



Studium scintilačních nano-heterostruktur na bázi GaN

Diplomová práce

Studijní program: N3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942T002 – Nanomateriály

Autor: **Bc. Tomáš Hubáček**
Vedoucí práce: prof. Ing. Eduard Hulicius, CSc.
FZÚ AV ČR, v.v.i.
Konzultant: Ing. Alice Hospodková, Ph.D.
FZÚ AV ČR, v.v.i.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Tomáš Hubáček
Osobní číslo: M13000238
Studijní program: N3942 Nanotechnologie
Studijní obor: Nanomateriály
Název tématu: Studium scintilačních nano-heterostruktur na bázi GaN
Zadávající katedra: Katedra chemie

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Rešerše vybrané literatury a patentů o GaN a strukturách vhodných pro scintilátory.
2. Měření strukturních vlastností již hotové struktury na bázi GaN pomocí RTG difrakce a reflexe, zviditelnění povrchu metodou AFM, dále měření fotoluminiscenčních a radioluminiscenčních parametrů.
3. Podílet se na optimalizaci vlastností těchto struktur.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. JAIN, S. C., M. WILLANDER, J. NARAYAN a R. Van OVERSTRAETEN. III nitrides: Growth, characterization, and properties. Journal of Applied Physics. 2000, vol. 87, issue 3, s. 965-. DOI: 10.1063/1.371971. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v87/i3/p965/s1>
2. WATSON, Ian M. Metal organic vapour phase epitaxy of AlN, GaN, InN and their alloys: A key chemical technology for advanced device applications. Coordination Chemistry Reviews: Chemistry and Applications of Metal Nitrides. 2013, roč. 257, 13-14, 21202141. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2012.10.020>
3. SCHOLZ, F. Semipolar GaN grown on foreign substrates: a review. Semiconductor Science and Technology. 2012-02-08, vol. 27, issue 2, s. 024002-. DOI: 10.1088/0268-1242/27/2/024002. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0268-1242/27/i=2/a=024002?key=crossref.78eeb9aae8392f2e8fdbf7a6bb66c634>
4. RESHCHIKOV, Michael A. a Hadis MORKOÇ. Luminescence properties of defects in GaN. Journal of Applied Physics. 2005, vol. 97, issue 6, s. 061301-. DOI: 10.1063/1.1868059. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v97/i6/p061301/s1>

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Eduard Hulicius, CSc.
FZÚ AV ČR, v.v.i.

Konzultant diplomové práce:

Ing. Alice Hospodková, Ph.D.
FZÚ AV ČR, v.v.i.

Datum zadání diplomové práce:

14. října 2014

Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2015


prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan

L.S.




prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 14. října 2014

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum

11.5.2015

Podpis

Huberčák

Poděkování:

Rád bych poděkoval především prof. Ing. Eduardovi Huliciusovi, CSc. za ochotu a cenné připomínky, které mi při zpracování této diplomové práce poskytl. Dále patří poděkování Ing. Alici Hospodkové, Ph.D., která mně poskytla užitečné rady a pomohla při výběru literatury. V rámci experimentální činnosti jsem měřil pod vedením těchto osob: doc. Ing. Oliva Pacherová, CSc., Ing. Jiří Oswald, CSc., Ing. Vítězslav Jarý, Ph.D. Poděkování proto patří i těmto osobám. Na závěr bych ještě rád poděkoval RNDr. Janu Toušovi, Ph.D. z firmy CRYTUR, u kterého probíhala také měření.

Abstrakt

Tato diplomová práce je součástí velkého projektu a zabývá se studiem nitridových nano-heterostruktur pro využití v rychlých a účinných scintilátorech. Jedná se o strukturu mnohonásobných InGaN/GaN kvantových jam. Úvodní část práce je věnována popisu scintilačního mechanismu, polovodičových scintilátorů a popisu metody MOVPE. V experimentální části byla měřena rtg difrakce, fotoluminiscence, radioluminiscence, luminiscenční dosvit a radioluminiscenční homogenita vzorků. Měření probíhalo na dvou typech struktur, protože postupně docházelo k optimalizaci struktury. Měření homogenity ukázalo intenzivnější oblasti na okrajích vzorků. Měření rtg difrakce určilo přesný počet a tloušťku kvantových jam v aktivní oblasti. Při měření radioluminiscence a fotoluminiscence se objevil nežádoucí žlutý pás ve spektru. Nejdůležitější měření luminiscenčního dosvitu ukázalo, že zkoumaná heterostruktura je výrazně rychlejší než scintilační materiály (BGO, YAG:Ce, ...), které se využívají například v elektronových mikroskopech. Všechny výsledky provedených měření budou použity k další optimalizaci struktury a v dalším průběhu projektu se budeme snažit připravit strukturu pro reálné aplikace.

Klíčová slova

scintilátory, rychlost dosvitu, InGaN/GaN kvantové jámy, fotoluminiscence, MOVPE

Abstract

This diploma thesis is a part of a big project and the aim is the study of the nitride nano-heterostructure for using in fast and efficient scintillators. The subject of the study is a structure of multiple InGaN/GaN quantum wells. The first part of the thesis includes the description of scintillation mechanism, semiconductor scintillators and MOVPE method. In the experimental part the x-ray diffraction, photoluminescence, radioluminescence, luminescent decay time and radioluminescence homogeneity of the samples was measured. The measurements were performed on the two types of structure because the structure was being optimized during the process. The measurement of homogeneity showed more intensive areas on the edges of the samples. The measurement of x-ray diffraction determined exact number and thickness of quantum wells in the active region. During the measurements of radioluminescence and photoluminescence an undesirable yellow band appeared in the spectrum. The most important measurement of decay time showed that the heterostructure is noticeably faster than the scintillation materials (BGO, YAG:Ce, ...) that are used nowadays in the electron microscopes. All results will be used in the next optimization of the structure. In the next step of the project we will try to prepare the structure for real applications.

Keywords

scintillators, decay time, InGaN/GaN quantum wells, photoluminescence, MOVPE

Obsah

Seznam obrázků	9
Seznam tabulek.....	12
Úvod	13
1 State of art.....	15
1.1 Princip scintilačního mechanismu	16
1.2 Scintilační materiály a jejich příprava	21
1.2.1 Prášky	21
1.2.2 Optická keramika.....	22
1.2.3 Mikrostrukturní materiály	22
1.2.4 Monokrystaly.....	22
1.3 Scintilační detektory.....	23
1.4 Parametry scintilačních materiálů	24
1.4.1 Účinnost konverze scintilátoru a světelný výtěžek.....	24
1.4.2 Stopping power rtg záření	25
1.4.3 Scintilační odezva – decay time	26
1.4.4 Chemická stabilita a radiační pronikavost.....	26
1.4.5 Energetické rozlišení	27
1.5 Rychlé scintilátory.....	27
1.6 Aplikace.....	27
1.7 Polovodičové scintilátory	28
1.8 Struktura mnohonásobné InGaN/GaN kvantové jámy	31
1.9 Scintilační tenké vrstvy – porovnání s polovodičovými scintilátory.....	33
2 Příprava scintilačních struktur	35
2.1 MOVPE	35
3 Popis nano-heterostruktur na bázi InGaN/GaN mnohonásobných kvantových jam	38
3.1 První struktura	38
3.2 Druhá struktura.....	39

4	Charakteristika tenkých scintilačních vrstev a scintilačních nano-heterostruktur	41
4.1	Rentgenová difrakce.....	41
4.2	Fotoluminiscence a radioluminiscence.....	44
4.3	Fotoluminiscenční dosvit.....	45
5	Měření homogenity vzorků.....	46
5.1	První měření	46
5.1.1	Vzorek A1	47
5.1.2	Vzorek A3	50
5.2	Upravené měření	52
5.2.1	Vzorek A1	53
5.2.2	Vzorek A3	56
5.3	Porovnání vzorků A1 a A3	59
6	RTG difrakce	60
6.1	Popis aparatury	60
6.2	Mřížkový parametr GaN.....	62
6.3	Tloušťka a počet vrstev v aktivní oblasti kvantových jam	63
7	Fotoluminiscence.....	67
7.1	První struktura	68
7.2	Druhá struktura.....	71
7.3	Porovnání první a druhé struktury	75
8	Radioluminiscence, luminiscenční dosvit a fotoluminiscence	77
8.1	Fotoluminiscence – excitační a emisní spektra	77
8.2	Radioluminiscence	81
8.3	Absorbance.....	82
8.4	Luminiscenční dosvit	83
9	Shrnutí výsledků	86
10	Závěr.....	88
	Seznam použité literatury	90

Seznam obrázků

<i>Obr. 1: Historie objevů nejdůležitějších anorganických scintilačních materiálů. Převzato z [6].</i>	16
<i>Obr. 2: Procesy v anorganických scintilátorech po absorpci ionizujícího záření. Převzato z [7].</i>	18
<i>Obr. 3: Energetická pásová struktura krystalu a scintilační procesy. Převzato z [7].</i>	20
<i>Obr. 4: Charakteristika vybraných práškových materiálů. Převzato z [8].</i>	22
<i>Obr. 5: Charakteristika vybraných monokrystalických scintilátorů. Převzato z [8].</i>	23
<i>Obr. 6: Náčrt scintilačního detektoru. Převzato z [8].</i>	23
<i>Obr. 7: Schéma heterostruktury s dvěma druhy polovodičů s různou šířkou zakázaného pásu (E_1 a E_2). Upraveno z [17].</i>	29
<i>Obr. 8: Schéma pásové struktury mnohonásobné InGaN/GaN kvantové jámy bez elektrického pole.</i>	32
<i>Obr. 9: Schéma pásové struktury mnohonásobné InGaN/GaN kvantové jámy zešikmené elektrickým polem.</i>	32
<i>Obr. 10: Zjednodušené schéma aparatury MOVPE. Převzato z [31].</i>	36
<i>Obr. 11: Foto aparatury MOVPE ve FZÚ a) stará aparatura pro růst arsenidů, b) nově pořízená aparatura pro růst nitridů.</i>	37
<i>Obr. 12: Schéma scintilační struktury prvního typu mnohonásobných InGaN/GaN kvantových jam na safírovém substrátu.</i>	39
<i>Obr. 13: Schéma scintilační struktury druhého typu upravené podle výsledků získaných z měření první struktury.</i>	40
<i>Obr. 14: Schéma rentgenové lampy. Převzato z [34].</i>	42
<i>Obr. 15: Ilustrace Braggovy difrakční podmínky. Dopadající vlny jsou znázorněny jako (1, 2). Rozptýlené vlny jsou (1', 2'). Úhel dopadu je Θ. Vzdálenost rovin v krystalové struktuře je d. Převzato z [33].</i>	43
<i>Obr. 16: Schéma aparatury pro měření homogenity vzorků: a) rtg záření dopadá na aktivní oblast, b) rtg záření dopadá na stranu safírového substrátu.</i>	46
<i>Obr. 17: Foto struktury scintilačního detektoru A1 a) bez filtru, b) s filtrem propouštějícím modrou oblast spektra, c) s filtrem propouštějícím žlutou část spektra. Rtg záření dopadá na stranu aktivní oblasti.</i>	47
<i>Obr. 18: Rozložení intenzity emise světla podél linie pro vzorek A1, rtg záření dopadající na stranu aktivní oblasti. Číselné hodnoty udávají střední hodnoty křivky.</i>	47
<i>Obr. 19: Foto struktury scintilačního detektoru A1 a) bez filtru, b) s filtrem propouštějícím modrou oblast spektra, c) s filtrem propouštějícím žlutou část spektra. Rtg záření dopadá na stranu safírového substrátu.</i>	48
<i>Obr. 20: Rozložení intenzity emise světla podél linie pro vzorek A1, rtg záření dopadající na stranu safírového substrátu. Číselné hodnoty udávají střední hodnoty křivky.</i>	49
<i>Obr. 21: Foto struktury scintilačního detektoru A3 a) bez filtru, b) s filtrem propouštějícím modrou oblast spektra, c) s filtrem propouštějícím žlutou část spektra. Rtg záření dopadá na stranu aktivní oblasti.</i>	50
<i>Obr. 22: Rozložení intenzity emise světla podél linie pro vzorek A3, rtg záření dopadající na stranu aktivní oblasti. Číselné hodnoty udávají střední hodnoty křivky.</i>	50
<i>Obr. 23: Foto struktury scintilačního detektoru A3 a) bez filtru, b) s filtrem propouštějícím modrou oblast spektra, c) s filtrem propouštějícím žlutou část spektra. Rtg záření dopadá na stranu safírového substrátu.</i>	51

Obr. 24: Rozložení intenzity emise světla podél linie pro vzorek A3, rtg záření dopadající na stranu safírového substrátu. Číselné hodnoty udávají střední hodnoty křivky.	51
Obr. 25: Schéma měření homogenity vzorků: a) rtg záření dopadá na aktivní oblast, b) rtg záření dopadá na stranu safírového substrátu.	52
Obr. 26: Fota struktury scintilačního detektoru A1 a) bez filtru, b) s filtrem propouštějícím modrou oblast spektra, c) s filtrem propouštějící žlutou část spektra. Rtg záření dopadá na stranu aktivní oblasti. Kamera snímá obraz také ze strany aktivní oblasti.	53
Obr. 27: Rozložení intenzity emise světla podél linie pro vzorek A1, rtg záření dopadající na stranu aktivní oblasti a kamera je na téže straně. Číselné hodnoty udávají střední hodnoty křivek intenzit.	54
Obr. 28: Fota struktury scintilačního detektoru A1 a) bez filtru, b) s filtrem propouštějícím modrou oblast spektra, c) s filtrem propouštějící žlutou část spektra. Rtg záření dopadá na stranu safírového substrátu. Kamera snímá obraz také ze strany substrátu.	55
Obr. 29: Rozložení intenzity emise světla podél linie pro vzorek A1, rtg záření dopadající na stranu safírového substrátu a kamera je na téže straně. Číselné hodnoty udávají střední hodnoty křivek intenzit.	55
Obr. 30: Fota struktury scintilačního detektoru A3 a) bez filtru, b) s filtrem propouštějícím modrou oblast spektra, c) s filtrem propouštějící žlutou část spektra. Rtg záření dopadá na stranu aktivní oblasti. Kamera snímá obraz také ze strany aktivní oblasti.	56
Obr. 31: Rozložení intenzity emise světla podél linie pro vzorek A3, rtg záření dopadající na stranu aktivní oblasti a kamera je na téže straně. Číselné hodnoty udávají střední hodnoty křivek intenzit.	57
Obr. 32: Fota struktury scintilačního detektoru A3 a) bez filtru, b) s filtrem propouštějícím modrou oblast spektra, c) s filtrem propouštějící žlutou část spektra. Rtg záření dopadá na stranu safírového substrátu. Kamera snímá obraz také ze strany substrátu.	58
Obr. 33: Rozložení intenzity emise světla podél linie pro vzorek A3, rtg záření dopadající na stranu safírového substrátu a kamera je na téže straně. Číselné hodnoty udávají střední hodnoty křivek intenzit.	58
Obr. 34: Porovnání vzorků a) A1 a b) A3 při dopadu rtg záření na aktivní stranu a při rozložení aparatury, kde kamera je umístěna za vzorkem (díváme se tudíž v tomto případě na stranu substrátu).	59
Obr. 35: Foto aparatury, na které byla měřena rtg difrakce v laboratoři ROTAN FZÚ.	60
Obr. 36: Znázornění průchodu paprsku dvěma „dvouodrazovými“ krystaly v Bartelově monochromátoru. Převzato z [38].	61
Obr. 37: Závislost počtu pulzů za sekundu (cps) na úhlu 2θ . Cps je v logaritmickém měřítku.	62
Obr. 38: Měření difrakce 1. řádu v high resolution.	64
Obr. 39: L-sken asymetrické difrakce 105+. Naznačen bod 4,8578.	65
Obr. 40: Měření polohy difrakce vrstvy v recipročním prostoru (tzv. H-sken).	66
Obr. 41: Schéma aparatury pro měření fotoluminiscence.	67
Obr. 42: Foto aparatury na oddělení polovodičů FZÚ, na které se měřila fotoluminiscence.	68
Obr. 43: Fotoluminiscenční spektra první struktury pro dva vzorky z téže desky s označením B a D, $\lambda_{ex}=375$ nm, $P=70$ mW.	68

<i>Obr. 44: Fotoluminiscenční spektrum první struktury s použitím filtrů na snížení intenzity buzení laserem, $\lambda_{ex}=375$ nm, $P=70$ mW, plošná hustota 10 W/cm² při 100 % intenzitě.</i>	69
<i>Obr. 45: Fotoluminiscenční spektrum druhé struktury vzorku A2, $\lambda_{ex}=375$ nm, $P=70$ mW.</i>	71
<i>Obr. 46: Fotoluminiscenční spektrum druhého typu struktury vzorku A2 s použitím filtrů na snížení intenzity buzení laserem, $\lambda_{ex}=375$ nm, $P=70$ mW, plošná hustota 10 W/cm² při 100 % intenzitě.</i>	72
<i>Obr. 47: Fotoluminiscenční spektrum druhého typu struktury vzorku A1 s použitím filtrů na snížení intenzity buzení laserem, $\lambda_{ex}=375$ nm, $P=70$ mW, plošná hustota 10 W/cm² při 100 % intenzitě.</i>	73
<i>Obr. 48: Fotoluminiscenční spektra obou struktur, $\lambda_{ex}=375$ nm, $P=70$ mW.</i>	75
<i>Obr. 49: Foto aparatury, na které byla měřena radioluminiscence, excitační a emisní spektra fotoluminiscence a luminiscenční dosvit.</i>	77
<i>Obr. 50: Schéma aparatury na měření excitačních a emisních spekter.</i>	78
<i>Obr. 51: Excitační spektrum vzorku A2 (druhá struktura). Excitace v rozmezí 190 – 500 nm. Fixní emisní vlnová délka 550 nm.</i>	78
<i>Obr. 52: Emisní spektrum vzorku A2 (druhá struktura). Fixní excitační vlnová délka 362 nm. Emisní spektrum v rozmezí 420 – 800 nm.</i>	79
<i>Obr. 53: Emisní spektrum vzorku A2 (druhá struktura). Fixní excitační vlnová délka 340 nm. Emisní spektrum v rozmezí 380 – 800 nm.</i>	80
<i>Obr. 54: Radioluminiscenční spektrum vzorku A2 (druhá struktura).</i>	81
<i>Obr. 55: Absorpční spektrum vzorku A2 (druhá struktura).</i>	82
<i>Obr. 56: Schéma aparatury pro měření rychlosti dosvitu.</i>	83
<i>Obr. 57: Fotoluminiscenční dosvit žlutého pásu. Excitace pomocí nano LED 362 nm. Emise 550 nm. Časový interval je 13,306 ns na jeden kanál.</i>	84
<i>Obr. 58: Fotoluminiscenční dosvit luminiscenčního pásu kvantové jámy. Excitace pomocí nano LED 339 nm. Emise 415 nm. Časový interval je 0,208 ns na jeden kanál.</i>	85

Seznam tabulek

<i>Tab. 1: Přehled vlastností některých anorganických scintilátorů. Převzato z [25].</i>	34
<i>Tab. 2: Vypočítané mřížkové parametry pro jednotlivé řády difrakce.</i>	62
<i>Tab. 3: Mřížkový parametr jednotlivých vrstev (GaN + InGaN).</i>	64
<i>Tab. 4: Vypočítané plochy pod křivkami a jejich poměr při různé intenzitě buzení.</i>	70
<i>Tab. 5: Vypočtené plochy pod křivkami obou pásů a jejich poměr pro vzorek A2.</i>	73
<i>Tab. 6: Vypočtené plochy pod křivkami obou pásů a jejich poměr pro vzorek A1.</i>	74
<i>Tab. 7: Porovnání poměrů luminiscenčního pásu kvantové jámy a žlutého pásu pro všechny vzorky. Chyba hodnot ± 1. Plošná hustota při 100 % intenzitě buzení je 10 W/cm^2.</i>	76

Úvod

V posledních několika letech dochází k nárůstu aplikačního využití rychlých scintilátorů (součástek s rychlou luminiscenční odezvou na budící ionizující záření). Tyto scintilátory nachází uplatnění v mnoha dalších oblastech vědeckého výzkumu i v průmyslu. Aplikace můžeme najít zejména v medicínských diagnostických přístrojích nebo také v rychlých skenovacích elektronových mikroskopech. Pro tyto aplikace je potřeba hledat nové vhodné materiály. Jako perspektivní se ukázaly polovodičové materiály se silnou vazebnou energií excitonů (ZnO, GaN a další nitridové polovodiče). Výhoda nitridových polovodičů spočívá v tom, že lze připravovat heterostrukтуры, které zvyšují účinnost součástek a současně zmenšují aktivní detekční oblast.

Velice perspektivní struktury pro rychlé scintilátory jsou mnohonásobné InGaN/GaN kvantové jámy. Výhodou těchto struktur je vysoká radiační odolnost. Ta zaručuje dlouhou životnost takových scintilačních detektorů. Dále mohou dosahovat krátké doby luminiscenčního dosvitu díky silné vazebné energii excitonů. Ve světě je vývoj těchto struktur pro využití v scintilačních detektorech teprve na počátku. Zatím je jen několik málo publikací na toto téma (například [1], [2], [3] nebo patent [4]).

Tato diplomová práce je součástí velkého projektu přípravy a realizace rychlých a účinných scintilátorů. Mojí úlohou v projektu bylo provést měření, podle našeho návrhu jinde zhotovené, nitridové nano-heterostrukтуры s kvantovými jámami. Dalším úkolem bylo vyhodnotit provedená měření a podílet se na optimalizaci a vývoji dalších struktur. První a druhá kapitola diplomové práce je rešeršní část, od třetí kapitoly pak vlastní experimentální část s popisem jednotlivých měřících metod.

První kapitola se věnuje popisu vlastností klasických scintilátorů. Dále je zde proveden rozbor principu scintilačního mechanismu. Ve stručnosti je též zmíněn současný stav ve vývoji parametrů nitridových scintilátorů. Tato část také obsahuje popis moderních rychlých scintilátorů a porovnání s klasickými scintilátory. Nechybí zde průřez aplikačního využití scintilačních detektorů.

Ve druhé kapitole je popsána příprava scintilačních struktur. Především se jedná o plynou epitaxi z organokovových materiálů (MOVPE). Tato metoda je nejvhodnější pro přípravu nitridových nano-heterostruktur.

Třetí kapitola obsahuje popis konkrétních struktur, které byly předmětem měření. Jelikož bylo měřeno na dvou typech struktur, tato část obsahuje charakteristiku obou struktur a jsou zde popsány hlavní rozdíly.

Ve čtvrté kapitole je proveden popis měřících metod. Jedná se o rentgenovou difrakci, fotoluminiscenci, radioluminiscenci a fotoluminiscenční dosvit.

Další kapitoly již obsahují výsledky jednotlivých měření. Měření byla prováděna ve Fyzikálním ústavu AV ČR, v. v. i. (FZÚ) a ve firmě CRYTUR, spol. s r.o. v Turnově. Vzorky byly externě připravené firmou AIXTRON SE sídlící v Cáchách v Německu, protože ve FZÚ zatím není vhodná aparatura na přípravu nitridových nano-heterostruktur.

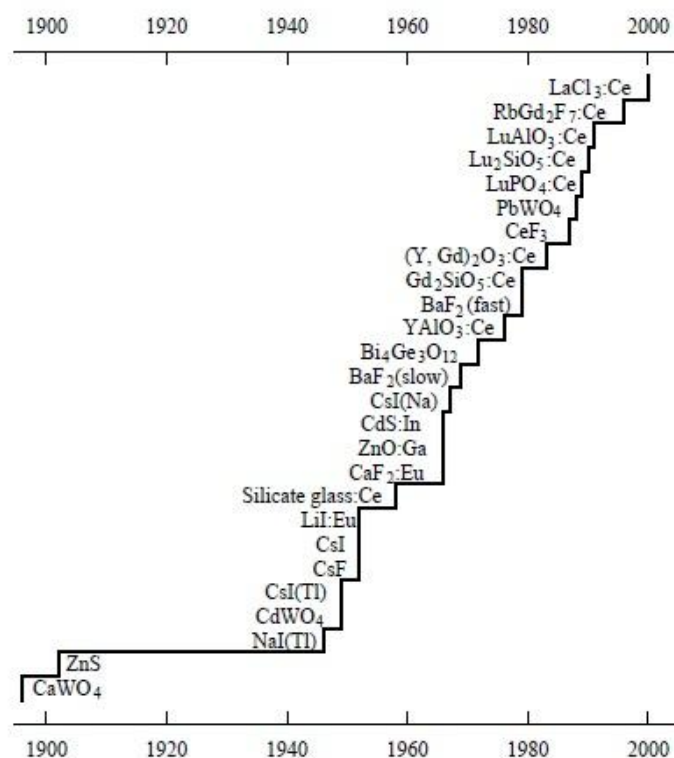
Poslední část obsahuje shrnutí dosažených výsledků. V závěru práce je uveden stručný výhled, kam by se měl projekt přípravy a realizace rychlých a účinných scintilátorů na bázi InGaN/GaN mnohonásobných kvantových jam dále ubírat.

1 State of art

Po objevení ionizujícího záření bylo potřeba najít vhodné scintilační materiály, které by byly schopny ho detekovat a transformovat energii tohoto ionizujícího záření na ultrafialové nebo viditelné světlo. Scintilační detektory tedy částečně převádějí absorbovanou energii ionizujícího záření na energii fotonů, které obvykle mají vlnovou délku ve viditelné nebo ultrafialové oblasti. Tyto detektory byly jako první použity k detekci těžkých nabitých částic. Jednalo se o začátek dvacátého století a záblesky stínítka pokrytého vrstvou ZnS byly počítány pomocí jednoduchého mikroskopu okem pozorovatele. Následně během dvacátého století docházelo k dalším experimentům a hledání vhodných scintilačních materiálů. Historické milníky a vývoj týkající se scintilačních detektorů jsou popsány v [5].

Na Obr. 1 je naznačen historický vývoj anorganických scintilátorů ve dvacátém století. Ten lze rozdělit na tři periody. První perioda zahrnuje vývoj nejstarších scintilátorů (CaWO_4 a ZnS). Druhá perioda nastala po vývoji fotonásobiče ve čtyřicátých letech. Jednalo se například o vývoj NaI:Tl, který je velice důležitý v aplikacích. Došlo také k vývoji prvních skleněných scintilátorů aktivovaných cerem. V šedesátých letech byly vyvinuty nové scintilační materiály s rychlou luminiscencí mezi vnitřními a valenční hladinou (tzv. core-valence luminiscence). V poslední periodě (od sedmdesátých let) bylo díky laserové spektroskopii lépe porozuměno tvoření excitonů a defektů a dalším procesům, které souvisí se scintilací. To vedlo k vývoji nových scintilačních materiálů s vysokým světelným výstupem, využitelných v zobrazovacích metodách v medicíně [6].

Anorganické monokrystalické scintilátory byly déle než dvacet let jedinými detektory, které umožňovaly spektrometrii fotonů s energií přesahující 0,1 MeV. I po nástupu polovodičových detektorů (jiný detekční princip) zůstaly poměrně rozšířenými detektory. Využívá se jich v lékařství, technických a vědeckých aplikacích na detekci ionizujícího záření i v základním výzkumu. Jejich výhodou je kompaktnost, provozní nenáročnost a cenová dostupnost. Kromě anorganických monokrystalických materiálů existují i další scintilační materiály. Například se jedná o plasty, skla nebo kapalně krystalové a také právě o polovodičové materiály.



Obr. 1: Historie objevů nejdůležitějších anorganických scintilačních materiálů. Převzato z [6].

1.1 Princip scintilačního mechanismu

Druh scintilátoru zásadně ovlivňuje charakter scintilačního procesu. Rozeznáváme organické a anorganické scintilátory. Scintilační proces v organických scintilátorech je popsán v [5]. Přechod u nich nastává mezi energetickými hladinami v molekule. Na rozdíl od anorganických scintilátorů zde nezáleží na skupenství. Přechod lze pozorovat jak u polykrytalického materiálu, tak též u plynu nebo roztoku. Ve své práci se tím dále nebudu zabývat, protože téma mé diplomové práce souvisí s anorganickými scintilátory. Princip anorganických scintilátorů je podrobně popsán v [5], [7], [8].

Hlavním principem scintilačního mechanismu anorganických scintilátorů je částečná konverze absorbované energie ionizujícího záření na fotony. Obvykle se jedná o oblast viditelnou nebo blízkou ultrafialovou. Scintilační proces v anorganických materiálech můžeme rozdělit na několik fází [7]:

- absorpce ionizujícího záření a vytvoření primárních elektronů a děr
- relaxace primárních elektronů a děr (dojde k vytvoření sekundárních elektronů, děr, fononů, atd.)

- termalizace sekundárních elektronů (děr)
- přenos energie od elektron-děrových párů do luminiscenčních center (excitonové a fononové hladiny)
- emise z luminiscenčních center

Po absorpci ionizujícího záření se nachází scintilátor v nerovnovážném stavu. Proto dochází následně k relaxaci a rekombinaci, aby byl opět v rovnovážném stavu. Z fyzikálního pohledu můžeme pět fází popsat pomocí dvou částí: (1) vytvoření elektron-děrových párů a (2) relaxace a emise luminiscenčních center [7].

Dopadající fotony interagují s krystalovou mřížkou scintilačního krystalu. Objevují se tři hlavní jevy při interakci: fotoelektrický efekt, Comptonův rozptyl a produkce elektron-děrového páru. Tato produkce páru obvykle nastává, pokud dopadají vysokoenergetické fotony s energií vyšší než 1,022 MeV. U fotoelektrického jevu je foton absorbován ve vnitřních hladinách a následně opustí obal atomu fotoelektron (obvykle z K-hladiny). Energie takto vzniklého elektronu je rovna rozdílu energie dopadajícího fotonu a vazebné energie elektronu. Elektrony z vyšších hladin mohou zaplnit takto vzniklou vakanci a dojde opět k vyzáření fotonu. Tento foton může být absorbován v sekundárním fotoelektrickém procesu a tudíž celková energie dopadajícího fotonu je absorbována scintilačním materiálem [9].

Elektrony s energií menší než 100 keV interagují s elektrony ve vnějších hladinách (na rozdíl od fotoelektrického jevu, kde se jedná o vnitřní hladiny) a dochází k tzv. Comptonovu rozptylu. Dopadající foton předá část své energie vázaným elektronům ve scintilačním materiálu. Tyto fotony se nazývají Comptonovy fotony a obvykle mají jiný směr než původní fotony. Jelikož dochází pouze k rozptylu fotonů a nikoli k jejich absorpci, tak je Comptonův jev nežádoucí v scintilačních materiálech [9].

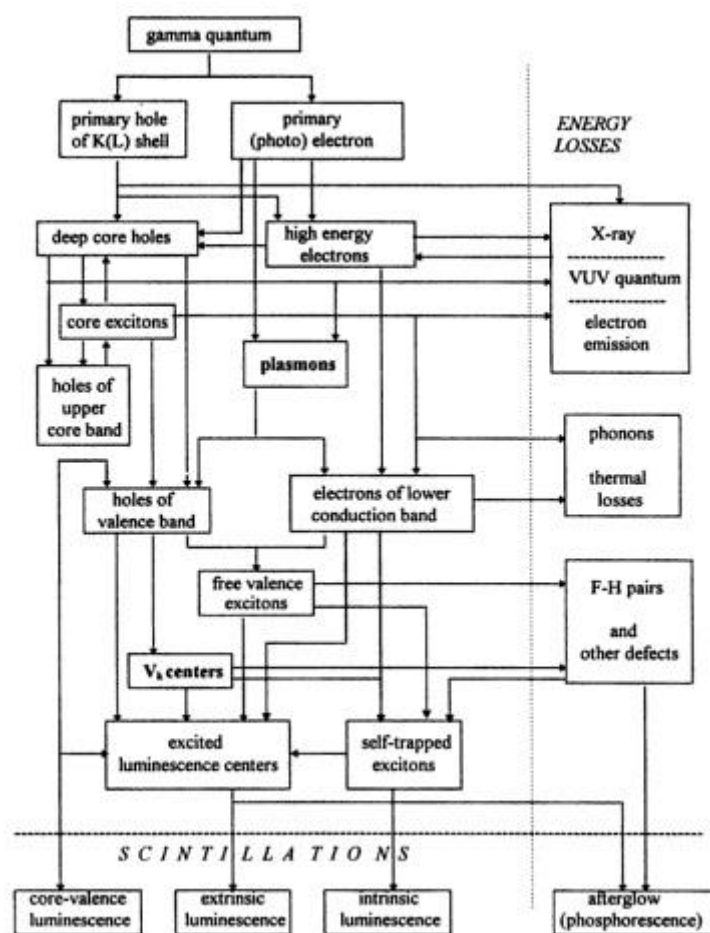
Při interakci ionizujícího záření se scintilačním materiálem dochází k dalším jevům. Například se jedná o Raileighův rozptyl nebo fotonukleární reakce, která se projevuje, pokud gamma záření má energii vyšší než je vazebná energie nukleonu (obvykle nad 8 MeV). Ve většině aplikací se s takto vysoce energetickými částicemi neseťkáváme, ale v některých speciálních aplikacích jako je monitorování kosmického záření, se můžeme s tímto efektem setkat [9].

První fázi tj. absorpci ionizujícího záření a vytvoření primárních elektronů a děr, lze popsat pomocí reakce:

$$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^- \quad (1.1)$$

kde $h\nu$ je energie ionizujícího záření. Energie vzniklého primárního elektronu je rovna $h\nu - E_K$, kde E_K je energie hladiny K v atomu.

Ve druhé fázi dochází k relaxaci primárních elektronů a děr. Tato relaxace je rozdílná pro elektrony a pro díry. Pokud se emituje foton, tak se jedná o zářivou relaxaci. V případě vzniku sekundárních elektronů se jedná o nezářivou a tento proces se nazývá Augerův efekt. Pravděpodobnost nezářivé relaxace je obvykle větší než u zářivé. Na Obr. 2 jsou vidět všechny možné procesy po absorpci ionizujícího záření v anorganických scintilátorech. Je zde také vidět, že vzniklé fotony mohou být opět absorbovány jiným atomem za vzniku nových hlubokých elektronů a volných děr. Relaxační čas v atomu bývá v rozmezí 10^{-13} až 10^{-15} s [7].



