



Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr Anastasiia Lysak

**Analiza strukturalna i optyczna niedomieszkowanych
i domieszkowanych jonami Eu supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$,
otrzymanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych
z tlenowym źródłem plazmowym**

**Investigation of the structural and optical properties of
undoped and Eu-doped $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ superlattices grown by
plasma-assisted molecular beam epitaxy**

Promotor: prof. IF PAN dr hab. Ewa Przeździecka

Promotor pomocniczy: dr Aleksandra Wierzbicka

Warszawa 2024

Podziękowania

Praca nad tą rozprawą doktorską była możliwa dzięki współpracy z wieloma wyjątkowymi osobami, za co jestem niezmiennie wdzięczna. Pragnę szczególnie podziękować **dr hab. Ewie Przeździeckiej**, która nie tylko nadzorowała moją pracę, ale także była nieocenionym źródłem wiedzy i inspiracji. Jej wsparcie i zaufanie pozwoliły mi rozwijać się naukowo i osobiście. Dziękuję również mojemu promotorowi pomocniczemu **dr Aleksandrze Wierzbickiej** za pomoc w analizie danych XRD i liczne dyskusje, które znacznie pogłębiły moje zrozumienie tematu. **Prof. dr hab. Adrianowi Kozaneckiemu** jestem wdzięczna za możliwość pracy w jego zespole i nieustanne wsparcie w moich badaniach. Serdecznie dziękuję **mgr inż. Jackowi Sajkowskiemu** za jego pomoc w laboratorium MBE oraz w rozwiązywaniu problemów dotyczących sprzętu PA-MBE. Szczególne podziękowania kieruję do **mgr Abinasha Adhikari** za stworzenie przyjaznej atmosfery w pokoju i laboratorium MBE oraz za pomoc przy wzroście próbek, a także przy pomiarach fotoluminescencji i transmitancji.

Dr hab. Bartłomiejowi Witkowskiemu, **dr Agnieszce Pieniążek**, a szczególnie **mgr Annie Reszce** oraz **prof. dr hab. Bogdanowi Kowalskiemu** dziękuję za wprowadzenie mnie w świat mikroskopii SEM i cenne wskazówki techniczne. Wszystkim wymienionym jestem również zobowiązana za wsparcie eksperymentalne, które było kluczowe dla realizacji tej rozprawy doktorskiej.

Serdecznie dziękuję **dr hab. Rafałowi Jakiele** i **mgr Zeinab Khosravizadeh** za ich wkład w pomiary SIMS, które były kluczowe dla mojej pracy oraz **dr Marcinowi Stachowiczowi** za wsparcie podczas licznych pomiarów fotoluminescencji. **Dr Sérgio Magalhães** z Instituto Superior Técnico w Lizbonie zasługuje na szczególne podziękowania za przeprowadzenie zaawansowanych symulacji XRD. Specjalne podziękowania kieruję do **dr hab. Piotra Dłużewskiego** za pomiary TEM moich próbek i pomoc przy interpretacji otrzymanych wyników. **Lic. Piotrowi Sybilskiemu** dziękuję za wykonane pomiary transmitancji w pierwszych latach mojej pracy doktorskiej.

Dziękuję **dr hab. Mieczysławowi Pietrzykowi**, **mgr Juby Alphonsie Mathew** oraz **prof. dr hab. Henrykowi Teisseyre** za ich towarzystwo i zapewnienie pomocy przy pracy w laboratorium MBE. Szczególne podziękowania kieruję do **mgr Krzysztofa Kopalko** oraz **mgr inż. Wojciecha Woźniaka** za ich pomoc w realizacji procesów szybkiego wygrzewania (RTP) badanych próbek.

Dziękuję również **Piotrowi Gajdowskiemu** za korektę mojej pracy i poprawki, które przyczyniły się do jej ostatecznej jakości.

Mojej rodzinie, chłopakowi Przemysławowi, przyjaciołom oraz moim zwierzętom – kotce Alisie i pieskowi Messi (†) – dziękuję za ich niezachwiane wsparcie, cierpliwość i wiarę w moje możliwości. Bez Was nie byłabym w miejscu, w którym jestem.

Wreszcie, dziękuję wszystkim pracownikom Instytutu Fizyki PAN za wspólną pracę i pomoc w trakcie mojej nauki oraz **Narodowemu Centrum Nauki (NCN)** za wsparcie finansowe (numer grantu 2019/35/B/ST8/01937, oraz 2021/41/B/ST5/00216).

Streszczenie

Pod koniec lat 90-tych tlenek cynku (ZnO) został „odkryty na nowo” i wprowadzony jako interesująca alternatywa dla azotku galu (GaN). Biorąc pod uwagę fakt, iż wykazano, że wprowadzenie Cd do sieci ZnO wurcytu zmniejsza wartość energii pasma wzbronionego materiału od zakresu UV do obszaru światła widzialnego, w tym kontekście związek trójskładnikowy ZnCdO wydaje się interesującym kandydatem do pełnienia roli InGaN. Jednakże wytwarzanie wysokiej jakości ZnCdO napotkało na wiele trudności technologicznych. Ciekawą i nową alternatywą dla wytwarzania związku trójskładnikowego jest zatem wytworzenie kwazi trójskładnikowego materiału: krótkookresowych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$. Takie supersieci nie były wcześniej raportowane w literaturze naukowo-badawczej.

Niniejsza rozprawa doktorska koncentruje się na niedomieszkowanych i domieszkowanych jonami Eu supersieciach opartych na warstwach tlenków ZnO i CdO. Domieszkowanie tych struktur kwantowych jonami Eu realizowane było „*in situ*” podczas wzrostów warstw przy zastosowaniu epitaksji z wiązek molekularnych z tlenowym źródłem plazmowym (ang. plasma assisted molecular beam epitaxy – PA-MBE). Niedomieszkowane supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ oraz supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$, $\{\text{ZnCdO/ZnO}\}_n$ i $\{\text{ZnCdO/ZnMgO}\}_n$ domieszkowane Eu zostały po raz pierwszy otrzymane i opisane w ramach badań prowadzonych w niniejszej rozprawie. Wszechstronna charakteryzacja otrzymanych w tej rozprawie struktur została przeprowadzona za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (X-ray diffraction), spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS), mikroskopii transmisyjnej (TEM) oraz skaningowej (SEM), a także pomiarów fotoluminescencji (PL) i katodoluminescencji (CL).

W pierwszej części rozprawy doktorskiej zbadano warunki wzrostu niedomieszkowanych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ osadzonych na podłożach szafirowych (Al_2O_3) metodą PA-MBE, w celu uzyskania struktur wysokiej jakości. Wykazano, że najlepszą jakość struktury krystalicznej supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ uzyskano przy użyciu do wzrostu podłoża Al_2O_3 o orientacji *m*. Jakość warstw została potwierdzona pomiarami XRD i TEM. Udowodniono, że niezależnie od grubości podwarstw, ZnO krystalizuje w heksagonalnej strukturze wurcytu, podczas gdy warstwy CdO przyjmują strukturę kubiczną soli kuchennej. W pracy badano także wpływ temperatury wzrostu na jakość supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ osadzonych na podłożach *m*- Al_2O_3 . Wykazano, że temperatura wzrostu supersieci wpływa na ich właściwości strukturalne i optyczne. Zwiększenie temperatury podłoża podczas wzrostu pogarsza jakość badanych supersieci. W pracy podjęto także temat dyfuzji w supersieciach $\{\text{CdO/ZnO}\}_n$. W tym celu po wzroście struktury poddano wygrzewaniu. Stosując połączenie metod SIMS i profilowania głębokościowego z użyciem CL, stwierdzono, że jednorodność rozkładu Cd po wygrzewaniu supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ w wysokich temperaturach zależy od grubości podwarstw CdO.

Druga część rozprawy doktorskiej poświęcona jest badaniom dotyczącym domieszkowania jonami Eu w sposób *in situ* supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ i $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_n$. Wykazano, że możliwe jest otrzymanie wysokiej jakości struktur periodycznych supersieci $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_n$ domieszkowanych Eu z gładkimi

interfejsami pomiędzy podwarstwami. Udowodniono, że jony Eu wbudowują się do warstw Zn(Cd,Mg)O bezpośrednio podczas wzrostu (*in situ*) metodą epitaksji z wiązek molekularnych, nie powodując wytrąceń lub separacji faz i zajmując ściśle określone podwarstwy. Następnie w pracy zbadano wpływ wygrzewania supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ i $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_n$ na aktywację termiczną jonów Eu. W pracy wykazano zwiększenie wydajności emisji czerwonej związanej obecnością jonów Eu. Stwierdzono, że wysokość barier Zn(Mg)O oraz grubość studni kwantowych (Zn,Cd)O mają bezpośredni wpływ na intensywność emisji. Obniżenie szerokości studni kwantowych CdO oraz ZnCdO powoduje zwiększenie skuteczności pobudzenia jonów Eu, co zostało potwierdzone pomiarami CL.

Dzięki opanowaniu wzrostu supersieci opartych na ZnO i CdO metodą PA-MBE, kontroli własności krystalograficznych podsieci oraz ich grubości, co z kolei pozwoliło na przestrajalność pasma wzbronionego, uzyskano materiał kwazi trójskładnikowy stanowiący alternatywę dla stopów ZnCdO typu random. Wprowadzenie jonów Eu do tych struktur kwantowych pozwoliło ponadto na uzyskanie emisji czerwonej oraz zbadanie wpływu składu barier oraz studni na intensywność tej emisji w strukturach $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ i $\{\text{ZnCdO/ZnMgO}\}_n$. Zrozumienie pewnych aspektów dyfuzji w badanych strukturach związanych z temperaturą wzrostu bądź z temperaturą wygrzewania pozwoliło znacząco poszerzyć wiedzę w tym zakresie. Badania niedomieszkowanych oraz domieszkowanych jonami Eu supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ i $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_n$ przedstawione w niniejszej pracy potwierdzają, że te nowoczesne struktury mają potencjał do zastosowania w projektowaniu współczesnych urządzeń optoelektronicznych.

Abstract

In the late 90s, zinc oxide (ZnO) was “rediscovered” and introduced as an interesting alternative to gallium nitride (GaN). Considering the fact that the introduction of Cd into the wurzite ZnO lattice reduces the band gap energy of the material from the UV to the visible range, the ternary compound ZnCdO appears to be an interesting candidate to play the role of InGaN. However, the production of high-quality ZnCdO has encountered many technological challenges. An interesting and novel alternative for creating a ternary alloys is therefore the fabrication of quasi-ternary materials: short-period $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ superlattices (SLs). Such superlattices had not previously been reported in the scientific literature.

This doctoral dissertation focuses on undoped and Eu-doped superlattices based on ZnO and CdO layers. Doping of these quantum structures with Eu ions was carried out during layer growth “*in situ*” using plasma-assisted molecular beam epitaxy (PA-MBE). Undoped $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ SLs, as well as $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$, $\{\text{ZnCdO/ZnO}\}_n$ and $\{\text{ZnCdO/ZnMgO}\}_n$ SLs doped with Eu ions were obtained and described for the first time in this study. Comprehensive characteristics of structures obtained in this thesis was performed using X-ray diffraction (XRD), secondary ion mass spectrometry (SIMS), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM), as well as photoluminescence (PL) and cathodoluminescence (CL) measurements.

In the first part of the doctoral dissertation, the growth conditions for undoped $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ SLs deposited on sapphire (Al_2O_3) substrates by the PA-MBE method were investigated to achieve high-quality structures. It was demonstrated that the best quality of the crystal structure of the $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ SLs was obtained using *m*-plane Al_2O_3 substrate. The quality of the layers was confirmed by XRD and TEM measurements. It has been shown that regardless of the thickness of the sublayers, ZnO crystallizes in the hexagonal wurzite structure, while CdO layers have the cubic rock salt structure. The study also investigated the effect of growth temperature on the quality of $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ SLs deposited on *m*- Al_2O_3 substrates. It was shown that the growth temperature affects the structural and optical properties of the superlattices. Increasing the substrate temperature during growth degrades the quality of the studied superlattices. The thesis also considers the issue of diffusion in $\{\text{CdO/ZnO}\}_n$ superlattices. For this purpose, the structures were annealed after growth. Using a combination of SIMS and CL depth profiling methods, it was found that the uniformity of Cd distribution after rapid thermal annealing proces of $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ SLs at high temperatures depends on the thickness of the CdO sublayers.

The second part of the dissertation is devoted to studies on *in situ* Eu doped $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ and $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_n$ SLs. It was shown that it is possible to obtain high-quality periodic structure of $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_n$ SLs doped with Eu with sharp interfaces between sublayers. It has been proven that Eu ions are incorporated into Zn(Cd,Mg)O layers directly during growth proces (*in situ*) by molecular beam epitaxy with a plasma oxygen source, without causing second phase or phase separation and occupying strictly defined sublayers. Next, the work investigated the effect of annealing the $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ and $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_n$ SLs on the thermal activation of Eu ions. The

study demonstrated increased efficiency in an increase in the efficiency of red emission associated with the presence of Eu ions. It was found both that the Zn(Mg)O barrier height and the (Zn,Cd)O quantum well thickness directly affect the emission intensity. Reducing the thickness of the CdO and ZnCdO quantum wells increases the efficiency of Eu ion excitation, which was confirmed by CL measurements.

Thanks to the development of the growth of superlattices based on ZnO and CdO by the PA-MBE method, control of the crystallographic properties of the sublattices and their thickness, which in turn made it possible to modificate energy band gap, a quasi-ternary material was obtained that represents an alternative to random ZnCdO alloys. The introduction of Eu ions to these quantum structures also allowed for generation of red emission and investigating the influence of the barrier and quantum well composition on the intensity of this emission in the $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ and $\{\text{ZnCdO/ZnMgO}\}_n$ structures. Understanding aspects of diffusion in the studied structures related to the growth temperature or annealing temperature has significantly knowledge in this area. Studies of undoped and Eu-doped $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ and $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_n$ SLs presented in this thesis confirm that these modern structures have the potential to be used in the design of contemporary optoelectronic devices.

Spis treści

<i>Streszczenie.....</i>	<i>2</i>
<i>Abstract.....</i>	<i>4</i>
<i>Motywacja i cel pracy.....</i>	<i>8</i>
<i>Publikacje i wystąpienia konferencyjne</i>	<i>10</i>
<i>Spis skrótów.....</i>	<i>13</i>
<i>Rozdział 1. Związki półprzewodnikowe II-VI.....</i>	<i>14</i>
1.1 Tlenek cynku (ZnO).....	15
1.1.1 Struktura krystaliczna ZnO.....	15
1.1.2 Struktura pasmowa ZnO	16
1.1.3 Defekty w ZnO	18
1.1.4 Luminescencja w ZnO.....	21
1.2 Stopy trójskładnikowe oparte na ZnO.....	24
1.2.1 Stopy trójskładnikowe $Zn_{1-x}Cd_xO$	24
Wybrane właściwości CdO	24
Wybrane właściwości stopów trójskładnikowych $Zn_{1-x}Cd_xO$	26
1.2.2 Stopy trójskładnikowe $Zn_{1-y}Mg_yO$	32
Wybrane właściwości MgO.....	32
Wybrane właściwości stopów trójskładnikowych $Zn_{1-y}Mg_yO$	33
<i>Rozdział 2. Związki półprzewodnikowe II-VI domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich</i>	<i>34</i>
2.1 Pierwiastki ziem rzadkich (REE)	34
2.2 Półprzewodniki domieszkowane REE	36
2.3 Mechanizmy luminescencji pierwiastków ziem rzadkich.....	37
2.4 Właściwości jonów europu (Eu)	41
2.5 Wybrane właściwości ZnO domieszkowanego jonami Eu.....	44
<i>Rozdział 3. Heterostruktury półprzewodnikowe.....</i>	<i>47</i>
3.1 Wielostudnie i supersieci	47
3.2 Wybrane właściwości heterostruktur ZnO/Zn(Cd,Mg)O.....	50
3.3 Wybrane właściwości heterostruktur domieszkowanych Eu	51
<i>Rozdział 4. Metody wzrostu i techniki pomiarowe.....</i>	<i>54</i>
4.1 Epitaksja z wiązek molekularnych.....	54
4.1.1 Wprowadzenie do technologii wzrostu MBE.....	54
4.1.2 Budowa układu MBE	56
4.1.3 Wzrost warstw tlenkowych metodą MBE	59
4.2 Techniki pomiarowe.....	63
4.2.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	63
4.2.1.2 Katodoluminescencja.....	66
4.2.2 Spektroskopia fotoluminescencyjna (PL).....	67
4.2.3 Dyfrakcja rentgenowska (XRD)	68
4.2.4 Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM).....	72
4.2.5 Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS)	73
4.2.6 Proces szybkiego wygrzewania (RTP)	74

Rozdział 5. Nedomieszkowane supersieci $\{ZnO/CdO\}_n$ osadzone metodą epitaksji z wiązek molekularnych.....	76
5.1 Przygotowanie do procesów wzrostów metodą MBE.....	76
5.2 Wpływ orientacji podłoża na właściwości supersieci $\{ZnO/CdO\}_n$	77
5.3 Rozkład głębokościowy Cd w supersieciach o różnej grubości podwarstw ZnO i CdO	88
5.4 Wpływ temperatury wzrostu na właściwości supersieci $\{ZnO/CdO\}_n$	97
5.5 Wpływ wygrzewania w temperaturze 900°C na właściwości supersieci $\{ZnO/CdO\}_{30}$ osadzonych na podłożu <i>m</i> -Al ₂ O ₃	115
5.6 Wpływ wygrzewania w różnych temperaturach na właściwości supersieci $\{ZnO/CdO\}_{30}$ osadzonych na podłożu <i>c</i> -Al ₂ O ₃	120
Rozdział 6. Supersieci $\{Zn(Cd)O/Zn(Mg)O\}_n$ domieszkowane jonami Eu metodą <i>in situ</i> przy użyciu PA-MBE.....	126
6.1 Wpływ domieszkowania jonami Eu na właściwości optyczne supersieci $\{ZnO/CdO\}_{25}$	126
6.2 Wpływ wysokości bariery w supersieciach $\{ZnCdO:Eu/Zn(Mg)O\}_{22}$ na wydajność emisji Eu.....	134
6.3 Wpływ temperatury wygrzewania supersieci $\{ZnCdO:Eu/ZnMgO\}_{22}$ na wydajność emisji Eu.....	144
6.4 Wpływ rozmieszczenia jonów Eu w supersieciach $\{ZnCdO/ZnMgO\}_{22}$ na wydajność emisji Eu.....	154
6.5 Wpływ grubości podwarstw ZnCdO i ZnMgO supersieci $\{ZnCdO/ZnMgO\}_{22}$ na wydajność emisji Eu.....	164
Wnioski.....	173
Bibliografia.....	180

Motywacja i cel pracy

W ciągu ostatniej dekady wzrosło zainteresowanie materiałami optoelektronicznymi, co wynika z rosnącego zapotrzebowania na wydajne urządzenia oświetlające, wyświetlacze, lasery, ogniwa słoneczne itp. Wzrost światowego zapotrzebowania na energię na całym świecie zainspirował badania dotyczące rozwoju technologicznego w zakresie wytwarzania nowych materiałów. W tym względzie istotne jest posiadanie szczegółowych informacji na temat półprzewodników używanych do projektowania nowych urządzeń opto-elektronicznych. Dzięki swojej wielofunkcyjności: dużej energii wiązania ekscytonu ~ 60 meV, szerokiej przerwie energetycznej ~ 3.37 eV, przezroczystości, heksagonalnej strukturze wurcytowej, przewodnictwie typu *n*, tlenek cynku (ZnO) jest jednym z najbardziej obiecujących półprzewodników¹⁻³. Należy zauważyć, że oprócz wyżej wymienionych zalet, mocnymi stronami ZnO są również zazwyczaj niższe temperatury wzrostu oraz niższy koszt wytwarzania w porównaniu z GaN⁴. Ponadto przerwę energetyczną ZnO można zmieniać w bardzo szerokim zakresie przez produkcję stopów trójskładnikowych ZnCdO czy ZnMgO. Równocześnie system ZnMgCdO obejmuje zakres przerwy energetycznej podobny do powszechnie stosowanego systemu AlGaInN, czyli od obszaru bliskiej podczerwieni do głębokiego ultrafioletu (UV)^{4,5}. Jednakże wiadomo, że istnieją poważne trudności w uzyskiwaniu jednorodnych, wysokiej jakości stopów ZnCdO. Dlatego też, poszukiwanie nowych rozwiązań w postaci wytwarzania supersieci krótkookresowych – stopów kwazi trójskładnikowych może pozwolić na częściową eliminację problemów jakie napotykamy w przypadku wytwarzania ZnCdO.

Materiały tlenkowe mogą stanowić także doskonałą matrycę do domieszkowania jonami ziem rzadkich (RE), co zmienia ich właściwości optyczne, elektryczne, magnetyczne itd., oraz umożliwia projektowanie urządzeń emitujących światło o różnych długościach fal⁶⁻¹⁰. Domieszkowanie struktur opartych na ZnO pierwiastkami RE jest popularną techniką manipulacji ich właściwościami optycznymi¹¹. Lepsze zrozumienie mechanizmów pobudzania jonów ziem rzadkich w materiałach tlenkowych jest istotne z punktu widzenia ich przyszłych zastosowań.

Z tego powodu **głównym celem rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie, wzrost i charakteryzacja niedomieszkowanych i domieszkowanych *in situ* jonami Eu struktur wielowarstwowych opartych na warstwach ZnO i CdO, przy użyciu techniki epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) na podłożach szafirowych.** Do realizacji postawionego celu konieczne było rozwiązanie następujących zadań:

1. Znalezienie optymalnych warunków wzrostu wysokiej jakości supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ metodą PA-MBE na podłożach szafirowych oraz charakteryzacja ich właściwości za pomocą technik XRD, TEM, SIMS, foto- i katodoluminescencji.
2. Wyjaśnienie wpływu szybkiego wygrzewania na właściwości strukturalne i optyczne supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$, w tym na rozkład Cd.
3. Znalezienie optymalnych warunków wprowadzenia jonów Eu metodą *in situ* do supersieci opartych na warstwach ZnO i CdO przy użyciu PA-MBE w celu osiągnięcia wydajnej emisji czerwonej.

4. Zbadanie mechanizmów aktywacji jonów Eu w supersieciach opartych na warstwach ZnO i CdO w celu zwiększenia wydajności emisji czerwonej.

W literaturze przedmiotu brakuje zarówno danych teoretycznych, jak i eksperymentalnych dotyczących niedomieszkowanych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$, chociaż stopy trójskładnikowe ZnCdO są dość dobrze zbadane¹²⁻¹⁴. Istotne było sprawdzenie czy można uzyskać stopy kwazitrójskładnikowe o wysokiej jakości poprzez wykonanie supersieci bazujących na warstwach ZnO i CdO. Analogicznie brakuje również badań dotyczących supersieci opartych na warstwach ZnO i CdO domieszkowanych Eu. Doniesienia literaturowe pokazują, że struktury wielowarstwowe AlGaIn/GaN domieszkowane Eu wykazują lepszą wydajność emisji czerwonej w porównaniu z warstwami objętościowego GaN:Eu^{15,16}. Z drugiej strony badania dotyczące luminoforu CdMgZnO:xEu³⁺ pokazują, iż może on być obiecującym materiałem luminoforowym czerwonym, nadającym się do tanich białych diod LED i innych urządzeń optoelektronicznych¹⁷. Prace te świadczą o dobrych perspektywach supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ i $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_n$ w kontekście domieszkowania ich jonami Eu. Ponadto, metoda MBE umożliwia wprowadzenie jonów Eu bez degradacji struktury krystalicznej materiału macierzystego.

Należy również pamiętać, że proces wygrzewania materiałów domieszkowanych jonami Eu stanowi kluczowy etap aktywacji tej domieszki. Dlatego też niezwykle istotne jest zrozumienie wpływu procesu szybkiego wygrzewania na właściwości niedomieszkowanych i domieszkowanych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ oraz $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_n$. Wszystkie powyżej wymienione aspekty są niezwykle istotne dla projektowania struktur kwantowych, które nadają się do zastosowania w przyszłych urządzeniach optoelektronicznych.

W literaturze przedmiotu, brakuje prac dotyczących procesu wzrostu i charakteryzacji niedomieszkowanych i domieszkowanych supersieci opartych na warstwach ZnO i CdO osadzonych metodą MBE, co podkreśla oryginalność podejmowanej tematyki. Badanie takich struktur jest bardzo interesujące zarówno z punktu widzenia naukowego, jak i aplikacyjnego.

Publikacje i wystąpienia konferencyjne

Publikacje związane z tematem rozprawy doktorskiej

1. A. Lysak, E. Przeździecka, A. Wierzbicka, P. Dłużewski, J. Sajkowski, K. Morawiec, A. Kozanecki. The Influence of the Growth Temperature on the Structural Properties of {CdO/ZnO}₃₀ Superlattices. *Crystal Growth & Design*, 23(1), 134-141 [10.1021/acs.cgd.2c00826](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00826) (2022).
2. A. Lysak, E. Przeździecka, R. Jakiela, A. Reszka, B. Witkowski, Z. Khosravizadeh, A. Adhikari, J. M. Sajkowski, A. Kozanecki. Effect of rapid thermal annealing on short period {CdO/ZnO}_m SLs grown on m-Al₂O₃. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 142, 106493 [10.1016/j.mssp.2022.106493](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106493) (2022).
3. E. Przeździecka, A. Lysak, A. Adhikari, M. Stachowicz, A. Wierzbicka, R. Jakiela, Z. Khosravizadeh, P. Sybilski, A. Kozanecki. Influence of the growth temperature and annealing on the optical properties of {CdO/ZnO} 30 superlattices. *Journal of Luminescence*, 269, 120481 [10.1016/j.jlumin.2024.120481](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120481) (2024).
4. E. Przeździecka, A. Wierzbicka, A. Lysak, P. Dłużewski, A. Adhikari, P. Sybilski, K. Morawiec, A. Kozanecki. Nanoscale morphology of short-period {CdO/ZnO} superlattices grown by MBE. *Crystal Growth & Design*, 22(2), 1110-1115 [10.1021/acs.cgd.1c01065](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01065) (2021).

Pozostałe publikacje

1. A. Lysak, A. Wierzbicka, S. Magalhaes, P. Dłużewski, R. Jakiela, Z. Khosravizadeh, A. Adhikari, A. Kozanecki, E. Przeździecka. Structural and optical properties of in situ Eu-doped ZnCdO/ZnMgO superlattices grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Nanoscale* (praca w trakcie oceny) 2024.
2. A. Wierzbicka, E. Przeździecka, I. Perlikowski, E. Zielony, A. Adhikari, A. Lysak. New insights into crystallographic relation and lattice dynamics effects in {CdO/MgO} superlattices grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Materials Research Bulletin* (praca po recenzji) 2024.
3. Z. Khosravizadeh, M. Trzyna-Sowa, A. Lysak, E. Przeździecka, R. Jakiela. Accurate Determination of Matrix Composition in Cd_xZn_{1-x}O Semiconductor Material Using MS SIMS and TOF SIMS methods. *Journal of Physics D: Applied Physics*. [10.1088/1361-6463/ad80a0](https://doi.org/10.1088/1361-6463/ad80a0) (2024).
4. I. Perlikowski, E. Zielony, A. Lysak, R. Jakiela, E. Przeździecka. Manifestation of Eu Dopants in Raman Spectra and Doping Concentration Profiles of {ZnCdO/ZnO} Superlattices. *Crystal Growth & Design* <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00619> (2024).
5. D. Włodarczyk, M. Amilusik, K. M. Kosyl, M. Chrunik, K. Lawniczak-Jablonska, H. Przybylinska, P. Kosmela, M. Strankowski, L. I. Bulyk, V. Tsiumra, R. Islam, C. Autieri, F. Xue, M. Zajac, A. Lysak, R. Minikayev, M. Bockowski, A. Suchocki. Synthesis and Properties of the Ba₂PrWO₆ Double Perovskite. *Inorganic Chemistry*, 63, 22, 10194–10206 [10.1021/acs.inorgchem.4c00567](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c00567) (2024).

6. Y. Suchikova, S. Kovachov, I. Bohdanov, Z. T. Karipbayev, Y. Zhydachevskyy, A. Lysak, V. Pankratov, A. I. Popov. Advanced Synthesis and Characterization of CdO/CdS/ZnO Heterostructures for Solar Energy Applications. *Materials*, 17(7), 1566 [10.3390/ma17071566](https://doi.org/10.3390/ma17071566) (2024).
7. A. Lysak, E. Przeździecka, A. Wierzbicka, R. Jakiela, Z. Khosravizadeh, M. Szot, A. Adhikari, A. Kozanecki. Temperature dependence of the bandgap of Eu doped {ZnCdO/ZnO}₃₀ multilayer structures. *Thin Solid Films*, 781, 139982 [10.1016/j.tsf.2023.139982](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139982) (2023).
8. A. Adhikari, A. Wierzbicka, Z. Adamus, A. Lysak, P. Sybilski, D. Jarosz, E. Przeździecka. Correlated carrier transport and optical phenomena in CdO layers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy technique. *Thin Solid Films*, 780, 139963 [10.1016/J.TSF.2023.139963](https://doi.org/10.1016/J.TSF.2023.139963) (2023).
9. R. Szymon, E. Zielony, A. Lysak, M. A. Pietrzyk. Influence of the type of interlayer on current transport mechanisms and defects in n-ZnO/ZnCdO/p-Si and n-ZnCdO/ZnO/p-Si heterojunctions grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Alloys and Compounds*, 951, 169859 [10.1016/J.JALLCOM.2023.169859](https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2023.169859) (2023).
10. Y. Suchikova, S. Kovachov, Z. Karipbaev, I. Bohdanov, A. Lysak, A. I. Popov. Porous Layers as a Buffer for Synthesizing CdO/por-CdS/CdS Heterostructures. *2023 IEEE 13th International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT)*, 315-319 [10.1109/ELIT61488.2023.10310798](https://doi.org/10.1109/ELIT61488.2023.10310798) (2023).
11. K. Somakumar, L. I. Bulyk, V. Tsiumra, J. Barzowska, P. Xiong, A. Lysak, Y. Zhydachevskyy, A. Suchocki. High-Pressure Near-Infrared Luminescence Studies of Fe³⁺-Activated LiGaO₂. *Inorganic Chemistry*, 62(31), 12434-12444 [10.1021/acs.inorgchem.3c01627](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01627) (2023).
12. J. A. Mathew, W. Lisowski, A. Wierzbicka, A. Lysak, R. Jakiela, V. Tsiumra, E. Przeździecka, Y. Zhydachevskyy, A. Kozanecki. Eu³⁺ Luminescence Enhancement via Bandgap Engineering of Zn_{1-x}Mg_xO:Eu Epitaxial Thin Films. *ACS Applied Optical Materials*, 1(9), 1575-1585 [10.1021/acsaom.3c00207](https://doi.org/10.1021/acsaom.3c00207) (2023).
13. A. Adhikari, A. Wierzbicka, A. Lysak, P. Sybilski, B. S. Witkowski, E. Przeździecka. Effective Mg Incorporation in CdMgO Alloy on Quartz Substrate Grown by Plasma-Assisted MBE. *Acta Physica Polonica*, 143(3), 228-237 [10.48550/ARXIV.2210.11785](https://doi.org/10.48550/ARXIV.2210.11785) (2022).
14. A. Adhikari, A. Lysak, A. Wierzbicka, P. Sybilski, A. Reszka, B. S. Witkowski, E. Przeździecka. MBE grown preferentially oriented CdMgO alloy on m-and c-plane sapphire substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 144, 106608 [10.1016/j.mssp.2022.106608](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106608) (2022).
15. E. Przeździecka, P. Strak, A. Wierzbicka, A. Adhikari, A. Lysak, P. Sybilski, J. M. Sajkowski, A. Seweryn, A. Kozanecki. The Band-Gap Studies of Short-Period CdO/MgO Superlattices, *Nanoscale Research Letters*, 16(1), 1-9 <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03517-y> (2021).
16. E. Przeździecka, K. M. Paradowska, A. Lysak, A. Wierzbicka, P. Sybilski, E. Placzek-Popko, R. Jakiela, J. M. Sajkowski, A. Kozanecki. Influence of As doping on the properties of nonpolar ZnO. *Thin Solid Films*, 720, 138520 [10.1016/j.tsf.2021.138520](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138520) (2021).

Prezentacje konferencyjne prezentowane samodzielnie

1. *Improved optoelectronic properties of in situ Eu-doped ZnCdO/ZnMgO SLs growth by PA-MBE*, CMD31-General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society, 2-6 Wrzesień 2024, Braga, Portugalia, referat.

2. *Optimization of in situ Eu-doped Cd(Zn)O/Zn(Mg)O SLs structures growth by MBE to obtain efficient europium emission*, International Conference on NANOstructures and nanomaterials SElf-Assembly 2024 (NanoSEA 2024), 16-19 Lipiec 2024, Marsylia, Francja, referat.

3. *Molecular Beam Epitaxy Techniques for Fabricating in situ Eu-doped Cd(Zn)O/Zn(Mg)O Superlattice Structures*, European Workshop on Innovative and Advanced Epitaxy, 11-14 Czerwiec 2024 Wilno, Litwa, referat.

4. *Study of in-situ Eu doped $\{Zn(Mg)O/ZnCdO\}_m$ superlattices for optoelectronic devices*, European Materials Research Society (E-MRS) 2023 Fall Meeting, 18-21 września 2023, Warszawa, Polska, poster.

5. *Effect of annealing temperature on in situ Eu-doped and non-doped $\{Zn(Mg)O/Cd(Zn)O\}_m$ SLs deposited by the MBE*, 51st International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2023", 17-23 Czerwiec 2023, Szczyrk, Polska, poster.

6. *Właściwości optyczne supersieci ZnCdO/Zn(Mg)O domieszkowanych Eu^{3+} w czasie wzrostu metodą MBE*, XXII Krajowa Konferencja Elektroniki (KKE), 11-15 Czerwiec 2023, Darłowo, Polska, referat.

7. *Using in-depth CL profiling to study the distribution of Cd atoms in annealed $\{CdO/ZnO\}_m$ SLs*, 2nd Workshop on Cathodoluminescence and Electron Beam Induced Current of Semiconductor Nanostructures (CLEBIC), 22-24 Marzec 2023, Grenoble, Francja, referat.

8. *Temperature dependence of the bandgap of $\{ZnCdO/ZnO\}_{30}$ multiple quantum wells doped with Eu*. European Materials Research Society (E-MRS) 2022 Fall Meeting, 19-22 Wrzesień 2022, Warszawa, Polska, poster.

9. *Influence of the growth temperature on the optical properties of $\{ZnO/CdO\}_{30}$ superlattices*, The 7th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM), 10-15 Lipiec 2022, Gdańsk, Polska, referat.

10. *The Short Period $\{CdO/ZnO\}_m$ SLs Grown on $m-Al_2O_3$ by MBE*, 50th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2022", 4-10 Czerwiec 2022, Szczyrk, Polska, poster.

11. *Influence of As Doping on the Properties of MBE Grown Nonpolar ZnO Thin Films*, 49th "Jaszowiec" 2021 International School & Conference on the Physics of Semiconductors, 1-10 Wrzesień, on-line, poster.

12. *Effect of thermal annealing on cadmium distribution in $\{ZnO/CdO\}_m$ superlattices*, European Materials Research Society (E-MRS) 2021 Fall Meeting, 20-23 Wrzesień, on-line, poster.

Ponadto, jestem współautorem ponad 20 referatów i posterów.

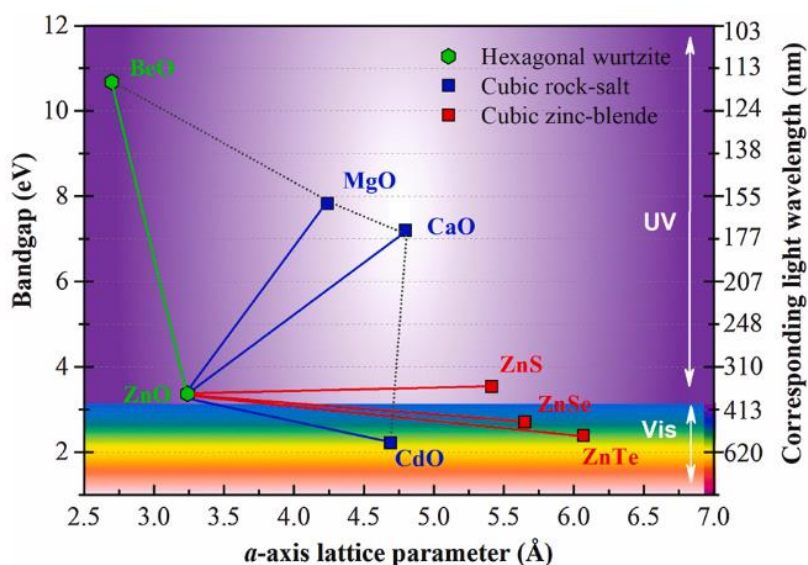
Spis skrótów

PA-MBE – epitaksja z wiązek molekularnych z tlenowym źródłem plazmowym (ang. plasma assisted molecular beam epitaxy)
RS – struktura soli kuchennej (ang. rock-salt)
WZ – struktura wurcytu (ang. wurtzite)
QCSE – kwantowy efekt Starka (ang. Quantum-Confined Stark Effect)
VB – pasmo walencyjne (ang. valence band)
CB – pasmo przewodnictwa (ang. conduction band)
 V_O – luka tlenowa (ang. oxygen vacancy)
 V_{Zn} – luka cynkowa (ang. zinc vacancy)
 O_i – tlen w pozycji międzywęzłowej (ang. oxygen interstitial)
 Zn_i – cynk w pozycji międzywęzłowej (ang. zinc interstitial)
 O_{Zn} – tlen w pozycji anty położeniowej (ang. oxygen antisite)
 Zn_O – cynk w pozycji anty położeniowej (ang. zinc antisite)
NBE – pasmo przykrawędziowe (ang. near-band emission)
DLE – pasmo defektowe (ang. deep-level emission)
FX – ekscytyny swobodne (ang. free exciton)
BE – ekscytyny związane (ang. bound excitons)
TES – linie dwuelektronowej satelity (ang. two-electron satellites)
DAP – pary donor-akceptor (ang. donor-acceptor pairs)
REE – pierwiastki ziem rzadkich (ang. rare-earth elements)
ED – elektryczne przejścia dipolowe (ang. electric dipole transition)
MD – magnetyczne przejścia dipolowe (ang. magnetic dipole transition)
ET – przeniesienie energii (ang. energy transfer)
QW – studnia kwantowa (ang. quantum well)
MQW – wielostudnia (ang. multiple quantum well)
SL – supersieć (ang. superlattice)
UHV – ultra-wysoka próżnia (ang. ultra-high vacuum)
SEM – skaningowy mikroskop elektronowy (ang. scanning electron microscope)
EDX – spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (ang. energy dispersive X-ray spectroscopy)
CL – katodoluminescencja (ang. cathodoluminescence)
PL – fotoluminescencja (ang. photoluminescence)
XRD – dyfrakcja rentgenowska (ang. X-ray diffraction)
RSM – mapa skanowania przestrzeni odwrotnej (ang. reciprocal space mapping)
TEM – transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. transmission electron microscopy)
SIMS – spektrometria mas jonów wtórnych (ang. secondary ion mass spectrometry)
RTP – proces szybkiego wygrzewania (ang. rapid thermal processing)
 E_g – przerwa energetyczna (ang. energy band gap)
 b – parametr wygięcia pasma wzbronionego (ang. bowing parameter)
 R – współczynnik asymetrii (ang. asymmetric ratio)
 n – okres supersieci (ang. superlattice period)

Rozdział 1. Związki półprzewodnikowe II-VI

Związki półprzewodnikowe II-VI pełnią kluczową rolę w urządzeniach optycznych i optoelektronicznych, takich jak ogniwa słoneczne, fotodetektory, diody LED oraz lasery, ze względu na swoje unikalne właściwości^{4,18–20}. Materiały te powstają przez połączenie pierwiastków z grup II (Zn, Cd, Hg) i VI (O, S, Se, Te) układu okresowego. Na rys. 1 przedstawiono zależność między przerwami energetycznymi wybranych związków dwuskładnikowych z grupy II-VI a ich parametrami sieci krystalicznej. Na tym rysunku widać, że materiały z grupy II-VI pokrywają szeroki zakres przerwy energetycznej od ~ 1.9 eV do ~ 10.5 eV^{13,21–23}. Tworzenie stopów trój- lub czteroskładnikowych z grupy II-VI umożliwia dopasowanie przerwy energetycznej do dedykowanych rozwiązań, co rozszerza obszar ich potencjalnych zastosowań^{4,19,24,25}. Z punktu widzenia emisji lub absorpcji światła, możliwość modyfikacji przerwy energetycznej jest jedną z najważniejszych właściwości materiałów półprzewodnikowych.

