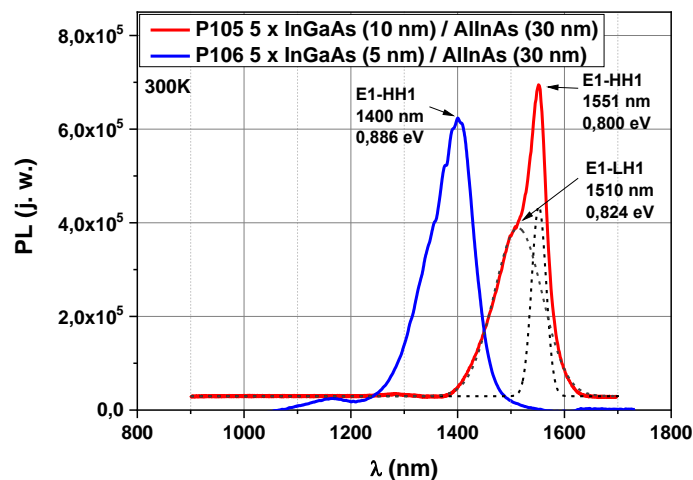
Widmo struktury, otrzymanej przy wolniejszym wzroście $\text{GR} = 1,03 \mu\text{m}/\text{h}$, jest znacznie intensywniejsze i węższe, w stosunku do sygnału od próbki osadzonej przy $\text{GR} = 3 \mu\text{m}/\text{h}$, co pokrywa się z obserwacjami A. Jasik z zespołem [71]. Dalsze prace badawcze prowadzono zatem dla wolniejszego wzrostu.

Po opracowaniu warunków wzrostu układu studni kwantowych $5\times\text{InGaAs}$ (10 nm)/ AlInAs (30 nm), badano wpływ grubości warstw studni InGaAs na właściwości struktury energetycznej. Wyniki pomiarów skorelowano z obliczeniami opisanymi w podrozdziale 8.1. Na rysunku 69 zilustrowano obliczone poziomy energetyczne wewnątrz studni InGaAs o szerokości 10 oraz 5 nm. Zaznaczono również energie dwóch podstawowych przejść optycznych: E1-HH1 oraz E1-LH1. Na rysunku 70 pokazano widma RT PL wytworzonych struktur.

Widmo RT PL studni InGaAs o szerokości 10 nm wykazuje maksimum emisji dla długości 1551 nm, co odpowiada energii 0,8 eV. Wartość ta jest bliska obliczonej energii przejścia podstawowego przejścia E1-HH1 (0,794 eV), co potwierdza zgodność wyników pomiarowych z założeniami procesu technologicznego. Obliczenia powtórzono dla studni



Rys. 69 Poziomy energetyczne wewnątrz studni InGaAs o szerokości 10 nm (a) oraz 5 nm (b).



Rys. 70 Widma RT PL studni kwantowych InGaAs o szerokości 10 nm (czerwona krzywa) oraz 5 nm (niebieska krzywa). Liniami przerywanymi zaznaczono dekonwolucję dwóch nachodzących na siebie przejść optycznych.

cieńszej o 7\AA , liczącej $9,3\text{ nm}$ grubości, uzyskując energie przejść E1-HH1 oraz E1-LH1, odpowiednio $0,8$ oraz $0,824\text{ eV}$. Zbieżność tych wartości dowodzi przydatności obliczeń numerycznych wraz z pomiarami optycznymi jako informacji zwrotnej, niezbędnej do optymalizacji technologii. Węższa studnia InGaAs o szerokości 5 nm (próka P106) wykazuje przesunięcie linii emisyjnej w kierunku mniejszych długości (większych energii) zgodnie z teorią kwantową. Maksimum odpowiedzi PL, przypadające na $0,886\text{ eV}$, pokrywa się z obliczeniami teoretycznymi dla studni kwantowej InGaAs o grubości $4,9\text{ nm}$, co odpowiada założeniom projektowym.

Podsumowując, opracowano technologie osadzania struktur kwantowych na bazie heterostruktur InGaAs/InP oraz InGaAs/AlInAs. Grubość studni kwantowych InGaAs zredukowano do 5 nm . W wypadku zastosowania barier InP zaobserwowano niejednorodności składu studni (rozmyte interfejsy). Problem ten wyeliminowano całkowicie stosując procedurę wzrostu ciągłego, bez przerw pomiędzy warstwami struktury, zachowując stały przepływ źródła indu przez reaktor. Stosując, docelowe w konstrukcji lasera QCL, bariery AlInAs, zmniejszono szybkość wzrostu struktur do $1,03\text{ }\mu\text{m/h}$ w celu poprawy precyzji i lepszej kontroli grubości osadzanych warstw, co jest kluczowym aspektem krystalizacji obszaru rdzenia lasera. Wyniki pomiarów widm PL wytworzonych studni kwantowych InGaAs z barierami AlInAs skorelowano z obliczeniami numerycznymi ich struktury energetycznej, uzyskując cenną pomoc przy kalibracji warunków procesu technologicznego.

8.3. Technologia supersieci

W studniach kwantowych oddzielonych od siebie grubymi barierami nie obserwuje się przekrywania funkcji falowych sąsiednich studni, co nie spełnia fundamentalnych zasad działania rdzenia kwantowego lasera kaskadowego. Dlatego dalsze badania prowadzono dla barier o grubościach nie większych niż obszar studni, w celu utworzenia układu supersieci.

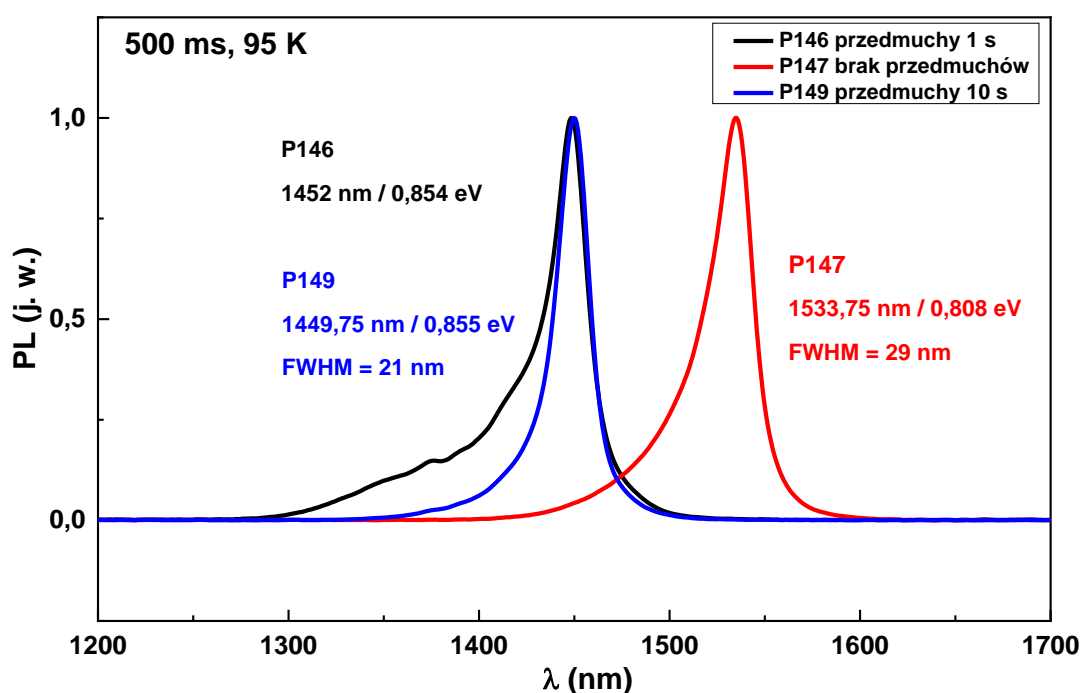
W wypadku bardzo cienkich barier ($d_b = 1$ nm), szczególnie ważnym aspektem jest zachowanie ostrego interfejsu pomiędzy warstwami. Zdecydowano się na zbadanie trzech różnych procedur przełączania materiałów źródłowych podczas wzrostu struktur supersieci InGaAs/AlInAs: wprowadzenie krótkich (0,5 i 1 s) i długich (10 s) przedmuchiów oraz ciągły wzrost całej heterostruktury bez przedmuchu. Parametry wytworzonych, testowych struktur supersieci zestawiono w tabeli 7.

Tab. 7 Zestawienie parametrów struktur supersieci InGaAs/AlInAs.

Numer próbki	d_{QW} (nm)	d_b (nm)	ilość powtórzeń	τ_p (s)
P107	5	3	5	0,5
P146	10	10	30	1
P147	10	10	30	brak
P149	10	10	30	10
P184	10	10	50	10
P187	10	5	50	10
P185	10	3	50	10
P188	10	1	50	10
P189	5	10	50	10
P190	2	10	50	10

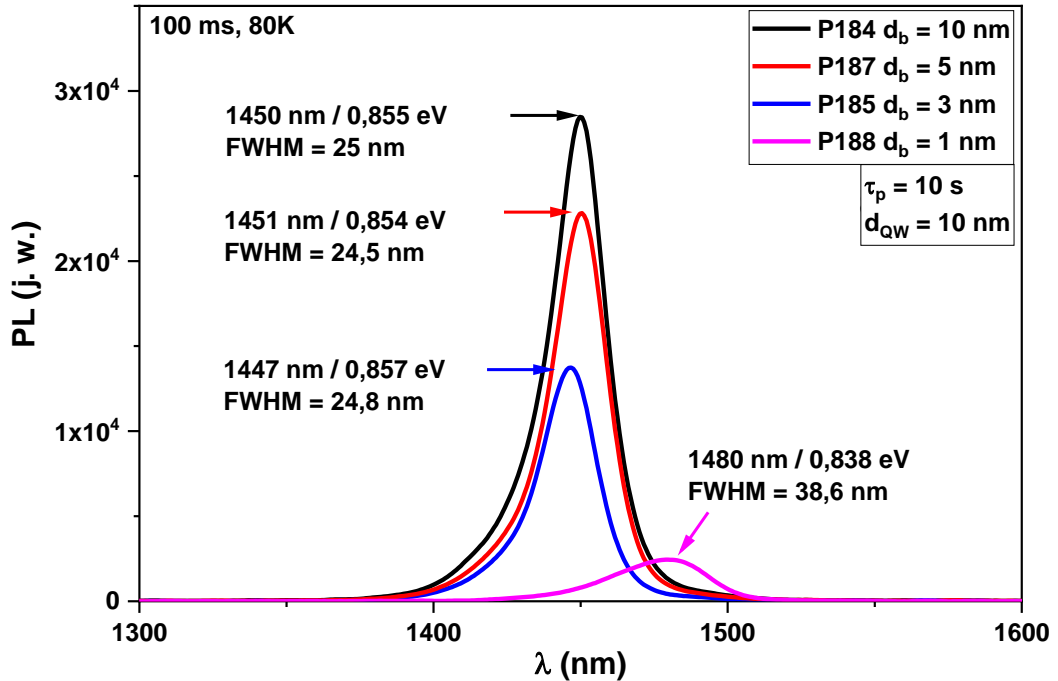
Grubość studni InGaAs zmieniano w zakresie $d_{QW} = 2 \div 10$ nm, natomiast bariery AlInAs $d_b = 1 \div 10$ nm. Widma PL (95K) serii supersieci osadzanych zgodnie z trzema różnymi procedurami przełączania związków źródłowych ($\tau_p = 0, 1$ i 10 s) pokazano na rysunku 71. Dla przedmuchu trwającego 1 s, widmo PL supersieci (próbka P146) jest niesymetryczne i znacznie poszerzone od strony krótszych fal. Może to świadczyć

o niewystarczającym czasie na odparowanie nadmiaru indu z powierzchni, przez co pogarsza się ostrość interfejsów, a każda kolejno osadzona warstwa zaczyna krystalizować z większą, niż zakładana, koncentracją indu. Dobrze zdefiniowane interfejsy i symetryczny sygnał PL uzyskano dopiero przy wydłużeniu przedmuchu do 10 s (próbka P149). Wydłużył to czas procesu, ale pozwolił precyzyjnie kontrolować granice rozdziału pomiędzy warstwami supersieci. Widmo PL struktury osadzonej w sposób ciągły (próbka P147) jest znacznie przesunięte w kierunku dłuższych fal. W tym wypadku utrzymywany był stały i ciągły przepływ źródła indu podczas wzrostu kolejnych warstw, a jedynie źródła galu oraz glinu były naprzemiennie dołączane/odłączane, w celu osadzenia studni InGaAs lub bariery AlInAs. Takie podejście zapewniło odpowiedź optyczną o niewiele większej szerokości połówkowej (FWHM = 29 nm) niż w wypadku dłuższego przedmuchu (FWHM = 21 nm). Obserwowane znaczne przesunięcie emisji w kierunku dłuższych fal może mieć związek z odmiennymi, od zakładanych, parametrami studni (grubość, skład). Jednakże wzrost ciągły może być wykorzystany w przyszłości, po eliminacji tych rozbieżności, celem skrócenia czasu osadzania struktur supersieci złożonych z dużej ilości warstw.



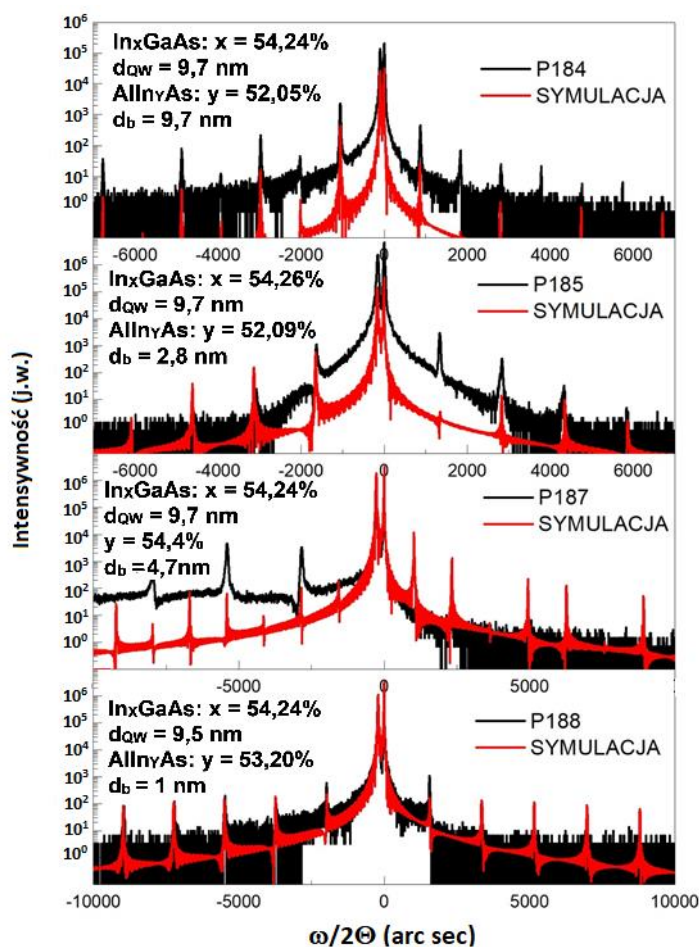
Rys. 71 Widma fotoluminescencji (95 K) supersieci InGaAs/AlInAs, osadzanych przy zastosowaniu różnych procedur przełączania materiałów źródłowych.

Po analizie wyników badań optycznych, w dalszych pracach zastosowano dłuższe przedmuchy (10 s) do krystalizacji supersieci InGaAs/AlInAs. Badania koncentrowały się na analizie wpływu grubości barier AlInAs na strukturę energetyczną oraz jakość krystaliczną wytworzonych supersieci. Osadzono struktury testowe ze stałą szerokością studni $d_{QW} = 10$ nm oraz z barierami o grubościach $d_b = 1 \div 10$ nm. Zmierzone widma PL (88 K) zestawiono na rysunku 72 [86]. Dla grubości barier powyżej 3 nm ($d_b = 5$ i 10 nm), nie obserwuje się ich znaczącego wpływu na emisję ze studni InGaAs, położenie maksimum sygnału PL w okolicach 1447 do 1451 nm. Kształt widm pozostaje niezmienny w funkcji grubości bariery (FWHM = 24,5 ÷ 25 nm), co pośrednio świadczy o ostrych interfejsach powstałych przy zastosowanej procedurze przełączania źródeł. W wypadku powstawania gradientowych obszarów na granicach warstw, ich udział zmieniałby się w zależności od grubości warstwy, co miałyby wpływ na mierzone widma. Dla najcieńszej bariery, o grubości 1 nm, obserwuje się wyraźną zmianę charakteru międzypasmowego przejścia optycznego z odpowiedzi od dobrze zdefiniowanych dyskretnych poziomów energetycznych studni kwantowych, na przejście z powstałego minipasma supersieci (szerokie, FWHM = 38,6 nm, mniej intensywne przejście, znacznie przesunięte w stronę dłuższych fal). Struktury kwantowe (próbka P188) były wystarczająco zdefiniowane, aby nastąpiło przekrywanie się funkcji falowych sąsiednich studni, co po raz kolejny potwierdza ostrość interfejsów oraz jednorodność warstw, tworzących supersieć InGaAs/AlInAs.



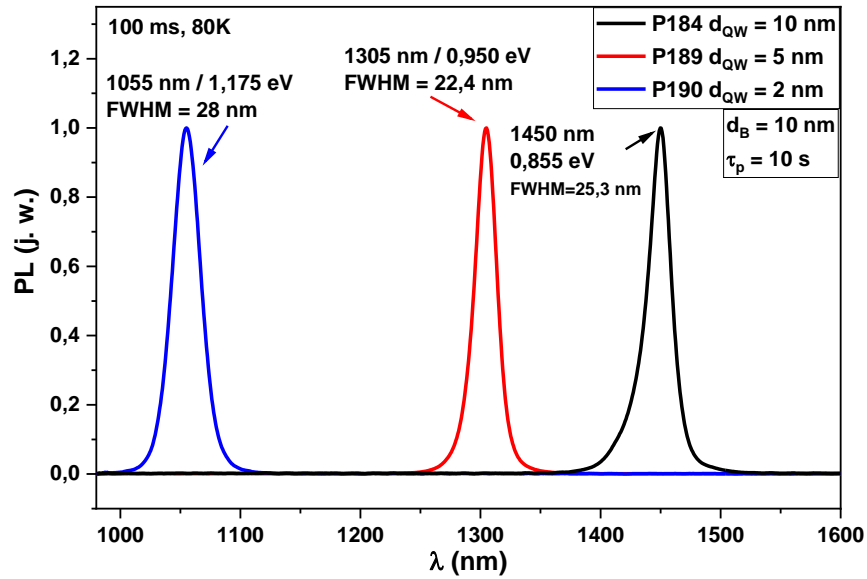
Rys. 72 Widma PL (88 K) supersieci $50 \times$ InGaAs/AlInAs o stałej szerokości studni ($d_{qw} = 10$ nm) oraz zmiennej grubości bariery ($d_b = 1 \div 10$ nm) [86].

Struktura krystaliczna supersieci została zweryfikowana przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej wysokiej rozdzielczości (rysunek 73). Krzywe dyfrakcyjne wykazują dużą ilość pików satelitarnych, co świadczy między innymi, o dobrze zdefiniowanych, powtarzanych okresowo grubościach osadzonych warstw. Do każdej krzywej dołączono parametry warstw supersieci, wyznaczone z najlepszego dopasowania symulacji do wyników pomiarowych. Grubości warstw pokrywają się z dobrą dokładnością z założeniami procesu. Niewielka różnica, nieprzekraczająca kilku procent, powinna być skorygowana w kolejnych procesach. Pomimo występującego naprężenia struktury względem podłoża, warstwy cechują się wysoką jakością krystaliczną, a zaprojektowane różne grubości barier nie wpływają na właściwości strukturalne supersieci. Można zatem stwierdzić, że grubość barier osadzanych w opracowanych warunkach procesu LP-MOVPE można precyzyjnie kontrolować w zakresie $d_b = 1 \div 10$ nm.



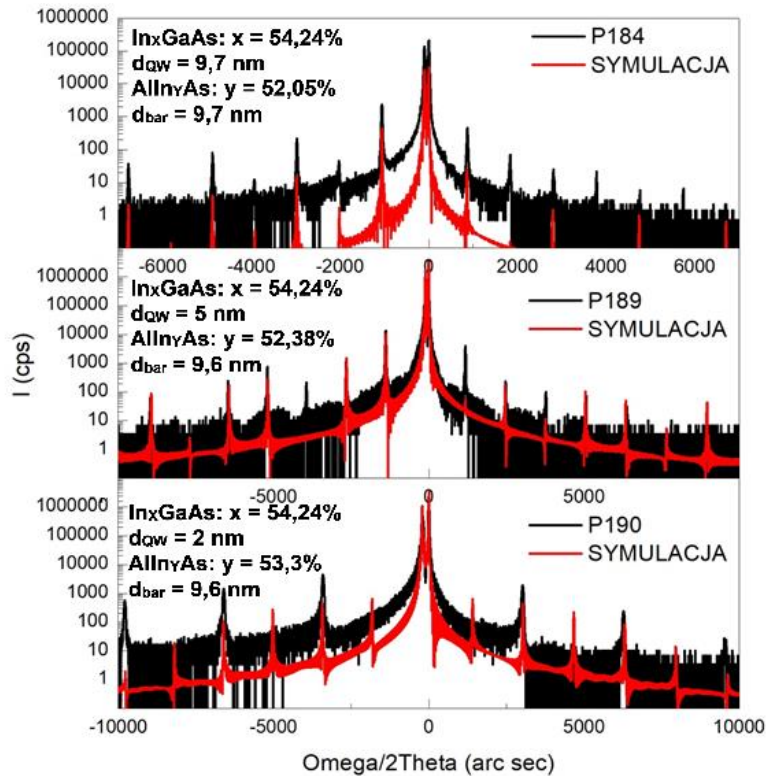
Rys. 73 Zmierzone krzywe dyfrakcyjne (kolor czarny) serii supersieci o różnych grubościach barier AlInAs wraz z parametrami, wyznaczonymi na podstawie symulacji (kolor czerwony).

Na następnym etapie badano właściwości optyczne i strukturalne supersieci $50 \times \text{InGaAs}/\text{AlInAs}$, przy stałej grubości bariery AlInAs ($d_{\text{b}} = 10 \text{ nm}$) i zmiennej grubości studni InGaAs $d_{\text{QW}} = 2, 5, 10 \text{ nm}$. Widma PL (88 K) osadzonych struktur supersieci pokazano na rysunku 74. Ich kształt pozostaje praktycznie stały niezależnie od grubości studni, a maksimum emisji przesuwa się, zgodnie z oczekiwaniami, w stronę dłuższych fal wraz z rosnącą wartością d_{QW} . Wszystkie widma wykazują małe poszerzenie FWHM w zakresie 22,4-28 nm, co świadczy o wysokiej jakości optycznej i dobrze zdefiniowanych grubościach warstw.



Rys. 74 Widma PL (88 K) supersieci $50 \times$ InGaAs/AlInAs o stałej szerokości bariery ($d_B = 10$ nm) oraz zmiennej grubości studni ($d_{QW} = 2 \div 10$ nm) [86].

Krzywe dyfrakcyjne badanych supersieci pokazano na rysunku 75. Podobnie jak dla analizowanych wcześniej struktur z różną grubością barier, wykazują one dużą ilość pików satelitarnych, co potwierdza wysoką jakość struktury krystalograficznej i ostrość interfejsów.

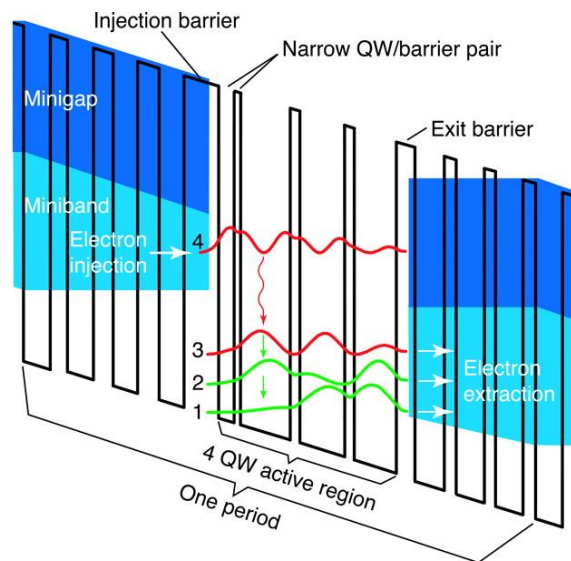


Rys. 75 Zmierzone krzywe dyfrakcyjne (kolor czarny) serii supersieci o różnych grubościach studni InGaAs wraz z parametrami, wyznaczonymi na podstawie symulacji (kolor czerwony).

Podsumowując, opracowano warunki procesu wzrostu supersieci InGaAs/AlInAs. Otrzymano dobrze zdefiniowane interfejsy nawet dla najmniejszych grubości studni $d_{QW} = 2$ nm i barier $d_b = 1$ nm. Zbadano różne procedury przełączania związków źródłowych pomiędzy wzrostem poszczególnych warstw. Najlepszą jakość interfejsów oraz jednorodność studni InGaAs uzyskano dla przedmuchów trwających 10 s. Zadowalające rezultaty osiągnięto również dla wzrostu ciągłego, bez przerw na odparowanie nadmiaru indu z powierzchni wzrostu. Niestety, procedura ta powodowała znaczne przesunięcie emisji w kierunku dłuższych fal, co należałoby uwzględnić na etapie projektowania struktur. Dla najcieńszej bariery AlInAs o grubości $d_b = 1$ nm, zaobserwowano przejścia optyczne, charakterystyczne dla minipasma supersieci, co potwierdza użyteczność opracowanej technologii do wytworzenia obszarów rdzenia lasera kaskadowego.

9. Rdzeń kwantowego lasera kaskadowego

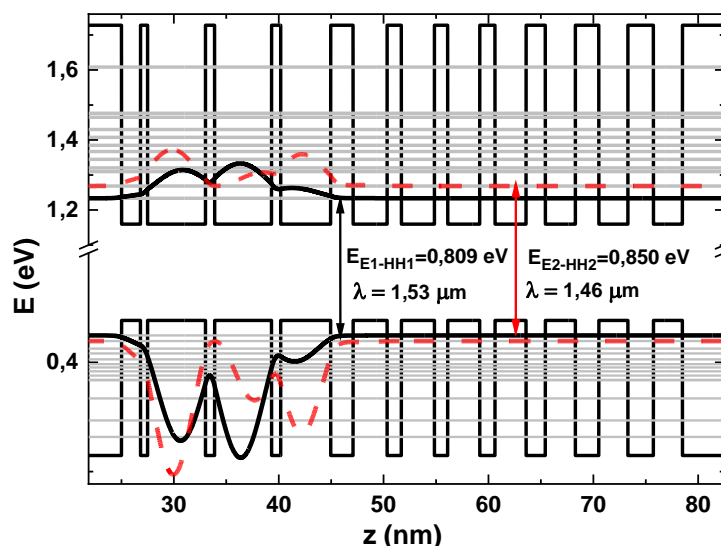
Omówione w poprzednich rozdziałach wyniki badań doświadczalnych, zdefiniowane parametry technologiczne oraz krzywe kalibracyjne stanowiska LP-MOVPE, pozwoliły na zaprojektowanie oraz przeprowadzenie procesu epitaksji rdzenia kwantowego lasera kaskadowego. Dla weryfikacji opracowanych technologii cząstkowych zdecydowano się na wykonanie struktury rdzenia, zaproponowanej przez Mattiasa Becka i in. [31], wykorzystującego w emisji promieniowania rezonans dwufononowy (rysunek 76). Stany energetyczne odpowiedzialne za emisję: wzbudzony 4 oraz podstawowy 3 oddalone są od siebie o energię odpowiadającą długości fali 9,18 μm . Rejon aktywny zbudowany jest z czterech studni kwantowych, co skutkuje powstaniem trzech sprzężonych stanów podstawowych (odpowiednio 3, 2 oraz 1 na rysunku 76), odseparowanych od siebie o energię fononu optycznego podłużnego LO. Zastosowana cienka studnia kwantowa na granicy obszarów wstrzykiwania i aktywnego zwiększa prawdopodobieństwo tunelowego przejścia elektronu z obszaru wstrzykiwania, przez cienką barierę, na wzbudzony stan 4. Po przejściu laserującym pomiędzy stanami 4 i 3, następuje szybkie rozproszenie energii elektronu na skutek przejść 3-2 oraz 2-1, czemu towarzyszy emisja dwóch fononów LO. Następnie elektron tuneluje przez minipasma supersieci obszaru wstrzykiwania do kolejnego regionu aktywnego.