Obr. 2: Procesy v anorganických scintilátorech po absorpci ionizujícího záření. Převzato z [7].

Vzniklé elektrony mohou zapříčinit další ionizace a tím může dojít k lavinovému vzniku elektronů a děr. Tyto elektrony také mohou interagovat s valenčními elektrony za vzniku oscilací elektronového oblaku, které jsou nazývány plazmony. Ke ztrátě energie

dochází při vzniku bodových defektů, generace fononů nebo úniku sekundárních fotonů a elektronů z krystalu. Ztráty energie jsou uvedeny na *Obr. 2* v pravé části [7].

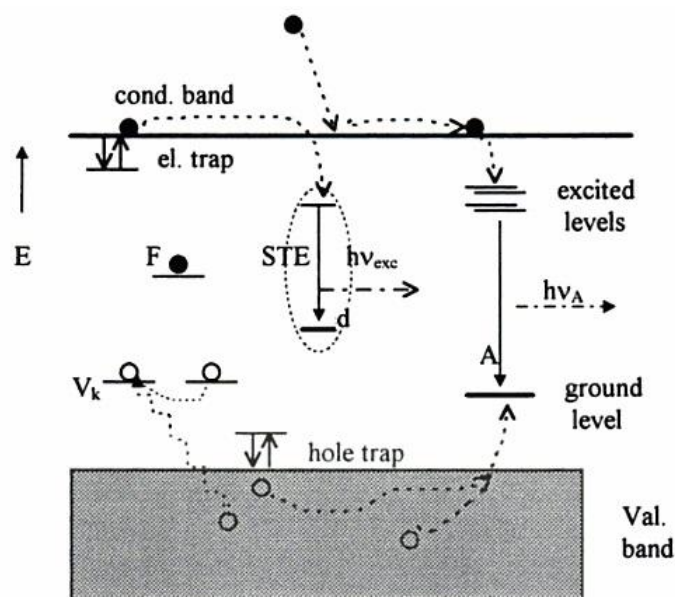
Pokud se lavinový efekt zastaví a elektrony už neionizují další, začne docházet k elektron-fononové relaxaci. Jedná se o třetí fázi z pěti, které byly popsány výše. Dochází tedy k termalizaci elektronů a děr. Elektrony se pohybují ke dnu vodivostního pásu a díry naopak k vrcholu valenčního pásu. Elektron-děrové páry tedy nakonec mají energii rovnou E_g . Počet vzniklých párů je dán vztahem:

$$N_{eh} = \frac{E_\gamma}{\xi_{eh}} \quad (1.2)$$

kde E_γ je energie absorbovaná maticí a ξ_{eh} je průměrná energie potřebná pro vytvoření elektron-děrového páru. Ztráta energie termalizací představuje největší část ztráty energie anorganického scintilátoru jako celku [7].

Ve čtvrté fázi dochází k tzv. transportu energie od elektron-děrových párů na luminiscenční centra. Na těchto centrech (fononové a excitonové hladiny) dojde následně k emisi scintilačních fotonů (pátá fáze scintilačního procesu). Rekombinační proces velice ovlivňují nečistoty obsažené v materiálu, mřížkové defekty, atd. V těchto „pastích“ mohou být zachyceny elektrony a díry a efektivita rekombinačního procesu se sníží. Proto je snaha připravit materiál s co největší čistotou a bez mřížkových defektů. Snížení koncentrace takových pastí lze dosáhnout pomocí dopování speciálních iontů nebo pomocí speciálních technik žíhání. Množství a povaha pastí v krystalu jdou měřit pomocí teplotně stimulované luminiscence. Na *Obr. 3* lze vidět hluboké elektronové pasti (F), tak i mělké pasti pro elektrony a díry, které jsou těsně nad a pod pásy [7], [9].

Luminiscenční centra mohou být atomy nežádoucí příměsi, ale také úmyslně zavedené dopanty. Jako luminiscenční centra lze také využívat luminiscenci excitonů nebo tzv. kros luminiscenci. Při ní elektron přejde z valenční hladiny do první vnitřní hladiny. Velice důležitou charakteristikou luminiscenčních center je Stokesův posun. To je rozdíl mezi maximem excitačního a emisního spektra. Pokud by excitační a emisní spektrum mělo stejnou energii (Stokesův posun by byl minimální), mohlo by docházet k reabsorpci na luminiscenčních spektrech, protože emisní spektrum má dostatečnou energii. Proto je potřeba mít Stokesův posun dostatečně velký, aby k reabsorpci nedocházelo [7], [10].



Obr. 3: Energetická pásová struktura krystalu a scintilační procesy. Převzato z [7].

Na Obr. 3 je také vidět hladina V_k . Tato hladina je stabilní při teplotách nižších než 200 K a zachytává díry. Tato hladina hraje velmi důležitou roli při scintilačním procesu.

Anorganické scintilátory lze dělit do tří skupin podle obsažených příměsí:

- čisté monokrystaly (NaI, CsI, BaF₂, atd.)
- monokrystaly aktivované příměsí (alkalické halogeny aktivované těžkými kovy, př. NaI(Tl))
- aktivované polykrystalické látky, tuhé roztoky a vzácné plyny (siričky ZnS a CdS)

Scintilační proces v čistých monokrystalech probíhá pouze při teplotách kolem 77 K. Na Obr. 3 je tento proces značen STE (self-trapped exciton). Jedná se o tzv. intrinsickou luminiscenci. Tento proces se prakticky v aplikacích nevyužívá [7].

Naopak excintrická luminiscence probíhá u monokrystalů aktivovaných příměsí. Obvykle se příměsí zapisují do závorky za daný monokrystal (např. NaI(Tl)). Na Obr. 3 je přechod znázorněn v pravé části a energie scintilačního fotonu je $h\nu_A$. Tento proces nemusí probíhat za snížené teploty, a proto má v praxi mnohem větší uplatnění [7].

1.2 Scintilační materiály a jejich příprava

Krátce po objevení rentgenových paprsků Wilhelmem Conradem Roentgenem v roce 1895 bylo potřeba najít způsob, jak konvertovat rentgenové záření do viditelné oblasti. Byl použit CaWO_4 prášek a později ještě prášek na bázi ZnS . Tyto dva materiály postačovaly velmi dlouhou dobu. Později ale bylo potřeba detekovat a monitorovat rentgenové záření s vyšší energií a gama záření. Proto byly použity scintilační materiály ve formě monokrystalů. První byly CsI a NaI , které byly dopovány thaliem. Tyto materiály jsou dodnes používány pro svoji poměrně vysokou scintilační účinnost a malou výrobní cenu.

Jak už bylo napsáno výše, scintilační materiály mohou být organické a anorganické. Scintilační materiály jsou popsány v [11].

Mezi organické scintilační materiály patří:

- plastické scintilátory
- plastické scintilační vlákna
- kapalně scintilátory

Anorganickými scintilátory se zabývá článek [8] a kniha [7]. Rozdělit je můžeme na:

- prášky
- optické keramiky
- mikrostrukturní materiály
- monokrystalys
 - halidy (AHCs , NaI:Tl , CsI:Tl , CsI:Na)
 - oxidy - vysoká tepelná, chemická a radiační stabilita

- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, BGO , další materiály viz. [7], [12]

- chalkogenidy (ZnS:Ag , ZnSe:Te , CdS:Te)
- skla (např. HfF_4)

1.2.1 Prášky

Prášky jako scintilační materiály jsou popsány a shrnuty v [7], [13]. Jeden z nejdůležitějších materiálů v této oblasti je CaWO_4 , který byl dominantní až do sedmdesátých let. Dalšími materiály jsou ionty vzácných zemin dopované oxyhalidy, vzácné

zeminy dopované binárními oxidy. V této oblasti je mnoho dalších materiálů. Nejdůležitější materiály jsou uvedeny na Obr. 4.

Phosphor	Density (g cm^{-3})	Decay time (ns)	Efficiency η (%)	Emission maximum (nm)	Afterglow
ZnS:Ag	3.9	~ 1000	17–20	450	Very high
CaWO ₄	6.1	6×10^3	5	420	Very low
Gd ₂ O ₂ S:Tb	7.3	6×10^5	13–16	540	Very low
Gd ₂ O ₂ S:Pr, Ce, F	7.3	4000	8–10	490	Very low
LaOBr:Tb	6.3	$\sim 10^6$	19–20	425	Low
YTaO ₄ :Nb	7.5	~ 2000	11	410	Low
Lu ₂ O ₃ :Eu	9.4	$\sim 10^6$	~ 8	611	Medium
SrHfO ₃ :Ce	7.7	40	2–4	390	Not reported

Obr. 4: Charakteristika vybraných práškových materiálů. Převzato z [8].

1.2.2 Optická keramika

Výroba transparentních a průsvitných materiálů probíhá shlukováním krystalitů náhodně orientovaných. Jedná se o druh materiálů, které jsou alternativou k monokrystalům. Důležitými materiály v této oblasti jsou YAG:Nd a Y₂O₃:Nd, které jsou hlavně využívány v pevnolátkových laserech. Problém u nich je poměrně vysoký obsah bodových defektů v atomové mřížce. Ten snižuje účinnost scintilačního procesu. Rozvoj CT (computer tomography) v medicíně poskytl uplatnění těchto scintilátorů v praxi [7].

1.2.3 Mikrostrukturní materiály

Tyto materiály jsou schopny detekovat vyšší energie rtg-záření a zanechat stejné prostorové rozlišení snímaného obrazu. Výroba některých scintilátorů (CsBr:Tl, CsI:Na, CsI:Tl) probíhá pomocí vakuového napařování. Získává se tvar dlouhých a tenkých (několik mikrometrů) drátů, které jsou hustě uspořádány vedle sebe a opticky izolovány. Takto vzniklá vrstva může být nanесena na fotodetektor a pomocí optického jevu v drátkách získáme výborné prostorové rozlišení [7].

1.2.4 Monokrystaly

Historický přehled těchto scintilátorů je uveden v článku [14]. Jedny z prvních scintilátorů byly NaI:Tl a CsI:Tl. Společně s později vyvinutým BGO (Bi₄Ge₃O₁₂) jsou považovány za tzv. standardní scintilátory a nově vynalezené se porovnávají s jejich parametry. V posledních letech se více pracuje se zářením s vyšší energií, než tomu bylo dříve, a proto se začal používat velmi Ce³⁺ jako dopant. Jeho výhodou je malý decay time

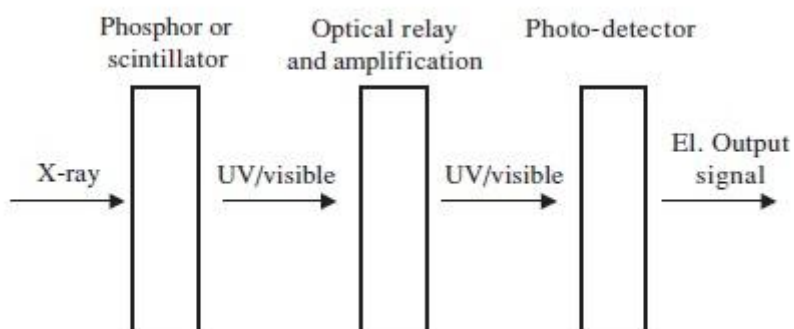
(20-60 ns) a vysoká kvantová účinnost za pokojové teploty. Přehled vlastností některých vybraných monokrystalických scintilátorů je uveden na Obr. 5.

Crystal	Density (g cm ⁻³)	Light yield (photon MeV ⁻¹)	Dominant scintillation decay time (ns)	Emission maximum (nm)	$\Delta E/E$ at 662 keV (%)
CsI:Tl	4.51	66 000	800	550	6.6
NaI:Tl	3.67	41 000	230	410	5.6
LaBr ₃ :Ce	5.3	61 000	35	358	2.9
K ₂ LaF ₅ :Ce	4.4	55 000	24	420	4.5
BaF ₂ (only cross luminescence)	4.88	1 500	0.6–0.8	180–220	7.7
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	7.1	8 600	300	480	9.0
PbWO ₄	8.28	300	2–3	410	30–40
CdWO ₄	7.9	20 000	5 000	495	6.8
YAlO ₃ :Ce	5.6	21 000	20–30	360	4.6
LuAlO ₃ :Ce	8.34	12 000	18	365	~15
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	4.56	24 000	90–120	550	7.3
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	6.67	12 500	55	530	11
Gd ₂ SiO ₅ :Ce	6.7	8 000	60	420	7.8
Lu ₂ SiO ₅ :Ce	7.4	26 000	30	390	7.9

Obr. 5: Charakteristika vybraných monokrystalických scintilátorů. Převzato z [8].

1.3 Scintilační detektory

Scintilační detektory se skládají ze samotného scintilačního materiálu, který konvertuje rentgenové záření nebo gama záření na viditelné/ultrafialové světlo. Následuje nepovinný optický element, který fokusuje a někdy i zesiluje signál. Poslední částí je fotodetektor. Ten konvertuje optický signál na elektrický signál, který je dále zpracováván počítačem. Používají se fotonásobiče, které jsou vhodné pro oblast 400-500 nm nebo polovodičové křemíkové diody, které jsou vhodné pro oblast 600-700 nm. Na Obr. 6 je náčrt scintilačního detektoru [8].



Obr. 6: Náčrt scintilačního detektoru. Převzato z [8].

Činnost jakéhokoli scintilačního detektoru lze popsat pomocí několika po sobě jdoucích procesů:

- absorpce měřeného záření scintilátorem
- samotný scintilační proces, který byl popsán výše
- přenos fotonů emitovaných scintilátorem na fotocitlivý prvek (fotokatoda fotonásobiče nebo fotocitlivá dioda)
- absorpce fotonů na fotocitlivém prvku, která vede pomocí fotoelektrického jevu k emisi fotoelektronů nebo ke generování elektron-děrových párů v přechodu fotodiody

1.4 Parametry scintilačních materiálů

Nejdůležitějšími vlastnostmi a charakteristikami anorganických scintilátorů jsou [8], [9]:

- účinnost konverze a světelný výtěžek scintilátoru
- „stopping power“ rtg-záření (zeslabovací koeficient)
- scintilační odezva („decay time“) – doba dosvitu
- chemická stabilita a radiační pronikavost
- spektrální podobnost mezi emisním spektrem scintilátoru a spektrální citlivostí fotodetektoru
- energetické rozlišení (linearita mezi emitovaným světlem a dopadajícím ionizujícím zářením)

Výše popsané vlastnosti jsou nejdůležitější při výběru daného materiálu. Samozřejmě jsou i další parametry, které ovlivňují výběr scintilačního materiálu. Mezi ně patří např. teplotní stabilita emitujícího světla, mechanické vlastnosti, optické vlastnosti (především schopnost transmise světla a index lomu), schopnost růstu velkých vzorků bez defektů a také samozřejmě cena. V následujících kapitolách budou důkladněji popsány výše zmíněné nejdůležitější parametry [7].

1.4.1 Účinnost konverze scintilátoru a světelný výtěžek

Celková účinnost konverze je definovaná vztahem:

$$N_{ph} = \frac{E}{\beta E_g} S Q \quad (1.3)$$

kde N_{ph} je počet vzniklých fotonů (ve viditelné nebo ultrafialové oblasti), E je energie dopadajícího záření, E_g je šířka zakázaného pásu, β je zeslabující faktor, který je způsoben interakcí elektronů s fonony mřížky. Pro většinu materiálů je tento faktor v rozmezí 2 – 3. S je transportní efektivita jednoho elektron-děrového páru do luminiscenčního centra. A nakonec Q je kvantová účinnost luminiscenčního centra (účinnost emise jednoho fotonu). Z daného vztahu je patrné, že pro získání velkého počtu emitovaných fotonů je potřeba mít materiál s malou šířkou zakázaného pásu. Ale také je potřeba mít E_g s dostatečnou šířkou, aby docházelo k emisi světla [9].

Relativní účinnost je definována jako podíl energie vzniklého světla a vstupující (absorbované) energie fotonů a lze ji vyjádřit vztahem:

$$\eta = \frac{E_{vis}N_f}{E} \quad (1.4)$$

kde E_{vis} je energie vzniklého světla, E je energie vstupujícího záření a N_f je počet vzniklých fotonů při konverzi. V praxi se ale častěji používá světelný výtěžek, který je vždy menší než celková účinnost, protože uvažuje pouze vzniklé světlo v určitém časovém intervalu (typicky mezi 100 ns a 10 μ s) od pohlcení jednoho fotonu. Na základě takto definovaného světelného výtěžku je kladen požadavek na rychlost celého scintilačního procesu. Na této rychlosti se nejvíce podílí transport elektronů a děr do svého minima a následná emise světla [8].

Měření světelného výtěžku se měří s použitím radioizotopů. Princip měření spočívá v integraci výstupního elektrického signálu z fotonásobiče v určitém časovém intervalu po absorpci fotonu v materiálu. Získaný signál se porovná se standardní odezvou měřicí aparatury na jeden přichodící foton a pak se vypočítá počet registrovaných světelných fotonů na 1 MeV pohlcené energie podle definice světelného výtěžku [8].

Hodnoty světelného výtěžku jsou obvykle udávány jako počet vygenerovaných fotonů na 1 MeV absorbované energie. Obecně platí, že pokud je světelný výtěžek větší, je také větší energetické rozlišení scintilačního detektoru. Světelný výtěžek je závislý na energii [9].

1.4.2 Stopping power rtg záření

Schopnost zeslabit rtg záření je závislá na hustotě a efektivním atomovém čísle daného materiálu o dané tloušťce. Výpočet efektivního atomového čísla pro sloučeninu $A_xB_yC_z$ je dán vztahem [8], [9]:

$$Z_{ef} = (W_A Z_A^4 + W_B Z_B^4 + W_C Z_C^4)^{1/4} \quad (1.5)$$

kde Z jsou atomová čísla daných prvků a W jsou relativní hmotnosti prvků v dané sloučenině.

1.4.3 Scintilační odezva – decay time

Scintilační dosvit nám ukazuje v reálném čase, jak klesá produkce fotonů po pohlcení fotonu. Jedná se o jeden z nejdůležitějších parametrů. Kinetika světelné odezvy je především určena transportní a luminiscenční fází (4. a 5. fáze), protože tyto fáze jsou mnohem pomalejší než absorpce. Zjednodušeně můžeme vyjádřit závislost intenzity emitujícího světla na čase následovně:

$$I(t) \sim \exp(-t/\tau) \quad (1.6)$$

kde τ je doba dosvitu. Jedná se tedy o exponenciální závislost. V některých výjimečných případech se objevuje i neexponenciální závislost [8].

Vztah mezi vlnovou délkou emitovaného světla a dobou dosvitu je $\tau \sim \lambda^2$. To znamená, že se zvyšující se vlnovou délkou výrazně roste doba dosvitu. Proto scintilátory emitující světlo v ultrafialové oblasti mají rychlejší dobu odezvy. Jedním z přístupů je tedy použití scintilátoru emitujícího v ultrafialové oblasti a mezi scintilátor a fotonásobič přidat optický prvek konvertující UV na viditelné světlo [7].

Vysoká kvantová účinnost a rychlá odezva jsou nejdůležitější kritéria pro dnešní scintilační materiály. Především v medicínských aplikacích (CT, PET) jsou vyžadovány scintilátory s dobou odezvy v řádech nanosekund [9].

Měření dosvitu se provádí pomocí časově korelovaného čítání fotonů. Jedná se o velmi citlivou a přesnou metodu. Poskytuje nám detailní informace o časových charakteristikách transportu energie na luminiscenční centra a také informace o centrech samotných [8].

1.4.4 Chemická stabilita a radiační pronikavost

Mezi požadavky pro scintilační krystaly patří stabilita, chemická odolnost pod normálními atmosférickými podmínkami a pod zářením. Pokud působí vysokoenergetické záření na scintilační materiál, dochází k jeho poškození, a proto je snaha vytvořit odolnější materiály. Některé scintilační materiály jsou hygroskopické (např. NaI:TI, CsI:Na, LaBr₃:Ce).

Tyto materiály je potřeba chránit před vzdušnou vlhkostí a to limituje jejich využití v praxi a také zvyšuje jejich cenu [9].

Radiační pronikavost (odolnost) je též důležitou vlastností. Během scintilačního procesu při termalizaci elektronů a děr dochází k zachytávání v některých hlubokých pastích. To snižuje světelný výtěžek a odezvu. Zvyšuje to také nestabilitu materiálu. Elektrony a díry zachycené v hlubokých příměsích vytváří centra stabilní při pokojové teplotě. Takto vytvořená centra zapříčiní změny v absorpčním spektru, což může dále zapříčinit reabsorpci emitovaného světla. To vše vede ke snížení světelného výtěžku [9].

1.4.5 Energetické rozlišení

U scintilačních materiálů je vyžadováno, aby světelná odezva byla úměrná energii dopadajícího rtg nebo gama záření (nejlépe lineární závislost). Světelný výtěžek by tedy měl být nezávislý na energii dopadajících fotonů. V praxi je tento požadavek splněn jen v některých oblastech energií. Je to způsobeno náhlými změnami zeslabujícího koeficientu β u hran K a L hladin. Dále také fotoelektrický efekt a Comptonův rozptyl se více projevují zvyšující se energií dopadajícího záření [9].

1.5 Rychlé scintilátory

První scintilační materiály s dobou dosvitu v řádech jednotek nanosekund byly studovány pomocí dopování iontů Ce^{3+} , které sloužily jako luminiscenční centra. V tomto případě dochází výhradně k přechodu $5d \rightarrow 4f$. Materiály vhodné pro dopování Ce^{3+} jsou výhradně tvořeny z lutecia (Lu). Jedná se např. o LuSiO_5 , $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, LuAlO_3 . Výhoda těchto materiálů nespočívá pouze v rychlé odezvě, ale také mají vysokou kvantovou účinnost luminiscenčního centra Q. Hodnota tohoto koeficientu se pohybuje kolem 1 při pokojové teplotě. Pozice emisních pásů závisí na několika faktorech a tím dochází k ovlivnění vlnové délky emitovaného světla, které potom ovlivňuje dobu dosvitu. Doba dosvitu je delší, pokud je větší vlnová délka ($\tau \sim \lambda^2$) [9].

1.6 Aplikace

Aplikační využití scintilátorů je velice rozmanité. Asi nejbližší a nejvýznamnější aplikace našemu běžnému životu je v oblasti medicíny. Existuje mnoho moderních

zobrazovacích metod lidského těla a jeho částí, kde se pro registraci rtg nebo gama záření nepoužívá fotografický film, ale scintilační detektory. Jedná se například o CT, PET (pozitronové emisní tomografie) nebo třeba mamograf. Požadavky na vlastnosti daného materiálu závisí na druhu zobrazovací metody, a proto se zde využívá mnoho druhů scintilátorů. PET nejčastěji používá krystalické scintilátory ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$). Naopak CT využívá primárně keramické scintilátory ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Eu,Pr}$) [15], [16].

Další významnou aplikací je detekce urychlených elektronů v elektronovém mikroskopu. Tyto mikroskopy jsou dnes běžnou součástí laboratoře, a proto je tato oblast velice důležitá [15].

Asi největší (co do objemu) aplikace scintilátorů na světě jsou detektory vysokoenergetického záření v urychlovačích. V CERNu v projektu Large Hadron Collider je mnoho scintilačních detektorů a největší detektor „Compact Muon Solenoid“ je tvořen cca 12 m^3 scintilačního materiálu PbWO_4 . Další projekt ALICE využívá dohromady asi 13 tun scintilátoru PbWO_4 . Jedná se tedy o největší využití scintilačních detektorů na světě [15], [16].

Velice zajímavou oblastí je hledání nových ložisek ropy, zemního plynu nebo rud. Scintilátory musí být velice chemicky, tepelně a mechanicky odolné. Sonda obsahuje radionuklidový zdroj a scintilační detektor, který registruje rozptýlené záření zdroje nebo záření vybuzené v jednotlivých prvcích horniny. Tím získáme informaci o lokálním složení hornin v okolí vrtu a informaci o možné přítomnosti ložisek ropy, zemního plynu nebo rud [15].

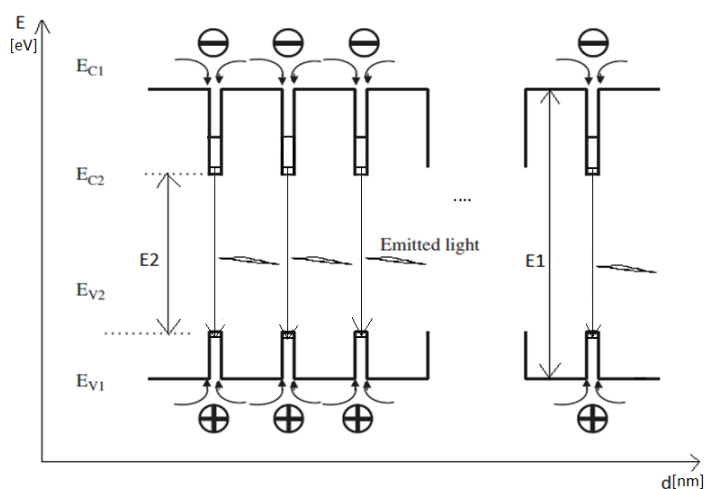
Najdou se však ještě další oblasti využití scintilátorů, a to například na letištích u bezpečnostních kontrol nebo existují různé metody průmyslové defektoskopie pro hledání trhlin materiálů a dalších defektů [15].

1.7 Polovodičové scintilátory

Existují dva druhy pevnolátkových detektorů ionizujícího záření, a to scintilační detektory a polovodičové diody. Jak bylo napsáno výše, scintilační detektory transformují dopadající energii částic nebo rtg záření na světlo, které je poté konvertováno pomocí fotonásobičů na elektrický signál. Polovodičové diody jsou tvořeny p-n přechodem

(popřípadě přechodem kov-polovodič) zapojeným v závěrném směru, kde absorbované záření vyrazí elektrony z valenčního pásu do vodivostního pásu a vznikají páry elektronů a děr, které jsou pomocí elektrického pole rozděleny, a tím vzniká elektrický proud. Oba tyto dva druhy detektorů mají své nedostatky i výhody. U diod je především problém s vytvářením elektron-děrových párů. Některé detektory (na bázi Si) musí pracovat při nízkých teplotách. Většinou je vyžadováno poměrně velké napětí (v řádech kilovoltů), které vytváří šum. Odezva těchto diod je delší než 100 ns, což je nedostačující v mnoha aplikacích. Scintilační detektory mají na druhou stranu účinnost konverze radiace na světlo jen kolem 10 % [17]. Proto byla snaha najít nový typ scintilačního detektoru na bázi polovodičů, který by absorboval vysoce energetické záření, produkoval elektron-děrové páry v přímých polovodičích a pomocí mezipásové rekombinace produkoval světlo. Problémem bylo, jak udělat tento detektor transparentní pro vytvořené světlo. Lze použít dva přístupy. Prvním z nich je použití vysoce dopovaného polovodiče s mělkými příměsemi jednoho typu vodivosti (především donory). Druhým přístupem je použití heterostruktury [17].

Epitaxní heterostruktura je tvořena dvěma druhy polovodičů s různou šířkou zakázaného pásu. Na Obr. 7 je naznačena tato struktura. Jeden z polovodičů je obvykle dopován a druhý není (nebo výrazně méně). U těchto struktur je velice důležitý poměr tloušťky obou materiálů. Druhý materiál s menší šířkou zakázaného pásu je výrazně užší než první materiál. Absorpcí vzniklé elektrony a díry rychle padají do kvantových jam, kde teprve rekombinují. Díky rozdílné šířce zakázaného pásu obou materiálů nejsou vzniklé fotony absorbovány. Velká elektronová hustota v jámách zajišťuje, že rekombinace je dominantní proces a doba odezvy je asi 1 ns. Problém je s náročnou přípravou těchto heterostruktur [17].



Obr. 7: Schéma heterostruktury s dvěma druhy polovodičů s různou šířkou zakázaného pásu ($E1$ a $E2$).
Upraveno z [17].

Historie polovodičových scintilačních detektorů se datuje do šedesátých let dvacátého století, kdy se Lehmann [18] zabýval výzkumem přímých polovodičů ZnS a CdS. Jako donory použil Ga a In. Dosvit (decay time) u obou těchto materiálů byl velice rychlý, méně než 1 ns. Intenzita luminiscence byla malá při pokojové teplotě, ale významně rostla v kryogenních teplotách. Rychlost dosvitu při těchto teplotách zůstává stále stejná. Toto chování bylo také později pozorováno i u ZnTe, který byl dopovaný akceptorem. Dalšími příklady polovodičových scintilačních materiálů, které mají dobré vlastnosti při kryogenních teplotách, jsou PbI₂ a HgI₂. V dalších letech byly zkoušeny další materiály. Například indiem dopovaný CdS nebo galiem dopovaný ZnO [7]. Tyto materiály se vyznačují opět velmi rychlým časem odezvy menší než 1 ns. Při pokojových teplotách je svítivost poměrně malá, ale výrazně se zvyšuje při kryogenních teplotách, jako tomu bylo u ZnS a CdS [7].

V posledních dvou dekadách bylo hledání nových scintilátorů poměrně úspěšné. Lepší porozumění scintilačnímu mechanismu vedlo k nalezení nových materiálů pro detekci ionizujícího záření. Mnoho slibných materiálů bylo identifikováno během několika posledních let a některé jsou už využívány v komerčních aplikacích. Zvýšený zájem o hledání nových scintilátorů byl způsoben vývojem polovodičových detektorů (na bázi Si, Ge, CdTe), které by mohly nahradit scintilační krystaly a vývoj křemíkových fotodiod a lavinových fotodiod, které by mohly nahradit fotonásobiče v scintilačních detektorech. Stále jsou ale hojně používané původní scintilační materiály i fotonásobiče [16].

ZnO má dlouhou historii a význam v scintilačních aplikacích [7]. Díky rekombinaci volných excitonů je rychlost dosvitu ZnO v řádech desetin nanosekund. Světelný výtěžek je srovnatelný s klasickými scintilátory (asi 10⁴ fotonů/MeV) [19]. Velmi podobné vlastnosti vykazuje GaN. Ale na rozdíl od ZnO se GaN začal objevovat v oblasti scintilačních detektorů v posledních několika letech (z důvodu složité přípravy). GaN byl několikrát zkoušen pro využití v scintilačních detektorech a byly popsány jeho scintilační parametry. Většinou byl dopován křemíkem nebo kombinován s LiF [19].

Již zmíněné vlastnosti, a to rychlost odezvy a velká svítivost, jsou velice důležité při použití scintilátorů v praxi. Polovodičové struktury připravené epitaxními technikami mají rychlejší odezvu a některé další výhody oproti klasickým scintilátorům. Jedná se např. o vyšší emisní homogenitu na velké ploše nebo užší emisní spektrum. Především se jedná o polovodiče s velkou šířkou zakázaného pásu (GaN – 3,4 eV, ZnO – 3,3 eV). Tyto polovodiče

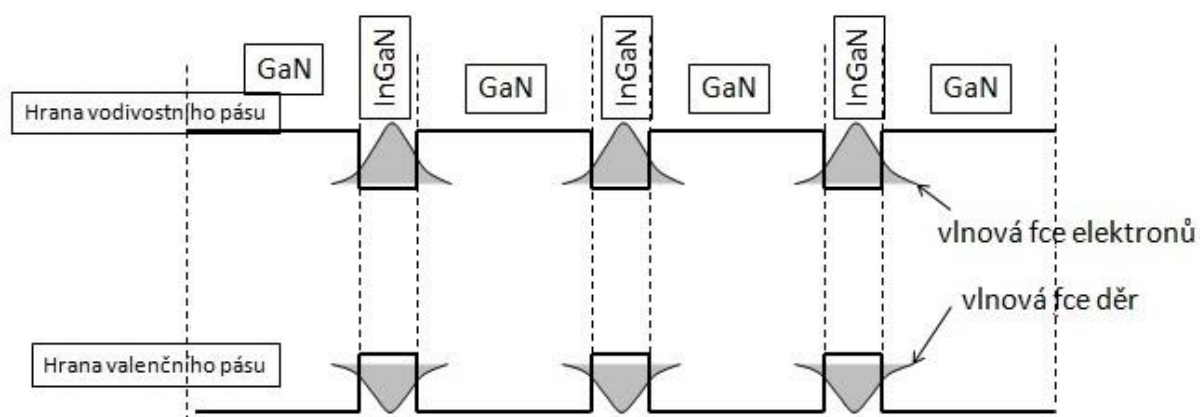
jsou vhodné pro použití v scintilačních detektorech. Luminiscenční spektrum obou těchto materiálů je v blízké ultrafialové oblasti¹ [1].

Světelný výtěžek GaN je přibližně 10^5 fotonů/MeV a dosvit je menší než 1 ns [2]. Pro zlepšení účinnosti scintilačního mechanismu u GaN lze místo jednoduché epitaxní vrstvy GaN vytvořit několikanásobnou InGaN/GaN kvantovou jámu. Podobná struktura se používá u světlo emitujících diod (LED) a laserových diod (LD). Protože buzení není způsobeno elektrickým proudem ale dopadajícím elektronovým svazkem, není tedy třeba, aby struktura měla p-n přechod. Dalším rozdílem je, že větší počet kvantových jam je pro detektor výhodnější. Počet je pouze limitován napětím uvnitř struktury. Struktura bývá dopována křemíkem pro zamezení nabíjení struktury způsobené shlukováním elektronů. Vodivost zajistí odvedení elektronů. Přidáním většího množství křemíku dochází ke zvyšování účinnosti scintilátoru. Problém ale je, že s větším množstvím křemíku roste také intenzita pomalého žlutého pásu v emisním spektru, který je nežádoucí a bude důkladněji popsán v další části práce. V důsledku excitace elektronovým svazkem mohou být bariéry GaN mezi kvantovými jámami širší a samotné kvantové jámy mohou být hlubší, než je tomu u struktury pro LED. Protože máme hlubší kvantové jámy, můžeme je zároveň vytvořit užší a tím zamezit nedostatečnému překryvu vlnových funkcí elektronů a děr (viz Obr. 9). Nedostatečný překryv vlnových funkcí by způsobil menší pravděpodobnost rekombinace. Také rychlost rekombinace by byla pomalejší.