Znaczący postęp w rozwoju urządzeń optoelektronicznych opartych na półprzewodnikach z grupy II-VI stał się możliwy dzięki rozpowszechnianiu metod wzrostu epitaksjalnego, takich jak epitaksja z wiązek molekularnych, epitaksja z fazy ciekłej oraz osadzanie z fazy gazowej^{23,26,27}. Techniki te umożliwiają wytwarzanie warstw o wysokiej jakości krystalograficznej i precyzyjnie kontrolowanych właściwościach elektrycznych, optycznych, magnetycznych, itd., poprzez precyzyjne sterowanie parametrami wzrostu. Metody te pozwalają również na projektowanie i wytwarzanie heterostruktur oraz struktur kwantowych, takich jak supersieci i wielostudnie^{28–32}. Dalszy rozwój urządzeń optoelektronicznych wymaga osiągnięcia wysokiej jakości struktur półprzewodnikowych bazujących na materiałach z grupy II-VI. Ponadto precyzyjna kontrola przerwy energetycznej oraz powtarzalność procesów wzrostu, jest istotna z punktu widzenia tych badań.



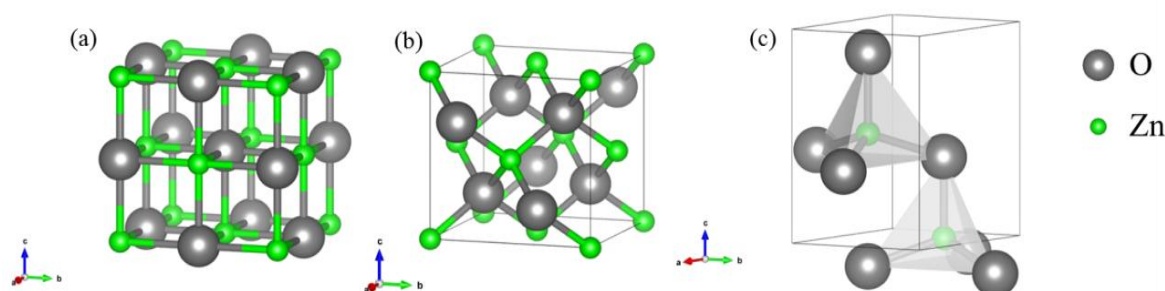
Rys. 1. Zależność pomiędzy przerwą energetyczną a stałą sieci krystalicznej a wybranych związków półprzewodnikowych z grupy II-VI (rysunek zaczerpnięty z publikacji⁴).

1.1 Tlenek cynku (ZnO)

Jednym z najczęściej badanych związków dwuskładnikowych z grupy II-VI jest tlenek cynku (ZnO). ZnO to dobrze znany półprzewodnik typu *n*, który wyróżnia się unikalnymi właściwościami, takimi jak szeroka i prosta przerwa energetyczna, duża energia wiązania ekscytonów, wysoka ruchliwość elektronów oraz przewodność cieplna^{2,19,20}. Do zalet tego materiału należy zazwyczaj niski koszt wytwarzania, nietoksyczność, biokompatybilność oraz dostępność cynku i tlenu w dużej ilości na Ziemi^{2,4,33}. Dzięki unikalnej kombinacji właściwości fizycznych i chemicznych ZnO znajduje zastosowanie nie tylko w produkcji urządzeń optoelektronicznych, ale także jako sensory, katalizatory i w medycynie^{28,34}. Poniżej zostaną omówione wybrane właściwości fizyczne ZnO.

1.1.1 Struktura krystaliczna ZnO

ZnO może przyjmować trzy różne struktury krystaliczne, mianowicie strukturę soli kuchennej (ang. rock-salt – RS), blendy cynkowej (ang. zinc-blende – ZB) oraz wurcytu (ang. wurtzite – WZ)^{23,33,35}, jak przedstawiono na rys. 2. Jednak stabilna w normalnych warunkach (temperatura 273.15 K, ciśnienie 1013.25 hPa) jest wyłącznie struktura wurcytu (rys. 2c)^{23,35}. ZnO w strukturze blendy cynkowej może zostać wytworzone przez wzrost warstw na podłożu o strukturze kubicznej (MgO, SiO₂, CaF₂, Si i in.)^{4,23}, podczas gdy ZnO w strukturze soli kuchennej formuje się pod wysokim ciśnieniem (ponad 9 GPa), przekształcając strukturę z WZ-ZnO do RS-ZnO^{23,33}. W związku z powyższym w tym podrozdziale skupię się na omówieniu właściwości ZnO w strukturze wurcytu.



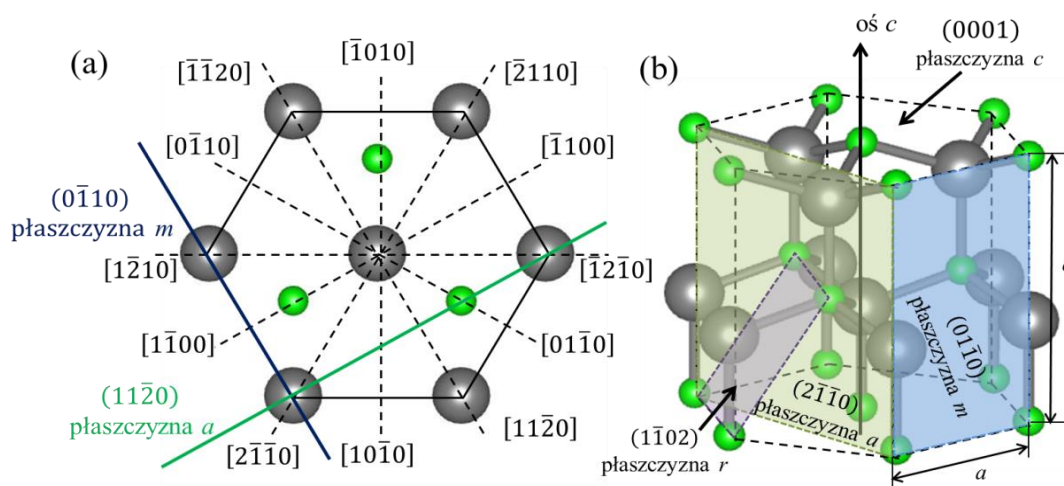
Rys. 2. Struktura krystaliczna ZnO: (a) soli kuchennej, (b) blendy cynkowej, oraz (c) wurcytu, gdzie zielone i szare kulki reprezentują odpowiednio atomy cynku (Zn) i tlenu (O). Schemat różnych struktur krystalicznych ZnO został stworzony przy użyciu oprogramowania Vesta³⁶ na podstawie publikacji^{37,38}.

Struktura WZ-ZnO należy do grupy przestrzennej $P6_3mc$ (notacja Hermanna-Mauguina) oraz C_{6v}^4 (notacja Schoenfliesa)^{23,33}. Zgodnie z literaturą ZnO ma heksagonalną komórkę elementarną określoną przez stałe sieci krystalicznej $a_{ZnO} = b_{ZnO} = 3.250 \text{ \AA}$ (długość krawędzi podstawy heksagonu) oraz $c_{ZnO} = 5.206 \text{ \AA}$ (wysokość komórki wzdłuż osi *c*)^{2,28,39,40}. Stosunek parametrów sieci krystalicznej (*c/a*) dla ZnO wynosi 1.6 i nieznacznie różni się od wartości 1.633 dla idealnej komórki w strukturze wurcytu^{2,23}. Komórka elementarna ZnO składa się z atomu cynku otoczonego przez cztery atomy tlenu w tetraedrycznej konfiguracji koordynacyjnej (patrz

rys. 2c)^{28,41}. Prowadzi to do tworzenia wiązania kowalencyjnego z hybrydyzacją orbitali sp^3 .

Struktura krystaliczna ZnO składa się z naprzemiennie ułożonych warstw kationów Zn^{2+} i anionów O^{2-} , tworzących dwie heksagonalne gęsto upakowane podsieci (ang. hexagonal closed-packed – hcp) wzdłuż osi krystalograficznej c (0001)^{4,23}. Anizotropowy wzrost ZnO oraz spontaniczna i/lub piezoelektryczna polaryzacja wzdłuż tej osi (osi c) wynikają z przesunięcia podsieci względem siebie. Należy zauważyć, że warstwy ZnO mają tendencję do wzrostu wzdłuż kierunku [0001] z powodu najniższej energii powierzchniowej, niezależnie od rodzaju podłoża⁴². Aczkolwiek polaryzacja spontaniczna i piezoelektryczna wzdłuż osi c powoduje powstanie kwantowego efektu Starka (ang. Quantum-Confined Stark Effect – QCSE)^{4,19,23}. Efekt ten ma znaczący wpływ na struktury kwantowe oparte na ZnO i jego stopach, ponieważ QCSE obniża wewnętrzną wydajność kwantową urządzeń emitujących światło, takich jak diody LED oraz lasery diodowe. Obniżenie wydajności kwantowej wynika z rozdzielania przestrzennego (separacji) funkcji falowych elektronów i dziur w studniach kwantowych przez wbudowane pole elektryczne^{4,43}.

Dlatego niepolarne warstwy ZnO są bardziej preferowane w urządzeniach optoelektronicznych ze względu na brak spontanicznego pola polaryzacji wzdłuż kierunku wzrostu, co pozwala zminimalizować lub nawet uniknąć pojawienia się efektu QCSE^{42,43}. Warstwy ZnO rosnące w kierunkach m i a odnoszą się do płaszczyzn niepolarnych, a w kierunku r do semipolarnych, ponieważ w tym przypadku ściany ZnO mają równą liczbę atomów cynku i tlenu^{4,43}. Na rys. 3 przedstawiono wyżej wymienione płaszczyzny krystalograficzne dla ZnO w strukturze wurcytu.



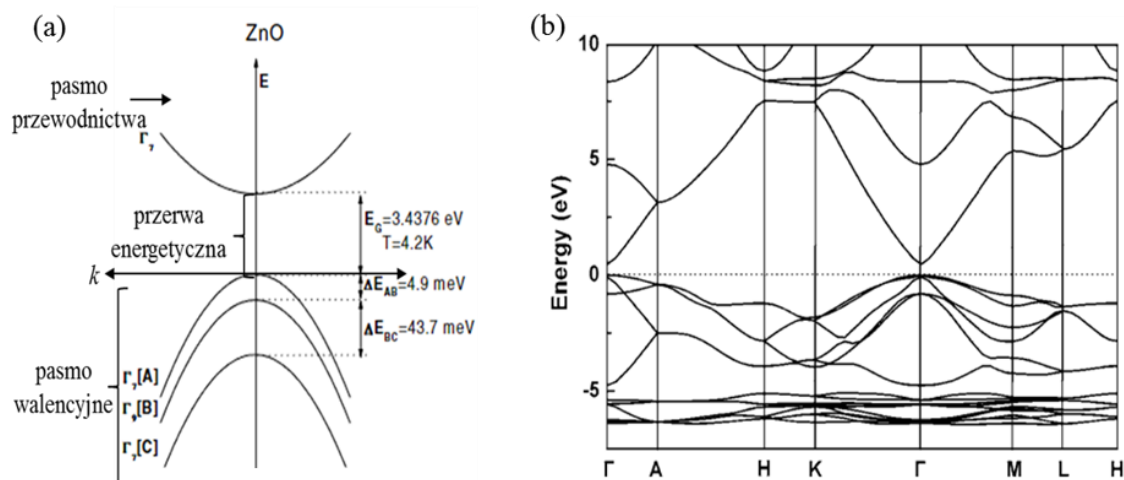
Rys. 3. (a) Płaszczyzny $(1\bar{1}00)$ i $(11\bar{2}0)$ oraz kierunki krystalograficzne przedstawione jako rzuty na płaszczyznę podstawową c (0001); oraz (b) trójwymiarowa sześciokątna komórka elementarna ZnO. Rysunki wizualizowane za pomocą oprogramowania Vesta³⁶.

1.1.2 Struktura pasmowa ZnO

ZnO jest półprzewodnikiem z prostą i szeroką przerwą energetyczną. Z danych literaturowych^{4,28,35,42} wiadomo, że przerwa energetyczna dla niedomieszkowanego ZnO mieści się w zakresie od 3.30 do 3.44 eV w zależności od temperatury pomiaru, metody syntezy i jakości otrzymanych warstw. Struktura pasmowa ZnO determinuje jej

właściwości elektryczne i optyczne, co ma fundamentalne znaczenie dla praktycznego wykorzystania tego materiału.

W krystalicznych materiałach półprzewodnikowych strukturę pasmową można opisać poprzez nakładanie się równoważnych orbitali elektronowych atomów. W ten sposób powstają dwa oddzielne pasma: pasmo walencyjne (ang. valence band – VB) składające się z elektronów walencyjnych oraz prawie niezajęte pasmo przewodnictwa (ang. conduction band – CB). Pasma walencyjne jest prawie w całości wypełnione przez elektrony, a puste miejsca są nazywane „dziurami”. Różnica energii między VB a CB określa przerwę energetyczną (ang. energy band gap – E_g) półprzewodnika. Schemat typowej struktury pasmowej dla krystalicznych materiałów półprzewodnikowych na przykładzie ZnO przedstawiono na rys. 4a. Dość często pasmo walencyjne i przewodnictwa mają kształt paraboliczny, z maksimum i minimum w punktach o wysokiej symetrii w przestrzeni odwrotnej. Na rys. 4a widać, że pasmo walencyjne jest odwrócone, a jego wierzchołek paraboli znajduje się w punkcie Γ . Prezentowany opis struktury pasmowej jest uproszczony^{44,45}. W rzeczywistości istnieje więcej niż jedno pasmo walencyjne.



Rys. 4. (a) Schemat struktury pasmowej ZnO. Na rysunku pokazano podział na trzy pasma walencyjne A, B, C (rysunek wykonany na podstawie publikacji^{45,46}); oraz (b) struktura pasmowa niedomieszkowanego WZ-ZnO (rysunek zaczerpnięty z publikacji⁴⁷).

Rys. 4b pokazuje strukturę pasmową ZnO w strukturze wurcytu, obliczoną przy użyciu oprogramowania CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) na podstawie teorii funkcjonału gęstości (ang. density-functional theory – DFT)⁴⁷. Pasma przewodnictwa niedomieszkowanego ZnO składa się głównie ze stanów Zn-4s i O-2p, podczas gdy do pasma walencyjnego wkład wnoszą orbitale 3d atomu Zn oraz 2p, 2s atomu O. Przerwa energetyczna w ZnO powstaje między wierzchołkami paraboli CB (Zn-4s) a VB (O-2p), które znajdują się w punkcie wysokiej symetrii Γ . Zgodnie z obliczeniami stany O-2p są zlokalizowane w zakresie od -4 do 0 eV pasma walencyjnego, a stany O-2s od -18.5 do -16.5 eV^{40,47}. Jak widać na rys. 4b, poniżej górnej krawędzi VB pasmo walencyjne rozszczepia się na podpasma. Podział na trzy podpasma A, B i C (patrz rys. 4a) jest wynikiem heksagonalnego pola krystalicznego (Δ_{cr}) oraz

sprężenia spinowo-orbitalnego (Δ_{so}) stanów $3d$ atomu $Zn^{46,47}$. Od najwyższej do najniższej energii (A, B, C), jak pokazano na rys. 4a, przerwy energetyczne dla każdego z podpasów wynoszą odpowiednio 3.437 eV, 3.442 eV oraz 3.481 eV w niskich temperaturach. Ponieważ Δ_{cr} jest znacznie większe niż Δ_{so} ($\Delta_{cr} \gg \Delta_{so}$), reguły wyboru dla ZnO są następujące: przejścia z podpasów walencyjnych A i B do pasma przewodnictwa mają znaczną siłę oscylatora wyłącznie dla $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, a z pasma walencyjnego $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ⁴⁸. Więcej informacji na temat struktury pasmowej ZnO w strukturze wurcytu można znaleźć w literaturze⁴⁶.

Warto podkreślić, że struktura pasmowa ZnO może ulec zmianie przez dodatkowe stany w przerwie energetycznej, wywołane obecnością defektów w strukturze krystalicznej (patrz następny podrozdział) lub przez domieszkowanie materiału^{19,39,49}.

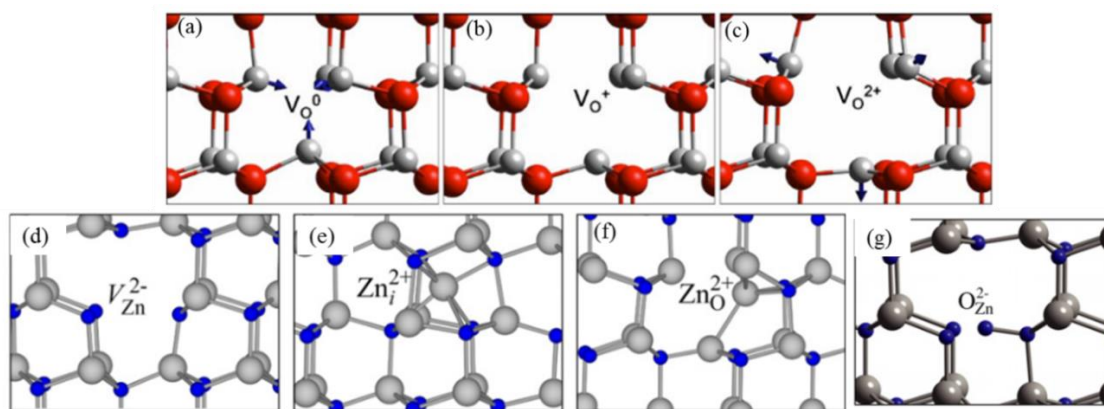
1.1.3 Defekty w ZnO

Wiadomo, że w ZnO występują rodzime defekty punktowe (ang. native point defects), które mają znaczący wpływ na jego właściwości optyczne i elektryczne, takie jak przewodnictwo, czas życia nośników oraz wydajność luminescencji. Nawet stosunkowo niska ich zawartość, rzędu 10^{-14} cm^{-3} , może modyfikować powyżej wymienione właściwości ZnO¹⁹. Rodzime defekty obejmują niedoskonałości w sieci krystalicznej materiału, takie jak luki (ang. vacancies), atomy międzywęzłowe (ang. interstitials) oraz anty położeńiowe (ang. antisites). Obecność defektów w ZnO może prowadzić do zmian stałych sieci krystalicznej²³. Zawartość defektów zależy od warunków wzrostu, metody syntezy, wybranego podłoża lub warunków wygrzewania^{19,23,28}. W dalszej części bardziej szczegółowo rozpatrzmy typowe rodzime defekty punktowe w ZnO.

1. Luki to defekty wynikające z braku atomów w regularnych pozycjach sieci krystalicznej. Wyróżnia się luki tlenowe (V_O) i luki cynkowe (V_{Zn})^{19,39,50}. Luki tlenowe w ZnO mogą występować w trzech stanach naładowania, mianowicie neutralnym (V_O^0), jednojonowym (V_O^+) oraz dwujonowym (V_O^{2+})^{19,39,51}. Luka tlenowa może służyć jako centrum pułapkowania elektronów. Luki tlenowe i cynkowe pokazane są na rys. 5a-d.

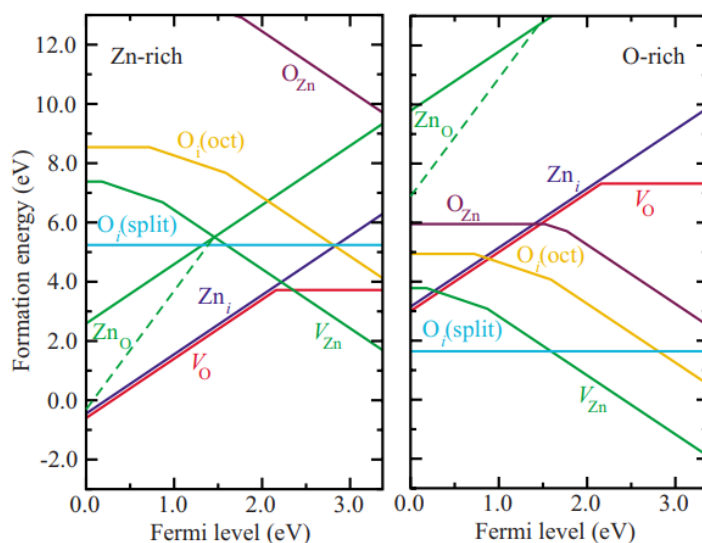
2. Atomy międzywęzłowe to dodatkowe atomy znajdujące się między innymi atomami w regularnej sieci krystalicznej materiału. W ZnO obserwuje się tlen i cynk w pozycjach międzywęzłowych (Zn_i pokazano na rys. 5e)^{39,49}.

3. Defekty anty położeńiowe występują, gdy atom Zn zajmuje miejsce atomu O (Zn_O) lub odwrotnie (O_{Zn})⁵², jak pokazano na rys. 5f i g.



Rys. 5. Wybrane defekty w ZnO: (a) luka tlenowa (V_O) w stanie neutralnym, (b) V_O w stanie jednojonowym⁵¹, (c) V_O w stanie dwujonowym (rysunki a-c zaczerpnięte z publikacji⁵¹), (d) luka cynkowa (V_{Zn}) w stanie dwujonowym, (e) cynk w pozycji międzywęzłowej (Zn_i) w stanie dwujonowym, (f) cynk w pozycji anty położeniowej (Zn_O) w stanie dwujonowym, oraz (g) tlen w pozycji anty położeniowej (O_{Zn}) w stanie dwujonowym (rysunki d-g zaczerpnięte z publikacji¹⁹).

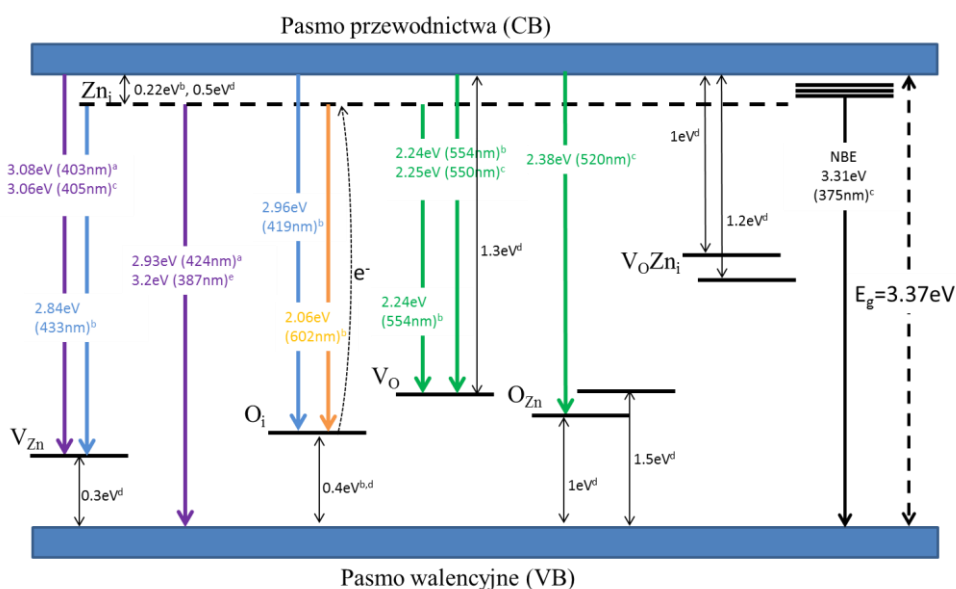
Energia tworzenia rodzimych defektów punktowych zależy od położenia poziomu Fermiego w przerwie energetycznej, jak pokazano na rys. 6. Wykres ten oparty jest na obliczeniach LDA (ang. local-density approximation) oraz LDA+U dla warunków wzrostu bogatych w cynk i tlen^{19,49}. Pokazuje on, że defekty, które powstają w warunkach bogatych w cynk (V_O , Zn_i i Zn_O), działają jako donory, podczas gdy defekty tworzone w warunkach nadmiaru tlenu (V_{Zn} , O_i i O_{Zn}) – jako akceptory. Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi i rezultatami eksperymentów V_O ma najniższą energię tworzenia spośród innych defektów w ZnO. Energia tworzenia V_O wzrasta, gdy poziom Fermiego przesuwają się w kierunku krawędzi pasma przewodnictwa^{5,19}. Wiadomo, że cynk i tlen w pozycjach międzywęzłowych oraz anty położeniowych charakteryzują się wysoką energią tworzenia^{39,49}.



Rys. 6. Energie tworzenia rodzimych defektów punktowych w ZnO w funkcji poziomu Fermiego. Maksimum VB leży w pozycji zerowej poziomu Fermiego (rysunek zaczerpnięty z publikacji⁴⁹).

Obecność defektów w ZnO ma istotny wpływ na jego strukturę pasmową, wprowadzając dodatkowe stany energetyczne w przerwie energetycznej materiału i modyfikując położenie i kształt pasm walencyjnych oraz przewodnictwa. P. S. Xu i in.⁵³ korzystając z metody FP-LMTO (Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital Method), obliczyli położenie stanów energetycznych odpowiadających defektom punktowym w ZnO. Zgodnie z obliczeniami dodatkowy stan indukowany przez V_{Zn} znajduje się 0.3 eV powyżej maksimum VB, podczas gdy poziom V_O umiejscowiony jest 1.3 eV poniżej minimum CB⁵³. Dodatkowo V_O wykazują zachowanie znane jako negatywne U (ang. negative U), co oznacza sytuację, w której stan obojętny defektu jest stabilniejszy niż jego stany naładowane^{5,52}. W przeciwieństwie do luk tlenowych, luki cynkowe są uznawane za płytkie akceptory^{39,52}. Szeroka przerwa energetyczna ZnO (~3.30 eV w temperaturze pokojowej) utrudnia przenoszenie elektronów z poziomu V_O do CB, a poziomy V_{Zn} znajdujące się powyżej poziomu Fermiego pozostają nieobsadzone. W rezultacie luki cynkowe mogą służyć jako pułapki elektronowe⁴¹.

W publikacji⁵⁴ różnica energetyczna pomiędzy maksimum CB a stanami Zn_i wynosi 0.22 eV, w przeciwieństwie do 0.5 eV podanego przez P. S. Xu i in.⁵³. W efekcie stan defektowy Zn_i jest płytkim donorem (tj. jego stany energetyczne leżą znacznie poniżej górnej krawędzi CB) i jest w pełni obsadzony przez elektrony^{5,39,50}. Stan O_i , znajdujący się w przerwie energetycznej, położony 0.4 eV powyżej maksimum VB, jest zatem płytkim akceptorem. Zgodnie z obliczeniami kompleks defektowy V_OZn_i posiada dwa stany umieszczone 1.0 eV i 1.2 eV poniżej maksimum CB. Natomiast stanom O_{Zn} odpowiadają poziomy 1.0 eV i 1.5 eV powyżej maksimum VB⁵³. W związku z położeniem stanów energetycznych kompleksy V_OZn_i są głębokimi donorami, podczas gdy O w pozycji anty położeniowej jest głębokim akceptorem. Zn_O odnosi się do głębokich donorów⁵². Na rys. 7 przedstawiono schematycznie poziomy energetyczne przypisane rodzimym defektom punktowym w ZnO.



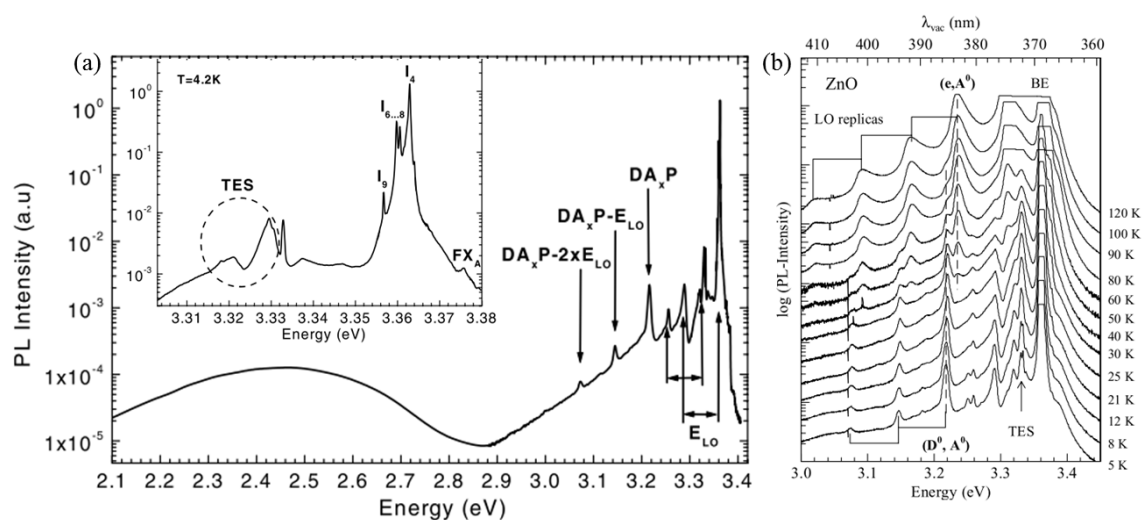
Rys. 7. Schemat poziomów energetycznych przypisanych rodzimym defektom punktowym w ZnO. Zaznaczono również długości fal odpowiadające przejściom między tymi poziomami na podstawie literatury: (a) publikacja⁵⁵, (b) publikacja⁵⁴, (c) publikacja⁵⁶, (d) publikacja⁵³, oraz (e) publikacja³³.

Defekty punktowe odgrywają istotną rolę w przewodnictwie ZnO, wpływając na typ i koncentrację nośników. Choć właściwości elektryczne ZnO nie stanowią głównego tematu tej pracy i z tego względu szczegóły dotyczące przewodnictwa w ZnO zostają pominięte, warto zauważyć ich wpływ. Metody badawcze takie jak fotoluminescencja (PL) oraz katodoluminescencja (CL) mogą być wykorzystane do identyfikacji defektów punktowych w półprzewodnikach, w tym ZnO (patrz podrozdział 1.1.4). Należy jednak podkreślić, że analiza danych PL lub CL nie zawsze umożliwia jednoznaczną identyfikację defektów punktowych w ZnO^{57–59}.

Podsumowując, w kryształach ZnO najczęściej spotyka się sześć rodzajów defektów: luki tlenowe i cynkowe, cynk i tlen w pozycjach międzywęzłowych, a także cynk i tlen w pozycjach anty położeńiowych. Defekty te wprowadzają dodatkowe podpasma w przerwie energetycznej ZnO, odgrywając kluczową rolę w procesach luminescencji zarówno w ZnO niedomieszkowanym, jak i ZnO domieszkowanym pierwiastkami ziem rzadkich⁴¹. Wpływ defektów na proces przeniesienia energii pomiędzy jonami ziem rzadkich a macierzystą siecią krystaliczną ZnO zostanie omówiony w podrozdziale 2.3.

1.1.4 Luminescencja w ZnO

Jak wspomniano powyżej, pomiar luminescencji może dostarczyć informacji o strukturze pasmowej materiału. Typowe widmo PL dla ZnO w niskich temperaturach, uzyskane przez B. K. Meyer i in.⁴⁶ (patrz rys. 8a), obejmuje pasmo przykrawędziowe (ang. near-band emission – NBE) oraz szerokie pasmo w zakresie widzialnym, związane z defektami w sieci krystalicznej (ang. deep-level emission – DLE).



Rys. 8. (a) Widmo fotoluminescencji objętościowego ZnO zawierające pasma przykrawędziowe oraz defektowe. Wstawka przedstawia widmo PL w zakresie UV. Widma zostały otrzymane przy pobudzeniu laserem He-Cd o długości fali 325 nm (rysunek zaczerpnięty z publikacji⁴⁶); oraz (b) zależność temperaturowa widma PL niedomieszkowanego ZnO (rysunek zaczerpnięty z publikacji⁶⁰).

W niedomieszkowanym ZnO dominujące, ostre linie w zakresie bliskiego ultrafioletu (UV) są przypisywane rekombinacji ekscytonowej. Ekscytony w ZnO, dzięki

wysokiej energii wiązania wynoszącej około 60 meV, są wyjątkowo stabilne, co pozwala na obserwację luminescencji ekscytonowej nawet w temperaturze pokojowej^{19,23}. W procesie luminescencji w zakresie UV uczestniczą ekscytony swobodne (ang. free excitons – FX), ekscytony związane na neutralnych donorach (ang. neutral donor-bound excitons – D⁰X), ekscytony związane na neutralnych akceptorach (ang. neutral acceptor-bound excitons – A⁰X) oraz ekscytony związane na zjonizowanych donorach (D⁺X) i akceptorach (A⁻X)^{46,60,61}. Z reguły emisja przypisywana ekscytonom związanym (ang. bound excitons – BE) w ZnO znajduje się w zakresie energii 3.350-3.470 eV⁶⁰.

Na wstawce do rys. 8a linia w położeniu energetycznym 3.375 eV oznaczona jako FX_A została przypisana emisji swobodnego ekscytonu z pasma walencyjnego A. Ekscytony związane na donorach wykazują niższą energię PL w porównaniu z energią FX³⁹. Linie te są oznaczone numerami od I₀ do I₁₁. W badaniach⁴⁶ podana została tabela z pozycjami linii BE. W widmach PL w zakresie od 3.300 do 3.340 eV mogą pojawiać się linie dwuelektronowej satelity (ang. two-electron satellites – TES) ekscytonów D⁰X^{46,61}.

W widmach PL ZnO często obserwuje się emisję związaną z rekombinacją par donor-akceptor (ang. donor-acceptor pairs – DAP) w zakresie 3.240-3.290 eV^{33,46,61}. Piki przesunięte o 72 meV związane z rekombinacją ekscytonów (D⁰X, A⁰X) lub DAP, są spowodowane przez repliki podłużnych fononów optycznych (ang. longitudinal optical (LO) phonon replica) emisji ekscytonów swobodnych^{46,54}. Repliki fononów 1LO ekscytonów związanych na neutralnych donorach zazwyczaj znajdują się w zakresie od 3.290 do 3.295 eV. Identyfikacja replik LO wyższych rzędów często sprawia trudność, gdyż ich położenie energetyczne (3.218–3.223 eV) znajduje się w obszarze widmowym, gdzie mogą pojawiać się linie odpowiadające DAP i jego replikom fononowym LO⁶¹.

Powszechnie wiadomo, że luminescencja ZnO wykazuje wyraźną zależność od temperatury. Zrozumienie zjawisk zachodzących podczas zmiany temperatury jest kluczowe dla optymalizacji urządzeń optoelektronicznych opartych na ZnO działających w różnych warunkach atmosferycznych^{57,60,61}. Rys. 8b przedstawia typową zależność temperaturową widma PL niedomieszkowanego ZnO w obszarze przykrawędziowym. Linia związana z przejściem swobodnych elektronów na poziom akceptora (ang. free electrons-acceptor transition – e,A⁰) staje się widoczna powyżej 30 K, podczas gdy linie przypisane rekombinacjom DAP zanikają⁶⁰. W badaniach⁶¹ zaobserwowano wzrost intensywności linii przypisanych FX_A i FX_B przy temperaturach do 40 i 80 K, odpowiednio, a następnie ich spadek wraz z dalszym wzrostem temperatury. Można to wyjaśnić tym, że ze wzrostem temperatury ekscytony związane na donorach stopniowo zyskują wystarczającą ilość energii, aby pokonać energię wiązania stanu defektowego donora i stać się ekscytonami swobodnymi⁶².

Wzrost temperatury powoduje zmianę przerwy energetycznej a tym samym przesunięcie pików emisji PL w kierunku niższych energii, co można przedstawić za pomocą równania Varshniego^{20,61,63}:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(T + \beta)}, \quad (1)$$

gdzie $E_g(0)$ to wartość przerwy energetycznej w temperaturze zerowej, α i β są parametrami dopasowania, które są charakterystyczne dla danego półprzewodnika.

Parametr β jest proporcjonalny do temperatury Debye'a. Zależność temperaturową intensywności emisji PL również można opisać za pomocą wzoru⁵⁷:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \gamma \exp(-E_T/k_B T)}, \quad (2)$$

gdzie γ jest parametrem szybkości procesu, E_T to energia aktywacji, k_B to stała Boltzmanna wyrażona w eV.

Emisja związana z defektami w ZnO zazwyczaj dominuje w zakresie widzialnym, emitując światło o barwie od niebieskiej do czerwonej, w zależności od rodzajów defektów (rys. 8a)^{42,56,58}. Jest to powiązane z faktem, że defekty punktowe w strukturze krystalicznej ZnO powodują powstanie stanów energetycznych w różnych odległościach od górnej krawędzi CB, jak pokazano na rys. 7 (patrz podrozdział 1.1.3).

Emisja fioletowa zazwyczaj przypisywana jest poziomom defektowym V_{Zn} i Zn_i . Położenie pików w energii 3.080 eV (403 nm) wynika z przejścia elektronów z pasma przewodnictwa do poziomów luk cynkowych (tj. $CB \rightarrow V_{Zn}$). Położenie pików dla niższej energii 2.930 eV (424 nm) odpowiada przejściu elektronów ze stanów cynku międzywęzłowego do pasma walencyjnego (tj. $Zn_i \rightarrow VB$)⁵⁵.

Niebieska emisja związana jest z przejściami ze stanu cynku w pozycji międzywęzłowej do stanu luki cynkowej (tj. $Zn_i \rightarrow V_{Zn}$) w energii 2.840 eV (437 nm) lub z pasma przewodnictwa do poziomu tlenu międzypasmowego (tj. $CB \rightarrow O_i$) w 2.960 eV (419 nm)⁵⁴.

Zielona luminescencja głównie przypisywana jest obecności luk tlenowych w warstwach ZnO. W publikacji⁵⁴ podano dwa składniki zielonej emisji w położeniach energetycznych 2.240 eV (554 nm) oraz 2.460 eV (504 nm), które przypisane są przejściom ze stanu cynku międzywęzłowego do stanu luk tlenowych (tj. $Zn_i \rightarrow V_O$) oraz pasma przewodnictwa do stanu luk tlenowych (tj. $CB \rightarrow V_O$), odpowiednio⁵⁴. J. Cajzl i in.⁵⁶ zaobserwowali przejście $CB \rightarrow V_O$ w energii 2.250 eV (550 nm). B. Lin i in.⁵⁸ przypisali linię PL w położeniu 2.380 eV (520 nm) przejściom z pasma przewodnictwa do stanu tlenu w pozycji anty położeniowej (tj. $CB \rightarrow O_{Zn}$). C. Chen i in.⁴² zasugerowali, że słaba emisja DLE w energii 2.380 eV (520 nm) może być przypisana lukom tlenowym.

Stosunek intensywności emisji przykrawędziowej do emisji defektowej (I_{NBE}/I_{DLE}) może świadczyć o jakości ZnO. Wyższy stosunek I_{NBE}/I_{DLE} wskazuje na lepszą jakość i czystość warstw ZnO⁶⁴.

Podsumowując, mechanizm luminescencji w ZnO jest złożony i nie został jeszcze w pełni zrozumiany. Energia wiązania ekscytonów swobodnych i związanych, a także położenie poziomów defektowych, może nieco zmieniać się w zależności od rodzaju struktury (tj. materiału objętościowego czy struktur kwantowych), metody syntezy, procesów termicznych lub innych czynników eksperymentalnych, co prowadzi do przesunięcia pików luminescencji. Kolor emisji ZnO zależy w dużej mierze od defektów sieci krystalicznej materiału oraz od warunków, w jakich materiał był syntetyzowany lub poddany obróbce.

1.2 Stopy trójskładnikowe oparte na ZnO

Stopy trójskładnikowe oparte na ZnO mają fundamentalne znaczenie dla projektowania nowoczesnych urządzeń optoelektronicznych. Poprzez uzyskanie stopu trójskładnikowego można zmienić przewodnictwo, odporność mechaniczną i termiczną lub modyfikować przerwę energetyczną ZnO^{4,19,23,28}.