Rys. 76 Schemat części aktywnej rdzenia lasera kwantowego w układzie dwufononowym [31].

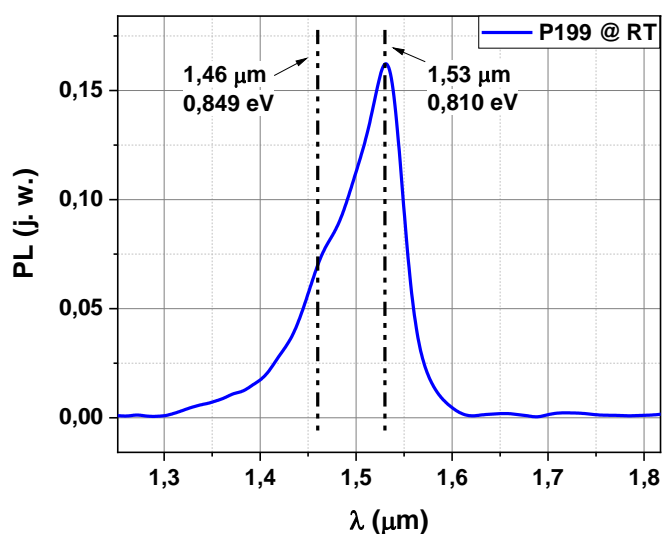
Obszar rdzenia, zaproponowany i wykonany techniką MBE przez Mattiasa Becka, bazował na heterostrukturze InGaAs/AlInAs, dopasowanej sieciowo do InP. Sekwencja grubości kolejnych warstw w obrębie jednej kaskady obszaru rdzenia QCL, poczynając od bariery wstrzykującej AlInAs była następująca: **4.0**/1.9/**0.7**/5.8/**0.9**/5.7/**0.9**/5.0/**2.2**/3.4/**1.4**/3.3/**1.3**/3.2/**1.5**/3.1/**1.9**/3.0/**2.3**/2.9/**2.5**/2.9 nm (pogrubiona czcionka definiuje grubości barier AlInAs). W projekcie procesu epitaksjalnego heterostruktury rdzenia, zdecydowano się na przedmuchy pomiędzy osadzaniem każdej warstwy trwające 10 sekund. Wydłuża to znacznie czas procesu, ale gwarantuje wymaganą w obszarze aktywnym lasera QCL ostrość interfejsów. Przepływy materiałów źródłowych dobrano tak, aby zapewnić stałą ilość źródła TMIIn, wprowadzonego do reaktora w trakcie całego procesu. Szybkość wzrostu GR utrzymywano na poziomie 1 $\mu\text{m}/\text{h}$, czyli około 3 $\text{\AA}/\text{s}$, co gwarantuje najlepszą jakość optyczną osadzanych warstw. Etapy wyłączenia/włączenia źródeł atomów V grupy ograniczono czasowo do 0,5 s. Temperaturę wzrostu ustalono na poziomie 645°C, niższej niż optymalna temperatury osadzania AlInAs, co skompensowano stosując wysoki stosunek molowy V/III > 130 [129]. Wykonano 20 kaskad, po 22 warstwy każda, co sumarycznie dało 440 naprzemiennych warstw epitaksjalnych InGaAs-AlInAs.

Wytworzone, testowe struktury rdzenia, badano optycznie przy użyciu spektroskopii fotoluminescencji. Zgodność technologii z założeniami projektowymi oceniano na podstawie detekcji optycznych przejść międzypasmowych bez przyłożonego pola elektrycznego. Z uwagi na stopień skomplikowania struktury kwantowej wytworzonego rdzenia, przeprowadzono obliczenia jego struktury energetycznej we współpracy z dr Krzysztofem Ryczko z Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej. Uzyskane wyniki zilustrowano na rysunku 77.



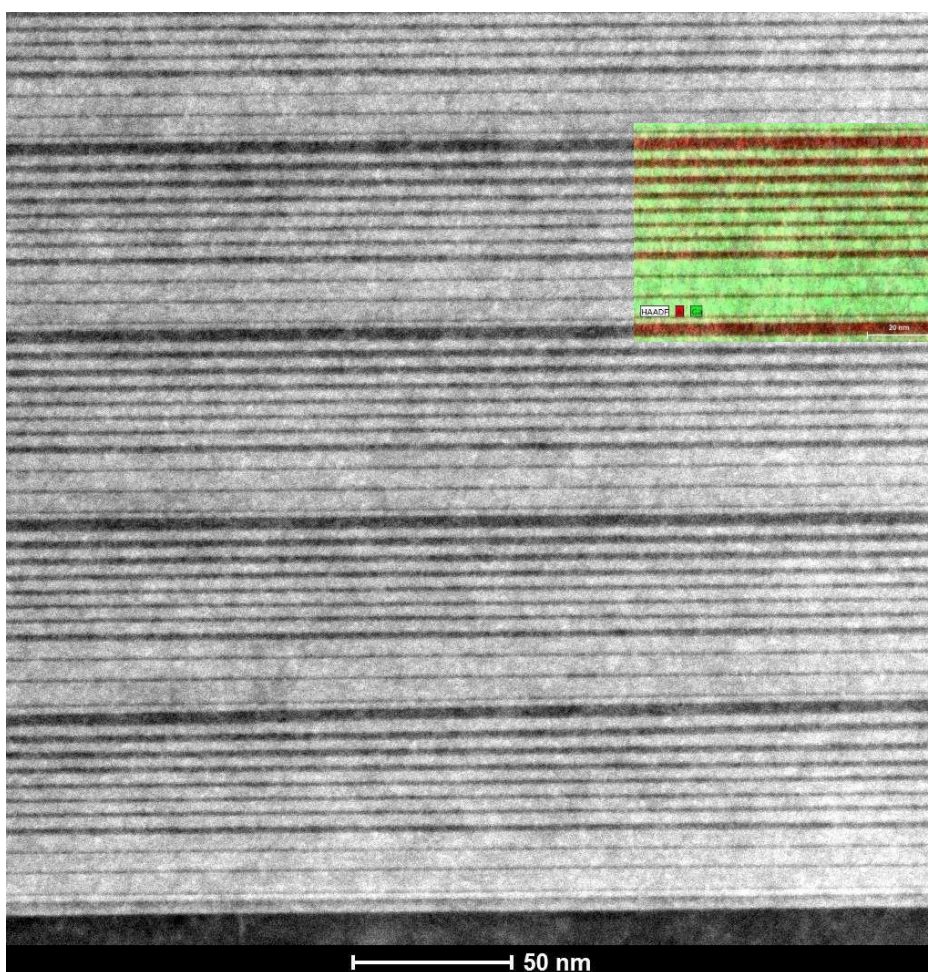
Rys. 77 Obliczona struktura energetyczna jednej kaskady (RT) wytworzonego rdzenia lasera kwantowego wraz z zaznaczonymi dwoma przejściami podstawowymi E1-HH1 i E2-HH2 (dr hab. Krzysztof Ryczko).

Na rysunku 78 pokazano widmo PL struktury osadzonego rdzenia. Pomimo pomiaru w temperaturze pokojowej, uzyskano silny sygnał z wyraźnie widocznymi dwoma składowymi. Na widmie liniami przerywanymi zaznaczono energie uzyskane z obliczeń teoretycznych dwóch podstawowych, międzypasmowych przejść optycznych E1-HH1 oraz E2-HH2. Wartości tych energii pokrywają się z położeniem uzyskanych linii emisyjnych ($E_{E1-HH1} = 0,81 \text{ eV}$, $E_{E2-HH2} = 0,849 \text{ eV}$), co potwierdza zgodność otrzymanej struktury energetycznej obszaru rdzenia z założeniami projektowymi.



Rys. 78 Widmo fotoluminescencji w temperaturze pokojowej osadzonego rdzenia kwantowego lasera kaskadowego.

Ostatecznej weryfikacji zgodności wytworzonej struktury z projektem, dokonano na podstawie analizy obrazów, uzyskanych z wysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu transmisyjnego HRTEM (rysunek 79) oraz wyników symulacji zmierzonych krzywych dyfrakcyjnych. Przygotowanie lameli wraz z obrazowaniem HRTEM oraz mapowanie pierwiastków przy użyciu mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDX (ang. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) zostało przeprowadzone we współpracy z grupą prof. Mercedes Gabas z Uniwersytetu w Maladze.

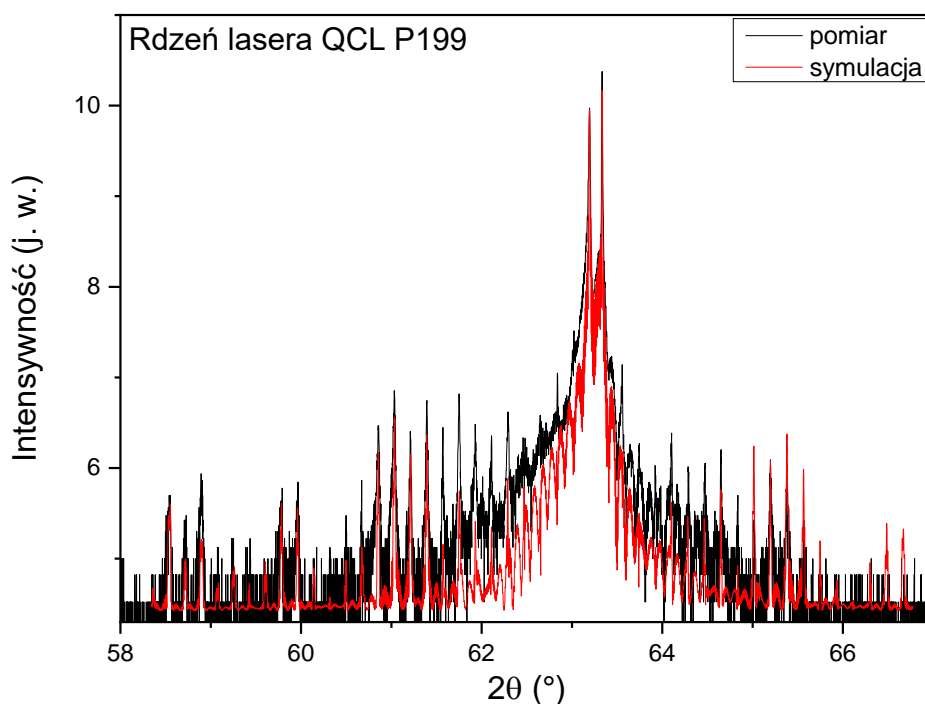


Rys. 79 Obraz HRTEM przekroju struktury epitaksjalnej rdzenia lasera kwantowego, wytworzonego metodą LP-MOVPE. Dołączony kolorowy fragment (obejmujący jedną kaskadę) stanowi mapę EDX występowania atomów glinu (kolor czerwony) oraz galu (kolor zielony). Współpraca z grupą prof. Mercedes Gabas z Uniwersytetu w Maladze.

Obraz elektronowego mikroskopu transmisyjnego uwidacznia jednorodność oraz powtarzalność grubości poszczególnych warstw obszaru rdzenia (rysunek 79). Dołączona mapa EDX występowania pierwiastków glinu oraz galu pokazuje ostrość interfejsów oraz

brak dyfuzji składników pomiędzy sąsiadującymi warstwami InGaAs i AlInAs, co potwierdza optymalny dobór warunków wzrostu. Wyraźnie widoczna w każdej kaskadzie rdzenia nawet najcieńsza warstwa bariery AlInAs, o zakładanej grubości 0,7 nm, świadczy o subnanometrowej kontroli wzrostu opracowanej technologii.

Dokładne grubości i skład osadzonych warstw zostały wyznaczone przy pomocy wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej. Krzywą dyfrakcyjną wytworzonej struktury rdzenia pokazano na rysunku 80 (kolor czarny).



Rys. 80 Krzywa dyfrakcyjna wytworzonego rdzenia kwantowego lasera kaskadowego (kolor czarny) wraz z wynikiem symulacji (kolor czerwony). Współpraca z dr Iwoną Sankowską z Instytutu Mikroelektroniki i Fotoniki Sieci Badawczej Łukasiewicz.

Obecność wielu, ostrych pików satelitarnych na zmierzonej krzywej dyfrakcyjnej świadczy o powtarzalności parametrów materiałowych każdej z kaskad oraz braku rozdyfundowania atomów, nawet w wypadku najcieńszych warstw. Zmierzona grubość jednego okresu struktury periodycznej wynosi 57,08 nm. Grubości poszczególnych warstw, wyznaczone w wyniku najlepszego dopasowania symulacji do pomiaru, w porównaniu do grubości odpowiadających heterostrukturze Becka [31], zebrano w tabeli 8.

Tab. 8 Parametry materiałowe osadzonych warstw rdzenia lasera QCL, wyznaczone z dopasowania symulacji do krzywej pomiarowej (HRXRD).

Warstwa	Zawartość In (%)	Grubość warstw HRXRD (nm)	Grubość warstw wg Becka (nm)	Definicja obszarów
InAlAs	53,44%	3,88	4,0	Obszar aktywny
InGaAs (studnia)	54,56%	1,8	1,9	
InAlAs	53,44%	0,68	0,7	
InGaAs (studnia)	54,56%	5,49	5,8	
InAlAs	53,44%	0,87	0,9	
InGaAs (studnia)	54,56%	5,4	5,7	
InAlAs	53,44%	0,87	0,9	
InGaAs (studnia)	54,56%	4,74	5,0	
× 20				
InAlAs	53,44%	2,13	2,2	Obszar wstrzykiwania
InGaAs	54,56%	3,22	3,4	
InAlAs	53,44%	1,35	1,4	
InGaAs	54,56%	3,13	3,3	
InAlAs	53,44%	1,26	1,3	
InGaAs	54,56%	3,03	3,2	
InAlAs	53,44%	1,46	1,5	
InGaAs	54,56%	2,94	3,1	
InAlAs	53,44%	1,84	1,9	
InGaAs	54,56%	2,84	3,0	
InAlAs	53,44%	2,23	2,3	
InGaAs	54,56%	2,75	2,9	
InAlAs	53,44%	2,42	2,5	
InGaAs	54,56%	2,75	2,9	

Przedstawione w tabeli wartości potwierdzają prawidłowe odtworzenie założonej konstrukcji rdzenia lasera kwantowego. Uzyskano powtarzalne, jednorodne grubości zarówno najcieńszych barier AlInAs ($d_b = 0,68$ nm), jak i najgrubszych studni InGaAs ($d_{QW} = 5,8$ nm).

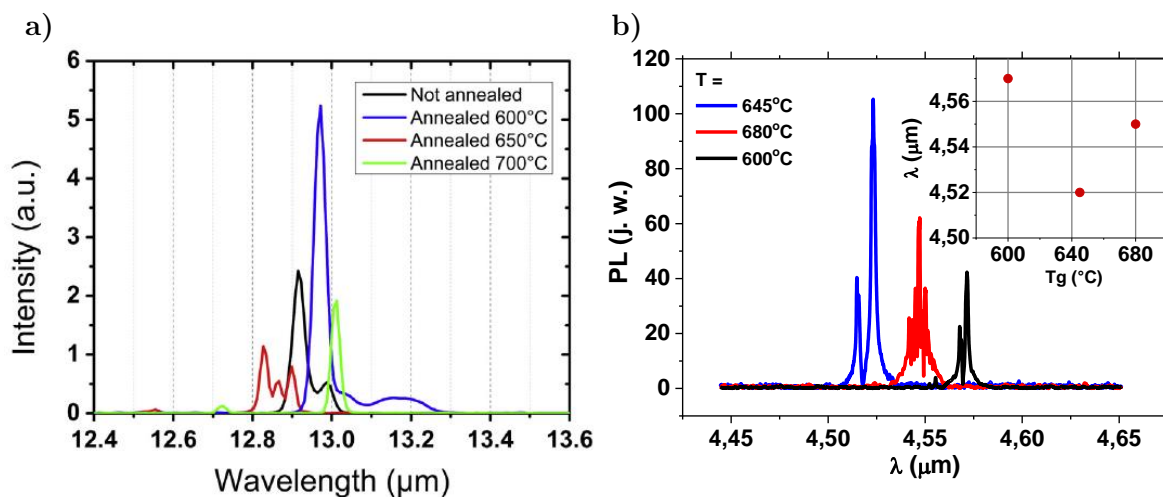
Podsumowując, bazując na opracowanej technologii struktur kwantowych na bazie układu materiałowego InGaAs/AlInAs, wykonano rdzeń kwantowego lasera kaskadowego z rezonansem dwufononowym. Kaskada powtórzona 20 razy dała łącznie 440 cienkich, naprzemiennych warstw InGaAs-AlInAs. Analiza wysokorozdzielczych obrazów HRTEM wykazała wysoką jednorodność grubości warstw w obrębie rdzenia,

nawet w wypadku najcieńszych barier o grubości 0,68 nm. Właściwości struktury energetycznej wytworzonego rdzenia, przy braku polaryzacji, są zbieżne z obliczeniami teoretycznymi. Krzywe dyfrakcyjne wykazały periodyczność, wysoką jakość krystaliczną oraz ostre interfejsy w całym przekroju struktury rdzenia, co dowodzi, że opracowane parametry procesu LP-MOVPE pozwalają na subnanometrową kontrolę wzrostu najbardziej zaawansowanych konstrukcyjnie struktur optoelektronicznych.

9.1. Wpływ temperatury wygrzewania na parametry rdzenia lasera QCL

Po osadzeniu rdzenia lasera następuje epitaksjalny wzrost górnego *claddingu* oraz warstwy podkontaktowej. Podczas tego wzrostu całe podłoże, łącznie z rdzeniem, jest wygrzewane w temperaturze procesu epitaksji. Może to prowadzić do zmian w subtelnej kwantowej strukturze samego rdzenia, jak i do termicznych relaksacji naprężeń [85,130], szczególnie w wypadku konstrukcji laserów z kompensacją naprężeń [131–133]. Nieliczne dostępne badania tego problemu wykazują istotny wpływ temperatury wygrzewania na długość emitowanej fali (rysunek 81). Warty odnotowania jest fakt, że zależność emisyjna w funkcji temperatury nie jest monotoniczna - dla najniższej temperatury wygrzewania (600°C) obserwuje się *redshift*, dla średniej temperatury (650°C) *blueshift*, a dla najwyższej (700°C) ponownie *redshift*, w stosunku do struktury niewygrzewanej. Biorąc pod uwagę te istotne dla technologii laserów QCL doniesienia, wykonano serię eksperymentów, w celu zbadania wpływu wygrzewania rdzenia na jego charakterystyki spektralne. Badania rozpoczęto od opracowania hybrydowego wzrostu lasera kaskadowego: rdzeń został wykonany techniką MBE w Instytucie Technologii Elektronowej w Warszawie, natomiast warstwy ograniczające zostały osadzone techniką LP-MOVPE przez autora pracy. Podłoże z osadzonym dolnym *claddingiem* i rdzeniem zostało podzielone na cztery części, na których następnie krystalizowano górne warstwy ograniczające i podkontaktowe w różnych temperaturach: 600, 645 oraz 680°C. Wartości temperatury wynikały z opracowanej wcześniej technologii warstw InP:Si. Ze struktur

epitaksjalnych wykonano następnie przyrządy laserowe oraz zmierzono ich charakterystyki spektralne, w ITE. Analizując otrzymane widma (rysunek 81b) można zauważyć, że podobnie do doniesień literaturowych (rysunek 81a), temperatura wygrzewania wpływa na długość emitowanej fali w sposób niemonotoniczny.



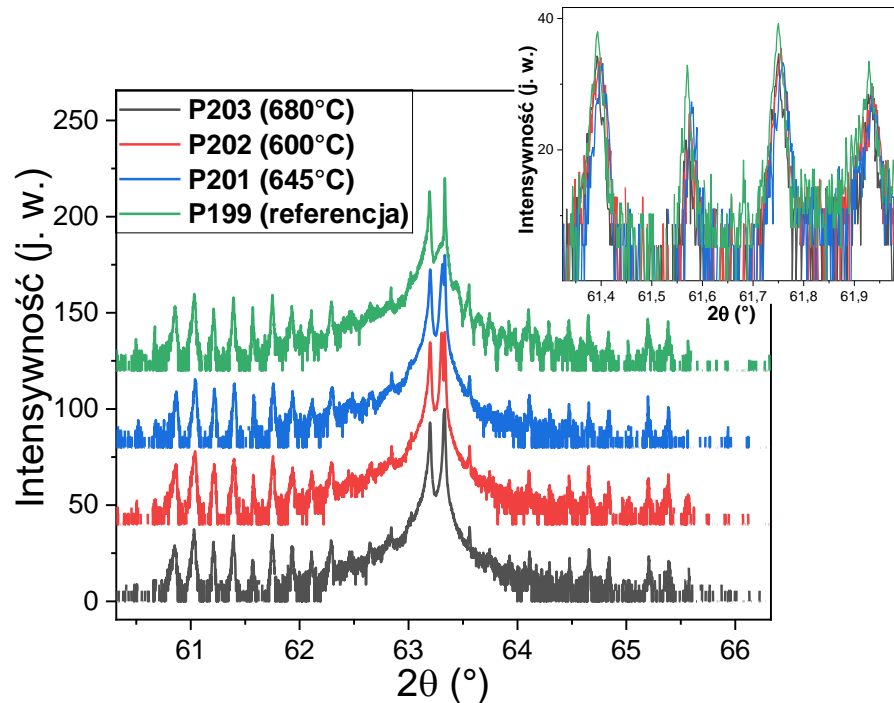
Rys. 81 Wpływ temperatury wygrzewania rdzenia kwantowego lasera kaskadowego na jego charakterystyki emisyjne, zaobserwowany przez badaczy grupy prof. Masselinka [134] (a) oraz charakterystyki spektralne laserów wykonanych techniką hybrydową (MBE+LP-MOVPE) z *claddingiem* osadzonym w różnych temperaturach: 600, 645 oraz 680°C (b).

W celu głębszego zbadania tego zjawiska, zaprojektowano serię eksperymentów, analizując wpływ temperatury wygrzewania na parametry rdzenia kwantowego lasera kaskadowego. Wytworzono struktury testowe, zawierające rdzeń lasera, stosując wcześniej opracowaną technologię. Obszar rdzenia o grubości 1,2 μm , osadzono na buforze UD-InP (0,5 μm), izolującym go od podłoża InP:S oraz przykryto cienką (100 nm) warstwą UD-InP „cap”, zgodnie ze schematem na rysunku 82 a). Następnie struktury usunięto z reaktora i załadowano ponownie, pojedynczo, w celu osadzenia górnego *claddingu* UD-InP o grubości 1,5 μm , w różnych temperaturach: nominalnej dla wzrostu InP 645°C, niższej 600°C oraz wyższej 680°C. Proces wzrostu warstwy ograniczającej zapewniał jednocześnie wygrzewanie samego rdzenia.

a)		b)	
InP „cap”	100 nm	InP <i>cladding</i> (600, 645, 680°C)	1,5 μm
Rdzeń QCL	1,2 μm	InP „cap”	100 nm
UD InP bufor	500 nm	Rdzeń QCL	1,2 μm
InP:S podłoże	350 μm	UD InP bufor	500 nm
		InP:S podłoże	350 μm

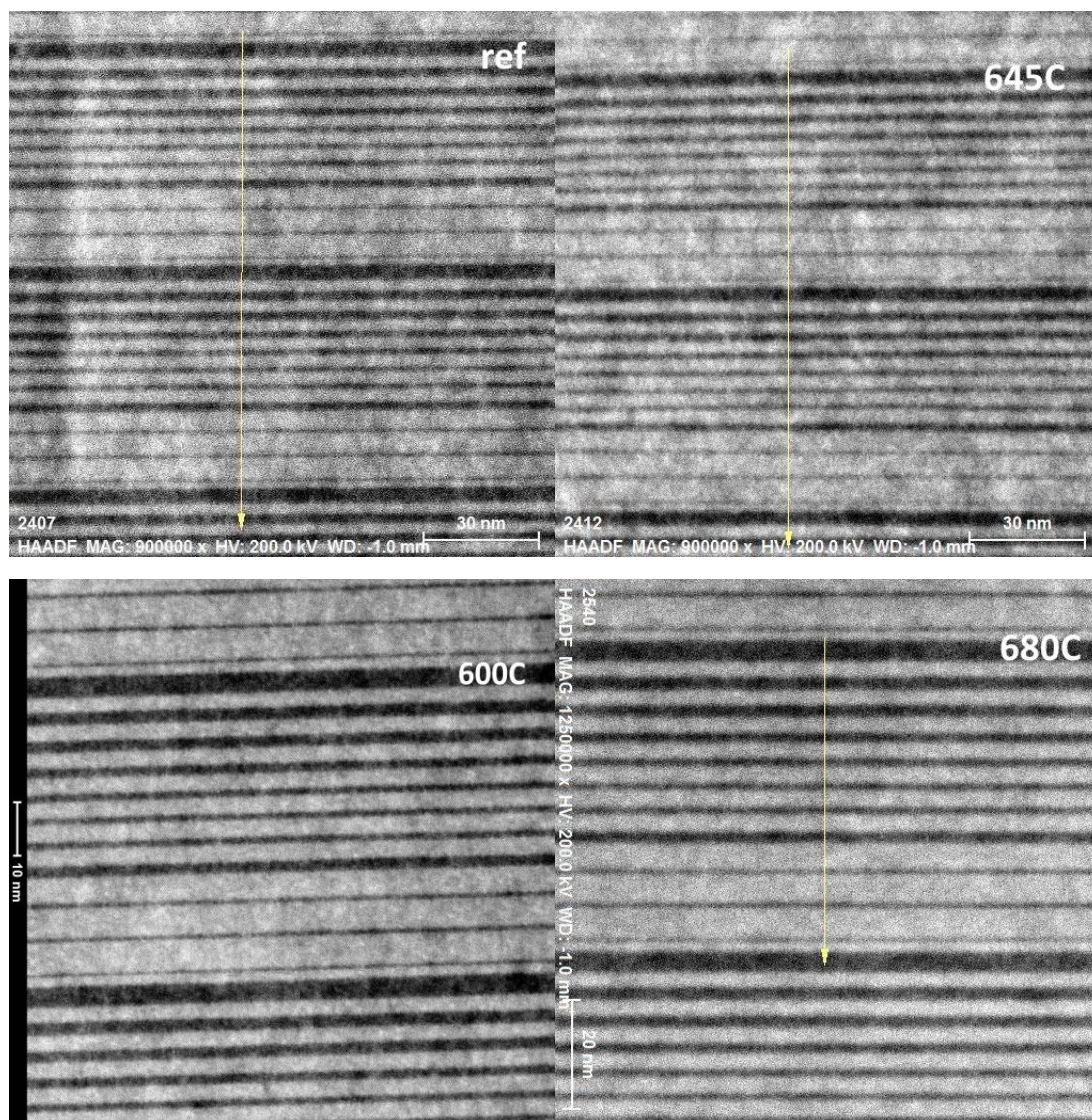
Rys. 82 Schemat struktur do badań wpływu temperatury osadzania górnego *claddingu* UD-InP na parametry rdzenia kwantowego lasera kaskadowego: a) struktura referencyjna; b) struktury z osadzonym w różnych temperaturach *claddingiem* UD-InP o grubości 1,5 μm.