1.8 Struktura mnohonásobné InGaN/GaN kvantové jámy

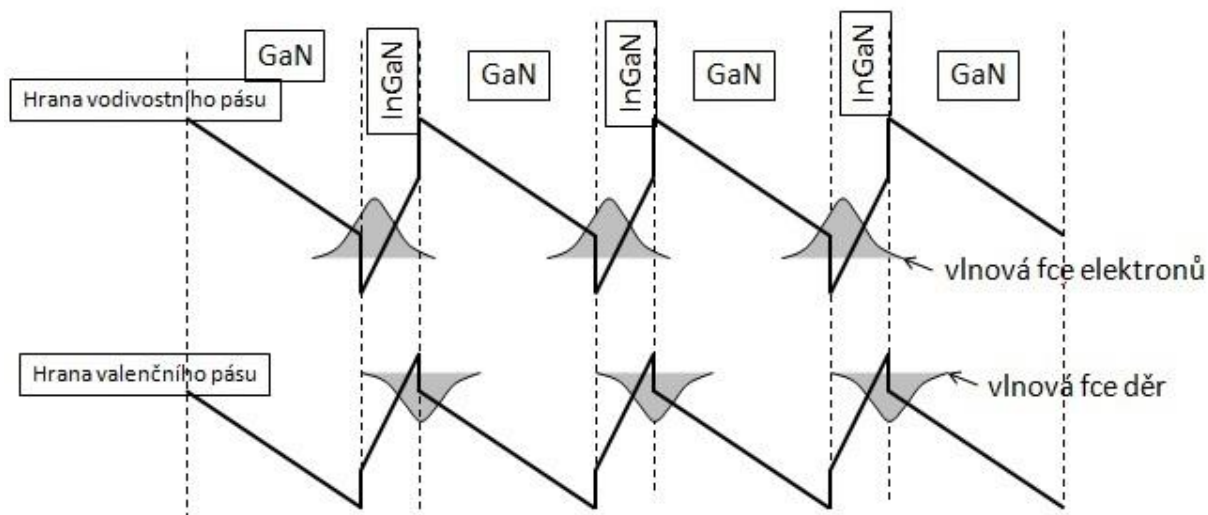
Struktura mnohonásobné InGaN/GaN kvantové jámy je ukázána na Obr. 8. Bez elektrického pole je překryv vlnových funkcí elektronů a děr dostatečný. Ten je nutný pro rychlou a účinnou rekombinaci. Zvyšováním obsahu In dochází ke vzniku hlubších kvantových jam. Tím můžeme řídit vlnovou délku emitujícího záření.

¹ Blízká ultrafialová oblast: 400 – 200 nm



Obr. 8: Schéma pásové struktury mnohonásobné InGaN/GaN kvantové jámy bez elektrického pole.

Na Obr. 8 je pouze ideální struktura. Ve skutečnosti vlivem polarizačního pole dochází k zešíkmení pásové struktury. To je ukázáno na Obr. 9. Polarizační pole je způsobeno dvěma faktory. Vliv napětí struktury (napětí mřížky) vytváří piezoelektrické pole, které podporuje celkovou polarizaci. Druhý faktor je vliv elektrostatického pole, které vzniká v důsledku posunutí atomů dusíku, galia a india z rovnovážných poloh. Tyto dva faktory zapříčiní vznik silného polarizačního pole, které zešíkme kvantové jamy. Zešíkmení zapříčiní horší překryv vlnových funkcí elektronů a děr, jak je zobrazeno na Obr. 9. Horší překryv zapříčiní horší intenzitu luminiscence a prodloužení dosvitu. Oba tyto parametry jsou velmi důležité u scintilačních struktur, proto je potřeba co nejvíce zamezit oddálení vlnových funkcí elektronů a děr [20].



Obr. 9: Schéma pásové struktury mnohonásobné InGaN/GaN kvantové jámy zešíkmené elektrickým polem.

Jeden způsob potlačení polarizačního pole je příprava InGaN kvantových jam, které jsou nepolární nebo semipolární. Lze to docílit jiným krystalografickým směrem růstu. Rozhodujícím parametrem je, jakou orientaci má podložka, na které bude probíhat růst vrstev. Pokud budou monovrstvy růst v pořadí tak, že v každé vrstvě je pouze dusík nebo galium ($\text{Ga} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \dots$), vytvoří se silnější polarizační pole, než pokud vrstvy rostou s obsahem obou prvků ($\text{Ga+N} \rightarrow \text{N} + \text{Ga} \rightarrow \dots$). Na druhou stranu je velice technologicky náročné růst struktury kvantových jam z libovolných směrů, a proto se nejčastěji volí růst ve směru osy z (001) [21] [22].

Malý překryv vlnových funkcí elektronů a děr lze potlačit vytvořením užších kvantových jam. Zúžení jam má také za následek snížení pnutí uvnitř struktury. Tím dojde ke snížení polarizačního pole uvnitř struktury a k menšímu zešikmení struktury.

U struktury InGaN/GaN dochází ke shlukování india. Je to způsobeno především velikostí atomu india v poměru s galiem a dusíkem a také v jiných chemických vazbách.

Strukturu lze modifikovat tak, že se v mnohonásobné InGaN/GaN kvantové jámě použije blokující vrstva AlGaN. Podle práce [23] tato vrstva zajistí snížení pnutí a tím snížení celkové polarizace. Tím dojde ke zvýšení světelného výstupu asi o 50 % a zešikmení struktury se sníží na 22% [23]. Další možností je, že se v mnohonásobné kvantové jámě použije jako bariéra AlGaInN místo GaN. Tím bude struktura vypadat takto: InGaN/AlGaInN. V této struktuře dojde k vykompenzování polarizačního pole mezi bariérou a jámou a tím prakticky nedojde k zešikmení struktury (viz. Obr. 9). Výstupní světelný výtěžek se zvýší o 138 % a zešikmení se sníží na 5 % [23]. V článku [24] porovnávali vlastnosti struktury InGaN/GaN a InGaN/AlGaInN. U struktury, kde byla jako bariéra použita kvaternární sloučenina AlGaInN, byl pozorován větší výstupní světelný výtěžek a s tím související vyšší kvantová účinnost než u struktury, kde byl jako bariéra použit GaN.

1.9 Scintilační tenké vrstvy – porovnání s polovodičovými scintilátory

Nejdůležitější parametry anorganických scintilačních materiálů jsou popsány v odstavci 1.4. V **Tab. 1** jsou uvedeny základní luminiscenční parametry některých anorganických scintilátorů. Velmi důležitý a rozhodující parametr je doba dosvitu. U těchto anorganických scintilátorů se pohybuje v rozmezí desítek až stovek nanosekund.

U polovodičových scintilátorů (ZnO, GaN, atd.) je doba dosvitu výrazně menší. Bývá menší než 1 nanosekunda. Světelný (fotonový) výtěžek je jeden z největších u CsI(Tl), který je přibližně 52000 fotonů/MeV [25]. U polovodičových scintilátorů je světelný výtěžek větší. U GaN je to například 10^5 fotonů/MeV [2].

Tab. 1: Přehled vlastností některých anorganických scintilátorů. Převzato z [25].

	NaI:TI	YAG:Ce	LuAG:Ce	YAP:Ce	CRY019	BGO	CaF:Eu	CsI:TI
Luminiscenční vlastnosti								
Integrovaný světelný výtěžek [% NaI:TI]	100	40	20	70	75	15-20	50	45
Vlnová délka maxima emisního spektra [nm]	415	550	535	370	420	480	435	550
Doba dosvitu [ns]	230	70	70	25	41	300	940	900
Dosvit [% při 6 ms]	0.5-5	<0.005	-	<0.005	-	<0.005	<0.3	<2
Vyzařovací délka [cm] pro 511 keV	2.9	3.5	1.3	2.7	1.2	1.1	3.5	1.86
Fotonový výtěžek při 300 K [10^3 Ph/MeV]	38	35	20	25	24	8.10	23	52

Polovodičový scintilátor na bázi ZnSe dopovaný telurem má účinnost konverze záření o 4-7 % větší a radiační stabilitu 10^3 - 10^4 krát větší než monokrystalický scintilátor CsI(Tl). Na druhou stranu doba dosvitu byla u ZnSe delší a byla 3-5 mikrosekund. U CsI(Tl) se jednalo o 0,8-1,2 mikrosekund [26].

2 Příprava scintilačních struktur

Anorganické scintilační materiály se připravují především pomocí Czochralského technologie. Jedná se o růst monokrystalů z taveniny. Tato metoda je pojmenována po Janu Czochralskému, který metodu vyvinul v roce 1916. Do speciálních kelímků vyrobených z křemene je roztaven materiál. Následně je monokrystalický zárodek pomalu vytahován z kapalně taveniny a při vytahování dochází k růstu požadovaného materiálu na tomto zárodku (na základě gradientu teploty). Rychlost vytahování se pohybuje v rozmezí 5-150 mm za hodinu a rotace zárodku je 10-100 otáček za minutu. Takto se mohou připravit ingoty o průměru 300 mm a délce 2 metry. Z ingotů se poté mohou připravit tenké destičky řezáním, broušením, leštěním a dalšími procesy. Přidáním určitého množství příměsí do taveniny můžeme získat materiál dopovaný s přesně danou koncentrací. Příklady scintilačních krystalů připravených Czochralského metodou: NaI(Tl), YAG:Ce, LuAG:Ce, BGO, CaF:Eu, CsI:Tl, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a další [27].

Alternativní metoda pro Czochralského technologii je Bridgmanova. Opět se jedná o růst krystalu z taveniny, kde v kelímku obsahující roztavený materiál je důležité mít gradient teploty. Tavenina přijde do styku se zárodkem a dochází k růstu ve směru od zárodku (důsledkem posouvání kelímku do chladnější zóny). Při styku taveniny a zárodku dojde k natavení povrchu zárodku a to poskytuje vhodné rozhraní pro růst monokrystalu. Existuje jak vertikální tak horizontální způsob růstu (výsledný rozdíl je ve tvaru ingotu) [28].

2.1 MOVPE

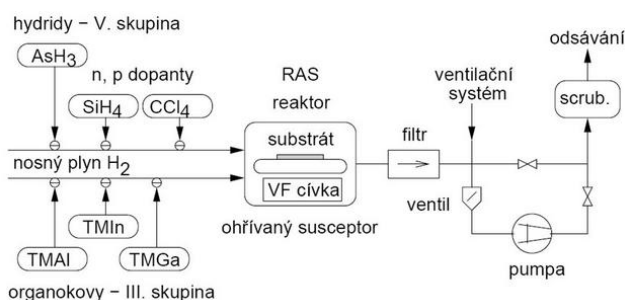
Pro přípravu nanoheterostruktur se používají epitaxní metody růstu. Epitaxe je krystalický růst na obvykle monokrystalické podložce. Umožňuje přípravu vysoce kvalitních hetero- a nano-strukturních materiálů. Atomy (molekuly) látky, kterou chceme epitaxně deponovat na substrát, se dopraví na jeho povrch, který musí být atomárně čistý (zbaven oxidů a různých adsorbovaných látek) a atomárně hladký. Na povrchu dojde nejprve k fyzisorpci a poté na vhodných místech s minimem energie k chemisorpci jednotlivých atomů. Epitaxní růst monokrystalických vrstev probíhá při nižší teplotě než růst monokrystalů z taveniny. Tím mají vrstvy mnohem méně vlastních defektů.

Epitaxní růst může probíhat z pevné, kapalně i plynné fáze. Existuje více metod, ale nejdůležitější metody v dnešní době jsou epitaxe z molekulárního svazku (MBE) a plynná

epitaxe z organokovových materiálů (MOVPE). Pro nitridové struktury je vhodnější metoda MOVPE. U obou metod se technologové musí potýkat s dvěma hlavními problémy. Prvním problémem je nedostatek vhodných substrátů pro růst epitaxních vrstev GaN, druhým problémem je vhodné legování hlavně na p-typ [29].

Pro přípravu tenkých vrstev nebo heterostruktur pomocí metody MOVPE se používají atomy prvků, které jsou tepelným rozkladem uvolněné ze zdrojových sloučenin (prekurzorů) u povrchu substrátu. Jedná se o organokovy a hydridy (např. $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ a NH_3). Polovodičový substrát je zahříván v reaktoru, kterým protéká směs plynů. Rotací substrátu lze docílit homogenního růstu vrstvy. Nosný plyn bývá dokonale čistý vodík (čistota lepší než 1 ppb²). Někdy se také místo vodíku používá dusík nebo směs obou plynů. Molekuly prekursorů jsou přimíchány do nosného plynu. Způsob přimíchávání závisí na tom, zda je prekursor plyn, kapalina nebo pevná látka. Plynné prekursorů jsou uchovávány v tlakových lahvích, kapalně prekursorů se nacházejí v nerezových lahvích (tzv. probublávačky). Kapalným prekuzorem potom probublává nosný plyn, který se nasatí parami prekuzoru a transportuje je do reaktoru respektive do směšovací komory. Důležité je, aby stěny reaktoru byly chladnější než teplota rozkladu prekursorů. Tím se minimalizuje nanesení vrstvy na stěny [30].

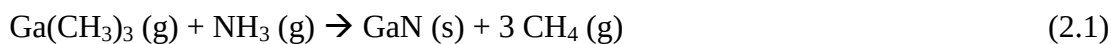
U povrchu substrátu dochází k tepelnému rozkladu molekul prekursorů a poté na vhodných místech s minimem energie k chemisorpci atomů a růstu požadované vrstvy. Po proběhnutí všech reakcí putují všechny reaktanty a nespotřebované plyny přes plynotěsnou rotační vývěvu do likvidační komory, ve které jsou zplodiny z reaktoru a nerozložené prekursorů převedeny na stabilní nízkotoxické látky [30]. Zjednodušené schéma aparatury MOVPE je na Obr. 10.



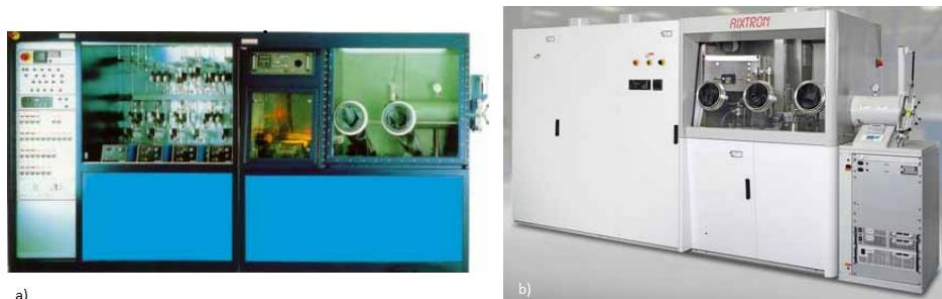
Obr. 10: Zjednodušené schéma aparatury MOVPE. Převzato z [31].

Přípravu vrstev nitridu gallitého metodou MOVPE lze jednoduše zapsat pomocí chemické rovnice:

² 1 molekula nečistoty na 10⁹ molekul vodíku



Na Obr. 11 jsou foto dvou aparatur MOVPE. Na nové aparatuře budou připravovány nitridové heterostruktury.



Obr. 11: Foto aparatury MOVPE ve FZÚ a) stará aparatura pro růst arsenidů, b) nově pořízená aparatura pro růst nitridů.

Růst epitaxních vrstev GaN a relevantních slitin (Al či In zaměňujících Ga) probíhá převážně pomocí heteroepitaxe. Jedná se o růst na substrátu, který není GaN, ale je to jiný materiál. Především se používá růst na safíru, křemíku či SiC (převládá safír). Důvodem je relativně nízká cena a možnost přípravy poměrně velkých desek bez velkých defektů. Struktura zkoumaná v diplomové práci je také připravená na safír ve směru (001). Růst v tomto směru je už poměrně dobře technologicky zvládnut, a proto se nejčastěji používá, i když tento směr růstu vede k velmi silnému elektrickému poli uvnitř struktury a tím i zvýšení vnitřní polarizace. Mezi substrát a aktivní zónu kvantových jam se za nižších teplot nechá vyrůst (nekvalitní) vrstva GaN a pak při vyšší teplotě další (kvalitnější) vrstva GaN (tzv. buffer layers). Díky tomu má výsledná struktura lepší krystalografické i optické vlastnosti [29].

Samotný růst ternární sloučeniny InGaN je komplikovaný. Hlavním problémem je velký rozdíl ve velikosti molekul GaN a InN. Růst při teplotách kolem 800 °C vede k poměrně vysoké krystalické kvalitě vrstev, ale množství In ve slitině je malé. Naopak je tomu při růstu při nižších teplotách kolem 500 °C, kdy je obsah In ve slitině vysoký, ale kvalita vrstev je nízká [29].

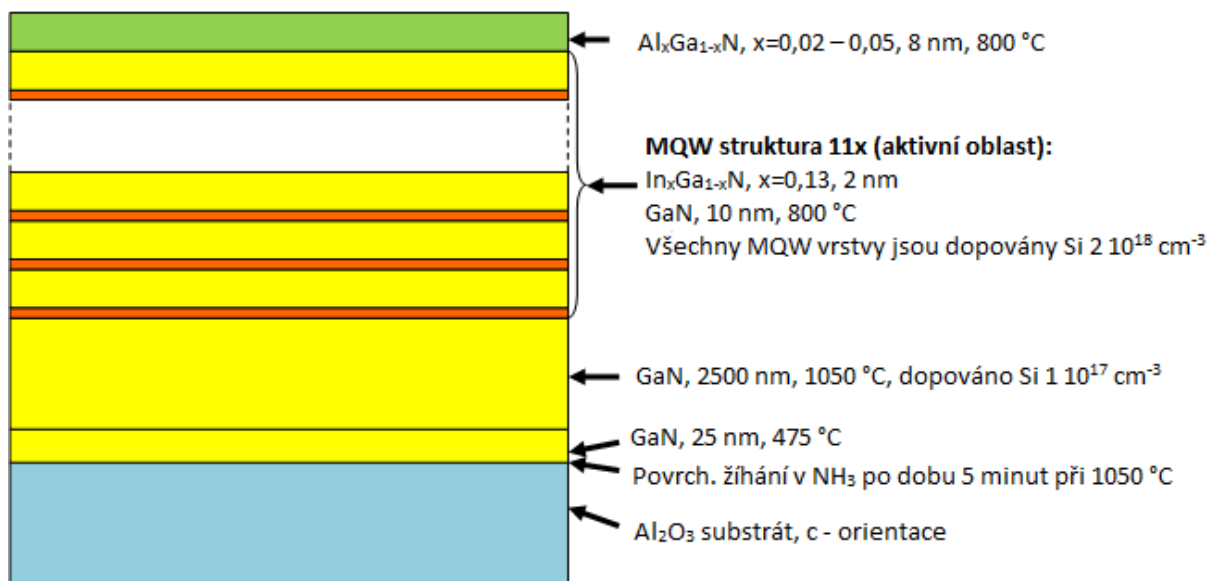
V roce 2014 byla udělena Nobelova cena za fyziku za vývoj modrých světelných diod (LED) umožňujících vytvoření nového, ekologického světelného zdroje. Tento vývoj modrých LED úzce souvisí s metodou MOVPE a s polovodičovými nitridy, protože bílé, účinné, výkonné a stabilní LED jsou připravovány právě pomocí této technologie a ze stejných materiálů popisovaných v práci.

3 Popis nano-heterostruktur na bázi InGaN/GaN mnohonásobných kvantových jam

V průběhu diplomové práce jsem měřil několik struktur, které byly postupně optimalizovány. Vzhledem k tomu, že moderní aparaturu na růst nitridových struktur FZÚ teprve pořizuje, byly všechny struktury externě připraveny firmou AIXTRON se sídlem v Cáchách. V diplomové práci budou zmíněné dvě struktury. Proto je potřeba nejprve popsat vývoj a parametry těchto dvou struktur.

3.1 První struktura

První struktura je na *Obr. 12*. Jako substrát byl použit safír s orientací (001). Obecně se používá tento směr růstu, protože příprava vrstev je v uvedeném směru růstu dobře zvládnutá. Nevýhodou je, že se jedná o polární rozhraní a tím dochází ke vzniku poměrně silného piezoelektrického pole. Na safírový substrát se nechává obvykle narůst podkladová vrstva (tzv. buffer layer). Na rozhraní safíru a podkladové vrstvy vznikají dislokace v důsledku rozdílných mřížkových parametrů, a proto se používá růst podkladových vrstev, aby další narostlé vrstvy měly co nejméně dislokací a defektů. Podkladová vrstva s nižší teplotou růstu snižuje počet dislokací pronikajících do aktivní oblasti kvantových jam. Druhá podkladová vrstva, připravená za vysokých teplot, je dopována křemíkem, aby nedocházelo k nabíjení struktury zachycenými elektrony. Poté už začíná růst aktivní vrstvy s kvantovými jámami. První navržená struktura obsahovala 11 kvantových jam, kde tloušťka InGaN QW byla 2 nm a tloušťka bariéry (GaN) byla 10 nm. Snahou bylo mít tloušťku InGaN co nejmenší, aby nedocházelo ke vzniku tak silného piezoelektrického pole, které zhoršuje překryv vlnových funkcí elektronů a děr (snížení intenzity luminiscence a prodloužení zářivé rekombinace). Protože potřebujeme kvůli zachycení dostatečného množství elektronů dostatečně velkou celkovou tloušťku, tak aktivní oblast obsahovala 11 kvantových jam. Poslední krycí vrstva AlGaIn by měla krýt strukturu před vlivem povrchových jevů, jako jsou rekombinace, degradace, atd.



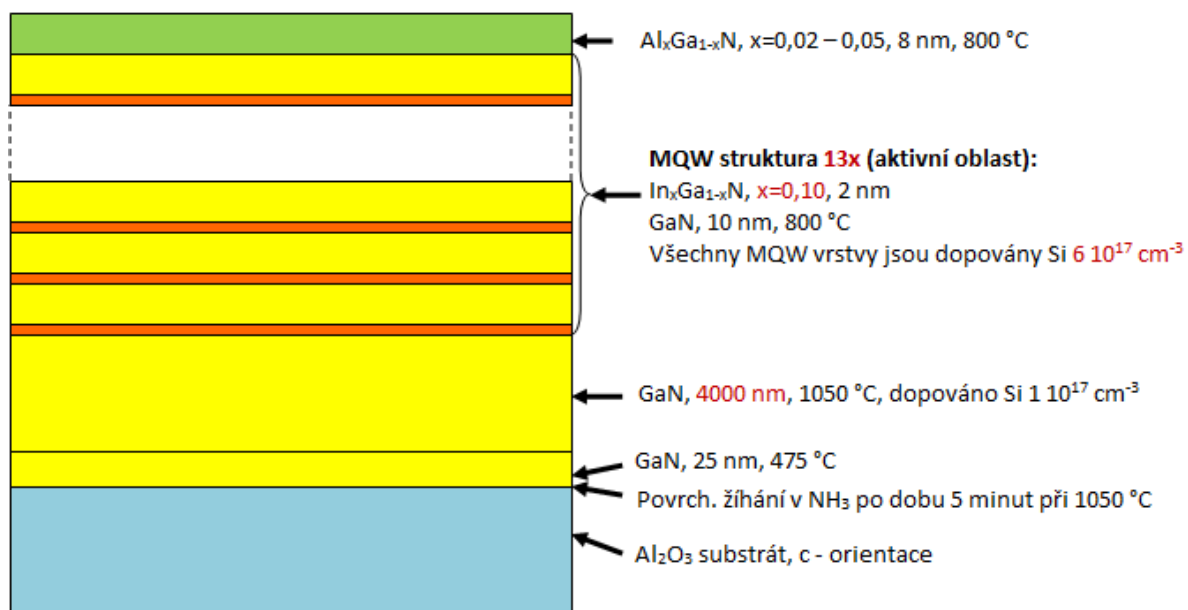
Obr. 12: Schéma scintilační struktury prvního typu mnohonásobných InGaN/GaN kvantových jam na safírovém substrátu.

3.2 Druhá struktura

Druhý typ struktury byl navržen na základě měření první struktury. Došlo k mírné úpravě první struktury a změně některých parametrů. Schéma struktury je naznačeno na Obr. 13. Zásadní změny oproti předchozí struktuře jsou označeny červeně. Cílem bylo navrhnout strukturu tak, aby došlo k co možná nejkratší době dosvitu při radioluminiscenci a dále také ke snížení intenzity žlutého pásu (opět při radioluminiscenci), která se ukázala jako velký problém u první navržené struktury.

Na základě některých studií (např. [32]) by výskyt žlutého pásu mohl být způsoben dopováním křemíkem. Na druhou stranu je určitá koncentrace křemíku ve struktuře potřeba na odvedení a dostatečně silnou luminiscenci excitonů v InGaN. Proto bylo navrženo snížení koncentrace křemíku v aktivní oblasti na $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Dislokace ve struktuře také s největší pravděpodobností mají vliv na intenzitu žlutého pásu. Z tohoto důvodu došlo k navýšení tloušťky podkladové vrstvy na 4 μm , aby byly lépe odděleny dislokace na rozhraní substrátu - podkladové vrstvy od aktivní oblasti. Další významný rozdíl mezi první a druhou strukturou je v obsahu india ve vrstvě InGaN. Snížením obsahu india v InGaN dojde ke snížení hloubky kvantové jámy. Cílem je posunout modrou emisi do kratších vlnových délek tak, aby bylo možno filtrem oddělit rychlou modrou emisi od pomalé žluté emise. Snížením obsahu india

také bylo možno připravit větší počet kvantových jam, protože díky menšímu podílu india nebylo uvnitř struktury tak silné piezoelektrické pole.



Obr. 13: Schéma scintilační struktury druhého typu upravené podle výsledků získaných z měření první struktury.

4 Charakteristika tenkých scintilačních vrstev a scintilačních nano-heterostruktur

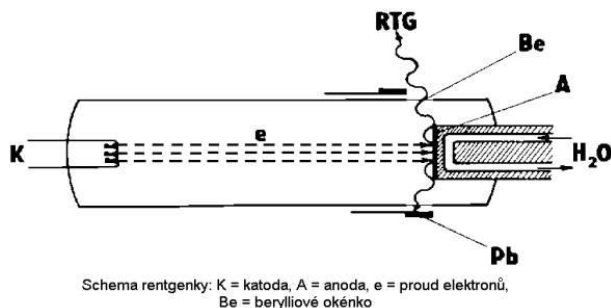
Pro popis tenkých scintilačních vrstev se používá několik základních měřících metod. Emisní spektrum se zkoumá hlavně pomocí fotoluminiscence a radioluminiscence. Používají se dva druhy buzení, protože emisní spektra jsou závislá na druhu buzení (rozdílná energie budícího zařetí). Dále se používá měření absorpčního spektra. Velice důležité je měření průběhu a rychlosti dosvitu, a to jak fotoluminiscenčního tak i radioluminiscenčního. Pro charakteristiku rozměrů, složení a pnutí u krystalové struktury se používá rentgenová difrakce.

4.1 Rentgenová difrakce

Pokud prochází primární elektromagnetické záření látkami, atomy se dostanou do proměnného elektrického pole. Tím se indukuje proměnný dipólový moment, který následně vyzařuje sekundární elektromagnetické záření (stejná frekvence jako primární) do všech směrů prostoru. Toto sekundární záření se chová odlišně v různých prostředích. U opticky homogenního prostředí (atomy jsou rozloženy zcela pravidelně) se takto vzniklá sekundární záření vyruší (destruktivní interference) ve všech směrech až na směr šíření původního záření. Proto zde nedochází k rozptylu a záření prochází nezměněno. U opticky nehomogenních prostředí nedochází kompletně k destruktivní interferenci. Objevují se zde rozptýlená záření ve všech směrech. Tento jev se zpravidla nazývá difrakce (rozptyl) záření.

Rentgenová difrakce je nedestruktivní metoda, která se používá ke stanovení krystalové struktury materiálů. Je velice citlivá na mřížkové parametry pevných látek. Využívá se zde elektromagnetického vlnění s vlnovou délkou v rozmezí od 0,01 nm do 10 nm. Rtg záření vzniká při dopadu urychlených elektronů na kovový materiál (nejčastěji se používá měď, kobalt, molybden). Nárazem elektronů dojde k excitaci elektronů v obalu atomů. Při následném návratu elektronů do nižších stavů dochází k vyzařování rentgenového záření. Na tomto principu pracují rentgenové lampy, tzv. rentgenky (viz. *Obr. 14*). Jde o evakuovanou skleněnou trubici se dvěma elektrodami, mezi kterými je vysoké napětí. Jako katoda se používá wolframové vlákno. Většina kinetické energie elektronů se přemění na teplo (je nutné chlazení) a asi jen 1 % energie se využije na emisi rentgenového záření.

Vzniklé záření má mnoho čar v emisním spektru, a proto se používají filtry k získání monochromatického rtg záření. To se poté využívá pro studium krystalů [33].



Obr. 14: Schéma rentgenové lampy. Převzato z [34].

Pro studium krystalové struktury lze použít i difrakci elektronů, přičemž se využívá vlnového charakteru elektronů. Elektrony proniknou do vzorku a rozptylují se na atomech mřížky. Získáme tedy informaci o uspořádání atomů v objemu materiálu. Obě difrakční metody mají své výhody i nevýhody. Hlavní výhodou rentgenové difrakce je vyšší přesnost měření. Dopadající rtg záření má přesně danou vlnovou délku. U elektronové difrakce není taková přesnost. Důvodem jsou nepatrně rozdílné energie elektronů v dopadajícím svazku. U elektronové difrakce lze však dosáhnout vyšší difraktované intenzity (asi 10^6 krát), jelikož intenzita rozptýleného záření roste s klesající vlnovou délkou záření. Tím lze docílit kratší dobou expozice a lze měřit menší množství materiálu (požadavek na perfektní čistotu). Tato difrakce je vhodná na měření nanokrystalických materiálů, protože mají malou schopnost difrakce. Nevýhodou elektronové difrakce je omezený úhel rozptylu (mezi 3° až 5°). Další rozdíl je v rozptylující hmotě. U rtg difrakce o rozptylu rozhoduje elektronová hustota a u elektronové difrakce elektrostatický potenciál v materiálu.

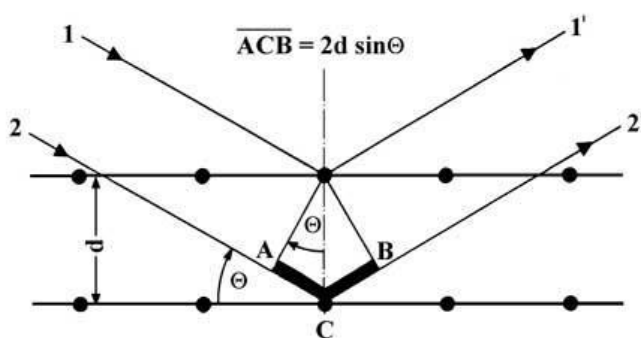
Při interakci rtg záření s hmotou dochází k několika procesům, které lze rozdělit do třech skupin [33]:

- Comptonův jev, vyvolaný rozptylem fotonů na volných elektronech (dojde ke snížení energie fotonů rtg záření)
- pohlcení fotonu atomem (dojde k uvolnění elektronu, na uvolněné místo přejde elektron z vyšší hladiny a dojde k vyzáření fotonu rtg záření – sekundární záření charakteristické pro jednotlivé materiály)
- pružný rozptyl (energie a vlnová délka rozptýlených fotonů se nezmění – foton rozkmitá elektron ve vnější slupce a ten se stává zdrojem elektromagnetického záření o stejné vlnové délce jako dopadající foton, ale jiného směru)

Pokud se budeme zabývat rentgenovou difrakcí, je pro nás nejdůležitější pružný rozptyl. Jednoduché vysvětlení difrakce paprsků na krystalu vyjadřuje Braggův zákon.

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (4.1)$$

kde d je vzdálenost mezi atomovými rovinami, θ je úhel dopadající vlny a λ je vlnová délka dopadající vlny. Z tohoto vztahu je patrné, že difraktované svazky vznikají, pokud vlny odražené od rovnoběžných rovin atomů spolu konstruktivně interferují. Na Obr. 15 je znázorněna ilustrace Braggovy podmínky. Součet délek úseček AC a CB je dráhový rozdíl mezi prvním a druhým paprskem a tento dráhový rozdíl musí být roven násobku vlnové délky dopadajících fotonů. Potom spolu odražené vlny konstruktivně interferují a na stínítku vzniká difrakční obrazec [33].



Obr. 15: Ilustrace Braggovy difrakční podmínky. Dopadající vlny jsou znázorněny jako (1, 2). Rozptýlené vlny jsou (1', 2'). Úhel dopadu je θ . Vzdálenost rovin v krystalové struktuře je d . Převzato z [33].

Důležité parametry při rozptylu rtg záření na atomu jsou atomový rozptylový faktor a strukturní faktor. Atomový rozptylový faktor je definován poměrem amplitudy rozptýlené jedním atomem a amplitudy rozptýlené jedním izolovaným elektronem:

$$f_a = \frac{E_a}{E_e} \quad (4.2)$$

kde E_a je potřeba vypočítat jako příspěvky od jednotlivých elektronů (integrovat přes objem atomu). Atomové rozptylové faktory jsou pro jednotlivé prvky tabelovány. Jsou závislé na počtu elektronů v atomu a tedy na atomovém čísle [33].

Pokud máme periodickou strukturu, je vhodné pracovat s amplitudou záření rozptýlenou jednotkovou buňkou krystalu. Strukturní faktor nám říká, jak rozptyluje celá elementární buňka oproti jednomu elektronu, který by byl ve středu buňky. Je definován vztahy [33]:

$$F_{hkl} = \sum f_n \exp\{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)\} \quad (4.3)$$

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\varphi) \quad (4.4)$$

Ve fázích je obsažena informace o polohách atomů v krystalové struktuře. Měřitelná veličina je intenzita a ta je úměrná kvadrátu amplitudy $|F_{hkl}|^2$. Při měření intenzity nastane tzv. fázový rozdíl, protože v intenzitě vypadne fáze, z které jsme schopni získat informaci o souřadnicích atomů. Často se využívá statistických metod pro určení souřadnic atomů [33].

Při studiu materiálů pomocí rentgenové difrakce je potřeba si uvědomit jednu věc. Difrakční obrazec nezobrazuje reálný prostor krystalové struktury daného vzorku. Zobrazuje nám reciprokou mřížku, která teprve souvisí s reálným prostorem. Reciproká mřížka je abstraktní prostorová konstrukce, která byla zavedena kvůli interpretaci difraktogramů. Je dána základními translačními vektory, které lze vyjádřit pomocí vektorů přímé (reálné) mřížky. Každá ze sedmi základních krystalových soustav má svojí přímou a reciprokou mřížku.