Przerwa energetyczna (E_g) stopu trójskładnikowego $Zn_{1-z}A_zO$ może być zwiększona lub zmniejszona przez podstawienie kationu ($A = Be, Mg, Ca, Sr$ lub Cd) lub anionu $ZnO_{1-z}B_z$ ($B = S, Se$ lub Te). Zmianę przerwy energetycznej w zależności od składu z można opisać za pomocą wzoru^{13,47,65,66}:

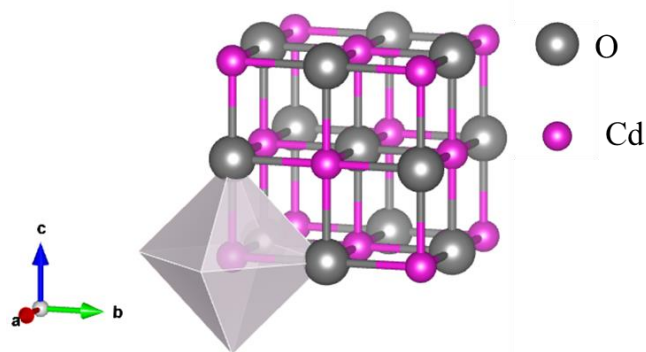
$$E_g = (1 - z)E_{ZnO} + zE_s - b(1 - z)z, \quad (3)$$

gdzie E_s i E_{ZnO} to wartości przerwy energetycznej dla związku binarnego i ZnO, odpowiednio, podczas gdy b to parametr wygięcia pasma wzbronionego (ang. bowing parameter), zależny od różnicy w elektroujemności między ZnO a związkiem binarnym wykorzystanym do utworzenia stopu $Zn_{1-z}A_zO$ ^{4,5}. Na przykład stopy trójskładnikowe $Zn_{1-x}Cd_xO$ oraz $Zn_{1-y}Mg_yO$, gdzie x i y oznaczają odpowiednio zawartość Cd i Mg w stopie, są aktywnie badane ze względu na możliwość dostosowania przerwy energetycznej w szerokim zakresie, od bliskiej podczerwieni (IR) do ultrafioletu (UV). Właściwość ta ma kluczowe znaczenie dla wielu zastosowań technologicznych^{13,21,66}. W tym podrozdziale szczegółowo omówione zostaną właściwości stopów trójskładnikowych $Zn_{1-x}Cd_xO$, a także krótko przedstawione zostaną informacje na temat stopów $Zn_{1-y}Mg_yO$.

1.2.1 Stopy trójskładnikowe $Zn_{1-x}Cd_xO$

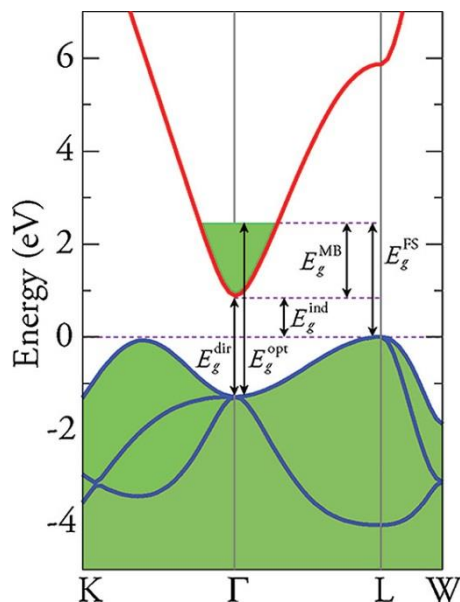
Wybrane właściwości CdO

Tlenek kadmu (CdO) jest jednym z obiecujących materiałów wśród przezroczystych tlenków przewodzących (ang. transparent conducting oxide – TCO)⁶⁷. CdO należy do związków półprzewodnikowych II-VI i charakteryzuje się przewodnictwem typu n ^{67,68}. Zazwyczaj CdO krystalizuje się w strukturze soli kuchennej, podobnej do chlorku sodu ($NaCl$)^{68,69}. CdO przyjmuje sześcienną symetrię ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), z płasko-centrowaną siecią krystaliczną (ang. face-centered cubic – FCC) o stałej sieciowej $a_{CdO} = b_{CdO} = c_{CdO} = 4.740 \text{ \AA}$ ^{23,70,71}. Komórka elementarna CdO zawiera cztery kationy Cd^{2+} i cztery aniony O^{2-} . Jony kadmu zajmują osiem narożników komórki sześcienniej i środki jej sześciu ścian, a jony tlenu – środek komórki sześcienniej i środki dwunastu krawędzi, jak przedstawiono na rys. 9. Każdy jon jest otoczony przez sześć jonów drugiego typu⁷¹. CdO w strukturze soli kuchennej należy do grupy przestrzennej $Fm-3m$ ⁷². Według obliczeń wurcytowa struktura CdO może powstać tylko w odpowiednich warunkach otoczenia⁶⁶.



Rys. 9. CdO w strukturze soli kuchennej. Fioletowa i szara kulka to odpowiednio atom kadmu (Cd) i tlenu (O). Schemat RS-CdO został stworzony przy użyciu oprogramowania Vesta³⁶ na podstawie publikacji^{37,38}.

CdO charakteryzuje się prostą przerwą energetyczną, której wartość raportowana jest w zakresie od 2.10 do 2.60 eV^{13,67,69} oraz dwoma skośnymi przerwami energetycznymi o wartościach 1.1 eV oraz 0.8 eV^{26,66,72,73}. Z obliczeń teoretycznych^{40,72,74} wiadomo, że prosta przerwa energetyczna (E_g^{dir}) jest zlokalizowana w punkcie Γ (rys. 10). Z kolei skośna przerwa energetyczna (E_g^{ind}) znajduje się w punkcie symetrii L, położonym powyżej punktu Γ ⁷⁴, jak pokazano na rys. 10.



Rys. 10. Schemat struktury pasmowej CdO, gdzie E_g^{FS} to energia Fermiego, E_g^{MB} to przesunięcie Bursteina-Mossa, E_g^{opt} to optyczna przerwa energetyczna. Na rysunku maksimum pasma walencyjnego leży w położeniu energetycznym równym zero energii (rysunek zaczerpnięty z publikacji⁷⁴).

CdO charakteryzuje się dużą gęstością (8150 kg/m³), niską opornością elektryczną (10⁻² - 10⁻⁴ Ω·cm), wysoką ruchliwością nośników (142 cm²/Vs), szerokim liniowym współczynnikiem załamania światła ($n=2.75$) i wysoką transmisją (powyżej 100) w obszarze widzialnym^{67,68}. Ze względu na te właściwości CdO znajduje szerokie zastosowanie, takie jak produkcja ogniw słonecznych, fototranzystorów, katalizatorów, przezroczystych elektrod, czujników gazu oraz fotodiod^{68,70,75}.

Wybrane właściwości stopów trójskładnikowych $Zn_{1-x}Cd_xO$

Stopy trójskładnikowe $Zn_{1-x}Cd_xO$ są powszechnie wykorzystywane do budowy nowoczesnych urządzeń optoelektronicznych, działających w szerokim zakresie spektralnym – od ultrafioletu do zielonego koloru^{4,13,66}. Elektrojemności Cd i Zn według skali Paulinga są do siebie zbliżone (odpowiednio, 1.69 oraz 1.65)⁷⁶. Promień jonowy Zn^{2+} wynosi 0.74 Å, a Cd^{2+} – 0.94 Å³⁸, co ułatwia zastępowanie jonów Zn^{2+} przez Cd^{2+} w równoważnej pozycji krystalograficznej, umożliwiając tym samym tworzenie stopów.

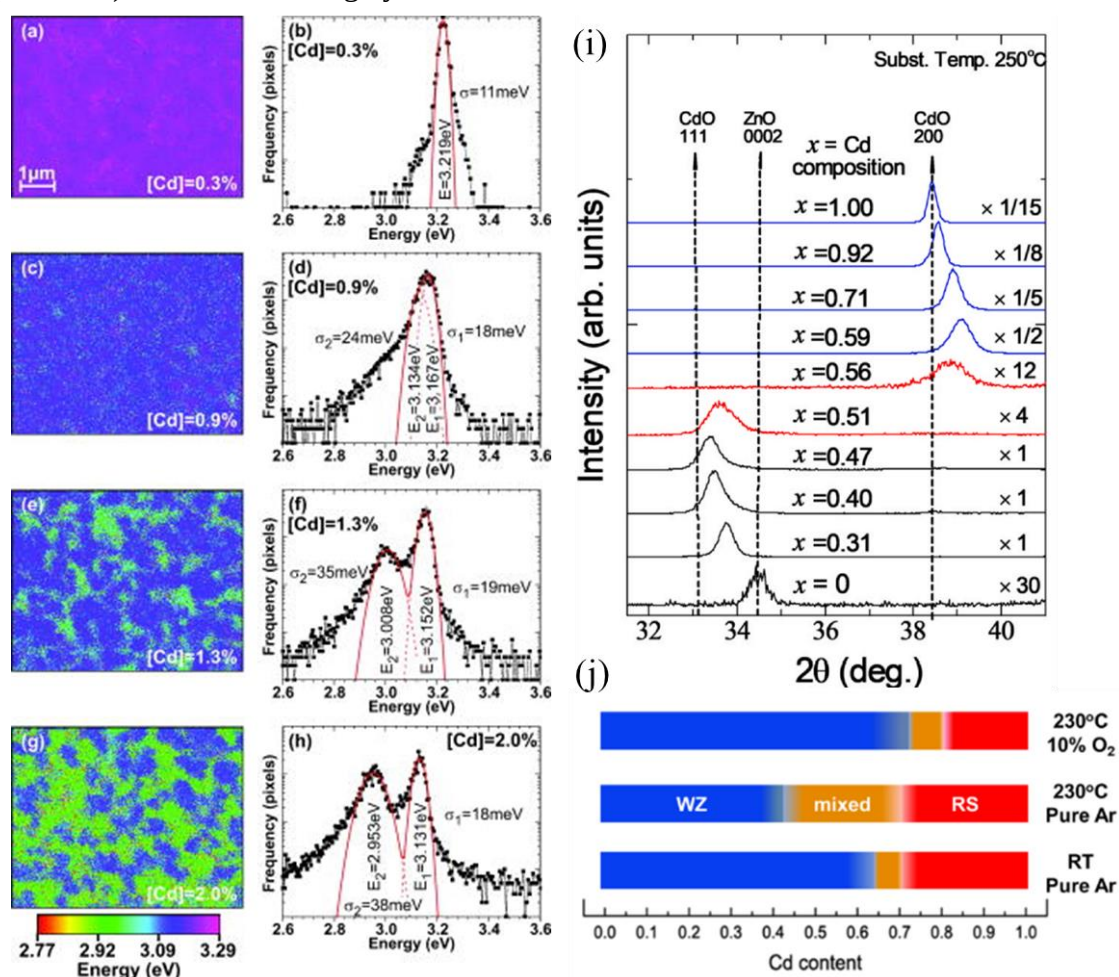
Jednak, jak wcześniej wspomniano, ZnO krystalizuje w strukturze wurcytu (patrz podrozdział 1.1.1), a CdO przyjmuje strukturę soli kuchennej (patrz podrozdział 1.2.1). Prowadzi to do separacji faz w stopach $Zn_{1-x}Cd_xO$, co może obniżać jakość warstw trójskładnikowych. W rezultacie przejście od czystego ZnO do czystego CdO wiąże się z transformacją fazową z materiału heksagonalnego na kubiczny stop $Zn_{1-x}Cd_xO$ ^{13,23,26}. Różnice w strukturach krystalicznych utrudniają syntezę jednofazowych stopów $Zn_{1-x}Cd_xO$ o wysokiej zawartości Cd. Obecnie separacja faz przy wysokiej zawartości Cd jest głównym problemem ograniczającym wykorzystania tych stopów w urządzeniach optoelektronicznych. Dodatkowo istnieje termodynamiczna granica rozpuszczalności RS-CdO w stopie $Zn_{1-x}Cd_xO$ na poziomie około 2%, co utrudnia tworzenie jednofazowych materiałów^{4,32}.

Z przeprowadzonych badań wynika, że metoda syntezy i warunki wzrostu mają istotny wpływ na proces wbudowywania Cd do sieci ZnO^{4,12,23}. Obniżenie temperatury wzrostu może zwiększyć zawartość Cd w stopach $Zn_{1-x}Cd_xO$. W publikacji⁷⁷ odnotowano otrzymanie jednofazowego stopu $Zn_{1-x}Cd_xO$ w strukturze wurcytu, zawierającego ~32% Cd przy użyciu metody MBE w temperaturze wzrostu 150°C. Stopy $Zn_{1-x}Cd_xO$ otrzymane metodą rozpylania magnetronowego RF (ang. RF magnetron sputtering) wykazywały strukturę wurcytową nawet przy wysokiej zawartości CdO o około 20 mol%²⁵.

W badaniu⁷⁸ przedstawiono pomiary katodoluminescencji o wysokiej rozdzielczości przestrzennej, które udowadniają separację faz na nanodomeny bogate w Cd oraz bogate w Zn w epitaksjalnych warstwach $Zn_{1-x}Cd_xO$. Jak widać na rys. 11a-h, warstwy $Zn_{1-x}Cd_xO$ z najmniejszą zawartością Cd (0.3 %) wykazywały lokalne fluktuacje Cd, lecz bez żadnego lokalnego rozdzielenia faz (rys. 11a-b). Jednak zwiększenie zawartości Cd do 2 % spowodowało zmiany właściwości stopu $Zn_{1-x}Cd_xO$ i w przypadku stopu o najwyższej zawartości Cd, mapy CL pokazują wyraźny przestrzenny rozdział faz na nanodomeny bogate w Cd, jak pokazano na rys. 11g-h.

Oprócz separacji przestrzennej, w stopach $Zn_{1-x}Cd_xO$ o wysokiej zawartości Cd zachodzi także separacja faz heksagonalna/kubiczna. Y. Sui i in.⁷⁶ otrzymali cienkie warstwy stopu $Zn_{1-x}Cd_xO$ w strukturze wurcytu przy zawartości Cd do $x = 0.5$ i w strukturze soli kuchennej przy zawartości Cd $x \geq 0.8$. Gdy zawartość Cd wynosi od 0.5 do 0.8 w cienkich warstwach $Zn_{1-x}Cd_xO$, zaobserwowano segregację fazową, tj. współistnienie fazy heksagonalnej i kubicznej. Natomiast badania dyfrakcji rentgenowskiej (ang. X-ray diffraction – XRD) wykazały, że dla zawartości Cd w zakresie od 0.51 do 0.59 struktura warstw $Zn_{1-x}Cd_xO$ zmienia się z fazy heksagonalnej na fazę soli kuchennej (rys. 11i)⁷⁹. C. Y. Ho i in.⁸⁰ zbadali przemianę fazową w stopach

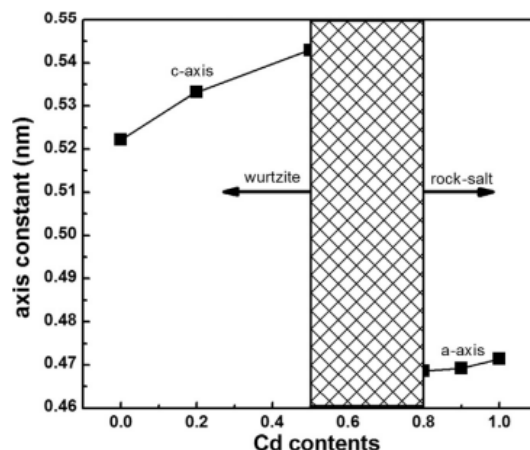
trójskładnikowych $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ w całym zakresie składu, syntetyzowanych przy różnych warunkach rozpylania jonowego (ang. sputtering), tj. temperaturze podłoża (w $T = 22^\circ\text{C}$ oraz $T = 230^\circ\text{C}$) i środowisku stochiometrycznym (czysty Ar) oraz bogatym w tlen ($\text{Ar} + 10\% \text{O}_2$). Na rys. 11j widać, że warunki syntezy silnie wpływają na „szerokość” obszaru współistnienia faz heksagonalnej i kubicznej w stopach $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$. W temperaturze pokojowej, w warunkach środowiska stochiometrycznego, obszar współistnienia faz WZ i RS był stosunkowo wąski ($0.62 < x < 0.7$), podczas gdy synteza w temperaturze 230°C spowodowała, że obszar fazy mieszanej znacząco się poszerzył od 0.4 do 0.7. Udało się uzyskać jednofazowe stopy $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ w strukturze wurcytu z wysoką zawartością Cd ($x \sim 0.72$) w warunkach bogatych w tlen.



Rys. 11. (a)-(h) Obrazy CL (lewa kolumna) i odpowiadające im histogramy (prawa kolumna) dla warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ o różnej zawartości Cd. Na rysunkach σ oznacza odchylenie standardowe rozkładu Gaussa (rysunek zaczerpnięty z publikacji⁷⁸); (i) profile XRD warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ osadzonych na podłożu MgO (**100**) metodą MBE (rysunek zaczerpnięty z publikacji⁷⁹); oraz (j) schematyczny diagram porównujący granice faz stopów $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ syntetyzowanych w różnych warunkach (rysunek zaczerpnięty z publikacji⁸⁰).

Wbudowanie Cd w sieć ZnO powoduje zmianę parametrów sieci krystalicznej stopów trójskładnikowych $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, które zależą od struktury krystalicznej warstw $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ – heksagonalnej czy kubicznej, jak pokazano na rys. 12. Różnica w promieniu jonowym Zn^{2+} i Cd^{2+} powoduje wzrost stałych sieciowych (a i c) stopu w miarę

zwiększania zawartości Cd^{12,25,77}. W pracy⁸¹ zmianę stałych sieciowych stopu Zn_{1-x}Cd_xO opisano równaniami: $a(\text{\AA}) = 3.262 + 0.12x$ oraz $c(\text{\AA}) = 5.206 + 0.48x$, podczas gdy I. Makino i in.⁸² zaobserwowali wzrost stałych sieciowych a i c , opisany funkcjami dopasowania $a(\text{\AA}) = 3.252 + 0.143x - 0.147x^2$ i $c(\text{\AA}) = 5.204 + 0.956x - 5.42x^2$. Dla stopu Zn_{1-x}Cd_xO w strukturze soli kuchennej ($0.59 > x > 0$) wartości uzyskanych parametrów a są zbliżone do wartości stałych sieciowych RS-CdO ($4.74 \text{\AA}$)⁷⁹.



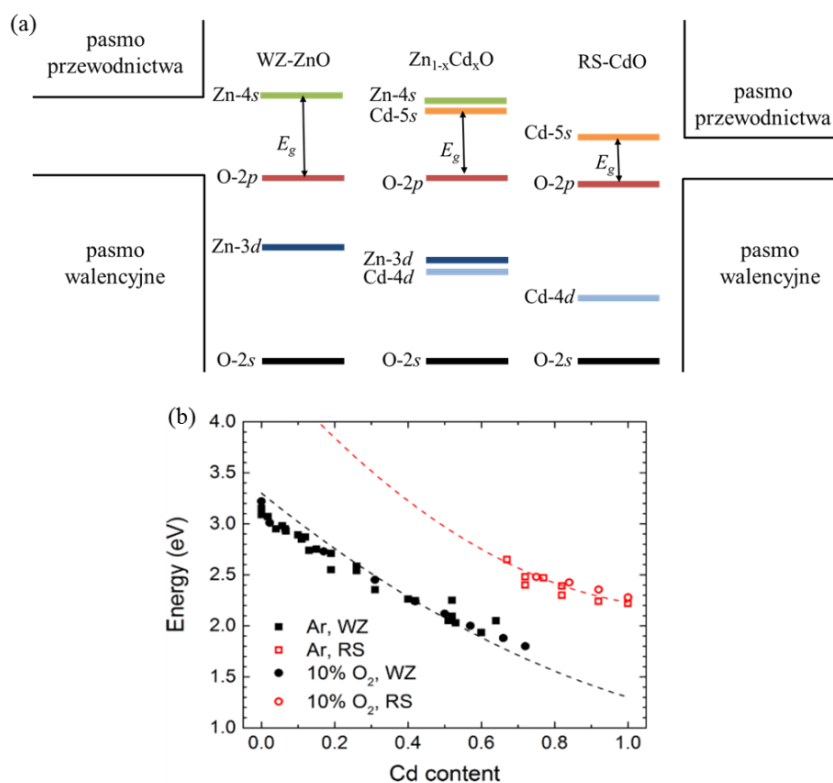
Rys. 12. Zależność między zawartością kadmu (x) w stopie Zn_{1-x}Cd_xO a stałymi sieci krystalicznej (rysunek zaczerpnięty z publikacji⁷⁶).

Warunki wzrostu mają znaczący wpływ na jakość otrzymanych warstw. Wiadomo, że wysoka temperatura wzrostu może prowadzić do rozdzielenia fazowego, natomiast zbyt niska temperatura utrudnia wbudowanie Cd do sieci ZnO⁵. Niestety przy niskich temperaturach wzrostu w Zn_{1-x}Cd_xO mogą powstawać niedoskonałości sieci krystalicznej, spowodowane ograniczoną desorpcją atomów³².

Podsumowując, stopy trójskładnikowe Zn_{1-x}Cd_xO przy niższych zawartościach Cd mają tendencję do zachowania struktury wurtzitu ZnO, gdzie atomy Cd mogą zastępować atomy Zn w sieci. Natomiast przy wyższych zawartościach Cd stopy Zn_{1-x}Cd_xO mogą krystalizować w strukturze soli kuchennej.

Jak już wspomniano w podrozdziale 1.1.2, pasmo walencyjne w WZ-ZnO składa się głównie ze stanów O-2p, O-2s, Zn-3d, a pasmo przewodnictwa z orbitali 4s atomu Zn^{40,47}. Przerwa energetyczna ZnO powstaje głównie w wyniku oddziaływania między orbitalem 2p atomu O w VB a Zn-4s w CB. Przerwa energetyczna RS-CdO wynika głównie z oddziaływania między stanem 2p atomu O w pasmie walencyjnym a orbitalem 5d atomu Cd w pasmie przewodnictwa^{40,72}.

X. D. Zhang i in.⁴⁷ na podstawie obliczeń gęstości stanów (ang. density of states – DOS) stwierdzili, że wbudowanie Cd do sieci krystalicznej ZnO zwiększa udział stanów Cd-5s w przykrawędziowej części pasma przewodnictwa. Stany te mają niższą energię niż stany Zn-4s. W rezultacie w stopie Zn_{1-x}Cd_xO orbitale Zn-4s i Cd-5s tworzą dwa nowe orbitale Zn4s–Cd5s⁸³. Powoduje to przesunięcie CB w kierunku niższych energii (rys. 13a). Im większa zawartość Cd, tym silniejsze jest obniżenie. Z drugiej strony zwężenie przerwy energetycznej Zn_{1-x}Cd_xO jest związane ze wzrostem stanów 2p atomu O w VB⁷⁶.



Rys. 13. (a) Schemat struktur pasmowych ZnO w strukturze wurcytu, stopu $Zn_{1-x}Cd_xO$ oraz CdO w strukturze soli kuchennej (rysunek wykonany na podstawie publikacji^{76,83}); oraz (b) przerwa energetyczna stopów $Zn_{1-x}Cd_xO$, syntezowanych metodą rozpylania jonowego. Czarne i czerwone punkty to dane eksperymentalne przerwy energetycznej, natomiast linie przerywane – wyniki dopasowania wyrażenia (3) (rysunek zaczerpnięty z publikacji⁸⁰).

Jak wcześniej wspomniano, struktura krystaliczna półprzewodnika ma istotny wpływ na strukturę pasmową, co z kolei wpływa na wartość przerwy energetycznej. Obliczenia teoretyczne oraz dane eksperymentalne wskazują, że przerwa energetyczna stopów trójskładnikowych $Zn_{1-x}Cd_xO$ maleje wraz ze wzrostem zawartości Cd^{4,23,25,26}.

Badania wykazały⁷⁶, że przerwa energetyczna stopu $Zn_{1-x}Cd_xO$ w strukturze wurcytu zmniejsza się z 3.24 eV (dla $x = 0$) do 2.04 eV (dla $x = 0.5$). Natomiast dla cienkich warstw $Zn_{1-x}Cd_xO$ w strukturze soli kuchennej (dla $x \geq 0.8$) wartość przerwy energetycznej zmienia się nieznacznie (od 2.35 do 2.22 eV). Bardziej gwałtowne zmiany przerwy energetycznej po przejściu fazowym z WZ do RS zaobserwowali H. Jang i in.⁷⁹. W pracy tej przerwa energetyczna zmniejsza się od 3.25 do 2.16 eV dla stopu WZ- $Zn_{1-x}Cd_xO$ (dla $x \leq 0.51$). Natomiast po częściowym przejściu fazowym (RS przy $x = 0.59$) energia zwiększa się do 3.08 eV. Przy dalszym wzroście zawartości Cd (dla $x \geq 0.61$) zaobserwowano ponowne obniżenie przerwy energetycznej. W innej pracy H. Yin i in.⁸⁴ pokazali, że przerwa energetyczna dla stopu $Zn_{1-x}Cd_xO$ w strukturze wurcytu zmniejsza się do 2.71 eV przy $x = 40\%$. Zmiana przerwy energetycznej stopu $Zn_{1-x}Cd_xO$ w zależności od zawartości Cd odpowiada ogólnie obserwowanemu trendowi, jak pokazano na rys. 13b.

Wzór (3) (znajdujący się na początku rozdziału 1.2) dobrze opisuje przerwę energetyczną stopów trójskładnikowych $Zn_{1-x}Cd_xO$ w strukturze wurcytu w zależności

od zawartości $\text{Cd}^{4,5,13}$. Otrzymane wartości parametrów doświadczalnych b dla $\text{WZ-Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ są zbliżone, na przykład 1.77 eV^{84} , 0.94 eV^{13} , 0.9 eV^{80} , 2.59 eV^{25} , 1.21 eV^{47} i zgadzają się z teoretycznie obliczoną wartością $b = 1.27 \text{ eV}^{66}$. W publikacji⁸⁰ otrzymano wartość parametru b równą 1.9 eV dla $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ w strukturze soli kuchennej. Podsumowując, wartość przerwy energetycznej zależy zarówno od struktury krystalograficznej $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ oraz metody osadzania tego materiału.

W literaturze naukowej niewiele jest informacji o defektach w stopach trójskładnikowych $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$. Wbudowanie atomów Cd do sieci ZnO nie prowadzi do tworzenia nowych poziomów donorowych, jednak może wpłynąć na energię tworzenia rodzimych defektów w $\text{ZnO}^{25,85,86}$. Wiadomo, że w stopach $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ występują takie defekty jak luki tlenowe (V_O), Zn oraz Cd w pozycjach międzywęzłowych (Zn_i i Cd_i , odpowiednio)⁸³. W jednym z badań⁸⁶ przeprowadzono obliczenia *ab initio* oparte na teorii funkcjonału gęstości w celu wyznaczenia energii tworzenia rodzimych defektów i położenia ich poziomów w stopach $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$. Zgodnie z tymi obliczeniami wbudowanie Cd do sieci ZnO powoduje zwiększenie ilości luk tlenowych w warunkach bogatych w Zn. Mogą również powstawać kompleksy $\text{Cd}_{\text{Zn}}-\text{V}_\text{O}$, a połączenie kompleksu $\text{Cd}_{\text{Zn}}-\text{V}_\text{O}$ z atomem Zn prowadzi do tworzenia się kompleksu $\text{Zn}_\text{i}-\text{Cd}_{\text{Zn}}-\text{V}_\text{O}^{86}$.

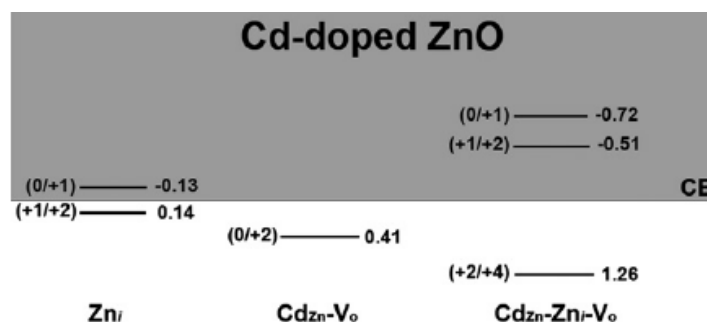
W Tabeli 1 zostały podane obliczone wartości energii tworzenia defektów w $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ dla V_O , Zn_i -oct, O_i -oct (ang. octahedral sites – oct) oraz V_{Zn} wyznaczona dla dwóch przypadków, mianowicie gdy defekty są oddalone od atomów Cd oraz gdy są z nimi połączone⁸⁶. W przypadku oddalenia defektów od atomów Cd oddziaływanie między defektami a atomami Cd jest bardzo słabe. Gdy defekty są połączone z atomami Cd, energia tworzenia defektów prawie się nie zmienia, z wyjątkiem V_O . Ujemna energia tworzenia sugeruje, że Cd_{Zn} towarzyszy V_O w warunkach bogatych w Zn. Energia tworzenia Zn_i w stopie $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ jest wysoka i wynosi 3.28 eV , podczas gdy energia tworzenia kompleksu $\text{Cd}_{\text{Zn}}-\text{V}_\text{O}$ jest ujemna. Neutralny kompleks $\text{Zn}_\text{i}-\text{Cd}_{\text{Zn}}-\text{V}_\text{O}$ ma energię tworzenia 2.72 eV , która jest o około 0.7 eV niższa niż Zn_i w stopie ZnCdO^{86} .

Tabela 1. Obliczone energie tworzenia rodzimych defektów punktowych w ZnO i w stopie $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ w warunkach bogatych w Zn (tabela zaczerpnięta z publikacji⁸⁶).

defekty	niedomieszkowany ZnO (eV)	$\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ – defekty oddalone od atomu Cd (eV)	$\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ – defekty związane z atomem Cd (eV)
V_O	0.6	0.63	-0.13
Zn_i -oct	3.51.	3.28	3.41
O_i -oct	6.38	6.10	6.38
V_O	5.35	5.38	5.38

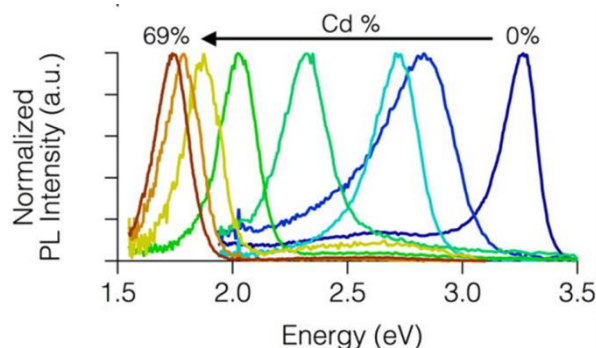
Obliczona energia jonizacji (E_{ion}) donorów w stopie $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ względem minimum pasma przewodnictwa została przedstawiona na rys. 14. Rysunek pokazuje, że $\text{Cd}_{\text{Zn}}-\text{V}_\text{O}$ jest centrum „negatywnym-U” z $E_{\text{ion}}(0/+2)$ równą 0.41 eV poniżej CB, co wskazuje na to, że kompleks $\text{Cd}_{\text{Zn}}-\text{V}_\text{O}$ jest głębokim donorem. Zn_i charakteryzuje się niską energią jonizacji. Natomiast kompleks $\text{Zn}_\text{i}-\text{Cd}_{\text{Zn}}-\text{V}_\text{O}$ ma znacznie niższą $E_{\text{ion}}(0/+1)$ w porównaniu z Zn_i (rys. 14). Wynik ten sugeruje, że kompleks ten jest tak samo płytkim donorem jak Zn_i . Ponadto, w publikacji⁸⁶ obliczono, jak energia tworzenia

neutralnych Zn_i i V_O zależy od zawartości Cd. Według obliczeń, energie te maleją wraz ze wzrostem zawartości Cd w stopie $Zn_{1-x}Cd_xO$, a kompleks $Zn_i-Cd_{Zn}-V_O$ ma niższą energię tworzenia przy wyższej zawartości Cd.



Rys. 14. Energia jonizacji donorów (w eV) w stopie $ZnCdO$ w odniesieniu do minimum pasma przewodnictwa (rysunek zaczerpnięty z publikacji⁸⁶).

Luminescencja w stopach trójskładnikowych $Zn_{1-x}Cd_xO$ zależy w znacznym stopniu od zawartości Cd. Rys. 15 przedstawia widma PL dla warstw $Zn_{1-x}Cd_xO$ z różną zawartością Cd od 0 do 69%. Wbudowanie atomów Cd do sieci ZnO w strukturze wurcytu powoduje przesunięcie pików związanych z przejściem pasmo-pasmo w kierunku mniejszych energii od 3.27 eV do 1.74 eV przy $x = 0.69$, co odpowiada strukturze mieszanej $Zn_{1-x}Cd_xO^{13}$. D. W. Ma i in.⁸³ sugerują, że pasmo NBE jest rezultatem przejścia promienistego między poziomem $Zn-4s$ oraz $Cd-5s$ a poziomem $O-2p$ (patrz rys. 13a), wtedy wzrost zawartości Cd powoduje przesuwanie tego pasma ku czerwieni^{26,70}. Pomimo tego przesunięcia, wzrost zawartości Cd prowadzi do zwiększenia szerokości linii NBE oraz do spadku intensywności pików. W publikacji⁸² opisano również przesunięcie pasma, wynikające z rekombinacji ekscytonów, ku niższym energiom w zależności od temperatury pomiaru (5-200 K), co jest spowodowane zmianą przerwy energetycznej. Typowo, porównując wartość przerwy energetycznej do energii emisji swobodnych ekscytonów, obserwuje się przesunięcia Stokesa, z emisją FX o mniejszej energii niż absorpcja^{25,77,83}. W badaniu⁸¹ stwierdzono, że różnica energetyczna rośnie wraz ze zwiększeniem zawartości Cd (0-25 %at.) od 50 meV do 313 meV.



Rys. 15. Widma PL cienkich warstw WZ- $Zn_{1-x}Cd_xO$ zmierzone w temperaturze pokojowej przy zawartości Cd do $x = 0.69$ (rysunek zaczerpnięty z publikacji¹³).

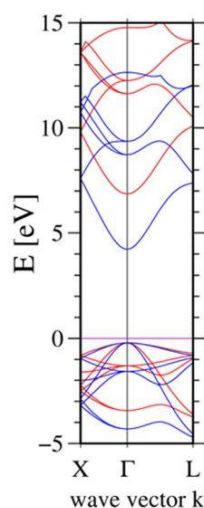
W badaniu²⁵ widma PL dla warstw $Zn_{1-x}Cd_xO$ (z zawartością Cd $x = 3, 10$ oraz 20 mol%) wykazały, oprócz emisji w obszarze przykrawędziowym, także emisję z poziomów defektowych. Także w pracy⁸³ dla stopu $Zn_{1-x}Cd_xO$ z zawartością Cd do 77 % at zaobserwowano słabe piki PL, które przypisano defektom. Takie zachowanie

zostało wyjaśnione przez współlistnienie dwóch struktur krystalicznych. W rezultacie współlistnienia fazy heksagonalnej i kubicznej, ilość defektów w warstwie $Zn_{1-x}Cd_xO$ staje się na tyle duża, że ogranicza to emisję PL z materiału. Autorzy²⁵ przypisali niebieską emisję do rekombinacji ekscytonów, gdzie elektron znajduje się na poziomie międzywęzłowego cynku, a dziury są w paśmie walencyjnym (tj. $Zn_i \rightarrow VB$), podczas gdy zielona emisja została przypisana przejściom między poziomami luk tlenowych a cynkiem w pozycji międzywęzłowej ($V_O \rightarrow Zn_i$).

1.2.2 Stopy trójskładnikowe $Zn_{1-y}Mg_yO$

Wybrane właściwości MgO

Tlenek magnezu (MgO) należy do półprzewodników z grupy II-VI. MgO, podobnie jak CdO, krystalizuje w strukturze soli kuchennej, która jest charakterystyczna dla układu kubicznego^{25,40}. Kubiczny MgO należy do grupy przestrzennej $Fm-3m$ ²³. Stała sieci komórki elementarnej a_{MgO} wynosi $4.119 \text{ \AA}$ ^{5,40}. W przeciwieństwie do CdO, MgO charakteryzuje się bardzo szeroką przerwą energetyczną, równą około 7.80 eV ²⁵, co sprawia, że MgO jest przezroczysty zarówno dla promieniowania UV, jak i światła widzialnego. Według obliczeń R. Thangavela i in.⁶⁶, MgO w strukturze wurcytu jest bardziej stabilne niż RS-MgO w warunkach normalnych, z przerwą energetyczną 4.57 eV w temperaturze 0 K . Pasma walencyjne w MgO jest tworzone głównie przez stany O- p , minimum CB pochodzi z orbitali s atomu Mg, natomiast kolejne trzy pasma są przypisane stanom p . Ponieważ MgO zawiera wyłącznie zajęte orbitale s i p , zatem MgO nawet w strukturze soli kuchennej ma prostą przerwę energetyczną^{20,40}. Struktura pasmowa MgO w strukturze wurcytu, obliczona za pomocą oprogramowania VASP (ang. The Vienna ab Initio Simulation Package), została przedstawiona na rys. 16.

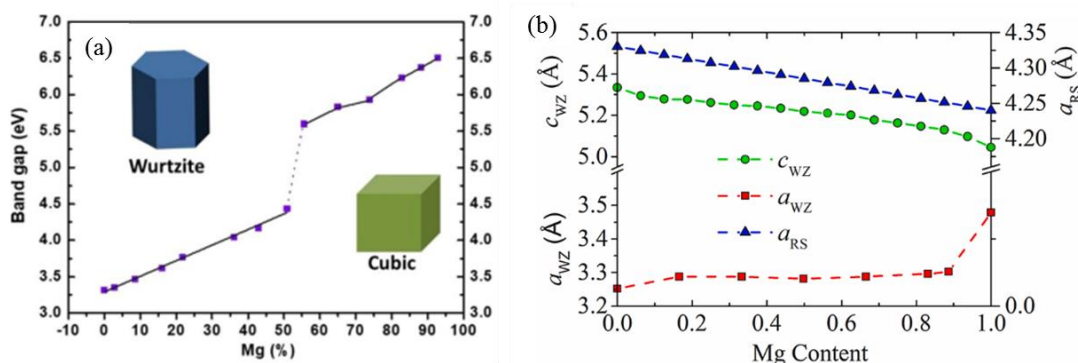


Rys. 16. Struktura pasmowa MgO w strukturze wurcytu, gdzie niebieskie linie odpowiadają obliczeniom wykonanym za pomocą oprogramowania VASP z funkcją PBE (ang. Perdew-Burke-Ernzerhof), a czerwone linie odpowiadają obliczeniom przeprowadzonym przy zastosowaniu przybliżenia uogólnionego gradientu (ang. generalized-gradient approximation – GGA-1/2) (obliczenia dr hab. P. Strąk, rysunek zaczerpnięty z publikacji³¹).

Wybrane właściwości stopów trójskładnikowych $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$

Promień jonowy kationu Mg^{2+} ($0.72 \text{ \AA}$) jest zbliżony do promienia jonowego Zn^{2+} ($0.74 \text{ \AA}$)³⁸, co ułatwia zastępowanie atomów Zn przez atomy Mg. Jednak synteza stopów trójskładnikowych $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ napotyka na podobne trudności, jakie występują w przypadku stopów $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ (patrz podrozdział 1.2.1)^{4,32}. Różnice w strukturze krystalicznej ZnO i MgO prowadzą do separacji faz, co utrudnia wytwarzanie jednofazowych stopów $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ w strukturze wurcytu. Fakt ten ogranicza możliwość inżynierii przerwy energetycznej w pełnym zakresie energii od 3.3 eV (dla czystego ZnO) do 7.8 eV (dla czystego MgO). W warunkach równowagi termodynamicznej rozpuszczalność Mg w WZ-ZnO nie przekracza 4 at %^{4,5}. Struktura krystaliczna stopów $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ ma wpływ na wartości przerwy energetycznej oraz parametry sieciowe, co zostało zilustrowane na rys. 17a-b.