Właściwości strukturalne wygrzanych rdzeni badano za pomocą wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej. Zmierzone krzywe dyfrakcyjne pokazano na rysunku 83. Zarówno w wypadku próbki referencyjnej (P199), jak i tych wygrzanych (P201-P203), obserwuje się liczne piki satelitarne, co świadczy o periodyczności struktury. Nie widać wyraźnego wpływu temperatury wygrzewania na szerokości połówkowe pików satelitarnych, co świadczy również o braku interdyfuzji na granicach warstw.



Rys. 83 Krzywe dyfrakcyjne rdzeni lasera z osadzonymi w różnych temperaturach *claddingami* UD-InP, o grubości 1,5 μm. Kolorem zielonym zaznaczono próbkę referencyjną.

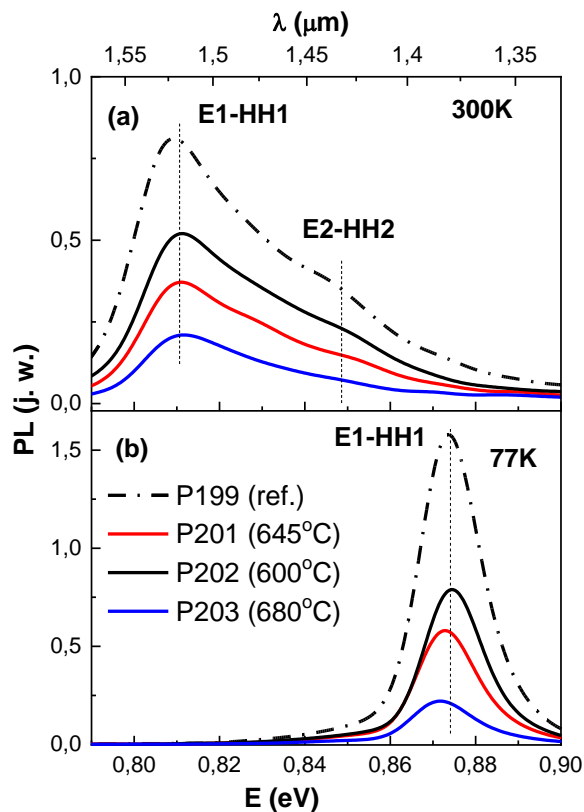
Jednorodność i powtarzalność grubości osadzonych i wygrzanych warstw obszaru rdzenia badano również wysokorozdzielczą transmisyjną mikroskopią elektronową, przy współpracy z Uniwersytetem w Maladze. Na zamieszczonych na rysunku 84 obrazach HRTEM, dla każdej z próbek widoczne są ostre granice między warstwami, łącznie z najcieńszą barierą AlInAs ($d_b = 0,68$ nm). Nawet przy tak wysokiej rozdzielczości nie obserwuje się wpływu temperatury wygrzewania na strukturę materiałową rdzenia.



Rys. 84 Obrazy HRTEM struktury referencyjnej oraz rdzeni wygrzewanych w różnych temperaturach: 645°C, 600°C oraz 680°C.

Właściwości optyczne wygrzanych rdzeni badano przy pomocy fotolumiescencji w zakresie energetycznym przejść międzypasmowych (rysunek 85). Widma zmierzone w temperaturze pokojowej (rysunek 85 a) są zbyt szerokie, żeby precyzyjnie określić

zmiany w położeniu maksymalnego sygnału. Pozwoliły na to pomiary PL w temperaturze ciekłego azotu (rysunek 85 b). Otrzymane węższe widma LT PL umożliwiły zaobserwowanie przesunięcia maksimum emisji, zgodnie z wcześniejszymi przewidywaniami, w sposób niemonotoniczny w zależności od temperatury osadzania górnego *claddingu* UD-InP. Niższe temperatury wygrzewania (600°C) powodują *blueshift* (kolor czarny na rysunku 85b), natomiast wyższe (645°C i 680°C) wykazują wyraźny *redshift* (odpowiednio wykresy czerwony i niebieski na rysunku 85b). Z uwagi na specyfikę techniki pomiarowej, wnioskować można o makroskopowych zmianach w strukturze energetycznej, niemożliwych do zaobserwowania przez wcześniej stosowane metody charakteryzacji. Zmiany profilu energetycznego badanych studni spowodowane wymianą atomów glinu i galu na granicy warstw zostały wyjaśnione w pracy [130]. Wykazano w niej, że długość drogi dyfuzji rzędu kilku angstromów może prowadzić do obserwowanych zmian emisyjnych w widmach PL. Oznacza to, że zmiany te trzeba uwzględnić już na etapie projektowania docelowej struktury rdzenia lasera.

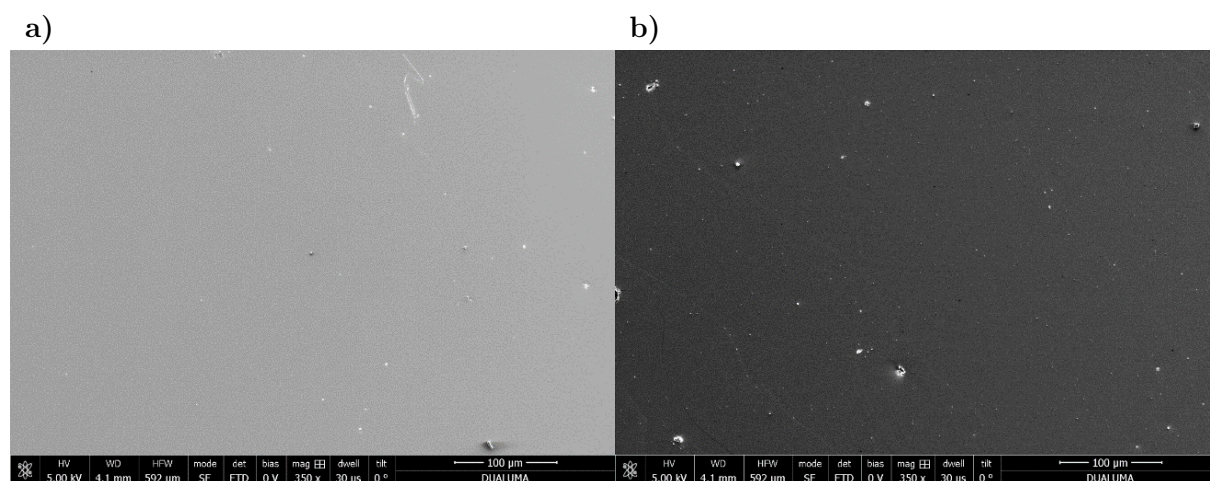


Rys. 85 Widma RT PL (a) oraz LT PL (b), pokazujące wpływ temperatury wygrzewania rdzenia na energię przejść międzypasmowych.

Podsumowując, zbadano wpływ procesu wygrzewania rdzenia lasera na jego właściwości strukturalne i optyczne. Podczas osadzania górnego *claddingu* UD-InP o grubości 1,5 μm , rdzeń lasera jest wygrzewany, co może prowadzić do procesu interdyfuzji atomów III grupy. Badano struktury zawierające rdzeń referencyjny (niewygrzewany, próbka P199) oraz rdzeń wygrzewany podczas osadzania na nim *claddingów* UD-InP w różnych temperaturach: 600, 645 oraz 680°C. Analiza obrazów HRTEM nie wykazała obecności niekorzystnego zjawiska rozdyfundowania składników warstw InGaAs oraz AlInAs na ich granicach. Badania rentgenowskie metodą HRXRD także nie wykazały wpływu wygrzewania na strukturę krystaliczną rdzenia. Jedynie na niskotemperaturowym widmach LT PL zaobserwowano przesunięcie maksimum emisji (przejście E1-HH1), będą w niemonotonicznej relacji z temperaturą osadzania.

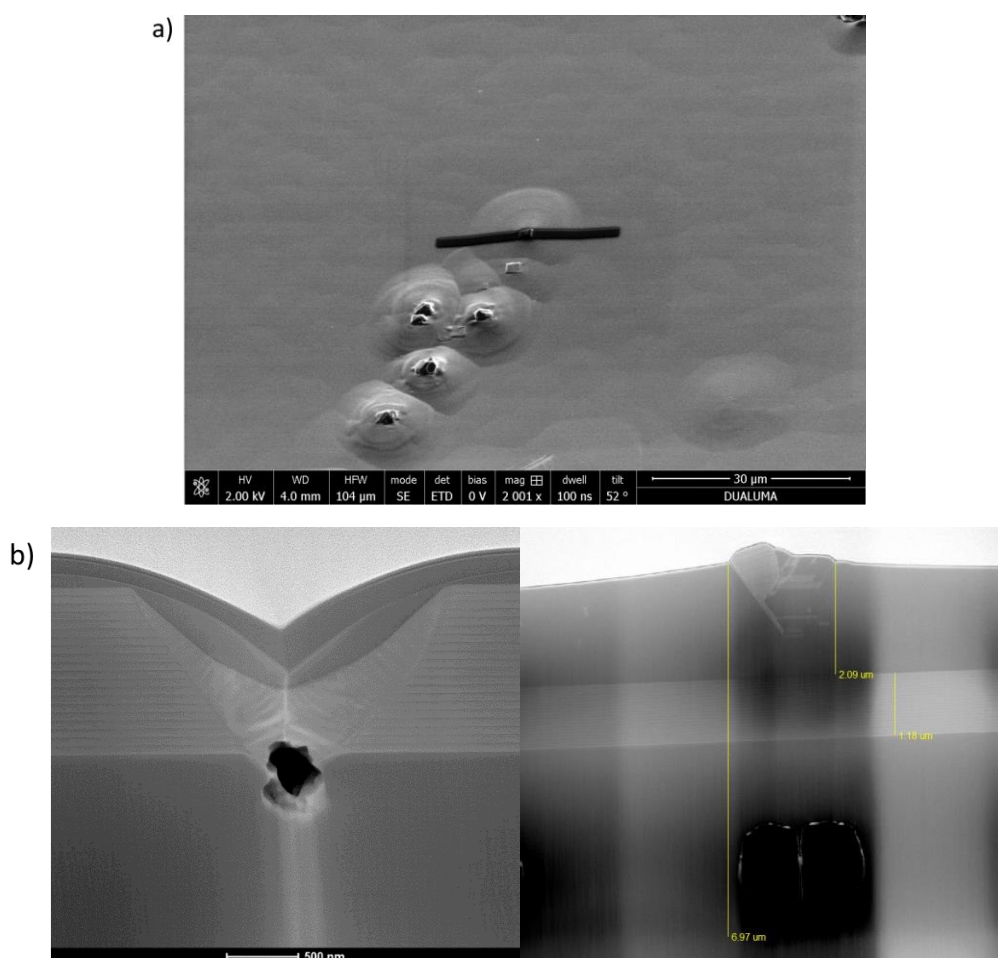
9.2. Analiza defektów związanych z osadzaniem rdzenia lasera QCL

Pomimo zadowalających wyników badań optycznych oraz krystalograficznych, obserwacje mikroskopowe osadzonych rdzeni ujawniły liczne defekty na ich powierzchni. Obrazy SEM powierzchni po epitaksji rdzenia (próbka referencyjna P199) oraz po osadzeniu na nim górnego *claddingu* (P201) pokazano na rysunku 86.



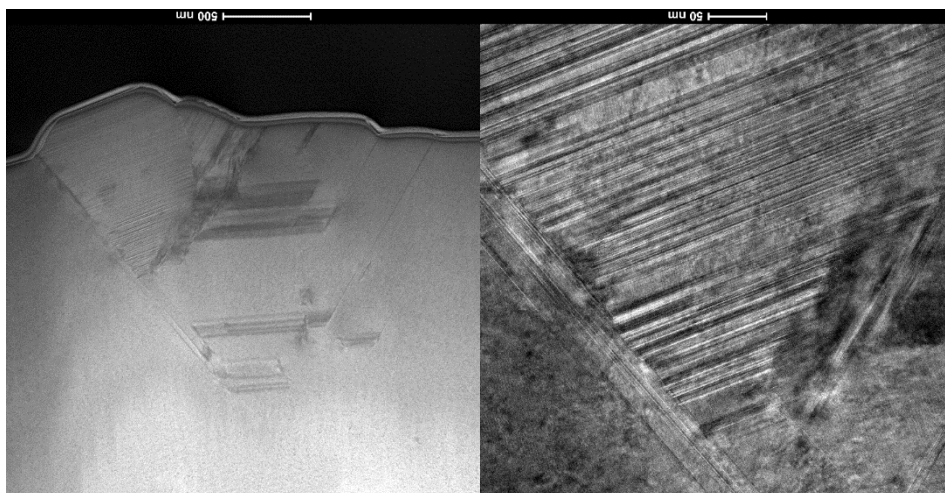
Rys. 86 Obrazy SEM powierzchni po epitaksji rdzenia lasera kaskadowego (a) oraz po osadzeniu górnego *claddingu* UD-InP w $T_g = 645^\circ\text{C}$ (b).

W miejscu występowania defektów zdecydowano się na wykonanie lamel oraz zbadanie ich charakteru mikroskopią HRTEM. Na rysunku 87a) pokazano przykładowe miejsce wybrane na wycięcie lameli. Obrazy HRTEM (rysunek 87b) wykazały obecność dwóch różnych rodzajów zaburzeń wzrostu, występujących pod rdzeniem oraz powstających już na osadzonym rdzeniu. Defekty drugiego rodzaju występowały jedynie na próbkach z osadzonym górnym *claddingiem* UD-InP. Biorąc pod uwagę, że próbki te były osadzone dwuetapowo, najpierw rdzeń, następnie, w oddzielnym procesie *cladding* UD-InP, wywnioskowano, że występowanie tych defektów ma związek z początkowym etapem każdego procesu epitaksjalnego. W wypadku struktur bez *claddingu* defekty powstawały na granicy podłoże InP:S - bufor UD-InP, natomiast dla pozostałych struktur były generowane na interfejsie UD-InP „cap” - *cladding* UD-InP.



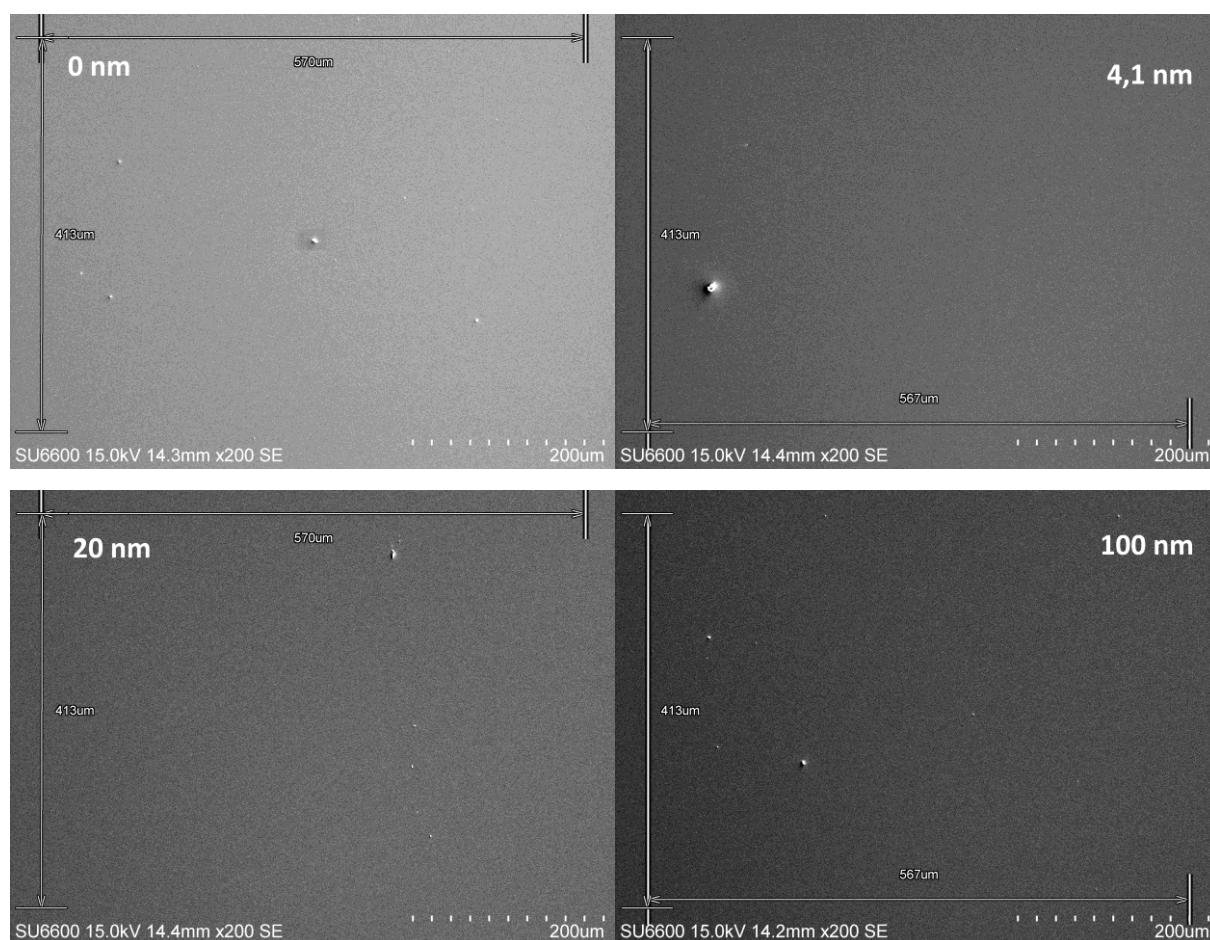
Rys. 87 Obraz SEM powierzchni epitaksjalnej struktury lasera kaskadowego wraz z miejscem, wycięcia lameli na badania HRTEM (a) oraz obrazy HRTEM defektów występujących na granicach: podłoże InP:S - bufor UD-InP oraz UD-InP „cap”- *cladding* UD-InP (b).

Na obrazach HRTEM (rysunek 87b) można zauważyć, że w wypadku osadzania rdzenia lasera, defekt na granicy podłoże InP:S - bufor UD-InP zaburza jego wzrost, przez co obszar rdzenia zawiera warstwy o znacznie mniejszej grubości od projektowanych. W wypadku *claddingu* UD-InP, defekt na granicy tej warstwy i UD-InP „cap”, działa jako zarodek krystalizacji, powodujący szybki wzrost w różnych kierunkach krystalograficznych, co pokazano w powiększeniu na rysunku 88.



Rys. 88 Obrazy HRTEM defektu, generowanego na interfejsie UD-InP „cap” - *cladding* UD-InP powodującego szybki wzrost InP niezgodny z orientacją krystalograficzną podłoża.

Jak wcześniej wspomniano, powstawanie opisanych defektów skorelowano z początkowym etapem wzrostu epitaksjalnego. Dlatego zaprojektowano serię eksperymentów mających wskazać główną przyczynę ich powstawania oraz podjęto próbę ich wyeliminowania. Pierwszym etapem było sprawdzenie czy defekt powstaje tuż przed epitaksją, czy dopiero po osadzeniu pewnej grubości warstwy UD-InP. Przeprowadzono cztery procesy testowe. Pierwszy, nazwany „0 nm”, polegał na przeprowadzeniu pełnego procesu epitaksjalnego, ale bez etapu osadzania warstwy, tzn. próbka była podgrzana do temperatury epitaksji oraz wychłodzona. Kolejne trzy procesy polegały na wprowadzeniu etapu osadzania warstw UD-InP o różnej grubości: 4,1 nm (7 monowarstw atomowych), 20 nm oraz 100 nm. Obrazy SEM powierzchni wytworzonych próbek testowych pokazano na rysunku 89.

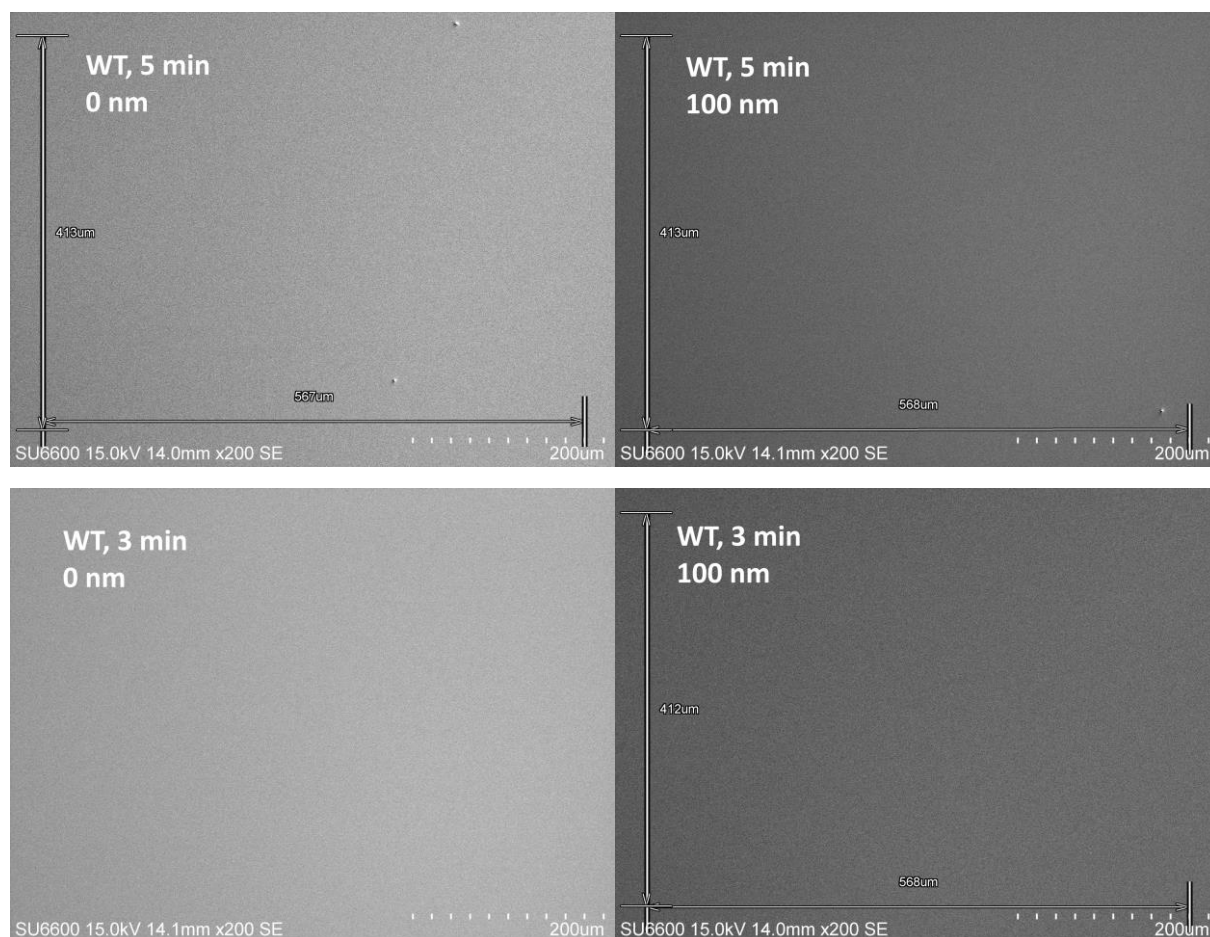


Rys. 89 Obrazy SEM powierzchni próbek testowych bez warstwy InP (tylko wygrzanie podłoża, proces „0 nm”) oraz z osadzoną warstwą UD-InP o grubości odpowiednio 4,1; 20 i 100 nm.

Z przedstawionych obrazów SEM wynika bardzo ważny dla technologii QCL wniosek, że defekty powstają już na etapie przygotowania podłoża do osadzania, a następnie zaburzenie wzrostu propaguje się do powierzchni osadzonej warstwy, niezależnie od jej grubości. Podłoża przed epitaksją były wygrzewane w temperaturze epitaksjalnej (645°C) przez 10 minut, celem usunięcia tlenków natywnych, zabezpieczających ich powierzchnię. Fosforek indu ulega rozpadowi termicznemu, uwalniając atomy fosforu, już w temperaturach powyżej 400°C [135–137]. Z tego względu wygrzewanie odbywa się w atmosferze wzbogaconej w fosforowodór ($V_{\text{PH}_3} = 125 \text{ ml/min}$) celem ograniczenia powierzchniowej dysocjacji fosforu. Kolejne badania miały wykazać, czy stosowany czas wygrzewania (10 min) jest optymalny.

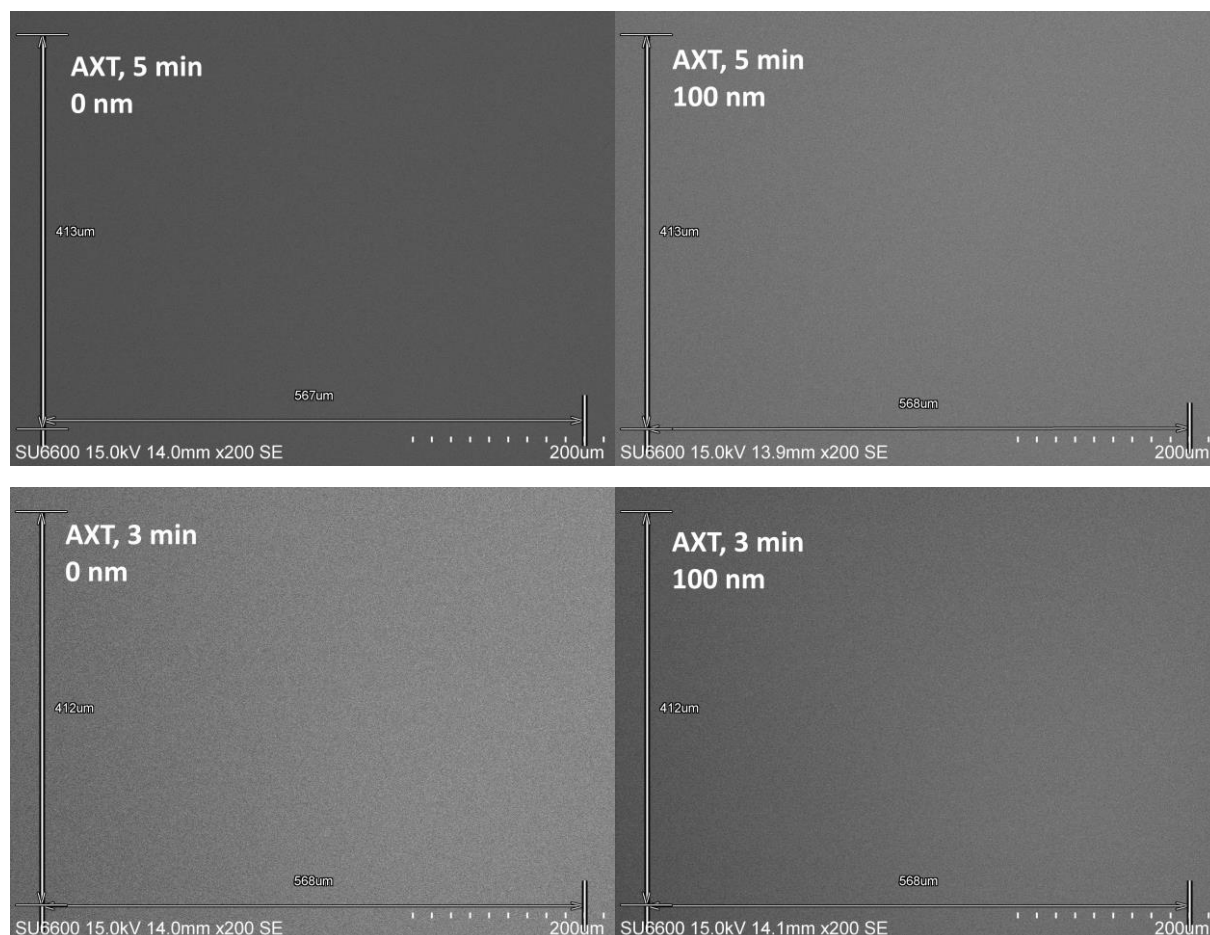
W tym celu wykonano serię kolejnych procesów, bez osadzania („0 nm”) oraz z epitaksją warstwy UD-InP o grubości 100 nm, skracając czas wygrzewania podłoża,

bezpośrednio przed wzrostem, z 10 do 5 oraz 3 minut. Procesy testowe prowadzono równocześnie na podłożach InP:S od dwóch producentów: firmy AXT oraz WaferTech. Obrazy SEM powierzchni wytworzonych struktur pokazano na rysunku 90.