Jelikož tato část není stěžejní oblastí mé diplomové práce, nebudu se zde zabývat velice podrobně teorií difrakce. Teorie difrakce, Braggův zákon, reciproká mřížka a další související oblasti jsou důkladně vysvětleny v [33], [35].

4.2 Fotoluminiscence a radioluminiscence

Měření luminiscenčních spekter je jednou ze základních měřicích metod pro polovodičové nanoheterostruktury. U scintilačních detektorů je znalost luminiscenčního spektra obzvláště důležitá. Luminiscenční spektroskopie se používá ke zjištění emisních spekter scintilačních materiálů. Na základě této charakteristiky se vybírá další detekční element následující po scintilátoru. U scintilačních detektorů se luminiscenční spektrum mění s druhem buzení. Pokud se energie dodává pomocí světla, jedná se o fotoluminiscenci. Jestliže je budící energie ionizující záření, potom jde o radioluminiscenci. Ionizující záření může být rentgenové záření, záření alfa (atomy helia He^{2+}) nebo záření beta (elektrony s vysokou energií). Buzení pomocí elektrického proudu se nazývá elektroluminiscence. Existují další druhy, jako jsou například chemiluminiscence, bioluminiscence triboluminiscence a další. U scintilačních detektorů se měří fotoluminiscence a radioluminiscence, protože se jedná o základní a nejdůležitější parametry scintilačních detektorů. Fotoluminiscencí jsem se zabýval ve své bakalářské práci, kde je důkladněji

vysvětlena [30]. Teorie luminiscenčního procesu a s ním související jevy jsou vysvětleny v [36].

Nanoheterostruktura, která je zkoumána v této diplomové práci, je založena na InGaN/GaN mnohonásobných kvantových jámách. Fotoluminiscenční spektra jsou závislá na charakteru těchto kvantových jam. Například vliv polarizačního pole uvnitř MQW změní překryv vlnových funkcí elektronů a děr. Tím dojde k prodloužení emitované vlnové délky a hlavně snížení účinnosti zářivé rekombinace. To je naznačeno na *Obr. 9*. Obsah india v kvantových jámách má také vliv na optický výkon celé struktury. S větším obsahem india se optický výkon snižuje [22]. Měřením fotoluminiscenčních spekter tedy lze získat navíc informace týkající se vlivu polarizačního pole na strukturu. Porovnáním spekter různě připravených struktur lze získat informace o tom, ve které je menší vliv polarizace. Proto je měření fotoluminiscence velice důležité a užitečné.

Jak už bylo uvedeno výše, luminiscenční spektra se u scintilačních struktur mění s druhem buzení. U radioluminiscence se jako buzení používá rentgenové záření nebo elektrony s vysokou energií. V porovnání s fotoluminiscencí, kde se používá na buzení laser, je budící energie u radioluminiscence mnohem menší, a proto získáme rozdílné emisní spektra.

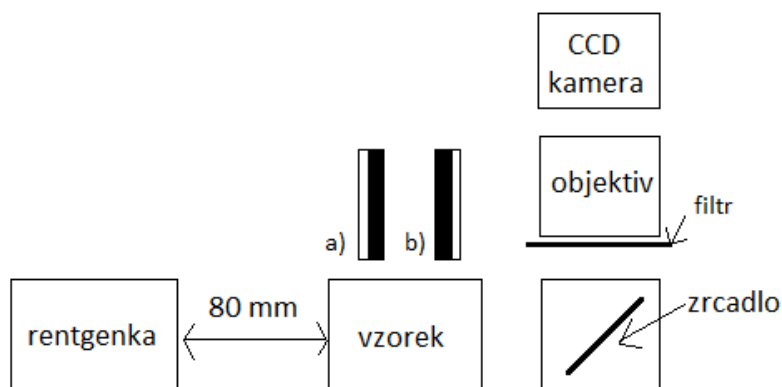
4.3 Fotoluminiscenční dosvit

Při měření fotoluminiscenční doby dosvitu se využívá tzv. time correlated single photon counting (časově korelační čítání jednotlivých fotonů). V principu se měří časový interval mezi excitačním pulzem zdroje a detekcí prvního fotonu emitovaného vzorkem. Zdroj pracuje v pulzním režimu. Pokud je excitační intenzita dostatečně nízká tak, že pravděpodobnost detekce více než jednoho fotonu na jeden excitační pulz je zanedbatelná (méně než 10^{-4}) a měřicí cyklus je mnohokrát opakován, potom distribuce detekovaných fotonů v čase přímo koresponduje s křivkou rychlosti dosvitu po excitaci pulzem světla [37].

5 Měření homogenity vzorků

5.1 První měření

Cílem tohoto měření bylo zjistit, zda dva externě vyrobené vzorky druhého typu struktury A1 a A3 (průměr 50,8 mm) jsou homogenní po celé své ploše. Bylo potřeba ověřit, zda emise světla je stejná po celé ploše vzorku. Buzení těchto scintilačních nano-heterostruktur probíhalo pomocí rentgenového záření. Měřeno bylo emitující světlo v celém viditelném spektru. Z dřívějších měření víme, že emisní spektrum je v modré a žluté oblasti. Proto byla také změřena emise vždy pouze jedné složky spektra (nejdříve pouze modré spektrum a poté pouze žluté spektrum). Byly využity dva filtry. Měření probíhalo ve firmě CRYTUR na aparatuře, jejíž schéma je zobrazeno na Obr. 16.



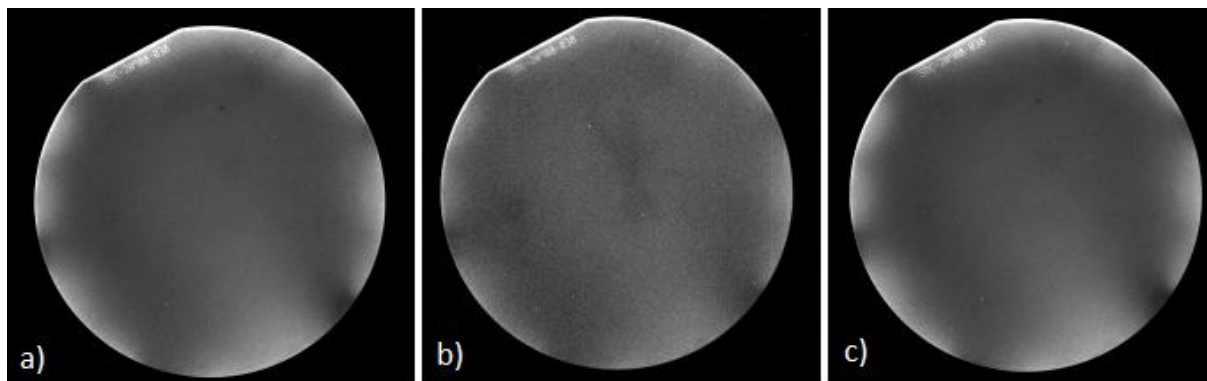
Obr. 16: Schéma aparatury pro měření homogenity vzorků: a) rtg záření dopadá na aktivní oblast, b) rtg záření dopadá na stranu safírového substrátu.

Jako zdroj rtg záření byla použita rentgenka X-RAY WorX (typ XWT 160). Terčik v rentgence byl tenký měděný film na beryliové podložce. Napětí bylo 40 kV a výkon 2 W. Byl použit mód high power. Vzdálenost vzorku od targetu byla 80 mm. Typ objektivu byl SIGMA makro. Byl použit full frame chip s rozlišením 4096 x 4096 pixelů. Teplota čipu byla -15 °C. Expozice všech snímků byla vždy 100 sekund.

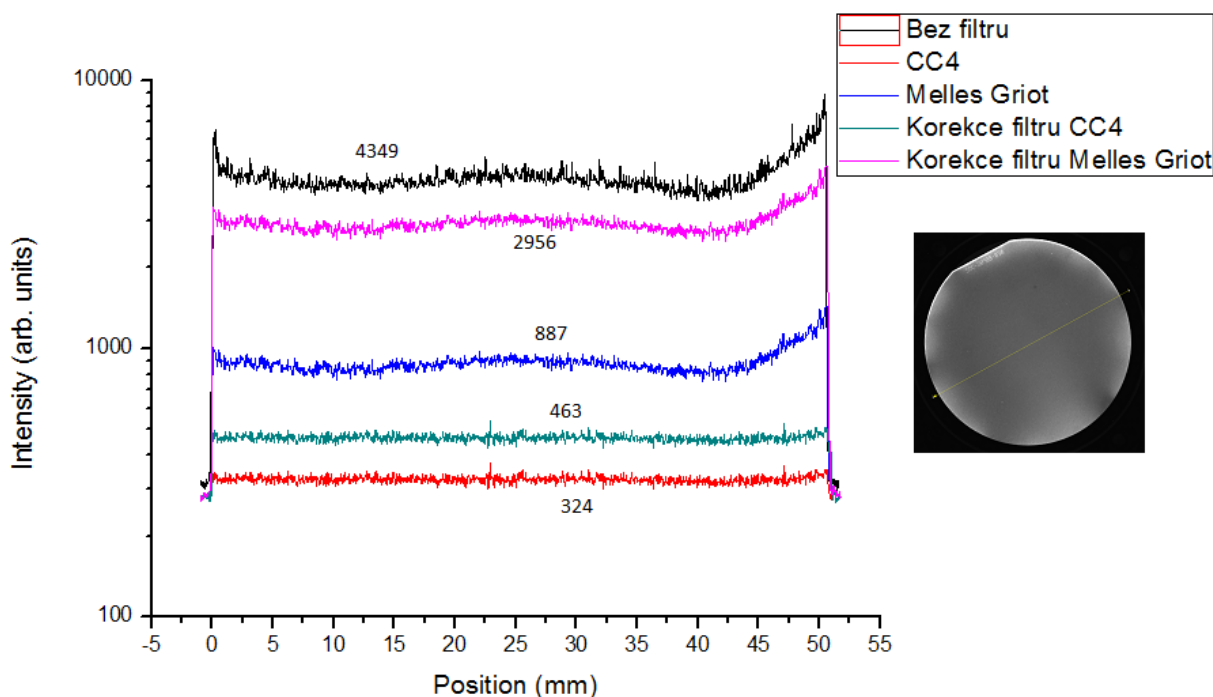
Filtry byly vkládány před objektiv. Byly použity dva druhy filtrů. Interferenční filtr Melles Griot s rozsahem propustnosti 535 – 576 nm s maximem propustnosti u 555 nm. Ten byl vhodný pro měření homogenity emise žluté části spektra. Druhý, skleněný filtr (typ CC4), měl oblast propustnosti 360 – 470 nm a 700 – 1040 nm. Ten odfiltroval žluté spektrum a propustil pouze modrou část spektra. Dále bude používána v grafech pro modré spektrum zkratka CC4 a pro žluté spektrum Melles Griot.

Měření bylo prováděno z obou stran. To znamená, že nejprve rtg záření dopadalo přímo na aktivní oblast (mnohonásobné kvantové jámy) a při dalším měření dopadalo na safirový substrát. Celkem tedy bylo provedeno 6 měření pro každý vzorek.

5.1.1 Vzorek A1



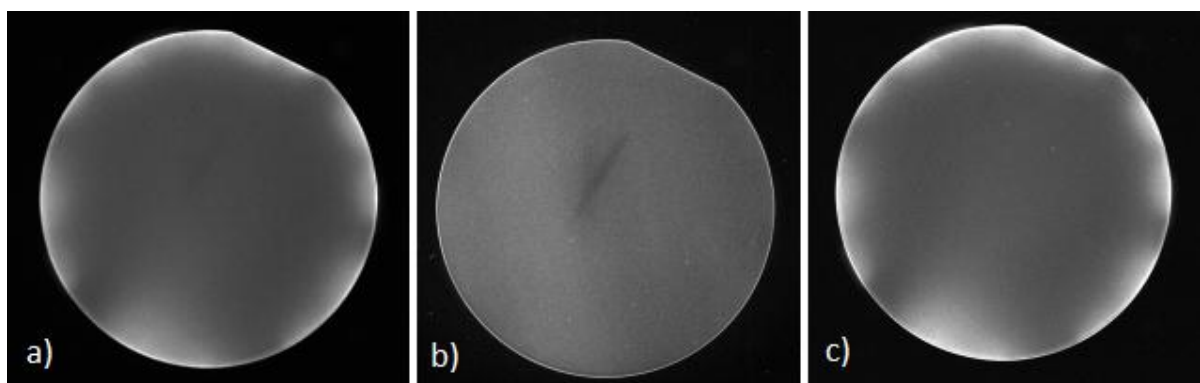
Obr. 17: Fota struktury scintilačního detektoru A1 a) bez filtru, b) s filtrem propouštějícím modrou oblast spektra, c) s filtrem propouštějící žlutou část spektra. Rtg záření dopadá na stranu aktivní oblasti.



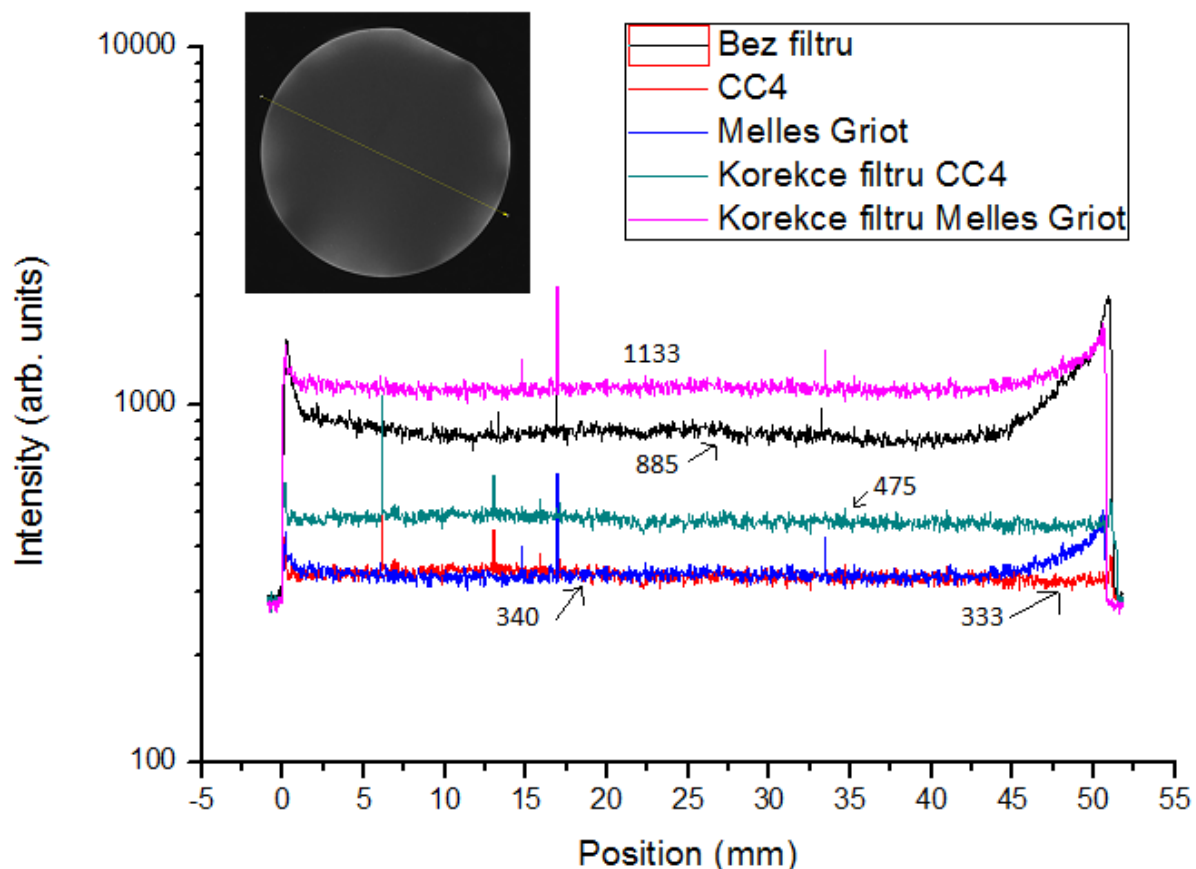
Obr. 18: Rozložení intenzity emise světla podél linie pro vzorek A1, rtg záření dopadající na stranu aktivní oblasti. Číselné hodnoty udávají střední hodnoty křivek.

Na Obr. 17 jsou fota vzorku bez použití filtru a s použitím postupně obou filtrů. Všechny tři obrázky mají poměrně stejné rozložení intenzity emise světla. Na okrajích je intenzita větší než uprostřed vzorku. Světlejší oblasti se zdají být také na stejných místech vzorku. Na druhém obrázku je vidět náznak tmavého kříže uprostřed vzorku. Pravděpodobně se jedná o nečistotu na použitém filtru.

Na Obr. 18 je vidět liniové rozložení intenzity emise světla. Liniové rozložení intenzity bylo provedeno podél křivky, která je vidět na malém obrázku vpravo. V grafu jsou také dvě křivky korekce filtrů. Protože transmisní spektra filtrů se zcela neshodovaly s emisními spektry vzorku, bylo potřeba udělat korekci. Teoreticky by součet středních hodnot po korekci měl vycházet stejně jako měření bez filtru. Hodnoty se ale liší asi o 1000. Důvody jsou dva. Prvním důvodem je kvantová účinnost čipu v kameře. Ta není stejná pro všechny vlnové délky a pro modrou oblast je asi o 15 % menší než pro žlutou oblast. Druhým důvodem je odrazivost zrcadla. Ta také není stejná pro všechny vlnové délky. Pro žlutou oblast se jedná o 100 % odrazivost. Ale pro modrou oblast je to výrazně méně (kolem 30 %). Na x-ové ose na Obr. 18 je vynesena vzdálenost v milimetrech. Vzorek měl průměr 50,8 mm a všechna liniová rozložení intenzity jsou vyneseny právě od 0 do 50,8 mm.



Obr. 19: Fota struktury scintilačního detektoru Al a) bez filtru, b) s filtrem propouštějícím modrou oblast spektra, c) s filtrem propouštějící žlutou část spektra. Rtg záření dopadá na stranu safírového substrátu.



Obr. 20: Rozložení intenzity emise světla podél linie pro vzorek A1, rtg záření dopadající na stranu safírového substrátu. Číselné hodnoty udávají střední hodnoty křivky.

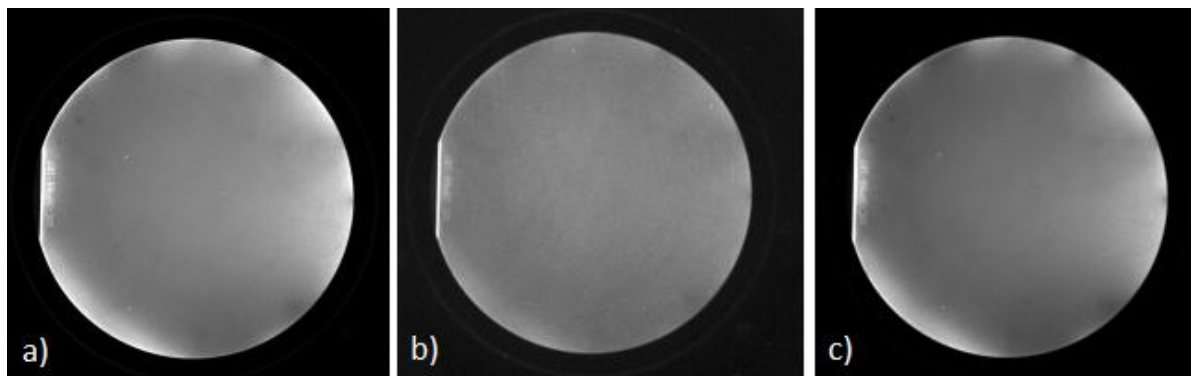
Na Obr. 19 jsou opět foto vzorku A1, ale v tomto případě rtg záření dopadá na stranu substrátu. U druhého obrázku je opět patrný kříž, který je tedy způsoben nečistotami na filtru. Opět je zde patrné, že intenzita emise světla je při okraji vzorku větší než uprostřed. Ale u druhého obrázku (modré spektrum) to vidět není. Nevím, čím by to mohlo být způsobené.

Na Obr. 20 je liniové rozložení intenzity emise světla. Chování křivky je velmi podobné pro celkové spektrum a pro žluté spektrum. U modrého spektra toto chování není patrné (na krajích nedochází k mírnému nárůstu intenzity). Střední hodnoty křivek po korekci filtrů dávají větší hodnotu, než samotné měření bez filtru. Proto korekce v tomto případě je špatná a nevyhovující.

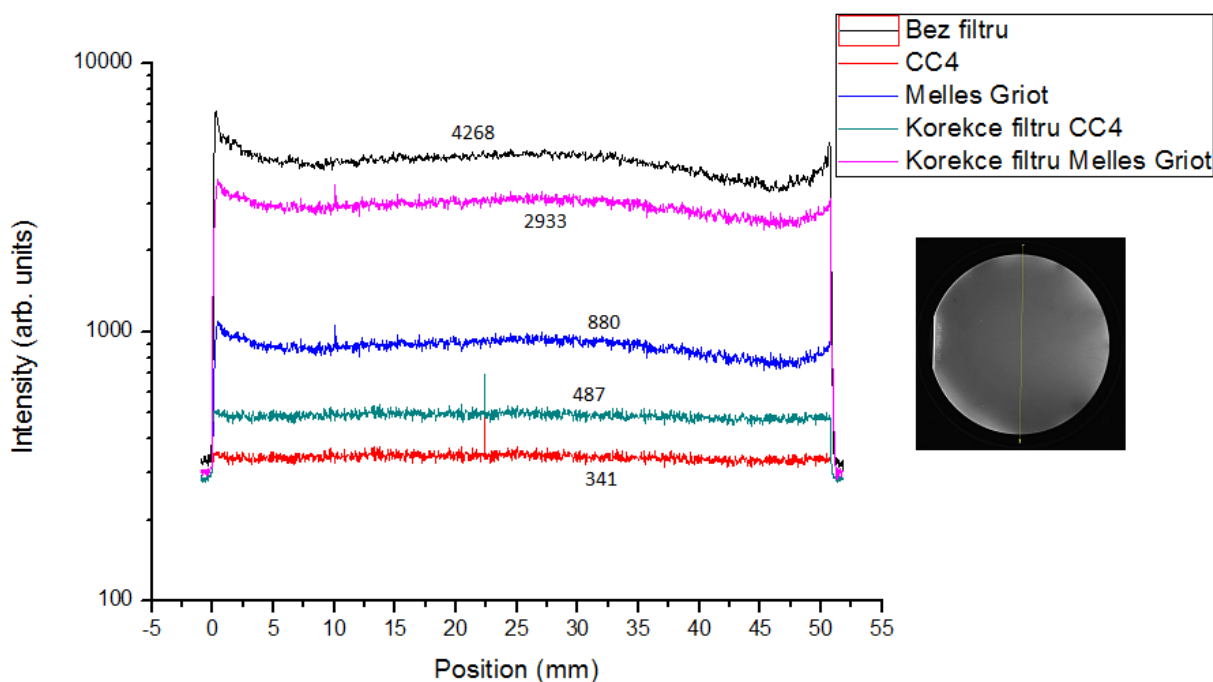
Porovnáním Obr. 18 a Obr. 20 získáme, jak se mění intenzita, pokud budíme rovnou přes aktivní oblast nebo přes substrát. Při dopadání rtg záření na stranu safírové podložky je celková intenzita výrazně menší, než při dopadu na druhou stranu vzorku (asi 5 krát). Intenzita modrého spektra se nezměnila při dopadu z obou stran. U žlutého spektra došlo ke

změně. Při dopadu rtg záření na aktivní oblast byla intenzita žlutého světla asi 2,5 krát větší než při dopadu rtg záření na safírový substrát.

5.1.2 Vzorek A3



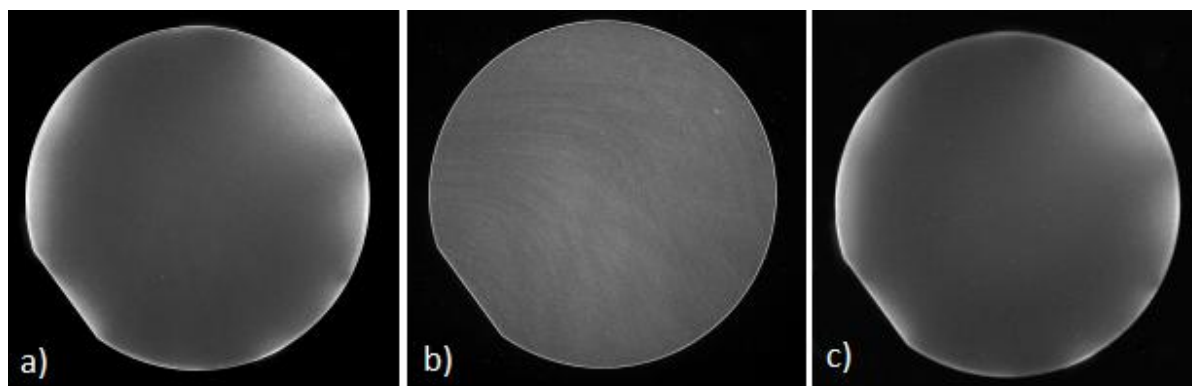
Obr. 21: Fota struktury scintilačního detektoru A3 a) bez filtru, b) s filtrem propouštějícím modrou oblast spektra, c) s filtrem propouštějící žlutou část spektra. Rtg záření dopadá na stranu aktivní oblasti.



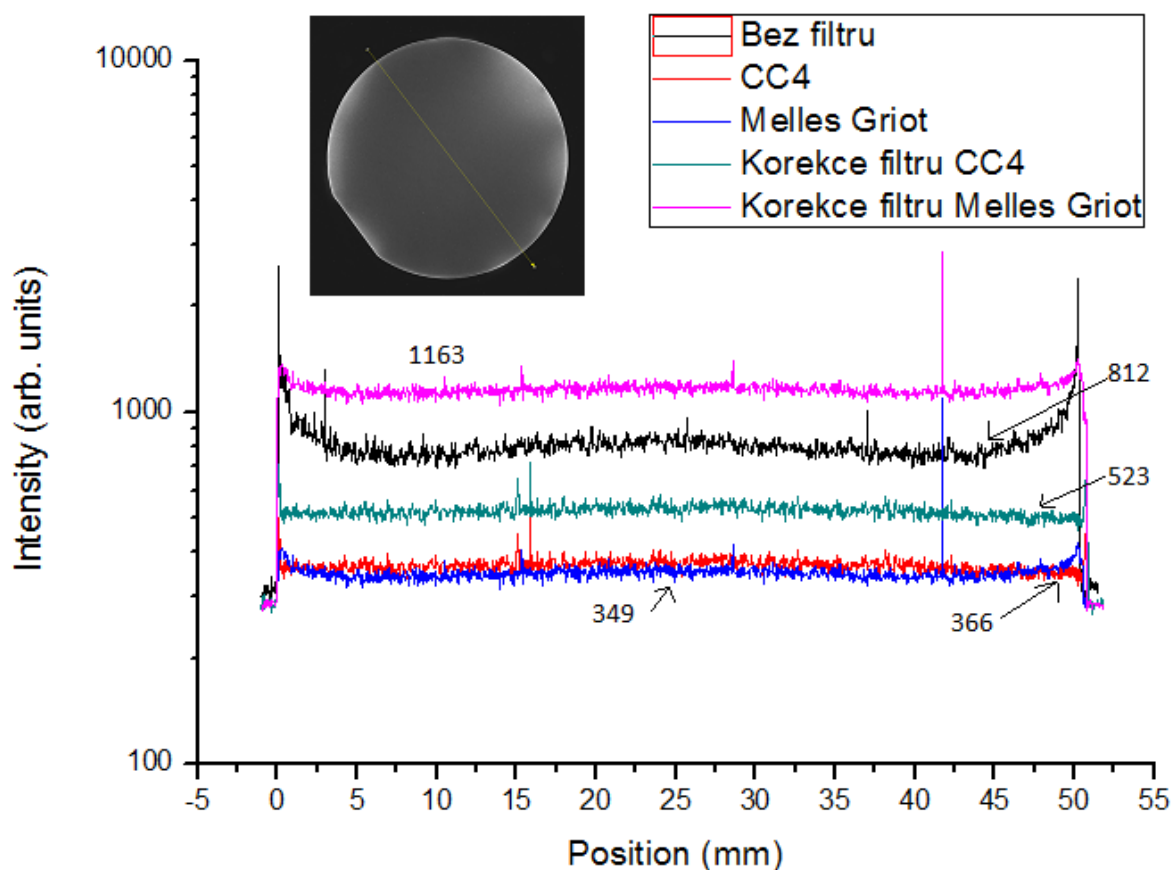
Obr. 22: Rozložení intenzity emise světla podél linie pro vzorek A3, rtg záření dopadající na stranu aktivní oblasti. Číselné hodnoty udávají střední hodnoty křivky.

Na Obr. 21 jsou fota vzorku A3. Intenzita je větší u okraje vzorku, stejně jako tomu bylo i u předchozího vzorku. U druhého obrázku nejsou tyto intenzivnější skvrny tak patrné jako u ostatních obrázků. Asi je to dáno výrazně menší intenzitou emise světla.

Na Obr. 22 je liniové rozložení intenzity emise světla. Poměr intenzit je stejný jako u předchozího vzorku. Žluté spektrum je opět výrazně intenzivnější než modré spektrum. Celková intenzita je velmi podobná předchozímu vzorku.



Obr. 23: Fota struktury scintilačního detektoru A3 a) bez filtru, b) s filtrem propouštějícím modrou oblast spektra, c) s filtrem propouštějící žlutou část spektra. Rtg záření dopadá na stranu safírového substrátu.



Obr. 24: Rozložení intenzity emise světla podél linie pro vzorek A3, rtg záření dopadající na stranu safírového substrátu. Číselné hodnoty udávají střední hodnoty křivky.

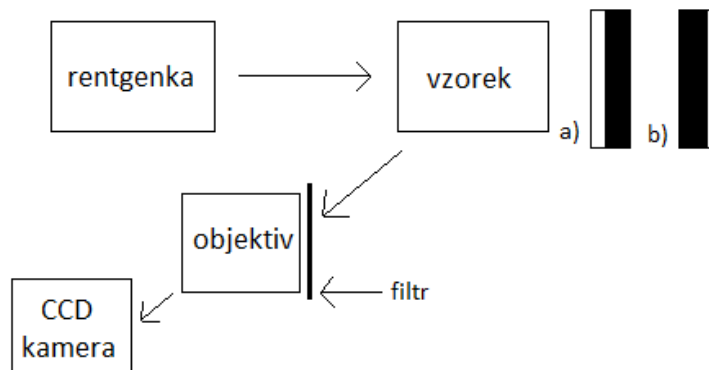
Na Obr. 23 jsou fota vzorku A3. Obrázky a) a c) jsou si velice podobné. Opět u druhého obrázku nejsou viditelné intenzivnější oblasti na okraji vzorku. Nemůžeme to přisuzovat malé

intenzitě emise světla, protože tato intenzita je stejná jako emise žlutého spektra u třetího obrázku. To můžeme pozorovat na *Obr. 24*. Ze středních hodnot křivek na grafu lze opět říci, že v tomto případě korekce filtrů je nevypovídající a nelze brát v potaz.

Porovnáním *Obr. 18* a *Obr. 22* a dále *Obr. 20* a *Obr. 24* lze zjistit, že liniové intenzity emise světla jsou si velice podobné u obou vzorků. Střední hodnoty intenzit jsou také téměř stejné. Korekce filtrů výrazně změnila hodnoty intenzit, a to především žlutého pásu. Korekce měření, kdy dopadalo rtg záření na safírový substrát, byla špatná a nevypovídající u obou vzorků stejně. Stále jsme se korekcí nepřiblížili skutečným hodnotám, protože výsledky měření ovlivňoval čip v kameře a zrcadlo. Tyto vlivy především ovlivňují modrou část spektra, protože aparatura byla celkově lépe nastavena a připravena pro měření ve žluté oblasti. Proto především hodnoty modrého spektra (při použití filtru CC4) budou odlišné. I přes tyto obtíže jsme ale získali informace o rozložení intenzity. Především informace o větší intenzitě na okrajích vzorků je velice užitečná a bude dále zkoumána v dalším průběhu projektu. Dále je také velice zajímavé, že při dopadu rtg záření na substrát se u modrého spektra neprojevovaly intenzivnější oblasti na okrajích vzorku.

5.2 Upravené měření

Úkolem tohoto měření bylo měřit homogenitu vzorků při jiném uspořádání aparatury. Další hlavní rozdíl tohoto měření byl v energii dopadajícího rtg záření. Při tomto měření bylo použito menší napětí na rentgence (menší energie rtg záření). Cílem bylo zjistit, zda při menším budícím napětí můžeme rozhodnout, jestli jsou vzorky homogenní po celé své ploše. Měření probíhalo ve firmě CRYTUR na aparatuře, jejíž schéma je zobrazeno na *Obr. 25*.

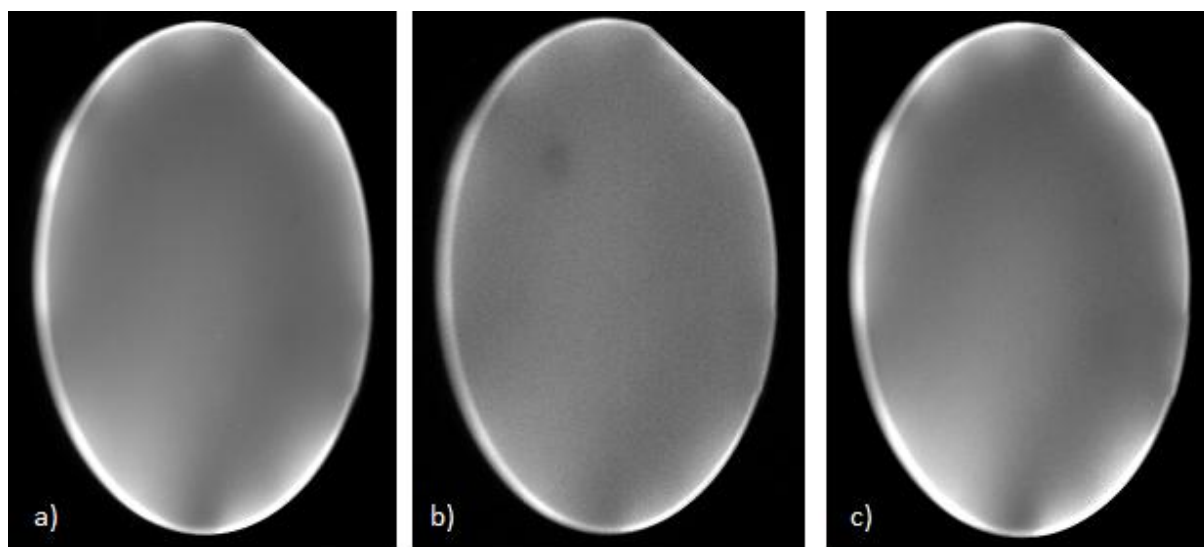


Obr. 25: Schéma měření homogenity vzorků: a) rtg záření dopadá na aktivní oblast, b) rtg záření dopadá na stranu safírového substrátu.