Zmiana zawartości Mg (y) w stopie trójskładnikowym $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ umożliwia dopasowanie przerwy energetycznej, co pozwala pokryć szeroki zakres długości fal, obejmujący obszary UV-A (320 - 400 nm), UV-B (280 - 320 nm) oraz UV-C (200 - 280 nm). Zwiększenie zawartości Mg sprawia, że udział stanów Mg-3s staje się dominujący w dolnej części pasma przewodnictwa. Ponieważ stany Mg-3s posiadają wyższą energię niż stan Zn-4s, wzrost zawartości Mg skutkuje poszerzeniem optycznej przerwy energetycznej poprzez podniesienie dolnej części pasma przewodnictwa²⁵.



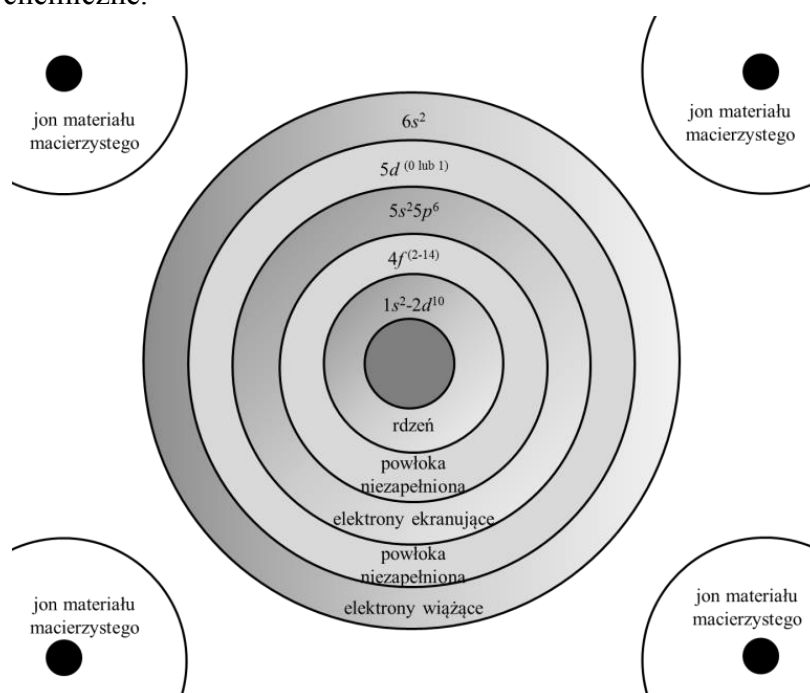
Rys. 17. (a) Przerwa energetyczna cienkich warstw $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ (rysunek zaczerpnięty z publikacji⁸⁷), oraz (b) obliczenia DFT stałych sieciowych stopu (rysunek zaczerpnięty z publikacji⁴) w funkcji zawartości Mg.

Rozdział 2. Związki półprzewodnikowe II-VI domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich

Od początku XX wieku wiadomo, że kryształy zawierające pierwiastki ziem rzadkich (ang. rare-earth elements – REE) emitują charakterystyczne linie luminescencyjne w zakresie od podczerwieni do ultrafioletu. W literaturze można znaleźć doniesienia dotyczące domieszkowania ZnO jonami ziem rzadkich^{8,9,88,89}. Struktury ZnO:Eu mogą występować jako elementy urządzeń emitujących światło w zakresie żółtoczerwonym^{7-9,41,88-90}. W tym rozdziale zostaną przedstawione wybrane właściwości pierwiastków ziem rzadkich, główne mechanizmy pobudzania jonów Eu w półprzewodnikach z grupy II-VI, a także omówione właściwości ZnO domieszkowanego Eu.

2.1 Pierwiastki ziem rzadkich (REE)

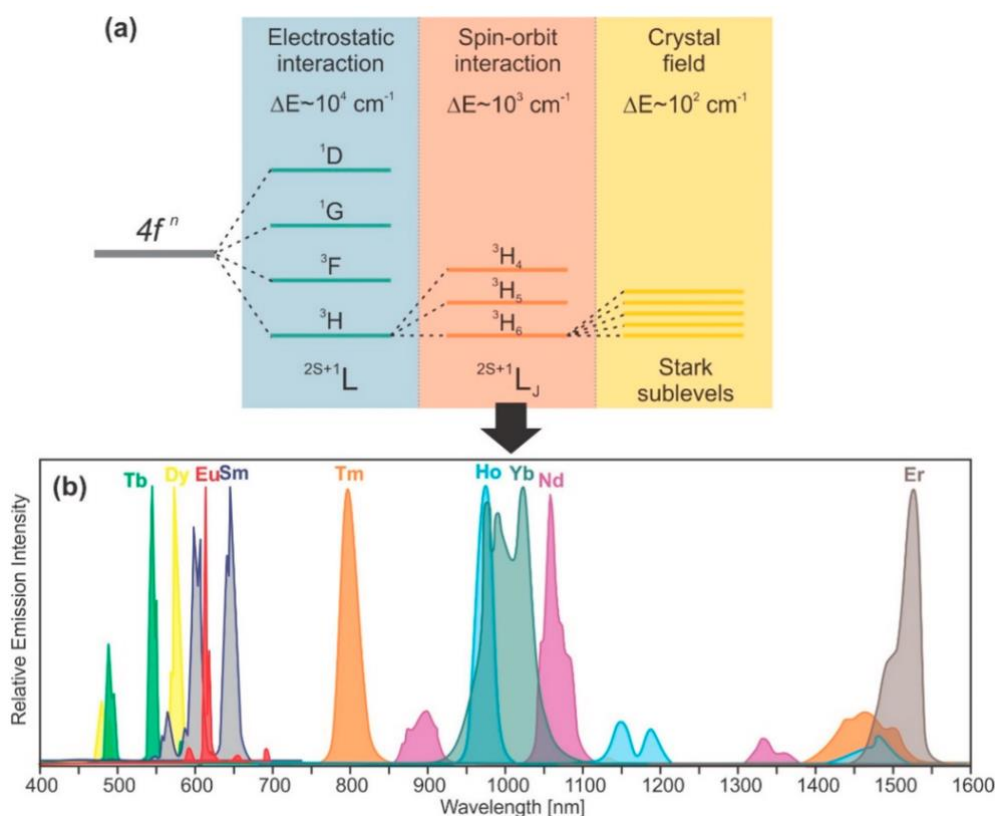
Pierwiastki ziem rzadkich to grupa 17 pierwiastków, w tym dwa skandowce (skand i itr) oraz lantanowce (Ln), które są wysoko cenione ze względu na unikalne właściwości^{10,89,91}. Seria lantanowców w układzie okresowym rozpoczyna się od lantanu (La) o liczbie atomowej 57 i kończy na lutecie (Lu) o liczbie 71, obejmując łącznie 14 pierwiastków. Charakteryzują się one unikalną konfiguracją elektronową, która obejmuje dwie niewypełnione powłoki (rys. 18). Dla większości REE, konfiguracja elektronowa ma postać $[Xe]6s^2 4f^n$ (ksenon), gdzie n może zmieniać się od 0 do 14. Oznacza to, że dla pierwiastków po lantanie (^{57}La) powłoka $4f$ stopniowo wypełnia się, aż osiągnie maksymalną liczbę 14 elektronów. Ze względu na preferencję elektronów do zajmowania powłoki $4f$ zamiast zewnętrznej powłoki $5d$, pierwiastki te wykazują bardzo podobne właściwości chemiczne.



Rys. 18. Struktura atomowa jonów ziem rzadkich (rysunek wykonany na podstawie publikacji⁹²).

Większość lantanowców przyjmuje stan trójwartościowy, w którym zjonizowane są trzy elektrony. Jony Ln^{3+} powstają przez usunięcie elektronów z zewnętrznych orbitali $5d$ i/lub $6s$, pozostawiając jedynie częściowo wypełnione orbitale $4f^{93}$. Wypełnione powłoki $5s^2$ i $5p^6$ ekranują poziomy $4f^n$ przed otoczeniem, co umożliwia przejścia wewnątrz powłok $4f \rightarrow 4f^{10,88}$. W przypadku jonów Ln^{2+} obserwowane są przejścia $4f \rightarrow 5d$.

Degeneracja konfiguracji $4f^6$ jonu Ln^{3+} jest wynikiem oddziaływania kulombowskiego (H_{ee}), sprzężenia spinowo-orbitalnego (H_{so}), zaburzeń pola krystalicznego (H_{cr}) oraz efektu Zeemana. Odpychanie elektronów jest związane z oddziaływaniem elektrostatycznym między elektronami na powłoce $4f^{88,94}$. Wiadomo, że elektrony $4f$ są silniej związane z jądrem atomowym niż elektrony walencyjne $5d$ i $6s^{41,89}$. Sprzężenie spinowo-orbitalne wynika z oddziaływania między spinowym momentem magnetycznym elektronu a polem magnetycznym wytworzonym przez ruch elektronu wokół jądra. Efekt pola krystalicznego wynika z oddziaływania między elektronami $4f$ a elektronami z ligandów. Efekt Zeemana polega na rozszczepieniu poziomów energetycznych przez zewnętrzne pole magnetyczne. Poziomy swobodnych jonów, które są rozszczepione przez oddziaływania kolumbowskie i sprzężenie spinowo-orbitalne ($H_{ee}+H_{so}$), można opisać jako $^{2S+1}L_J$ termów (ang. terms), gdzie S i L to spinowa i orbitalna liczba kwantowa momentu pędu, J to całkowita liczba kwantowa wypadkowego momentu pędu. Pod wpływem pola krystalicznego, zdegenerowane $(2J+1)$ -krótkie poziomy swobodnych jonów rozszczepiają się na kilka składników w wyniku efektu Starka^{88,94}. Rozszczepienie poziomów pokazano na rys. 19a.



Rys. 19. (a) Rozszczepienie poziomów energetycznych jonów trójwartościowych lantanowców; oraz (b) widma emisji wybranych jonów lantanowców w zakresie od 400 do 1600 nm (rysunek zaczerpnięty z publikacji⁹³).

Dzięki ekranowaniu przejścia elektronowe wewnątrz powłok $4f \rightarrow 4f$ (ang. intra- $4f^n$) charakteryzują się wąskimi liniami, natomiast emisja szerokopasmowa wynika z przejść $4f \rightarrow 5d$ w zależności od pola krystalicznego^{41,89}. Przejścia te są obserwowane w zakresie od UV przez obszar widzialny do podczerwieni (IR)^{41,89,91,95}. Na rys. 19b przedstawiono widma emisji wybranych jonów Ln^{3+} . Ekranowanie elektronów z orbitali $4f$ prawie nie zależy od otoczenia, czyli od materiału macierzystego^{7,95}.

Mechanizm luminescencji lantanowców jest złożony i do tej pory nie został w pełni wyjaśniony. Mimo to pierwiastki ziem rzadkich znajdują wszechstronne zastosowania dzięki swoim unikalnym właściwościom⁸⁹.

2.2 Półprzewodniki domieszkowane REE

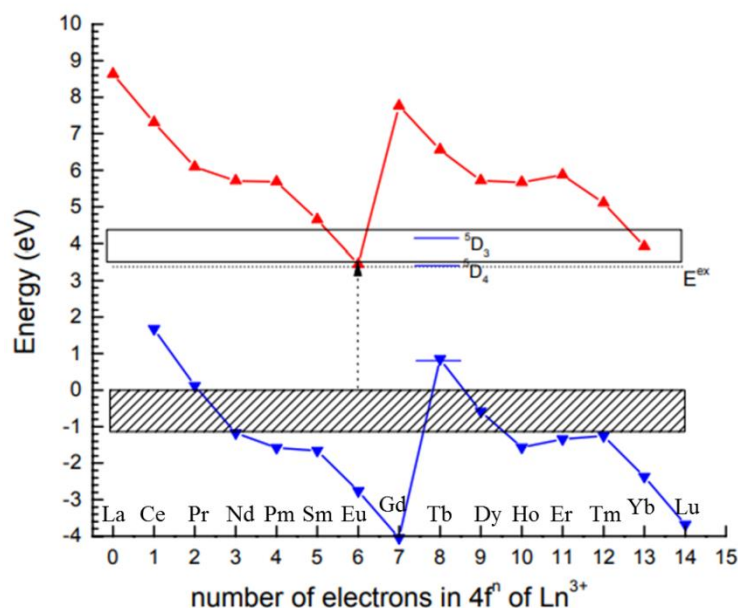
Emisja światła przez REE została odkryta w XIX wieku, co zapoczątkowało szybki rozwój materiałów półprzewodnikowych domieszkowanych REE. Materiały te znalazły zastosowanie w urządzeniach optoelektronicznych⁴¹. Chociaż emisja REE jest stosunkowo niezależna od materiału macierzystego, jednak materiał macierzysty ma wpływ na prawdopodobieństwo przejść promienistych, tj. na intensywność emisji⁹⁵. Przejścia elektronowe pomiędzy poziomami $4f$ są zabronione przez reguły wyboru Laporte'a. Jednak gdy jony są zlokalizowane w asymetrycznym polu pochodzącym od macierzystej sieci krystalicznej, te przejścia stają się częściowo dozwolone, co pozwala obserwować charakterystyczne linie emisyjne jonów RE^{41,93}. Według reguły wyboru Laporte'a, stany parzyste można łączyć tylko ze stanami nieparzystymi, a nieparzyste tylko ze stanami parzystymi (tj. mieszanie orbitali)^{88,94,96}.

Półprzewodniki z szeroką przerwą energetyczną (ang. wide bandgap – WBG) mogą zapewnić wystarczającą przestrzeń, aby pomieścić zarówno stany energetyczne $4f$, jak i $5d$, minimalizując prawdopodobieństwa nakładania się najniższego stanu $5d$ i CB materiału macierzystego⁸⁹. Dlatego półprzewodniki szerokoprzerwowe z grupy II-VI są atrakcyjnymi kandydatami do domieszkowania REE w celu tworzenia nowoczesnych urządzeń elektronicznych.

Domieszkowanie jonami RE półprzewodników z grupy II-VI może odbywać się podczas wzrostu, tzw. sposób *in situ*, przez dyfuzję lub implantację. Jony RE mogą wbudowywać się do związków półprzewodnikowych z grupy II-VI zarówno w pozycjach sieciowych, jak i w pozycjach międzywęzłowych, a niektóre z nich tworzą kompleksy z innymi defektami. Jony RE w stanie +3 zastępują miejsca dwuwartościowych kationów w półprzewodnikach z grupy II-VI. Często, aby ułatwić wbudowanie jonów RE, wprowadza się dodatkowe domieszki (ang. co-dopants) typu akceptor, np. Li, Cu, F lub O w celu kompensacji ładunku^{7,10,88}.

Rys. 20 pokazuje typowy diagram energetyczny dla wszystkich jonów lantanowców w ZnO, ilustrując położenie stanów podstawowych Ln^{2+} i Ln^{3+} względem VB lub CB. Energia wiązania lantanowców jest największa, gdy powłoka $4f$ jest wypełniona w połowie (jak to ma miejsce dla jonów Gd^{3+}) lub całkowicie (w przypadku jonów Lu^{3+}), a najmniejsza, gdy powłoka jest zajęta przez jeden (Ce^{3+}) lub osiem elektronów (Tb^{3+}). Separacja energii pomiędzy stanami podstawowymi dwuwartościowymi i trójwartościowymi lantanowców zwiększa się wraz ze wzrostem

przerwy energetycznej matrycy. Jeśli jon w podstawowym stanie dwuwartościowym znajduje się w paśmie przewodnictwa, nie będzie on stabilny, ponieważ elektron będzie szybko ulegał autojonizacji w CB⁸.



Rys. 20. Położenie najniższych stanów 4f dwuwartościowych i trójwartościowych lantanowców w ZnO. Górna część pasma walencyjnego znajduje się przy zerze energii. Stan ekscytonowy E^{ex} ZnO znajduje się przy wartości energii 3.38 eV. Na rysunku pokazano przejścia optyczne (strzałka) oraz odpowiednie położenia poziomów 4f stanu wzbudzonego i podstawowego (kreski) (rysunek wykonany na podstawie publikacji⁹⁷).

Jony RE w związkach półprzewodnikowych II-VI są szeroko badane w różnych rodzajach struktur, w tym w proszkach, kryształach objętościowych, cienkich warstwach oraz strukturach kwantowych^{88,93}.

2.3 Mechanizmy luminescencji pierwiastków ziem rzadkich

Jak wspomniano powyżej, położenie linii luminescencyjnych pierwiastków ziem rzadkich prawie nie zmienia się w zależności od materiału macierzystego, natomiast rodzaj matrycy wpływa na intensywność emisji RE. Proces luminescencji jonów RE głównie wynika z przejść wewnątrz powłok $f \rightarrow f$ (charakteryzujących się wąskimi liniami) lub $f \rightarrow d$ (szerokimi pasmami). Mechanizm pobudzenia jonów RE w półprzewodnikach II-VI pozostaje jednak nie w pełni wyjaśniony.

Jony RE, wbudowane w półprzewodnik, mogą zostać pobudzone poprzez źródła pompowania optycznego na dwa sposoby. Pierwszy to bezpośrednia absorpcja energii fotonów przez jony RE. Ten mechanizm znany jest jako pobudzenie bezpośrednie lub rezonansowe, które charakteryzuje się niską efektywnością. Natomiast drugi sposób, polega na przekazywaniu energii przez materiał macierzysty do jonów RE, czyli nierezonansowy lub pośredni mechanizm pobudzenia, składający się z kilku etapów, zanim dojdzie do emisji światła przez jony RE^{8,10,98}.

W przypadku swobodnych jonów RE^{3+} elektryczne przejścia dipolowe (ang. electric dipole transition – ED – oddziaływania jonu z wektorem pola

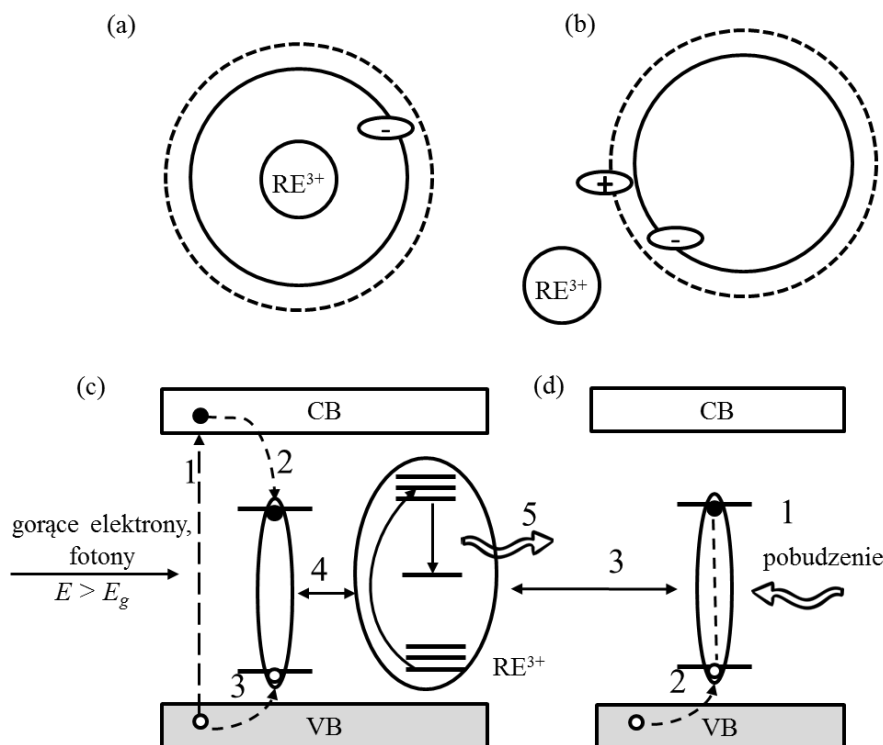
elektrycznego) między stanami $4f$ są zabronione ze względu na parzystość, a dominują przejścia promieniste o charakterze magnetycznego przejścia dipolowego (ang. magnetic dipole transition – MD – podczas przejścia ładunek przemieszcza się po zakrzywionej trajektorii)⁹⁴.

Mechanizmy pobudzenia jonów RE opierają się na rekombinacji elektronów i dziur z niepromienistym przeniesieniem energii rekombinacji do powłoki $4f$ sąsiednich jonów RE. Jednak różnią się one warunkami, w których elektron rekombinuje z dziurą^{10,99}. Jak wspomniano w rozdziale 1.1.4, nośniki te mogą oddziaływać ze sobą, tworząc ekscytony swobodne lub związane. Pary elektron-dziura (e-h) mogą powstawać pod wpływem pobudzenia optycznego, w przypadku fotoluminescencji, lub jonizacji uderzeniowej atomów sieci macierzystej przez gorące elektrony, co ma miejsce w katodoluminescencji (CL) i elektroluminescencji (EL)^{95,98}. W przypadku pobudzenia bezpośredniego, nieelastyczne rozpraszanie gorących elektronów przez jony RE przy wykorzystaniu CL i EL prowadzi do pobudzenia elektronów $4f$. Następnie energia nośników może być przekazywana do najbliższych jonów RE.

Analiza badań dotyczących mechanizmów pobudzenia jonów RE w półprzewodnikach wskazuje na kilka powszechnie przyjętych sposobów przekazywania energii, między innymi^{8-10,100}:

1) Przeniesienie energii od półprzewodnika macierzystego do jonów RE może odbywać się za pośrednictwem ekscytonów zarówno swobodnych (FX), jak i związanych (BE). W wyniku przejścia pasmo-pasmo (ang. band-to-band) w CB i VB powstają swobodne nośniki, które mogą być przyciągane przez pułapki zawierające pierwiastki RE z niezapelnionymi powłokami $4f^n$, tworząc ekscytony. Ekscytony swobodne oddziałują z jonami RE poprzez niepromieniste przeniesienia energii. Związane ekscytony powstają, gdy pułapka, pozbawiona ładunku, łąpie elektron lub dziurę, a następnie przyciąga nośnik o przeciwnym ładunku dzięki oddziaływaniu kulombowskiemu. Jony RE mogą oddziaływać z ekscytonami związanymi na dwa sposoby, jak przedstawiono na rys. 21a-b. Jon RE działający jako pułapka typu akceptor (rys. 21 a) lub jako elektrycznie aktywny lokalny defekt, np. luka (rys. 21 b), najpierw przechwytuje elektron, a następnie dziurę⁹⁸. Aby umożliwić efektywne przeniesienie energii (ang. energy transfer – ET), pułapka musi znajdować się blisko jonu RE.

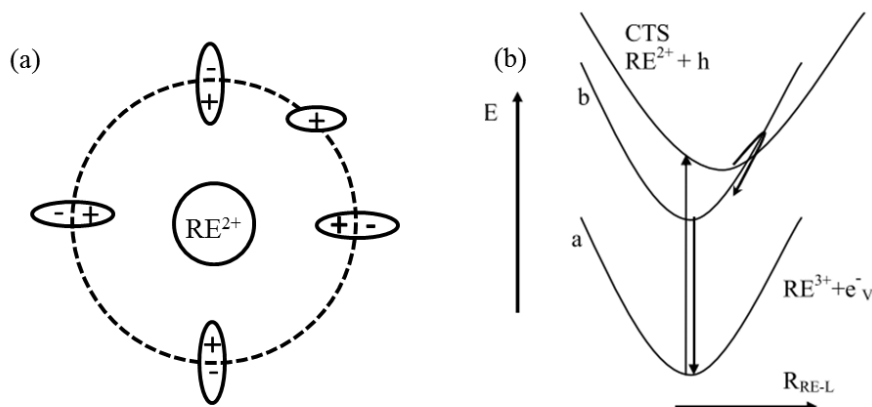
Schematy procesów pobudzenia jonów RE zostały pokazane na rys. 21c-d. W wyniku przejścia pasmo-pasmo (rys. 21c) powstaje swobodny elektron (1), który jest przechwytywany (2) i wiąże się z dziurą w VB (3). Energia rekombinacji BE jest przekazywana w sposób niepromienisty do jonu RE (4), w wyniku czego pobudzony jon RE relaksuje, emitując światło (5). Jeśli pobudzenie odbywa się poniżej przerwy energetycznej (1) (rys. 21d), elektron jest pobudzany bezpośrednio z VB do pułapki typu akceptor. Następnie elektron ponownie przyciąga nośnik o przeciwnym ładunku, tworząc BE (2). Proces przeniesienia i emisja RE odbywają się według tego samego schematu (4)-(5), jak pokazano na rys. 21c (etap (3) na rys. 21d)⁷⁻⁹.



Rys. 21. Schemat dwóch różnych typów ekscytonów związanych z jonem RE: (a) jon jako pułapka elektronowa typu akceptor przyciągająca najpierw elektron, a następnie dziurę, oraz (b) defekt typu akceptor wiążący ekscyton w pobliżu jonu RE. Schemat pobudzenia jonów RE: (c) po przejściu pasmo-pasmo, oraz (d) poniżej przerwy energetycznej (rysunki wykonane na podstawie publikacji⁸).

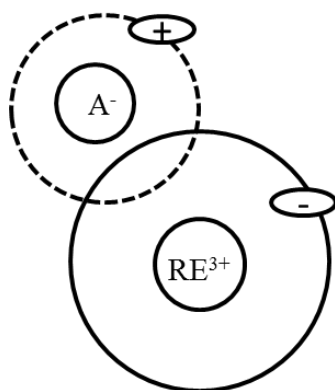
2) Swobodne nośniki, po przechwyceniu przez domieszki lub defekty, zamiast tworzyć ekscytyony związane, mogą rekombinować ze swobodną dziurą/elektronem w paśmie walencyjnym/przewodnictwa. Rekombinacja ta może również prowadzić do pobudzenia jonów RE przez przeniesienie energii.

3) Zmiana ładunku jonów RE może być związana z mechanizmem pobudzenia pośredniego, gdzie kluczowe jest precyzyjne położenie poziomów $4f$ dwu- i trójwartościowych jonów RE względem VB i CB (patrz rys. 20). Mechanizm ten składa się z dwóch etapów. Pierwszym jest przejście LMCT (ang. ligand-to-metal charge transfer), podczas którego pobudzenie optyczne powoduje przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego do jonu RE, zmieniając jego stan walencyjny według schematu $RE^{3+} \rightarrow RE^{2+} + h$. Dziura związana jest z jonem RE^{2+} , tworząc stan przeniesienia ładunku $RE^{2+} + h$ (rys. 22a). Drugi etap obejmuje przejście do stanów $4f$, co prowadzi do emisji światła, jak pokazano na diagramie (rys. 22b).



Rys. 22. (a) Schemat stanu przeniesienia ładunku (ang. charge transfer state — CTS) z dziurą związaną z jonem RE^{2+} ; oraz (b) schematyczny diagram konfiguracyjny przebiegu pasm. Początkowo układ składa się z jonu RE^{3+} w stanie podstawowym oraz elektronu w VB (parabola a). Po wzbudzeniu do CTS ($\text{RE}^{2+} + h$) następuje przejście do stanu wzbudzonego RE^{3+} (parabola b), co powoduje emisję (przejście $4f \rightarrow 4f$) (rysunki wykonane na podstawie publikacji⁸).

4) W przypadku półprzewodników z grupy II-VI domieszkowanych RE, mechanizm pobudzenia jonów RE za pośrednictwem par donor-akceptor jest uznany za efektywny⁸. Wiadomo, że wbudowanie jonów RE do tych materiałów wymaga kompensacji ładunku, ponieważ jony RE zazwyczaj występują w stanie trójwartościowym i ich poziomy energetyczne leżą w paśmie walencyjnym (patrz rys. 20). Jony RE^{3+} mogą pełnić rolę akceptorów. Podczas pompowania optycznego elektron przenoszony jest z orbitalu akceptora do orbitalu jonu RE, który pełni rolę donora (rys. 23). Następuje rekombinacja par donor-akceptor, co prowadzi do przekazania energii bezpośrednio do sąsiedniego jonu RE. Proces przeniesienia energii jest efektywny, gdy jony RE są blisko związane z którymś ze składników pary donor-akceptor^{8,85}.



Rys. 23. Schemat pary donor-akceptor, w której jon RE występuje jako donor wychwytyjący elektron oraz akceptor z dziurą zlokalizowaną wokół niego (rysunek wykonany na podstawie publikacji⁸).

5) Defekty również mogą pełnić rolę pułapek, jako donory lub akceptory, w procesie pośredniego pobudzenia jonów RE, stając się bezpośrednimi centrami rekombinacji. Elektron lub dziura uwięzione na poziomach defektowych mogą następnie

rekombinować w sposób niepromienisty z przeciwnym nośnikiem ładunku, odpowiednio z VB lub CB. Energia rekombinacji jest przekazywana do orbitali 4f. Warto zauważyć, że oprócz luminescencji generowanej z przejść wewnątrz powłok 4f, defekty związane z RE mogą również działać jako pułapki nośników w procesie przejść defekt-pasmo, które nie uczestniczą w przeniesieniu energii do jonów RE^{10,98}.

Oprócz przejść promienistych często zachodzą przejścia niepromieniste, które mogą następować poprzez niepromieniste przeniesienie energii ze stanów wzbudzonych poza powłoką 4f lub przejściami pomiędzy różnymi multipletami. Procesy te mogą obniżać wydajność luminescencji 4f-4f.

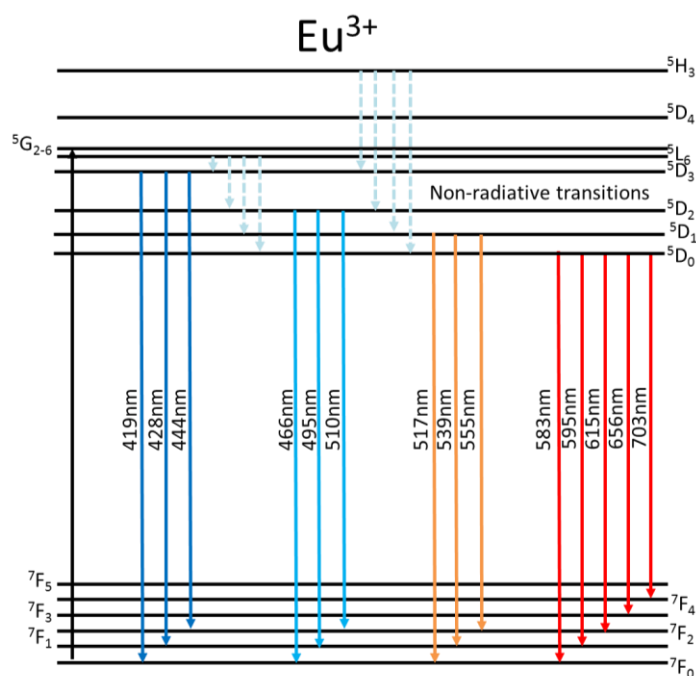
2.4 Właściwości jonów europu (Eu)

Europ (Eu) ma liczbę atomową 63 i konfigurację elektronową [Xe]4f⁷5s²5p⁶6s². W odróżnieniu od innych lantanowców Eu może przyjmować stany utlenienia +3 (Eu³⁺) oraz +2 (Eu²⁺). Jako domieszka najczęściej występuje w formie trójwartościowej z konfiguracją elektronową [Xe]4f⁶5s²5p⁶ (w skrócie – 4f⁶). Oznacza to, że jon Eu³⁺ ma 60 elektronów, w tym 54 elektrony na zamkniętych powłokach, tak jak atom Xe, oraz 6 elektronów na powłoce 4f. Utrata jednego elektronu z powłoki 4f i z 6s² powoduje, że powłoka 4f jest częściowo wypełniona. Jak wspomniano w podrozdziale 2.2, powłoka 4f jest osłonięta przed otoczeniem przez zamknięte powłoki zewnętrzne 5s² i 5p⁶. Sześć elektronów z powłoki 4f można ułożyć na 3003 różne sposoby na siedmiu orbitalach 4f, co sprawia, że całkowita degeneracja konfiguracji elektronowej [Xe]4f⁶ jonu Eu³⁺ wynosi 3003^{9,94}.

Jon Eu³⁺ najłatwiej ulega utlenieniu spośród trójwartościowych jonów lantanowców, ponieważ brakuje mu tylko jednego elektronu do osiągnięcia stabilnej, w połowie wypełnionej powłoki. Szczegółowe informacje o właściwościach jonów Eu³⁺ i możliwych przejściach pomiędzy poziomami można znaleźć w pracach^{94,101}. Degeneracja konfiguracji 4f⁶ jonu Eu³⁺ odbywa się w podobny sposób jak dla innych lantanowców (patrz rys. 19a). Po uwzględnieniu oddziaływania kulombowskiego konfiguracja 4f⁶ jonu Eu³⁺ charakteryzuje się 119 ^{2S+1}L termami (tabela zawierająca wszystkie termy konfiguracji 4f⁶ jonu Eu³⁺ została podana w pracy⁹⁴), a te termy są rozszczepione przez sprzężenie spinowo-orbitalne na 295 ^{2S+1}L_J poziomy energetyczne. Na rys. 24 pokazano wybrane poziomy energetyczne trójwartościowego jonu Eu.

Ponieważ największą wielokrotnością termów konfiguracji elektronowej 4f⁶ jest septet, ⁷F jest termem podstawowym. Możliwe wartości J dla termu ⁷F wynoszą od 0 do 6, co oznacza, że stan podstawowy jonu Eu³⁺ to ⁷F₀.

Warto zauważyć, że przejście ze stanu wzbudzonego ⁵D₀ do stanu ⁷F_J w widmie luminescencyjnym jest z reguły zapisywane jako ⁵D₀→⁷F_J, podczas gdy przejście ze stanu ⁷F_J do stanu ⁵D₀ w widmach absorpcyjnych jest zapisywane jako ⁵D₀←⁷F_J. Wiele związków europu wykazuje intensywne linie luminescencji wynikające z przejść ⁵D₀→⁷F_{J=0-6}. Podstawowe informacje o przejściach w jonach Eu³⁺ podano w Tabeli 2.



Rys. 24. Schemat wybranych poziomów energetycznych jonu Eu^{3+} (rysunek wykonany na podstawie publikacji^{101,102}).

Odległość pomiędzy poziomami J a $J+1$ zwiększa się wraz ze wzrostem wartości J zgodnie z regułą interwałów Landégo (ang. Landé interval rule). Większość przejść obserwowanych w widmie luminescencji ma charakter elektrycznych przejść dipolowych.

Tabela 2. Charakterystyki przejść $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ jonów Eu^{3+} obserwowanych w widmach luminescencji. W tabeli ED oznacza elektryczne przejścia dipolowe, a MD – magnetyczne przejścia dipolowe (tabela opracowana na podstawie publikacji^{94,101}).

przejście	charakter	zakres długości fali (nm)	intensywność względna	uwagi
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	ED	570-585	bardzo słaba - silna	Obserwowane tylko w symetrii C_n , C_{nv} i C_s
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	MD	585-600	silna	Intensywność prawie niezależna od otoczenia
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	ED	610-660	silna - bardzo silna	Przejście nadwrażliwe; intensywność bardzo silnie zależy od otoczenia
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	ED	640-660	bardzo słaba - słaba	Przejście zabronione
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	ED	680-710	średnia- silna	Intensywność zależy od otoczenia, ale bez nadwrażliwości
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	ED	740-770	bardzo słaba	Przejście zabronione
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	ED	810-840	bardzo słaba - średnia	Rzadko mierzone i obserwowane

✓ Przejście $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ jest ściśle zabronione według standardowej teorii Judda-Ofelta¹⁰²⁻¹⁰⁴.

✓ Przejście $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ma charakter dipola magnetycznego i jest dozwolone przez regułę wyboru Laporte'a, chociaż jego intensywności są zazwyczaj słabe. Przejście $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ odzwierciedla rozszczepienie poziomu $^7\text{F}_1$ w polu krystalicznym. W niektórych

przypadkach linie przejścia $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ mogą pokrywać się z liniami przejścia $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ^{64,94,105}.

✓ Przejście $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ jest tzw. „przejściem nadwrażliwym” (ang. hypersensitive), co oznacza, że jego intensywność jest znacznie bardziej zależna od lokalnej symetrii jonu Eu^{3+} i charakteru ligandów niż inne przejścia ED. Jest ono odpowiedzialne za charakterystyczną czerwoną luminescencję jonów Eu. Jeśli przejście $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ jest słabsze w porównaniu z dominującym przejściem $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, obserwuje się pomarańczowy kolor luminescencji^{64,94,105}.

✓ Przejście $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ jest teoretycznie zabronione zgodnie z teorią Judda-Ofelta¹⁰⁴, jednak może uzyskać słabą intensywność poprzez mieszanie stanów J (ang. J -mixing). Obecność tej linii świadczy o silnym mieszanu J oraz znaczącym zaburzeniu pola krystalicznego.

✓ Przejście $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ma charakter elektrycznego przejścia dipolowego. Przejście dominuje w widmach luminescencyjnych związków o symetrii D_{4d} . W symetrii D_{4d} przejście $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ jest zabronione, co sprawia, że przejście $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ jest intensywne, z powodu braku centrum symetrii.

✓ Przejścia $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ oraz $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ wykazują bardzo niską intensywność. Przejścia te są rzadko badane, ponieważ trudno je obserwować. Dlatego w widmach luminescencji Eu^{3+} najczęściej obserwuje się przejścia $^5D_0 \rightarrow ^7F_{J=0-4}$.

Przy niskich temperaturach (~ 4 K) wypełniane są wyłącznie dolne poziomy energetyczne 5D_1 i 5D_2 , co prowadzi do zmniejszenia liczby linii w widmach luminescencji, w porównaniu do widm uzyskanych w temperaturze pokojowej.

Stosunek intensywności przejść $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ i $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ jest często używany jako współczynnik asymetrii (ang. asymmetric ratio) jonu Eu^{3+} i wyznaczany jest za pomocą następującego wzoru:

$$R = \frac{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)}, \quad (4)$$

gdzie I to natężenie odpowiednich przejść^{94,103}. Zgodnie z teorią Judda-Ofelta przejście $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ jest ściśle zabronione dla jonów Eu^{3+} znajdujących się w miejscu środka inwersji (symetrii). W przypadku zniekształconych sieci krystalicznych współczynnik R jest większy od zera ($R > 0$)¹⁰³. Zazwyczaj, im większe zniekształcenie sieci macierzystej, tym intensywniejsza emisja odpowiadająca przejściu $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Jony Eu^{2+} wykazują emisję w obszarze fioletowo-zielonym, co odpowiada dozwolonemu przejściu $4f-5d$. Emisja przypisana jonom Eu^{2+} zazwyczaj charakteryzuje się szerokim pasmem oraz krótkim czasem życia, co pozwala odróżnić ją od emisji związanej z przejściami $4f-4f$. Silna emisja jonów Eu^{2+} jest przypisywana przejściu elektrycznemu pomiędzy stanem wzbudzonym $4f^6-5d^1$ a stanem podstawowym $^8S_{7/2}$ jonu Eu^{2+} . Przejścia te są dozwolone ze względu na mieszanie stanów $5d$ ze stanami $4f$. Konfiguracja stanu wzbudzonego $4f^6-5d^1$ jest bardzo czuła na pole krystaliczne sieci macierzystej^{89,94,105,106}.

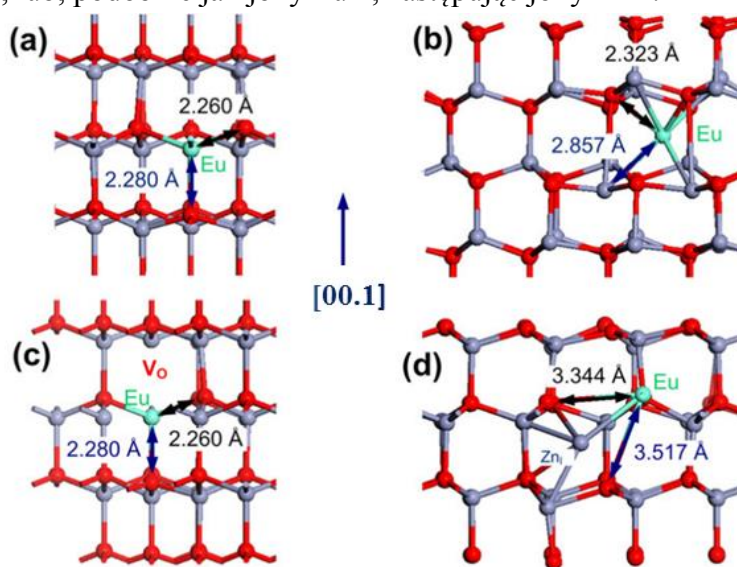
Prawdopodobieństwo przejść wewnątrz powłoki $4f$ jonów Eu^{3+} oraz przejść $4f-5d$ jonów Eu^{2+} zależy od pola krystalicznego materiału macierzystego. Zaobserwowano, że intensywności emisji jonów Eu^{2+} i Eu^{3+} wykazują różne zachowania w funkcji

temperatury¹⁰⁷. Mechanizm gaszenia termicznego w $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, a także wyjaśnienia różnych zależności temperaturowych intensywności emisji jonów Eu^{2+} i Eu^{3+} można znaleźć w badaniu¹⁰⁷.