Rys. 90 Obrazy SEM powierzchni próbek testowych bez osadzania warstwy InP („0 nm”) oraz z warstwą epitaksjalną UD-InP o grubości 100 nm (czas wygrzewania podłoży przed wzrostem odpowiednio 5 i 3 minuty), dla podłoży firmy WaferTech.

W wypadku podłoży firmy WaferTech, próbki wygrzane przez 5 minut odznaczały się znacznie mniejszą gęstością defektów w porównaniu do wygrzewania przez 10 minut, podobnie jak próbki z osadzoną warstwą UD-InP 100 nm. Natomiast krótkie wygrzewanie przez 3 minuty skutkowało niemierzalną gęstością defektów na powierzchni obu badanych struktur.



Rys. 91 Obrazy SEM powierzchni próbek testowych bez osadzania warstwy InP („0 nm”) oraz z warstwą epitaksjalną UD-InP o grubości 100 nm (czas wygrzewania podłoży przed wzrostem odpowiednio 5 i 3 minuty), dla podłoży firmy AXT.

Dla podłoży AXT uzyskano niemierzalną gęstość defektów w każdym z wariantów wygrzewania, zarówno przez 5 jak i 3 min. W celu określenia optymalnego czasu wygrzewania, należało uwzględnić kilka zjawisk. Z jednej strony, wygrzewanie powinno być wystarczająco długie, aby skutecznie usunąć z podłoża cały tlenek natywny oraz ustabilizować parametry wzrostu. Z drugiej strony, zbyt długi czas wygrzewania może prowadzić do termicznej dekompozycji materiału podłożowego, czego efektem są obserwowane defekty. Przyjęto więc, że dla podłoży WaferTech maksymalny czas wygrzewania powinien wynosić 3 min, natomiast w wypadku podłoży AXT jest to 5 minut. Dla opracowanych warunków wygrzewania podłoży nie obserwowano już opisywanych wcześniej defektów.

Podsumowując, pomimo ostrości interfejsów w obszarze rdzenia, na powierzchni próbek obserwowano defekty o rozmiarach pojedynczych mikrometrów. Analiza obrazów HR TEM wykazała, że zaburzają one strukturę epitaksjalną, prowadząc do całkowitej degradacji obszaru rdzenia. Wykazano eksperymentalnie, że źródłem defektów jest zbyt długi czas etapu wygrzewania podłoża bezpośrednio przed epitaksją. Dzięki optymalizacji czasu wygrzewania wyeliminowano całkowicie powstawanie wytrąceń indowych w wyniku termicznej dekompozycji InP, przy jednoczesnym skutecznym odparowaniu tlenków rodzimych, zabezpieczających powierzchnię podłoża. Optymalizacja czasu wygrzewania podłoża pozwoliła na całkowite wyeliminowanie defektów, zaburzających wzrost struktur epitaksjalnych.

10. Zastosowanie opracowanej technologii w przyrządach laserowych

10.1. Struktury epitaksjalne zastosowane w laserach QCL

Opracowaną i opisaną w poprzednich rozdziałach technologię LP-MOVPE, otrzymywania elementów składowych kwantowego lasera kaskadowego, zastosowano w strukturach przyrządowych laserów QCL. Przyrządy zawierały rdzeń wykonany techniką MBE zgodnie ze schematami pokazanymi na rysunku 92. Schemat A przedstawia strukturę wykonaną w całości metodą MBE (rysunek 92a, ITE Warszawa).

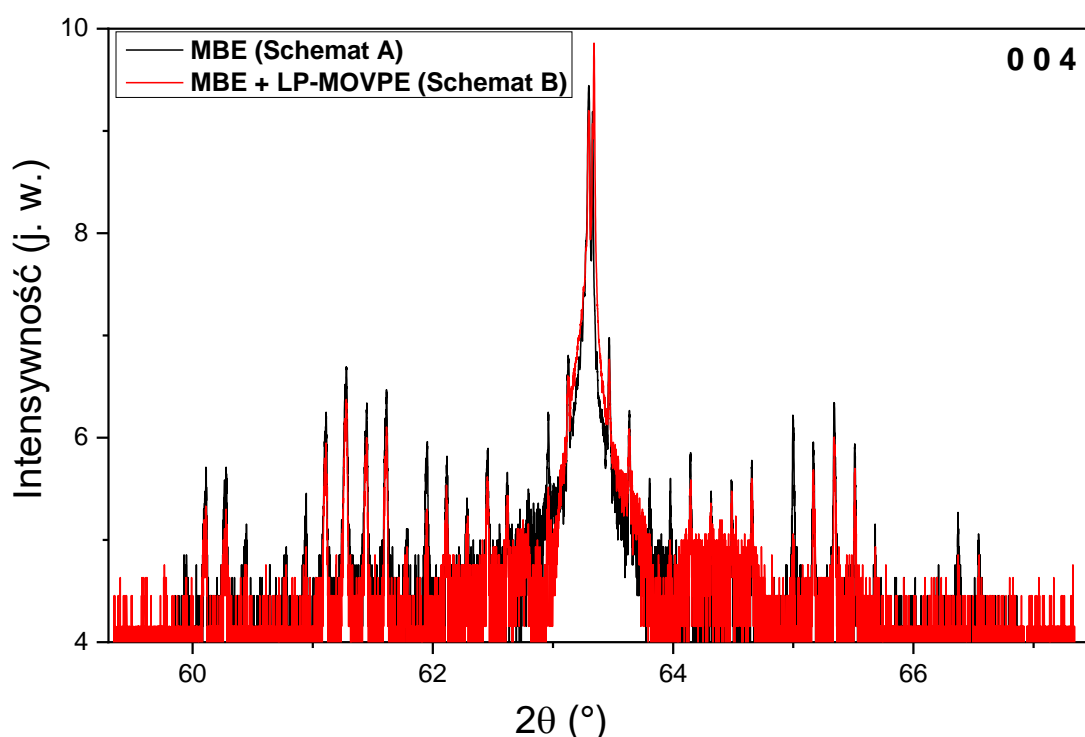
a)	b)	c)				
Schemat A	Schemat B	Schemat C				
MBE	MOVPE	MOVPE	InGaAs 500 nm	InP 500 nm	InP 500 nm	
			AllnAs 2,5 μm	InP 1,5 μm	InP 1,5 μm	
			InGaAs 500 nm	InP 1,5 μm	InP 1,5 μm	
	Rdzeń 1,8 μm	MBE	MBE	InGaAs 500 nm	InGaAs 500 nm	InGaAs 500 nm
	InGaAs 500 nm			Rdzeń 1,8 μm	Rdzeń 1,8 μm	Rdzeń 1,8 μm
	InP:S podłoże			InGaAs 500 nm	InGaAs 500 nm	InGaAs 500 nm
	InP:S podłoże					
		MOVPE			InP 1,5 μm	
					InP 1,5 μm	
					InP:S podłoże	

Rys. 92 Schematy struktur laserów QCL wykonanych techniką MBE (a) oraz metodą hybrydową MBE+LP-MOVPE (b) i (c).

W wypadku struktur wykonanych całkowicie w technologii MBE, górny falowód oparty był na heterostrukturze InGaAs/AlInAs, natomiast w testowych strukturach laserów, wytworzonych techniką hybrydową (MBE+LP-MOVPE), możliwe było zastosowanie *claddingów* na bazie InP. Przedstawione schematy realizowano w pierwszej kolejności dla rdzeni opartych na związkach InGaAs i AlInAs, dopasowanych sieciowo do podłoża InP, projektowanych na emisję 9 μm .

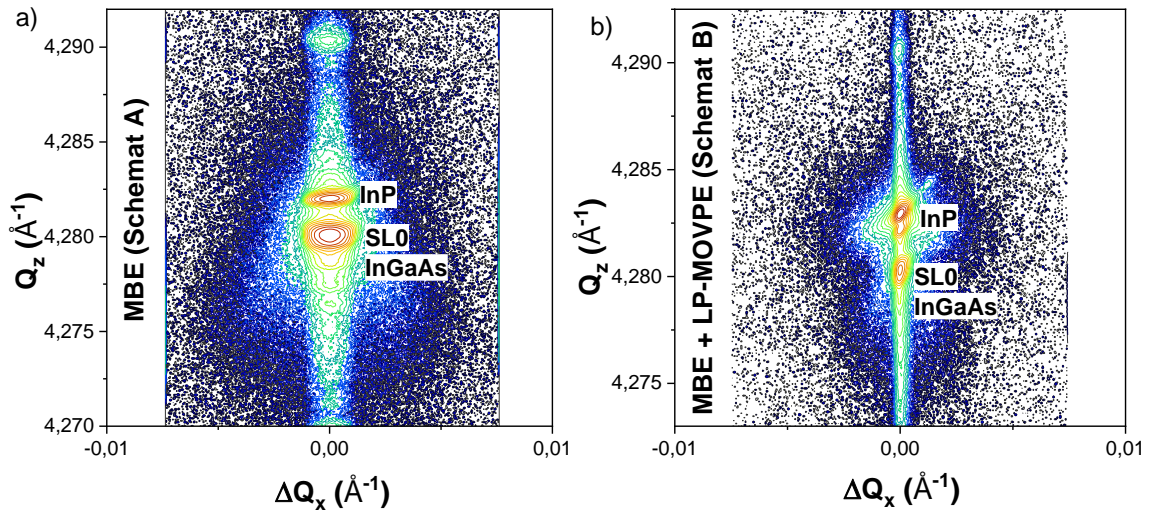
10.2. Charakterystyki i parametry użytkowe laserów o emisji 9 μm

Krzywe dyfrakcyjne struktur laserowych wykonanych w całości techniką MBE (Schemat A) oraz techniką hybrydową (Schemat B) pokazano na rysunku 93. Krzywe te potwierdzają, że wzrost LP-MOVPE górnego falowodu nie wpłynął negatywnie na układ i strukturę obszaru rdzenia - liczne i ostre piki satelitarne pokrywają się z pomiarem dla Schematu A.



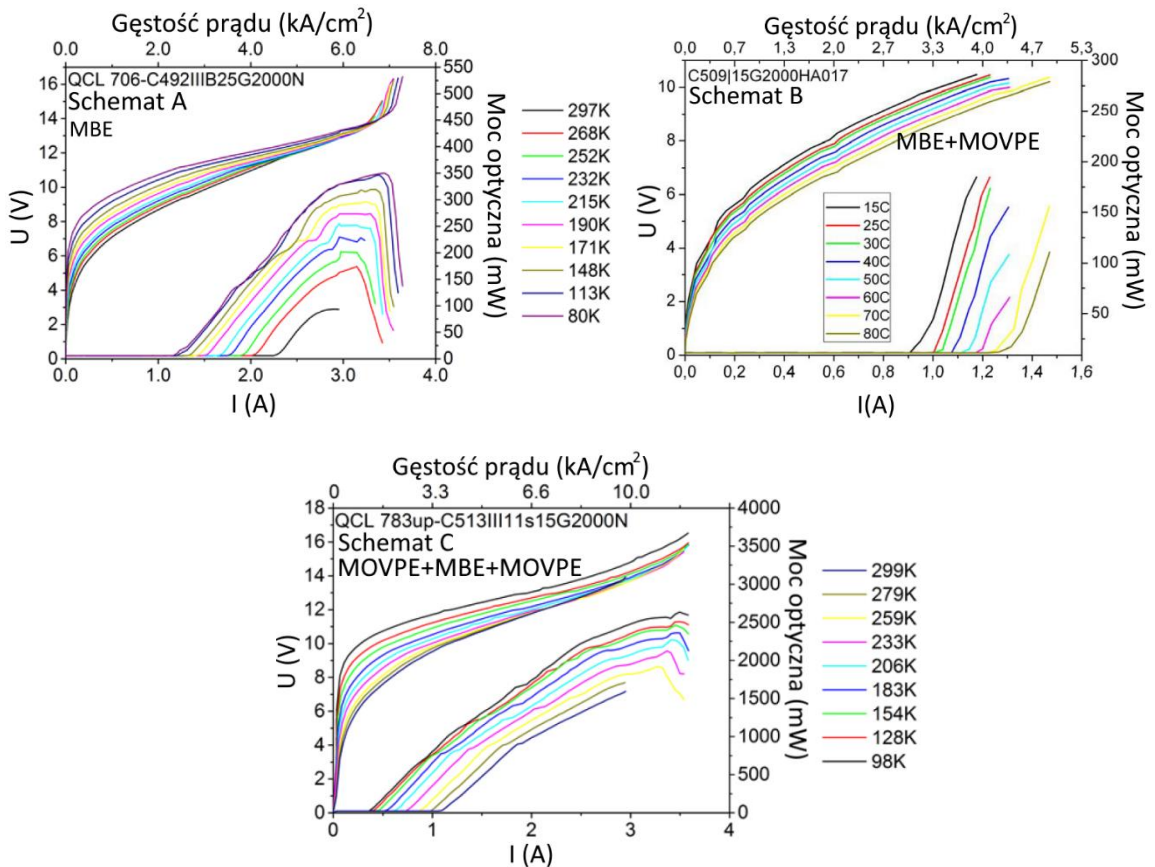
Rys. 93 Krzywe dyfrakcyjne struktury epitaksjalnej lasera QCL, o założonej emisji 9 μm , wykonanej w całości techniką MBE (kolor czarny) oraz metodą hybrydową MBE+LP-MOVPE (kolor czerwony).

Natomiast na mapach sieci odwrotnej (rysunek 94a) obserwuje się efekt $^{\circ}$ związany z wygięciem próbki dla struktury wykonanej w technologii MBE. Wygięcie próbki wynika z obecności naprężeń w strukturze, co skutkuje silnym rozpraszaniem dyfuzyjnym. Natomiast po wzroście górnego falowodu techniką LP-MOVPE nastąpiła kompensacja naprężeń, a rozpraszanie dyfuzyjne zostało znacznie ograniczone, poprawiając właściwości krystaliczne struktury przyrządowej.



Rys. 94 Mapy sieci odwrotnej wokół refleksu symetrycznego 0 0 4 epitaksjalnych struktur laserowych wykonanych całkowicie techniką MBE (a) oraz metodą hybrydową MBE+LP-MOVPE (b).

Na rysunku 95 przedstawiono zmierzone charakterystyki elektro-optyczne (L-I-V) przyrządów laserowych, wytworzonych według schematów A, B i C (ITE, Warszawa).



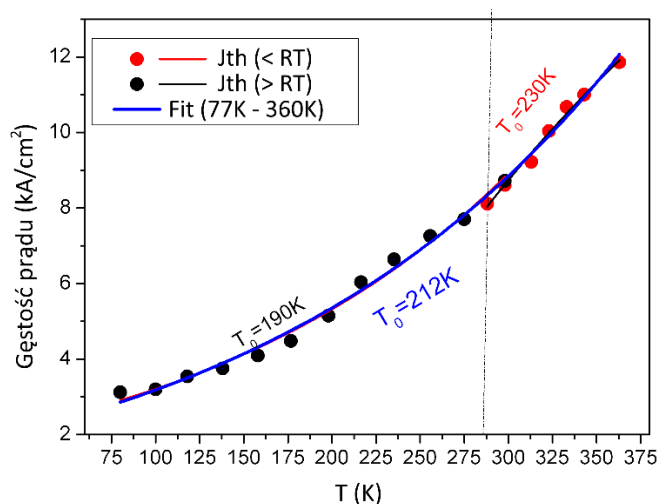
Rys. 95 Charakterystyki elektro-optyczne (L-I-V) przyrządów laserowych przyrządów laserowych wykonanych według schematów A (MBE) oraz B i C (MBE+LP-MOVPE).

Zastosowanie warstw ograniczających InP:Si osadzonych metodą LP-MOVPE pozwoliło na obniżenie gęstości prądu progowego z 4 kA/cm^2 do 3 kA/cm^2 dla struktury wykonanej zgodnie ze schematem B oraz do $2,8 \text{ kA/cm}^2$ dla struktury wytworzonej według schematu C. Znacznej poprawie uległa także moc optyczna, z około $k \times 100 \text{ mW}$ do ponad $2,5 \text{ W}$, dla struktury wykonanej według schematu C. Parametry te otrzymano dla struktur laserowych pracujących impulsowo, w temperaturze pokojowej.

Temperatura charakterystyczna T_0 , będąca miarą stabilności temperaturowej przyrządu, została wyznaczona z zależności [138]:

$$J_{th} = J_0 \exp\left(\frac{T}{T_0}\right). \quad (20)$$

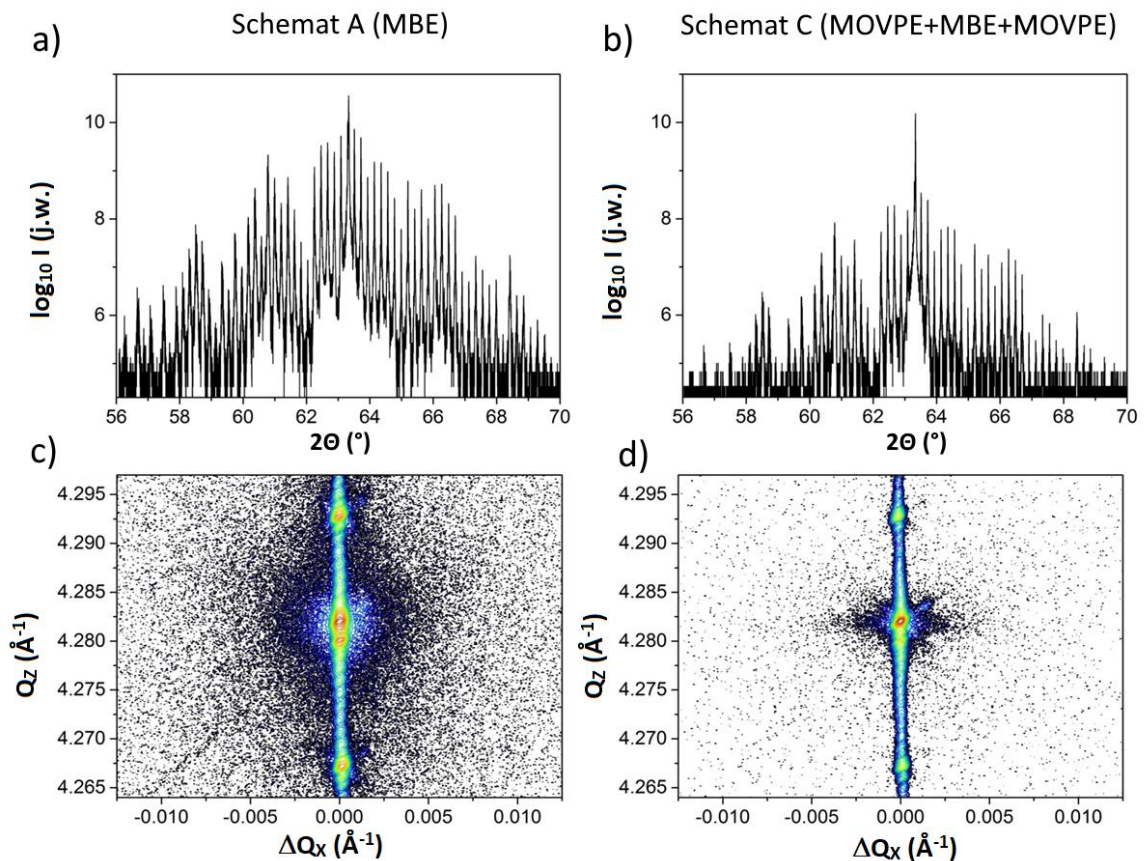
Dla laserów wytworzonych według schematu B, temperatura T_0 wynosiła 212 K w całym zakresie pomiaru ($77 \div 360 \text{ K}$). Przyrządy te charakteryzowały się również stabilną pracą powyżej temperatury pokojowej, co umożliwiło wyznaczenie parametru T_0 w zakresie wysokotemperaturowym ($285 \div 360 \text{ K}$). Parametr ten wynosił aż 230 K , co potwierdza korzyści zastosowania metody hybrydowej (MBE+LP-MOVPE) w technologii laserów QCL. Na rysunku 96 pokazano zależność gęstości prądu progowego od temperatury z wyliczonymi parametrami T_0 .



Rys. 96 Zależność gęstości prądu progowego od temperatury pracy lasera wykonanego techniką hybrydową według schematu B (MBE+LP-MOVPE).

10.3. Charakterystyki i parametry użytkowe laserów o emisji 4,7 μm

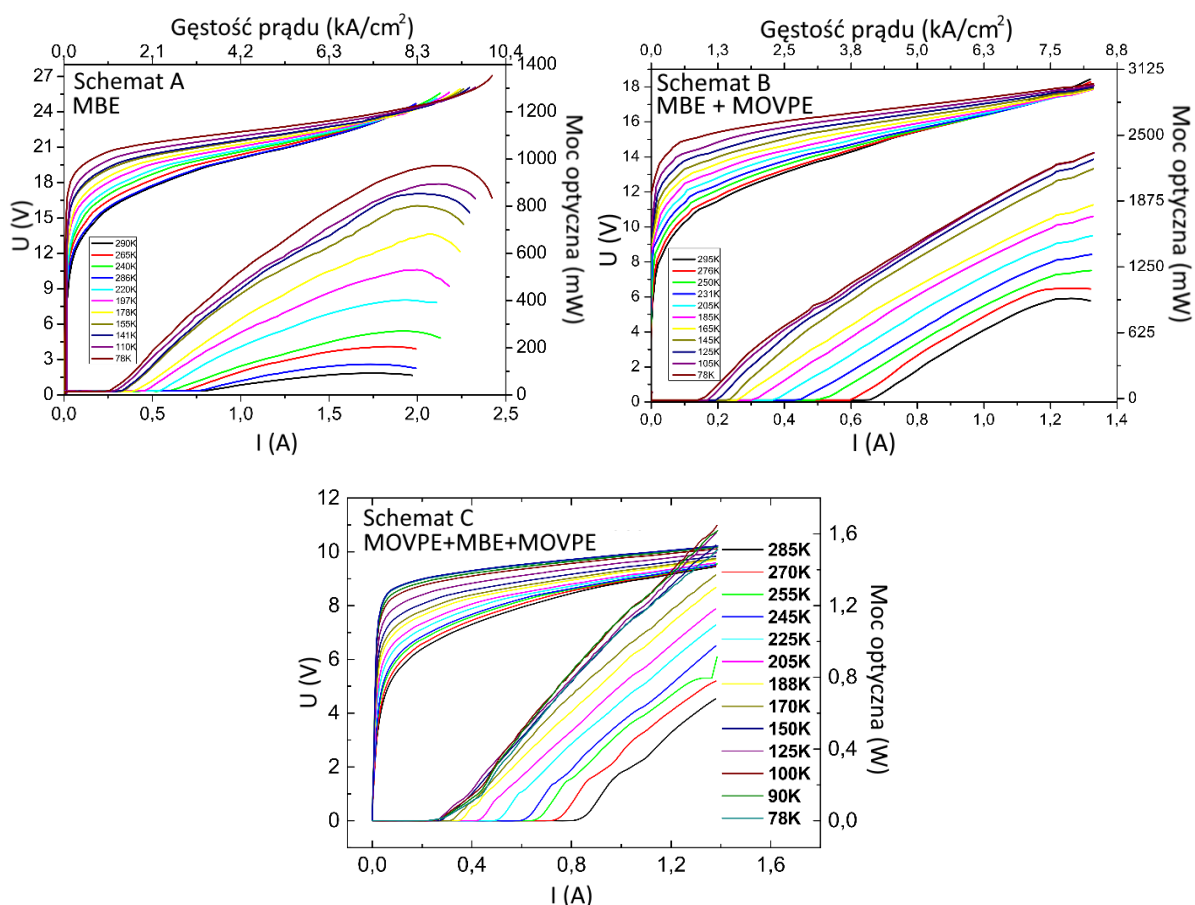
Kolejnym etapem prac było zbadanie wpływu technologii LP-MOVPE na parametry lasera QCL z kompensacją naprężeń, o nominalnej emisji 4,7 μm . Rdzeń takiego lasera zbudowany jest na bazie heterostruktury $\text{In}_{0,67}\text{Ga}_{0,33}\text{As}/\text{Al}_{0,64}\text{In}_{0,36}\text{As}$, o składzie niegwarantującym dopasowania sieciowego do podłoża InP. Krzywe dyfrakcyjne tych laserów dla refleksu 0 0 4 pokazano na rysunku 97.



Rys. 97 Krzywe dyfrakcyjne oraz mapy sieci odwrotnej wokół refleksu 0 0 4 struktur laserowych wykonanych techniką MBE (a) i (c) oraz metodą hybrydową MBE+LP-MOVPE (b) i (d).

Wyniki uzyskane dla struktury wykonanej technologią hybrydową (Schemat B, rysunek 97b) wykazały obniżenie intensywności pików satelitarnych, spowodowane najprawdopodobniej dużą grubością materiału naniesionego na rdzeniu, jednakże ich charakter się nie zmienił w porównaniu do lasera osadzonego metodą MBE. Na mapach sieci odwrotnej wokół refleksu 0 0 4 (rysunek 97 (c) i (d)) zaobserwowano wyraźne zmniejszenie zjawiska rozpraszania dyfuzyjnego dla próbki wykonanej techniką

hybrydową, wskazującą na poprawę jakości krystalicznej tej struktury (rysunek 97d). Poprawa tych parametrów strukturalnych jest zgodna z wcześniejszymi wynikami, otrzymanymi dla lasera ze strukturą rdzenia dopasowaną sieciowo do InP. Na rysunku 98 pokazano charakterystyki L-I-V struktur laserowych z kompensacją naprężeń.

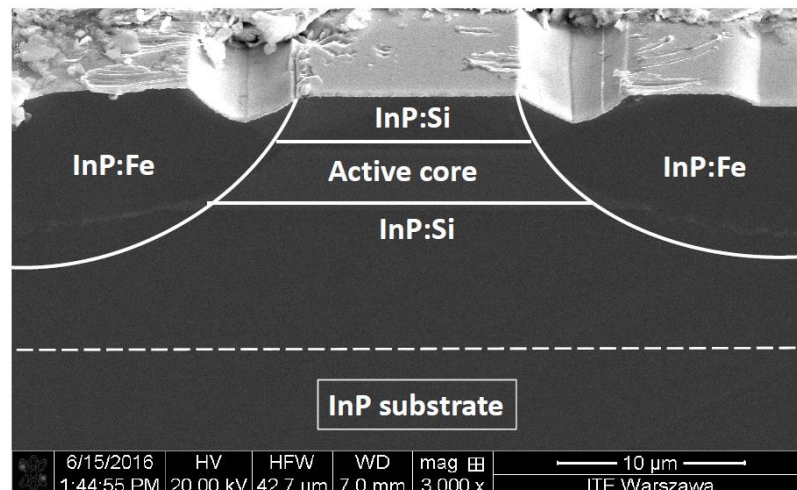


Rys. 98 Charakterystyki elektro-optyczne L-I-V przyrządów laserowych z kompensacją naprężeń, wykonanych według schematów A (MBE) oraz B i C (MBE+LP-MOVPE).

Podobnie jak we wcześniejszych pomiarach laserów o emisji 9 μm , w strukturach z *claddingami* wykonanymi metodą LP-MOVPE uzyskano spadek gęstości prądu progowego z 3 kA/cm^2 do 1,8 kA/cm^2 dla pracy impulsowej w temperaturze pokojowej. Moc optyczna wzrosła natomiast do wartości ponad 1,6 W.