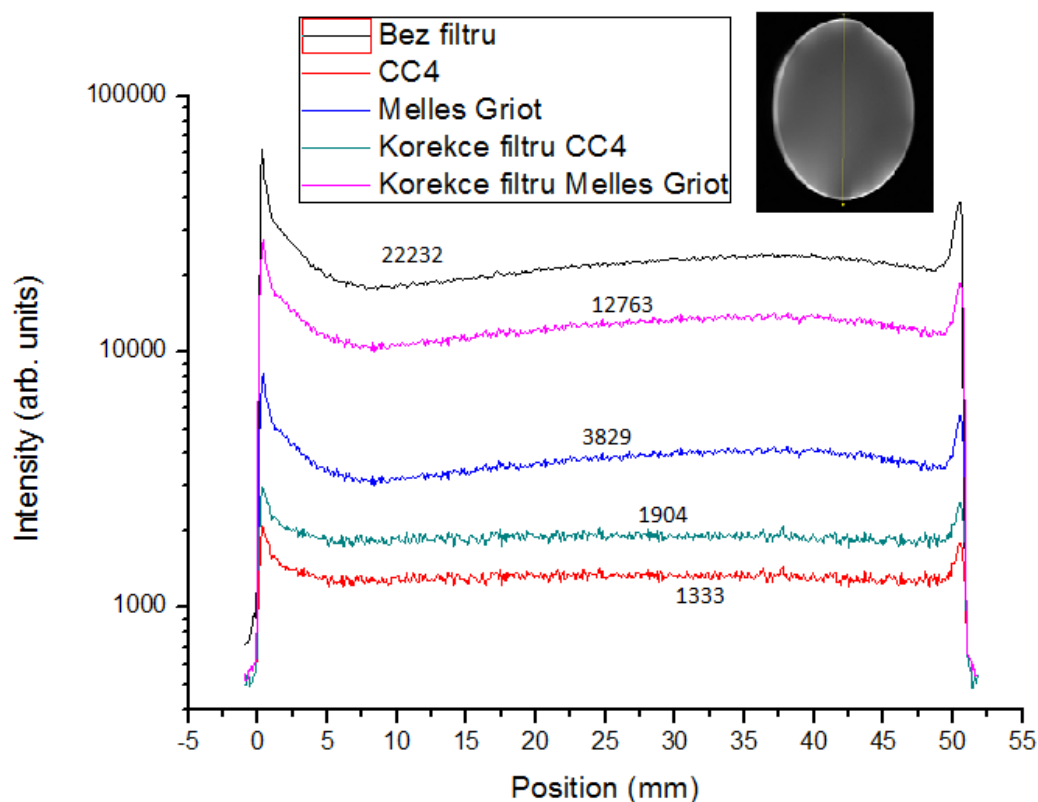
Jako zdroj rtg záření byla použita rentgenka X-RAY WorX (typ XWT 160). Terčik v rentgence byl tenký měděný film na beryliové podložce. Napětí bylo 25 kV a výkon 3 W. Byl použit mód high power. Typ objektivu byl SIGMA makro. Byla použita kamera G28300 s čipem, který měl rozlišení 3358 x 2536 pixelů. Teplota čipu byla -15°C. Byl použit tzv. binning 4, který sčítal hodnoty čtyř pixelů dohromady (čtverec 2 x 2 pixelu). Doba expozice tedy nemusela být tak dlouhá jako u předchozího měření homogenity, v tomto případě byla pouze 15 sekund. Měření opět bylo prováděno z obou stran vzorků. Výsledné rozlišení čipu po binningu bylo 839 x 634 pixelů.

Měření probíhalo za použití dvou druhů filtrů. Interferenční filtr Melles Griot s rozsahem propustnosti 535 – 576 nm s maximem propustnosti u 555 nm. Ten byl vhodný pro měření homogenity emise žluté části spektra. Druhý, skleněný filtr (typ CC4) měl oblast propustnosti 360 – 470 nm a 700 – 1040 nm. Ten odfiltroval žluté spektrum a propustil pouze modrou část spektra. Filtry byly vkládány před objektiv.

5.2.1 Vzorek A1

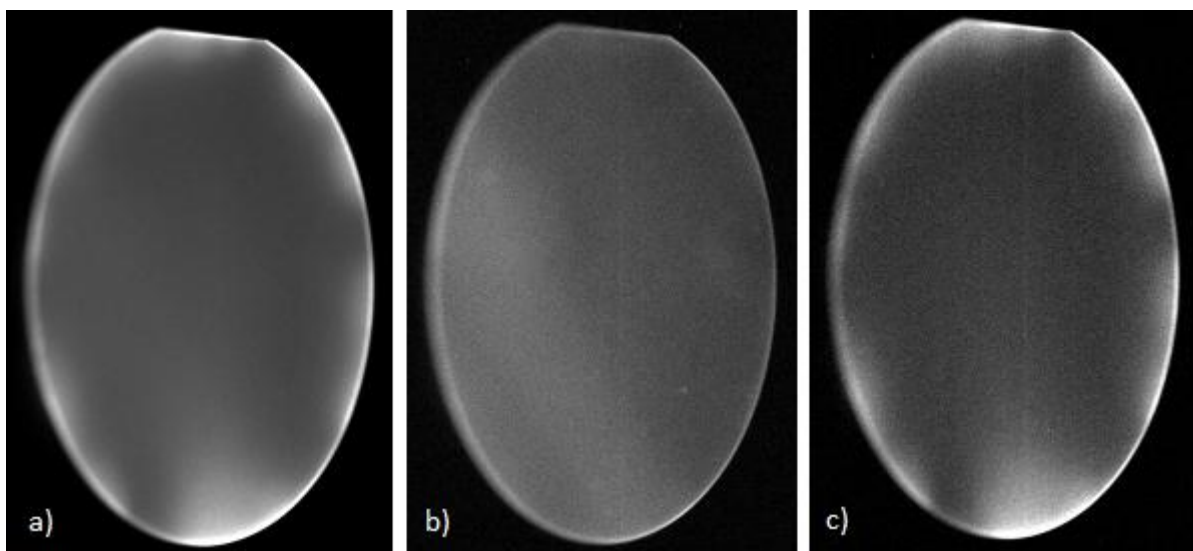


Obr. 26: Fota struktury scintilačního detektoru A1 a) bez filtru, b) s filtrem propouštějícím modrou oblast spektra, c) s filtrem propouštějící žlutou část spektra. Rtg záření dopadá na stranu aktivní oblasti. Kamera snímá obraz také ze strany aktivní oblasti.

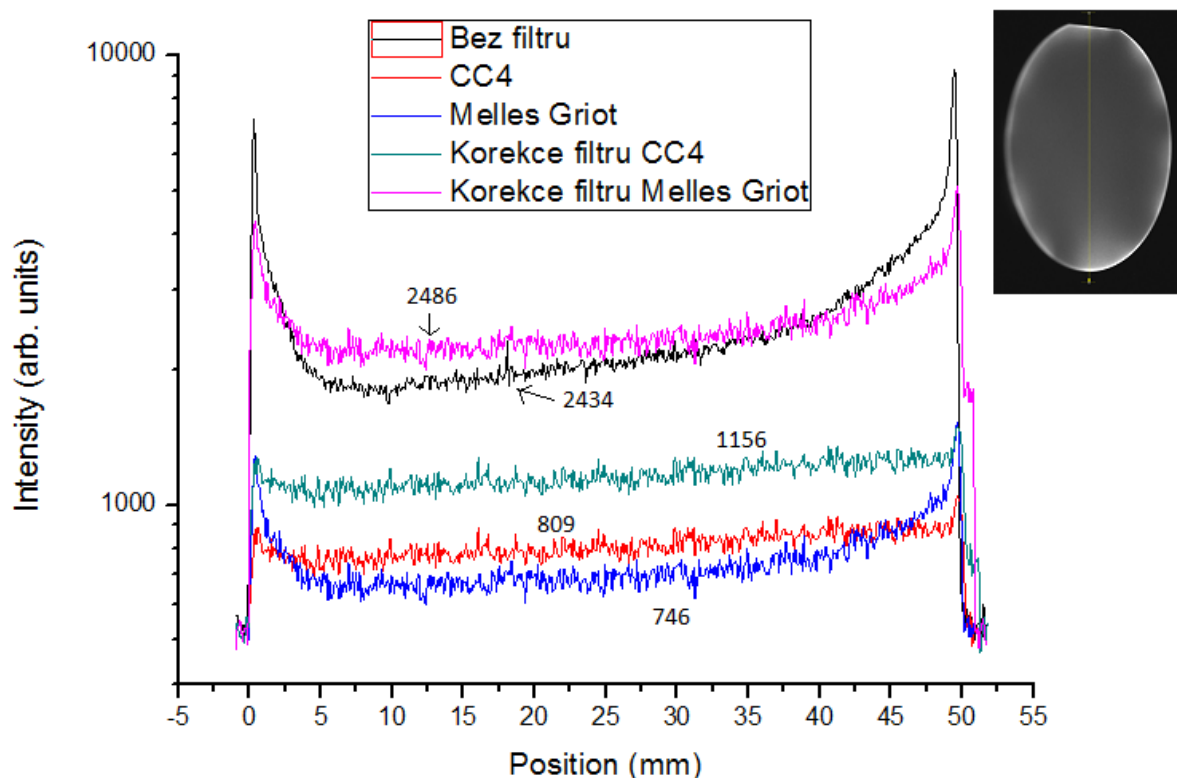


Obr. 27: Rozložení intenzity emise světla podél linie pro vzorek A1, rtg záření dopadající na stranu aktivní oblasti a kamera je na téže straně. Číselné hodnoty udávají střední hodnoty křivek intenzit.

Na Obr. 26 jsou zobrazeny foto vzorku A1 z aktivní oblasti. Obrázky jsou nakloněny z důvodu jiného uspořádání aparatury, než tomu bylo u předchozího experimentu. Z těchto fotek je patrné, že na okraji vzorku jsou opět intenzivnější oblasti emise. Na druhé fotce je černá skvrna s největší pravděpodobností způsobena nečistotou na použitém filtru. Z liniových rozložení intenzity (Obr. 27) je patrné, že charakter křivek je stejný. Linie musely být vedeny přes střed obrazu, kde je zaostřena kamera. Okraje obrázků nejsou ostré, protože kamera snímala vzorky pod úhlem.



Obr. 28: Fota struktury scintilačního detektoru A1 a) bez filtru, b) s filtrem propouštějícím modrou oblast spektra, c) s filtrem propouštějící žlutou část spektra. Rtg záření dopadá na stranu safírového substrátu. Kamera snímá obraz také ze strany substrátu.

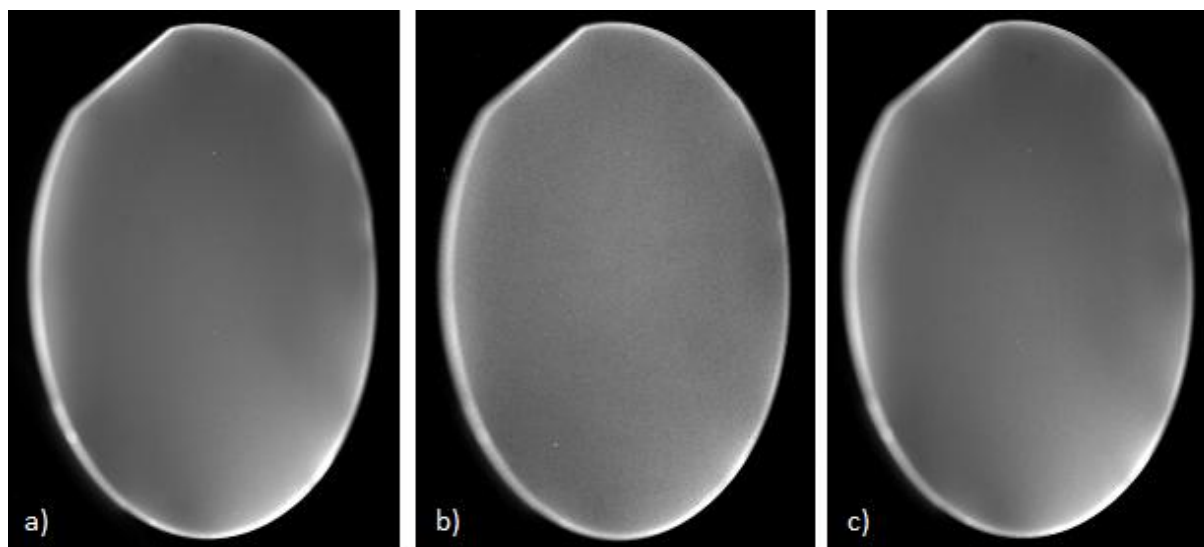


Obr. 29: Rozložení intenzity emise světla podél linie pro vzorek A1, rtg záření dopadající na stranu safírového substrátu a kamera je na téže straně. Číselné hodnoty udávají střední hodnoty křivek intenzit.

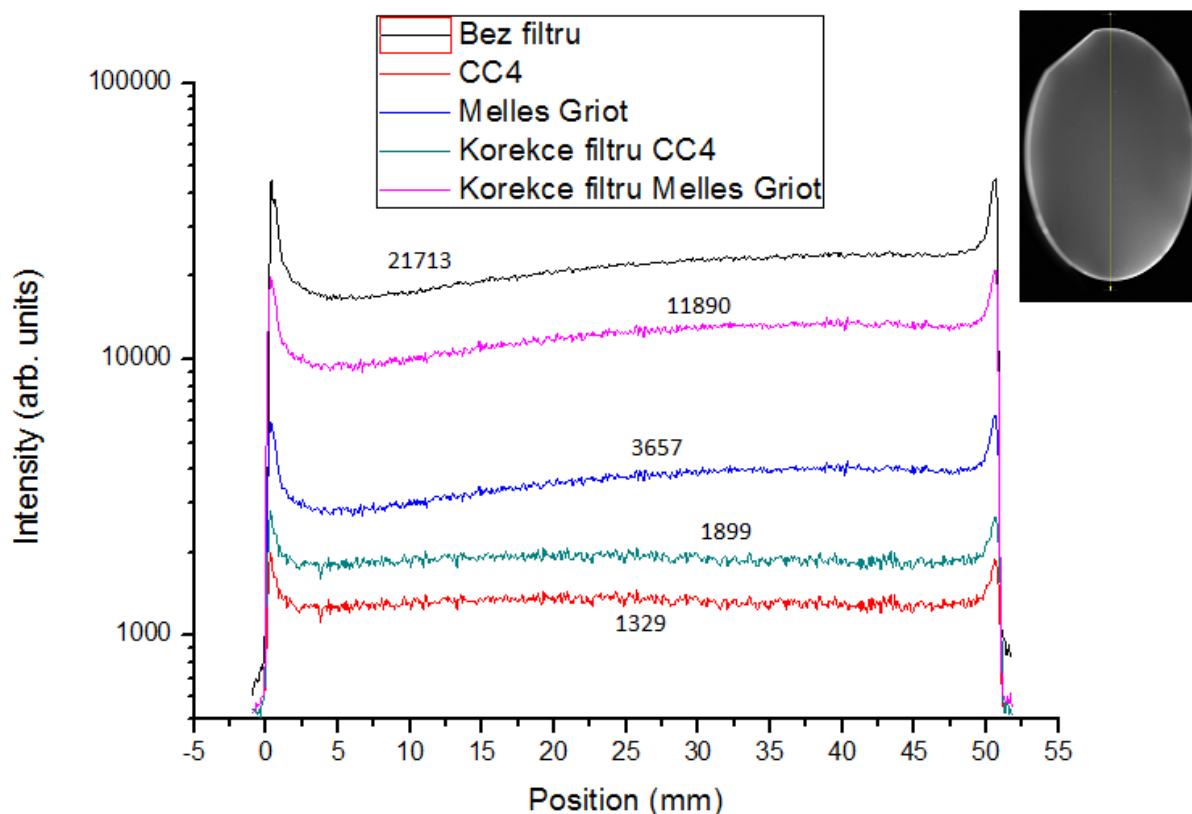
Na Obr. 28 je vidět vzorek A1 jako na Obr. 26, ale v tomto případě dopadalo rtg záření na stranu substrátu. Je zde zajímavé, že intenzivnější oblasti emise na okraji vzorku pocházejí ze žluté emise, protože na druhé fotce (modré spektrum) tyto oblasti nejsou vidět. Intenzivnější levá půlka vzorku je pravděpodobně způsobena nakloněním vzorku. To je vidět i

na líniovém rozložení intenzity na Obr. 29. Tady je zajímavé, že intenzita emise modrého spektra je nepatrně větší než žlutého spektra. Modré spektrum by mělo pocházet z aktivní vrstvy, a proto rtg záření i s menší energií pravděpodobně proniklo přes substrát a podkladové vrstvy až do aktivní oblasti. Důvod menší intenzity žlutého spektra je nejasný. Opět je u tohoto měření korekce nevypovídající a nelze tyto hodnoty brát jako relevantní.

5.2.2 Vzorek A3

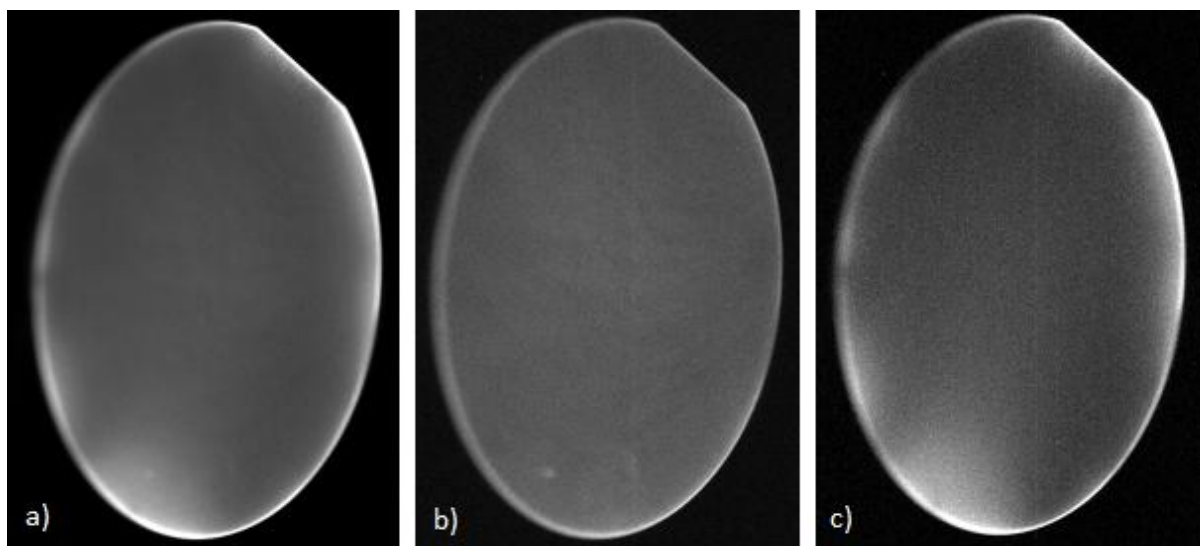


Obr. 30: Fota struktury scintilačního detektoru A3 a) bez filtru, b) s filtrem propouštějícím modrou oblast spektra, c) s filtrem propouštějící žlutou část spektra. Rtg záření dopadá na stranu aktivní oblasti. Kamera snímá obraz také ze strany aktivní oblasti.

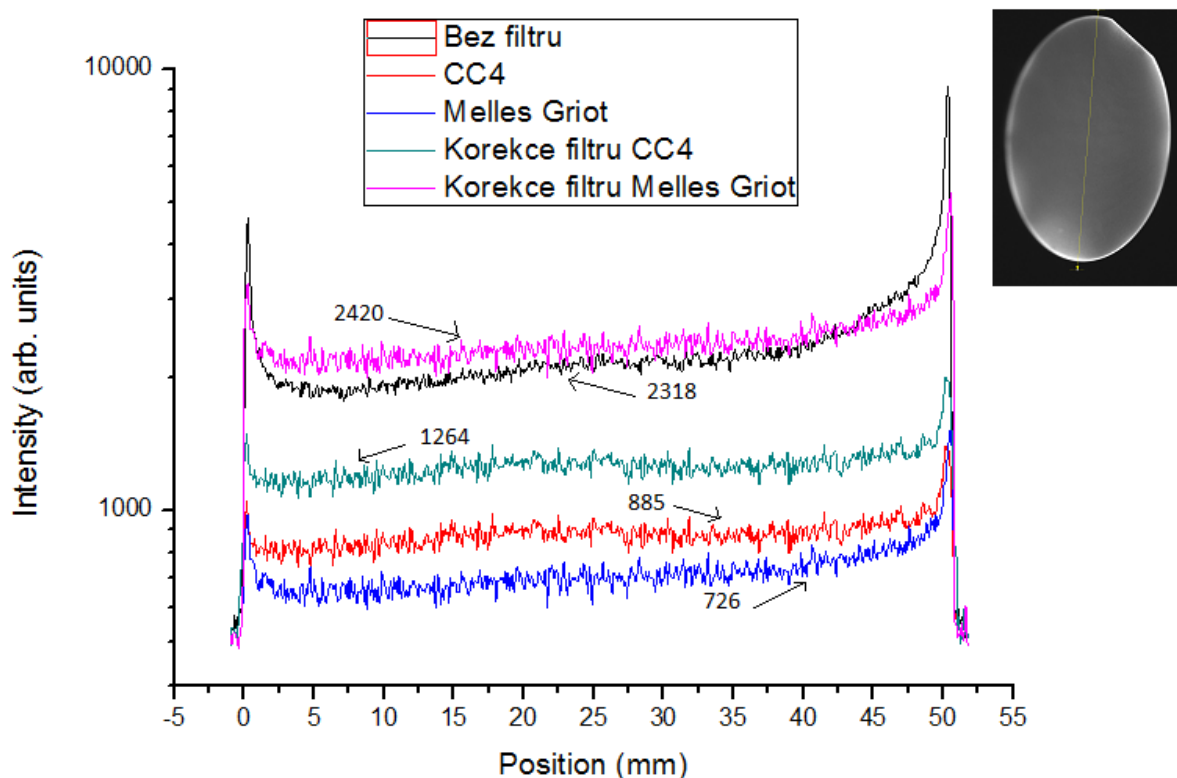


Obr. 31: Rozložení intenzity emise světla podél linie pro vzorek A3, rtg záření dopadající na stranu aktivní oblasti a kamera je na téže straně. Číselné hodnoty udávají střední hodnoty křivek intenzit.

Na Obr. 30 jsou zobrazeny foto vzorku A3 při dopadu rtg záření na aktivní oblast. Opět jsou zde patrné intenzivnější oblasti emise na okraji vzorku. Tyto oblasti jsou patrné u všech tří fotek, a proto rozložení intenzity je stejné pro modré i žluté spektrum. To potvrzuje i liniové rozložení intenzity emise, které je vidět na Obr. 31.



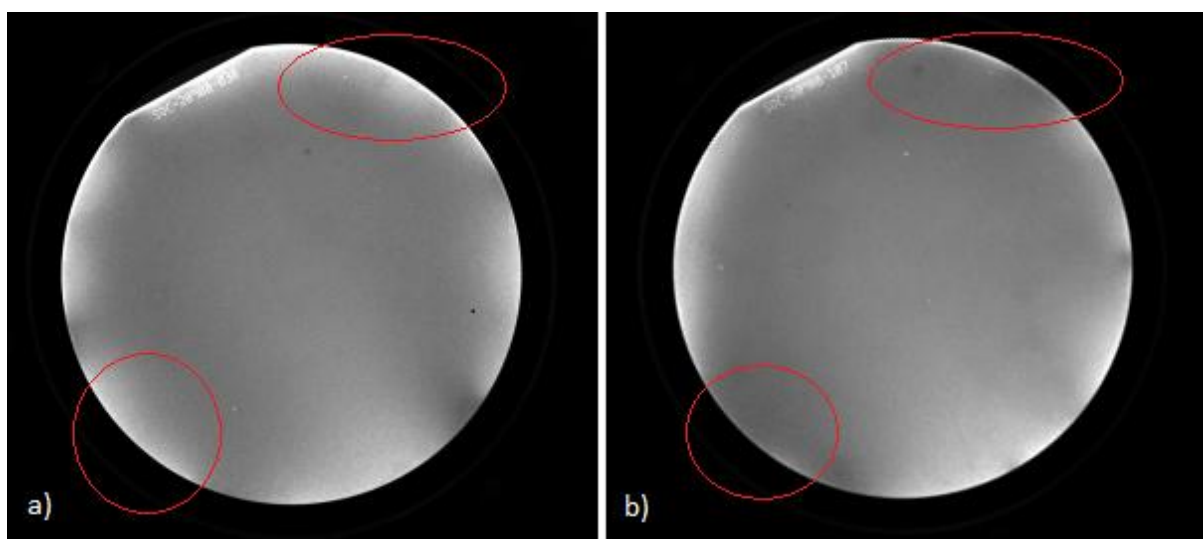
Obr. 32: Fota struktury scintilačního detektoru A3 a) bez filtru, b) s filtrem propouštějícím modrou oblast spektra, c) s filtrem propouštějící žlutou část spektra. Rtg záření dopadá na stranu safírového substrátu. Kamera snímá obraz také ze strany substrátu.



Obr. 33: Rozložení intenzity emise světla podél linie pro vzorek A3, rtg záření dopadající na stranu safírového substrátu a kamera je na téže straně. Číselné hodnoty udávají střední hodnoty křivek intenzit.

Obr. 32 a Obr. 33 opět zobrazuje vzorek A3 při dopadu rtg záření na safírový substrát. Jako u vzorku A1 je zde zajímavá druhá fotka (modré spektrum). Opět zde nejsou vidět intenzivnější oblasti emise na okraji vzorku. Tyto oblasti tedy pocházejí pouze od žlutého spektra. Intenzita modrého světla je nepatrně intenzivnější, což je vidět na Obr. 33.

5.3 Porovnání vzorků A1 a A3



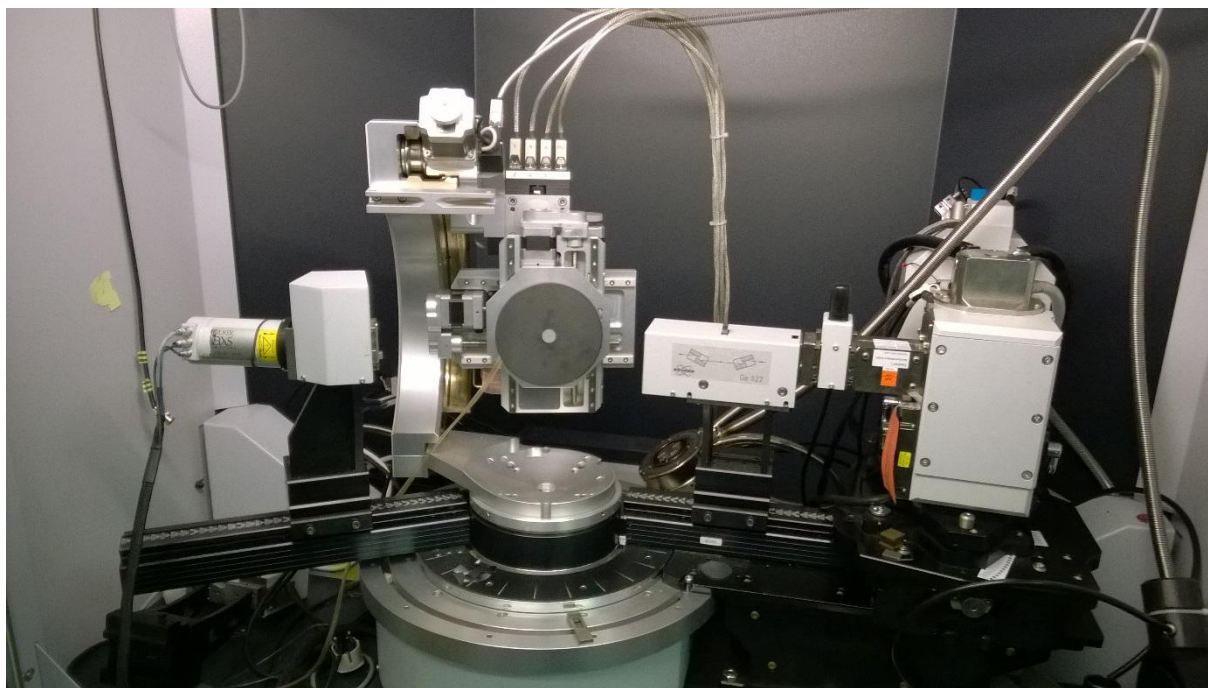
Obr. 34: Porovnání vzorků a) A1 a b) A3 při dopadu rtg záření na aktivní stranu a při rozložení aparatury, kde kamera je umístěna za vzorkem (díváme se tudíž v tomto případě na stranu substrátu).

Na základě měření dvou vzorků A1 a A3 byla snaha zjistit, zda tyto vzorky mají stejné rozložení emitujícího světla. Na Obr. 34 jsou zobrazeny oba vzorky při stejných parametrech měření. Z tohoto porovnání byla snaha zjistit, zda intenzivní oblasti emise na okrajích vzorků mají stejné rozložení u obou vzorků. Na obrázku jsou zobrazeny dvě oblasti, kde tato intenzita není stejná. V horní části vzorku je patrné, že vzorek A1 má intenzitu emise výrazně větší než vzorek A3. Další rozdíl, který je více markantní, je v levé dolní části obrázku. Tady je vidět, že opět emise u vzorku A1 je zde výrazně větší než u druhého vzorku. Lze tedy říci, že rozložení emise světla není stejné u obou vzorků, i když byly připravovány najednou při stejných vstupních parametrech a měly by teoreticky mít stejné parametry růstu a tedy i stejné rozložení emise světla.

6 RTG difrakce

Pro studium a popis krystalové struktury se používá mimo jiné metoda difrakce svazků fotonů, neutronů a elektronů. V této části se zabývám difrakcí rtg záření.

Měření rtg difrakce probíhalo v laboratoři ROTAN FZÚ pod vedením doc. Ing. Olivy Pacheroové, CSc. Cílem této kapitoly je získání představy o mřížkových parametrech krystalové struktury vrstvy a též jaká je její tloušťka. Získáním hodnoty celkové tloušťky lze zjistit, kolik vrstev bylo na substrátu vypěstováno. Foto aparatury je na **Obr. 35**.



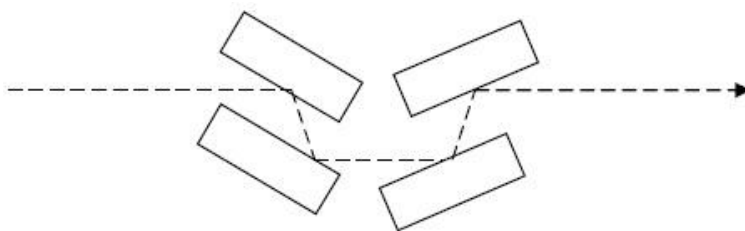
Obr. 35: Foto aparatury, na které byla měřena rtg difrakce v laboratoři ROTAN FZÚ.

6.1 Popis aparatury

Jako zdroj rentgenového záření se obecně používá rentgenová lampa, jejímiž hlavními funkčními částmi jsou žhavená katoda a anoda, obvykle umístěné ve vakuové trubici. Katoda slouží jako zdroj elektronů, které po urychlení vysokým napětím dopadají na anodu. V tomto případě bylo použito wolframové vlákno jako katoda. Anoda byla měděná (měď je výhodná i proto, že je výborným vodičem tepla a má vysoký bod tání). Navíc byla použita rotační anoda, která má oproti statické anodě několik výhod. V důsledku rotace anody nedopadají urychlené elektrony do jednoho místa a tím je zahřívání a odvod tepla rovnoměrnější. Protože

výkon anody byl poměrně vysoký ($P = 12 \text{ kW}$)³, musela procházet anodou ještě chladicí kapalina.

Anodou emitované záření je upravováno před dopadem na vzorek dvěma optickými prvky, které dávají svazku přesné charakteristiky. Nejdříve svazek prochází Göbelovým zrcadlem, čímž se dosáhne toho, že se původně divergentní svazek záření stane paralelním. Poté rentgenový svazek prochází Bartelsovým monochromátorem (viz. Obr. 36). Ten na základě čtyřnásobné difrakce rtg svazku na dvou dokonalých krystalech vybere ze spektrální linky záření o velmi úzce vymezené vlnové délce, v našem případě jde o vlnovou délku⁴ $\text{Cu K}\alpha_1$. Poté už rtg záření dopadá na vzorek. Difraktovaný svazek dále procházel štěrbinou (resp. tunelem), která odfiltrává šum z rozptýleného záření, jehož vzniku se v difraktometru prakticky nedá zabránit. Za touto štěrbinou byl umístěn scintilační detektor. Pro měření v režimu HRXD (High Resolution X-Ray Diffraction) je štěrbina nahrazena tzv. analyzátozem, což je další difrakční (v našem případě krystal s trojnásobnou difrakcí), který s maximální účinností vymezuje detekovaný svazek pouze na měřený difraktovaný svazek.



Obr. 36: Znárodnění průchodu paprsku dvěma „dvouodrazovými“ krystaly v Bartelsově monochromátoru. Převezato z [38].