Struktura elektronowa jonu europu wyjaśnia jego powszechne zastosowanie jako emitera w różnych urządzeniach, co wynika z możliwości występowania tego jonu zarówno w stanie +3, jak i +2.

2.5 Wybrane właściwości ZnO domieszkowanego jonami Eu

Wśród półprzewodników z grupy II-VI ZnO domieszkowane Eu wywołuje największe zainteresowanie¹¹. Wbudowanie jonów europu nie prowadzi do zmiany struktury krystalicznej macierzystego ZnO (patrz rozdział 1.1.1). W ZnO o strukturze wurcytu atomy Zn są tetraedrycznie otoczone przez atomy tlenu O, tworząc regularną sieć układu heksagonalnego. Jon Eu^{3+} może wbudować się w miejsce oktaedryczne sieci krystalicznej ZnO ze względu na zbliżone wartości promieni jonowych Zn^{2+} (0.74 Å) i Eu^{3+} (0.95 Å). W przypadku, jeśli jon europu przyjmuje stan utlenienia +2, to jego promień wynosi 1.17 Å^{38,100}. Gdy jon europu zastępuje kation Zn^{2+} , to osiąga on stopień utlenienia +3, poprzez przekazanie dwóch elektronów w celu stabilizacji wiązania z sąsiednimi atomami tlenu, podczas gdy trzeci elektron zajmuje dolną część pasma przewodnictwa ZnO¹⁰⁸. Oprócz zastąpienia jonami Eu^{3+} kationów Zn^{2+} część jonów Eu^{3+} może tworzyć fazę Eu_2O_3 ⁷. W przypadku jonów Eu^{2+} , mogą one wbudować się w macierzystą sieć ZnO, zajmując oktaedryczne lub tetraedryczne miejsca międzywęzłowe, lub, podobnie jak jony Eu^{3+} , zastępując jony Zn^{2+} .



Rys. 25. Zrelaksowana struktura krystalograficzna układów ZnO:Eu: (a) $\text{ZnO:Eu}_{\text{Zn}}$, (b) ZnO:Eu_{I} , (c) $\text{ZnO:Eu}_{\text{Zn}}+\text{V}_{\text{O}}$, oraz (d) $\text{ZnO:Eu}_{\text{Zn}}+\text{Zn}_{\text{I}}$. Czerwone, niebieskie i szare kulki reprezentują odpowiednio jony O, Zn i Eu. Dla każdego układu obliczono długość wiązań Eu w kierunku c oraz w płaszczyźnie ab (rysunki zaczerpnięte z publikacji¹¹).

Według obliczeń teoretycznych metodą *ab initio*¹¹, jonom europu korzystniej jest zastępować jony Zn^{2+} (Eu_{Zn}) w sieci macierzystej stechiometrycznego ZnO, w porównaniu do układu Eu w pozycji międzywęzłowej (Eu_{I}), jak pokazano na rys. 25a-b. Również układ $\text{ZnO:Eu}_{\text{Zn}}$ wykazuje mniejsze zniekształcenie sieci krystalicznej niż

ZnO:Eu_I, ponieważ długości wiązań Eu-O i Eu-Zn w pierwszym przypadku są mniejsze. W niestechiometrycznym ZnO w przypadku nadmiaru Zn mogą występować dwa rodzaje układu, takie jak ZnO:Eu_{Zn}+V_O oraz ZnO:Eu_{Zn}+Zn_I (rys. 25c-d). Zgodnie z obliczeniami, układ Eu_{Zn}+Zn_I charakteryzuje się najbardziej zniekształconą siecią krystaliczną.

Domieszkowanie jonami RE prowadzi do zwiększenia parametrów sieci krystalicznej a i c , w porównaniu z niedomieszkowanym ZnO. Wynika to z różnicy w promieniach jonowych między jonami Eu²⁺ i Eu³⁺ a Zn²⁺ oraz z opisanych powyżej mechanizmów wbudowania^{41,109-111}.

Jak wspomniano w rozdziale 1.1.2, ZnO jest półprzewodnikiem z prostą przerwą energetyczną. Również w literaturze znany jest fakt, że rodzime defekty wpływają na właściwości optyczne i elektryczne ZnO, tworząc poziomy w przerwie energetycznej, które działają jako pułapki dla elektronów lub dziur, sprzyjając luminescencji w obszarze widzialnym⁴¹.

Obliczenia teoretyczne gęstości stanów wskazują, że gęstość pasma przewodnictwa w ZnO domieszkowanego Eu jest wyższa niż w niedomieszkowanym materiale. Stany 4*f* jonów europu lokalizują się w wąskim paśmie domieszkowym o szerokości około 1 eV poniżej poziomu Fermiego, działając jako płytkie pułapki elektronowe. Dzięki temu możliwe są przejścia pobudzonych elektronów z pasma walencyjnego ZnO do pustych poziomów energetycznych związanych z jonami europu, wymagające mniejszej energii, niż jest potrzebna dla przejść pasmo-pasmo. Następnie dochodzi do uwolnienia tych elektronów do pasma przewodnictwa^{11,41,112}. W przypadku jonów Eu²⁺ ich stany podstawowe są w przybliżeniu zlokalizowane przy dolnej krawędzi pasma przewodnictwa ZnO lub poniżej⁹⁷. Obecność poziomów domieszkowych w ZnO obniża przerwę energetyczną, co znajduje potwierdzenie w wynikach doświadczalnych^{7,109,113}.

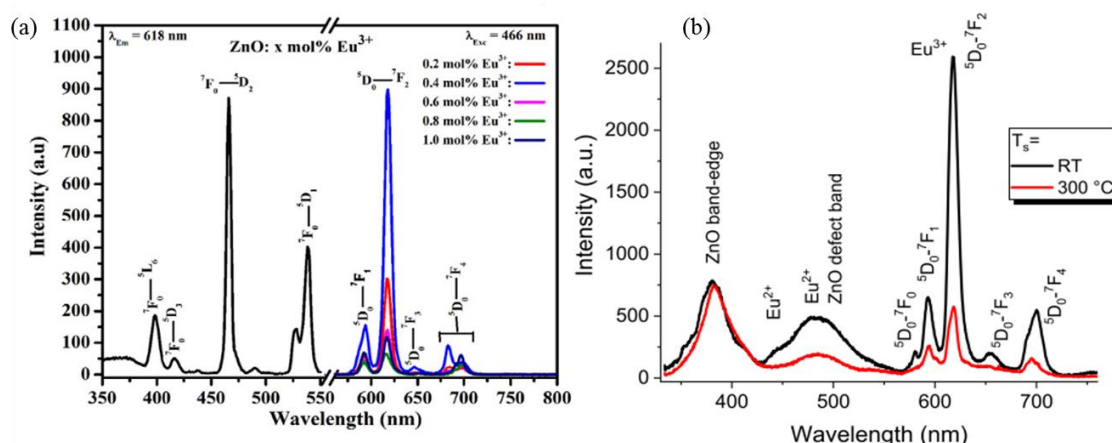
Warto zauważyć, że wbudowanie jonów Eu³⁺ prowadzi do wzrostu zawartości defektów, zwłaszcza luk tlenowych, które działają jak pułapki elektronowe i ograniczają rekombinację między parami e-h⁷. Stany V_O są głównie zlokalizowane poniżej stanów 4*f*¹¹.

Zjawisko luminescencji w ZnO domieszkowanym Eu budzi największe zainteresowanie wśród wszystkich jego właściwości, ze względu na potencjalne zastosowania w urządzeniach emitujących światło^{41,94,105,114}. Intensywność emisji zależy od zawartości jonów europu w macierzystym ZnO. Zwiększenie zawartości jonów Eu³⁺ prowadzi do wzrostu intensywności linii odpowiadających przejściom 4*f*, dopóki nie zostanie osiągnięta krytyczna zawartość domieszki (rys. 26a). Następnie obserwuje się wygaszenie luminescencji z powodu nieskutecznego przeniesienia energii lub dominacji procesu niepromienistego nad promienistym. Najczęściej jest to wyjaśniane zmniejszeniem średniej odległości pomiędzy centrami luminescencyjnymi, które można oszacować za pomocą wzoru:

$$r = \left(\frac{M}{\rho C N_A} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (5)$$

gdzie r to odległość krytyczna między sąsiadującymi jonami Eu³⁺, M to masa cząsteczkowa ZnO, ρ to gęstość ZnO, N_A to stała Avogadro, C to zawartość jonów Eu³⁺.

Według literatury mechanizm przeniesienia energii do jonów Eu^{3+} jest skuteczny, gdy krytyczna odległość między jonami RE jest większa niż $0.5 \text{ nm}^{103,115,116}$.



Rys. 26. (a) Widma wzbudzenia (czarna linia) i emisji PL $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ z różną zawartością Eu^{3+} , gdzie czerwona linia odpowiada zawartości 0.2 mol% Eu^{3+} a granatowa – 1 mol% Eu^{3+} (rysunek zaczerpnięty z publikacji¹¹⁵); oraz (b) widma PL warstw $\text{ZnO}:\text{Eu}$ osadzonych w temperaturze pokojowej i 300°C . Długość fali wzbudzenia $\lambda_{exc}=300 \text{ nm}$ (rysunek zaczerpnięty z publikacji¹¹⁴).

Zgodnie z wynikami doświadczalnymi jony Eu^{2+} i Eu^{3+} mogą współistnieć w materiale macierzystym ZnO, jak pokazano na rys. 26b. Szerokie pasmo w zakresie 430–550 nm, oprócz emisji defektowej, może odpowiadać przejściom $5d \rightarrow 4f$ jonów Eu^{2+} . Krzywa emisji związana z jonami Eu^{2+} jest typowo bardzo szeroka ze względu na rozszczepienie stanu d ^{90,114}. W badaniu⁹⁰ zaobserwowano piki PL przy 364, 399 oraz 468 nm odpowiadające przejściom $5d \rightarrow 4f$ dla cząstek $\text{ZnO}:\text{Eu}$ z zawartością 0.5–9 mol% Eu. Zwiększenie koncentracji jonów europu spowodowało obniżenie intensywności pików 364 i 399 nm. Natomiast emisja czerwona od jonów Eu^{3+} (przejście $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ odpowiadające emisji 613 nm) staje się widoczna przy zawartości 1 mol%. Intensywność emisji niebieskiej (od Eu^{2+}) i czerwonej (od Eu^{3+}) zależy od temperatury syntezy, co ma wpływ na aktywację jonów Eu^{2+} .

Zazwyczaj emisja od ZnO domieszkowanego Eu w zakresie 580–720 nm odpowiada przejściom Eu^{3+} opisanym w podrozdziale 2.4^{35,94,103,112}. Zazwyczaj jony Eu^{3+} wbudowują się w związki półprzewodnikowe II–VI, zastępując atomy w podsieci metalu o symetrii C_{3v} . Symetria C_{3v} rozszczepia poziomy podstawowe $^7\text{F}_{2-5}$. Teoretycznie poziom $^7\text{F}_2$ daje trzy poziomy pola krystalicznego z symetrią C_{3v} . Obserwacja większej liczby linii związanych z przejściami $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ niż trzy sugeruje, że część jonów Eu^{3+} jest wbudowana w miejsca o symetrii innej niż C_{3v} ⁶⁴.

Rozdział 3. Heterostrukтуры półprzewodnikowe

Związki półprzewodnikowe II-VI, zwłaszcza ZnO, mogą być syntetyzowane w postaci różnych rodzajów struktur, takich jak zerowymiarowe kropki kwantowe, jednowymiarowe nanodruty, dwuwymiarowe warstwy (np. studnie kwantowe), a także heterostrukтуры. Właściwości struktur kwantowych różnią się od właściwości materiałów objętościowych. Różnica ta powstaje głównie z powodu kwantowych efektów rozmiarowych występujących w tych strukturach. Postęp w metodach wzrostu epitaksjalnego zapoczątkował rozwój nowej klasy urządzeń opartych na strukturach kwantowych oraz strukturach wielowarstwowych^{19,28,45,117,118}.

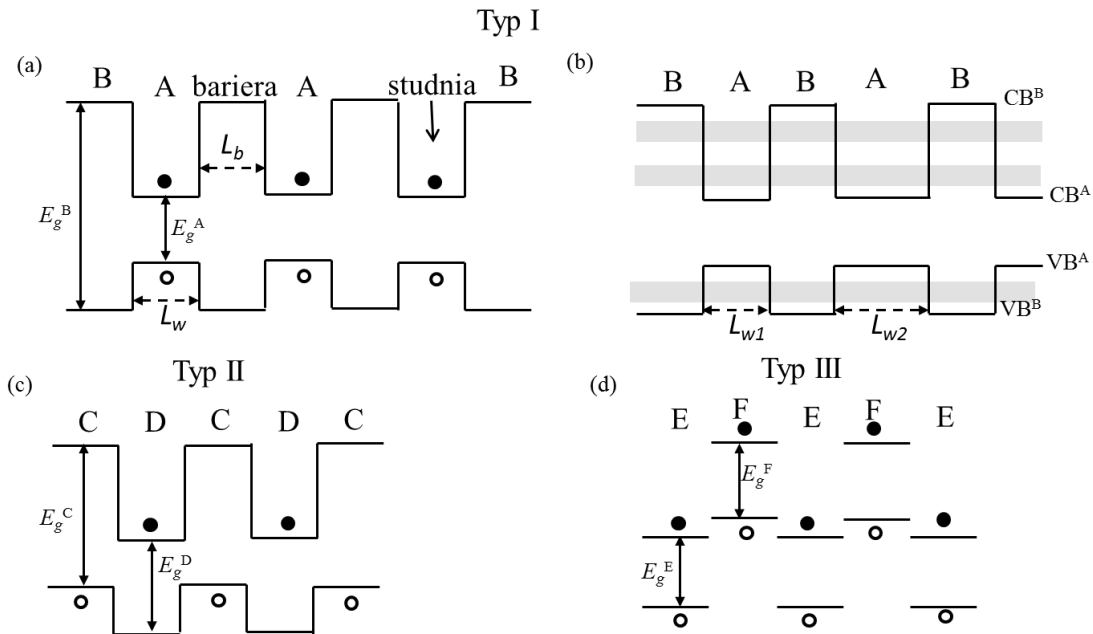
3.1 Wielostudnie i supersieci

Struktury wielowarstwowe składają się z warstw różnych materiałów półprzewodnikowych, ułożonych na przemian i charakteryzujących się różnymi szerokościami przerw energetycznych. Jeśli pasma energetyczne tych materiałów są odpowiednio ułożone względem siebie, to warstwa o mniejszej przerwie energetycznej tworzy tzw. studnię kwantową (ang. quantum well – QW), a warstwa o szerszej przerwie energetycznej pełni funkcję bariery. W układzie takim nośniki ładunku (elektrony i dziury) dążą do obniżenia swojej energii, tj. do zlokalizowania się w studni kwantowej. Zmieniając szerokość podwarstw i ich ilość, można tworzyć bardziej złożone heterostrukтуры, takie jak symetryczne lub asymetryczne podwójne QW, wielostudnie (ang. multiple quantum well – MQW) oraz supersieci (ang. superlattice – SL). Przykłady takich struktur pokazano schematycznie na rys. 27. Heterostrukтуры dzielą się na kilka rodzajów (typów) w zależności od wzajemnego ułożenia pasm^{28,45,119,120}.

Typ I: pasmo przewodnictwa i pasmo walencyjne materiału półprzewodnikowego o mniejszej przerwie energetycznej są umieszczone w przerwie energetycznej półprzewodnika o większej przerwie energetycznej (na rys. 27a-b oznaczone jako A i B). Oznacza to, że przerwy energetyczne tych materiałów przekrywają się całkowicie. Powoduje to gromadzenie nośników ładunku w QWs (czyli w tym samym obszarze), co zwiększa wydajność i szybkość rekombinacji nośników.

Typ II: dolna krawędź CB jednego półprzewodnika znajduje się powyżej dolnej krawędzi CB drugiego, ale poniżej jego górnej krawędzi VB. Oznacza to, że przerwy energetyczne materiałów (na rys. 27c oznaczone jako C i D) są ułożone blisko siebie, lecz się nie przekrywają. W rezultacie elektrony i dziury są skoncentrowane w różnych warstwach, co powoduje, że elektrony jednego półprzewodnika oddziałują z dziurami w VB drugiego półprzewodnika. Dlatego czas rekombinacji nośników jest wydłużony.

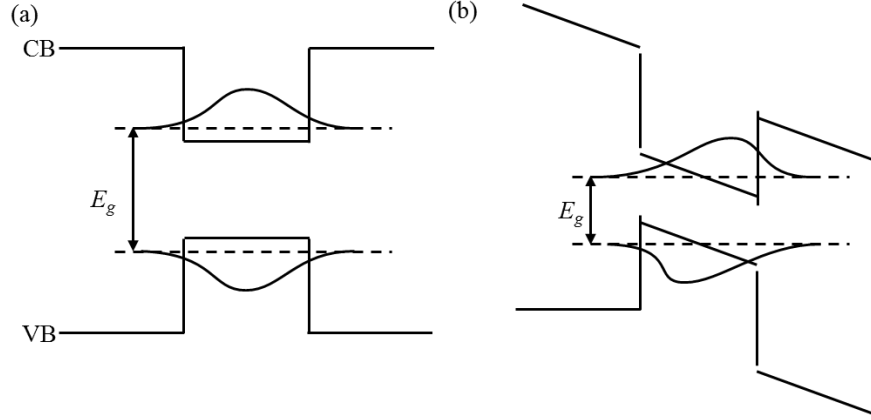
Typ III: dolna krawędź CB jednego półprzewodnika zlokalizowana jest poniżej górnej krawędzi VB drugiego, tworząc tzw. "przerwaną przerwę" (na rys. 27d oznaczone jako E i F). W tym przypadku oddziaływania między nośnikami mają bardziej skomplikowany charakter niż w heterostrukturach typu I i II.



Rys. 27. Przykłady struktur wielowarstwowych: (a) symetryczna heterostruktura typu I; (b) asymetryczna heterostruktura typu I ($L_{w1} \neq L_{w2}$), (c) heterostruktura typu II, oraz (d) heterostruktura typu III. Na rysunkach pełne i otwarte kółka oznaczają odpowiednio elektrony oraz dziury, a L_w i L_b odpowiadają odpowiednio grubościom studni kwantowej i bariery, E_g^X oznacza przerwę energetyczną materiału X (rysunki wykonane na podstawie publikacji^{45,119}).

Warto zauważyć, że główna różnica między wyżej przedstawionymi strukturami dotyczy oddziaływania między QW. Wielostudnie to zbiór odseparowanych pojedynczych studni kwantowych, podczas gdy w supersieci QWs oddziałują ze sobą. W rezultacie w supersieciach funkcja falowa jest „powiązana” z każdą studnią i w znacznym stopniu pokrywa się z funkcją falową sąsiedniej studni. W takich strukturach przerwa energetyczna zmienia się w sposób skokowy, co prowadzi do powstania potencjału elektrycznego o nieciągłym ("schodkowym") charakterze. Według obliczeń teoretycznych, strefy Brillouina w supersieciach dzielą się na tzw. ministrefy Brillouina, co prowadzi do powstania minipasm w zakresie pasma przewodnictwa, jak pokazano na rys. 27b⁴⁵.

Jak wspomniano w rozdziale 1.1, w strukturach polarnych obserwuje się kwantowy efekt Starka. Polarność wpływa również na poziomy energetyczne w strukturach wielowarstwowych. Pole elektryczne powoduje przesunięcie poziomów energetycznych w strukturach wielowarstwowych (rys. 28). Ten efekt prowadzi do deformacji funkcji falowych stanów elektronowych i do przestrzennego rozdzielania ładunków. W rezultacie obserwuje się przesunięcie krawędzi absorpcji studni kwantowych w kierunku niższych energii.



Rys. 28. Schemat przerwy energetycznej studni kwantowej: (a) struktury niepolarnej, oraz (b) struktury polarnej. Na rysunku pokazano funkcje falowe elektronów w paśmie przewodnictwa i dziur w paśmie walencyjnym (rysunki wykonane na podstawie publikacji^{45,119}).

W supersieciach i wielostudniach, poprzez zmiany grubości i składu warstw, można kontrolować właściwości półprzewodników, dostosowując ich właściwości elektroniczne, transportowe i optyczne do szerokiego zakresu zastosowań. Właściwości SLs oraz MQWs można modyfikować, wprowadzając domieszki do studni kwantowych lub barier^{16,117,121}.

Nośniki ładunku poruszające się w heterostrukturach odczuwają wpływ efektów kwantowych. Na nośniki ładunku mają wpływ zarówno periodyczne pola elektryczne sieci krystalicznej o potencjale V_L , jak i pewne dodatkowe pole elektryczne z potencjałem periodycznym V_{SL} . Potencjał ten ma okres d , który znacznie przekracza okres zmian potencjału pola atomów sieciowych (tzn. stałą sieci krystalicznej a_0). Potencjał V_{SL} jest związany ze skokową zmianą szerokości przerwy energetycznej supersieci. Aby nośniki ładunku "czuły" działanie periodycznego V_{SL} , musi być spełniony warunek $l \gg d$, gdzie l to średnia droga swobodna nośnika w kryształ¹¹⁹.

W materiałach objętościowych ekscytony powstają poprzez wiązanie par swobodnych dziur i elektronów, a ich całkowita energia równa jest sumie energii pary swobodnych elektronów i dziur (tj. przerwy energetycznej – E_g) oraz energii wiązania ekscytonu E_{X^0} ,

$$E = E_g + E_{X^0}. \quad (6)$$

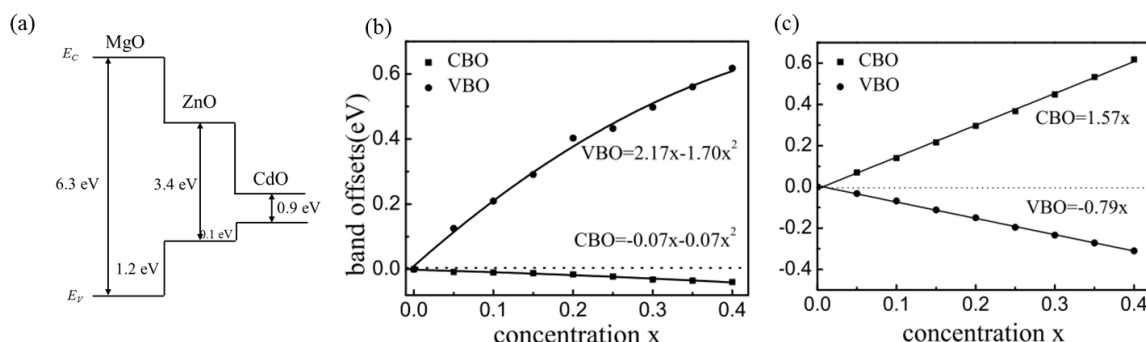
W przypadku heterostruktur energia ekscytonów zawiera dodatkowe składniki związane z energiami elektronów (E_e) i dziur (E_h), tj.

$$E = E_g + E_{X^0} + E_e + E_h \quad (7)$$

Całkowita energia ekscytonów zależy od struktury półprzewodnika, ponieważ odległość między elektronem a dziurą może się różnić w zależności od konstrukcji heterostruktury. Odległość ta jest znacznie mniejsza w heterostrukturach typu I, gdzie obie cząstki są zlokalizowane w tej samej warstwie półprzewodnika, w porównaniu do układów typu II, gdzie są one zlokalizowane w różnych warstwach⁴⁵.

3.2 Wybrane właściwości heterostruktur ZnO/Zn(Cd,Mg)O

Wiadomo, że połączenie warstw CdO i MgO z warstwami ZnO prowadzi do formowania heterostruktur typu I, przy czym warstwy CdO w strukturach ZnO/CdO pełnią funkcję studni kwantowych, natomiast warstwy MgO – barier w strukturach ZnO/MgO. W supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ przerwa energetyczna ZnO wynosi ~ 3.30 eV podczas gdy przerwa energetyczna CdO ~ 2.6 eV. Ponadto z obliczeń teoretycznych wiadomo, że nieciągłość pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa na styku tych dwóch materiałów (ZnO i CdO) wynosi odpowiednio $\Delta E_c = 2.4$ eV; $\Delta E_v = 0.1$ eV¹²². W innym badaniu¹²³ obliczenia oparte na LDA+U wykazały, że przesunięcie CB jest większe niż przesunięcie VB w przypadku ZnO/CdO. Warto zauważyć, że dla supersieci MgO/ZnO przesunięcia te są znacznie większe niż dla supersieci ZnO/CdO (rys. 29a). Jednakże w tych strukturach występują dwie różne struktury krystalograficzne, mianowicie struktura kubiczna soli kuchennej w przypadku CdO (MgO) (patrz podrozdziały 1.2.1 i 1.2.2) i heksagonalna wurcytu dla ZnO (patrz podrozdział 1.1.1). Na styku tych dwóch materiałów dochodzi do nieciągłości pasm, a ich funkcje falowe, w tym ich symetria, nie są tożsame. W związku z tym nazewnictwo „studnia kwantowa” dla materiału z mniejszą przerwą energetyczną oraz „bariera” dla materiału z wyższą przerwą w tym przypadku może nie być trywialne, zwłaszcza że nie istnieją dostępne obliczenia teoretyczne dla tej pary materiałów (CdO/ZnO). Jednakże na podstawie dostępnej literatury w pewnych przypadkach stosuje się nazewnictwo „studnia kwantowa” oraz „bariera” dla materiałów o różnych strukturach krystalograficznych, takich jak ZnO/MgO^{124,125} oraz PbTe/CdTe¹²⁶. Pamiętając o tych ograniczeniach, na potrzeby tej pracy doktorskiej przyjęto, że CdO tworzy studnie kwantowe z barierami ZnO.



Rys. 29. (a) Obliczone przesunięcia pasm dla MgO/ZnO oraz ZnO/CdO (rysunek wykonany na podstawie publikacji¹²⁹). Obliczone przesunięcia pasm przewodnictwa i walencyjnego: (b) dla heterozłącza ZnO/Zn_{1-x}Cd_xO, gdzie $x < 40\%$, oraz (c) dla heterozłącza ZnO/Zn_{1-y}Mg_yO, gdzie $y < 40\%$ (rysunki b-c zaczerpnięte z publikacji⁸⁴).

Dla struktur wielowarstwowych ZnO/Zn(Cd,Mg)O w pewnym zakresie składu Mg lub Cd obie podwarstwy krystalizują w strukturze wurcytowej^{127,128}. Jednak przy wysokiej zawartości Cd lub Mg w strukturach takich można obserwować również współistnienie faz heksagonalnej i kubicznej^{129,130}. H. Yin i in.⁸⁴ obliczyli przesunięcia pasma przewodnictwa (CB offset – CBO) i walencyjnego (VB offset – VBO) dla heterozłącza ZnO/Zn_{1-x}Cd_xO oraz ZnO/Zn_{1-y}Mg_yO z zawartością Cd (x) i Mg (y) mniej

niż 40% (rys. 29b-c). Dla struktury $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ otrzymali nieliniową zależność od zawartości Cd: $\text{VBO} = 2.17x - 1.70x^2$ eV oraz $\text{CBO} = -0.07x - 0.07x^2$ eV, jak pokazano na rys. 29b. Ujemny współczynnik dla CBO wskazuje, że minimum pasma przewodnictwa w $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ jest niższe niż w ZnO, podczas gdy dodatni współczynnik dla VBO oznacza wyższe położenie maksimum pasma walencyjnego w $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$. W przypadku heterozłącza $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ pasma przesuwają się liniowo zgodnie z równaniami: $\text{VBO} = -0.79x$ eV oraz $\text{CBO} = 1.57x$ eV (rys. 29c). Znak minus w VBO oznacza, że maksimum pasma walencyjnego w stopie $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ jest niższe niż w ZnO; podczas gdy znak plus w CBO wskazuje, że minimum pasma przewodnictwa $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ leży wyżej niż w ZnO.

M. Lange i in.¹²⁷ zbadali właściwości optyczne polarnych wielostudni $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{O}/\text{ZnO}$ (orientacja c). Emisja MQW systematycznie przesuwa się w stronę zakresu niebieskiego (od 2.5 eV do 3.1 eV) wraz ze zmniejszaniem grubości QW od 3.5 nm do 0.7 nm, co powiązano z kwantowym efektem Starka w kierunku wzrostu warstw QW. W badaniu³² również zaobserwowano liniowe przesunięcie luminescencji PL w kierunku mniejszych energii o około 0.8 eV przy zwiększeniu grubości QW od 1.2 do 5.4 nm w strukturze $\text{Zn}_{0.89}\text{Cd}_{0.11}\text{O}/\text{ZnO}$.

Brak emisji PL z barier ZnO w wielostudni $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{O}/\text{ZnO}$ osadzonej na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ sugeruje efektywne uwięzienie nośników w QWs, co zostało zaobserwowane przez V. Venkatachalapathy i in.¹³¹. Dodatkowo zaobserwowano znaczne przesunięcie dominującej emisji z wielostudni $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ w kierunku niebieskim (~ 0.5 eV) w porównaniu do emisji z pojedynczej warstwy $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{O}$. W polarnych strukturach MQW intensywność PL wzrastała wraz ze zmniejszaniem szerokości studni od 9 nm do 1.5 nm. Zauważono również przesunięcie dominującego pików w kierunku czerwieni oraz spadek intensywności pików PL o dwa rzędy wielkości przy zwiększaniu szerokości studni kwantowej w polarnych MQW w porównaniu do niepolarnych wielostudni osadzonych na podłożu $r\text{-Al}_2\text{O}_3$.

W przypadku wielostudni $\text{ZnO}/\text{Zn}_{0.55}\text{Mg}_{0.45}\text{O}$ ze stałą szerokością bariery wynoszącą 3.4 nm wzrost szerokości studni kwantowych od 1.4 nm do 3.4 nm powoduje zmniejszenie energii emisji ekscytonowej z powodu efektu ograniczenia kwantowego. Natomiast zwiększenie szerokości bariery od 3.4 nm do 6.8 nm powoduje znaczące przesunięcie pików PL ku czerwieni o 58 meV (dla szerokości studni 1.7 nm) oraz o 75 meV (dla szerokości studni 3.4 nm)¹²⁸. S. Chen i in.¹³² również zaobserwowali przesunięcie emisji UV od 373 do 366 nm, gdy szerokość studni w wielostudni $\text{ZnO}/\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ zmniejszyła się z 8 nm do 2 nm.

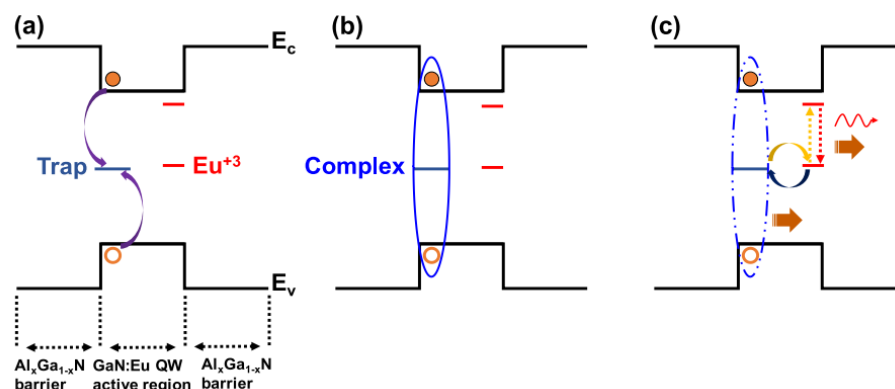
Podsumowując, na właściwości heterostruktur opartych na warstwach $\text{Zn}(\text{Cd},\text{Mg})\text{O}$ mają wpływ: orientacja krystalograficzna warstw, szerokość studni kwantowych i barier oraz zawartość domieszek.

3.3 Wybrane właściwości heterostruktur domieszkowanych Eu

Heterostrukтуры domieszkowane Eu, w szczególności supersieci oparte na warstwach $\text{Zn}(\text{Cd})\text{O}$, są mało zbadane. Nieliczne badania heterostruktur $\text{ZnO}/\text{Mg}(\text{Zn})\text{O}$ domieszkowanych Eu wykazują ich potencjał w optoelektronice¹²¹. Analiza literatury

dotyczącej materiałów o podobnych właściwościach, takich jak struktury kwantowe oparte na Ga(Al)N domieszkowane Eu, wskazuje na ich liczną przewagę w porównaniu z materiałami objętościowymi GaN:Eu^{16,99,133}. W strukturach takich zaobserwowano zwiększenie intensywności emisji europowej. A. Kozanecki i in.¹²¹ zauważyli, że intensywność PL przejść 4f-4f jonów Eu³⁺ jest kilkakrotnie większa w warstwach Zn_{1-y}Mg_yO oraz w supersieciach ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O i ZnO/MgO w porównaniu do emisji czerwonej w warstwach ZnO:Eu. Z literatury¹³⁴ wiadomo, że dla struktur azotkowych GaN QD/AlN SL domieszkowanych Eu intensywność emisji czerwonej wzrastała wraz ze wzrostem dawki implantacji w zakresie od 10¹³ do 10¹⁵ cm⁻².

I. E. Fragkos i in.¹³⁵ opisali proces pobudzenia jonów Eu³⁺ wprowadzonych w strukturę kwantową GaN/Al_xGa_{1-x}N. Jony Eu zostały wbudowane w studnie GaN, która znajdują się pomiędzy barierami (rys. 30). W obszarze aktywnym GaN:Eu poziom pułapkowy, znajdujący się w sąsiedztwie z jonem Eu³⁺, przechwytuje swobodne pary elektron-dziura ze studni GaN (na rys. 30a fioletowe strzałki). W rezultacie tworzy się kompleks, tj. ekscyton związany (rys. 30b). Po utworzeniu kompleksu może nastąpić rekombinacja nośników na poziomie pułpkowym (tj. de-ekscytacja kompleksu), z uwalnianiem energii niepromienistej (rys. 30c), która może albo pobudzić sąsiedni jon Eu³⁺ (żółta strzałka), albo zostać przekazana do sieci krystalicznej (na rys. 30c brązowa strzałka), albo powodować rozpad pary e-h i powrót nośników do studni kwantowej GaN:Eu. Pobudzony jon Eu³⁺ może rekombinować w sposób niepromienisty, uwalniając energię do sieci krystalicznej (na rys. 30c brązowa strzałka) lub w celu utworzenia kompleksu (proces powrotnego przeniesienia energii, na rys. 30c niebieska strzałka), lub w sposób promienisty, emitując fotony (na rys. 30c czerwona strzałka).



Rys. 30. Model pobudzenia jonu Eu³⁺ z udziałem pułapki w obszarze aktywnym studni kwantowej GaN:Eu (rysunek zaczerpnięty z publikacji¹³⁵).

Dla wielostudni GaN:Eu/AlGaIn zaobserwowano wzrost intensywności PL wraz ze zmniejszeniem szerokości studni kwantowych GaN:Eu w wyniku zwiększenia efektywności pobudzenia jonów Eu¹⁶. Efekt ten związany jest ze zwiększoną gęstością nośników wokół jonów Eu, ponieważ są one ograniczone w obszarach QWs, co prowadzi do bardziej wydajnego pobudzenia. Jednak przy bardzo wąskich studniach kwantowych GaN:Eu intensywność emisji maleje, co wynika z niższej koncentracji jonów europu w tych warstwach. Powiązane to jest z trudnością wbudowania jonów Eu podczas początkowego etapu wzrostu studni kwantowych GaN.

W innej pracy⁹⁹ pokazano również, że po wygrzewaniu w temperaturze 1100°C w atmosferze N₂ oraz NH₃ intensywność emisji wielostudni Al_{0.14}Ga_{0.86}N/GaN domieszkowanych jonami Eu jest silniejsza w porównaniu do warstw GaN:Eu³⁺, odpowiednio o 58% i 43%. Termiczne gaszenie linii odpowiadającej przejściu ⁵D₀→⁷F₂ jest bardzo słabe w zakresie temperatur 9-330 K. Efekt ten związany jest z szybkim przenoszeniem wytworzonych par e-h do studni GaN w supersieci, gdzie dochodzi do przeniesienia energii (ET) z par elektron-dziura do powłoki 4f⁶ jonów Eu³⁺. W przypadku warstw GaN:Eu proces rekombinacji niepromienistej zmniejsza liczbę par e-h, co w rezultacie obniża ilość pobudzonych jonów Eu.

Dzięki precyzyjnej kontroli składu i parametrów wielostudni oraz supersieci domieszkowanych jonami Eu można znacznie poprawić wydajność pobudzenia.

Rozdział 4. Metody wzrostu i techniki pomiarowe

Synteza niedomieszkowanych i domieszkowanych warstw ZnO, stopów Zn(Cd,Mg)O oraz heterostruktur opartych na nich może być realizowana różnymi metodami. Ponieważ techniki te oparte są na odmiennych mechanizmach wzrostu, to otrzymane struktury mają różne właściwości. Jednak aby uzyskać wysokiej jakości struktury półprzewodnikowe z minimalną zawartością defektów, stosuje się metody wzrostu epitaksjalnego. Wysoka jakość warstw epitaksjalnych z kontrolowanym profilem domieszkowania jest kluczowym parametrem dla ich zastosowań w urządzeniach elektronicznych i optoelektronicznych. Do najczęściej wykorzystywanych technik należą: impulsowe osadzanie laserowe (ang. pulsed laser deposition – PLD), chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. chemical vapor deposition – CVD), CVD z użyciem związków metaloorganicznych (ang. metalorganic CVD – MOCVD) oraz epitaksja z wiązek molekularnych (ang. molecular beam epitaxy – MBE). Techniki te umożliwiają precyzyjną kontrolę składu chemicznego, rodzimych defektów, a także wbudowanych domieszek^{19,23,136}. W dalszej części rozdziału omówiona zostanie technika MBE, wykorzystana do osadzania struktur analizowanych w tej pracy doktorskiej oraz przedstawione będą metody charakteryzacji zastosowane do badania ich właściwości strukturalnych i optycznych.

4.1 Epitaksja z wiązek molekularnych

Epitaksja z wiązek molekularnych to zaawansowana metoda wzrostu wysokiej jakości cienkich warstw krystalicznych w ultra-wysokiej próżni (ang. ultra-high vacuum–UHV) rzędu $\sim 10^{-11}$ Tr. W skrócie, metoda ta polega na formowaniu wiązki atomowej lub molekularnej poprzez odparowanie źródeł (zazwyczaj metalicznych) i kierowanie jej na podgrzewane podłoża, aby utworzyć warstwy atomowe. Technologia MBE została opracowana pod koniec lat 60. XX wieku przez J. R. Arthura i Alfreda Y. Cho i od tego czasu przeszła znaczny rozwój. W latach 70. i 80. XX wieku pojawiało się coraz więcej doniesień o wyhodowanych półprzewodnikach tlenkowych za pomocą MBE. Precyzyjna kontrola grubości warstw i profilów domieszkowania w MBE została wykorzystana do tworzenia złożonych struktur kwantowych, takich jak supersieci i wielostudnie. Typowe szybkości wzrostu warstw wynoszą ~ 1 monowarstwa/min. Takie szybkości są wystarczająco niskie, aby zapewnić migrację padających atomów/molekuł na powierzchni i ich wbudowanie się w rosnącą sieć krystaliczną, co skutkuje gładką powierzchnią warstw^{23,137,138}.