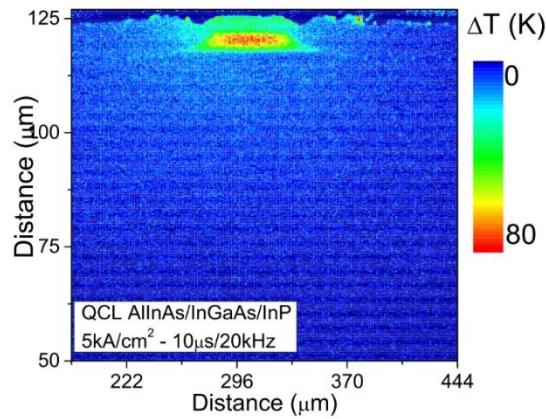
10.4. Charakterystyki i parametry użytkowe laserów BH-QCL

W dotychczas omówionych strukturach QCL stosowano warstwę dielektryczną Si_3N_4 jako pasywację powierzchni przyrządu oraz izolację elektryczną, separującą metalizację kontaktów paskowych od zboczy wysp laserowych. Rozwiązanie takie niestety wpływa negatywnie na odprowadzanie ciepła z obszaru rdzenia, dlatego zaproponowano użycie wysokorezystywnych warstw InP:Fe . Ich wzrost epitaksjalny przeprowadzono w osobnym procesie LP-MOVPE, po wytrawieniu finalnej mesy laserowej, realizując w ten sposób konstrukcję z zagrzebaną heterostrukturą BH-QCL. Obraz SEM przełomu struktury lasera z zagrzebaną heterostrukturą, o emisji $4,7 \mu\text{m}$, przedstawiono na rysunku 99.



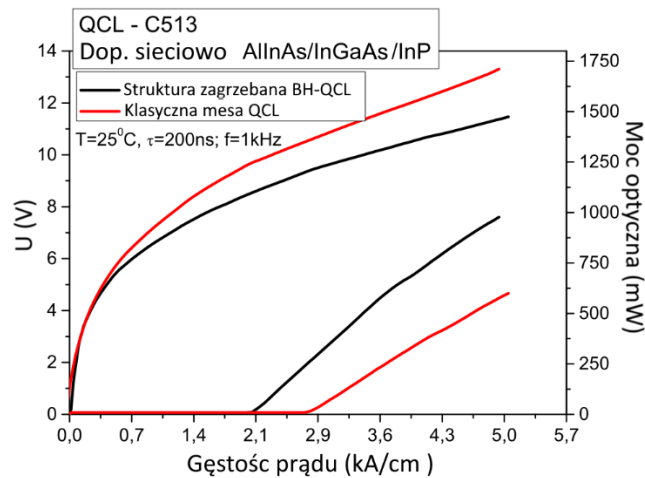
Rys. 99 Obraz SEM przełomu struktury lasera (schemat C) z zagrzebaną heterostrukturą, o emisji $4,7 \mu\text{m}$, otrzymanej przez zastosowanie warstwy InP:Fe , osadzonej powzrostowo techniką LP-MOVPE (obraz udostępniony przez ITE, Warszawa).

Badania rozkładu ciepła techniką termoreflektancji z wykorzystaniem matrycy CCD potwierdziły korzystny wpływ warstwy InP:Fe , na odprowadzenie ciepła ze struktury pracującego przyrządu. Jak pokazano na rysunku 100, warstwy InP:Fe zapewniają skuteczne rozproszenie ciepła, które nie kumuluje się na granicy pomiędzy rdzeniem i warstwą izolacyjną InP:Fe . Szczegółowe badania w tym zakresie przedstawiono w pracy [139].



Rys. 100 Rozkład ciepła w strukturze pracującego przyrządu laserowego wykonanego z zagrzebaną heterostrukturą (schemat C), badania we współpracy z ITE, Warszawa [139].

W wypadku struktur zagrzebanych, przy zastosowaniu dwóch *claddingów* InP:Si (schemat C) oraz warstw wysokorezystywnych InP:Fe, osadzonych techniką LP-MOVPE, uzyskano obniżenie gęstości prądu progowego z 3 kA/cm^2 do 2 kA/cm^2 . Natomiast dzięki skutecznemu odprowadzaniu ciepła przez warstwy InP:Fe, możliwe było 50-krotne wydłużenie pobudzenia impulsowego z 200 ns do 10 μs , przy jednoczesnym wzroście mocy optycznej z 1 W do 1,5 W, w temperaturze pokojowej. Na rysunku 101 porównano charakterystyki elektro-optyczne L-I-V struktur laserowych z izolacją Si_3N_4 (ang. *double trench mesa*) oraz przyrządów z zagrzebaną heterostrukturą BH-QCL. Rdzeń tych laserów wykonano na bazie heterostruktury InGaAs/AlInAs, dopasowanej sieciowo do InP.



Rys. 101 Porównanie charakterystyk L-I-V laserów z izolacją Si_3N_4 oraz struktur z zagrzebaną heterostrukturą BH-QCL. (*Claddingi* InP:Si oraz warstwy izolacyjne InP:Fe osadzone techniką LP-MOVPE).

Podsumowując, zastosowano opracowaną technologię warstw InP:Si oraz InP:Fe do wykonania przyrządów laserowych, emitujących promieniowanie o długościach 9 μm oraz 4,7 μm . Zbadano wpływ zastosowania *claddingów* InP:Si, osadzonych metodą LP-MOVPE, na parametry rdzenia referencyjnego, wykonanego techniką MBE. Uzyskano 1,5-krotny spadek prądu progowego oraz wzrost mocy optycznej o rząd wielkości, z poziomu $k \times 100$ mW do przeszło 2,5 W, w wypadku laserów emitujących promieniowanie o długości 9 μm . Równocześnie uzyskano poprawę jakości krystalicznej, o czym świadczy zmniejszenie rozpraszania dyfuzyjnego, obserwowane na mapy sieci odwrotnej. Podobnie dla laserów o emisji 4,7 μm uzyskano ponad 1,5-krotny spadek prądu progowego, wzrost mocy optycznej do wartości ponad 1,6 W oraz poprawę jakości krystalicznej struktury epitaksjalnej. Zastosowano opracowaną technologię warstw kompensowanych żelazem InP:Fe do wytworzenia laserów z zagrzebaną heterostrukturą BH-QCL. Warstwy InP:Fe zastąpiły klasycznie stosowaną izolację dielektryczną z Si_3N_4 oraz SiO_2 , przez co uzyskano dalszą redukcję prądu progowego oraz zmniejszenie napięcia pracy. Znacznie poprawiono skuteczność odprowadzenia ciepła z obszaru rdzenia, co w efekcie umożliwiło 50-krotne wydłużenie impulsu pobudzenia z 200 ns do 10 μs wraz ze wzrostem mocy optycznej do 1,5 W dla impulsu 10 μs .

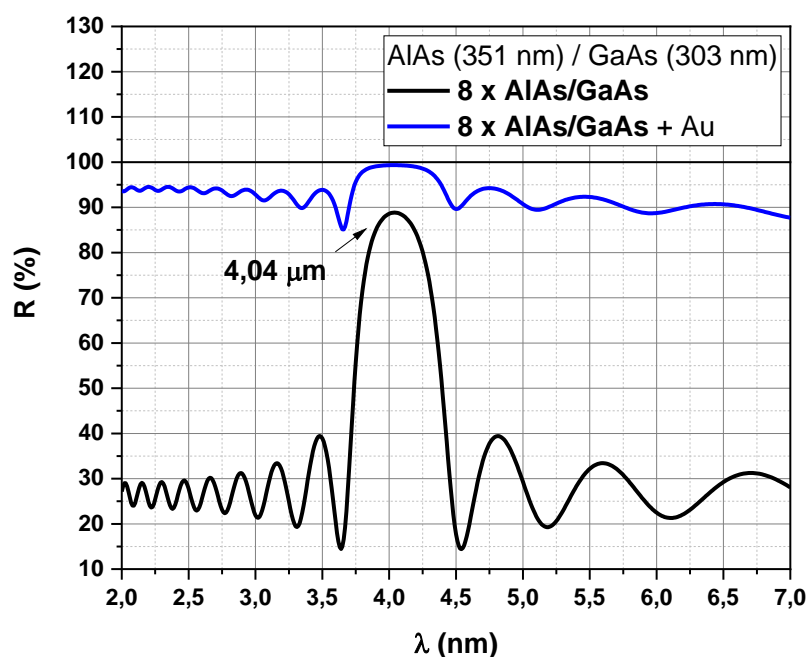
10.5. Zwierciadła DBR kompatybilne z technologią QCL

W ramach niniejszej pracy Autor, oprócz opracowania technologii elementów składowych klasycznego lasera kaskadowego o emisji krawędziowej, brał również udział w pracach nad opracowaniem nowatorskiej konstrukcji kwantowego lasera z pionową wnęką rezonansową o emisji powierzchniowej QC VCSEL (ang. *quantum-cascade vertical-cavity surface-emitting laser*) [21]. Ideą tego rozwiązania jest zastosowanie siatek podfalowych do sprzężenia modu lasera z modami wertykalnej wnęki rezonansowej. W celu eliminacji ucieczki promieniowania w kierunku podłoża, niezbędne jest wytworzenie zwierciadła Bragga techniką kompatybilną z technologią rdzeniem lasera. W ramach

prac badawczych zaprojektowano, zamodelowano oraz wykonano dwa rodzaje zwierciadeł Bragga, bazujące na heterostrukturach AlAs/GaAs oraz InGaAs/InP.

Materiały AlAs oraz GaAs są związkami podwójnymi, co znacznie upraszcza proces ich osadzania. Dodatkowo, dzięki znacznemu kontrastowi współczynników załamania, zapewniają wysoki poziom odbicia przy niewielkiej ilości par warstw. Z tego powodu są materiałami powszechnie stosowanymi do budowy zwierciadeł DBR w konstrukcjach przyrządowych.

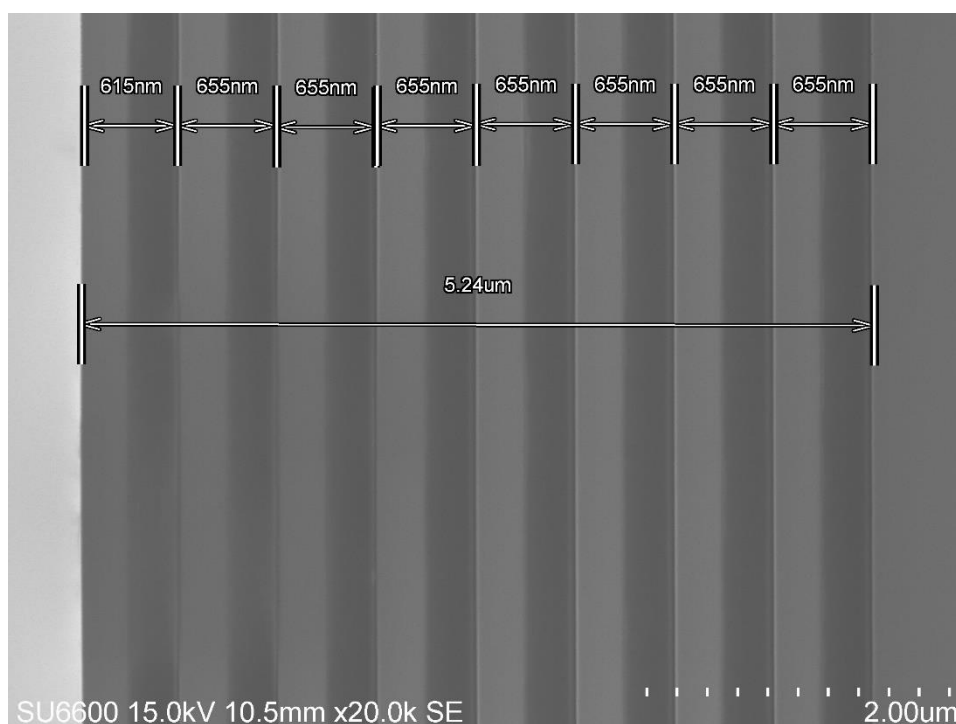
Zwierciadła zostały zaprojektowane na długość fali $4\ \mu\text{m}$, co odpowiada grubościom ćwierćfalowym $351\ \text{nm}$ oraz $303\ \text{nm}$, odpowiednio dla AlAs oraz GaAs. Z obliczeń wynika, że osiem par warstw powinno zapewnić współczynnik odbicia R na poziomie 90% . Docelowo zwierciadło zostanie dodatkowo pokryte warstwą złota, co zwiększy odbicie do $99,33\%$. Na rysunku 102 pokazano widma odbicia zamodelowanych zwierciadeł Bragga $8 \times \text{AlAs/As}$ bez/z warstwą złota o grubości $100\ \text{nm}$.



Rys. 102 Symulacja widm odbicia zwierciadeł DBR, wykonanych z AlAs/GaAs, zaprojektowanych na $4\ \mu\text{m}$. Niebieska krzywa odpowiada odbiciu od struktury DBR z naniesioną $100\ \text{nm}$ warstwą złota na powierzchni, w celu zwiększenia odbicia do $99,33\%$.

Kolejnym etapem badań było zaprojektowanie oraz przeprowadzenie procesu epitaksjalnego wzrostu zwierciadeł Bragga metodą LP-MOVPE. Z uwagi na znaczną

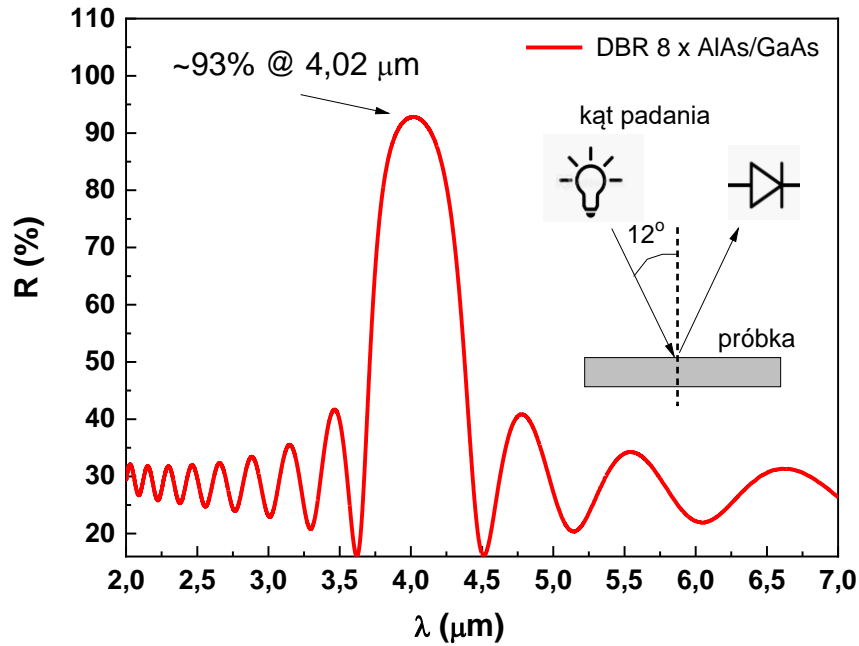
grubość całkowitą osadzonych warstw, zdecydowano się na utrzymanie szybkości wzrostu GR na poziomie $4 \mu\text{m}/\text{h}$. Źródła glinu oraz galu miały stałą temperaturę, odpowiednio $17,1^\circ\text{C}$ oraz $0,1^\circ\text{C}$. Epitaksję przeprowadzono w temperaturze 645°C , przy ciśnieniu w całkowitym reaktorze 100 mbar. Stosunek molowy źródeł grupy piątej do trzeciej utrzymywano na poziomie $V/\text{III} = 133$. Obraz SEM przełomu osadzonej struktury DBR (rysunek 103) potwierdza jednorodność i powtarzalność grubości dwuwarstw epitaksjalnych AlAs (351 nm) / GaAs (303 nm).



Rys. 103 Obraz SEM przełomu struktury zwierciadła DBR $8 \times \text{AlAs}$ (351 nm) / GaAs (303 nm).

Widmo odbicia wykonanej struktury epitaksjalnej DBR pokazane na rysunku 104 wykazuje wysoką zgodność pomiaru z wstępnie zasymulowanym spektrum (rysunek 102). Maksimum odbicia uzyskano dla długości fali $4,02 \mu\text{m}$, co potwierdza użyteczność wytworzonego zwierciadła do zastosowania w konstrukcji lasera QC VCSEL.

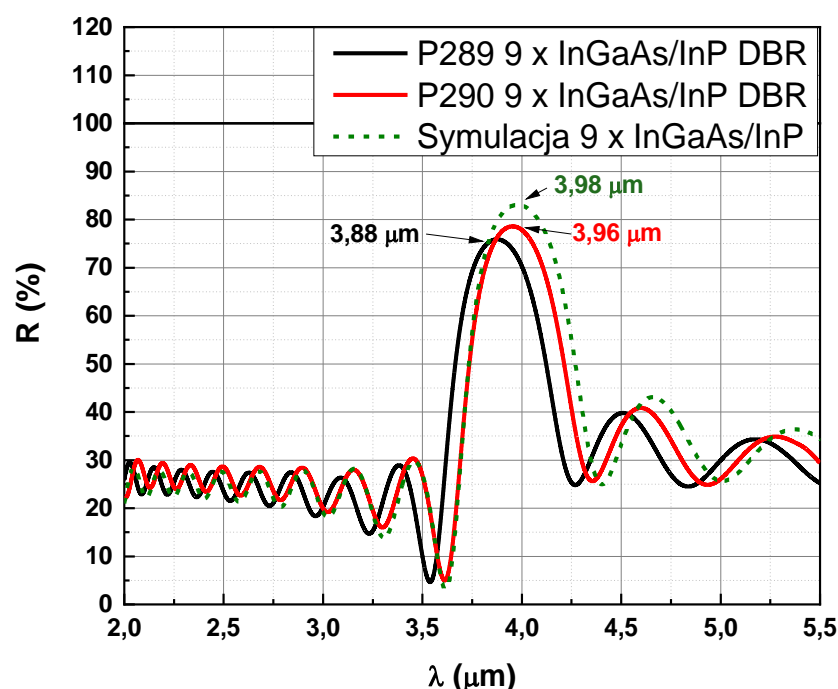
Niestety, znaczna różnica pomiędzy parametrami sieciowymi warstw AlAs i GaAs, w stosunku do podłoża InP, komplikuje proces technologiczny, ze względu na konieczność bondingu wykonanych osobno struktur zwierciadła, na podłożu GaAs, do



Rys. 104 Widmo odbicia wykonanego zwierciadła Bragga $8 \times \text{AlAs}$ (351 nm) / GaAs (303 nm), zaprojektowanego na $4 \mu\text{m}$.

laserów osadzonych na InP. W celu uproszczenia technologii podjęto próbę opracowania zwierciadła, bazującego na dopasowanej sieciowo heterostrukturze InGaAs/InP. Z uwagi na mniejszy kontrast współczynników załamania wiązków InGaAs i InP, konieczne jest zastosowanie dużej ilości powtórzeń dwuwarstw, co znacznie zwiększa grubość całej struktury. Dodatkowo, skład InGaAs musi być precyzyjnie kontrolowany podczas całego procesu krystalizacji zwierciadła.

Zaprojektowano zwierciadło Bragga $9 \times \text{InGaAs/InP}$ o grubościach 286 nm oraz 328 nm, odpowiednio dla InGaAs oraz InP. Symulację widma odbicia pokazano na rysunku 105 (zielona linia przerywana). Proces epitaksjalny zaplanowano tak, aby przepływ przez źródło indu był stały dla obu warstw. Ustalono szybkość wzrostu InGaAs na $3,8 \mu\text{m/h}$, co dla stałego przepływu $V_{\text{H}_2/\text{TMI}_n} = 131,82 \text{ ml/min}$ dało szybkość osadzania InP na poziomie $2,22 \mu\text{m/h}$. Nieoptymalną dla InGaAs temperaturę wzrostu 645°C skompensowano wysokim stosunkiem molowym $V/\text{III} = 226$.

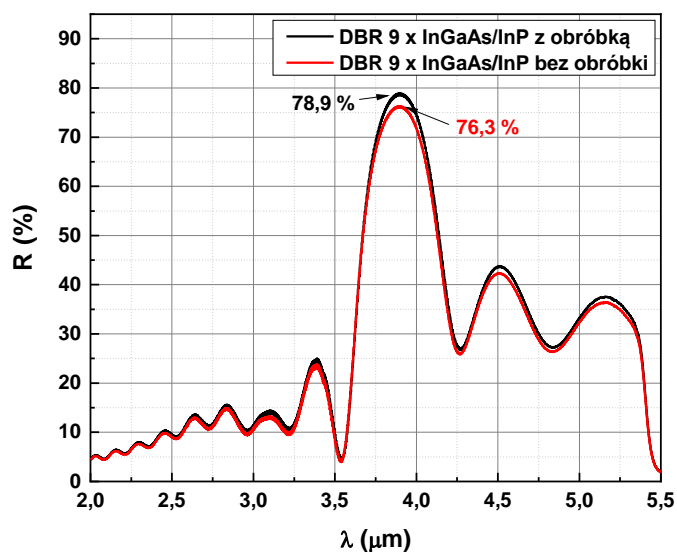


Rys. 105 Zmierzone widma odbicia zwierciadeł DBR $9 \times \text{InGaAs}$ (286 nm) / InP (328 nm) (linie ciągłe) oraz symulacja widma (linia przerywana).

Na rysunku 105 pokazano (obok wyniku symulacji) zmierzone widma odbicia wytworzonych struktur epitaksjalnych DBR. Obserwuje się zmniejszenie maksimum odbicia z 93% (DBR na bazie AlAs/GaAs) do ok. 80%, co wynika z mniejszej kontrastowości współczynników załamania InGaAs i InP . W wypadku próbki P289, wynikowa szybkość wzrostu różniła się nieznacznie od projektowanej, co skutkowało nieznacznie mniejszymi grubościami warstw, odpowiednio 274 nm dla InGaAs i 324 nm dla InP . W efekcie widmo odbicia przesunęło się w kierunku krótszych fal. Podczas osadzania kolejnej struktury (próbka P290), skorygowano czasy wzrostu, dzięki czemu osiągnięto projektowane grubości ćwierćfalowe, uzyskując maksimum odbicia dla długości fali 3,96 μm .

W celu ułatwienia pomiaru widm odbicia, zarówno od strony powierzchni, jak i podłoża, struktury były osadzane na podłożach InP dwustronnie polerowanych. Badania wykazały, że podczas epitaksjalnego wzrostu, pewna ilość reagentów dyfunduje pod podłoże umieszczone na podstawie grafitowej, czego efektem jest matowy osad na spodniej stronie podłoża. Koniecznym okazało się mechaniczne usunięcie tego osadu

przed pomiarem widm odbicia, co korzystnie wpłynęło na wzrost wartości sygnału. Zmierzone widma odbicia pokazano na rysunku 106.



Rys. 106 Widma odbicia od zwierciadeł DBR $9 \times \text{InGaAs}$ (286 nm) / InP (328 nm), osadzonych na dwustronnie polerowanych podłożach InP , zmierzone bezpośrednio po procesie (kolor czerwony) oraz po mechanicznym usunięciu osadów ze spodniej strony podłoża (kolor czarny).

Pomiary widmowe potwierdziły zgodność wyznaczonych charakterystyk odbicia z założeniami projektowymi, co predysponuje opracowaną technologię do zastosowania w konstrukcjach laserów QC VCSEL. Dodatkowo, zwierciadła DBR z zastosowaniem heterostruktury InGaAs/InP , pracujące w omawianym zakresie średniej podczerwieni, nie były dotąd opisane w światowej literaturze przedmiotu.

11. Podsumowanie

Kwantowy laser kaskadowy jest najbardziej zaawansowanym konstrukcyjnie i technologicznie przyrządem optoelektronicznym. Podstawą realizacji praktycznej tego lasera jest zamodelowanie i zaprojektowanie złożonej heterostruktury epitaksjalnej oraz opracowanie w pełni kontrolowalnej i powtarzalnej metody jej wytwarzania. W technologii lasera QCL możemy zdefiniować cztery najważniejsze etapy: projekt konstrukcji i modelowanie struktur przyrządowych, epitaksję heterostruktury zawierającej nawet ponad tysiąc warstw epitaksjalnych, „*processing*” struktury przyrządowej oraz montaż lasera w specjalizowanej obudowie wraz z układami stabilizacji i kontroli parametrów zasilania oraz temperatury pracy.

W przedstawionej rozprawie doktorskiej, Autor skoncentrował się na badaniach związanych z optymalizacją parametrów procesu LP-MOVPE, w celu uzyskania w pełni kontrolowanych i powtarzalnych właściwości elementów struktury epitaksjalnej lasera QCL, dopasowanej sieciowo do podłoża InP. Zdefiniowano główny cel pracy: **opracowanie technologii epitaksjalnego wzrostu elementów składowych struktury kwantowego lasera kaskadowego techniką LP-MOVPE** oraz zadania szczegółowe. Opracowana i opisana w pracy metodologia prowadzenia prac badawczych zakładała wytwarzanie, charakteryzację i optymalizację poszczególnych modułów heterostruktur oraz optymalizację procesów technologicznych wielowarstw, które docelowo składają się na technologię struktury epitaksjalnej lasera QCL, wytwarzanej w jednym, w pełni kontrolowanym, ciągłym procesie technologicznym. Osiągnięte rezultaty przeprowadzonych prac badawczych w ramach poszczególnych zadań szczegółowych umożliwiły autorowi rozprawy:

- **Opracowanie technologii osadzania grubych niedomieszkowanych warstw UD-InP.** Zastosowano temperatury wzrostu w szerokim zakresie, od 575 do 680°C. Uzyskano szybkości wzrostu GR od 1,1 $\mu\text{m}/\text{h}$ do 5,9 $\mu\text{m}/\text{h}$. Dla optymalnych warunków wzrostu osiągnięto bardzo niski poziom

domieszkowania tła w warstwach, rzędu 10^{14} cm^{-3} (porównywalny z koncentracją samoistną). Optyczna jakość warstw została potwierdzona wąskimi i ostrymi widmami fotoluminescencji, z wyraźnym pikiem ekscytonowym w temperaturze 12 K. W temperaturach osadzania 645°C oraz 680°C uzyskano bardzo dobrą, powtarzalną morfologię powierzchni ze średnią chropowatością R_{RMS} wynoszącą zaledwie 1 Å. Szerokości połówkowe refleksu od warstwy na krzywej dyfrakcyjnej są zbliżone do wartości podłoża. Rezultaty te pozwalają stwierdzić, że jakość optyczna, krystaliczna oraz morfologia grubych warstw UD-InP spełnia wymagania konstrukcji lasera kaskadowego.

- **Opracowanie i optymalizację procesu domieszkowania na typ n warstw InP krzemem (InP:Si).** Silan SiH_4 okazał się mało efektywnym źródłem domieszkowania, dlatego zastosowano bardziej wydajny związek, jakim jest disilan Si_2H_6 . Źródło to pozwoliło na uzyskanie zakresu domieszkowania od poziomu samoistnego do koncentracji bliskich degeneracji półprzewodnika, powyżej 10^{19} cm^{-3} . Zbadano stabilność wbudowywania się atomów domieszki w zależności od temperatury wzrostu. Na mapach sieci odwrotnej nie stwierdzono obecności żadnych negatywnych skutków domieszkowania, jak rozpraszanie dyfuzyjne. Z punktu widzenia zastosowania warstw InP:Si do konstrukcji *claddingów* lasera kaskadowego otrzymano wystarczającą jakość optyczną, krystaliczną oraz uzyskano stałe, wymagane w konstrukcji przyrządowej, poziomy domieszkowania $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ oraz 10^{17} cm^{-3} .
- **Opracowanie kompleksowej technologii wysokorezystywnych warstw InP kompensowanych żelazem (InP:Fe),** jako izolacji elektrycznej w konstrukcjach laserów z zagrzebaną heterostrukturą BH-QCL. Stosując domieszkę żelaza uzyskano efekt pułapkowania nośników samoistnych, zwiększając znacznie rezystywność warstw UD-InP. Uzyskano maksymalną rezystywność warstw InP:Fe, na poziomie $4,6 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ (dla warstw UD-InP

wartość ta wynosiła $11 \Omega\text{cm}$), bez pojawienia się wytrąceń Fe-P. Zbadano, że skuteczność kompensacji koncentracji samoistnej przez poziomy pułpkowe związane z żelazem maleje wraz z obniżaniem temperatury osadzania, zmniejszając rezystywność warstw InP:Fe do $10^4 \Omega\text{cm}$, osadzonych w 575°C . Uzyskano bardzo dobrą morfologię warstw o grubości $8 \mu\text{m}$, osadzonych w optymalnych warunkach, co spełnia wymagania konstrukcji laserów BH-QCL.