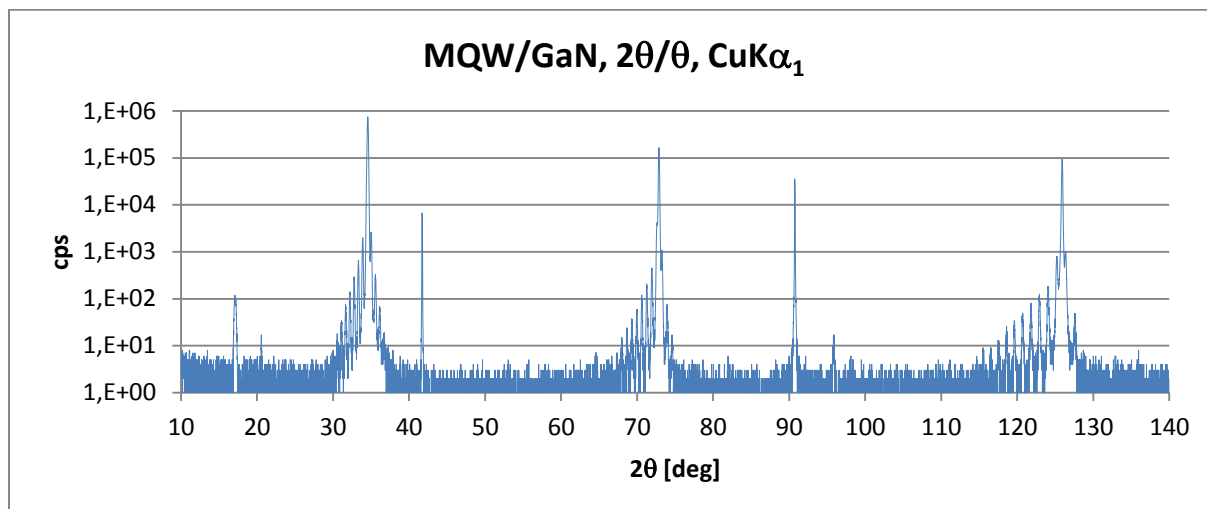
Před samotným měřením difrakce bylo potřeba učinit několik věcí. Nejprve bylo potřeba provést kalibraci úhlů $2\theta=\theta=0$, kdy je detektor namířen přímo proti dopadajícímu svazku (kalibrace $2\theta=0$) a vzorek je také rovnoběžný s dopadajícím svazkem (kalibrace $\theta=0$). Poté bylo potřeba umístit vzorek do poloviny primárního svazku. Docílilo se to postupným posouváním vzorku do svazku (osa z), až byla intenzita poloviční proti původní hodnotě. Před vlastním měřením difrakční křivky bylo potřeba vzorek tzv. najustovat. Jde o nastavení polohy vzorku (osa χ) tak, aby normála k difrakčním rovinám vzorku ležela v tzv. difrakční rovině dané směrem dopadajícího svazku a normálou difrakčních rovin krystalů Bartelsova monochromátoru. Následně už došlo k samotnému měření.

³ Žhavicí napětí a proud měly hodnotu: $U = 40 \text{ kV}$, $I = 300 \text{ mA}$

⁴ $\text{K}\alpha_1$ je pro měď nejsilnější. ($\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$)

6.2 Mřížkový parametr GaN

Nejprve byl proveden celkový orientační sken symetrické difrakce⁵, abychom získali představu o tom, při jakých úhlech dochází ke splnění Braggovy rovnice.



Obr. 37: Závislost počtu pulzů za sekundu (cps) na úhlu 2θ . Cps je v logaritmickém měřítku.

Na Obr. 37 je patrné, že k difrakci dochází ve třech případech (přibližně 35° , 73° , 125°). GaN má hexagonální strukturu a povrch vzorku byl rovnoběžný se systémem mřížkových rovin (001). V difraktogramu vidíme difrakce 2., 4. a 6. řádu na rovinách (001). Zbýlá maxima jsou nejspíše důsledkem prosvítání safíru, na kterém je vrstva vypěstovaná. Pro $n=2$ se jedná o difrakci (002), pro $n=4$ o difrakci (004) a pro $n=6$ o difrakci (006). Dále byly proměřeny jednotlivé difrakce v HR (high resolution). Pro získání mřížkového parametru substrátu (za substrát pokládáme krystal GaN, protože vrstva GaN byla na původní safírové podložce vypěstována v tak velké tloušťce, že krystal pod ní téměř v difrakci nevidíme) byla použita Braggova rovnice.

Tab. 2: Vypočítané mřížkové parametry pro jednotlivé řády difrakce.

n	2θ [deg]	θ [deg]	d [nm]
2	34,537	17,2685	0,259485
4	72,848	36,4240	0,259460
6	125,908	62,9540	0,259458

Výsledná hodnota mřížkového parametru⁶:

⁵ Pro symetrickou difrakci platí: úhel dopadu se rovná úhlu odrazu.

⁶ Standardní výpočet pomocí směrodatné odchylky.

$$d = (0,25947 \pm 0,00004) \text{ nm}$$

Jako tabulková hodnota se uvádí $d=0,25945 \text{ nm}$.

6.3 Tloušťka a počet vrstev v aktivní oblasti kvantových jam

Jak už bylo uvedeno výše, cílem tohoto měření je získat hodnotu mřížkového parametru vypěstované vrstvy (jde o supermřížku, kdy se daný předpis růstu vybrané struktury několikrát identicky opakuje, hledáme „rozměr periodicity“) a její přesnou tloušťku. Pro výpočet obou hodnot vycházíme ze základní Braggovy rovnice. Napíšeme si rovnici obecně pro dva po sobě následující řády difrakce:

$$2 d \sin \theta_{n+1} = (n + 1) \lambda \quad (6.1)$$

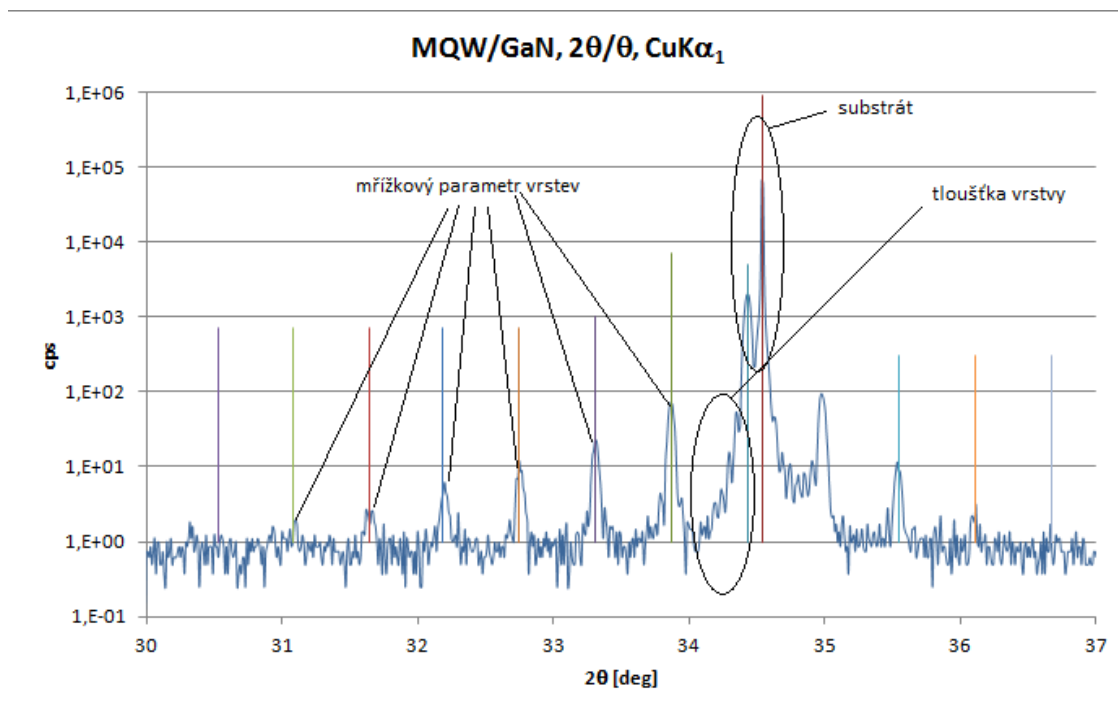
$$2 d \sin \theta_n = n \lambda \quad (6.2)$$

Po odečtení obou rovnic se zbavíme n a vyjde rovnice:

$$2 d \sin \theta_{n+1} - 2 d \sin \theta_n = \lambda \quad (6.3)$$

Pro výpočet parametru d platí vztah:

$$d = \frac{\lambda}{2 (\sin \theta_{n+1} - \sin \theta_n)} \quad (6.4)$$



Obr. 38: Měření difrakce 1. řádu v high resolution.

Na Obr. 38 je vyznačeno, z jakých maxim získáme příslušné parametry. Největší maximum pochází od substrátu GaN. Menší maxima nám ukazují difrakci na vrstvě supermřížky. Mezi nimi jsou tzv. fringe. Vznikají v důsledku interference vlnění na obou rozhraních vrstvy. Z nich lze spočítat danou tloušťku celé vypěstované vrstvy pomocí stejného vztahu, který je uveden výše. Právě pro toto měření malých a hustých „fringů“ bylo nezbytné použít HRXD uspořádání. Pro úplnost dodejme, že existence pěkně vyvinutých „fringů“ není samozřejmostí, ale je dokladem mimořádné dokonalosti vypěstované vrstvy.

Po zpracování dat ze všech grafů byl vypočten mřížkový parametr jednotlivých vrstev:

Tab. 3: Mřížkový parametr jednotlivých vrstev (GaN + InGaN).

n	1	2	3	průměr
d [nm]	16,5	16,4	16,8	16,57

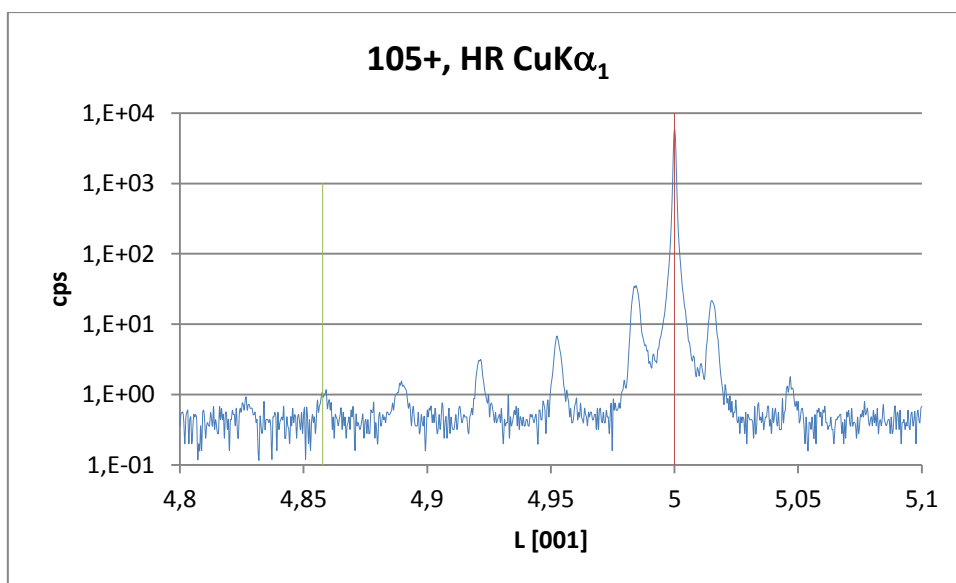
Tloušťka vrstvy vypočtená z „fringů“ je: **d = (165 ± 5) nm**

Z výsledků lze vyvodit několik závěrů. Z Tab. 3 uvedené výše je patrné, že mřížkový parametr vrstvy byl vypočítán pro tři řady difrakce průměrně 16,57 nm. Tato hodnota nám říká, jaký je mřížkový parametr opakující se vrstvy a zároveň nám říká, jaká je její tloušťka (vrstva GaN + vrstva InGaN). Celková tloušťka celé vrstvy vypěstované na substrátu GaN

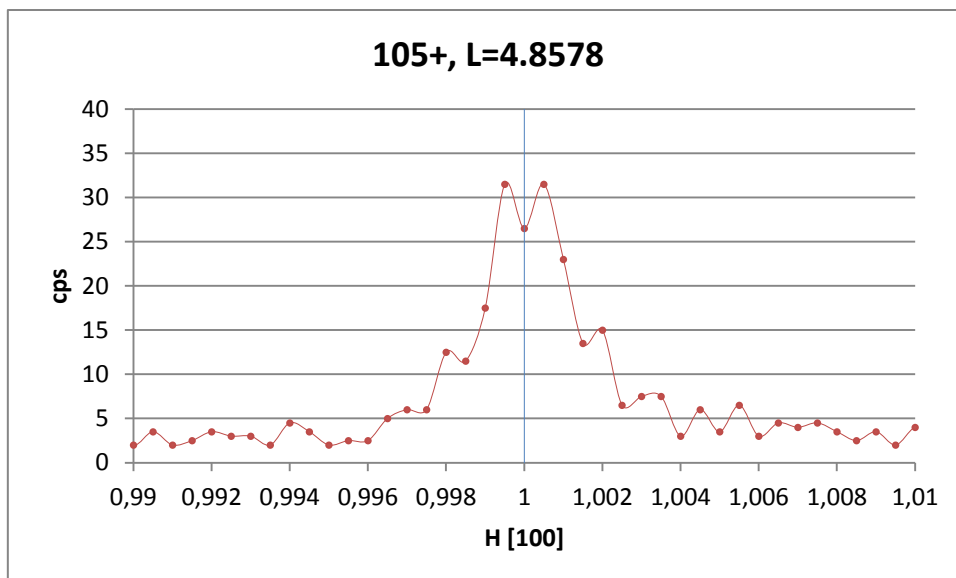
byla vypočítána na 165 nm. Z toho plyne, že na substrátu je vypěstovaných 10 stejných struktur, jejichž tloušťka je přibližně 16,57 nm.

V další části měření bylo cílem získat informaci o tom, jak moc napjatá nebo relaxovaná je vypěstovaná vrstva na substrátu. Tuto informaci jsme získali na základě měření asymetrické difrakce. Zde se omezíme jen na závěry plynoucí z měření, aniž bychom uváděli jejich dosti složité teoretické podklady.

Byly změřeny mapy reciproké mřížky reciproké roviny 101 okolo difrakčního bodu asymetrické difrakce 105 v obou možných asymetriích (+ -), ze kterých se dalo usoudit, že vrstva je napjatá. Toto zjištění bylo plně dokázáno změřením přesných L a H skenů přes maxima substrátu a jedno vybrané maximum supermřížky. L-sken ve vysokém rozlišení je na Obr. 39. Z tohoto skenu jsme vybrali maximum $L=4.8578$, které je dostatečně intenzivní a přitom dostatečně daleko od maxima substrátu ($L=5$). Na Obr. 40 je vidět, že maximum H-skenů leží stejně jako pro maximum substrátu v hodnotě $H=1$, což je směrodatné pro závěr, že vrstva zůstala **plně** napjatá.



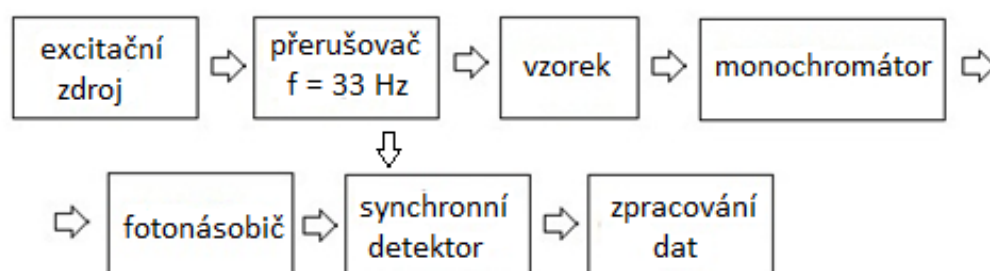
Obr. 39: L-sken asymetrické difrakce 105+. Naznačen bod 4,8578.



Obr. 40: Měření polohy difrakce vrstvy v recipročním prostoru (tzv. *H*-sken).

7 Fotoluminiscence

Měření fotoluminiscence probíhalo ve FZÚ v Praze v oddělení Polovodičů. Schéma aparatury je zobrazeno na Obr. 41. Na Obr. 42 je foto aparatury. Jako excitační zdroj byl použit polovodičový laser LD-375 s výkonem $P = 70 \text{ mW}$. Excitační vlnová délka byla 375 nm . Paprsek procházel přes přerušovač (s frekvencí 33 Hz) na vzorek, který byl umístěn na křemíkové podložce. Křemík má šířku zakázaného pásu $1,11 \text{ eV}$ a je nepřímý polovodič, tedy intenzita případné luminiscence při pokojové teplotě bude velmi malá. Spektrálně měříme v jiné oblasti, tím pádem máme jistotu, že měříme pouze luminiscenci vzorku. Vzorek byl umístěn v jednom ohnisku eliptického zrcadla, v druhém ohnisku byla vstupní štěrba monochromátoru, aby co nejvíce emitovaného světla bylo detekováno. Byl použit monochromátor SDL1 se dvěma mřížkami (každá měla 600 vrypů na 1 mm). Za monochromátorem byl umístěn fotonásobič FN – GaAs se zesílením $G = 10^6$. Spektrální šířka tohoto fotonásobiče je $1,6 \text{ nm}$ na 1 mm štěrby. Velkou výhodou je, že tento fotonásobič má stejnou citlivost v oblasti od 400 nm do 800 nm . Citlivost byla nastavena na 1 mV . Synchronní detektor byl použit PAR 2505.

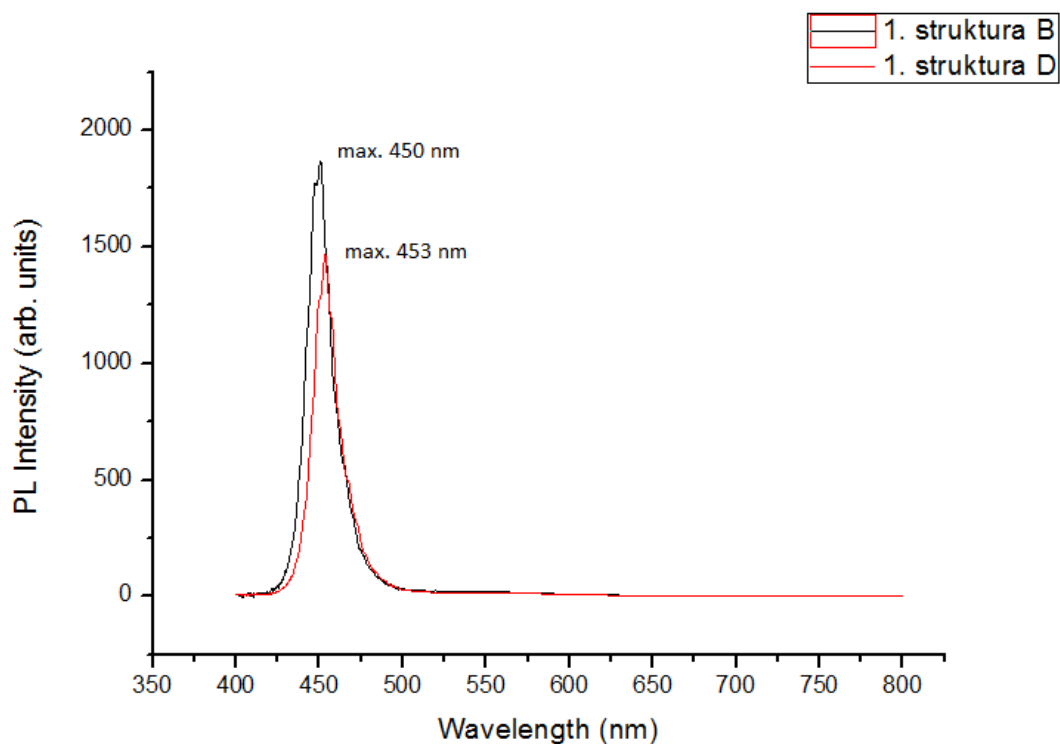


Obr. 41: Schéma aparatury pro měření fotoluminiscence.



Obr. 42: Foto aparatury na oddělení polovodičů FZÚ, na které se měřila fotoluminiscence.

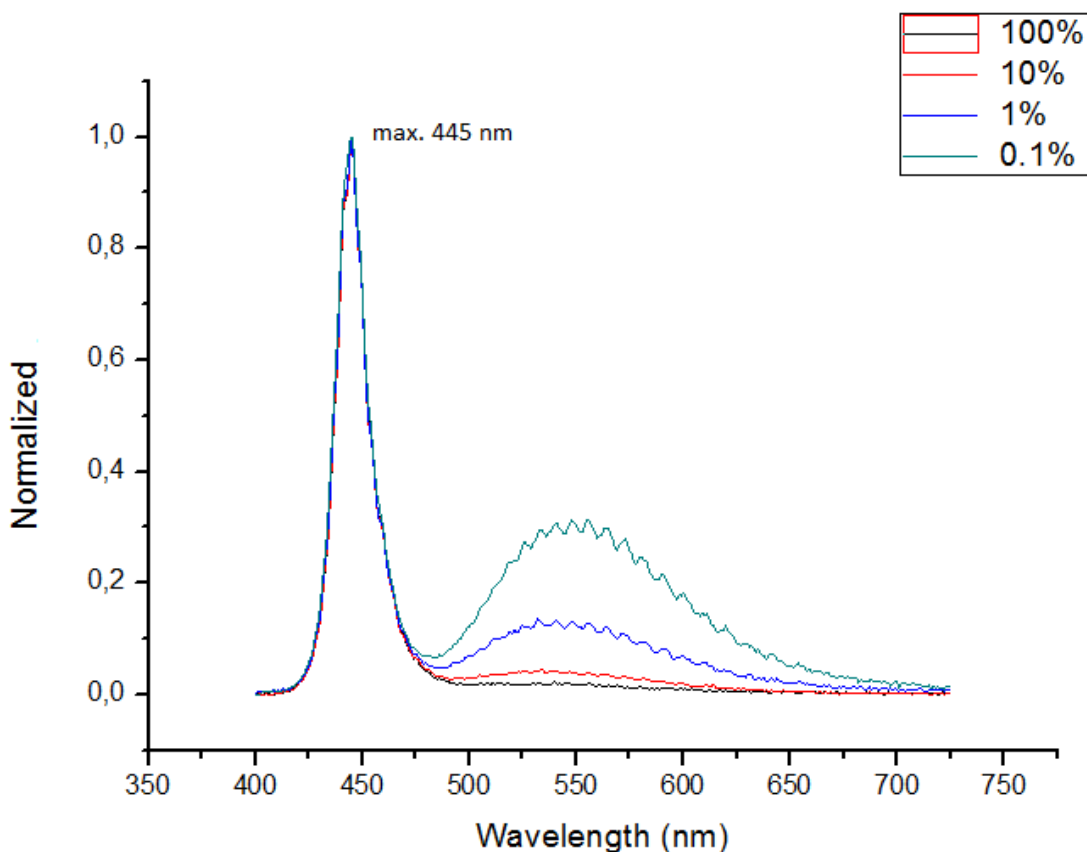
7.1 První struktura



Obr. 43: Fotoluminiscenční spektra první struktury pro dva vzorky z téže desky s označením B a D, $\lambda_{\text{ex}}=375$ nm, $P=70$ mW.

Na Obr. 43 je zobrazen graf fotoluminiscenčního spektra prvního typu nano-heterostruktury pro dva vzorky. Ze čtyř palcové desky byly vyříznuty menší vzorky, které pak byly následně měřeny. V tomto případě byl vzorek s označením B vyříznut na okraji desky a vzorek s označením D byl vyříznut vedle předchozího, ale směrem do středu desky. Z grafu je

patrné, že spektra se liší. Rozdíl v pozicích maxima jsou 3 nanometry. Teoreticky by měla obě maxima být totožná, protože se jednalo o jeden typ struktury při jedné výrobě. Ale prakticky dochází při výrobě k nehomogenitám. Speciálně na okrajích mohou mít vytvořené vrstvy nepatrně jiné parametry než je tomu uprostřed vzorku. Luminiscenční pásy s maximy 450 nm a 453 nm pochází z kvantové jámy. Intenzita je velká a je to způsobeno tím, že budíme přímo kvantovou jámu.



Obr. 44: Fotoluminiscenční spektrum první struktury s použitím filtrů na snížení intenzity buzení laserem, $\lambda_{ex}=375$ nm, $P=70$ mW, plošná hustota 10 W/cm² při 100 % intenzitě.

Na Obr. 44 jsou porovnána 4 normalizovaná fotoluminiscenční spektra téže struktury získaná při různé intenzitě buzení. Byly použity dva filtry, které propustí 10 % záření, respektive 1 % záření. Nejprve byl použit pouze první filtr, poté pouze druhý filtr a nakonec oba dva dohromady. Získali jsme tedy měření při 100 % intenzitě, 10 % intenzitě, 1 % intenzitě a nakonec při 0,1 % intenzitě. Hustota dopadajícího záření na vzorek byla při 100 % intenzitě 10 W/cm². To znamená, že pro 10 % to bylo 1 W/cm², následně $0,1$ W/cm² a nakonec $0,01$ W/cm². Z grafu je zřejmé, že se snižující se intenzitou buzení dochází ke změně poměru intenzit luminiscence modrého pásu pocházejícího z MQW a žlutého pásu

s maximem kolem 550 nm. Jedná se o nežádoucí pás, který je potřeba co nejvíce potlačit pro budoucí aplikační využití této struktury.

Maximum emise z kvantové jámy je při všech těchto měřeních stejná (445 nm). Při měřeních dochází k chybám ± 2 nm. Reprodukovatelnost našich měření je tedy velice dobrá. Pokud tuto hodnotu porovnáme s hodnotami maxim na Obr. 43, zjistíme, že opět došlo k mírnému posunu. Jelikož se jedná o stejnou strukturu ze stejné desky, mělo by být maximum na stejné pozici. Ale měření spekter s filtry bylo prováděno na vzorku, který byl vyříznut na jiné části desky. Proto je maximum posunuto asi o 5 nanometrů (respektive 8 nm) než u předchozích měření.

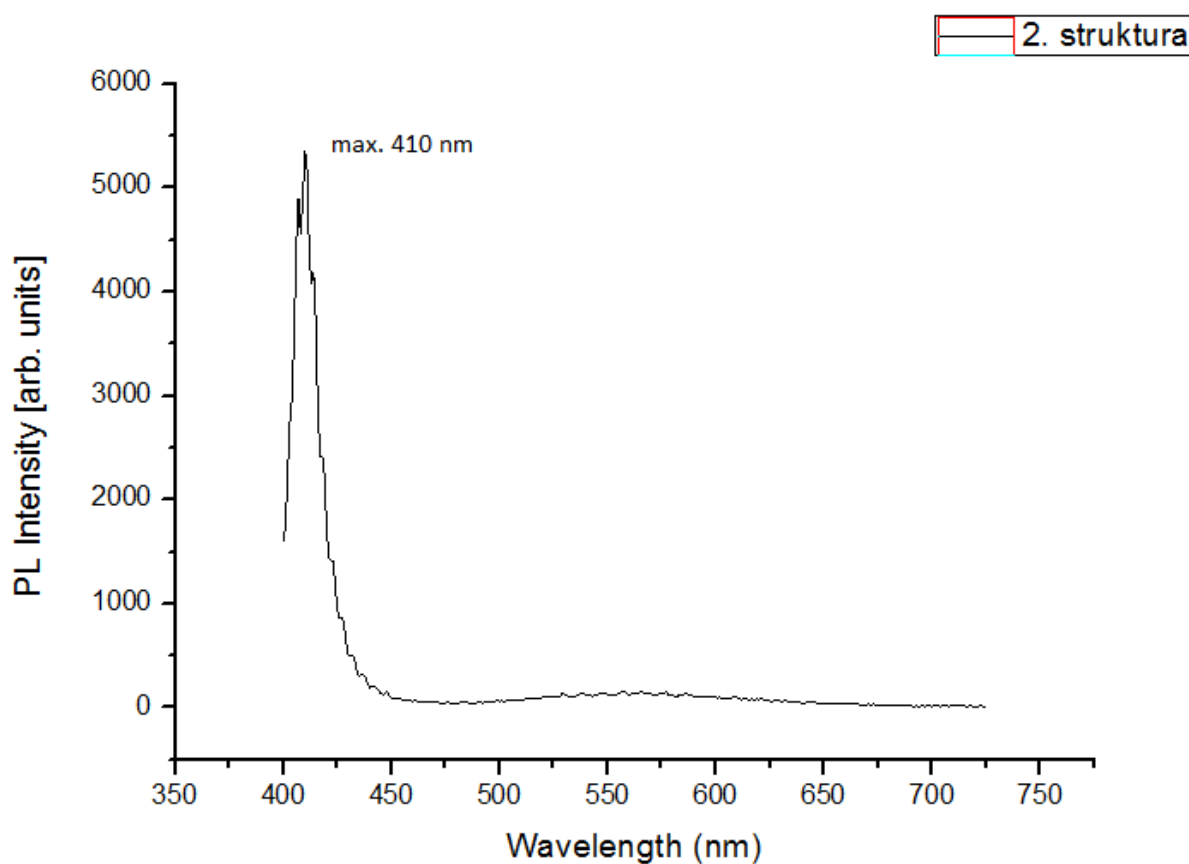
Z Obr. 44 lze také získat informace o tom, jaký je poměr intenzit luminiscenčních pásů kvantové jámy a žlutého pásu. Pro získání této informace bylo potřeba vypočítat plochu pod křivkou pomocí integrálu. V Tab. 4 jsou zobrazeny vypočtené hodnoty pro všechny luminiscenční pásy. Zpracování probíhalo pomocí programu Origin a funkce Integrate multiple peaks.

Tab. 4: Vypočítané plochy pod křivkami a jejich poměr při různé intenzitě buzení.

	Lum. pás QW (410 - 485 nm)	Žlutý pás (485 - 650 nm)	Poměr QW/žlutý
100%	20,246	2,313	8,75
	Lum. pás QW (410 - 485 nm)	Žlutý pás (485 - 650 nm)	Poměr QW/žlutý
10%	20,201	2,772	7,29
	Lum. pás QW (410 - 485 nm)	Žlutý pás (485 - 650 nm)	Poměr QW/žlutý
1,0%	19,15	9,974	1,92
	Lum. pás QW (410 - 485 nm)	Žlutý pás (485 - 650 nm)	Poměr QW/žlutý
0,1%	17,906	22,921	0,78

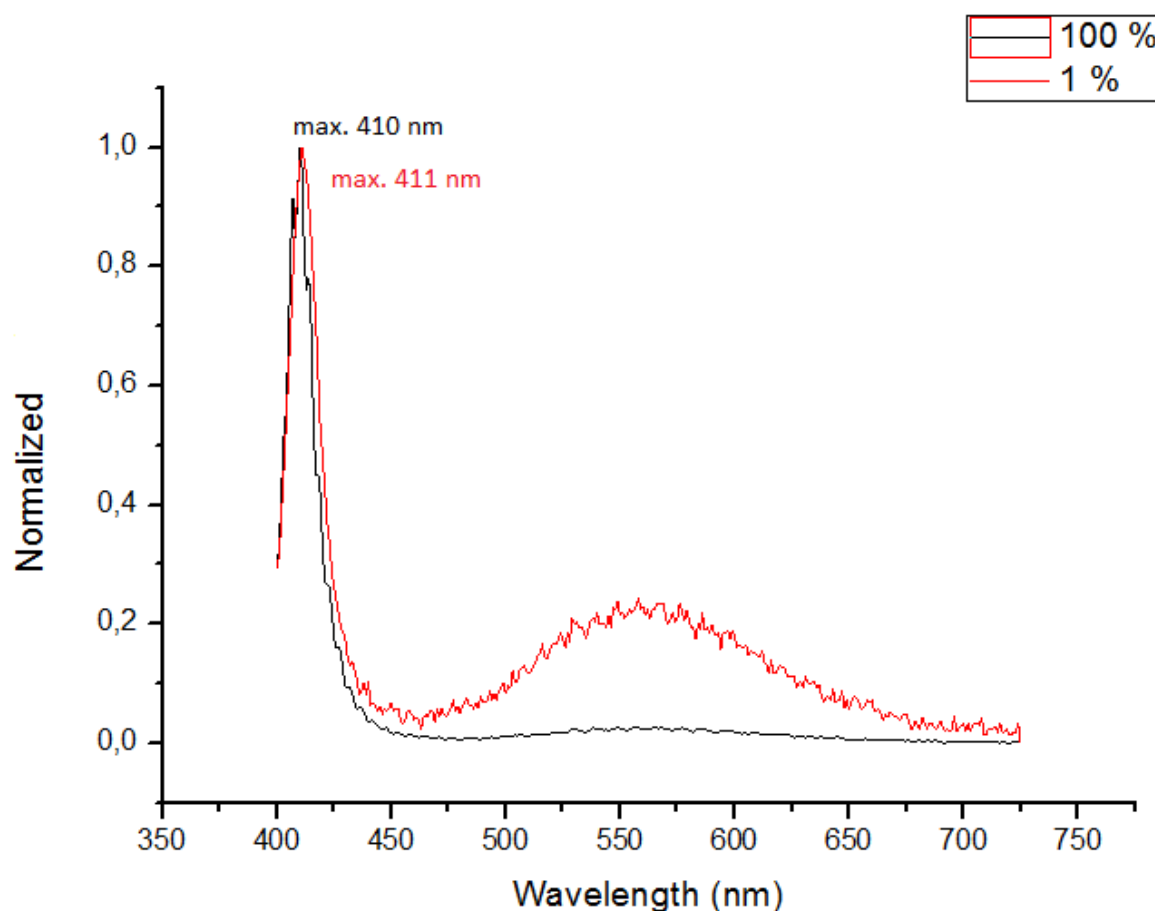
Při buzení bez filtru (100 % intenzita) je intenzita luminiscenčního pásu kvantové jámy asi 8,7 krát větší než intenzita žlutého pásu. Tento poměr se výrazně snižuje při menší intenzitě buzení. Při 0,1 % intenzity buzení už intenzita žlutého pásu předčí intenzitu luminiscenčního pásu kvantové jámy a poměr je 0,78. To znamená, že při této malé intenzitě buzení je žlutý pás $1/0,78 = 1,28$ krát intenzivnější než luminiscenční pás kvantové jámy. To je velice nepříjemný fakt pro reálné aplikace.