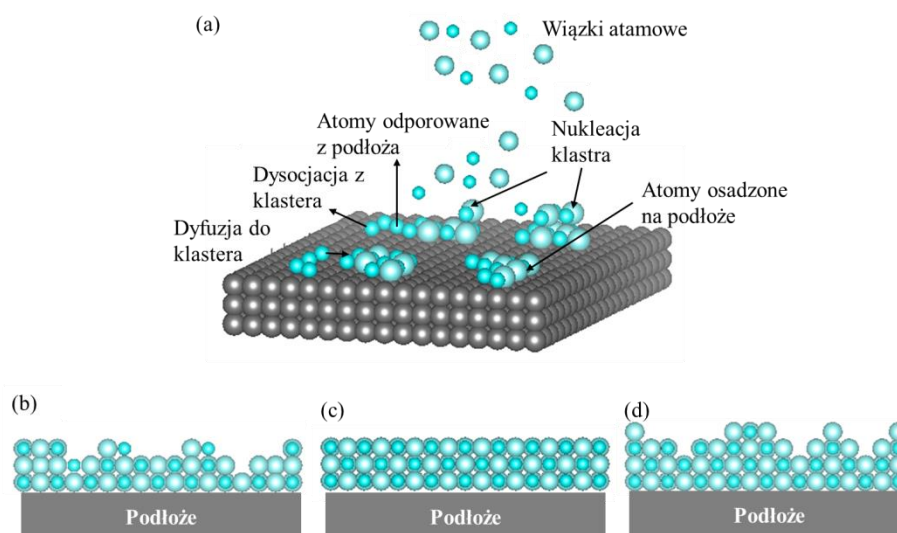
4.1.1 Wprowadzenie do technologii wzrostu MBE

Wzrost epitaksjalny polega na formowaniu się warstw jedna na drugiej, przy czym każda warstwa przyjmuje strukturę krystaliczną warstwy poprzedniej. W idealnym przypadku osadzony materiał jest identyczny z materiałem podłoża. Ten mechanizm wzrostu nazywa się homoepitaksjalnym. Jednak większość procesów w MBE charakteryzuje się wzrostem heteroepitaksjalnym, czyli wyhodowana warstwa epitaksjalna ma skład chemiczny lub parametry strukturalne odmienne od podłoża.

Głównym problemem w heteroepitaksji jest niedopasowanie sieci krystalicznej, które może zostać zniwelowane poprzez defekty strukturalne w warstwie lub przez naprężenia. Niedopasowanie sieci krystalicznej można określić za pomocą relacji:

$$\Delta a = \frac{a_0 - a_s}{a_s}, \quad (8)$$

gdzie a_0 oraz a_s to stałe sieci krystalicznej, odpowiednio dla osadzonej warstwy i podłoża. Warto zauważyć, że przy niewielkim niedopasowaniu sieciowym między podłożem a rosnącą warstwą, pierwsze osadzone warstwy atomowe ulegają naprężeniu, aby dopasować się do sieci krystalicznej podłoża, tworząc spójny interfejs i zapewniając dopasowanie warstw epitaksjalnych. Jednak wzrost grubości rosnącej warstwy może prowadzić do zwiększenia energii naprężenia i w rezultacie następuje zarodkowanie dyslokacji niedopasowania (co jest energetycznie korzystne w procesie tworzenia warstw). Grubość warstwy, przy której zaczynają się pojawiać dyslokacje niedopasowania, jest określona jako krytyczna grubość dla danego układu^{23,139,140}.



Rys. 31. (a) Schematyczna ilustracja zjawisk mikroskopowych podczas procesu epitaksji metodą MBE. Trzy mechanizmy wzrostu: (b) wzrost Franka-van der Merwe, (c) wzrost Volmera-Webera, oraz (d) wzrost Stranskiego-Krastanowa (rysunki wykonane na podstawie publikacji^{20,140}).

Podczas wzrostu warstw epitaksjalnych metodą MBE zachodzą konkurencyjne procesy takie jak adsorpcja, desorpcja, dyfuzja powierzchniowa i włączenie atomów lub molekuł do sieci krystalicznej (rys. 31a). Adsorpcja zachodzi, gdy część atomów lub molekuł, zderzając się z powierzchnią podłoża, zostaje do niej „przyklejona”. Atomy (molekuły) mogą dyfundować po powierzchni w celu znalezienia miejsc o niskiej energii, aby wbudować się do sieci krystalicznej rosnącej warstwy. Wysoka temperatura podłoża może doprowadzić do zerwania wiązań i opuszczenia powierzchni przez atomy lub molekuły. Obniżenie temperatury wzrostu może skrócić długość dyfuzji powierzchniowej atomów/molekuł, jednak może to negatywnie wpłynąć na jakość warstw. W przypadku wzrostów heteroepitaksjalnych można wyróżnić trzy mechanizmy wzrostu^{18,23,140}:

- wzrost Franka-van der Merwe, czyli wzrost warstwa po warstwie (rys. 31b);
- wzrost Volmera-Webera, tj. wzrost trójwymiarowy, wyspowy (rys. 31c);

- wzrost Straskiego-Krastanowa, kiedy obserwuje się wzrost wysp na warstwach epitaksjalnych, tzw. wzrost mieszany (rys. 31d).

Obserwuje się również samoorganizację rosnących warstw epitaksjalnych, czyli spontaniczne uporządkowanie struktury w procesie wzrostu.

Gdy stosunek strumieni dwóch wiązek, np. w przypadku ZnO stosunek strumienia Zn do O, jest bliski jedynki, to warunek ten nazywa się stechiometrycznym. Metoda MBE umożliwia precyzyjną kontrolę warunków wzrostu poprzez zmianę strumienia wiązek, co pozwala na uzyskanie materiałów półprzewodnikowych, które przy użyciu innych technik wzrostowych mogą być niestabilne^{32,141}.

4.1.2 Budowa układu MBE

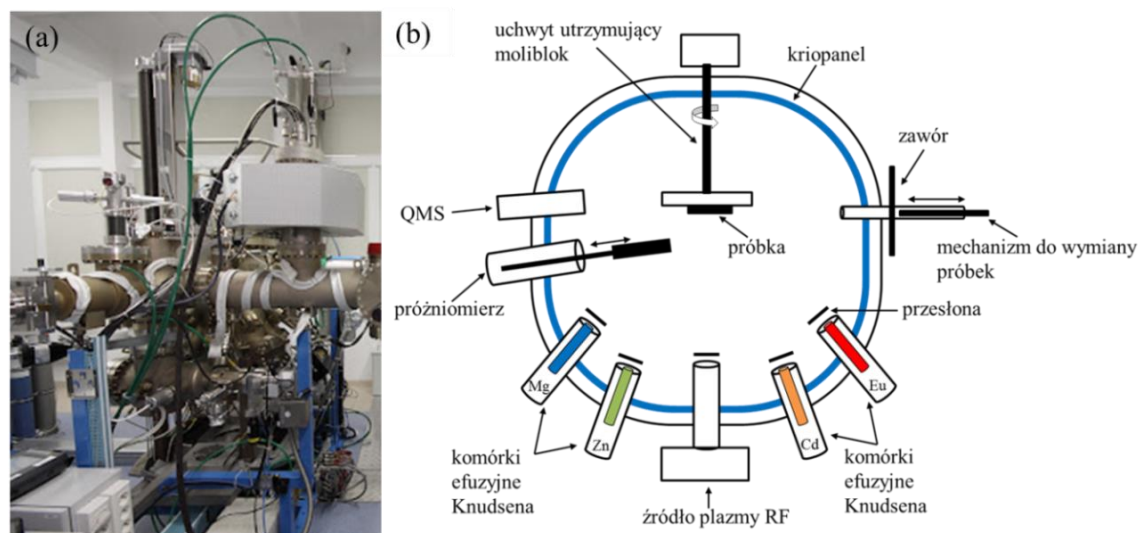
Istnieje kilka rodzajów układów MBE, dostosowanych do różnych zastosowań i materiałów. Wyróżnia się m.in. MBE z tlenowym źródłem plazmowym (ang. plasma assisted MBE – PA-MBE), MBE ze źródłem gazowym (ang. gas source MBE) oraz MBE z prekursorami metaloorganicznymi (MOMBE)¹³⁶. W dalszej części pracy omówiony zostanie układ PA-MBE Compact 21, znajdujący się w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk, który został wykorzystany do otrzymania struktur opartych na warstwach ZnO i Zn(Cd,Mg)O, zarówno niedomieszkowanych, jak i domieszkowanych Eu, analizowanych w rozprawie doktorskiej. Schemat układu PA-MBE przedstawiono na rys. 32a.

Typowy układ MBE, jak system Riber Compact 21, składa się z trzech komór (załadowczej, buforowej i wzrostowej) oddzielonych od siebie zaworami. Komory te są pompowane oddzielnymi układami pomp w celu osiągnięcia UHV. Zawory pozwalają na utrzymanie próżni podczas przenoszenia molibloków z zamontowanymi na nich podłożami między komorami. Dzięki zastosowaniu materiałów źródłowych o wysokiej czystości oraz chłodzącego systemu wewnętrznego (kriopanelu) ograniczającego odgazowanie powierzchni, w systemie MBE osiąga się wyjątkowo niski poziom zanieczyszczeń. Ultra-wysoka próżnia umożliwia atomom lub molekułom, z których formowana jest wiązka, pokonanie długiej drogi bez rozpraszania, aż do momentu osiągnięcia powierzchni podłoża. Średnia droga swobodna atomów w wiązce jest znacznie dłuższa niż wymiary komory wzrostowej MBE²³. Podczas procesu wzrostu plazma tlenowa zmniejsza ciśnienie w komorze do $\sim 10^{-5}$ Tr.

Proces wzrostu rozpoczyna się od załadowania do komory załadowczej specjalnej kasetki z umieszczonymi na niej od jednego do czterech molibloków z podłożami. Stosowane molibloki wykonane są z wysokiej czystości molibdenu, co zapewnia im odporność na wysokie temperatury panujące wewnątrz maszyny MBE. Na każdym molibloku można zamontować od jednego do czterech podłoży po wstępnym ich przygotowaniu. Odpompowanie komory załadowczej z kasetką następuje za pomocą pompy turbomolekularnej Agilent Turbo-V 81M oraz pompy wstępnej typu scroll IDP-7, umożliwiając osiągnięcie próżni rzędu $\sim 10^{-8}$ Tr. Przed otwarciem komory jest ona zapowietrzana gazowym azotem o czystości 6N. W tej komorze można również przeprowadzić wstępne wygrzewanie podłoży do temperatur nieprzekraczających 150°C (warunki wygrzewania różnią się w zależności od wykorzystanych podłoży), co pozwala

na usunięcie zanieczyszczeń atmosferycznych z powierzchni próbek i układu załadowczego. Po wygrzaniu kasetka z moliblokami jest przenoszona do komory buforowej za pomocą wertykalnego mechanizmu podnoszącego, tzw. windę.

Komora buforowa lub przygotowawcza to niezależna komora, służąca do przechowywania i przygotowania podłoży przed procesem wzrostu. Pompowanie tej komory odbywa się za pomocą pompy tytanowo jonowej PEG 2000S, co pozwala osiągnąć poziom próżni rzędu 10^{-10} Tr. Mechanizm podnoszący posiada kasetkę analogiczną do tej, na którą lądują molibloki, co pozwala na jednoczesne przechowywanie w komorze buforowej do ośmiu molibloków z podłożami. Dodatkowo, komora ta zawiera piecyk do obróbki termicznej pojedynczych molibloków przy temperaturach do 700°C , co minimalizuje ryzyko zanieczyszczenia. Molibloki następnie przenoszą się do komory wzrostowej za pomocą ramienia „pick and place”¹³⁷.



Rys. 32. (a) Układ MBE Compact 21 firmy Riber, znajdujący się w laboratorium IF PAN; oraz (b) schemat komory wzrostowej PA-MBE Compact 21.

Komora wzrostowa, jako najważniejszy element układu MBE, ma skomplikowaną budowę, jak pokazano na rys. 32b. Ponieważ dla procesów wzrostowych jest niezbędna UHV, to komora wyposażona jest w zaawansowany system pompowania, który składa się z pompy turbomolekularnej TURBOVAC MAG W 2800CT, dwóch pomp wstępnych typu scroll XDS 35 i EDWARDS oraz wspomagającej pompy kriogenicznej CRYO-TORR CRYOPUMP 8. Dodatkowo komora wzrostowa wyposażona jest w wewnętrzny kriopanel, chłodzony ciekłym azotem dla zapewnienia wysokiej próżni i czystości. Panel ten otacza całą objętość komory. Komora wzrostowa układu PA-MBE Compact 21 zawiera sześć portów na źródła materiałów, każdy z oddzielnymi przesłonami, dwie komórki plazmowe (tlenową i azotową), dwa porty z zamocowanymi narzędziami do charakteryzacji wzrostu *in situ* (RHEED i reflektometria).

Na środku komory wzrostowej znajduje się specjalny uchwyt, który utrzymuje moliblok, umożliwiając jego obracanie. Zapewnia to równomierne nagrzewanie i minimalizuje gradient składu w rosnącej warstwie. Piecyk umożliwia podgrzewanie podłoży do temperatury 1100°C . Podłoża są orientowane w dół, aby eliminować wszelkie zanieczyszczenia podczas wzrostu, a otwory portów są skierowane w stronę podłoża pod

tym samym kątem i na tej samej odległości, co zapewnia symetryczne rozmieszczenie. Przesłony umieszczone przed źródłami umożliwiają kontrolowanie strumienia wiązek, tj. rozpoczynanie i zatrzymywanie procesu osadzania oraz domieszkowania warstw epitaksjalnych. Dzięki temu możliwe jest formowanie ostrych interfejsów między różnymi warstwami^{137,140}.

Maszyny MBE wykorzystywane do osadzania struktur tlenkowych formują wiązki molekularne składające się z różnych pierwiastków, które przemieszczają się w komorze wzrostowej w próżni i reagują ze sobą oraz aktywnym tlenem na powierzchni podłoża, tworząc cienką warstwę krystaliczną w odpowiedniej temperaturze. Wiązki atomowe lub molekularne są wytwarzane w nagranych komórkach efuzyjnych Knudsen, gdzie znajdują się źródła pierwiastków o bardzo wysokiej czystości (zazwyczaj > 6N, czyli powyżej 99.9999%). Strumień wiązki jest regulowany przez temperaturę komórki efuzyjnej. Przepływ molekularny jest określony wzorem¹⁴¹

$$J_i = \left(\frac{\alpha p_i}{\pi d^2 (2\pi m_i kT)^{1/2}} \right) \cos \theta, \quad (9)$$

gdzie J_i to strumień na jednostkę powierzchni w odległości d od źródła, które ma otwór o powierzchni α i zawiera atomy (molekuły) o masie m_i i ciśnieniu pary p_i w temperaturze T K, oraz θ to kąt między wiązką a normalną do powierzchni podłoża^{137,140,141}.

Komórka efuzyjna składa się z tygla, w którym znajduje się materiał źródłowy oraz obudowy służącej jako osłona termiczna. Tygiel jest podgrzewany za pomocą grzałki, tzw. filamentem, w celu uzyskania potrzebnego ciśnienia pary, czyli wiązki molekularnej. Komórki efuzyjne mogą zawierać pojedynczy lub podwójny filament, w zależności od ich rodzaju.

Szybkość wzrostu, czyli szybkość wbudowania atomów (molekuł) do sieci krystalicznej, zależy od temperatury podłoża oraz proporcji natężenia wiązek molekularnych (metal i tlen). Strumienie źródeł są mierzone jako „ciśnienie równoważne wiązki” (ang. beam equivalent pressure) za pomocą próżniomierza Bayarda-Alperta, który jest wprowadzany do komory wzrostowej przed rozpoczęciem pomiaru. W ten sposób skład osadzonej warstwy i poziom domieszkowania zależą od względnych szybkości odparowania odpowiednich źródeł^{137,140,142}.

Układ PA-MBE Compact 21 posiada obecnie sześć komórek efuzyjnych Knudsen, zawierających źródła głównych materiałów do wzrostu warstw, w tym cynku, kadmu i dwa magnezu, co umożliwia osadzanie struktur wielowarstwowych z różną zawartością Mg, oraz dwie komórki domieszkowe – europu i arsenu. Taka kombinacja komórek umożliwia wzrost epitaksjalnych warstw tlenkowych, ich stopów, a także domieszkowanie *in situ* tych materiałów jonami europu.

Europ jest znany jako stosunkowo reaktywny i łatwo utleniający się pierwiastek spośród innych lantanowców⁹⁴. Stosowanie plazmy tlenowej w układzie PA-MBE zwiększa ryzyko utlenienia Eu, zarówno źródła w komórce efuzyjnej, jak i wiązki molekularnej w komorze wzrostowej przed dotarciem jonów do podłoża. Szybkie utlenienie źródła prowadzi do jego degradacji, co skraca czas jego wykorzystania. Obserwacje pokazują, że po miesiącu procesów wzrostowych warstw tlenkowych

domieszkowanych Eu źródło potrzebuje wymiany, co pociąga za sobą konieczność otwarcia maszyny MBE.

W przypadku materiałów zawierających tlen (ZnO, MgO, CdO itd.) cząstki gazu są dostarczane w stanie aktywnym, czyli przez źródło plazmowe (np.: RF, H₂O₂ lub O₃). Aktywna plazma tlenowa, generowana za pomocą fal radiowych (ang. radio frequency – RF), charakteryzuje się wysoką reaktywnością oraz umiarkowanym ciśnieniem tlenu (od $5 \cdot 10^{-6}$ do $5 \cdot 10^{-5}$ Tr). Strumień zjonizowanego gazu emitowanego przez komórkę plazmową kontrolowany jest przez zmiany przepływu gazu, czyli ciśnienia mierzonego w SCCM (standardowe centymetry sześciennie na minutę) oraz mocy źródła plazmy RF²³.

Jednak układ MBE z użyciem plazmy tlenowej ma szereg wad, takich jak wysoki koszt źródła, kosztowna konserwacja oraz degradacja elementów maszyny z powodu wysokiej reaktywności aktywnego tlenu. Stosowane materiały są odporne na utlenianie, a specjalna konstrukcja grzejników minimalizuje kontakt gorących części z aktywnym tlenem. Również może wystąpić utlenianie materiałów źródłowych w komórkach efuzyjnych, takich jak Zn, Mg i, jak już wspomniano, Eu. W związku z tym poszukiwane są alternatywne źródła aktywnego tlenu²³. Maszyna PA-MBE Compact 21 zawiera tlenową komórkę plazmową.

W maszynach MBE termopary są stosowane do monitorowania i sterowania temperaturami wszystkich podgrzewanych elementów układu MBE, w tym komórek efuzyjnych, grzejnika podłoża w komorach buforowej i wzrostowej.

Zarządzanie procesami wzrostu warstw i struktur wielowarstwowych w MBE odbywa się za pomocą oprogramowania Crystal XE firmy Riber. Oprogramowanie to umożliwia sterowanie komórkami efuzyjnymi oraz przesłonami w celu osadzenia zaprojektowanej struktury, a także monitorowanie ciśnienia w komorach oraz natężenia wiązek molekularnych. Wzrost struktur wielowarstwowych odbywa się w sposób cykliczny o określonej ilości powtórzeń, każdy cykl charakteryzuje się kontrolowanymi parametrami. Zamykanie przesłon, czyli przerywanie wiązki, jest sterowane komputerowo¹³⁷.

Jednym z problemów związanych ze wzrostem struktur wieloskładnikowych metodą MBE jest utrzymanie stechiometrii w rosnących warstwach. Zakładając, że wszystkie atomy z wiązek padających na podłoże przyklejają się i są włączane do rosnącego kryształu, konieczne jest precyzyjne kontrolowanie strumienia wszystkich wiązek względem siebie. Warto zauważyć, że różne atomy lub związki mogą „przyklejać się” do podłoża w różnym stopniu przy różnych temperaturach podłoża, co dodatkowo utrudnia wzrost stechiometrycznych warstw. Wpływ temperatury podłoża na współczynnik przylegania warstw ZnO i CdO podczas wzrostu supersieci {ZnO/CdO}₃₀ zostanie omówiony w podrozdziale 5.4.

4.1.3 Wzrost warstw tlenkowych metodą MBE

Pierwszy epitaksjalny wzrost warstw ZnO metodą MBE został odnotowany w 1996 roku¹⁴³. Od tego czasu znacząco wzrosło zainteresowanie wysokiej jakości warstwami ZnO otrzymywanymi tą metodą. Parametry wzrostu, takie jak temperatura, stosunek wiązek VI/II, itp., mają znaczący wpływ na jakość krystaliczną i właściwości materiału.

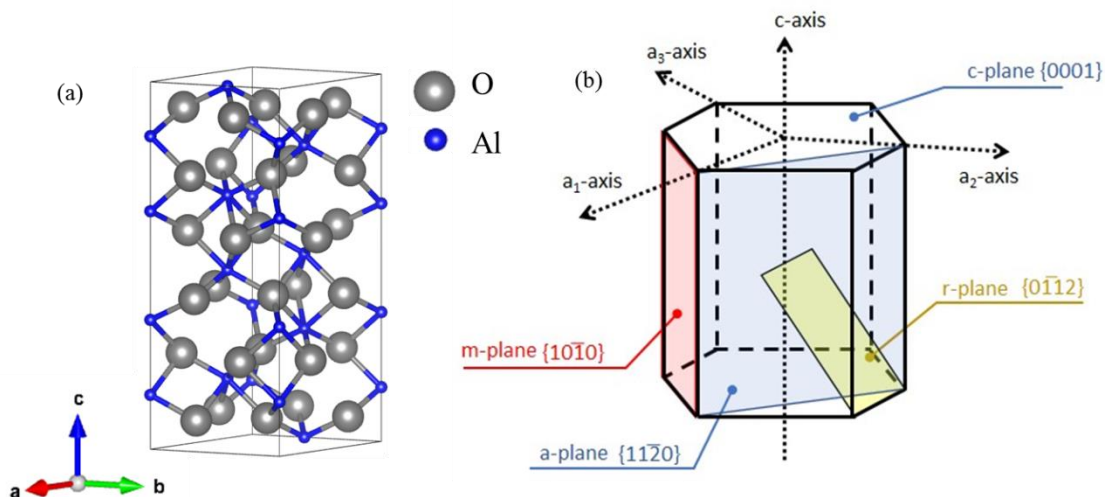
Po wstępnym przygotowaniu podgrzane podłoże poddaje się działaniu wiązek zawierających pierwiastki, które pozwolą wytworzyć zaprojektowaną warstwę tlenkową. Używając Zn, Cd lub Mg, odparowywanych z komórek efuzyjnych Knudsen'a oraz aktywnego tlenu jako materiałów źródłowych można uzyskać cienkie warstwy ZnO, CdO, MgO, a także ich stopy $Zn_{1-x}Cd_xO$, $Zn_{1-y}Mg_yO$ oraz $Zn_{1-x-y}Cd_xMg_yO$. Najczęściej używanym podłożem dla wzrostu warstw Zn(Cd,Mg)O jest podłoże szafirowe (Al_2O_3).

Większość półprzewodników II-VI osadzane jest w niskich temperaturach na podłożach stosując zakres temperatur 250–750°C. Wysoka energia wiązania molekularnego O_2 , wynosząca 5.16 eV utrudnia termiczną dysocjację (ang. thermal dissociation) tlenu w tych temperaturach. Dlatego, dla wzrostu warstw ZnO, konieczne jest stosowanie źródeł plazmowych w celu generowania aktywnego tlenu. Stosunek strumienia źródła/plazmy tlenowej (tj. stosunek VI/II) można regulować poprzez temperaturę komórek efuzyjnych, moc RF i przepływ tlenu dostosowywanych do danej temperatury wzrostu, aby uzyskać wymaganą szybkość wzrostu oraz odpowiednie warunki stechiometryczne^{19,23,139}.

W przypadku warstw $Zn_{1-x}Cd_xO$ otrzymywanych metodą MBE temperatura wzrostu powinna być niższa w porównaniu do temperatur osadzania czystego ZnO, ponieważ atomy Cd desorbują w niższych temperaturach niż atomy Zn. Ponadto obniżenie temperatury wzrostu powoduje zwiększenie efektywności wbudowania atomów Cd do sieci krystalicznej ZnO¹². Analiza danych literaturowych wskazuje, że warstwy $Zn_{1-x}Cd_xO$ metodą MBE były osadzane przy temperaturach podłoża 100-150°C³², 100-250°C¹⁴, 150°C⁷⁷, 200°C¹⁴⁴, 250°C⁷⁹, 350°C¹⁴⁵ oraz nawet 400-600°C²⁶. Z drugiej strony, obniżenie temperatury wzrostu $Zn_{1-x}Cd_xO$ może negatywnie wpływać na jakość warstw epitaksjalnych. Warto zauważyć, że wykorzystując niestechiometryczny wzrost można wytworzyć metastabilne, epitaksjalne warstwy $Zn_{1-x}Cd_xO$ w strukturze krystalicznej soli kuchennej.

Oprócz warunków wzrostowych, jakość warstw epitaksjalnych ZnO oraz struktur opartych na nich zależy od użytych podłoży. Aby zminimalizować powstanie dyslokacji w warstwach epitaksjalnych, niezbędnym wymogiem do wyboru podłoża jest dopasowanie sieciowe oraz podobieństwo współczynników rozszerzalności cieplnej. Najwyższą jakość warstw ZnO można osiągnąć przy osadzaniu ich na podłożach ZnO. Jednak z powodu wysokich kosztów homoepitaksji często wykorzystuje się tańsze alternatywy, takie jak Al_2O_3 , Si, GaAs, ScAlMgO₄ (SCAM), GaP, kwarc itd^{19,23,146}.

Podłoże szafirowe (Al_2O_3) jest jednym z najczęściej używanych dla wzrostów epitaksjalnych warstw Zn(Cd,Mg)O metodą MBE ze względu na swoje wyjątkowe właściwości fizyczne i chemiczne, stosunkowo niski koszt, łatwą dostępność oraz szeroką przerwę energetyczną, mimo dużego niedopasowania sieci krystalicznej. Podłoże $\alpha-Al_2O_3$ jest przezroczyste, twarde oraz odporne na wysokie temperatury i ciśnienia. Struktura $\alpha-Al_2O_3$ jest romboedryczna i należy do grupy przestrzennej $\bar{R}3c$ (D_{3d}^6). Komórka elementarna szafiru ma parametry: $a_{Al_2O_3} = b_{Al_2O_3} = 4.758 \text{ \AA}$ oraz $c_{Al_2O_3} = 12.991 \text{ \AA}$ (rys. 33a)^{147–149}.



Rys. 33. (a) Struktura krystaliczna $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, gdzie niebieskie i szare kulki reprezentują odpowiednio atomy aluminium (Al) i tlenu (O). Schemat został stworzony przy użyciu oprogramowania Vesta³⁶ na podstawie publikacji^{37,38}; oraz (b) trójwymiarowy rysunek struktury $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ z zaznaczonymi płaszczyznami (rysunek zaczerpnięty z publikacji¹⁵⁰).

Szafir jest materiałem anizotropowym, co wpływa na właściwości osadzanych na nim warstw epitaksjalnych. Na rys. 33b przedstawiono strukturę $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ z zaznaczonymi najczęściej używanymi orientacjami do wzrostu warstw epitaksjalnych: płaszczyzny c (0001) – kierunek polarny, oraz a ($11\bar{2}0$), m ($10\bar{1}0$) i r ($0\bar{1}12$) – kierunki niepolarne.

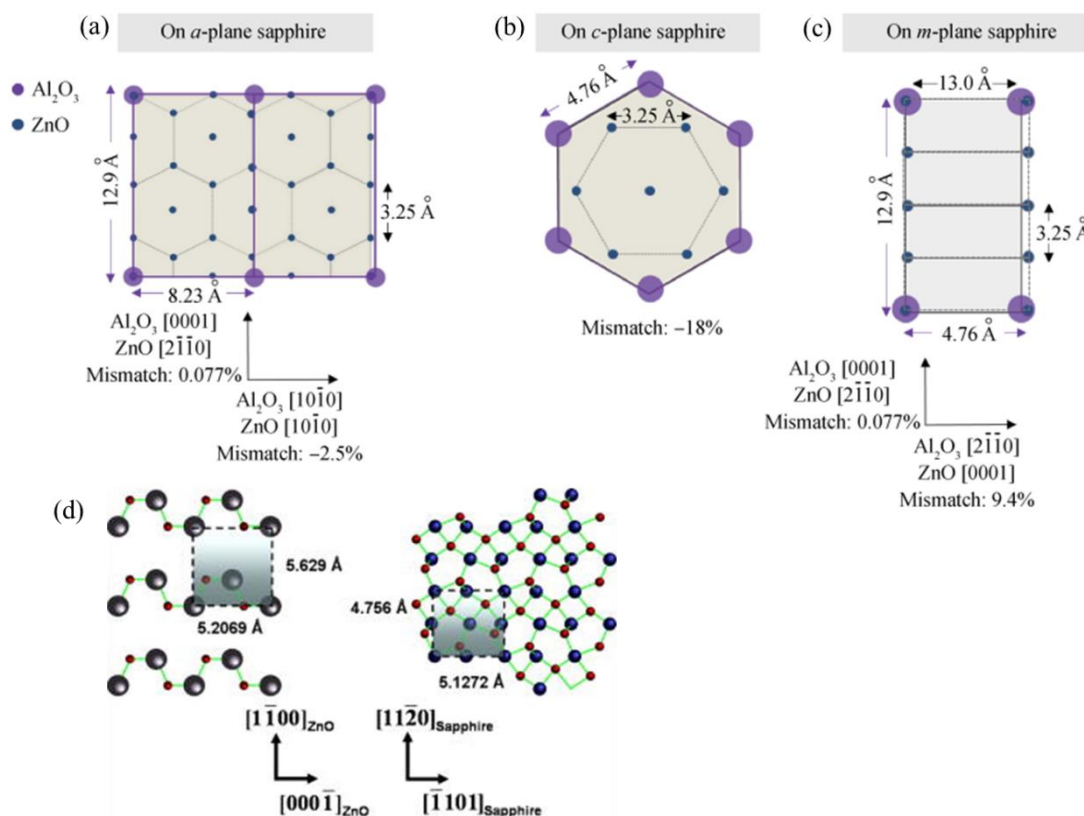
Jak wspomniano wcześniej, we wzroście epitaksjalnym niedopasowanie sieci krystalicznej między warstwami a podłożem odgrywa kluczową rolę, szczególnie dla wielostudnie oraz supersieci $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{CdO}, \text{Mg})\text{O}$. Na interfejsie podłoże szafirowe/warstwa ZnO mogą powstać dyslokacje, których gęstość wpływa na naprężenia warstw. W dodatku różna orientacja podłoża decyduje o polarnym lub niepolarnym charakterze osadzonych warstw i struktur^{43,151}.

Podczas epitaksji warstw ZnO na szafirze zorientowanym w kierunku płaszczyzny a stała sieci krystalicznej a_{ZnO} ($a_{\text{ZnO}} = 3.250 \text{ \AA}$) stanowi praktycznie 1/4 wartości parametru $c_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 12.990 \text{ \AA}$ dla szafiru, tj. spełnione są warunki $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 4 \cdot a_{\text{ZnO}}$ oraz $2\sqrt{3}a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 3\sqrt{3}a_{\text{ZnO}}$. W rezultacie niedopasowanie stałej sieci krystalicznej wynosi około $\sim 0.08 \%$ w kierunku $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$ oraz $\sim 2.5 \%$ w kierunku $[10\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$ (rys. 34a). W tym przypadku warstwy ZnO mają orientację (0001), tj. zależność orientacji pomiędzy warstwami ZnO i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ to $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}} \parallel [0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ oraz $[10\bar{1}0]_{\text{ZnO}} \parallel [10\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, odpowiednio^{23,32,43,136}.

Szafir o orientacji płaszczyzny w kierunku osi c składa się z warstw atomów tlenu (symetria sześciokątna) oraz Al (symetria trójkątna) ułożonych na przemian, podczas gdy ZnO w strukturze wurcytu ma symetrię sześciokątną względem osi c , zarówno dla atomów O, jak i Zn. Podczas wzrostu ZnO na szafirze zorientowanym w kierunku osi c , zależność krystalograficzna pomiędzy warstwą a podłożem (w kierunku prostym do powierzchni próbki – tzw. out-of-plane) wynosi: $(0001)_{\text{ZnO}} \parallel (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Natomiast w płaszczyźnie równoległej do powierzchni próbki (tzw. in-plane) struktura krystaliczna warstwy ZnO może być obrócona względem sieci $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ (oś a szafiru) o 30 stopni, co

jest prawdopodobnie związane z preferencjami wiązania atomów Zn z atomami O w szafirze²³. Niedopasowanie sieci krystalicznej między ZnO (przed obrotem) a Al_2O_3 wynosi około 32%, ale po obróceniu sieci ZnO o 30° zmniejsza się do $\sim 18\%$, choć nadal jest duże (rys. 34b)^{23,32,152}.

W przypadku wzrostu na podłożach szafirowych o orientacji płaszczyzny m warstwy ZnO otrzymane w wyższej temperaturze wzrostu (800°C) oraz przy wyższym stosunku VI/II mają orientację $[0001]_{\text{ZnO}} \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ i $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}} \parallel [0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Natomiast w przypadku wzrostu w niższej temperaturze (500°C) lub przy niższym stosunku VI/II mogą powstawać oprócz płaszczyzny ZnO $(01\bar{1}0)$, również płaszczyzny $(01\bar{1}3)$ lub $(10\bar{1}3)$. Niedopasowanie sieci ZnO i Al_2O_3 wzdłuż kierunku ZnO $[\bar{1}2\bar{1}0]$ wynosi 24.94 %. Jednak układając cztery komórki elementarne ZnO na jednej komórce elementarnej Al_2O_3 , niedopasowanie sieci stanowi około 0.08 % w kierunku pionowym, jak pokazano na rys. 34c ($[0001]_{\text{ZnO}} \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$). Natomiast w kierunku poziomym niedopasowanie sieci krystalicznej wzdłuż $[0001]_{\text{ZnO}}$ i $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ i wynosi $\sim 9.4\%$, co odpowiada naprężeniu ściskającemu sieć krystaliczną ZnO^{42,43,151,152}.



Rys. 34. Modele wzrostu warstw ZnO (na podstawie pomiaru dyfrakcji wstecznie rozproszonych elektronów - EBSD) na podłożach szafirowych o różnej orientacji: (a) $a\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $c\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ (rysunki a-c zaczerpnięte z publikacji¹⁵²), oraz (d) schemat powierzchni $a\text{-ZnO}$ (po lewej stronie) i $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ (po prawej stronie) (rysunek zaczerpnięty z publikacji¹⁵¹).

Na podłożu $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ zaobserwowano, że warstwy epitaksjalne ZnO krystalizują w kierunku płaszczyzny sieciowej o orientacji a (rys. 34d). Parametry sieciowe ZnO w płaszczyźnie wykazują większe stałe sieci krystalicznej niż parametry szafiru o orientacji r , co prowadzi do powstania naprężenia ściskającego w warstwie ZnO w obu

kierunkach. Niedopasowanie sieci wynosi 1.55 % wzdłuż osi c -ZnO $[000\bar{1}]$, podczas gdy 18.3 % w kierunku $[1\bar{1}00]$. Podłoże szafirowe o orientacji r jest najrzadziej wykorzystywane do wzrostów epitaksjalnych^{151,153}.

Podsumowując, dla otrzymania warstw epitaksjalnych oraz struktur kwantowych o wysokiej jakości krystalicznej, najlepiej wykorzystywać podłoże szafirowe o orientacji a i m , które minimalizują naprężenia, zapewniając lepszą jakość krystaliczną. W swoich badaniach skoncentrowałam się głównie na analizie struktur Zn(Cd)O, zarówno niedomieszkowanych, jak i domieszkowanych Eu, osadzonych na szafirze o orientacji m metodą MBE.

4.2 Techniki pomiarowe

Wytwarzanie urządzeń optoelektronicznych opartych na półprzewodnikach z grupy II-IV, niedomieszkowanych i domieszkowanych RE, wymaga precyzyjnej kontroli parametrów materiału takich jak profil domieszkowania, skład chemiczny, jakość strukturalna oraz właściwości optyczne. Kontrola parametrów związków półprzewodnikowych trój- i czteroskładnikowych nie jest zadaniem trywialnym i wymaga połączenia kilku metod badawczych dla ich wszechstronnej charakteryzacji.

Do analizy struktur wielowarstwowych $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ oraz $\{\text{ZnO/Zn(Cd,Mg)O}\}_n$ niedomieszkowanych i domieszkowanych Eu, otrzymanych metodą PA-MBE w laboratorium IF PAN, zastosowano techniki pomiarowe takie jak spektroskopia fotoluminescencyjna oraz katodoluminescencyjna do badania właściwości optycznych; dyfrakcja rentgenowska oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa do badań strukturalnych; spektrometria mas jonów wtórnych oraz spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii do badań składu.

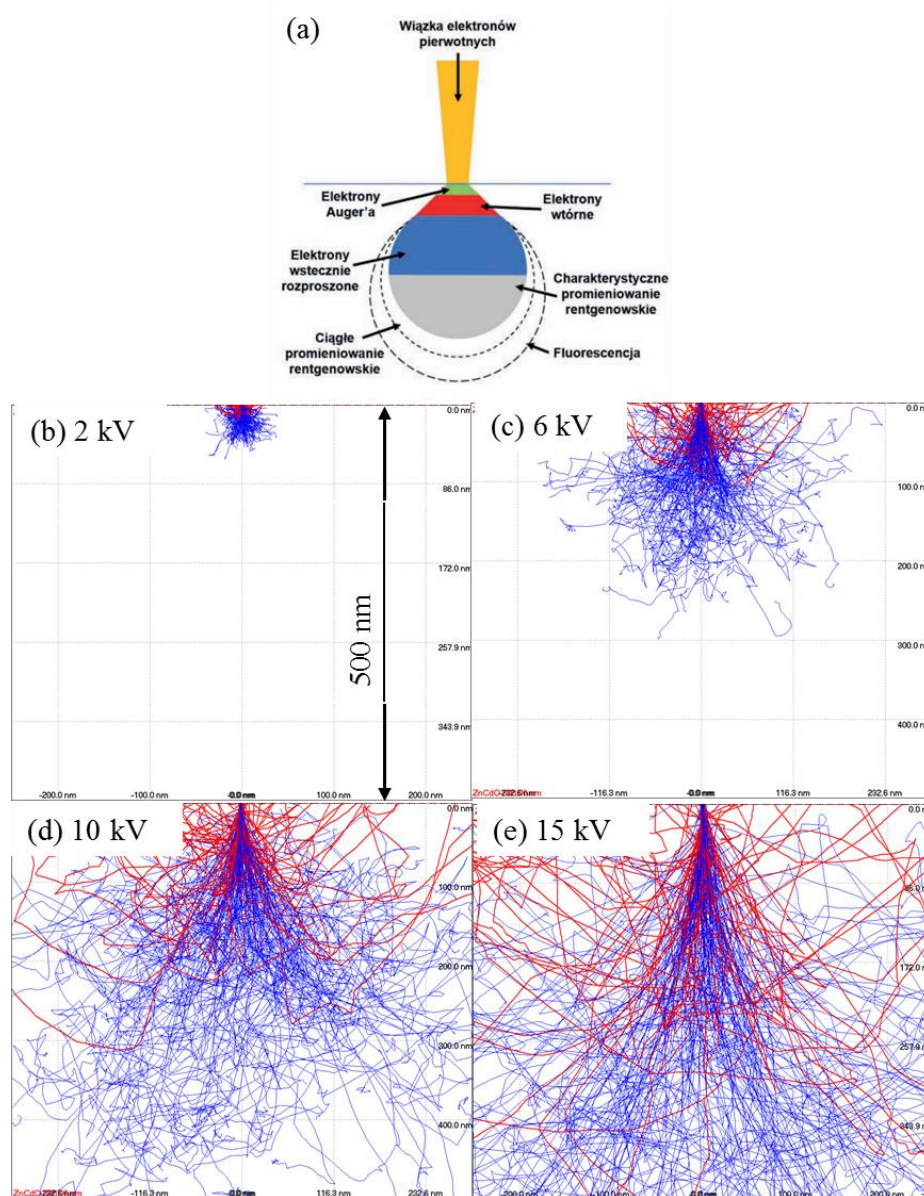
4.2.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Skaningowy mikroskop elektronowy (ang. scanning electron microscope – SEM) jest jednym z najbardziej wszechstronnych narzędzi do analizy materiałów pod kątem morfologii mikrostruktur oraz charakterystyki składu chemicznego (przy użyciu przystawki EDX do SEM) w skali od nanometrów do mikrometrów (μm)^{154,155}.