- **Opracowanie technologii krystalizacji warstw UD-InGaAs jako głównego elementu rdzenia kwantowego lasera kaskadowego.** Ze względu na fakt, że jest to związek potrójny, dążono do otrzymania jak najmniejszego niedopasowania sieciowego do podłoża InP. Badano szybkości wzrostu warstw w zakresie $GR = 1,08 \div 3,12 \mu\text{m/h}$. Skład warstw kontrolowano regulując przepływ gazu nośnego przez źródło galu, w efekcie zmieniając stosunek molowy TMGa/III. Dla warstw niedopasowanych, na mapach sieci odwrotnej, obserwowano silne rozpraszanie dyfuzyjne wokół refleksu $0\ 0\ 4$. W optymalnych warunkach wzrostu otrzymano zadowalające właściwości strukturalne, wąskie widma PL, a morfologia powierzchni wykazała średnią chropowatość R_{RMS} na poziomie $1,1 \text{ \AA}$. Zaobserwowano wpływ szybkości wzrostu na skład warstw InGaAs, co musi zostać uwzględnione na etapie projektu struktury.
- **Zoptymalizowanie procesu domieszkowania warstw InGaAs krzemem.** Podobnie jak w wypadku InP:Si, stosowano zarówno silan jak i disilan jako źródło domieszki krzemowej. Uzyskano kontrolowane i powtarzalne poziomy domieszkowania warstw InGaAs:Si, od poziomu samoistnego, do koncentracji bliskiej degeneracji półprzewodnika, powyżej 10^{20} cm^{-3} . Zaobserwowano wpływ poziomu domieszkowania na skład związku potrójnego (odmienny dla silanu i disilanu). Przy silnym domieszkowaniu uwydatniał się amfoteryczny

charakter krzemu jako domieszki. Stabilne poziomy koncentracji elektronów uzyskano dla dużego stosunku molowego V/III > 100 . Morfologia powierzchni wykazała średnią chropowatość R_{RMS} na poziomie 1,33 Å.

- **Opracowanie i zastosowanie technologii osadzania warstw UD-AlInAs jako barier studni kwantowych InGaAs w rdzeniu lasera kaskadowego.** Skład warstw kontrolowano stosunkiem molowym TMAI/III. W procesie kalibracji warunków krystalizacji, zbadano w szerokim zakresie stopień niedopasowania sieciowego warstw AlInAs do podłoża InP: od 1000 do -7000 ppm. Badano warstwy wytwarzane z szybkością wzrostu w zakresie $GR = 1,1 \div 2,16 \mu\text{m/h}$. Analiza widm PL potwierdziła bardzo dobrą jakość optyczną oraz zaobserwowano sygnał charakterystyczny dla interfejsu heterostruktury II rodzaju (AlInAs/InP). Krzywe dyfrakcyjne wykazały całkowite dopasowanie refleksów warstwy oraz podłoża InP, potwierdzając możliwość zastosowania opracowanych warstw w skomplikowanej heterostrukturze rdzenia lasera kaskadowego.
- **Opracowanie metodologii domieszkowania warstw AlInAs na typ n krzemem (AlInAs:Si).** W celu ograniczenia procesu utleniania warstw zawierających duży procentowy udział glinu, badane próbki zabezpieczano warstwą InP:Si tzw. „cap”. Uzyskano możliwość sterowania poziomem domieszkowania w zakresie $10^{16} \div 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, co spełnia wymogi konstrukcji obszarów wstrzykiwania rdzenia lasera QCL.
- **Opracowanie technologii osadzania struktur kwantowych na bazie heterostruktury InGaAs/AlInAs/InP.** Grubość studni kwantowych InGaAs zredukowano do 5 nm. W wypadku zastosowania InP jako barier, zaobserwowano niejednorodności składu na interfejsach. Problem ten wyeliminowano całkowicie stosując tryb wzrostu ciągłego, bez przerw pomiędzy wzrostem poszczególnych warstw, zachowując stały przepływ źródła indu.

Stosując docelowe bariery AlInAs, zmniejszono szybkość ich wzrostu do 1 $\mu\text{m/h}$, w celu zwiększenia dokładności, stabilności i powtarzalności grubości i składu osadzonych warstw, co jest kluczowe w konstrukcji rdzenia lasera. Pomiary PL struktury energetycznej wytworzonych studni kwantowych InGaAs z barierami AlInAs skorelowano z obliczeniami numerycznymi, co znacznie usprawniło proces kalibracji warunków wzrostu.

- **Zbadanie i zdefiniowanie parametrów krystalizacji supersieci InGaAs/AlInAs.** Podczas badań zmniejszono grubości studni InGaAs do 2 nm, a barier AlInAs do 1 nm. Rozważano różne schematy przełączania związków źródłowych w momencie koniecznej zmiany składu atmosfery w reaktorze, na granicy przejścia między poszczególnymi warstwami. Najlepsze rezultaty osiągnięto dla przerywanego procesu wzrostu (czas przedmuchu $\tau_p = 10$ s). Zadowalające wyniki uzyskano również dla wzrostu ciągłego, bez przerw na odparowanie nadmiaru indu z powierzchni. Jednakże procedura ta powodowała znaczne przesunięcie widm PL, co należałoby uwzględnić na etapie projektowania struktury. W pomiarach struktur o grubości barier (AlInAs) $d_b = 1$ nm, zaobserwowano przejścia optyczne pomiędzy minipasmami utworzonej supersieci, co potwierdza użyteczność tych warstw w konstrukcji obszarów wstrzykiwania rdzenia lasera QCL.

Pomimo zadowalającej jakości interfejsów wewnątrz obszaru rdzenia, na powierzchni struktur testowych zaobserwowano defekty o rozmiarach pojedynczych mikrometrów. Analiza obrazów HRTEM pokazała, że zaburzają one strukturę epitaksjalną, prowadząc do całkowitej, lokalnej degradacji rdzenia. Wykazano eksperymentalnie, że źródłem problemu jest etap wygrzewania podłoża, tuż przed procesem epitaksji. W rezultacie optymalizacji czasu procesu wygrzewania wyeliminowano całkowicie powstawanie wytrąceń indowych, będących efektem termicznej dekompozycji InP, przy skutecznym odparowaniu tlenków rodzimych, zabezpieczających powierzchnię podłoży różnych

producentów. Po optymalizacji tego procesu nie obserwowano już defektów zaburzających epitaksjalny wzrost struktur.

Za najważniejsze osiągnięcie przeprowadzonych badań, dotyczących, modelowania i kompleksowej optymalizacji procesów epitaksjalnych, należy uznać zastosowanie opracowanej technologii elementów składowych struktury kwantowego lasera kaskadowego do wykonania zaawansowanych konstrukcji przyrządowych laserów QCL. Zbadano wpływ opracowanych warstw ograniczających InP:Si (*claddingów*), osadzonych techniką LP-MOVPE na parametry lasera referencyjnego, wykonanego całkowicie metodą MBE, w zespole prof. Macieja Bugajskiego, w ówczesnym Instytucie Technologii Elektronowej w Warszawie. Uzyskano 1,5-krotne zmniejszenie prądu progowego (z 4 kA/cm² do 2,8 kA/cm²) oraz 7-krotny wzrost emitowanej mocy optycznej, z 350 mW do ponad 2,5 W, w wypadku laserów emitujących promieniowanie o długości 9 μm. Równocześnie uzyskano poprawę jakości krystalicznej struktury epitaksjalnej, silnie ograniczając rozpraszanie dyfuzyjne obserwowane na mapach sieci odwrotnej. Podobnie, dla laserów z emisją o długości fali 4,7 μm, uzyskano ponad 1,5-krotne zmniejszenie prądu progowego, wzrost mocy optycznej do kilku watów oraz poprawę jakości krystalicznej struktury epitaksjalnej. Zastosowano również opracowaną technologię grubych, wysokorezystywnych warstw InP:Fe do wytworzenia struktur zagrzebanych BH-QCL. Warstwy te zastąpiły klasycznie stosowaną izolację dielektryczną z Si₃N₄ oraz SiO₂. Pozwoliło to na dalsze zmniejszenie prądu progowego oraz napięcia pracy lasera QCL o emisji 4,7 μm. Równocześnie znacznie poprawiono skuteczność odprowadzenia ciepła z obszaru rdzenia, co w efekcie umożliwiło 50-krotne wydłużenie impulsu zasilającego (z 200 ns do 10 μs) wraz ze wzrostem emitowanej mocy optycznej.

Zastosowanie rezultatów przeprowadzonych badań do wytworzenia końcowych przyrządów laserów QCL metodą hybrydową LP-MOVPE + MBE, skutkujące znaczną poprawą ich charakterystyk i parametrów użytkowych, w pełni potwierdza osiągnięcie głównego celu oraz słuszności postawionej tezy rozprawy doktorskiej. Istotną wartością dodaną jest możliwość zastosowania opracowanej technologii zaawansowanych heterostruktur InGaAs/AlInAs/InP w aktywnych zwierciadłach podfalowych MHCG oraz wytworzenie zwierciadeł Bragga InGaAs/InP, pracujących w zakresie średniej podczerwieni. Obydwa wspomniane zwierciadła stanowią kluczowe elementy nowatorskiej konstrukcji lasera QCL z pionową wnęką rezonansową (QC-VCSEL), które są obecnie tematem prac badawczych, w których uczestniczy również autor rozprawy.

Bibliografia

- [1] N. Ilyas, D. Li, Y. Song, H. Zhong, Y. Jiang, W. Li, Low-Dimensional Materials and State-of-the-Art Architectures for Infrared Photodetection, *Sensors*. 18 (2018) 4163. <https://doi.org/10.3390/s18124163>.
- [2] J. Hu, Z. Liang, K. Shen, H. Sun, Z. Jiang, F. Song, Recent Progress in the Fabrication of Low Dimensional Nanostructures via Surface-Assisted Transforming and Coupling, *J. Nanomater.* 2017 (2017) 1–17. <https://doi.org/10.1155/2017/4796538>.
- [3] V.N. Stavrou, Quantum Cascade Lasers, *InTech*, 2017. <https://doi.org/10.5772/62674>.
- [4] J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, C. Sirtori, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, Quantum cascade laser, *Science* (80-.). 264 (1994) 553–556. <https://doi.org/10.1126/science.264.5158.553>.
- [5] M. Razeghi, High-Performance InP-Based Mid-IR Quantum, 15 (2009) 941–951.
- [6] C. Sirtori, S. Barbieri, R. Colombelli, Wave engineering with THz quantum cascade lasers, *Nat. Photonics*. 7 (2013) 691–701. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.208>.
- [7] Y. Bai, N. Bandyopadhyay, S. Tsao, S. Slivken, M. Razeghi, Room temperature quantum cascade lasers with 27% wall plug efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 181102. <https://doi.org/10.1063/1.3586773>.
- [8] J.E. Davey, T. Pankey, Epitaxial GaAs films deposited by vacuum evaporation, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 1941–1948. <https://doi.org/10.1063/1.1656467>.
- [9] H.M. Manasevit, SINGLE-CRYSTAL GALLIUM ARSENIDE ON INSULATING SUBSTRATES, *Appl. Phys. Lett.* 12 (1968) 156–159. <https://doi.org/10.1063/1.1651934>.
- [10] H.M. Manasevit, W.I. Simpson, The Use of Metal-Organics in the Preparation of Semiconductor Materials, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1725. <https://doi.org/10.1149/1.2411685>.
- [11] M. Razeghi, N. Bandyopadhyay, Y. Bai, Q. Lu, S. Slivken, Recent advances in mid infrared (3-5 μ m) Quantum Cascade Lasers, *Opt. Mater. Express*. 3 (2013) 1872. <https://doi.org/10.1364/OME.3.001872>.
- [12] M. Bugajski, P. Gutowski, P. Karbownik, A. Kolek, G. Haldaś, K. Pierściński, D. Pierścińska, J. Kubacka-Traczyk, I. Sankowska, A. Trajnerowicz, K. Kosiel, A. Szerling, J. Grzonka, K. Kurzydłowski, T. Slight, W. Meredith, Mid-IR quantum cascade lasers: Device technology and non-equilibrium Green's function modeling of electro-optical characteristics, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 251 (2014) 1144–1157. <https://doi.org/10.1002/pssb.201350322>.
- [13] J.M. Kübel, C. Botha, A. Bucka, J. Höpfner, H. Zimmermann, M. Godejohann, M. Wilhelm, A New Quantum Cascade IR-Laser Online Detector: Chemical-Sensitive

- Size-Exclusion Chromatography Measurement at Unprecedented Low Levels, *Macromol. Rapid Commun.* 40 (2019) 1900228. <https://doi.org/10.1002/marc.201900228>.
- [14] M. Hitaka, T. Dougakiuchi, A. Ito, K. Fujita, T. Edamura, Stacked quantum cascade laser and detector structure for a monolithic mid-infrared sensing device, *Appl. Phys. Lett.* 115 (2019) 161102. <https://doi.org/10.1063/1.5123307>.
- [15] S. Qiao, Y. Ma, Y. He, P. Patimisco, A. Sampaolo, V. Spagnolo, Ppt level carbon monoxide detection based on light-induced thermoelastic spectroscopy exploring custom quartz tuning forks and a mid-infrared QCL, *Opt. Express.* 29 (2021) 25100. <https://doi.org/10.1364/OE.434128>.
- [16] B. Mroziejcz, Kwantowe lasery kaskadowe do celów spektroskopii molekularnej : zagadnienia wybrane, *Materials Science*, 2013.
- [17] L. Consolino, F. Cappelli, M.S. de Cumis, P. De Natale, QCL-based frequency metrology from the mid-infrared to the THz range: a review, *Nanophotonics.* 8 (2018) 181–204. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0076>.
- [18] R. Santagata, D.B.A. Tran, B. Argence, O. Lopez, S.K. Tokunaga, F. Wiotte, H. Mouhamad, A. Goncharov, M. Abgrall, Y. Le Coq, H. Alvarez-Martinez, R. Le Targat, W.K. Lee, D. Xu, P.-E. Pottie, B. Darquié, A. Amy-Klein, High-precision methanol spectroscopy with a widely tunable SI-traceable frequency-comb-based mid-infrared QCL, *Optica.* 6 (2019) 411. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.6.000411>.
- [19] C.K. Akhgar, G. Ramer, M. Żbik, A. Trajnerowicz, J. Pawluczyk, A. Schwaighofer, B. Lendl, The Next Generation of IR Spectroscopy: EC-QCL-Based Mid-IR Transmission Spectroscopy of Proteins with Balanced Detection, *Anal. Chem.* 92 (2020) 9901–9907. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c01406>.
- [20] R.F. Curl, F. Capasso, C. Gmachl, A.A. Kosterev, B. McManus, R. Lewicki, M. Pusharsky, G. Wysocki, F.K. Tittel, Quantum cascade lasers in chemical physics, *Chem. Phys. Lett.* 487 (2010) 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.12.073>.
- [21] T. Czystanowski, Quantum-Cascade Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 30 (2018) 351–354. <https://doi.org/10.1109/LPT.2018.2789847>.
- [22] A.Y. Cho, J.R. Arthur, Molecular beam epitaxy, *Prog. Solid State Chem.* 10 (1975) 157–191. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(75\)90005-9](https://doi.org/10.1016/0079-6786(75)90005-9).
- [23] J. Faist, *Quantum Cascade Lasers*, Oxford University Press, 2013. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198528241.001.0001>.
- [24] L. Esaki, R. Tsu, Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors, *IBM J. Res. Dev.* 14 (1970) 61–65. <https://doi.org/10.1147/rd.141.0061>.
- [25] R. Dingle, W. Wiegmann, C.H. Henry, Quantum states of confined carriers in very thin Al_xGa_{1-x}As-GaAs-Al_xGa_{1-x}As heterostructures, *Phys. Rev. Lett.* 33 (1974) 827–830. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.33.827>.

- [26] C. Henry, The Origin of the Quantum Well Laser, in: J. Peter S. Zory (Ed.), Quantum Well Lasers, Academic Press, 2013: p. JM2I.4. https://doi.org/10.1364/cleo_at.2012.jm2i.4.
- [27] G.P. Agrawal, N.K. Dutta, Long-wavelength semiconductor lasers, New York : Van Nostrand Reinhold, 1986.
- [28] B.F. Levine, K.K. Choi, C.G. Bethea, J. Walker, R.J. Malik, New 10 μm infrared detector using intersubband absorption in resonant tunneling GaAlAs superlattices, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1092–1094. <https://doi.org/10.1063/1.97928>.
- [29] K.K. Choi, Quantum well infrared photodetectors, Springer Berlin Heidelberg, 2017. <https://doi.org/10.4324/9781315152318>.
- [30] J. Faist, C. Gmachl, F. Capasso, C. Sirtori, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.Y. Cho, Distributed feedback quantum cascade lasers, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 2670–2672. <https://doi.org/10.1063/1.119208>.
- [31] M. Beck, D. Hofstetter, T. Aellen, J. Faist, U. Oesterle, M. Illegems, E. Gini, H. Melchior, Continuous Wave Operation of a Mid-Infrared Semiconductor Laser at Room Temperature, Science (80-.). 295 (2002) 301–305. <https://doi.org/10.1126/science.1066408>.
- [32] R. Köhler, A. Tredicucci, F. Beltram, H.E. Beere, E.H. Linfield, A.G. Davies, D.A. Ritchie, R.C. Iotti, F. Rossi, Terahertz semiconductor-heterostructure laser, Nature. 417 (2002) 156–159. <https://doi.org/10.1038/417156a>.
- [33] R.Q. Yang, Infrared laser based on intersubband transitions in quantum wells, Superlattices Microstruct. 17 (1995) 77–83. <https://doi.org/10.1006/spmi.1995.1017>.
- [34] Quantum Optoelectronics Group, ETH Zurich, (n.d.). https://qoe.ethz.ch/Tutorials/quantum_cascade_laser.html.
- [35] K. Kosiel, A. Szerling, P. Karbownik, J. Kubacka-Traczyk, I. Sankowska, D. Pierscinska, K. Pierscinski, M. Bugajski, M. Miczuga, K. Kopczyński, M. Kwasny, AlGaAs/GaAs quantum cascade lasers for gas detection systems, in: 2011 Int. Conf. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves, IEEE, 2011: pp. 1–2. <https://doi.org/10.1109/irmmw-THz.2011.6105118>.
- [36] D. Pierścińska, P. Gutowski, G. Hałdaś, A. Kolek, I. Sankowska, J. Grzonka, J. Mizera, K. Pierściński, M. Bugajski, Above room temperature operation of InGaAs/AlGaAs/GaAs quantum cascade lasers, Semicond. Sci. Technol. 33 (2018) 035006. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aaa91a>.
- [37] G. Strasser, S. Gianordoli, L. Hvozدارa, W. Schrenk, K. Unterrainer, E. Gornik, GaAs/AlGaAs superlattice quantum cascade lasers at $\lambda \approx 13 \mu\text{m}$, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 1345–1347. <https://doi.org/10.1063/1.124688>.
- [38] D.G. Revin, C.N. Atkins, J.P. Commin, J.W. Cockburn, Y. Qiu, T. Walther, K. Kennedy, A.B. Krysa, Room Temperature GaAs/AlGaAs Quantum Cascade Lasers with InGaP and InAlP Waveguides, in: CLEO2011 - Laser Appl. to Photonic Appl., OSA, Washington, D.C., 2011: p. CTuP5. <https://doi.org/>

- 10.1364/CLEO_SI.2011.CTuP5.
- [39] P. Gutowski, P. Karbownik, A. Trajnerowicz, K. Pierściński, D. Pierścińska, I. Sankowska, J. Kubacka-Traczyk, M. Sakowicz, M. Bugajski, Room-temperature AlInAs/InGaAs/InP quantum cascade lasers, *Photonics Lett. Pol.* 6 (2014) 142–144. <https://doi.org/10.4302/plp.2014.4.10>.
- [40] D. Pierścińska, K. Pierściński, G. Sobczak, P. Gutowski, M. Płuska, M. Bugajski, Degradation of AlInAs/InGaAs/InP quantum cascade lasers due to electrode adhesion failure, *Microelectron. Reliab.* 99 (2019) 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2019.06.003>.
- [41] K. Pierściński, M. Bugajski, T. Czyszanowski, A. Kolek, M. Wesołowski, M. Kuc, R.P. Sarzała, M. Dems, M. Płuska, D. Pierścińska, W. Strupiński, A. Czerwiński, Coupled-cavity AlInAs/InGaAs/InP quantum cascade lasers fabricated by focused ion beam processing, *J. Phys. Photonics.* 1 (2018) 015001. <https://doi.org/10.1088/2515-7647/aaeca9>.
- [42] M. Badura, K. Bielak, B. Sciana, D. Radziejewicz, D. Pucicki, W. Dawidowski, K. Zelazna, R. Kudrawiec, M. Tłaczała, Technology and properties of low-pressure metalorganic vapour phase epitaxy grown InGaAs/AlInAs superlattice for quantum cascade laser applications, *Opt. Appl.* 46 (2016) 241–248. <https://doi.org/10.5277/oa160208>.
- [43] J.G. Coutard, M. Brun, M. Fournier, O. Lartigue, F. Fedeli, G. Maisons, J.M. Fedeli, S. Nicoletti, M. Carras, L. Duraffourg, Volume Fabrication of Quantum Cascade Lasers on 200 mm-CMOS pilot line, *Sci. Rep.* 10 (2020) 6185. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63106-4>.
- [44] M. Bugajski, Kwantowe lasery kaskadowe - 20 lat historii i stan obecny, *Elektron. - Konstr. Technol. Zastos.* 1 (2014) 12–19. <https://doi.org/10.15199/ele-2014-185>.
- [45] M. Razeghi, W. Zhou, S. Slivken, Q.-Y. Lu, D. Wu, R. McClintock, Recent progress of quantum cascade laser research from 3 to 12 μm at the Center for Quantum Devices [Invited], *Appl. Opt.* 56 (2017) H30. <https://doi.org/10.1364/AO.56.000H30>.
- [46] W.T. Masselink, M.P. Semtsiv, M. Wienold, M. Chashnikova, I. Bayrakli, M. Klinkmüller, Strain-compensated AlAs-InGaAs quantum-cascade lasers with emission wavelength 3-5 μm , in: M. Osinski, F. Henneberger, K. Edamatsu (Eds.), 2008: p. 688913. <https://doi.org/10.1117/12.784324>.
- [47] N. Bandyopadhyay, Y. Bai, S. Slivken, M. Razeghi, High power operation of $\lambda \sim 5.2\text{--}11 \mu\text{m}$ strain balanced quantum cascade lasers based on the same material composition, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 071106. <https://doi.org/10.1063/1.4893746>.
- [48] L. Jumpertz, S. Ferré, M. Carras, F. Grillot, Beam steering in quantum cascade lasers with optical feedback, in: M. Razeghi (Ed.), 2017: p. 101112F. <https://doi.org/10.1117/12.2251778>.
- [49] J.H. Ryu, J.D. Kirch, B. Knipfer, Z. Liu, M. Turville-Heitz, T. Earles, R.A.

- Marsland, A. Strömberg, G. Omanakuttan, Y.-T. Sun, S. Lourdudoss, D. Botez, L.J. Mawst, Beam stability of buried-heterostructure quantum cascade lasers employing HVPE regrowth, *Opt. Express*. 29 (2021) 2819. <https://doi.org/10.1364/OE.414489>.
- [50] Y. Bai, N. Bandyopadhyay, S. Tsao, S. Slivken, M. Razeghi, Room temperature quantum cascade lasers with 27% wall plug efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 181102. <https://doi.org/10.1063/1.3586773>.
- [51] R. Driad, A. Bächle, R. Aidam, Q. Yang, Buried-Heterostructure Quantum Cascade Lasers Fabricated Using a Sacrificial Layer and a Two-Step Regrowth Process, *ECS Trans.* 86 (2018) 23–29. <https://doi.org/10.1149/08609.0023ecst>.
- [52] J.H. Ryu, J.D. Kirch, B. Knipfer, Z. Liu, M. Turville-Heitz, T. Earles, R. Marsland, A. Strömberg, G. Omanakuttan, Y.-T. Sun, S. Lourdudoss, D. Botez, L.J. Mawst, Beam stability of buried-heterostructure quantum cascade lasers formed by ICP-etching and HVPE regrowth, in: A.A. Belyanin, P.M. Snowton (Eds.), *Nov. In-Pl. Semicond. Lasers XX*, SPIE, 2021: p. 39. <https://doi.org/10.1117/12.2577342>.
- [53] N. Becher, M. Farzaneh, B. Knipfer, C. Sigler, J. Kirch, C. Boyle, D. Botez, L.J. Mawst, D.F. Lindberg, T. Earles, Thermal imaging of buried heterostructure quantum cascade lasers (QCLs) and QCL arrays using CCD-based thermoreflectance microscopy, *J. Appl. Phys.* 125 (2019) 033102. <https://doi.org/10.1063/1.5065507>.
- [54] B. Mroziejcz, E. Pruszyńska-Karbownik, On the beam radiance of mid-infrared quantum cascade lasers—A review, *Opto-Electronics Rev.* 27 (2019) 161–173. <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2019.05.001>.
- [55] J. Seufert, M. Fischer, M. Legge, K. Roessner, R. Werner, J. Hildenbrand, J. Herbst, A. Lambrecht, J. Koeth, DFB laser diodes and quantum cascade lasers for sensors in safeguard applications, in: G.W. Kamerman, O.K. Steinvall, K.L. Lewis, T.J. Merlet, R.C. Hollins (Eds.), 2008: p. 71140K. <https://doi.org/10.1117/12.799723>.
- [56] A. Bismuto, Y. Bidaux, S. Blaser, R. Terazzi, T. Gresch, M. Rochat, A. Müller, C. Bonzon, J. Faist, High power and single mode quantum cascade lasers, *Opt. Express*. 24 (2016) 10694. <https://doi.org/10.1364/OE.24.010694>.
- [57] Z. Wang, Y. Liang, B. Meng, Y.-T. Sun, G. Omanakuttan, E. Gini, M. Beck, I. Sergachev, S. Lourdudoss, J. Faist, G. Scalari, Large area photonic crystal quantum cascade laser with 5 W surface-emitting power, *Opt. Express*. 27 (2019) 22708. <https://doi.org/10.1364/OE.27.022708>.
- [58] F. Xie, C. Caneau, H.P. LeBlanc, N.J. Visovsky, S.C. Chaparala, O.D. Deichmann, L.C. Hughes, C. Zah, D.P. Caffey, T. Day, Room Temperature CW Operation of Short Wavelength Quantum Cascade Lasers Made of Strain Balanced GaXIn1-XAs/AlYIn1-YAs Material on InP Substrates, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 17 (2011) 1445–1452. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2011.2136325>.
- [59] W. Metaferia, B. Simozrag, C. Junesand, Y.-T. Sun, M. Carras, R. Blanchard, F.