7.2 Druhá struktura



Obr. 45: Fotoluminiscenční spektrum druhé struktury vzorku A2, $\lambda_{ex}=375$ nm, $P=70$ mW.

Na Obr. 45 je fotoluminiscenční spektrum druhého typu nano-heterostruktury. Jsou zde vidět rozdíly oproti předchozímu typu struktury. A to je pozice maxima luminiscenčního pásu kvantové jámy. U této struktury došlo k posunu do kratších vlnových délek. Maximum je u 410 nanometrů. Jedná se o posun asi o 40 nanometrů. Důvodem je jiný obsah indiumu v ternární sloučenině InGa_N jak už bylo popsáno dříve. Jelikož intenzita buzení byla 100 %, tak se v tomto případě žlutý pás neprojevuje. Na grafu je patrný mírný nárůst u 550 nm, ale je velice malý. Měření muselo být prováděno od 400 nanometrů, protože použitá mřížka 600 vrypů na 1 mm pracuje ve spektrální oblasti 400 – 1000 nm. Proto není na grafu celý luminiscenční pás kvantové jámy. Měření bylo prováděno pouze do 725 nm, aby zde nedocházelo k nepřesnostem měření v důsledku dvojnásobku vlnové délky budícího laseru (375 nm).



Obr. 46: Fotoluminiscenční spektrum druhého typu struktury vzorku A2 s použitím filtrů na snížení intenzity buzení laserem, $\lambda_{ex}=375$ nm, $P=70$ mW, plošná hustota 10 W/cm² při 100 % intenzitě.

Na Obr. 46 jsou opět zobrazena fotoluminiscenční spektra druhého typu vzorku při 100 % intenzitě buzení a při 1 % intenzitě buzení. Stejně jako v případě prvního typu struktury je zde stejný trend. Při snížení intenzity buzení dochází k nárůstu žlutého pásu kolem 550 nm. Oproti měření prvního typu struktury zde také dochází k mírné změně tvaru luminiscenčního pásu kvantové jámy. Pro 100 % intenzitu buzení je maximum u 410 nm a pro 1% intenzitu buzení je to 411 nm. Tento posun maxima je způsoben nepřesností měření, protože odchylka u těchto měření bývá ± 2 nm. Tvar luminiscenčního pásu kvantové jámy je nepatrně odlišný. Mohlo by to být způsobeno změnou (posunem) optické cesty při výměně filtrů.

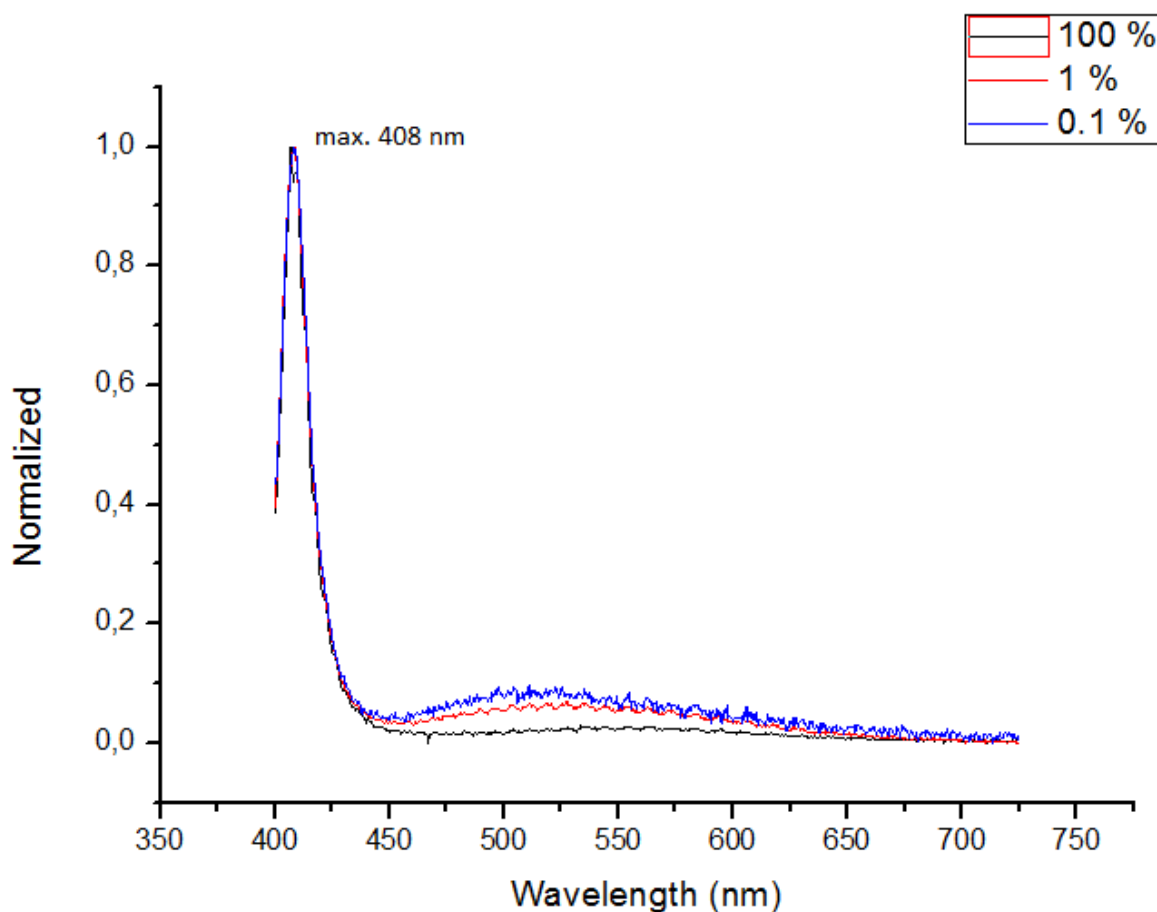
Opět je důležité a vypovídající znát poměr intenzit luminiscenčního pásu kvantové jámy a žlutého pásu. Jako v případě první struktury byl integrál vypočten v programu Origin pomocí funkce Integrate multiple peaks. Protože luminiscenční pás kvantové jámy není celý na grafu znázorněn (z důvodů, které jsem uváděl výše), přidal jsem si pás od 410 nanometrů

do 370 nanometrů pomocí hodnot z pravé strany luminiscenčního pásu. Potom bylo možno vypočítat plochu pod tímto pásem. Výsledky jsou v Tab. 5.

Tab. 5: Vypočtené plochy pod křivkami obou pásů a jejich poměr pro vzorek A2.

	Lum. pás QW (370 - 450 nm)	Žlutý pás (500 - 650 nm)	Poměr QW/žlutý
100%	19,09	2,74	6,97
	Lum. pás QW (370 - 450 nm)	Žlutý pás (475 - 675 nm)	Poměr QW/ žlutý
1%	20,79	23,72	0,88

Při 100 % intenzitě buzení je intenzita luminiscenčního pásu kvantové jámy 6,97 krát větší než žlutého pásu. Při malé intenzitě buzení (1 %) se poměr obrátí a intenzita žlutého pásu je $1/0,88 = 1,13$ krát větší než intenzita luminiscenčního pásu kvantové jámy. Jedná se o stejný trend jako u předchozí struktury, ale poměr je u této druhé struktury větší než u první struktury. To znamená, že došlo ke snížení intenzity žlutého pásu.



Obr. 47: Fotoluminiscenční spektrum druhého typu struktury vzorku A1 s použitím filtrů na snížení intenzity buzení laserem, $\lambda_{ex}=375$ nm, $P=70$ mW, plošná hustota 10 W/cm² při 100 % intenzitě.

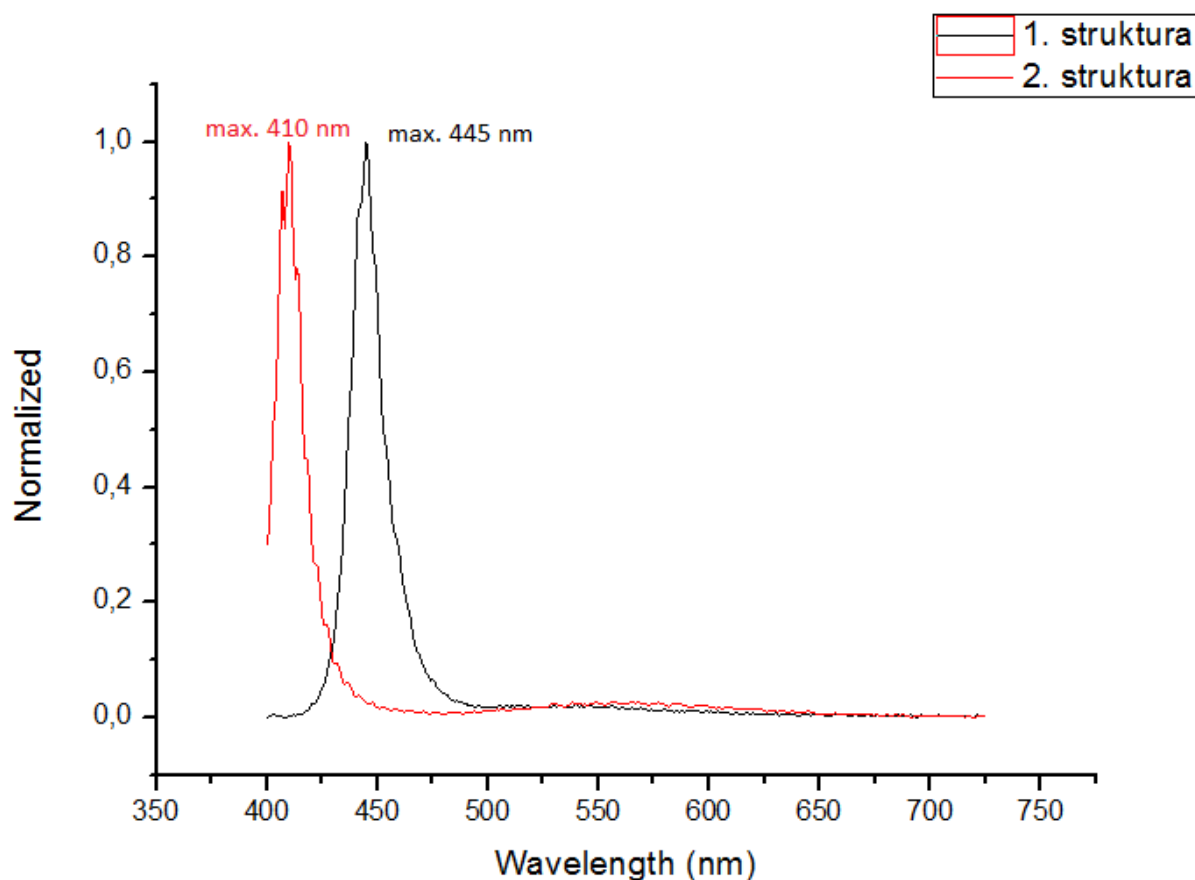
Na Obr. 47 jsou fotoluminiscenční spektra druhého typu struktury vzorku A1 při 100 % intenzitě, 1 % intenzitě a 0,1 % intenzitě buzení. Dochází k nárůstu žlutého pásu, ale není to tak výrazné jako u vzorku A2. Maximum luminiscenčního pásu kvantové jámy je u 408 nm. Tvar maxima je totožný u všech třech měření. Výpočet poměru intenzit luminiscenčního pásu kvantové jámy a žlutého pásu je v Tab. 6.

Tab. 6: Vypočtené plochy pod křivkami obou pásů a jejich poměr pro vzorek A1.

	Lum. pás QW (377 - 440 nm)	Žlutý pás (475 - 625 nm)	Poměr QW/žlutý
100%	18,06	1,61	11,22
	Lum. pás QW (377 - 440 nm)	Žlutý pás (450 - 615 nm)	Poměr QW/žlutý
1%	18,07	4,04	4,47
	Lum. pás QW (377 - 440 nm)	Žlutý pás (450 - 615 nm)	Poměr QW/žlutý
0,1%	18,201	5,71	3,19

Při 100 % intenzitě buzení je intenzita luminiscenčního pásu kvantové jámy 11,22 krát větší než žlutého pásu. Při malé intenzitě buzení (1 %) je poměr 4,47. Výrazně tedy došlo ke snížení intenzity žlutého pásu oproti prvnímu typu struktury.

7.3 Porovnání první a druhé struktury



Obr. 48: Fotoluminiscenční spektra obou struktur, $\lambda_{ex}=375$ nm, $P=70$ mW.

Na Obr. 48 je porovnání první a druhé struktury. Největší rozdíl je v posunu maxima luminiscenčního pásu kvantové jámy od 445 nm na 410 nm. Byla snaha dostatečně oddělit luminiscenční pás kvantové jámy a žlutý pás, aby se mohl při aplikacích použít filtr na odstranění pomalého žlutého pásu. Na grafu je vidět, že výrazná změna u žlutého pásu nenastala. Tento pás pravděpodobně pochází z defektů a poruch v heterostruktuře, a proto se pozice výrazně nemění.

Co se ale změnilo, je intenzita žlutého pásu, jak bylo vypočítáno výše. V Tab. 7 je porovnání poměrů luminiscenčního pásu kvantové jámy (QW) a žlutého pásu pro všechny tři měřené vzorky. Porovnáním 1. struktury a 2. struktury (vzorek A1) lze říci, že došlo ke snížení intenzity žlutého pásu. Vzorek A2 (také druhá struktura) tento trend nepotvrzuje. U tohoto vzorku je naopak intenzita žlutého pásu větší než u prvního vzorku. Pravděpodobně to bude způsobeno tím, že vzorek A2 byl vyříznut u okraje desky a tudíž kvalita vrstev nebyla taková jako uprostřed desky. Na okrajích je mnohem více defektů, které jsou pravděpodobně

příčinou žlutého pásu. Proto hodnoty neodpovídají vzorku A1 a jsou i horší než hodnoty první struktury.

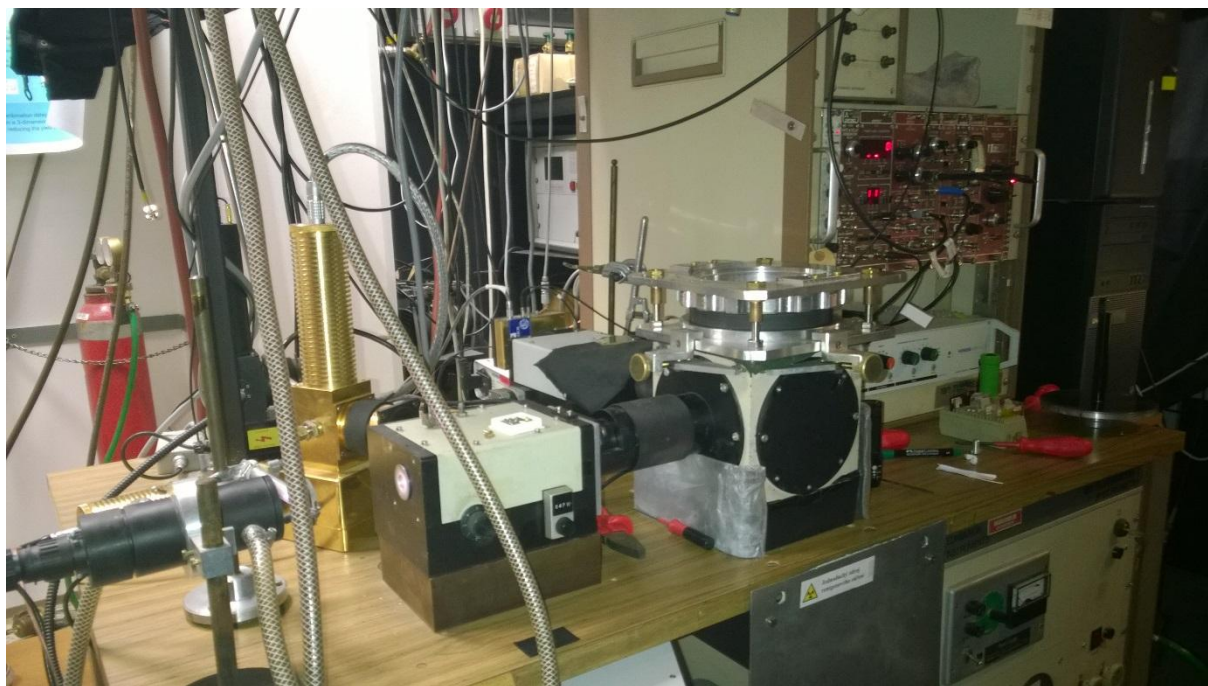
Tab. 7: Porovnání poměrů luminiscenčního pásu kvantové jámy a žlutého pásu pro všechny vzorky. Chyba hodnot ± 1 . Plošná hustota při 100 % intenzitě buzení je 10 W/cm^2 .

Buzení 375 nm	1. struktura	2. struktura A2 (kraj)	2. struktura A1 (střed)
100%	8,75	6,97	11,22
10%	7,29	---	---
1%	1,92	0,88	4,47
0,1%	0,78	---	3,19

Chyba hodnot v Tab. 7 je ± 1 . Je způsobena nepřesným odečtem okrajů luminiscenčních pásů, odkud by měl probíhat výpočet ploch pod křivkami. Dále také všechna měření nebyla provedena ve stejný den a při stejném nastavení. Především nastavení laseru mohlo být trochu odlišné, a to mohlo ovlivnit výsledné hodnoty. Intenzita buzení ovlivňuje luminiscenční pás kvantové jámy. U žlutého pásu dochází při určité intenzitě buzení k saturaci. Defekty a další příměsi, které způsobují žlutý pás, jsou obsaženy ve struktuře v konečném množství, a proto při dostatečně velké intenzitě buzení dojde k saturaci a žlutý pás se dále nezvyšuje. Naopak v kvantové jámě se počet elektron-děrových párů stále zvyšuje s intenzitou buzení a nedochází k saturaci. Proto nastavení laseru také ovlivňuje výsledky.

8 Radioluminiscence, luminiscenční dosvit a fotoluminiscence

Měření radioluminiscence, fotoluminiscence a luminiscenčního dosvitu probíhalo ve FZÚ u Ing. Vítězslava Jarého, PhD. na oddělení optických materiálů, které je vedené Ing. Martinem Niklem, CSc. Byla zkoumána druhá struktura a konkrétně vzorek A2. Foto aparatury je na *Obr. 49*.



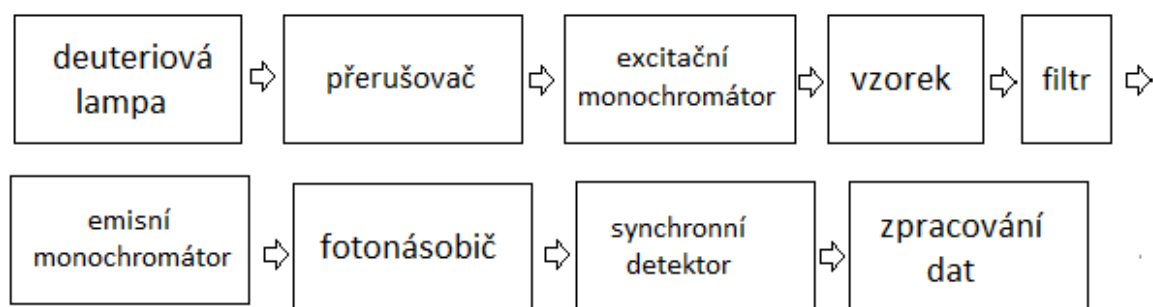
Obr. 49: Foto aparatury, na které byla měřena radioluminiscence, excitační a emisní spektra fotoluminiscence a luminiscenční dosvit.

8.1 Fotoluminiscence – excitační a emisní spektra

Měření emisního spektra probíhá tak, že je nastavena fixní vlnová délka u excitačního monochromátoru. To znamená, že buzení vzorku probíhá pomocí fixní vlnové délky.

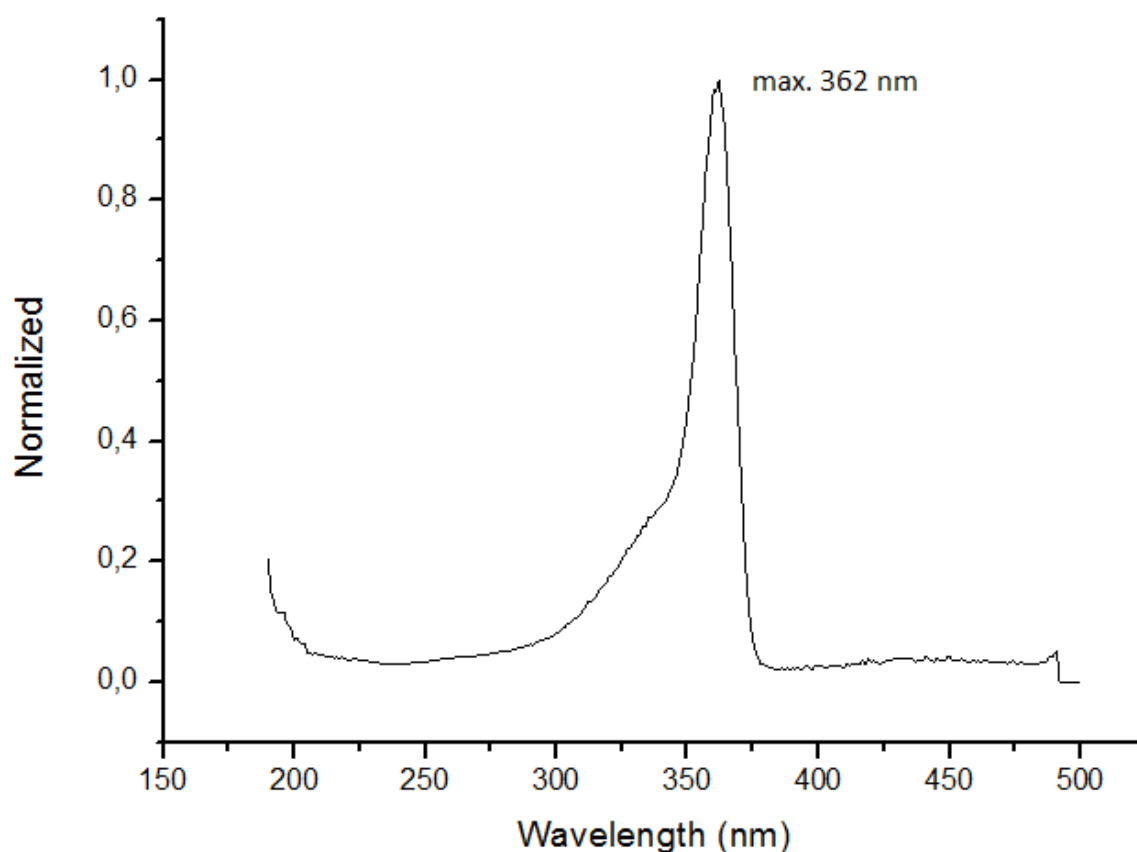
U měření excitačního spektra je to naopak. Máme nastavenou fixní vlnovou délku u emisního monochromátoru. Výstupní vlnová délka je tedy stále stejná a excitace probíhá přes škálu vlnových délek.

Schéma aparatury, na které probíhalo měření excitačních a emisních spekter, je zobrazeno na *Obr. 50*.



Obr. 50: Schéma aparatury na měření excitačních a emisních spekter.

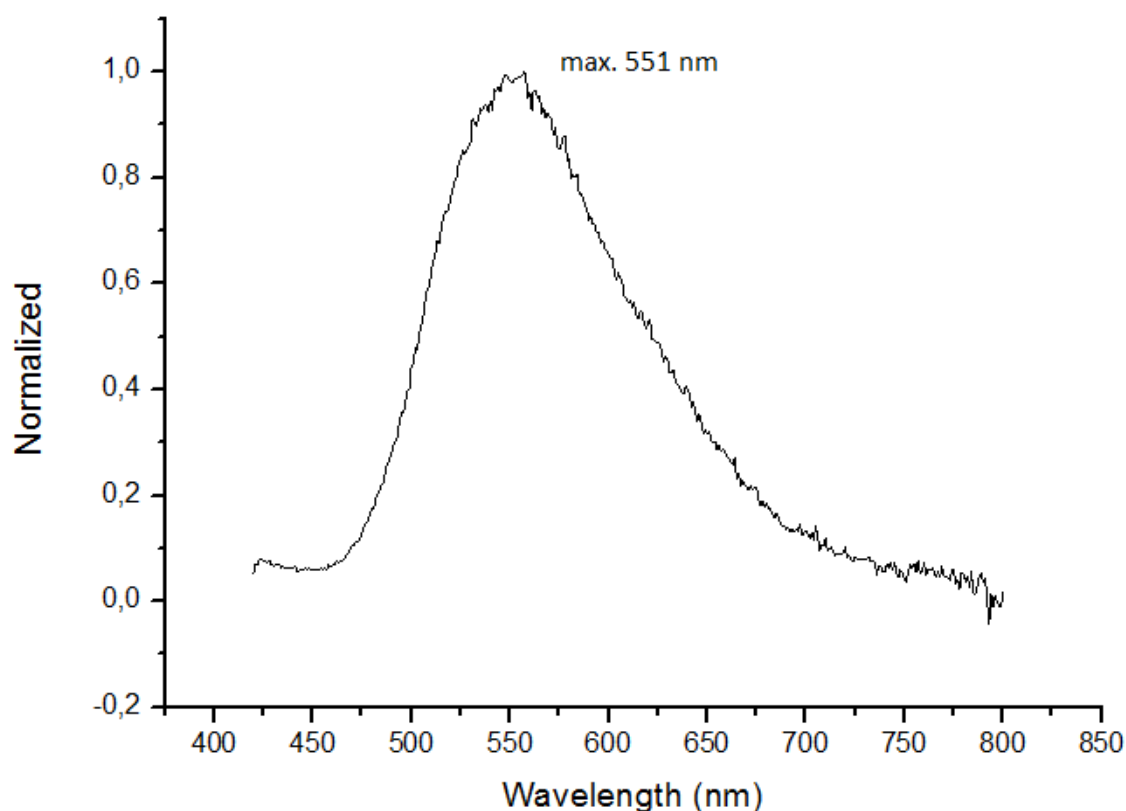
Pro měření byla použita deuteriová lampa, která má maximum intenzity emise u 160 nm. Dále byly použity dva monochromátory. Jeden před vzorkem (excitační) a druhý za vzorkem (emisní). Záření z emisního monochromátoru putovalo do fotonásobiče TBX-04 (IBH Scotland), který byl chlazen Peltierovým článkem. Signál z fotonásobiče putoval do synchronního detektoru. Následovalo zpracování dat v počítači.



Obr. 51: Excitační spektrum vzorku A2 (druhá struktura). Excitace v rozmezí 190 – 500 nm. Fixní emisní vlnová délka 550 nm.

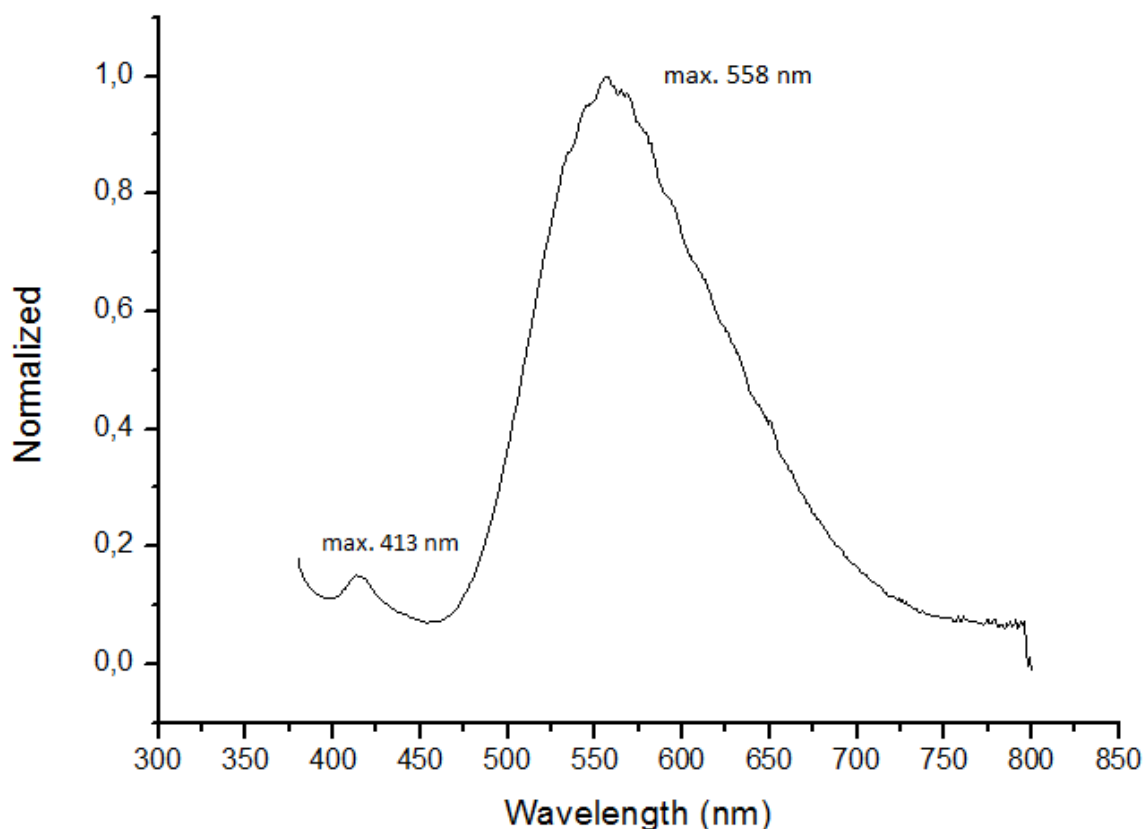
Na Obr. 51 je graf excitačního spektra. Excitace probíhala v rozmezí vlnových délek 190 – 500 nm. Emisní vlnová délka byla fixní 550 nm. Byl použit filtr před emisním

monochromátorem, který propouštěl světlo od 510 nm výše. Tím se zajistilo, aby do emisního monochromátoru neprošlo světlo ze zdroje. Maximální intenzita buzení byla u 362 nm, jak je patrné na grafu. Absorpce přicházejícího záření v kvantové struktuře probíhá výhradně v GaN (větší tloušťka vrstev bariér než vrstev InGaN). GaN má šířku zakázaného pásu 3,44 eV. Po přepočtu této energie na vlnovou délku získáme hodnotu 360 nm. Tato hodnota víceméně odpovídá naměřené hodnotou. Pro emisi na vlnové délce 550 nm je tedy nejúčinnější buzení na vlnové délce 362 nm. Trend křivky na Obr. 51 potvrzuje domněnku, že absorpce záření probíhá v GaN. Při snižování energie excitačního záření (delší vlnová délka) dochází k rapidnímu poklesu emise. Energie není dostatečná, aby překonala zakázaný pás GaN a excitovala elektrony z valenčního pásu do vodivostního pásu. Důvod nárůstu křivky u 200 nm je nejasný. Možná je to způsobeno světlem ze zdroje.



Obr. 52: Emisní spektrum vzorku A2 (druhá struktura). Fixní excitační vlnová délka 362 nm. Emisní spektrum v rozmezí 420 – 800 nm.

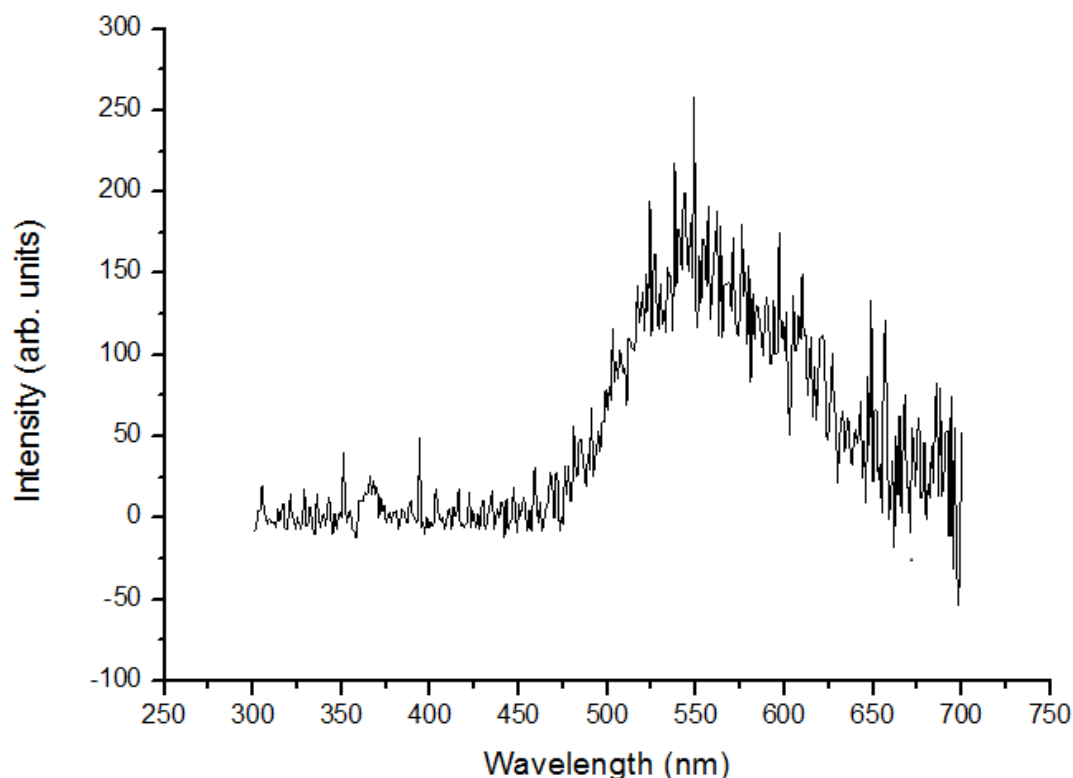
Na Obr. 52 je graf emisního spektra při fixní excitační vlnové délce 362 nm. Toto emisní spektrum je v rozmezí 420 – 800 nm. Z grafu je patrné, že maximum žlutého pásu, které se objevuje v emisním spektru, je u 551 nm. FWHM (full width at half maximum) toho pásu je 118 nm.



Obr. 53: Emisní spektrum vzorku A2 (druhá struktura). Fixní excitační vlnová délka 340 nm. Emisní spektrum v rozmezí 380 – 800 nm.