Podczas badania materiałów w SEM generowane są różne rodzaje sygnałów, przedstawione schematycznie na rys. 35a. Sygnały te wynikają ze złożonych oddziaływań między wiązką elektronów a badanym materiałem. Elektrony w sposób sprężysty lub niesprężysty zderzają się z jonami sieci, losowo zmieniając swój kierunek przy każdym zderzeniu. Przenikające elektrony tracą energię podczas niesprężystych zderzeń z jonami sieci badanego materiału, generując promieniowanie rentgenowskie, elektrony Augera, elektrony wtórne, pary elektron-dziura oraz fonony. Pozostałe elektrony, w wyniku rozpraszania sprężystego przez jony ułożone w warstwach powierzchniowych, są rozpraszane wstecznie^{155–157}. Główne typy sygnałów generowanych w SEM to:

- **niskoenergetyczne elektrony wtórne** (ang. secondary electrons – SE) ujawniają cechy topograficzne powierzchni analizowanej próbki;

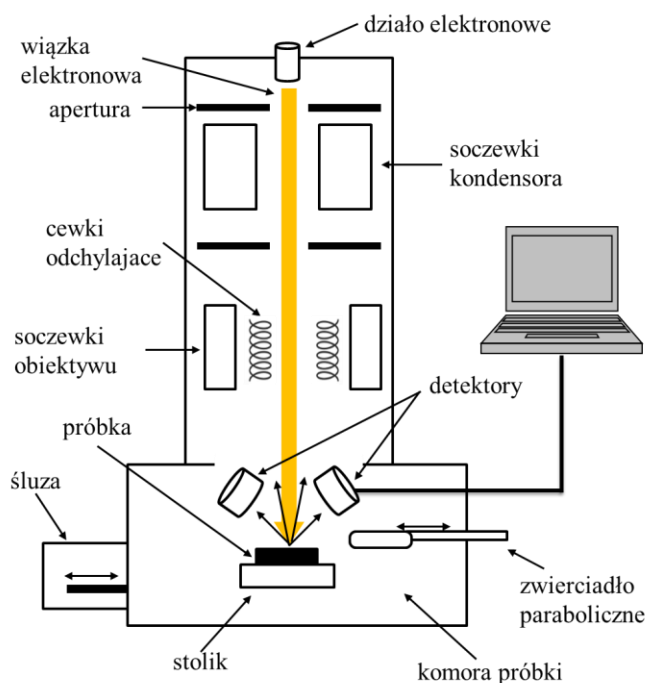
- **wysokoenergetyczne elektrony rozproszone wstecznie** (ang. backscattered electrons – BSE) dostarczają informacji zarówno o składzie, jak i topografii badanego materiału;
- **charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie**, wykorzystywane w spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (ang. energy dispersive X-ray spectroscopy – EDX) służy do oszacowania składu chemicznego badanego materiału. Spektroskopia ta często towarzyszy SEM.
- **katodoluminescencja** (ang. cathodoluminescence – CL), czyli emisja światła wynikająca z rozpraszania nieelastycznego elektronów padających na próbkę, używana do badania właściwości optycznych materiałów (patrz podrozdział 4.2.1.2.).



Rys. 35. (a) Schemat sygnałów generowanych przez oddziaływanie wiązki elektronowej z próbką w mikroskopie SEM, z zaznaczonymi obszarami, z których te sygnały pochodzą (rysunek zaczerpnięty z publikacji¹⁵⁸). Symulacja Monte Carlo¹⁵⁹ przedstawiająca trajektorie elektronów wiązki przyspieszanej napięciem o wartościach: (b) 2 kV, (c) 6 kV, (d) 10 kV, oraz (e) 15 kV dla stopu trójskładnikowego $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{O}$ o grubości 500 nm.

Sygnały te są wykorzystywane do tworzenia obrazów i widm, które ujawniają informacje o właściwościach fizycznych, chemicznych i optycznych materiałów. Głębokość przenikania padających elektronów zależy od energii wiązki elektronowej i różni się w zależności od badanego materiału^{156,157}. Trajektorie elektronów w badanym kryształcie w zależności od użytej energii wiązki mogą być symulowane za pomocą metod Monte Carlo, na przykład przy użyciu oprogramowania Casino v2.48¹⁵⁹. Przykład symulacji uśrednionej badanej struktury, przedstawiającej grubą warstwę $Zn_{1-x}Cd_xO$ z 10 % zawartością Cd, przeprowadzonej dla 1000 elektronów z promieniem wiązki 3 nm, przy różnych energiach wiązki elektronowej (2, 6, 10 oraz 15 kV), został przedstawiony na rys. 35b-e.

Warto zauważyć, że omówione powyżej procesy, tj. oddziaływanie padających elektronów z analizowanym materiałem, dotyczą tylko materiałów przewodzących. W przypadku izolatorów kryształy są natychmiast ładowane ujemnie pod wpływem padającej wiązki elektronowej, a kolejne przybywające elektrony oddziałują z ujemnym polem elektrycznym generowanym przez naładowaną próbkę i nie mogą dotrzeć do powierzchni badanej próbki. Ograniczenie to znacznie utrudnia badanie materiałów, na przykład o wysokiej zawartości Mg, czyli materiałów z szeroką przerwą energetyczną.



Rys. 36. Ogólny schemat układu skaningowego mikroskopu elektronowego (rysunek wykonany na podstawie publikacji^{154,160}).

Budowa układu SEM jest schematycznie pokazana na rys. 36. Źródło generuje elektrony o wysokiej energii. Układ optyczny, składający się z szeregu soczewek elektromagnetycznych, jest przeznaczony do przemieszczania elektronów wzdłuż kolumny. Cewki skanujące służą do odchylenia oraz skupienia wiązki na powierzchni materiału dla obrazowania. Komora SEM może zawierać różne detektory dla rejestracji sygnały emitowane przez próbkę, takie jak detektory SE, BSE, EDX, CL itd. System komputerowy składa się z ekranu podglądowego, na którym wyświetlane są zeskanowane obrazy. Układ próżniowy zapewnia odpowiedni poziom próżni rzędu 10^{-7} - 10^{-8} Pa

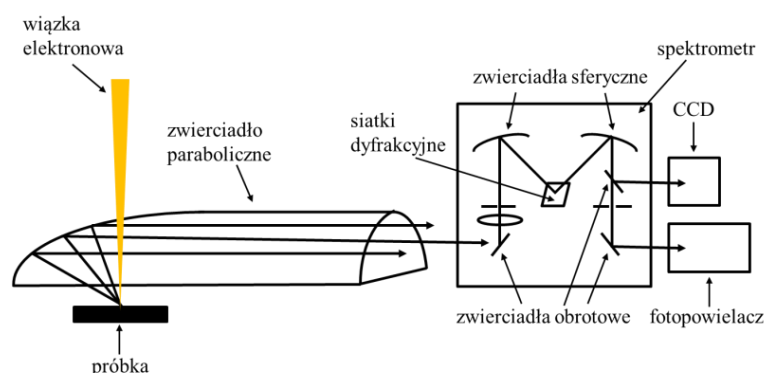
w kolumnie i 10^{-4} - 10^{-5} Pa komorze pomiarowej. Ponieważ w mikroskopie SEM używana jest wiązka elektronów do oświetlenia preparatu, umożliwia to osiągnięcie powiększenia ponad 1000 razy większego niż to, które jest możliwe w mikroskopie świetlnym, głównie z powodu ograniczeń długości fali światła używanego do oświetlenia preparatu. W związku z tym, w mikroskopie świetlnym detale mniejsze niż 200 nm nie będą widoczne jako oddzielne struktury^{154,155}

Pomiary analizowanych struktur przedstawionych w tej rozprawie zostały przeprowadzone za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego firmy Hitachi modelu SU-70, znajdującego się w IF PAN.

4.2.1.2 Katodoluminescencja

Luminescencja wywołana bombardowaniem materiału wiązką elektronową o wysokiej energii (kilka lub kilkanaście eV) nazywa się katodoluminescencją. W wyniku CL generowane są duże gęstości gorących par elektron-dziura. Emitowane światło przetwarzane jest w widma lub obrazy widmowe badanych próbek. CL dostarcza informacje na temat właściwości optycznych, w konsekwencji właściwości chemicznych i krystalograficznych badanych materiałów na poziomie mikroskopowym. Skaningowe mikroskopy elektronowe są często używane do badań CL, ponieważ umożliwiają uzyskanie widm i obrazów widmowych z małych obszarów badanych materiałów przy dużym powiększeniu i wysokiej rozdzielczości. Zaletą techniki CL-SEM jest możliwość nieniszczącego badania i charakteryzowania różnych materiałów. Co więcej, CL umożliwia regulację głębokości przenikania wiązki elektronowej (do kilku μm) w badany materiał poprzez zmianę energii wiązki elektronowej (patrz rys. 35)^{156,157}.

Rys. 37 przedstawia schemat typowego układu CL, który jest przymocowany do komory pomiarowej SEM. Z zwierciadło paraboliczne, wsuwane między ostatnią soczewkę SEM a próbkę, jest kluczowym elementem systemu pomiarowego, służącego do przechwytywania światła emitowanego przez próbkę. Wiązka elektronów przechodzi przez otwór wejściowy w górnej części zwierciadła i oddziałuje z próbką. Aby zoptymalizować skuteczność zbierania światła przez zwierciadło, otwór wejściowy dla wiązki jest umieszczony na osi kolumny elektronowej, a odległość między zwierciadłem a próbką z reguły jest dostosowywana tak, aby luminescencja była zbierana w ognisku zwierciadła.



Rys. 37. Ogólny schemat układu pomiarowego katodoluminescencji (rysunek wykonany na podstawie publikacji¹⁶¹).

Emitowane światło skierowane jest do szczeliny wejściowej spektrometru pod kątem prostym do padającej wiązki. W monochromatorze siatki dyfrakcyjne oraz zwierciadła sferyczne (układ optyczny) są wykorzystywane w trybie monochromatycznym. W tym trybie detekcja światła o konkretnej, wąskiej długości fali odbywa się za pomocą fotopowielacza i kamery CCD. W trybie panchromatycznym światło po przejściu przez szczelinę wejściową kierowane jest przez zwierciadła obrotowe bezpośrednio do szczeliny wyjściowej i fotopowielacza, omijając układ optyczny. W trybie tym następuje detekcja całego spektrum światła emitowanego przez próbkę. Aby uzyskać odpowiednią przepustowość sygnału i rozdzielczość widmową do obrazowania, szczeliny wejściowa i wyjściowa muszą być otwarte na taką samą szerokość. Do kalibracji spektrometru zazwyczaj wykorzystywana jest lampa rtęciowa (lampa Hg), która generuje ostre piki o dokładnie znanych długościach fal w widmie widzialnym^{157,162}.

CL opiera się na pobudzeniu pasmo-pasmo. W literaturze opisane są dwa możliwe mechanizmy pobudzenia jonów RE za pomocą wiązki wysokoenergetycznych elektronów w CL-SEM. Pierwszy mechanizm polega na generowaniu par elektron-dziura, które mogą przekazywać swoją energię do powłoki 4f jonów RE, lub przez pobudzenie uderzeniowe (jonizację), gdy energia przekazywana jest do jonów RE z udziałem defektów. Drugi mechanizm polega na bezpośrednim pobudzeniu powłok jonów RE przez gorące elektrony, czyli elektrony, które mają bardzo wysoką energię kinetyczną po przyspieszeniu w silnym polu elektrycznym^{88,163}.

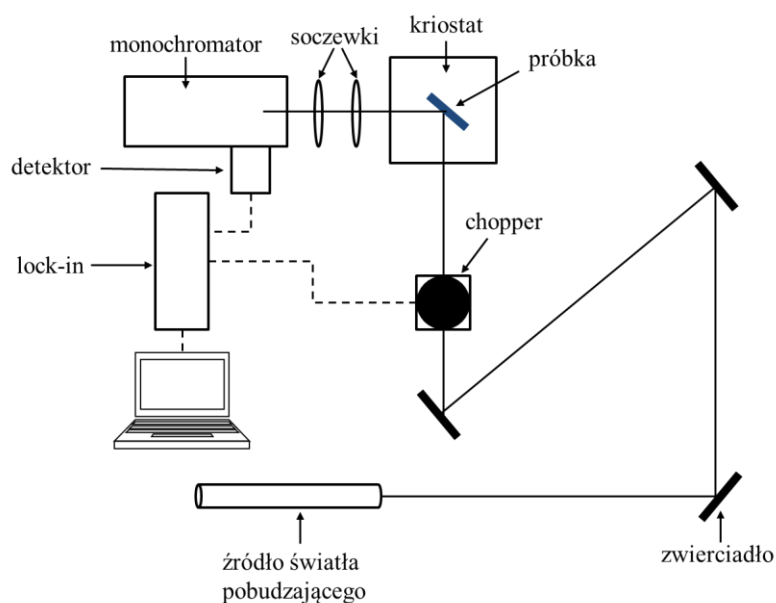
Do zbierania widm CL i obrazów spektralnych w wysokiej rozdzielczości badanych próbek użyto spektrometru katodoluminescencyjnego Gatan MonoCL3, który jest przymocowany do komory mikroskopu Hitachi SU-70. Zaletą tego modelu jest możliwość przeprowadzenia pomiarów badanych próbek w temperaturach ciekłego helu (do ~5 K) przy użyciu specjalnie przystosowanego stolika. Standardową funkcją tego systemu jest obrazowanie w trybie panchromatycznym oraz monochromatycznym.

4.2.2 Spektroskopia fotoluminescencyjna (PL)

Spektroskopia fotoluminescencyjna (ang. photoluminescence – PL) jest techniką stosowaną do charakteryzowania emisji optycznej materiałów półprzewodnikowych. Fotoluminescencja to emisja światła przez materiał pod wpływem pobudzenia optycznego. Technika ta umożliwia analizę pasm energetycznych oraz jakości materiału poprzez określenie poziomów defektowych. W procesie PL każdy zaabsorbowany foton o energii wyższej niż przerwa energetyczna może wytworzyć pojedynczą parę elektron-dziura, która następnie ulega rekombinacji promienistej. Pomiar PL są często przeprowadzane w niskich temperaturach (~4 K), co pozwala obserwować wąskie linie ekscytonowe oraz emisję niskoenergetyczną, gdyż poszerzenie spowodowane przez vibracje sieci krystalicznej jest zminimalizowane.

Układ pomiarowy PL składa się ze źródła optycznego i miernika mocy optycznej lub spektrofotometru. Typową konfigurację PL przedstawiono na rys. 38. Jako źródła pobudzenia często używane są lasery emitujące monochromatyczne światło, a także lampy ksenonowe lub rtęciowe. W przypadku, gdy wiązka lasera nie jest

monochromatyczna, przechodzi przez separator, który rozdziela linie, umożliwiając wybór jednej długości fali pobudzenia. Układ optyczny z reguły zawiera monochromator, różne lustra oraz soczewki, a w razie potrzeby również filtry optyczne. Taki układ PL umożliwia selekcję, kierowanie i skupianie wiązki światła, zanim trafi ona na próbkę. W większości przypadków próbka jest zamontowana w próżniowym kriostacie wyposażonym w miernik temperatury, co umożliwia badanie temperaturowej zależności PL. Po oddziaływaniu światła z próbką emitowany sygnał jest rejestrowany za pomocą detektorów takich jak fotopowielacze, detektory CCD lub fotodiody. Do zalet techniki PL należą łatwość pomiaru, minimalne przygotowanie próbki oraz jej nieuszkodzalność^{164,165}.



Rys. 38. Ogólny schemat układu pomiarowego fotoluminescencji (rysunek wykonany na podstawie publikacji¹⁶⁶).

Układ pomiarowy do fotoluminescencji w laboratorium IF PAN składa się z lasera argonowego INNOVA 400 (długość fali od 265 do 396 nm) lub lasera He-Cd KOIMMON KOHA (długość fali 325 nm), wykorzystanych jako źródła pobudzenia. Dodatkowo układ wyposażony jest we wzmacniacz fazoczuły firmy EG&G Instruments 7260, chopper optyczny firmy New Focus oraz monochromator Jobin Yvon 750M. Jako detektor używa się fotopowielacza firmy Hamamatsu R375.

4.2.3 Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Dyfrakcja rentgenowska (ang. X-ray diffraction – XRD) jest techniką nieniszczącą służącą do charakteryzowania struktur krystalicznych, proszków oraz materiałów amorficznych, zarówno nieorganicznych, jak i organicznych. Metoda ta pozwala na wyznaczenie dokładnych wartości stałych sieci krystalicznej, obliczenie naprężeń i składu, analizę kierunków krystalograficznych, identyfikację rodzajów i gęstości defektów, wielkości krystalitów. Dodatkowo pomiary rentgenowskie umożliwiają wyznaczenie grubości podwarstw w strukturach wielowarstwowych poprzez zastosowanie teorii dyfrakcji do analizy pików dyfrakcyjnych.

XRD polega na badaniu materiałów za pomocą monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego o długości fali λ (zbliżonej do odległości między płaszczyznami krystalicznymi badanego materiału), jak pokazano na rys. 39a. Zjawisko dyfrakcji występuje tylko wtedy, gdy spełniony jest warunek Bragga:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B, \quad (10)$$

gdzie n to rząd ugięcia (liczba całkowita), d_{hkl} to odległość między płaszczyznami krystalograficznymi (hkl) oraz θ_B to kąt Bragga, czyli kąt pomiędzy wiązką padającą a wiązką odbitą od rodziny płaszczyzn sieciowych (hkl). Aby warunek dyfrakcji był spełniony, kąt pomiędzy wiązką padającą a badaną płaszczyzną krystaliczną (kąt θ) oraz kąt między wiązką ugiętą a badaną płaszczyzną krystaliczną (kąt θ) muszą być takie same^{167–169}. Warto zauważyć, że kąt ω to kąt między wiązką padającą a powierzchnią badanej próbki. W pomiarach rentgenowskich, gdy powierzchnia badanej próbki jest równoległa (lub prawie równoległa) do badanej płaszczyzny sieciowej ($\omega = \theta$), mówi się o pomiarze tzw. refleksu symetrycznego (czarne linie na rys. 39a pokazują przebieg wiązki padającej i ugiętej). W przeciwnym przypadku ($\omega \neq \theta$) określa się to jako pomiar tzw. refleksu asymetrycznego (czerwone linie na rys. 39a pokazują przebieg wiązki padającej i ugiętej).

W celu wyznaczenia dokładnych wartości parametrów sieciowych badanego materiału używano tzw. wzorów kwadratowych. Zależność między d_{hkl} a parametrami sieci w układach heksagonalnych ($a = b \neq c$) wyznacza się z równania¹⁷⁰:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (11)$$

podczas gdy w przypadku struktury kubicznej ($a = b = c$) zależność ta ma postać:

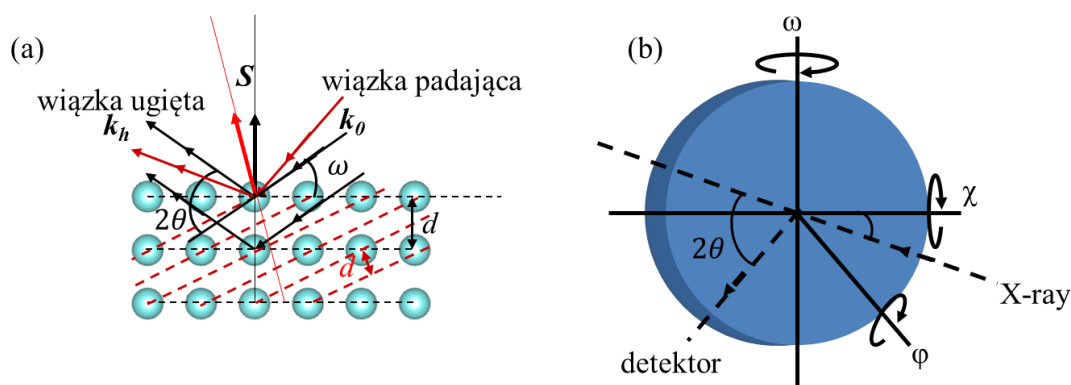
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (12)$$

Należy również pamiętać, że w układach heksagonalnych, takich jak struktury oparte na ZnO, często stosuje się notację czteroindeksową ($hkil$), gdzie dodatkowy indeks i równy jest $-(h + k)$.

Otrzymane parametry sieci krystalicznej (a_{meas} oraz c_{meas}) dostarczają informacji o naprężeniach oraz składzie materiału. Naprężenia można określić, wykorzystując wartości zrelaksowanych parametrów sieci a_0 i c_0 (czyli w uproszczeniu używano wartości stałych sieciowych dla materiału objętościowego):

$$\varepsilon_a = \frac{a_{meas} - a_0}{a_0} \text{ oraz } \varepsilon_c = \frac{c_{meas} - c_0}{c_0}. \quad (13)$$

Zazwyczaj dla ułatwienia interpretacji wyników XRD często korzysta się z sieci odwrotnej. Wektor sieci odwrotnej $\mathbf{S}$ można wyrazić jako różnicę długości wektorów fali padającej $\mathbf{k}_0$ i fali ugiętej $\mathbf{k}_h$, czyli $\mathbf{S} = \mathbf{k}_h - \mathbf{k}_0$ (rys. 39a). Długość wektora $\mathbf{S}$ zależy od kąta 2θ , a jego kierunek można zbadać, zmieniając kąt ω ^{168,169}.

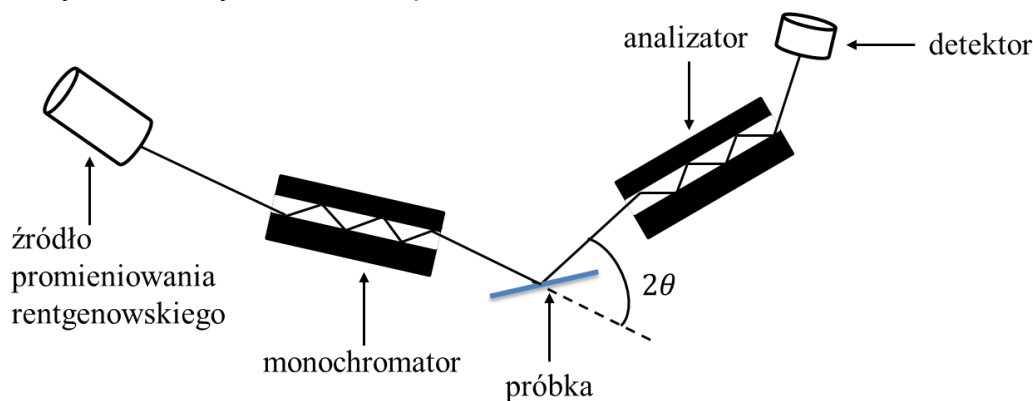


Rys. 39. (a) Schemat dyfrakcji promieni rentgenowskich przedstawiający warunki Bragga z zaznaczonymi wektorami wiązki padającej (k_0) oraz wiązki ugiętej (k_h) względem kryształu. Czarne i czerwone linie ciągłe na rysunku odpowiadają symetrycznemu i asymetrycznemu odbiciu od płaszczyzn sieciowych, odpowiednio; oraz (b) schemat możliwych osi obrotu w dyfraktometrze rentgenowskim (rysunki wykonane na podstawie publikacji^{168,171}).

Pomiary XRD analizowanych struktur w tej pracy zostały wykonane za pomocą wysokorozdzielczego dyfraktometru X'Pert Pro MRD (Materials Research Diffractometer) Panalytical w Instytucie Fizyki PAN. Typowe dyfraktometry wyposażone są w źródło promieniowania rentgenowskiego, monochromator, szczeliny ograniczające rozbieżność wiązki, stolik, do którego mocuje się badaną próbkę, analizator bądź układ szczelin oraz detektor (rys. 40). Układ pomiarowy X'Pert Pro MRD Panalytical zawiera lampę rentgenowską z anodą miedzaną, która generuje wiązkę promieniowania o długości fali $\lambda = 1.5405980 \text{ \AA}$ (charakterystyczna linia $K\alpha_1$). Strukturę krystaliczną można zbadać, obracając detektor i/lub próbkę w dyfraktometrze oraz wybierając odpowiedni układ znajdujący się tuż przed detektorem. Poniżej przedstawiono różne typy pomiarów w dyfraktometrze (rys. 39b)¹⁶⁸:

- ω -skan: detektor pozostaje nieruchomy, a stolik z próbką obraca się wokół osi ω . W przestrzeni odwrotnej wektor S rysuje odcinek prostopadły do normalnej badanej płaszczyzny. Długość wektora S pozostaje bez zmian, ale kierunek się zmienia;
- ϕ : obrót próbki wokół osi ϕ (zazwyczaj w płaszczyźnie próbki). Długość wektora S nie zmienia się, ale kierunek może ulegnąć zmianie względem próbki;
- χ : tryb podobny do skanowania ϕ , z tą różnicą, że próbka jest obracana wokół osi χ ;
- 2θ : stolik z próbką i źródło promieniowania rentgenowskiego pozostają nieruchome, a detektor przesuwają się, co zmienia zarówno długość, jak i kierunek wektora S ;
- $2\theta-\omega$: stolik z próbką obraca się o kąt ω , a detektor o kąt 2θ . Długość wektora S zmienia się w przestrzeni odwrotnej, jednak jego kierunek pozostaje stały i zależy od przesunięcia. W przypadku skanów $2\theta-\omega$ oś x jest wyrażona w jednostkach 2θ . Ten typ skanowania jest standardowy w pomiarach o wysokiej rozdzielczości katowej (ang. high-resolution X-ray diffraction – HR-XRD);

- $\omega-2\theta$: tryb podobny do skanowania $2\theta-\omega$, ale oś x jest wyrażona w jednostkach ω . Podobnie jak powyżej jest to standardowy typ skanowania w trybie wysokiej rozdzielczości kątowej;
- Mapy skanowania przestrzeni odwrotnej (ang. reciprocal space mapping – RSM): to graficzny sposób przedstawiania wielu krzywych dyfrakcyjnych, zebranych podczas skanowania płaszczyzn sieciowych kryształu wzdłuż osi ω i 2θ . W efekcie skanowania powstaje mapa izokonturów natężenia promieniowania ugiętego na badanych płaszczyznach sieciowych¹⁶⁹. Najczęściej mapa RSM składa się z krzywych $2\theta-\omega$ wykonanych dla różnych wartości kąta ω .



Rys. 40. Ogólny schemat układu dyfraktometru rentgenowskiego (rysunek wykonany na podstawie publikacji¹⁶⁸).

Jak pokazano wcześniej w rozdziale 3, supersieci i wielostudnie często stosuje się w celu zmniejszenia ilości defektów. Do analizy periodycznych struktur zazwyczaj wykorzystuje się skany $2\theta-\omega$ oraz mapy RSM. Struktury te charakteryzują trzy parametry: skład warstw (x), grubość studni (L_q) oraz grubość bariery (L_b). Tabela 3 podsumowuje wpływ różnych parametrów na krzywe dyfrakcyjne dla wielostudni oraz supersieci. Położenia pików oraz ich intensywność zmieniają się zarówno w zależności od składu warstw x , jak i stosunku grubości L_q/L_b . Skany $2\theta-\omega$ są bardzo efektywne, jeżeli ich intensywność jest wystarczająca do wykrycia wielu pików pochodzących od struktury wielowarstwowej, tzw. pików satelitarnych wyższego rzędu¹⁶⁸.

Tabela 3. Czynniki wpływające na skany dyfrakcyjne $\omega-2\theta$ struktur wielowarstwowych (tabela skopiowana z publikacji¹⁶⁸).

czynnik	skany $2\theta-\omega$
Skład (x) QW i barier	Pozycje i intensywności pików 0-rzędu i satelitarnych
Grubość okresu $T = L_q + L_b$.	Pozycje i intensywności pików 0-rzędu i satelitarnych
Zmniejszanie liczby powtórzeń	Poszerzenie wszystkich pików (z wyjątkiem pików od podłoża)
Stosunek grubości L_q/L_b	Pozycje minimów pików satelitarnych
Całkowita grubość (MQW oraz SLs)	Odległość między prążkami
Chropowate lub rozmyte interfejsy	Zmniejszenie widoczności pików satelitarnych wyższych rzędów
Zmiana składu lub grubości	Poszerzenie pików (możliwe asymetryczne)
Zmiana grubości powtórzeń T wielostudni	Poszerzenie pików satelitarnych wzrasta wraz ze wzrostem odległości od pików 0-rzędu
Gradient składu	Spadek intensywności pików satelitarnych wyższych rzędów
Defekty krystaliczne	Poszerzenie pików (możliwe łącznie z pikami od podłoża)

Komercyjne oprogramowanie jest niezbędne do symulacji profilu krzywych dyfrakcyjnych struktur wielowarstwowych. W tej pracy do analizy otrzymanych skanów $2\theta-\omega$ zostało wykorzystane komercyjne oprogramowanie Panalytical X'Pert Epitaxy oparte na dynamicznej teorii dyfrakcji¹⁷²⁻¹⁷⁴ oraz oprogramowanie autorskie MROX 2.0 również oparte na dynamicznej teorii dyfrakcji, ale z uwzględnieniem efektów poszerzenia instrumentalnego^{175,176}. Dopasowując symulowane dane do eksperymentalnych krzywych dyfrakcyjnych skanu $2\theta-\omega$ można wyznaczyć uśrednione wartości parametrów x , L_q i L_b . Okres struktur wielowarstwowych, definiowany jako całkowita grubość powtarzalnej części struktur, można uzyskać z odległości kątowej między pikami satelitarnymi za pomocą równania:

$$\frac{2 \sin \theta_n - 2 \sin \theta_{SL}}{\lambda} = \pm \frac{n}{\Lambda}, \quad (14)$$

gdzie Λ jest grubością okresu supersieci, θ_n jest pikiem n -tego rzędu na krzywej dyfrakcyjnej, a θ_{SL} jest pikiem 0-rzędu^{168,169}.

Ważnym efektem obserwowanym w widmach uzyskanych z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej jest relaksacja naprężeń. Naprężenia te mogą powodować asymetrię pików supersieci, a w przypadku relaksacji warstw supersieci, piki dyfrakcyjne mogą ulegać rozmyciu. Dodatkowo, chropowatość badanych struktur lub rozmyte interfejsy powodują szybki spadek intensywności pików. Wszelkie efekty związane ze zmianami naprężeń w badanych strukturach można wykryć, analizując mapy skanowania przestrzeni odwrotnej. Każdy z wymienionych efektów, który ma wpływ na poszerzenie, rozmycie lub przesunięcie pików dyfrakcyjnych można również rozróżnić, stosując programy do symulacji krzywych rentgenowskich¹⁶⁸.

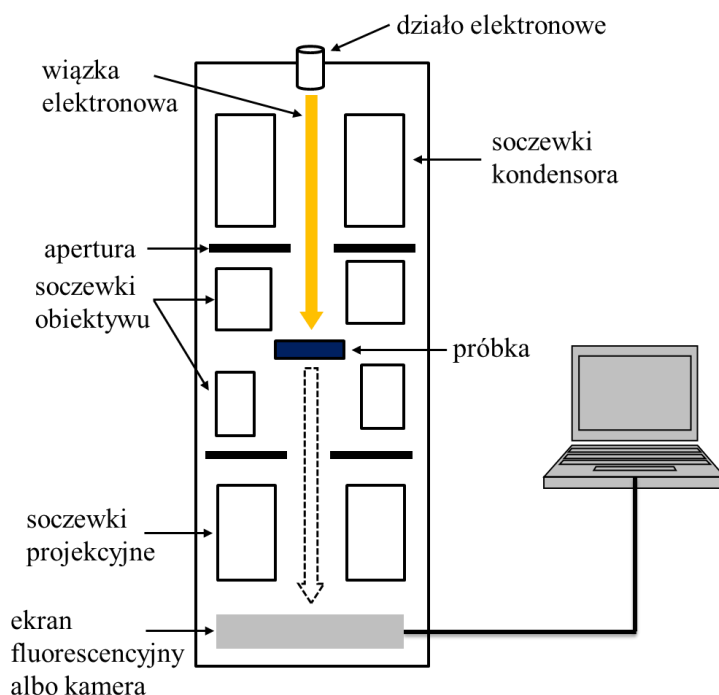
4.2.4 Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. transmission electron microscopy – TEM) umożliwia uzyskanie obrazów o rozdzielczości rzędu 100 pikometrów, wykorzystując wiązkę elektronów o wysokiej energii (od 60 do 300 keV). Elektrony te przechodzą przez cienką próbkę umieszczoną w próżni. Wysoka rozdzielczość wynika z małej długości fali de Broglie'a elektronów (3.7 pm dla przy energii 100 keV), która jest o 8 rzędów wielkości mniejsza od długości fal świetlnych (570 nm dla światła żółtego). Dzięki temu mikroskop umożliwia tysiąckrotne zwiększenie rozdzielczości w porównaniu z mikroskopami optycznymi.

Transmisyjny mikroskop elektronowy, podobnie jak mikroskop SEM, składa się ze źródła elektronów, kondensora, soczewki obiektywu, soczewek pośrednich, z których ostatnia nazywa się projekcyjna, jak pokazano na rys. 41. TEM może pracować w trybie klasycznym oraz skaningowym. W trybie klasycznym obraz powstaje w wyniku „oświetlania” badanej próbki wiązką elektronów, które oddziałując z próbką, rozpraszają się, a następnie są ponownie skupiane i rejestrowane na ekranie fluorescencyjnym lub przez kamerę. W trybie skaningowym wiązka skupiana jest do jak najmniejszego obszaru na preparacie, a rejestrowana jest intensywność elektronów, które uległy rozproszeniu w określonym zakresie kątowym. Detektor rejestrujący te elektrony nazywa się HAADF, co można tłumaczyć jako wysokokątowy, pierścieniowy detektor w ciemnym polu,

a technika obrazowania polegająca na tworzeniu map intensywności sygnału z detektora nazywa się HAADF/STEM (ang. High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy). W trybie skaningowym możliwe jest tworzenie map rozkładu pierwiastkowego badanej próbki. Do tworzenia takich map stosuje się detektory EDX promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii. Dla każdego położenia wiązki elektronowej zbierane jest widmo w zakresie od 0.2 do 40 keV i na podstawie intensywności linii promieniowania danego pierwiastka określany jest jego udział w obszarze „oświetlanym” wiązką elektronową. Należy zauważyć, że przygotowanie wyjątkowo cienkich próbek jest dość skomplikowane, a koszt urządzenia jest duży^{177,178}.

Charakteryzacja próbek opisanych w tej pracy doktorskiej była przeprowadzona przy użyciu mikroskopu Titan 80-30 w Instytucie Fizyki PAN.



Rys. 41. Ogólny schemat układu pomiarowego TEM (rysunek wykonany na podstawie publikacji¹⁶⁰).

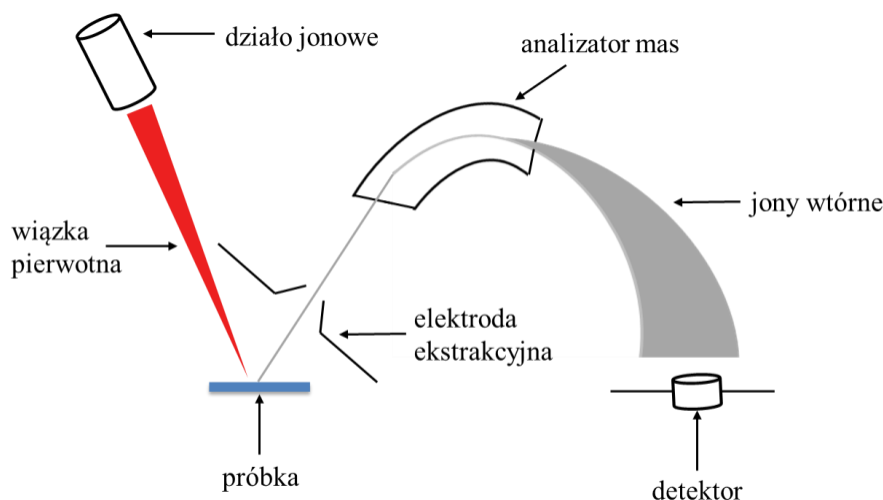
4.2.5 Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS)

Spektrometria mas jonów wtórnych (ang. secondary ion mass spectrometry – SIMS) jest techniką analityczną, która polega na bombardowaniu próbki wiązką jonów pierwotnych w celu wybijania atomów wtórnych, wśród których znajdują się jony wtórne. Jony te są następnie analizowane. Technika ta jest stosowana do uzyskiwania informacji o składzie pierwiastkowym i izotopowym próbki oraz do precyzyjnego profilowania rozkładu tych pierwiastków względem głębokości.

Pomiary SIMS badanych próbek przeprowadzono przy użyciu aparatu CAMECA IMS-6f w IF PAN. Typowy system SIMS zawiera źródło jonów, które może generować jony O_2^+ , O^- oraz Cs^+ o kontrolowanym natężeniu prądu i energii wiązki pierwotnej, jak pokazano na rys. 42. Wygenerowane jony wtórne są przyspieszane w wysokim potencjale elektrostatycznym do spektrometru masowego. W SIMS analizatory mas odgrywają

kluczową rolę w rozdzielaniu i identyfikacji jonów na podstawie ich stosunku masy do ładunku. W tym celu wykorzystywane są analizatory z sektorem magnetycznym (jak w przypadku CAMECA IMS-6f) oraz analizatory czasu przelotu (ang. Time-of-Flight – ToF) oraz kwadrupolowe. Do detekcji jonów wtórnych stosowane są kamery CCD oraz detektory, takie jak powielacz elektronowy i kubek Faradaya. Zaletą SIMS jest możliwość wykrycia elementów od wodoru (H) do uranu (U), z dokładnością sięgającą ppb (ang. parts per billion)^{179,180}.

Trzeba zauważyć, że sygnał pochodzący od badanego pierwiastka silnie zależy od składu matrycy i rodzaju wiązki pierwotnej („efekt matrycy”)^{181,182}. Aby uzyskać informacje ilościowe o badanym materiale, należy na początku zastosować odpowiedni wzorzec, tj. próbkę referencyjną o znanym składzie zbliżonym do składu badanych próbek. Warto podkreślić, że oszacowanie zawartości Cd zarówno w stopach trójskładnikowych $Zn_{1-x}Cd_xO$, jak i w strukturach wielowarstwowych opartych na warstwy CdO i ZnCdO, nie jest zagadnieniem trywialnym¹⁸³. Obecnie stanowi to jedno z zadań rozprawy doktorskiej M.Sc. Z. Khosravizadeh pod kierownictwem dr. hab. R. Jakieli.



Rys. 42. Ogólny schemat układu pomiarowego SIMS (rysunek zaczerpnięty z publikacji¹⁷⁹).

Wadą metody SIMS jest to, że bombardowanie jonami powoduje uszkodzenia materiału. Jeżeli próbka jest nieprzewodząca, na jej powierzchni może gromadzić się ładunek, co utrudnia lub fałszuje pomiar.

4.2.6 Proces szybkiego wygrzewania (RTP)

Dość często w celu poprawy struktury krystalicznej lub dla aktywizacji jonów RE oraz zwiększenia wydajności emisji materiały są poddawane procesowi szybkiego wygrzewania (ang. rapid thermal processing – RTP). Procesy wygrzewania analizowanych struktur zostały przeprowadzone przy użyciu systemu AccuThermo AW610 firmy Allwin21 Inc w IF PAN. System ten składa się z pieca i komputera sterującego¹⁸⁴.

System RTP wykorzystuje promieniowanie widzialne o wysokiej intensywności do wygrzewania materiałów przez krótkie okresy czasu w precyzyjnie kontrolowanych temperaturach. Materiał przeznaczony do obróbki cieplnej umieszcza się na tacy kwarcowej, która jest wkładana do izolacyjnej rurki kwarcowej w piecu. Układ wyposażony jest w lampy wolframowo-halogenowe. Dwa rzędy lamp, jeden nad rurką kwarcową, a drugi pod nią, stanowią źródło energii dla procesu wygrzewania. Konstrukcja taka zapewnia równomierność i szybkość wygrzewania przy dobrej powtarzalności. Okres wygrzewania zazwyczaj trwa od 1 do 600 sekund. Procesy RTP mogą odbywać się w atmosferze gazów takich jak N_2 , O_2 , Ar, He, NH_3 oraz N_2O_2 . System ten sterowany jest za pomocą oprogramowania Advanced Allwin21 AW-900^{184,185}.