- Capasso, S. Lourdudoss, Demonstration of a quick process to achieve buried heterostructure quantum cascade laser leading to high power and wall plug efficiency, *Opt. Eng.* 53 (2014) 087104. <https://doi.org/10.1117/1.OE.53.8.087104>.
- [60] L.J. Mawst, D. Botez, High-Power Mid-Infrared ($\lambda \sim 3\text{--}6 \mu\text{m}$) Quantum Cascade Lasers, *IEEE Photonics J.* 14 (2022) 1–25. <https://doi.org/10.1109/JPHOT.2021.3132261>.
- [61] R.F. Kazarinov, R.A. Suris, Electric and electromagnetic properties of semiconductors with a superlattice, *Sov. Phys. Semicond.* 6 (1972) 120–131.
- [62] A. Lozinska, M. Badura, B. Sciana, Concept of the InGaAs Plasmonic Waveguide for Quantum Cascade Laser Applications, *Adv. Electr. Electron. Eng.* 19 (2021). <https://doi.org/10.15598/aeee.v19i4.4099>.
- [63] B. Sciana, M. Badura, W. Dawidowski, K. Bielak, D. Radziejewicz, D. Pucicki, A. Szyszka, K. Zelazna, M. Tłaczała, LP-MOVPE growth and properties of high Si-doped InGaAs contact layer for quantum cascade laser applications, *Opto-Electronics Rev.* 24 (2016) 95–102. <https://doi.org/10.1515/oere-2016-0013>.
- [64] M.S. Gaffney, R.S. Smith, A.L. Holmes, C.M. Reaves, S.P. DenBaars, Improved composition and thickness control of III-V epitaxy in a metallorganic chemical vapor deposition process, in: *Proc. IEEE Conf. Decis. Control, IEEE, 1995*: pp. 2490–2495. <https://doi.org/10.1109/cdc.1995.478465>.
- [65] B. Schineller, M. Heuken, Recent advances in MOCVD process technology for the growth of compound semiconductor devices, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 87 (2007) 479–483. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-3918-8>.
- [66] K. Pantzas, G. Beaudoin, G. Patriarche, L. Largeau, O. Mauguin, G. Pegolotti, A. Vasanelli, A. Calvar, M. Amanti, C. Sirtori, I. Sagnes, Sub-nanometrically resolved chemical mappings of quantum-cascade laser active regions, *Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/5/055017>.
- [67] C.A. Wang, B. Schwarz, D.F. Siriani, M.K. Connors, L.J. Missaggia, D.R. Calawa, D. McNulty, A. Akey, M.C. Zheng, J.P. Donnelly, T.S. Mansuripur, F. Capasso, Sensitivity of heterointerfaces on emission wavelength of quantum cascade lasers, *J. Cryst. Growth.* 464 (2017) 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.029>.
- [68] S.Y. Karpov, Y.N. Makarov, Indium segregation kinetics in InGaAs ternary compounds, *Thin Solid Films.* 380 (2000) 71–74. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01473-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01473-5).
- [69] A.A. Marmalyuk, O.I. Govorkov, A. V. Petrovsky, D.B. Nikitin, A.A. Padalitsa, P. V. Bulaev, I. V. Budkin, I.D. Zalevsky, Investigation of indium segregation in InGaAs/(Al)GaAs quantum wells grown by MOCVD, *J. Cryst. Growth.* 237–239 (2002) 264–268. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01880-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01880-2).
- [70] T. Nakano, T. Shioda, M. Sugiyama, Y. Nakano, Y. Shimogaki, Competitive kinetics model to explain surface segregation of indium during InGaP growth by using metal organic vapor phase epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009).

- <https://doi.org/10.1143/JJAP.48.011101>.
- [71] A. Jasik, A. Wnuk, J. Gaca, M. Wójcik, A. Wójcik-Jedlińska, J. Muszalski, W. Strupiński, The influence of the growth rate and V/III ratio on the crystal quality of InGaAs/GaAs QW structures grown by MBE and MOCVD methods, *J. Cryst. Growth*. 311 (2009) 4423–4432. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.07.032>.
- [72] L. Ajili, G. Scalari, M. Giovannini, N. Hoyler, J. Faist, Doping in quantum cascade lasers. II. GaAs/Al_{0.15}Ga_{0.85}As terahertz devices, *J. Appl. Phys.* 100 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2234805>.
- [73] D. Shaw, Diffusion in semiconductors, in: Springer Handbooks, Springer International Publishing, Cham, 2017: p. 1. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_6.
- [74] D. Keiper, Effect of the carrier gas and the group-V precursor on the doping efficiency of SiH₄ for InP and In_{0.54}Ga_{0.46}As/InP in LP-MOVPE, *J. Cryst. Growth*. 233 (2001) 121–125. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01537-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01537-8).
- [75] A. Tredicucci, Quantum Cascade Lasers, Oxford University Press, 2005. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/01144-X>.
- [76] T. Takanohashi, K. Nakai, K. Nakajima, SIMS and DLTS measurements on Fe-doped InP epitaxial layers grown by MOCVD, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L113–L115. <https://doi.org/10.1143/JJAP.27.L113>.
- [77] T. Wolf, T. Zinke, A. Krost, H. Scheffler, H. Ullrich, D. Bimberg, P. Harde, Fe and Ti doping of InP grown by metalorganic chemical-vapor deposition for the fabrication of thermally stable high-resistivity layers, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 3870–3881. <https://doi.org/10.1063/1.356067>.
- [78] C.C. Wu, M.S. Feng, K.C. Lin, S.H. Chan, C.Y. Chang, Semi-insulating iron-doped indium phosphide grown by low-pressure metal-organic chemical vapour deposition, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 4 (1993) 62–66. <https://doi.org/10.1007/BF00226636>.
- [79] J.R. Arthur, Interaction of Ga and As₂ molecular beams with GaAs surfaces, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 4032–4034. <https://doi.org/10.1063/1.1656901>.
- [80] M. Razeghi, The MOCVD Challenge. A survey of GaInAsP-InP and GaInAsP-GaAs for photonic and electronic device applications, Second Edi, CRC Press, 2011.
- [81] Strona Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, PWr, (n.d.). <http://www-old.wemif.pwr.wroc.pl/zpp/stary/optoelektronika/wstep-do-optoelektroniki/part10.html>.
- [82] J. Knauf, D. Schmitz, G. Strauch, H. Jürgensen, M. Heyen, A. Melas, Comparison of ethyldimethylindium (EDMIn) and trimethylindium (TMIn) for GaInAs and InP growth by LP-MOVPE, *J. Cryst. Growth*. 93 (1988) 34–40. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(88\)90502-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(88)90502-7).
- [83] K.K. Smith, Photoluminescence of semiconductor materials, *Thin Solid Films*. 84 (1981) 171–182. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(81\)90465-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(81)90465-X).
- [84] J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications, Inc, New

- York, 1975.
- [85] A. Łozińska, M. Badura, J. Jadczyk, K. Bielak, B. Ściana, Photoluminescence and Raman spectroscopies as an optical approach of stress determining in MOVPE grown quantum cascade laser structures, *Opt. Appl.* 50 (2020). <https://doi.org/10.37190/oa200212>.
- [86] A. Łozińska, M. Badura, K. Bielak, B. Ściana, M. Tłaczała, The influence of quantum well and barrier thicknesses on photoluminescence spectra of InGaAs/AlInAs superlattices grown by LP-MOVPE, *Opt. Appl.* 50 (2020). <https://doi.org/10.37190/oa200208>.
- [87] Instrukcja obsługi Materials Research Diffractometer, (n.d.).
- [88] S. Szarras, Budowa ciała stałego, Wydawnictwo WNT, 1974.
- [89] T. Suski, M. Leszczyński, Wysokorozdzielcza dyfraktometria i topografia rentgenowska, materiały konferencyjne, Szklarska Poręba 1996. (n.d.).
- [90] M.A.G. Halliwell, Practical interpretation of X-ray rocking curves from semiconductor heteroepitaxial layers, *Appl. Phys. A Solids Surfaces.* 58 (1994) 135–140. <https://doi.org/10.1007/BF00324368>.
- [91] M.A.G. Halliwell, Practical interpretation of X-ray rocking curves from semiconductor heteroepitaxial layers, *Appl. Phys. A Solids Surfaces.* 58 (1994) 135–140. <https://doi.org/10.1007/BF00324368>.
- [92] Probion Analysis, 16-05-2022. (n.d.). <https://probion.fr/ecv-en/>.
- [93] K. Gelderman, L. Lee, S.W. Donne, Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation, *J. Chem. Educ.* 84 (2007) 685. <https://doi.org/10.1021/ed084p685>.
- [94] WEP, Wafer Profiler CVP21, instrukcja obsługi, 2019.
- [95] P.H.L. Notten, J.E.A.M. van den Meerakker, J.J. Kelly, Etching of III-V Semiconductors – An electrochemical Approach, Elsevier Science Publishers Ltd., 1991.
- [96] R.G. Ehl, A.J. Ihde, Faraday’s electrochemical laws and the determination of equivalent weights, *J. Chem. Educ.* 31 (1954) 226. <https://doi.org/10.1021/ed031p226>.
- [97] C.. Quate, The AFM as a tool for surface imaging, *Surf. Sci.* 299–300 (1994) 980–995. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90711-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90711-0).
- [98] The Opensource Handbook of Nanoscience and Nanotechnology, 14.05.2022. (n.d.). <https://en.wikibooks.org/wiki/Nanotechnology/AFM>.
- [99] D. Sarid, Scanning force microscopy with applications to electric, magnetic and atomic forces, 1994.
- [100] G. Meyer, N.M. Amer, Novel optical approach to atomic force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 1045–1047. <https://doi.org/10.1063/1.100061>.
- [101] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V.B. Elings, Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy, *Surf. Sci. Lett.* 290 (1993) L688–L692. [https://doi.org/10.1016/0167-2584\(93\)90906-Y](https://doi.org/10.1016/0167-2584(93)90906-Y).
- [102] D.K. Schroder, Charge-Based and Probe Characterization, in: *Semicond. Mater.*

- Device Charact., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2005: pp. 523–562. <https://doi.org/10.1002/0471749095.ch9>.
- [103] M. Tłaczała, Epitaksja MOVPE w technologii heterostruktur związków AIIIIV, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2002.
- [104] J.U. Fischbach, G. Benz, N. Stath, M.H. Pilkuhn, Free and bound electron transitions to acceptors in indium phosphide, *Solid State Commun.* 11 (1972) 725–728. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(72\)90495-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(72)90495-4).
- [105] J.J. Coleman, Metalorganic chemical vapor deposition for optoelectronic devices, *Proc. IEEE.* 85 (1997) 1715–1729. <https://doi.org/10.1109/5.649647>.
- [106] Y. Le Tiec, R. Baptist, eds., *Chemistry in Microelectronics*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ USA, 2013. <https://doi.org/10.1002/9781118578070>.
- [107] J. Jaramillo-Fernandez, E. Chavez-Angel, R. Sanatinia, H. Kataria, S. Anand, S. Lourdudoss, C.M. Sotomayor-Torres, Thermal conductivity of epitaxially grown InP: experiment and simulation, *CrystEngComm.* 19 (2017) 1879–1887. <https://doi.org/10.1039/c6ce02642g>.
- [108] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470068329>.
- [109] K.K. Ng, *Complete Guide to Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2009. <https://doi.org/10.1002/9781118014769>.
- [110] D.G. Knight, B. Emmerstorfer, G. Pakulski, C. Larocque, A.J. Springthorpe, Low pressure MOCVD growth of buried heterostructure laser wafers using high quality semi-insulating InP, *J. Electron. Mater.* 21 (1992) 165–171. <https://doi.org/10.1007/BF02655832>.
- [111] M. Badura, MOVPE technology of Fe-compensated InP layers for the quantum cascade laser applications, *Int. J. Electron. Telecommun.* 66 (2020) 389–394. <https://doi.org/10.24425/ijet.2020.131890>.
- [112] M.P. Semtsiv, A. Aleksandrova, M. Elagin, G. Monastyrskiy, J.F. Kischkat, Y. V. Flores, W.T. Masselink, Semi-insulating InP:Fe for buried-heterostructure strain-compensated quantum-cascade lasers grown by gas-source molecular-beam epitaxy, *J. Cryst. Growth.* 378 (2013) 125–128. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.12.079>.
- [113] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, 2005. <https://doi.org/10.1002/0470090340>.
- [114] L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, *Zeitschrift Für Phys.* 5 (1921) 17–26. <https://doi.org/10.1007/BF01349680>.
- [115] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, Vegard’s law, *Phys. Rev. A.* 43 (1991) 3161–3164. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.43.3161>.
- [116] P. Abraham, M.A. Garcia Perez, T. Benyattou, G. Guillot, M. Sacilotti, X. Letartre, Photoluminescence and band offsets of AlInAs/InP, *Semicond. Sci. Technol.* 10 (1995) 1585–1594. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/10/12/006>.
- [117] D. Vignaud, X. Wallart, F. Mollot, B. Sermage, Photoluminescence study of the

- interface in type II InAlAs-InP heterostructures, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2138–2145. <https://doi.org/10.1063/1.368275>.
- [118] B. Schumann, Properties of indium phosphide, *Cryst. Res. Technol.* 26 (1991) 1108–1108. <http://doi.wiley.com/10.1002/crat.2170260829>.
- [119] L.C. Poças, J.L. Duarte, I.F.L. Dias, E. Laureto, S.A. Lourenço, D.O.T. Filho, E.A. Meneses, I. Mazzaro, J.C. Harmand, Photoluminescence study of interfaces between heavily doped Al_{0.48}In_{0.52}As:Si layers and InP (Fe) substrates, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 8999–9004. <https://doi.org/10.1063/1.1475370>.
- [120] G.L. Pikus, G.E. Bir, Symmetry and strain-induced effects in semiconductors, Wiley, New York, 1974.
- [121] R. Kudrawiec, J. Kopaczek, M.P. Polak, P. Scharoch, M. Gladysiewicz, J. Misiewicz, R.D. Richards, F. Bastiman, J.P.R. David, Experimental and theoretical studies of band gap alignment in GaAs_{1-x}Bix/GaAs quantum wells, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 0–9. <https://doi.org/10.1063/1.4904740>.
- [122] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5815–5875. <https://doi.org/10.1063/1.1368156>.
- [123] S. Kasap, P. Capper, eds., Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, 2nd ed., Springer International Publishing, Cham, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9>.
- [124] A.S. Sozykin, S.S. Strelchenko, E. V. Prokolkin, M.A. Ladugin, Thermodynamics and kinetics of indium segregation in InGaAs/GaAs heterostructures grown by MOCVD, *J. Cryst. Growth.* 363 (2013) 253–257. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.10.057>.
- [125] D. Pucicki, K. Bielak, B. Ściana, D. Radziejewicz, M. Latkowska-Baranowska, J. Kováč, A. Vincze, M. Tłaczała, Determination of composition of non-homogeneous GaInNAs layers, *J. Cryst. Growth.* 433 (2016) 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.10.011>.
- [126] Ł. Kosior, D. Radziejewicz, I. Zborowska-Lindert, A. Stafiniak, M. Badura, B. Ściana, Epitaxial regrowth of InP/InGaAs heterostructure on patterned, nonplanar substrates, *Mater. Sci. Pol.* 34 (2016) 872–880. <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0103>.
- [127] F. Bugge, G. Beister, G. Erbert, S. Gramlich, I. Rechenberg, H. Treptow, M. Weyers, Effect of growth interruption on performance of AlGaAs/InGaAs/GaAs quantum well lasers, *J. Cryst. Growth.* 145 (1994) 907–910. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)91162-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)91162-2).
- [128] Y. Huang, J.H. Ryou, R.D. Dupuis, C. Pflgl, F. Capasso, K. Sun, A.M. Fischer, F.A. Ponce, Optimization of growth conditions for InGaAs/InAlAs/InP quantum cascade lasers by metalorganic chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth.* 316 (2011) 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.12.028>.
- [129] I. Demir, S. Elagoz, V/III ratio effects on high quality InAlAs for quantum cascade laser structures, *Superlattices Microstruct.* 104 (2017) 140–148.

- <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.02.022>.
- [130] M. Kurka, M. Badura, M. Dyksik, K. Ryczko, J. Kopaczek, J. Misiewicz, B. Ściana, M. Tłaczała, I. Sankowska, K. Pierściński, M. Motyka, Optical spectroscopy studies of atom intermixing in the core versus growth temperature of the claddings in MOCVD-grown quantum cascade lasers, *J. Phys. Commun.* 3 (2019). <https://doi.org/10.1088/2399-6528/ab5e56>.
- [131] C.A. Wang, A. Goyal, R. Huang, J. Donnelly, D. Calawa, G. Turner, A. Sanchez-Rubio, A. Hsu, Q. Hu, B. Williams, Strain-compensated GaInAs/AlInAs/InP quantum cascade laser materials, *J. Cryst. Growth.* 312 (2010) 1157–1164. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.11.005>.
- [132] K. Ohtani, M. Beck, J. Faist, Strain-Compensated InGaAs Terahertz Quantum Cascade Lasers, *ACS Photonics.* 3 (2016) 2297–2302. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.6b00376>.
- [133] F.-Q. Liu, D. Ding, B. Xu, Y.-Z. Zhang, Q.-S. Zhang, Z.-G. Wang, D.-S. Jiang, B.-Q. Sun, Strain-compensated quantum cascade lasers operating at room temperature, *J. Cryst. Growth.* 220 (2000) 439–443. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00890-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00890-3).
- [134] S. Mathonnière, M.P. Semtsiv, W. Ted Masselink, Thermal annealing of lattice-matched InGaAs/InAlAs Quantum-Cascade Lasers, *J. Cryst. Growth.* 477 (2017) 258–261. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.01.029>.
- [135] A.S. Jordan, A. Robertson, Thermodynamic analysis of AsH₃ and PH₃ decomposition including subhydrides, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 12 (1994) 204–215. <https://doi.org/10.1116/1.578884>.
- [136] R. Lückerrath, P. Tommack, A. Hertling, H.J. Koss, P. Balk, K.F. Jensen, W. Richter, CARS in situ diagnostics in MOVPE: The thermal decomposition of AsH₃ and PH₃, *J. Cryst. Growth.* 93 (1988) 151–158. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(88\)90520-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(88)90520-9).
- [137] A.E. Marichev, R. V Levin, G.S. Gegis, A.B. Gordeeva, Obtaining solid solutions of InGaAsP/InGaAsP solid solutions in the spinoidal decomposition region, *J. Phys. Conf. Ser.* 741 (2016) 012039. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/741/1/012039>.
- [138] F. Wang, S. Slivken, D.H. Wu, M. Razeghi, Room temperature quantum cascade laser with ~31% wall-plug efficiency, *AIP Adv.* 10 (2020) 075012. <https://doi.org/10.1063/5.0012925>.
- [139] D. Pieścńska, K. Pieścński, P. Gutowski, M. Badura, G. Sobczak, O. Serebrennikova, B. Ściana, M. Tłaczała, M. Bugajski, Heat dissipation schemes in AlInAs/InGaAs/InP quantum cascade lasers monitored by CCD thermoreflectance, *Photonics.* 4 (2017). <https://doi.org/10.3390/photonics4040047>.

Załączniki

Publikacje autora z listy filadelfijskiej

1. Adriana Łozińska, **Mikołaj Badura**, Beata Ściana: Concept of the InGaAs plasmonic waveguide for quantum cascade laser applications / Adriana Łozińska, Mikołaj Badura, Beata Ściana. *Advances in Electrical and Electronic Engineering*. 2021, vol. 19, nr 4, s. 350-354, 4 rys., 2 tab., bibliogr. 8 poz. ISSN: 1336-1376; 1804-3119
2. Adriana Łozińska, **Mikołaj Badura**, Katarzyna Bielak, Beata Ściana, Marek Tłaczała: The influence of quantum well and barrier thicknesses on photoluminescence spectra of InGaAs/AlInAs superlattices grown by LP-MOVPE / Adriana Łozińska [i in.]. *Optica Applicata*. 2020, vol. 50, nr 2, s. 251-256, 2 tab., 3 rys., bibliogr. 9 poz. ISSN: 0078-5466; 1899-7015
3. Adriana Łozińska, **Mikołaj Badura**, Joanna N. Jadczyk, Katarzyna Bielak, Beata Ściana: Photoluminescence and Raman spectroscopies as an optical approach of stress determining in MOVPE grown quantum cascade laser structures / Adriana Łozińska [i in.]. *Optica Applicata*. 2020, vol. 50, nr 2, s. 289-299, 8 rys., 2 tab., bibliogr. 19 poz. ISSN: 0078-5466; 1899-7015
4. **Mikołaj Badura**: MOVPE technology of Fe-compensated InP layers for the quantum cascade laser applications / Mikołaj Badura. *International Journal of Electronics and Telecommunications*. 2020, vol. 66, nr 2, s. 389-394, 13 rys., 1 tab., bibliogr. 7 poz. ISSN: 2081-8491; 2300-1933
5. Marcin Kurka, **Mikołaj Badura**, Mateusz Ł. Dyksik, Krzysztof Ryczko, Jan K. Kopaczek, Jan Misiewicz, Beata Ściana, Marek Tłaczała, Iwona Sankowska, Kamil Pierściński, Marcin Motyka: Optical spectroscopy studies of atom intermixing in the core versus growth temperature of the claddings in MOCVD-grown quantum cascade lasers / M. Kurka [i in.]. *Journal of Physics Communications*. 2019, vol. 3, nr 12, art. 125007, s. 1-8, 7 rys., bibliogr. 30 poz. ISSN: 2399-6528
6. Katarzyna Bielak, Damian Pucicki, Wojciech Dawidowski, **Mikołaj Badura**, Beata Ściana, Marek Tłaczała: GaInNAs/GaAs QW based structures to compensate parasitic effect of quantum-confined stark effect in photodetector applications / Katarzyna Bielak [i in.]. *Advances in Electrical and Electronic Engineering*. 2018, vol. 16, nr 3, s. 374-379, 3 rys., 1 tab., bibliogr. 10 poz. [obj. 0,5]. ISSN: 1336-1376
7. Dorota Pierścińska, Kamil Pierściński, Piotr Gutowski, **Mikołaj Badura**, Grzegorz Sobczak, Olga Serebrennikova, Beata Ściana, Marek Tłaczała, Maciej Bugajski: Heat dissipation schemes in AlInAs/InGaAs/InP quantum cascade lasers monitored by CCD thermoreflectance / Dorota Pierścińska [i in.]. *Photonics*. 2017, vol. 4, nr 4, art. 47, s. 1-14, 12 rys., 2 tab., bibliogr. 24 poz. [obj. 1]. ISSN: 2304-6732
8. Damian Pucicki, Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Wojciech Dawidowski, Beata Ściana: Influence of GaInNAs/GaAs QWs composition profile on the transitions

- selection rules / Damian Pucicki [i in.]. *Microelectronic Engineering*. 2016, vol. 161, s. 13-17, 4 rys., 3 tab., bibliogr. 14 poz. ISSN: 0167-9317
9. Wojciech Dawidowski, Beata Ściana, Iwona Zborowska-Lindert, Miroslav Mikolášek, Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Damian Pucicki, Damian Radziewicz, Jaroslav Kováč, Marek Tłaczała: The influence of top electrode of InGaAsN/GaAs solar cell on their electrical parameters extracted from illuminated I–V characteristics / Wojciech Dawidowski [i in.]. *Solid-State Electronics*. 2016, vol. 120, s. 13-18, 6 rys., 2 tab., bibliogr. 22 poz. ISSN: 0038-1101
10. Beata Ściana, **Mikołaj Badura**, Wojciech Dawidowski, Katarzyna Bielak, Damian Radziewicz, Damian Pucicki, Adam Szyszka, Karolina Żelazna, Marek Tłaczała: LP-MOVPE growth of high Si-doped InGaAs contact layer for quantum cascade laser applications / B. Ściana [i in.]. *Opto-Electronics Review*. 2016, vol. 24, nr 2, s. 95-102, 7 rys., 1 tab., bibliogr. 18 poz. ISSN: 1230-3402
11. **Mikołaj Badura**, Katarzyna Bielak, Beata Ściana, Damian Radziewicz, Damian Pucicki, Wojciech Dawidowski, Karolina Żelazna, Robert Kudrawiec, Marek Tłaczała: Technology and properties of low-pressure metalorganic vapour phase epitaxy grown InGaAs/AlInAs superlattice for quantum cascade laser applications / Mikołaj Badura [i in.]. *Optica Applicata*. 2016, vol. 46, nr 2, s. 241-248, 8 rys., bibliogr. 13 poz. ISSN: 0078-5466
12. Łukasz Kosior, Damian Radziewicz, Iwona Zborowska-Lindert, Andrzej P. Stafiniak, **Mikołaj Badura**, Beata Ściana: Epitaxial regrowth of InP/InGaAs heterostructure on patterned, nonplanar substrates / Łukasz Kosior [i in.]. *Materials Science-Poland*. 2016, vol. 34, nr 4, s. 872-880, 18 rys., 1 tab., bibliogr. 9 poz. ISSN: 2083-1331; 2083-134X

Pozostałe publikacje

1. **Mikołaj Badura**, Damian Radziejwicz, Beata Ściana, Damian Pucicki, Katarzyna Bielak, Wojciech Dawidowski, Iwona Zborowska-Lindert, Łukasz Kosior, Marek Tłaczała: Epitaksja LP-MOVPE wysokorezystywnych warstw InP kompesowanych żelazem do zastosowania w kwantowych laserach kaskadowych = LP-MOVPE growth of isolating Fe-doped InP epilayers for QCL applications / Mikołaj Badura [i in.]. Elektronika (Warszawa). 2016, R. 57, nr 9, s. 19-22, 8 rys., 1 tab., bibliogr. 4 poz., Summ. ISSN: 0033-2089
2. Wojciech Dawidowski, Beata Ściana, Iwona Zborowska-Lindert, Miroslav Mikolášek, Damian Pucicki, Damian Radziejwicz, Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Jaroslav Kováč, Marek Tłaczała: Zastosowanie funkcji Lamberta W do wyznaczania parametrów jednodiodowego modelu ogni w słonecznych / Wojciech Dawidowski [i in.]. Elektronika (Warszawa). 2015, R. 56, nr 8, s. 22-24, 6 rys., bibliogr. 2 poz. ISSN: 0033-2089
3. Wojciech Dawidowski, Beata Ściana, Iwona Zborowska-Lindert, Miroslav Mikolášek, Magdalena Latkowska-Baranowska, Damian Radziejwicz, Damian Pucicki, Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Jaroslav Kováč, Marek Tłaczała: AP-MOVPE technology and characterization of InGaAsN p-i-n subcell for InGaAsN/GaAs tandem solar cell / Wojciech Dawidowski, Magdalena Latkowska [i in.]. International Journal of Electronics and Telecommunications. 2014, vol. 60, nr 2, s. 151-156, 13 rys., 1 tab., bibliogr. 18 poz. ISSN: 2081-8491; 2300-1933
4. Wojciech Dawidowski, Beata Ściana, Iwona Zborowska-Lindert, Miroslav Mikolášek, Damian Pucicki, Damian Radziejwicz, Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Jaroslav Kováč, Marek Tłaczała: Technologia i charakteryzacja struktury p-i-n na bazie InGaAsN do zastosowania w ogniwie tandemowym InGaAsN/GaAs = Technology and characterization of InGaAsN p-i-n structure for InGaAsN/GaAs tandem solar cell / Wojciech Dawidowski [i in.]. Elektronika (Warszawa). 2014, R. 55, nr 8, s. 40-42, 6 rys., bibliogr. 5 poz., Summ. ISSN: 0033-2089
5. **Mikołaj Badura**, Katarzyna Bielak, Beata Ściana, Damian Radziejwicz, Damian Pucicki, Wojciech Dawidowski, Marek Tłaczała: Technologia LP-MOVPE heterostruktur InGaAs/InP do konstrukcji kwantowych laserów kaskadowych = LP-MOVPE technology of InGaAs/GaAs heterostructures for application in quantum cascade lasers / Mikołaj Badura [i in.]. Elektronika (Warszawa). 2014, R. 55, nr 11, s. 34-36, 6 rys., bibliogr. 4 poz., Summ. ISSN: 0033-2089
6. Wojciech Dawidowski, Beata Ściana, Iwona Zborowska-Lindert, Damian Pucicki, Damian Radziejwicz, Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Marek Tłaczała: Rola, wymagania i technologia złącza tunelowego dla wielozłączonego ogniwa słonecznego = Requirements and technology of tunnel junction for multijunction solar cell / Wojciech Dawidowski [i in.]. Elektronika (Warszawa). 2013, R. 54, nr 7, s. 33-35, 7 rys., bibliogr. 6 poz., Summ. ISSN: 0033-2089
7. Beata Ściana, Iwona Zborowska-Lindert, Damian Radziejwicz, Damian Pucicki, **Mikołaj Badura**, Wojciech Dawidowski, Marek Tłaczała, Magdalena Latkowska-Baranowska: Influence of the AP MOVPE process conditions on InGaAsN/GaAs MQW MSM photodetectors parameters = Wpływ warunków procesu AP MOVPE na parametry fotodetektorów MSM z obeszarem InGaAsN/GaAs MQW / Beata Ściana, Magdalena