Na Obr. 53 je další fotoluminiscenční emisní spektrum. Excitační vlnová délka byla 340 nm a rozsah emisního spektra byl od 380 nm do 800 nm. Jsou zde vidět dvě maxima. První je u 413 nm a je výrazně menší než druhé, které je u 558 nm. Toto druhé maximum je již zmíněné žluté spektrum a je podobné jako u emisního spektra na Obr. 52. Maximum u 413 nm pochází z kvantové jámy. Jedná se o žádoucí emisi na rozdíl od žlutého spektra, které je nežádoucí. Podle očekávání je intenzita žlutého pásu výrazně větší než intenzita luminiscenčního pásu kvantové jámy. Intenzita buzení není tak velká jako při buzení laserem. Proto je toto spektrum velice podobné jako při buzení rtg zářením (radioluminiscence). FWHM (full width at half maximum) žlutého pásu je 126 nm.

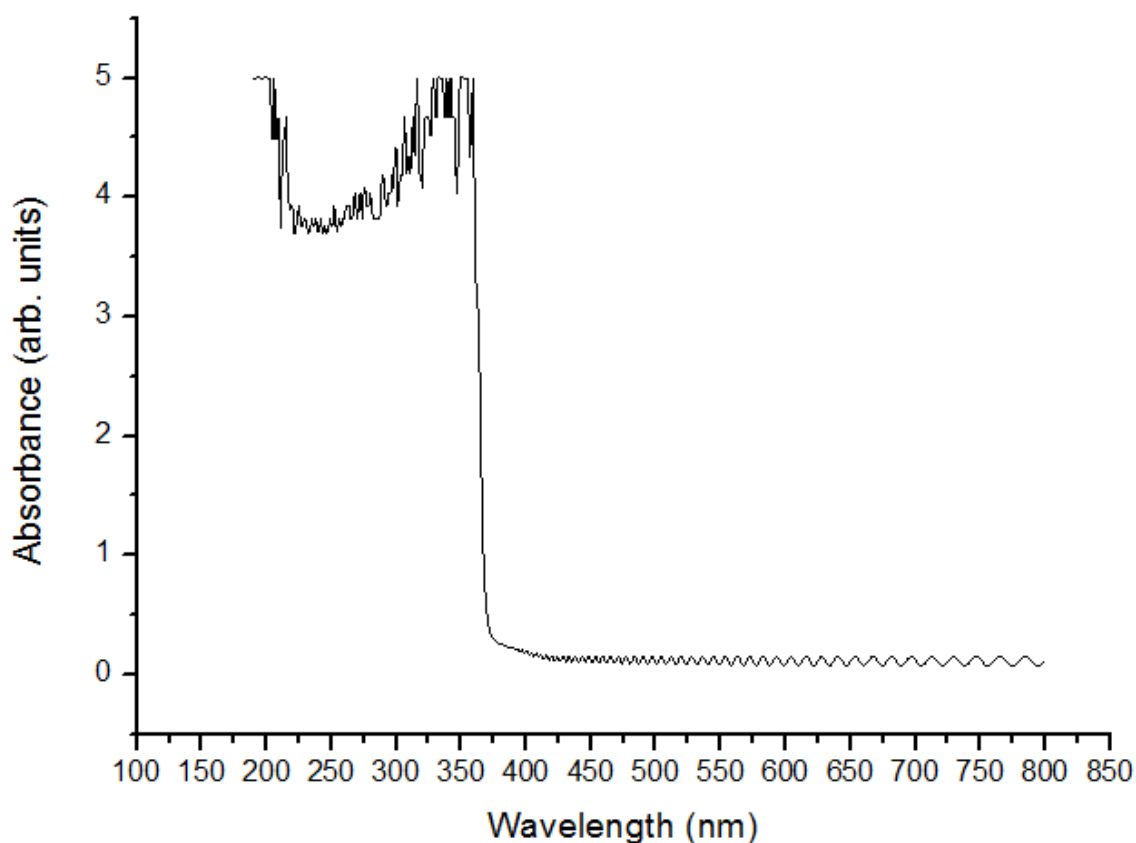
8.2 Radioluminescence



Obr. 54: Radioluminiscenční spektrum vzorku A2 (druhá struktura).

Na Obr. 54 je radioluminiscenční spektrum druhé struktury vzorku A2. Jak je z tohoto grafu patrné, při buzení pomocí rtg záření je v emisním spektru dominantní pomalý žlutý pás. Maximum tohoto pásu je okolo 550 nm (podle předchozích fotoluminiscenčních měření by mělo být u 557 nm). Nelze to přesně určit, protože šum je poměrně velký a nelze tedy přesně určit maximum. Emise kvantové jámy, která je někde u 410 nm, tam není vidět. Už při měření fotoluminiscenční emise při použití filtrů byl vidět trend, kdy při snižování intenzity budícího záření docházelo k nárůstu žlutého pásu. A z radioluminiscenčního spektra je tedy patrné, že při použití rtg záření při buzení je dominantní pomalý žlutý pás a rychlý emisní pás kvantové jámy tam prakticky není. Intenzita buzení není tak velká, takže nevybudí dostatek elektron-děrových párů do kvantové jámy, a proto intenzita luminiscenčního pásu kvantové jámy je výrazně menší než intenzita žlutého pásu. Tento jev je velice nepříjemný pro uplatnění této struktury v různých aplikacích, kde je potřeba detekovat rtg záření nebo elektrony. Na základě tohoto měření se dá očekávat, že při detekci elektronů bude emisní spektrum velice podobné tomu radioluminiscenčnímu.

8.3 Absorbance

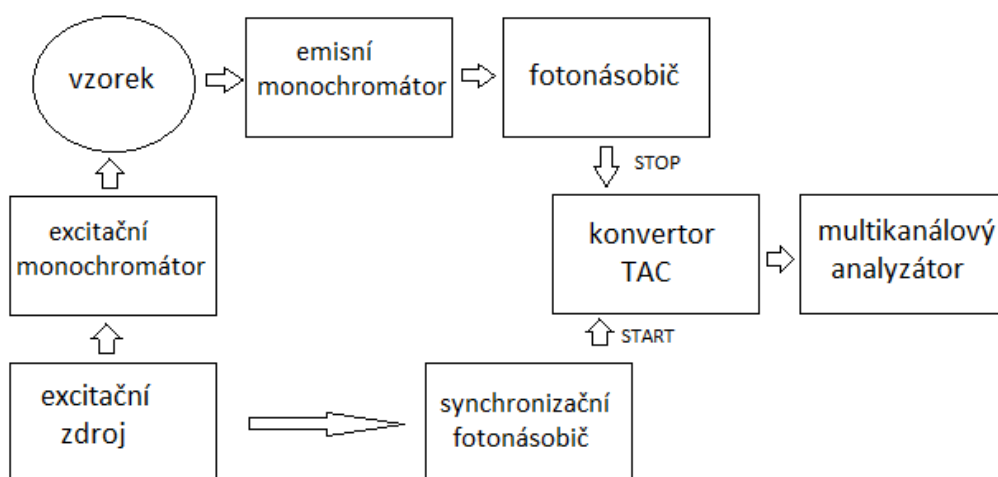


Obr. 55: Absorpční spektrum vzorku A2 (druhá struktura).

Na Obr. 55 je absorpční spektrum druhé struktury vzorku A2. Absorpční hrana je patrná u 360 nm. V přepočtu na energii v elektronvoltech to je 3,44 eV. Jedná se o šířku zakázaného pásu nitridu galitého. U delších vlnových délek nedochází k absorpci, protože dopadající záření nemá dostatečnou energii na excitaci elektronů z valenčního pásu do vodivostního pásu GaN. U kratších vlnových délek k absorpci dochází, protože energie už je dostatečná na překonání zakázaného pásu. Je zajímavé pozorovat, proč dochází k mírnému poklesu absorbance u 250 nm. Pravděpodobně to bude způsobeno tím, že ve struktuře existují energetické stavy, které mají vyšší pravděpodobnost zachycení elektronu než jiné, a proto se hodnoty absorbance nepatrně liší. Každopádně to ale nemění nic na tom, že absorpční hrana je u 360 nm. Jedná se o očekávané chování absorpční křivky. V grafu lze ještě vidět, že při delších vlnových délkách se projevuje Fabry-Perotův rezonátor.

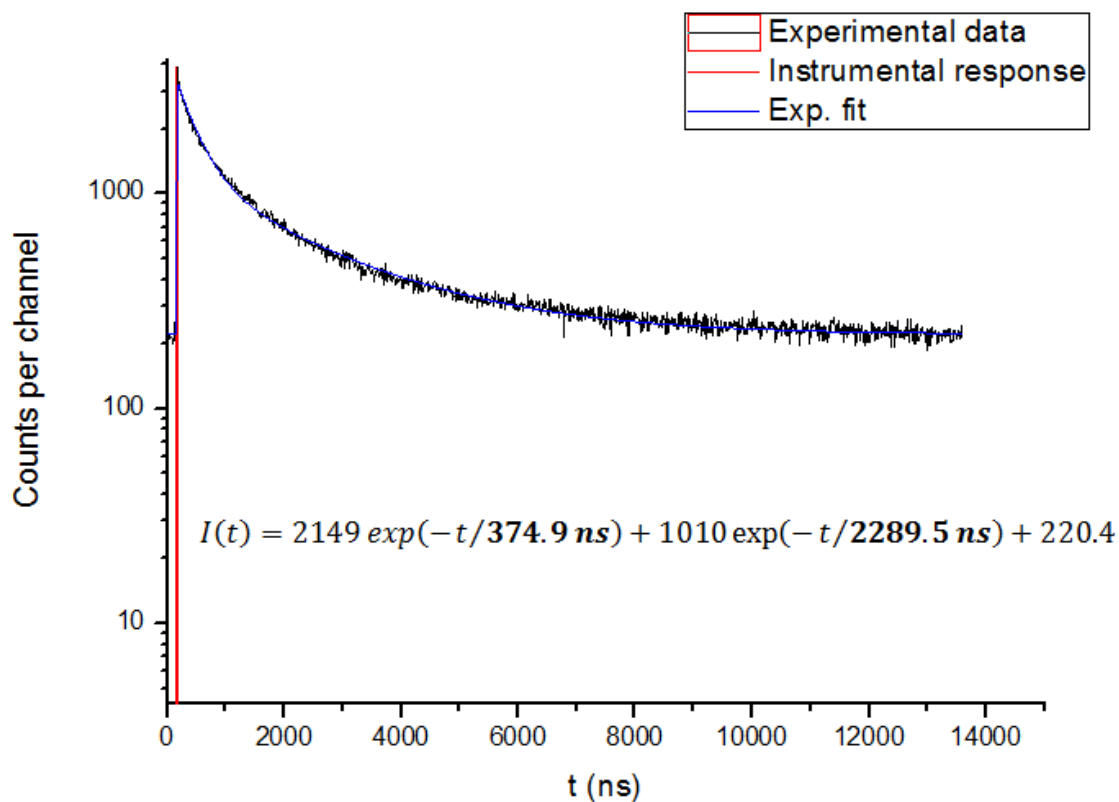
8.4 Luminiscenční dosvit

Měření luminiscenčního dosvitu probíhalo na vzorku A2 (jedná se o druhou strukturu). Schéma aparatury je na Obr. 56. Excitační zdroj pošle pulz do synchronizačního fotonásobiče a dále do time-to-amplitude konvertoru jako startující pulz. Poté, co fotonásobič detekuje první foton přicházející ze vzorku, výstupní pulz putuje také do time-to-amplitude konvertoru jako „zastavující“ pulz. Časový interval mezi startujícím a „zastavujícím“ pulzem je konvertován na napětí. Tyto jednotky jsou přiřazeny současnému kanálu v multikanálovém analyzátoru (MCA). Po mnoha opakování měřicího cyklu je vytvořena křivka rychlosti dosvitu v paměti MCA. Je patrné, že x-ová osa je při výstupu z MCA v kanálech. Je potřeba znát, kolik nanosekund je jeden kanál a přepočítat x-ovou osu na časovou osu [37].



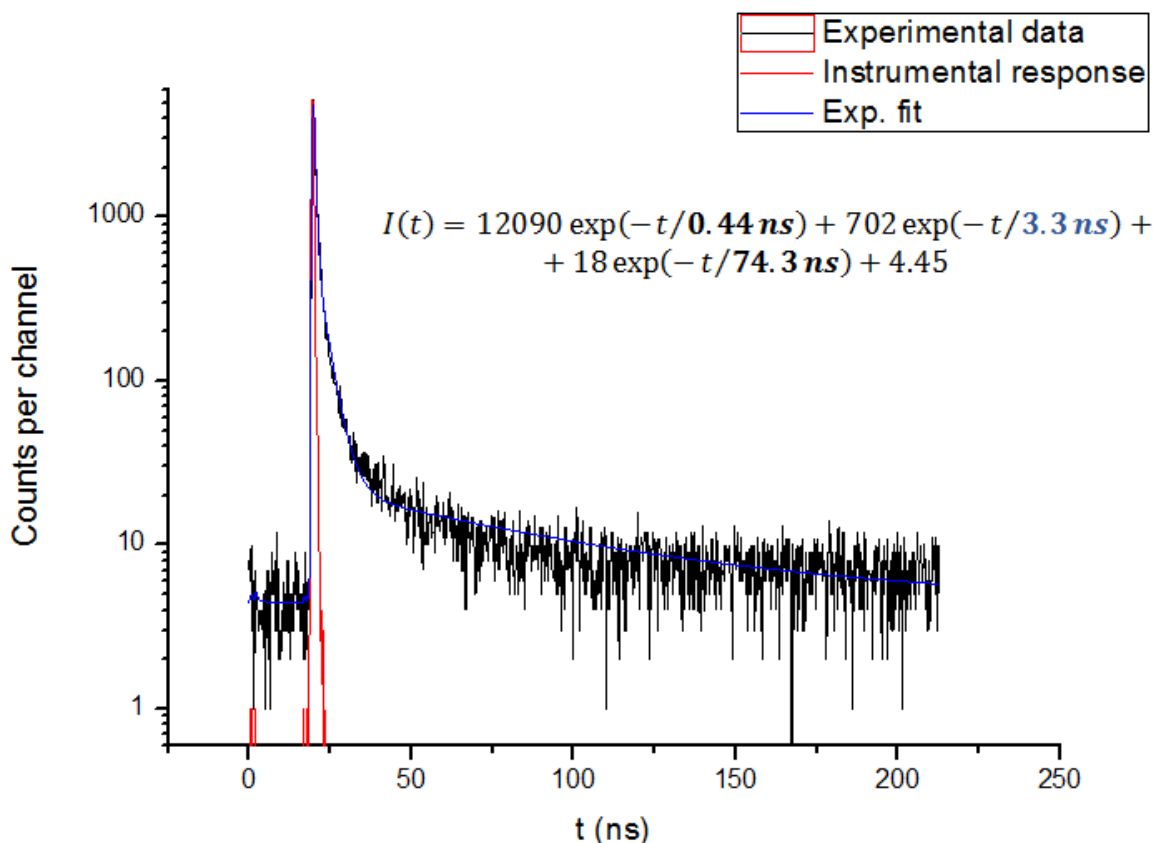
Obr. 56: Schéma aparatury pro měření rychlosti dosvitu.

Jako excitační zdroj byla použita LED dioda v nanosekundovém pulzním režimu. Výhoda LED je v tom, že pulz je stálý, má čárové spektrum a intenzita pulzu je velká. Excitační i emisní monochromátor měly nastavenou fixní hodnotu. U excitačního monochromátoru se jednalo o 362 nm (339 nm respektive) a u emisního monochromátoru 550 nm (415 nm respektive). Opět byl použit fotonásobič TBX (IBH Scotland), který byl chlazen Peltierem. Pro zpracování naměřených dat byl použit SPESTRASOLVE software od Ames Photonics.



Obr. 57: Fotoluminiscenční dosvit žlutého pásu. Excitace pomocí nano LED 362 nm. Emise 550 nm. Časový interval je 13,306 ns na jeden kanál.

Na Obr. 57 je křivka fotoluminiscenčního dosvitu žlutého pásu. Je zde také vidět modrá křivka. Modrá křivka je fitování naměřených dat, které bylo provedeno pomocí SPESTRASOLVE softwaru. Jedná se o dvou-exponenciální fit. Rovnice tohoto fitování je také v Obr. 57. Dosvit žlutého pásu je tedy přibližně dvou-exponenciální s dobami života kolem 375 ns a 2290 ns.



Obr. 58: Fotoluminiscenční dosvit luminiscenčního pásu kvantové jámy. Excitace pomocí nano LED 339 nm. Emise 415 nm. Časový interval je 0,208 ns na jeden kanál.

Na Obr. 58 je fotoluminiscenční dosvit luminiscenčního pásu kvantové jámy. Opět je zde modrá křivka, která odpovídá fitování naměřených dat. V tomto případě se jedná o tří-exponenciální fitování. Rovnice fitování je také vidět na Obr. 58. Dosvit tohoto modrého pásu je přibližně 0,44 ns a 3,3 ns.

Porovnáním Obr. 57 a Obr. 58 můžeme získat představu o tom, jak rychlé jsou jednotlivé části spektra tohoto vzorku. Můžeme zde vidět, že žlutý pás má výrazně delší dobu života v porovnání s rychlým modrým pásem. To je nežádoucí ve využití tohoto vzorku jako scintilačního detektoru. Žlutý pás je mnohem intenzivnější při buzení rtg záření. Je i výrazně pomalejší.

9 Shrnutí výsledků

Tato diplomová práce je součástí velkého projektu na přípravu a realizaci rychlých a účinných scintilátorů na bázi mnohonásobných InGaN/GaN kvantových jam. Mým úkolem bylo podílet se na měření externě připravených struktur, vyhodnocovat provedená měření a na základě těchto výsledků se podílet na optimalizaci nových struktur. V diplomové práci jsou uvedena měření, která byla prováděna na dvou typech struktur.

Při měření homogenity, které probíhalo na dvou vzorcích druhého typu struktury, bylo cílem zjistit, zda připravené struktury jsou homogenní po celém svém povrchu. Tato zjištění jsou velice důležitá, protože pro aplikační využití se používají výkružky, které se vyřezávají z dvoupalcových desek. Též informace o homogenitě celé dvoupalcové desky je velice důležitá. Byla provedena dvě měření, která se lišila uspořádáním aparatury. Měření, kdy snímáme obraz kamerou ze stejné strany jako dopadá rtg záření (viz. odstavec 5.2), je užitečnější a více vypovídající pro aplikační využití. Problémem však bylo, že musel být vzorek snímán pod určitým úhlem, a proto kamera byla zaostřena pouze ve středu obrazu a na krajích byla rozostřená. Intenzity emise celkového spektra (modrého spektra i žlutého) byly stejné pro oba dva vzorky. Intenzita žluté emise byla asi 2,7 krát větší než intenzita modré emise při buzení aktivní vrstvy, přičemž při buzení ze strany substrátu byla intenzita těchto spekter stejná. To bylo pozorováno při obou měřeních. Velice důležitým zjištěním bylo, že se u obou vzorků objevovaly intenzivnější oblasti na jejich okrajích, které nebyly stejné u obou vzorků (A1 a A3). Příčina tohoto chování není zcela známa. Jedna z domněnek je, že důvodem intenzivnější oblastí jsou defekty, které jsou na okrajích více než u středu vzorku. Ale na základě *Obr. 19* a *Obr. 23* lze konstatovat, že při buzení substrátu se intenzivnější oblasti na okrajích objevují u žlutého spektra, ale u modrého spektra nikoli. Zkoumání tohoto jevu a objasnění intenzivnějších oblastí na okrajích vzorků bude předmětem dalšího zkoumání v probíhajícím projektu.

Další část byla zaměřena na měření rentgenové difrakce. V této části bylo cílem zjistit mřížkový parametr podkladové vrstvy (GaN) a dále zjistit tloušťku a počet vrstev v aktivní oblasti mnohonásobných kvantových jam. Měření probíhalo na struktuře prvního typu a bylo zjištěno, že tato struktura obsahuje deset vrstev o celkové tloušťce 165 nm. To se neshoduje se zadáním přípravy struktury, kde bylo požadováno připravit jedenáct vrstev v aktivní oblasti. Dále bylo zjištěno, že vrstvy aktivní oblasti zůstaly zcela napjaté a nedošlo k relaxaci těchto vrstev. Toto zjištění je pozitivní.

Měření fotoluminiscence probíhalo postupně na obou dvou typech struktur. Z výsledků lze vidět, že došlo k posunu luminiscenčního pásu kvantové jámy více do modré oblasti (viz. *Obr. 48*). Dále byla měřena fotoluminiscence při různé intenzitě buzení. Tato měření nám poskytla informace o tom, jak se mění intenzita žlutého pásu při různé intenzitě buzení. Podle očekávání byl žlutý pás výraznější při malé intenzitě buzení. Při velké intenzitě buzení dochází k saturaci žlutého pásu. Proto je luminiscenční pás kvantové jámy mnohem intenzivnější než žlutý pás a při malé intenzitě je to naopak. Při zpracování byly vypočteny poměry integrálních intenzit žlutého pásu a luminiscenčního pásu kvantové jámy ze všech měření. Tyto výsledky jsou shrnuty v *Tab. 7*.

Nejdůležitějším měřením je měření luminiscenčního dosvitu (viz. odstavec 8.4). Rychlost dosvitu nám napoví, zda připravená struktura je vhodná pro aplikační využití či nikoli. Byly změřeny fotoluminiscenční dosvity obou pásů (luminiscenční pás kvantové jámy a žlutý pás). Časové konstanty luminiscenčního dosvitu při aproximaci dvěma exponenciálními funkcemi dosáhly hodnot u žlutého pásu 375 ns a 2290 ns a u luminiscenčního pásu kvantové jámy 0,44 ns a 3,3 ns. Z výsledků vyplývá, že žlutý pás je výrazně pomalejší než modrý pás. To je nepříjemný fakt, který komplikuje aplikační využití těchto struktur. Ale na druhou stranu rychlost luminiscenčního pásu kvantové jámy je dostatečná a v porovnání s dnes běžně používanými scintilátory je výrazně rychlejší. U běžně používaných scintilátorů je doba dosvitu v řádech desítek až stovek nanosekund (viz. *Tab. 1*).

10 Závěr

V rámci diplomové práce jsem se seznámil se scintilačním mechanismem, scintilačními materiály a parametry scintilátorů. Poté jsem se zaměřil na polovodičové scintilátory. Nejvhodnější metodou přípravy nitridových struktur je plynná epitaxe z organokovových materiálů, která je popsána blíže v teoretické části. V rámci experimentální části jsem se seznámil s principy měření Rtg difrakce, fotoluminiscence, radioluminiscence a luminiscenčního dosvitu a podílel jsem se na těchto měřeních.

Na začátku projektu byla navržena první struktura (viz. **Obr. 12**). U této struktury jsme se setkali s následujícími problémy. Prvním problémem je žlutý pás v emisních spektrech, který je pomalý a při malé intenzitě buzení je též intenzivnější než luminiscenční pás kvantové jámy. Druhým problémem je silné piezoelektrické pole uvnitř struktury (popsáno v odstavci 1.8). Vlivem tohoto pole dochází k zešikvení pásové struktury mnohonásobných InGaN/GaN kvantových jam, což je příčinou horšího překryvu vlnových funkcí elektronů a děr. To má za následek, že dojde ke zhoršení intenzity luminiscence a hlavně také k prodloužení doby dosvitu. Proto je potřeba najít vhodnou strukturu, která potlačí tyto negativní vlivy.

Na základě měření první struktury jsme provedli několik změn u druhé struktury (viz. **Obr. 13**). Hlavní změnou bylo ztenčení vrstvy kvantové jámy, čímž se měl zvýšit překryv elektronové a děrové vlnové funkce, a měla se tím zvýšit také intenzita excitonového maxima a zkrátit jeho luminiscenční dosvit. Zároveň došlo k posunu luminiscenčního pásu kvantové jámy více do modré oblasti, což by oddělilo tento pás od žlutého nežádoucího pásu tak, aby mohl být použit filtr, který by žlutý pás odfiltroval. Tohoto cíle se však nepodařilo zcela dosáhnout, protože žlutý luminiscenční pás se také posunul ke kratším vlnovým délkám. Ztenčením kvantové jámy u druhé struktury se podařilo podstatně zkrátit dobu dosvitu excitonového maxima (0,44 ns a 3,3 ns). Pokud hodnoty porovnáme s parametry dnes běžně používaných scintilátorů (BGO, YAG:Ce, atd.), je tato struktura výrazně rychlejší (viz. kapitola 1.9).

Můj konkrétní podíl na projektu byla měření, která jsou uvedena v diplomové práci. Podílel jsem se na měření rtg difrakce na první struktuře, fotoluminiscence na obou typech struktur, radioluminiscence a luminiscenčního dosvitu na druhé struktuře. Dále jsem měřil radioluminiscenční homogenitu dvou vzorků struktury druhého typu. Na základě těchto výsledků a dalších měření připravujeme optimalizaci struktury.

V rámci pokračování projektu se plánují další způsoby, jak zdokonalit scintilační strukturu. Bude nutné zvětšit celkovou tloušťku aktivní oblasti (tím se zvýší pnutí, které pak bude potřeba snížit), dále zlepšit překryv elektronové a děrové vlnové funkce nebo se naučit ovlivňovat pomocí technologických parametrů epitaxe intenzitu a polohu pomalého luminiscenčního pásu. Jednou z možností, jak zvýšit překryv elektronů a děr v kvantové jámě, je např. růst epitaxních vrstev v semipolárních krystalografických směrech, aby došlo ke snížení piezoelektrického pole. Spolu s úpravami vlastní heterostruktury (vkládání hlubokých kvantových jam, různá geometrie tenčích kvantových jam, vkládání vrstev AlGaN, které budou kompenzovat pnutí ve struktuře, ...) se jedná se o nový přístup, kterým by se projekt měl dále zabývat tak, aby na konci byla nitridová struktura, která přinese větší přidanou hodnotu pro dříve zmíněné aplikace. Na této práci bych se rád podílel v rámci doktorského studia.

Seznam použité literatury

- [1] SCHENK, H. P. D. et al. *Cathodoluminescence of epitaxial GaN and ZnO thin films for scintillator applications*, vol. 311 [online]. Journal of Crystal Growth, 2009, 3984-3988 s. [cit. 2015-01-22]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024809006009>
- [2] PITTET, P. et al. *PL characterization of GaN scintillator for radioluminescence-based dosimetry*, vol. 31 [online]. Optical Materials, 2009, 1421-1424 s. [cit. 2015-01-22]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346708002814>
- [3] HOSPODKOVÁ, A. et al. *InGaN/GaN multiple quantum well for fast scintillation application: radioluminescence and ...* [online]. Nanotechnology, 14. listopadu 2014 [cit. 2015-04-13]. ISSN: 0957-4484. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/25/i=45/a=455501?key=crossref.43bbfcc2403bb75a63634b2b00520dd6>
- [4] *Illuminant, and, electron beam detector scanning electron microscope and mass spectroscopy each ...* [Patent]. United States. Patent Application Publication, US 2004/0129891 A1. 2004-07-08 [cit. 2015-04-14]. Dostupné z: https://www.lens.org/images/patent/US/20040129891/A1/US_2004_0129891_A1.pdf
- [5] GERNDT, J. *Detektory ionizujícího záření..* Praha: ČVUT, 1994, 164 s.. ISBN 80-010-1229-8.
- [6] DERENZO, S. E. et al. *The quest for the ideal inorganic scintillator*, [online]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2003, 111-117 s. [cit. 2015-01-04]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168900203010313>
- [7] RODNYI, P. A. *Physical processes in inorganic scintillators*. Boca Raton: CRC Press, c 1997, 219 s.. ISBN 08-493-3788-7.
- [8] NIKL, M. *Scintillation detectors for x-rays*, [online]. Measurement Science and Technology, 2006, R37-R54 s. [cit. 2015-01-03]. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-0233/17/i=4/a=R01?key=crossref.3544647b2588f203083db50397562c21>
- [9] PEJCHAL, J. *Yb³⁺ and Pr³⁺-doped materials for fast scintillators*. Praha: České vysoké učení technické, 2007.
- [10] BLASSE, G. a B. GRABMAIER. *Luminescent materials*. New York: Springer-Verlag, 1994,

232 s.. ISBN: 03-875-8019-0.

- [11] BLASSE, G. *Scintillator materials*, [online]. Chemistry of Materials, 1994, 1465-1475 s. [cit. 2015-01-03]. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm00045a002>
- [12] Crytur. *Scintillation Materials* [online]. [cit. 2015-01-03]. Dostupné z: <http://www.crytur.cz/pages/67/crytur-materials>
- [13] BRIXNER, L. H. *New X-ray phosphors*, [online]. Materials Chemistry and Physics, 1987, 253-281 s. [cit. 2015-01-03]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0254058487901027>
- [14] WEBER, M. J. *Inorganic scintillators: today and tomorrow*, [online]. Journal of Luminescence, 2002, 35-45 s. [cit. 2015-01-03]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231302004234>
- [15] NIKL, M. *Moderní anorganické scintilační materiály: Fyzika a aplikace*. Praha: Jednota českých matematiků a fyziků, 2003, 294-307 s. [cit. 2015-01-03]. ISBN: 0032-2423. Dostupné z: http://dml.cz/bitstream/handle/10338.dmlcz/141191/PokrokyMFA_48-2003-4_4.pdf
- [16] MELCHER, C. L. *Perspectives on the future development of new scintillators*, [online]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2005, 6-14 s. [cit. 2015-01-03]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168900204017735>
- [17] KASTALSKY, A. S. LURYI a B. SPIVAK. *Semiconductor high-energy radiation scintillation detector*, [online]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2006, 650-656 s. [cit. 2015-01-22]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168900206009119>
- [18] LEHMANN, W. *Edge emission of n-type conducting ZnO and CdS*, [online]. Solid-State Electronics, 1966, 1107-1110 s. [cit. 2015-01-22]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0038110166901341>
- [19] *E-journal of surface science and nanotechnology the Surface Science Society of Japan* [online]. [cit. 2014-10-16]. ISBN: 1348-0391. Dostupné z: https://www.jstage.jst.go.jp/article/ejsnt/12/0/12_396/_pdf
- [20] GLADYSIEWICZ, M. a R. KUDRAWIEC. *Theoretical studies of the influence of structural*

- inhomogeneities on the radiative recombination ...*, [online]. Physica status solidi (a), 2012, 752-760 s. [cit. 2015-01-22]. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssa.201127485>
- [21] SCHOLZ, F. *Semipolar GaN grown on foreign substrates*, [online]. Semiconductor Science and Technology, 2012 [cit. 2015-01-22]. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0268-1242/27/i=2/a=024002?key=crossref.78eeb9aae8392f2e8fdbf7a6bb66c634>
- [22] LI, Y. et al. *Investigation of optical properties of InGaN-InN-InGaN/GaN quantum-well in the green spectral regime*, [online]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2012, 821-825 s. [cit. 2015-01-22]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386947711004474>
- [23] KIM, M.H. et al. *Origin of efficiency droop in GaN-based light-emitting diodes*, vol. 91 [online]. Applied Physics Letters, 2007 [cit. 2015-01-22]. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/91/18/10.1063/1.2800290>
- [24] SCHUBERT, M. F. et al. *Polarization-matched GaInN/AlGaInN multi-quantum-well light-emitting diodes with reduced efficiency ...*, vol. 93 [online]. Applied Physics Letters, 2008 [cit. 2015-01-22]. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/93/4/10.1063/1.2963029>
- [25] *Scintillation Materials Data: Scintillation materials data table* [online]. [cit. 2014-10-19]. Dostupné z: <http://www.crytur.cz/pages/33/scintillation-materials-data>
- [26] FOCSHA, A. A. et al. *Properties of semiconductor scintillators and combined detectors of ionizing radiation based on ...*, vol. 19 [online]. Optical Materials, 2002, 213-217 s. [cit. 2015-01-22]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092534670100221X>
- [27] Wikipedia. *Czochralski process* [online]. [cit. 2015-01-06]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Czochralski_process
- [28] Alineason Materials & Technology. *Crystal Growth* [online]. [cit. 2015-01-06]. Dostupné z: <http://www.alineason.com/index.php/en/knowhow/crystal-growth>
- [29] MORKOÇ, H. *Handbook of nitride semiconductors and devices: Vol. 1: Materials Properties, Physics and Growth*. John Wiley, 2008. ISBN: 978-3-527-40837-5.
- [30] HUBÁČEK, T. *Vybrané transportní a optické vlastnosti nitridů* [Bakalářská práce]. Vedoucí práce: prof. Ing. Eduard Hulicius, CSc. ed. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2013 [cit.

- 2015-01-22]. Dostupné z: <http://knihovna-opac.tul.cz/documents/472110>
- [31] *LABORATOŘ POLOVODIČOVÝCH STRUKTUR MOVPE* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: <http://www.fzu.cz/~movpe/brana.html>
- [32] RESHCHIKOV, M. A. a H. MORKOC. *Luminescence properties of defects in GaN*, vol. 97 [online]. Journal of Applied Physics, 2005 [cit. 2015-03-24]. ISSN: 00218979. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/97/6/10.1063/1.1868059>
- [33] ČAPKOVÁ, P. Přírodovědecká fakulta Univerzity J.E. Purkyně V Ústí nad Labem. In: *RTG difrakce v materiálovém výzkumu* [online]. 2011 [cit. 2015-03-24]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf
- [34] Biofyzikální web. *RTG záření* [online]. [cit. 2015-03-24]. Dostupné z: http://ftplf2.agarek.com/fyzio/prvak/biofyzika/semin/kata_rtg.php
- [35] KITTLE, C. *Úvod do fyziky pevných látek*, sv. 598 s. Praha: Academia, 1984.
- [36] PELANT, I. a J. VALENTA. *Luminiscenční spektroskopie*. Praha: Academia, 2006. ISBN: 80-200-1447-0.
- [37] VÍTĚZSLAV, J. *Thermally induced ionization and quenching processes in novel oxide and sulfide scintillation ...* [Ph.D. thesis]. Vedoucí práce Ing. Martin Nikl, CSc. ed. Praha: Czech Technical University in Prague, 2014.
- [38] VALEŠ, V. *Určování deformace tenkých vrstev pomocí rtg difrakce* [Bakalářská práce]. Brno: Masarykova univerzita, 2006.