- Latkowska [i in.]. *Elektronika* (Warszawa). 2013, R. 54, nr 10, s. 32-35, 4 rys., 2 tab., bibliogr. 3 poz., Streszcz. ISSN: 0033-2089
8. **Mikołaj Badura**, Adriana Łozińska, Beata Ściana: Influence of the substrate heating on the defects density of MOVPE grown layers / M. Badura, A. Łozińska, B. Ściana. W: 9th International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Podbanské, High Tatras, Slovakia, September 20-23, 2021 / [eds. D. Jandura, P. Maniaková, I. Lettrichová, J. Kováč, jr. B.m. : University of Žilina in EDIS-Publishing Centre of UZ, 2021]. s. 55-58, 4 rys., bibliogr. 2 poz. ISBN: 978-80-554-1806-3
 9. Adriana Łozińska, **Mikołaj Badura**: Study of the epitaxial interface of AlInAs/InP heterostructure using the photoluminescence technique / A. Łozińska, M. Badura. W: 9th International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Podbanské, High Tatras, Slovakia, September 20-23, 2021 / [eds. D. Jandura, P. Maniaková, I. Lettrichová, J. Kováč, jr. B.m. : University of Žilina in EDIS-Publishing Centre of UZ, 2021]. s. 123-126, 3 rys., bibliogr. 6 poz. ISBN: 978-80-554-1806-3
 10. Adriana Łozińska, **Mikołaj Badura**, Beata Ściana: Theoretical concern of influence of InGaAs plasmonic waveguide design on quantum cascade laser mode parameters / A. Łozińska, M. Badura, B. Ściana. W: 8th International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Nový Smokovec, High Tatras, Slovakia, September 14th-17th, 2020 / [eds. J. Kováč, jr., F. Chymo, M. Feiler, D. Jandura. B.m. : University of Žilina in EDIS-Publishing Centre of UZ, 2020]. s. 102-105, 3 rys., bibliogr. 6 poz. ISBN: 978-80-554-1735-6
 11. Adriana Łozińska, **Mikołaj Badura**, Katarzyna Bielak, Beata Ściana, Marek Tłaczała: The influence of quantum well and barrier thicknesses on PL spectra of InGaAs/AlInAs superlattices grown by LP-MOVPE / A. Łozińska [i in.]. W: Optoelectronics and Microsystems Packaging : proceedings of 2018 International Students and Young Scientists Workshop : 22-24 November 2018, Dresden, Germany / eds. Sergiusz Patela, Wojciech Kijaszek, Dariusz Przybylski. Wrocław : Wydawnictwo Gmork, 2019. s. 42-46, 3 rys., 1 tab., bibliogr. 5 poz. [obj. 0,4]. ISBN: 978-83-951333-3-6
 12. Adriana Łozińska, **Mikołaj Badura**, Joanna N. Jadczyk, Beata Ściana, Damian Radziejewicz: Influence of the annealing temperature on the QCL core observed by means of Raman spectroscopy / A. Łozińska [i in.]. W: 7th International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Štrbské Pleso, High Tatras, Slovakia, June 24-27, 2019 / eds. D. Jandura [i in.]. [B.m.] : University of Žilina in EDIS-Publishing Centre of UZ, [2019]. s. 71-74, 2 rys., 2 tab., bibliogr. 6 poz. [obj. 0,3]. ISBN: 978-80-554-1568-0
 13. Łukasz Kosior, Iwona Zborowska-Lindert, **Mikołaj Badura**, Beata Ściana: Selective area epitaxial regrowth of buried heterostructures for QCL application / Ł. Kosior [i in.]. W: 6th International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Tatranská Lomnica, High Tatras, Slovakia, June 18-21, 2018 / eds. J. Nevřela [i in.]. Bratislava : Institute of Electronics and Photonics, FEI STU, [2018]. s. 113-116, 6 rys., bibliogr. 2 poz. [obj. 0,3]. ISBN: 978-80-554-1450-8
 14. Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Beata Ściana, Damian Pucicki, Damian Radziejewicz, Łukasz Kosior, Wojciech Dawidowski, Marek Tłaczała: Structural characterization of InGaAs/AlInAs superlattice / K. Bielak [i in.]. W: 6th International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Tatranská Lomnica, High Tatras, Slovakia, June 18-21, 2018 / eds. J. Nevřela [i in.]. Bratislava : Institute of Electronics

- and Photonics, FEI STU, [2018]. s. 117-119, 2 rys., 2 tab., bibliogr. 3 poz. [obj. 0,2]. ISBN: 978-80-554-1450-8
15. Damian Radziewicz, Beata Ściana, Wojciech Dawidowski, Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Adam Szyszka, Łukasz Kosior, Marek Tłaczała, Jan K. Kopaczek: AP-MOVPE growth and characterization of InGaAsN epilayers for photovoltaic applications / D. Radziewicz [i in.]. W: 6th International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Tatranská Lomnica, High Tatras, Slovakia, June 18-21, 2018 / eds. J. Nevřela [i in.]. Bratislava : Institute of Electronics and Photonics, FEI STU, [2018]. s. 21-24, 4 rys., 1 tab., bibliogr. 4 poz. [obj. 0,3]. ISBN: 978-80-554-1450-8
 16. Wojciech Dawidowski, Beata Ściana, Iwona Zborowska-Lindert, Miroslav Mikolášek, Arpád Kósa, Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Lubica Stuchlíková, Jaroslav Kováč, Marek Tłaczała: Badanie mechanizmu przepływu prądu w ogniwie słonecznym GaAsN / Wojciech Dawidowski [i in.]. W: Krajowa Konferencja Nauki i Przemysłu "Fotowoltaika 2020" : księga abstraktów, Ryty, 12-15 kwietnia 2018 / red. Kazimierz Drabczyk. Kraków : Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk, 2018. s. 76-79, 2 rys., bibliogr. 5 poz. ISBN: 978-83-60768-44-0
 17. Beata Ściana, Wojciech Dawidowski, Iwona Zborowska-Lindert, **Mikołaj Badura**, Katarzyna Bielak, Damian Radziewicz, Damian Pucicki, Marek Tłaczała, Karolina Żelazna, Miroslav Mikolášek, Martin Florovič, Jaroslav Kováč: AP-MOVPE growth and characterization of GaAsN based solar cell / B. Ściana [i in.]. W: 17th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, EWMOVPE XVII, June 18-21, 2017, Grenoble, France / CEA De la recherche à l'industrie [i in.]. [B.m. : b.w., 2017]. s. 96-100, 5 rys., bibliogr. 5 poz. [obj. 0,4].
 18. **Mikołaj Badura**, Beata Ściana, Damian Radziewicz, Katarzyna Bielak, Wojciech Dawidowski, Łukasz Kosior, Piotr Gutowski, Dorota Pierścińska, K. Pierściński, Maciej Bugajski, Marek Tłaczała: Influence of MOVPE overgrowth temperature on the quantum cascade laser properties / Mikołaj Badura [i in.]. W: 17th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, EWMOVPE XVII, June 18-21, 2017, Grenoble, France / CEA De la recherche à l'industrie. [B.m. : b.w., 2017]. s. 1-3, 2 rys., bibliogr. 4 poz. [obj. 0,2].
 19. Katarzyna Bielak, Damian Pucicki, Wojciech Dawidowski, **Mikołaj Badura**, Beata Ściana, Marek Tłaczała: Compensation of quantum-confined Stark effect in GaInNAs/GaAs QW based detector structures / K. Bielak [i in.]. W: 5th International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Podbanské, High Tatras, Slovakia, June 19-22, 2017 / eds. I. Lettrichová, L'. Šušlik, J. Kováč. [Žilina : University of Žilina, 2017]. s. 56-59, 1 rys., 1 tab., bibliogr. 6 poz. [obj. 0,3]. ISBN: 978-80-554-1342-6
 20. Arpad Kosa, Lubica Stuchlíková, Ladislav Harmatha, Jaroslav Kováč, **Mikołaj Badura**, Katarzyna Bielak, Beata Ściana, Marek Tłaczała: DLTFs study of InGaAs/AlInAs heterostructures grown on n-InP:S substrates / A. Kosa [i in.]. W: The 11th International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, ASDAM 2016 : conference proceedings, Smolenice Castle, Slovakia, November 13-16, 2016 / eds. Štefan Haščík, Jaroslav Dzuba, Gabriel Vanko. [Danvers, MA] : IEEE, cop. 2016. s. 149-152, 2 rys., bibliogr. 5 poz. [obj. 0,3]. ISBN: 978-1-5090-3083-5; 978-1-5090-3081-1
 21. Łukasz Kosior, **Mikołaj Badura**, Iwona Zborowska-Lindert, Damian Radziewicz, Andrzej P. Stafiniak, Beata Ściana, Marek Tłaczała: LP MOVPE selective epitaxial growth of InP:Fe on nonplanar substrates / Ł. Kosior [i in.]. W: 4th International Conference on Advances in

- Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Tatranská Lomnica, High Tatras, Slovakia, June 20-23, 2016 / [eds. J. Kováč i in.]. Žilina : University of Žilina, [2016]. s. 87-90, 5 rys., bibliogr. 3 poz. [obj. 0,3]. ISBN: 978-80-554-1226-9
22. Wojciech Dawidowski, Beata Ściana, Iwona Zborowska-Lindert, Miroslav Mikolášek, Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Damian Pucicki, Damian Radziejwicz, Jaroslav Kováč, Marek Tłaczała: Analysis of I-V-T dark and illuminated characteristics of InGaAsN/GaAs solar cell with the help of Lambert W function / W. Dawidowski [i in.]. W: 4th International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Tatranská Lomnica, High Tatras, Slovakia, June 20-23, 2016 / [eds. J. Kováč i in.]. Žilina : University of Žilina, [2016]. s. 83-86, 4 rys., bibliogr. 4 poz. [obj. 0,3]. ISBN: 978-80-554-1226-9
23. **Mikołaj Badura**, Damian Radziejwicz, Beata Ściana, Katarzyna Bielak, Wojciech Dawidowski, Damian Pucicki, Marek Tłaczała: LP-MOVPE growth of InP-based waveguides for quantum cascade laser applications / Mikołaj Badura [i in.]. W: 16th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, EWMOVPE XVI, June 7-10, 2015, Lund, Sweden / The Nanometer Structure Consortium at Lund University. [B.m. : b.w., 2015]. s. 165-166, 2 rys., bibliogr. 2 poz. [obj. 0,3].
24. Beata Ściana, **Mikołaj Badura**, Wojciech Dawidowski, Katarzyna Bielak, Damian Radziejwicz, Damian Pucicki, Marek Tłaczała, Karolina Żelazna: LP-MOVPE growth of high Si-doped InGaAs contact layer for quantum cascade laser applications / Beata Ściana [i in.]. W: 16th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, EWMOVPE XVI, June 7-10, 2015, Lund, Sweden / The Nanometer Structure Consortium at Lund University. [B.m. : b.w., 2015]. s. 115-118, 3 rys., bibliogr. 9 poz. [obj. 0,3].
25. Katarzyna Bielak, Damian Pucicki, Beata Ściana, Wojciech Dawidowski, Damian Radziejwicz, **Mikołaj Badura**, Marek Tłaczała: Influence of AP-MOVPE process parametr on structural and energetic properties of GaInNAs/GaAs QWs / Katarzyna Bielak [i in.]. W: 16th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, EWMOVPE XVI, June 7-10, 2015, Lund, Sweden / The Nanometer Structure Consortium at Lund University. [B.m. : b.w., 2015]. s. 109-112, 2 rys., 2 tab., bibliogr. 5 poz. [obj. 0,3].
26. Damian Pucicki, Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Wojciech Dawidowski, Beata Ściana, Damian Radziejwicz, Marek Tłaczała: Analysis of the energetic structure and optical properties of the GaInNAs/GaAs QWs grown by AP-MOVPE / Damian Pucicki [i in.]. W: 16th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, EWMOVPE XVI, June 7-10, 2015, Lund, Sweden / The Nanometer Structure Consortium at Lund University. [B.m. : b.w., 2015]. s. 41-44, 3 rys., 2 tab., bibliogr. 9 poz. [obj. 0,3].
27. Damian Radziejwicz, **Mikołaj Badura**, Beata Ściana, Katarzyna Bielak, Wojciech Dawidowski, Damian Pucicki, Marek Tłaczała, Andrej Vincze: Investigation of InP doped epilayers for QCLs waveguide / D. Radziejwicz [i in.]. W: 3rd International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Štrbské Pleso, High Tatras, Slovakia, June 1-4, 2015 / [eds. D. Pudiš, I. Lettrichová, J. Kováč, jr.]. Žilina : University of Žilina, [2015]. s. 304-307, 4 rys., bibliogr. 3 poz. [obj. 0,3]. ISBN: 978-80-554-1033-3
28. Wojciech Dawidowski, Beata Ściana, Iwona Zborowska-Lindert, Miroslav Mikolášek, Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Damian Pucicki, Damian Radziejwicz, Jaroslav Kováč, Marek Tłaczała: Analysis of dark I-V characteristics of InGaAsN/GaAs based solar cells / W. Dawidowski [i in.]. W: 3rd International Conference on Advances in Electronic and

- Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Štrbské Pleso, High Tatras, Slovakia, June 1-4, 2015 / [eds. D. Pudiš, I. Lettrichová, J. Kováč, jr.]. Žilina : University of Žilina, [2015]. s. 57-60, 2 rys., bibliogr. 5 poz. [obj. 0.3]. ISBN: 978-80-554-1033-3
29. **Mikołaj Badura**, Damian Radziejwicz, Beata Ściana, Katarzyna Bielak, Wojciech Dawidowski, Damian Pucicki, Marek Tłaczała: Utilisation of the LP-MOVPE technology for the quantum cascade laser growth / M. Badura, [i in.]. W: 3rd International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Štrbské Pleso, High Tatras, Slovakia, June 1-4, 2015 / [eds. D. Pudiš, I. Lettrichová, J. Kováč, jr.]. Žilina : University of Žilina, [2015]. s. 27-30, 4 rys., bibliogr. 2 poz. [obj. 0.3]. ISBN: 978-80-554-1033-3
30. Wojciech Dawidowski, Beata Ściana, Iwona Zborowska-Lindert, Damian Radziejwicz, Damian Pucicki, Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Marek Tłaczała: Growth, fabrication and characterization of (In)GaAs tunnel junction for tandem solar cells / W. Dawidowski [i in.]. W: 2nd International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Tatranská Lomnica, High Tatras, Slovakia, June 1-4, 2014 / eds. D. Pudiš [i in.]. Žilina : University of Žilina, [2014]. s. 75-78, 4 rys., bibliogr. 5 poz. [obj. 0.3]. ISBN: 978-80-554-0881-1
31. Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Damian Pucicki, Beata Ściana, Damian Radziejwicz, Wojciech Dawidowski, Marek Tłaczała: Characterization of InGaAs lattice matched to InP for application in quantum cascade lasers / K. A. Bielak [i in.]. W: 2nd International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Tatranská Lomnica, High Tatras, Slovakia, June 1-4, 2014 / eds. D. Pudiš [i in.]. Žilina : University of Žilina, [2014]. s. 164-167, 4 rys., bibliogr. 3 poz. [obj. 0.3]. ISBN: 978-80-554-0881-1
32. **Mikołaj Badura**, Beata Ściana, Damian Radziejwicz, Damian Pucicki, Katarzyna Bielak, Wojciech Dawidowski, Paulina Kamyczek, Ewa Popko, Marek Tłaczała: Characterisation of AP-MOVPE grown (Ga, In)(N, As) structures by Raman spectroscopy / Mikołaj Badura [i in.]. W: Electron Technology Conference 2013, 16-20 April 2013, Ryn, Poland / Paweł Szczepański, Ryszard Kisiel, Ryszard S. Romaniuk (eds.). Bellingham, Wash. : SPIE, cop. 2013. art. 89022Q, s. 1-6, 6 rys., 1 tab., bibliogr. 6 poz. [obj. 0,5]. ISBN: 978-0-8194-9521-1(SPIE Proceedings Series, ISSN 0277-786X; vol. 8902)
33. Katarzyna Bielak, Damian Pucicki, Beata Ściana, Damian Radziejwicz, Wojciech Dawidowski, **Mikołaj Badura**, Robert Kudrawiec, Jarosław Serafińczuk, Marek Tłaczała: Characterizations of GaInNAs/GaAs quantum wells / Katarzyna Bielak [i in.]. W: Electron Technology Conference 2013, 16-20 April 2013, Ryn, Poland / Paweł Szczepański, Ryszard Kisiel, Ryszard S. Romaniuk (eds.). Bellingham, Wash. : SPIE, cop. 2013. art. 89022R, s. 1-6, 5 rys., 1 tab., bibliogr. 13 poz. [obj. 0,5]. ISBN: 978-0-8194-9521-1(SPIE Proceedings Series, ISSN 0277-786X; vol. 8902)
34. Wojciech Dawidowski, Beata Ściana, Magdalena Latkowska-Baranowska, Damian Radziejwicz, Damian Pucicki, Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Marek Tłaczała: Influence of rapid thermal annealing on optical properties of (In, Ga)(As, N)/GaAs quantum wells / Wojciech Dawidowski, Magdalena Latkowska [i in.]. W: Electron Technology Conference 2013, 16-20 April 2013, Ryn, Poland / Paweł Szczepański, Ryszard Kisiel, Ryszard S. Romaniuk (eds.). Bellingham, Wash. : SPIE, cop. 2013. art. 89022G, s. 1-7, 6 rys., 3 tab., bibliogr. 13 poz. [obj. 0,5]. ISBN: 978-0-8194-9521-1(SPIE Proceedings Series, ISSN 0277-786X; vol. 8902)

35. Beata Ściana, Damian Radziewicz, Damian Pucicki, Jarosław Serafińczuk, Wojciech Dawidowski, Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Łukasz Gelczuk, Marek Tłaczała, Magdalena Latkowska-Baranowska, Paulina Kamyczek, Jaroslav Kováč, Martin Florovič, Andrej Vincze: Influence of the AP MOVPE process parameters on properties of (In, Ga)(As, N)/ GaAs heterostructures for photovoltaic applications / Beata Ściana, Magdalena Latkowska [i in.]. W: Electron Technology Conference 2013, 16-20 April 2013, Ryn, Poland / Paweł Szczepański, Ryszard Kisiel, Ryszard S. Romaniuk (eds.). Bellingham, Wash. : SPIE, cop. 2013. art. 89020J, s. 1-8, 10 rys., 1 tab., bibliogr. 7 poz. [obj. 0,6]. ISBN: 978-0-8194-9521-1(SPIE Proceedings Series, ISSN 0277-786X; vol. 8902)
36. **Mikołaj Badura**, Beata Ściana, Damian Radziewicz, Damian Pucicki, Katarzyna Bielak, Wojciech Dawidowski, Eunika Zielony, Ewa Popko, Marek Tłaczała: The influence of rapid thermal annealing on (Ga, In)(As, N) structures investigated by Raman spectroscopy / M. Badura, E. Płaczek-Popko [i in.]. W: 1st International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Nový Smokovec, High Tatras, Slovakia, June 2-5, 2013 / eds. D. Pudiš [i in.]. Žilina : University of Žilina, [2013]. s. 197-200, 3 rys., bibliogr. 2 poz. [obj. 0,3]. ISBN: 978-80-554-0689-3
37. Katarzyna Bielak, Damian Pucicki, Beata Ściana, Damian Radziewicz, Łukasz Gelczuk, **Mikołaj Badura**, Wojciech Dawidowski, Jarosław Serafińczuk, Jaroslav Kováč, Marek Tłaczała: Phase separation of GaInNAs layer in quantum wells observed by HRXRD / K. A. Bielak [i in.]. W: 1st International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies : proceedings of ADEPT, Nový Smokovec, High Tatras, Slovakia, June 2-5, 2013 / eds. D. Pudiš [i in.]. Žilina : University of Žilina, [2013]. s. 211-214, 4 rys., bibliogr. 6 poz. [obj. 0.3]. ISBN: 978-80-554-0689-3
38. Beata Ściana, Damian Radziewicz, Damian Pucicki, Wojciech Dawidowski, **Mikołaj Badura**, Katarzyna Bielak, Jarosław Serafińczuk, Magdalena Latkowska-Baranowska, Paulina Kamyczek, Jaroslav Kováč, Martin Florovič, Andrej Vincze, Marek Tłaczała: Technology and characterization of (In,Ga)(As,N)/GaAs heterostructures grown by atmospheric pressure metalorganic vapour phase epitaxy / Beata Ściana, Magdalena Latkowska [i in.]. W: 15th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, EWMOVPE XV : June 2-5, 2013, Aachen, Germany. Jülich : Forschungszentrum Jülich, cop. 2013. s. 89-92, 5 rys., bibliogr. 7 poz. [obj. 0,3]. ISBN: 978-3-89336-870-9(Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Information, ISSN 1866-1777; Bd 27)
39. **Mikołaj Badura**, Beata Ściana, Damian Radziewicz, Damian Pucicki, Katarzyna Bielak, Wojciech Dawidowski, Paulina Kamyczek, Ewa Popko, Marek Tłaczała: Zastosowanie spektroskopii Ramana do analizy właściwości warstw i struktur niskowymiarowych (In, Ga)(As, N) otrzymanych metodą AP-MOVPE / Mikołaj Badura, Ewa Płaczek Popko [i in.]. W: XI Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa, ELTE '2013, Ryn, 16-20 kwietnia 2013. [Warszawa : Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej, 2013]. s. 415-416, 1 rys., bibliogr. 4 poz. ISBN: 978-83-64102-00-4
40. Wojciech Dawidowski, Beata Ściana, Magdalena Latkowska-Baranowska, Damian Radziewicz, Damian Pucicki, Katarzyna Bielak, **Mikołaj Badura**, Marek Tłaczała: Wpływ procesu wygrzewania termicznego na właściwości optyczne studni kwantowych (In,Ga)(As,N)/GaAs / Wojciech Dawidowski, Magdalena Latkowska [i in.]. W: XI Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa, ELTE '2013, Ryn, 16-20 kwietnia 2013.

- [Warszawa : Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej, 2013]. s. 379-380, 1 rys., bibliogr. 7 poz. ISBN: 978-83-64102-00-4
41. Katarzyna Bielak, Damian Pucicki, Beata Ściana, Damian Radziejewicz, Wojciech Dawidowski, **Mikołaj Badura**, Robert Kudrawiec, Jarosław Serafińczuk, Marek Tłaczała: Charakteryzacja niskowymiarowych struktur GaInNAs/GaAs / Katarzyna Bielak [i in.]. W: XI Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa, ELTE '2013, Ryn, 16-20 kwietnia 2013. [Warszawa : Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej, 2013]. s. 377-378, bibliogr. 4 poz. ISBN: 978-83-64102-00-4
42. Beata Ściana, Iwona Zborowska-Lindert, Damian Radziejewicz, Damian Pucicki, Marek Panek, Jarosław Jureńczyk, Wojciech Dawidowski, **Mikołaj Badura**, Marek Tłaczała: Tunnel junction technology for multijunction solar cell applications / Beata Ściana [i in.]. W: The Ninth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, ASDAM 2012, Smolenice, Slovakia, November 11-15, 2012 : conference proceedings / ed. by Š. Haščík, J. Osvald. Piscataway, NJ : IEEE, cop. 2012. s. 243-246, 5 rys., bibliogr. 3 poz. ISBN: 978-1-4673-1195-3

Wystąpienia konferencyjne

1. ADEPT, 2013, Advances in Electronic and Photonic Technologies, Nový Smokovec, Słowacja
2. ADEPT, 2015, Advances in Electronic and Photonic Technologies, Štrbské Pleso, Słowacja
3. ADEPT, 2021, Advances in Electronic and Photonic Technologies, Podbanské, Słowacja
4. ELTE, 2013, Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa, Ryn, Polska
5. EW MOVPE, 2015, European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, Lund, Szwecja
6. EW MOVPE, 2017, European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, Grenoble, Francja
7. EW MOVPE, 2019, European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, Wilno, Litwa
8. IC MOVPE, 2014, International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, Lozanna, Szwajcaria
9. IC MOVPE, 2018, International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, Nara, Japonia
10. ISSCG, 2013, International Summer School on Crystal Growth, Gdańska, Polska
11. IWAN, 2013, Interregional Workshop on Advanced Nanomaterials, Praga, Czechy
12. IWAN, 2014, Interregional Workshop on Advanced Nanomaterials, Wrocław, Polska
13. IWAN, 2015, Interregional Workshop on Advanced Nanomaterials, Cottbus, Niemcy
14. IWAN, 2016, Interregional Workshop on Advanced Nanomaterials, Praga, Czechy
15. IWAN, 2017, Interregional Workshop on Advanced Nanomaterials, Poznań, Polska
16. KKE, 2014, Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówko Wschodnie, Polska
17. KKE, 2016, Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówko Wschodnie, Polska
18. MIRSENS, 2015, International Workshop on Opportunities and Challenges in Mid-Infrared Laser-Based Gas Sensing, Wurzburg, Niemcy
19. PAM Workshop, 2013, International Students and Young Scientists Workshop Photonics and Microsystems, Ostritz, Niemcy
20. SemPiSC, 2015, Seminarium Powierzchnia i Struktury Cienkowarstwowe, Szklarska Poręba, Polska
21. SemPiSC, 2018, Seminarium Powierzchnia i Struktury Cienkowarstwowe, Szklarska Poręba, Polska
22. STL, 2018, Sympozjum Techniki Laserowej, Jastarnia, Polska
23. Workshop on Lasers, 2019, Workshop on Physics and Technology of Semiconductor Lasers, Kraków, Polska

Realizowane granty i projekty badawcze

1. „Podfalone siatki MHCg jako aktywne zwierciadła dla nowej klasy kwantowych laserów kaskadowych z pionową wnęką rezonansową”, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, grant OPUS nr 2019/33/B/ST7/02591;
2. „Opracowanie technologii struktur dla jednomodowych laserów kaskadowych do zastosowań w układach optycznej detekcji gazów”, finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju grant nr TECHMATSTRATEG1/347510/15/NCBR/2018 „SENSE”;
3. „Modyfikacja właściwości kwantowych laserów kaskadowych za pomocą technologii trawienia zogniskowaną wiązką jonową FIB”, finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju grant nr PBS2/A3/15/2013 „PROFIT”;
4. „Emitery i detektory podczerwieni nowej generacji do zastosowań w urządzeniach do detekcji śladowych ilości zanieczyszczeń gazowych”, finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju grant nr PBS1/B3/2/2012 „EDEN”;
5. „Międzyuczelniane Centrum Dydaktyczno-Technologiczne ‘TECHNOPOLIS’ we Wrocławiu” współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Infrastruktura i Środowisko nr UDA-POIS.13.01-021/09-00;
6. „Kwantowe nanostruktury półprzewodnikowe do zastosowań w biologii i medycynie – Rozwój i komercjalizacja nowej generacji urządzeń diagnostyki molekularnej opartych o nowe polskie przyrządy półprzewodnikowe”, współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego grant nr POIG.01.01.02-00-008/08-05;
7. Projekt współfinansowany przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej w ramach umowy PPN/BIL/2018/1/00137;
8. Projekt współfinansowany przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej w ramach umowy BPN/BSK/2021/1/00035/U/00001;
9. Współpraca w ramach sieci technologicznej pomiędzy Zakładem Nanotechnologii Uniwersytetu w Maladze i Katedrą Mikroelektroniki i Nanotechnologii Politechniki Wrocławskiej “Materiales avanzados aplicables a las tecnologías facilitadoras esenciales” nr D5-2020_09.