Rozdział 5. Niedomieszkowane supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ osadzone metodą epitaksji z wiązek molekularnych

W tym rozdziale opisany zostanie proces wzrostu niedomieszkowanych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$, osadzanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych z tlenowym źródłem plazmowym (PA-MBE) na podłożach szafirowych o różnej orientacji. Zostanie również przedstawiony wpływ grubości podwarstw oraz temperatury wzrostu na jakość i właściwości badanych struktur. Biorąc pod uwagę przyszłe zastosowania supersieci jako struktur macierzystych do domieszkowania jonami europu, omówiony zostanie wpływ wygrzewania na właściwości analizowanych supersieci. Jak wspomniano w podrozdziale 3, struktury oparte na supersieciach pozwalają na zminimalizowanie ilości defektów, jednocześnie umożliwiając kontrolowanie właściwości materiałów oraz modelowanie przerwy energetycznej. Osadzanie supersieci opartych na warstwach ZnO i CdO może pomóc uniknąć ograniczeń związanych z rozpuszczalnością Cd w macierzystym materiale ZnO oraz powstawaniem separacji faz, co dość często obserwowano w przypadku warstw trójskładnikowych $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ (patrz podrozdział 1.2.1)^{14,76,80}. W rezultacie można znacząco poprawić jakość otrzymanego materiału. Ta część rozprawy doktorskiej została częściowo napisana na podstawie publikacji^{30,186–188}. Lista wszystkich omówionych w niniejszej rozprawie supersieci wraz z uzyskanymi wartościami stałych sieci krystalicznych oraz przerwą energetyczną została podana w Tabeli na końcu tej pracy (str. 178).

5.1 Przygotowanie do procesów wzrostów metodą MBE

Przed rozpoczęciem wzrostu struktur analizowanych w tej rozprawie doktorskiej, podłoża muszą być przygotowane zgodnie ze standardową procedurą. Należy podkreślić, że dla różnych rodzajów podłoży procedura wstępnego przygotowania będzie odmienna. Poniżej przedstawiono standardową metodę przygotowania podłoża szafirowego (Al_2O_3) do wzrostu warstw tlenkowych metodą PA-MBE.

Do wzrostów warstw epitaksjalnych wykorzystano komercyjne podłoża Al_2O_3 o różnych orientacjach, tj. m , c oraz r firmy “CrysTec Kristalltechnologie” o wymiarach $10 \times 10 \text{ mm}$ ¹⁸⁹. Podłoża trawiono roztworem zawierającym kwas siarkowy (H_2SO_4) oraz nadtlenek wodoru (H_2O_2) w proporcji 1:1, znanym jako roztwór pirania (ang. piranha solution). Czas trawienia podłoży w roztworze wynosił ~5 minut. Następnie podłoża płukano wodą dejonizowaną i suszono strumieniem gazu azotu o czystości 6N.

Po chemicznym oczyszczeniu, podłoża montowano na molibloki (od jednego do czterech podłoży na moliblok), które następnie wygrzewano w temperaturze 150°C przez godzinę w komorze załadowniczej MBE. Po wstępnym oczyszczeniu termicznym molibloki przenoszono przez komorę buforową do komory wzrostowej. W komorze wzrostowej temperaturę podłoża typowo zwiększano do około 700°C . Temperaturę mierzono za pomocą termopary. Po osiągnięciu tej temperatury podłoża szafirowe poddawano procesowi tlenowania przez 30 minut, aby utlenić powierzchnię szafiru i dopasować pierwszą monowarstwę do podsieci tlenowej Al_2O_3 ^{4,23,136}. Podczas procesu

wzrostu moc pobudzenia aktywnego tlenu typowo ustalano na 400 W. Szybkość przepływu O₂ wynosiła 3 sccm.

Większość struktur analizowanych w tej pracy osadzano w temperaturze 360°C (temperatura mierzona termoparą umieszczoną w bezpośrednim sąsiedztwie próbki). Wybór temperatury wzrostowej dla supersieci {ZnO/CdO}_n zostanie opisany poniżej (patrz podrozdział 5.4).

Po ustawieniu i stabilizacji wymaganej temperatury, wzrost struktur rozpoczynano przez jednoczesne otwarcie odpowiednich komórek efuzyjnych (Zn, Cd, Mg, Eu) oraz aktywnego tlenu. Podczas hodowania struktur wielowarstwowych używano oprogramowania Crystal XE do projektowania struktur oraz zarządzania otwarciem i zamknięciem przesłon w trakcie wzrostu.

5.2 Wpływ orientacji podłoża na właściwości supersieci {ZnO/CdO}_n

Wybór podłoża ma kluczowe znaczenie dla właściwości warstw epitaksjalnych oraz struktur wielowarstwowych. Podłoże szafirowe jest często używane do osadzania warstw epitaksjalnych. Szczegóły dotyczące podłoża szafirowego oraz interfejsu pomiędzy podłożem Al₂O₃ o różnej orientacji a warstwami ZnO omówiono w podrozdziale 4.1.3. Aby wyznaczyć optymalną orientację podłoża szafirowego do uzyskania wysokiej jakości struktur, supersieci {ZnO/CdO}_n osadzano na podłożach szafirowych o orientacjach *m*, *c* oraz *r*.

Zestaw supersieci {ZnO/CdO}_n osadzanych na podłożach szafirowych o różnych orientacjach (*m*, *c* oraz *r*) został podzielony na dwie serie: A i B. Każda seria zawiera po trzy próbki. Szczegóły badanych struktur zostały przedstawione w Tabeli 4. Serie te różnią się pierwszą podwarstwą, od której rozpoczyna się struktura supersieci, tj. CdO w serii A oraz ZnO w serii B. W dalszej części tego podrozdziału, dla ułatwienia czytania tekstu, niezależnie od tego, z której warstwy zaczyna się supersieć, będzie używane oznaczenie {ZnO/CdO}_n, z wyjątkiem przypadków, gdy kolejność warstw ma kluczowe znaczenie. Pomimo tego w każdej serii struktury różnią się grubością podwarstw i/lub liczbą par CdO i ZnO (tak jak pokazano w Tabeli 4). Wszystkie supersieci analizowane w tym podrozdziale osadzono w takich samych warunkach wzrostu.

Tabela 4. Opis supersieci {ZnO/CdO}_n, które zostały osadzone na podłożach szafirowych o orientacjach (*m*, *c* i *r*). Należy podkreślić, że liczba przed podwarstwą wskazuje czas jej osadzania w minutach, a nie grubość.

seria	nazwa próbki	struktura	czas osadzania CdO (min)	czas osadzania ZnO (min)	ilość powtórzeń (n)
A	A1	{6×CdO/1×ZnO} ₂₅	6	1	25
	A2	{6×CdO/3×ZnO} ₂₅	6	3	25
	A3	{3×CdO/3×ZnO} ₂₅	3	3	25
B	B1	{6×ZnO/1×CdO} ₂₀	1	6	20
	B2	{6×ZnO/3×CdO} ₁₈	3	6	18
	B3	{3×ZnO/3×CdO} ₂₅	3	3	25

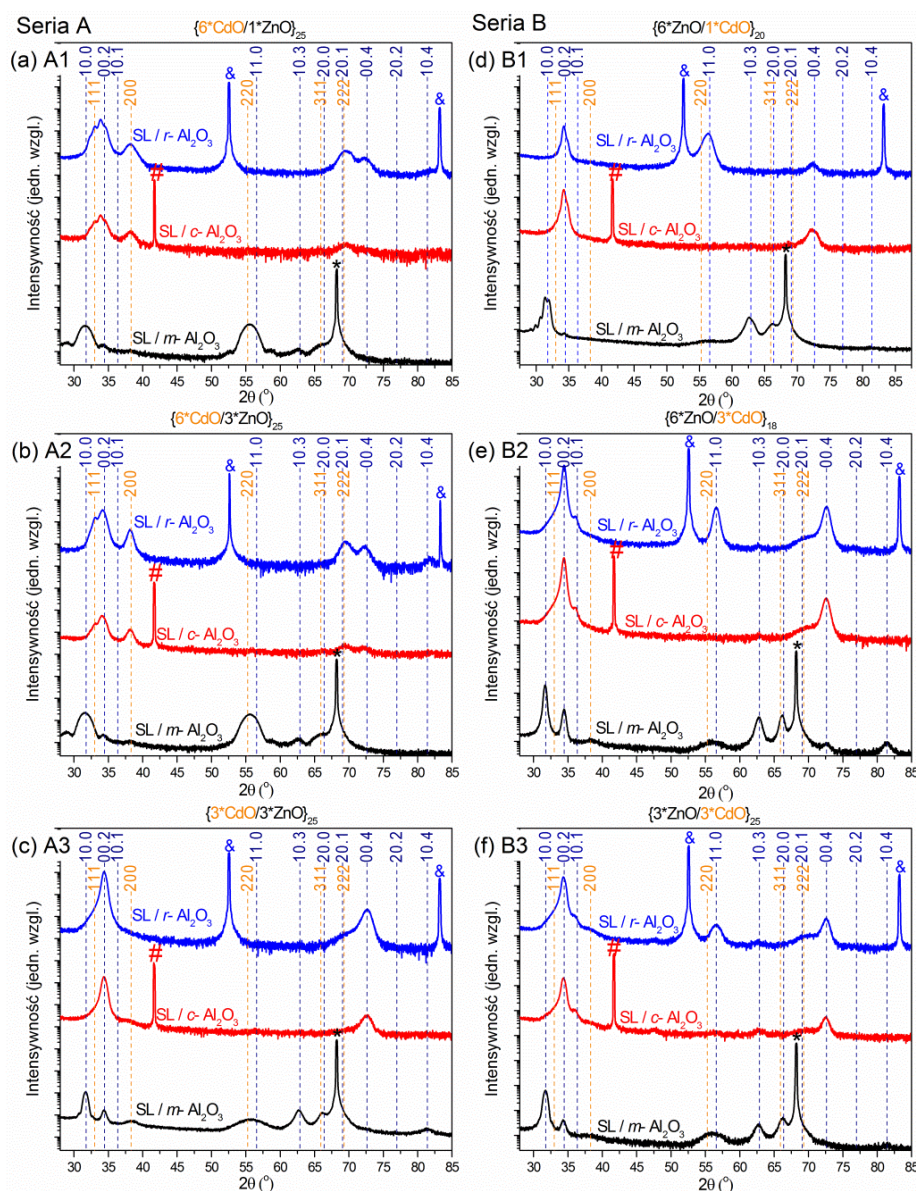
Analiza badań strukturalnych

Rys. 43 przedstawia serię dyfraktogramów rentgenowskich dla zestawu supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ osadzonych na podłożach szafirowych o orientacji m (czarne krzywe XRD), c (czerwone krzywe XRD) oraz r (niebieskie krzywe XRD). Na wykresach zaznaczono teoretyczne pozycje pików dyfrakcyjnych od płaszczyzn sieciowych, których położenia zaczerpnięto z bazy danych rentgenowskich (ang. International Centre of Diffraction Data – ICDD¹⁹⁰). Granatowe linie odpowiadają położeniom pików dyfrakcyjnych od płaszczyzn sieciowych struktury wurcytowej ZnO (numer karty ICDD 00-005-0664), natomiast pomarańczowe linie reprezentują położenia pików dyfrakcyjnych płaszczyzn pochodzących od struktury soli kuchennej CdO (karta ICDD 00-001-1049). Różnice w dyfraktogramach rentgenowskich wynikają z orientacji podłoża oraz struktury supersieci, tj. grubości podwarstw, jakości interfejsów oraz ilości podwarstw, z których zbudowana jest supersieć, czyli od tzw. periodu supersieci. Pik dyfrakcyjny zlokalizowany w położeniu kątowym 68.2° odpowiada refleksowi 3-rzędu od płaszczyzn sieciowych m (10.0) podłoża Al_2O_3 . Pik zlokalizowany w położeniu kątowym 41.6° odpowiada refleksowi 00.6 pochodzącemu od płaszczyzn sieciowych c (00.1) podłoża Al_2O_3 oraz pik dyfrakcyjny zlokalizowany w położeniu kątowym 52.5° odpowiada refleksowi 0.24 pochodzącemu od płaszczyzn sieciowych r (0.12) podłoża Al_2O_3 . Odpowiednie symbole *, #, i & zostały użyte do oznaczenia tych pików dyfrakcyjnych na rys. 43.

W przypadku supersieci A1 i A2 (czas osadzania warstw CdO był dłuższy, co przekłada się na większą grubość tych warstw) osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ dominującym kierunkiem wzrostu jest kierunek krystalograficzny [110], co odpowiada strukturze kubicznej CdO. Na dyfraktogramach oznaczono refleks 220, który pochodzi od płaszczyzn sieciowych CdO (110) (rys. 43a-b). W pozostałych supersieciach osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ preferowaną orientacją krystalograficzną kierunku wzrostu jest [10.0], odpowiadająca strukturze heksagonalnej ZnO. Dla wszystkich supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ obserwuje się dodatkowe piki dyfrakcyjne refleksów ZnO 00.2, 10.3 oraz 20.1. Intensywność tych pików zależy od grubości podwarstw w badanych strukturach. Obecność piku dyfrakcyjnego refleksu ZnO 10.3 skorelowana jest z występowaniem zbliźniaczeń (ang. twins) w warstwach ZnO¹⁹¹. Szczegółowy opis płaszczyzn zbliźniaczonych znajduje się w podrozdziale 5.3.

Dla serii B piki dyfrakcyjne pochodzące od struktury soli kuchennej są mniej intensywne w porównaniu do pików dyfrakcyjnych zarejestrowanych dla serii A, co jest związane z krótszym czasem osadzania warstw CdO, czyli mniejszą ilością osadzanego materiału (mniejsza grubość warstw). W przypadku supersieci $\{6\times\text{ZnO}/1\times\text{CdO}\}_{20}$ (próbka B1) nie zaobserwowano pików dyfrakcyjnych pochodzących od struktury kubicznej. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że warstwa CdO jest bardzo cienka (około 1 nm, co zostanie pokazane na obrazach TEM w podrozdziale 5.3) i zachowuje strukturę krystaliczną ZnO. Dla struktur A3 i B3, które różnią się jedynie warstwą, od której zaczyna się supersieć, krzywe XRD są porównywalne. Porównując supersieci, które zaczynają się wzrostem od warstw ZnO i CdO na podłożu Al_2O_3 można wywnioskować, że jedynie dla supersieci $\{3\times\text{ZnO}/3\times\text{CdO}\}_{25}$ (próbka B3) piki pochodzące od struktury

heksagonalnej wykazują większą intensywność w porównaniu do supersieci $\{3\times\text{CdO}/3\times\text{ZnO}\}_{25}$ (próbka A3). Należy podkreślić, że według pomiarów XRD w badanych supersieciach współistnieje struktura heksagonalna i kubiczna, z wyjątkiem supersieci $\{6\times\text{ZnO}/1\times\text{CdO}\}_{20}$ (próbka B1).



Rys. 43. Dyfraktogramy rentgenowskie θ - 2θ (w skali półlogarytmicznej) dla zestawu supersieci $\{\text{CdO}/\text{ZnO}\}_n$ (seria A): (a) $\{6\times\text{CdO}/1\times\text{ZnO}\}_{25}$ (próbka A1), (b) $\{6\times\text{CdO}/3\times\text{ZnO}\}_{25}$ (próbka A2), (c) $\{3\times\text{CdO}/3\times\text{ZnO}\}_{25}$ (próbka A3), oraz $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ (seria B): (d) $\{6\times\text{ZnO}/1\times\text{CdO}\}_{20}$ (próbka B1), (e) $\{6\times\text{ZnO}/3\times\text{CdO}\}_{18}$ (próbka B2), (f) $\{3\times\text{ZnO}/3\times\text{CdO}\}_{25}$ (próbka B3) osadzonych na podłożach szafirowych o orientacji *m* (czarne krzywe XRD), *c* (czerwone krzywe XRD) oraz *r* (niebieskie krzywe XRD). Na rysunku przerywane granatowe pionowe linie odpowiadają pikom dyfrakcyjnym pochodzącym od płaszczyzn sieciowych WZ-ZnO (karta ICDD 00-005-0664), natomiast przerywane pomarańczowe pionowe linie odpowiadają pikom dyfrakcyjnym pochodzącym od płaszczyzn sieciowych RS-CdO (karta ICDD 00-001-1049). Symbolami *, # oraz & oznaczono piki dyfrakcyjne odpowiadające refleksom pochodzącym od płaszczyzn sieciowych *m*, *c* i *r* podłoża Al_2O_3 , odpowiednio (karta ICDD 00-050-0792).

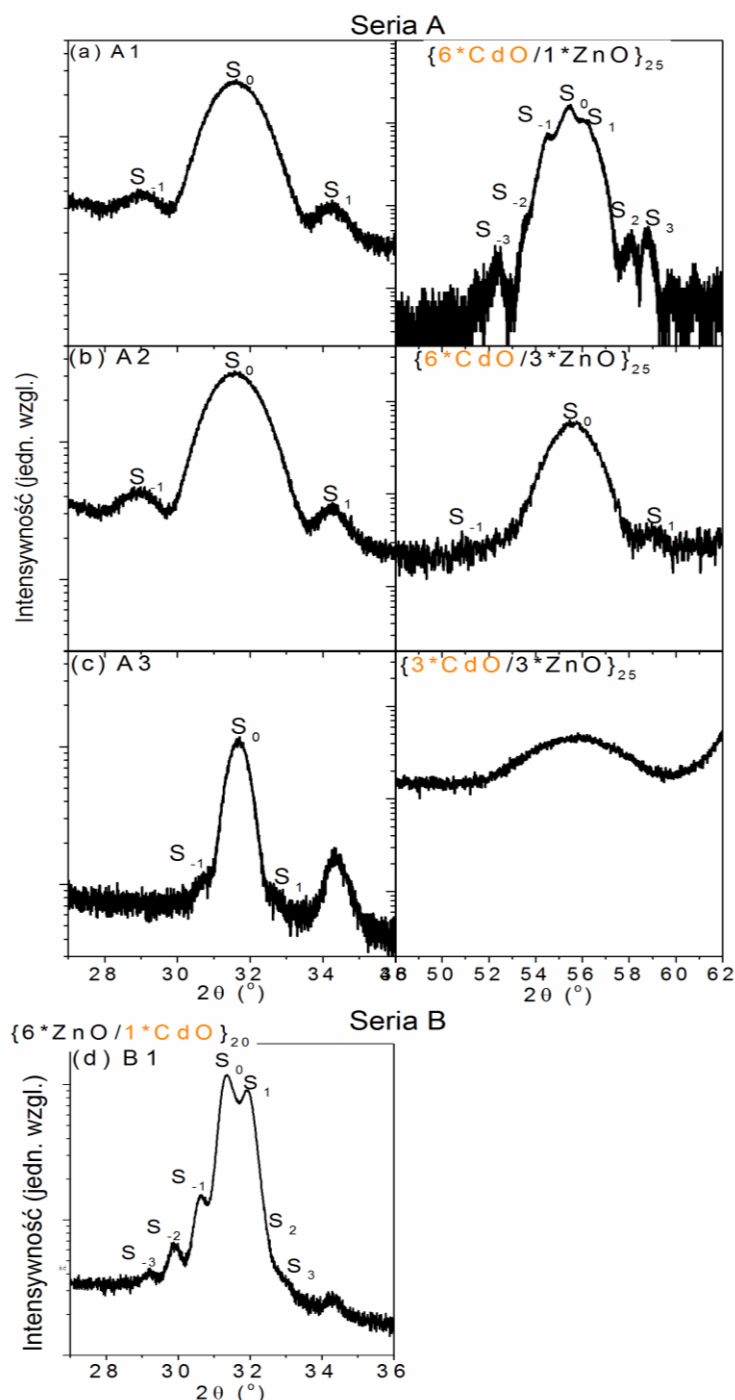
Supersieci z dwóch serii, czyli A i B, osadzone na podłożach szafirowych *c* oraz *r*, mają dominującą orientację wzrostu w kierunku krystalograficznym [00.1] (czyli w kierunku polarnym). Na rys. 43e, f (czerwone i niebieskie krzywe XRD) zaobserwowano piki dyfrakcyjne o małej intensywności przy kątach Bragga 35.9° oraz 62.5°, które odpowiadają płaszczyznom supersieci B2 i B3 (10.1) oraz (10.3). Płaszczyzn tych nie zaobserwowano w przypadku supersieci {CdO/ZnO}_n (seria A) i struktury B1 ({6×ZnO/1×CdO}₂₀) osadzonych na podłożach *c*- i *r*-Al₂O₃. Również pik znajdujący się w położeniu kątowym 35.9° może pochodzić od struktury okresowej supersieci (prawdopodobnie pik satelitarny pochodzący od supersieci). Jednak charakter tego piku możemy dokładnie określić po wykonaniu bardziej szczegółowych pomiarów rentgenowskich (skanu 2θ-ω).

Natomiast w supersieciach serii A {CdO/ZnO}_n na dyfraktogramach rentgenowskich pojawiają się piki odpowiadające płaszczyznom (111) i (110) struktury RS-CdO. Intensywność pików dyfrakcyjnych, które pochodzą od tej struktury spada wraz ze zmniejszeniem czasu osadzania podwarstwy CdO (czyli grubości), stając się prawie niewidoczne dla supersieci {3×CdO/3×ZnO}₂₅ (próbka A3). Dla serii B piki odpowiadające strukturze soli kuchennej są słabo widoczne lub niezaobserwowane (supersieć B1).

Jak widać powyżej, wyniki dyfrakcji rentgenowskiej dla supersieci otrzymanych na podłożach o orientacji *c*- i *r*-Al₂O₃ są podobne, ale nie identyczne. W przypadku supersieci osadzonych na podłożach szafirowych o orientacji *r* intensywność pików dyfrakcyjnych jest wyższa w porównaniu do struktur wyhodowanych na podłożu *c*-Al₂O₃. Należy zauważyć, że dla supersieci {ZnO/CdO}_n (seria B) zaobserwowano piki dyfrakcyjne pochodzące od dodatkowych płaszczyzn sieciowych (11.0), których intensywność wrasta wraz ze wzrostem grubości warstw ZnO. Pochodzenie piku zlokalizowanego w położeniu kątowym 69.5° jest trudne do jednoznacznej identyfikacji. Może on pochodzić od struktury heksagonalnej ZnO, której refleks dyfrakcyjny 20.1 znajduje się w położeniu kątowym 69.06° (karta ICDD 00-005-0664) lub struktury soli kuchennej CdO, której refleks dyfrakcyjny 222 znajduje się w położeniu kątowym 69.29° (karta ICDD 00-001-1049). Położenie katowe piku dyfrakcyjnego dla kąta 83.3° odpowiada refleksowi 30.6 od podłoża Al₂O₃.

W celu dokładnej analizy strukturalnej otrzymanych próbek wykonano badania rentgenowskie w wysokiej rozdzielczości kątowej (HR-XRD). Porównując uzyskane krzywe dyfrakcyjne (skany 2θ-ω), wyraźnie widoczne i jednoznacznie identyfikowane piki satelitarne zaobserwowano w przypadku supersieci wyhodowanych na podłożach szafirowych o orientacji *m*. Piki satelitarne, na rys. 44 oznaczone jako *S*₁, *S*₂, *S*₃,... , pojawiają się na dyfraktogramach rentgenowskich w przypadku struktur wielowarstwowych o wysokiej jakości krystalograficznej. Obserwowane piki satelitarne powstają na skutek interferencji wiązki padającej z płaszczyznami sieciowymi, gdy są one ułożone w sposób periodyczny, mają określoną okresowość oraz posiadają gładkie interfejsy. Obraz dyfrakcyjny uzyskany dla supersieci wskazuje, że podłoża szafirowe o orientacji *m* są odpowiednimi podłożami do osadzania tych supersieci. Zgadza się to z analizą przeprowadzoną w podrozdziale 4.1.3. Warto tutaj zaznaczyć, że największe

niedopasowanie stałych sieciowych, zgodnie z przeprowadzoną analizą, oczekiwane jest przy wzroście warstw ZnO na podłożach szafirowych o orientacji *c*. Natomiast najlepsze dopasowanie sieci warstwa ZnO/podłoże Al₂O₃ powstaje wówczas, gdy do wzrostu zostanie użyte podłoże o orientacji *m*-Al₂O₃.



Rys. 44. Krzywe dyfrakcyjne 2θ - ω o wysokiej rozdzielczości kątowej dla supersieci $\{\text{CdO}/\text{ZnO}\}_n$ (seria A): (a) $\{6 \times \text{CdO} / 1 \times \text{ZnO}\}_{25}$ (próbka A1), (b) $\{6 \times \text{CdO} / 3 \times \text{ZnO}\}_{25}$ (próbka A2), (c) $\{3 \times \text{CdO} / 3 \times \text{ZnO}\}_{25}$ (próbka A3), oraz (d) $\{6 \times \text{ZnO} / 1 \times \text{CdO}\}_{20}$ (próbka B1) z serii B. Lewa kolumna odpowiada krzywym dyfrakcyjnym reflektu 10.0 od struktury heksagonalnej supersieci, prawa kolumna – reflektu 220 od struktury kubicznej supersieci. Skala pionowa na wykresach dla serii A jest taka sama.

Na rys. 44 widoczne są piki dyfrakcyjne w położeniach kątowych około 31.5° i 55.4° , które odpowiadają refleksom dyfrakcyjnym struktury heksagonalnej ZnO 10.0 oraz kubicznej CdO 220. Dla każdej ze struktur zaobserwowano piki 0-rzędu (S_0) oraz piki wyższych rzędów wynikające z pików satelitarnych związanych ze strukturą supersieci (S_1 , S_2 , itd.), potwierdzające stosunkowo dobrą jakość otrzymanych struktur. Piki te, pochodzące zarówno od struktury wurcytowej, jak i struktury soli kuchennej, zaobserwowano w przypadku supersieci $\{6\times\text{CdO}/1\times\text{ZnO}\}_{25}$ (próbka A1) oraz $\{6\times\text{CdO}/3\times\text{ZnO}\}_{25}$ (próbka A2), czyli dla struktur z grubszymi warstwami CdO. Dla supersieci $\{3\times\text{CdO}/3\times\text{ZnO}\}_{25}$ (próbka A3) i dla supersieci $\{6\times\text{ZnO}/1\times\text{CdO}\}_{20}$ (próbka B1) widoczne piki satelitarne pochodzą wyłącznie od struktury heksagonalnej ZnO. Dla pozostałych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ (próbki B2 i B3), piki satelitarne nie zostały zaobserwowane, co prawdopodobnie wynika z gorszej jakości struktury krystalicznej, niejednorodności interfejsów podwarstw oraz ich grubości.

Dla wszystkich analizowanych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ oszacowano średnie stałe sieci krystalicznych a i c w strukturze heksagonalnej i parametr a_{cub} dla struktury kubicznej. W przypadku struktur osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ parametry sieci krystalicznej a i c dla struktury heksagonalnej obliczono, korzystając ze wzoru (11). Wartości kątów dyfrakcji odczytano z map RSM refleksów symetrycznych ZnO 10.0 oraz asymetrycznych ZnO 20. $\bar{3}$, (wyniki nieprzedstawione w pracy). Należy zauważyć, że stałą sieci a wyznaczono z map refleksów symetrycznych, natomiast stałą sieci c — z map refleksów asymetrycznych. W tej analizie oszacowanie parametru c jest możliwe przy użyciu wcześniej obliczonego parametru sieci krystalicznej a , co może prowadzić do większego błędu. Obliczone wartości stałych sieci krystalicznych zostały zamieszczone w Tabeli 5. Warto podkreślić, że uzyskane dla supersieci średnie wartości stałej a są nieznacznie większe, a wartości parametrów c mniejsze w porównaniu z wartościami a_{ZnO} i c_{ZnO} dla czystego ZnO ($a_{\text{ZnO}} = 3.250 \text{ \AA}$ i $c_{\text{ZnO}} = 5.206 \text{ \AA}$)². Dla supersieci $\{\text{CdO}/\text{ZnO}\}_n$ z serii A obliczono również parametr sieci krystalicznej a_{cub} struktury kubicznej, korzystając ze wzoru (12) dla stałych sieci w strukturze soli kuchennej oraz położenia kątowego piku CdO 220. Otrzymane parametry sieci kubicznej a_{cub} są nieznacznie mniejsze niż dla czystego CdO ($a_{\text{CdO}} = 4.740 \text{ \AA}$)⁷⁵ (Tabela 5).

Ze względu na brak wyników pomiarów map wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej, w przypadku supersieci osadzonych na podłożach c oraz $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ obliczono parametr sieci krystalicznej c , korzystając ze wzoru (11) dla struktur heksagonalnych z położenia kątowego refleksu ZnO 00.2 wyznaczonego ze skanów θ -2 θ XRD (patrz rys. 43). Otrzymane parametry zostały podane w Tabeli 5. Zaobserwowano zwiększenie średniej wartości stałej sieci c w porównaniu z wartością dla objętościowego ZnO. Warto zauważyć, że stała sieci c zmienia się w zależności od czasu osadzania podwarstw. Skrócenie czasu osadzania podwarstw CdO prowadzi do zmniejszenia parametru c . W przypadku struktur A3 i B3, które mają taki sam czas osadzania podwarstw CdO i ZnO wartości stałych sieci są porównywalne. Dla supersieci A1 i A2, w których czas osadzania podwarstw CdO był dłuższy niż dla warstw CdO w porównaniu z warstwami ZnO, obliczono także stałą sieci a_{cub} , korzystając z pozycji kąta Bragga refleksu CdO 200 i wzoru (12), dla próbek osadzonych zarówno na podłożach

szafirowych o orientacji c , jak i r (Tabela 5). Otrzymane wartości stałych sieci krystalicznych a_{cub} są podobne i nieznacznie mniejsze w porównaniu z wartością dla objętościowego CdO ($a_{CdO} = 4.740 \text{ Å}$)⁷⁵.

Tabela 5. Średnie parametry sieci krystalicznej supersieci $\{ZnO/CdO\}_{30}$ osadzonych na podłożach szafirowych o różnej orientacji.

seria	nazwa próbki	struktura	$a \pm 0.003 \text{ (Å)}$	$c \pm 0.003 \text{ (Å)}$	$a_{cub} \pm 0.003 \text{ (Å)}$
SLs / $m\text{-Al}_2\text{O}_3$					
A	A1	$\{6 \times \text{CdO} / 1 \times \text{ZnO}\}_{25}$	3.263	5.146	4.687
	A2	$\{6 \times \text{CdO} / 3 \times \text{ZnO}\}_{25}$	3.268	5.123	4.689
	A3	$\{3 \times \text{CdO} / 3 \times \text{ZnO}\}_{25}$	3.260	5.152	4.646
B	B1	$\{6 \times \text{ZnO} / 1 \times \text{CdO}\}_{20}$	3.290	5.105	
	B2	$\{6 \times \text{ZnO} / 3 \times \text{CdO}\}_{18}$	3.260	5.200	
	B3	$\{3 \times \text{ZnO} / 3 \times \text{CdO}\}_{25}$	3.253	5.182	
SLs / $c\text{-Al}_2\text{O}_3$					
A	A1	$\{6 \times \text{CdO} / 1 \times \text{ZnO}\}_{25}$		5.287	4.709
	A2	$\{6 \times \text{CdO} / 3 \times \text{ZnO}\}_{25}$		5.257	4.712
	A3	$\{3 \times \text{CdO} / 3 \times \text{ZnO}\}_{25}$		5.217	
B	B1	$\{6 \times \text{ZnO} / 1 \times \text{CdO}\}_{20}$		5.236	
	B2	$\{6 \times \text{ZnO} / 3 \times \text{CdO}\}_{18}$		5.208	
	B3	$\{3 \times \text{ZnO} / 3 \times \text{CdO}\}_{25}$		5.220	
SLs / $r\text{-Al}_2\text{O}_3$					
A	A1	$\{6 \times \text{CdO} / 1 \times \text{ZnO}\}_{25}$		5.289	4.695
	A2	$\{6 \times \text{CdO} / 3 \times \text{ZnO}\}_{25}$		5.248	4.712
	A3	$\{3 \times \text{CdO} / 3 \times \text{ZnO}\}_{25}$		5.214	
B	B1	$\{6 \times \text{ZnO} / 1 \times \text{CdO}\}_{20}$		5.237	
	B2	$\{6 \times \text{ZnO} / 3 \times \text{CdO}\}_{18}$		5.207	
	B3	$\{3 \times \text{ZnO} / 3 \times \text{CdO}\}_{25}$		5.220	

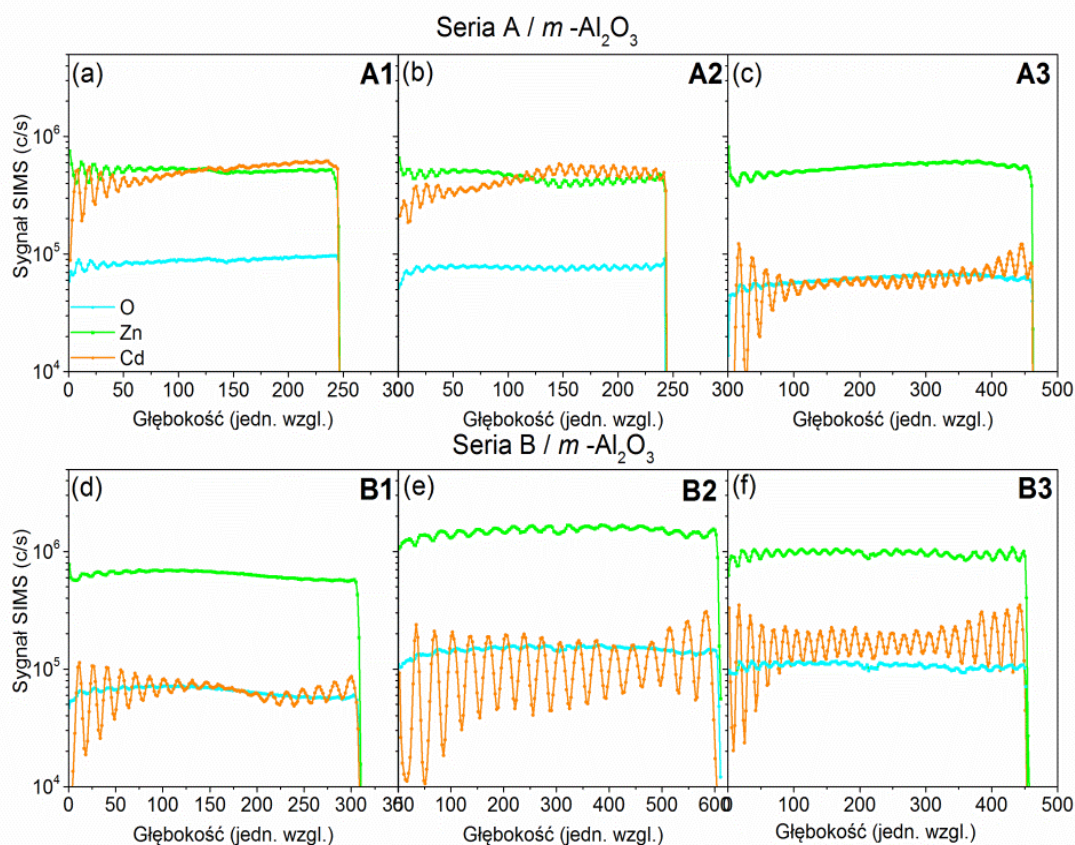
Analiza danych dyfrakcji rentgenowskiej wskazuje, że grubość podwarstw ZnO i CdO wpływa na strukturę krystalograficzną supersieci $\{ZnO/CdO\}_n$. Zaobserwowano również, że rodzaj materiału podwarstwy, od której zaczyna się supersieć, nie ma znaczącego wpływu na właściwości strukturalne badanych próbek. Natomiast znaczący wpływ na jakość strukturalną supersieci ma orientacja krystalograficzna zastosowanego podłoża. Najlepszą jakość supersieci $\{ZnO/CdO\}_n$ uzyskano na podłożu szafirowym o orientacji m . Fakt ten zgadza się z teoretycznymi obliczeniami niedopasowania sieciowego na granicy interfejsu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ /warstwa ZnO, omówionymi w podrozdziale 4.1.3.

Wyniki pomiarów SIMS

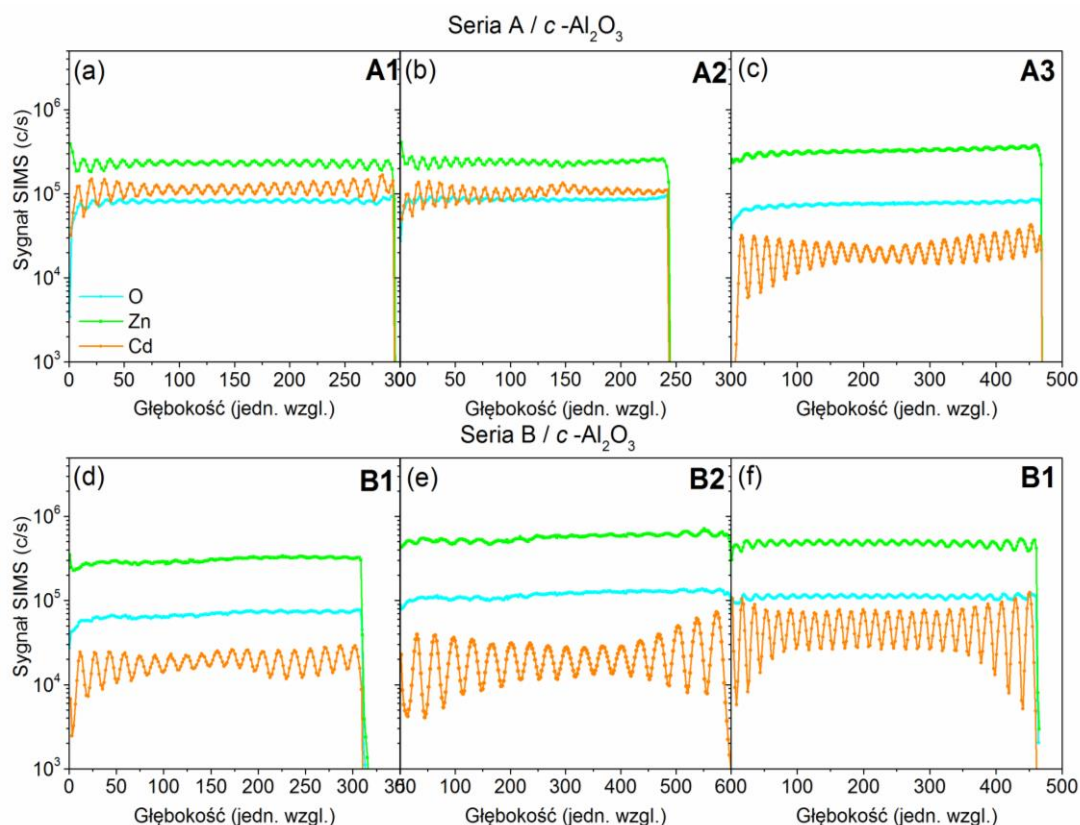
Profile głębokościowe Cd, Zn i O supersieci $\{ZnO/CdO\}_n$, osadzonych na podłożach szafirowych o różnych orientacjach, przedstawiono na rys. 45 dla $m\text{-Al}_2\text{O}_3$, rys. 46 dla $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz rys. 47 dla $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ (dla serii B). Wyniki tych badań uzyskano wykorzystując metodę spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS). Analizując otrzymane profile głębokościowe SIMS, należy zauważyć, że są one podobne, niezależnie od orientacji użytego podłoża. Warto również podkreślić, że profile SIMS dobrze odzwierciedlają budowę struktury supersieci. Oscylacje sygnałów Cd^+ oraz Zn^+ , odpowiadające strukturze okresowej supersieci $\{ZnO/CdO\}_n$, są widoczne niezależnie od orientacji użytego podłoża. W przypadku próbek A1 oraz A2, obserwuje się sygnały Cd^+

z supersieci $\{\text{CdO}/\text{ZnO}\}_n$ o wyższej intensywności w porównaniu do sygnałów Cd^+ z innych supersieci. Oscylacje profilu O, będące artefaktem pomiarowym wynikającym ze zmieniających się podwarstw supersieci, można wyjaśnić tzw. „efektem matrycy”¹⁸². Na podstawie otrzymanych profili głębokościowych Cd i Zn można ustalić liczbę powtórzeń w analizowanych supersieciach.

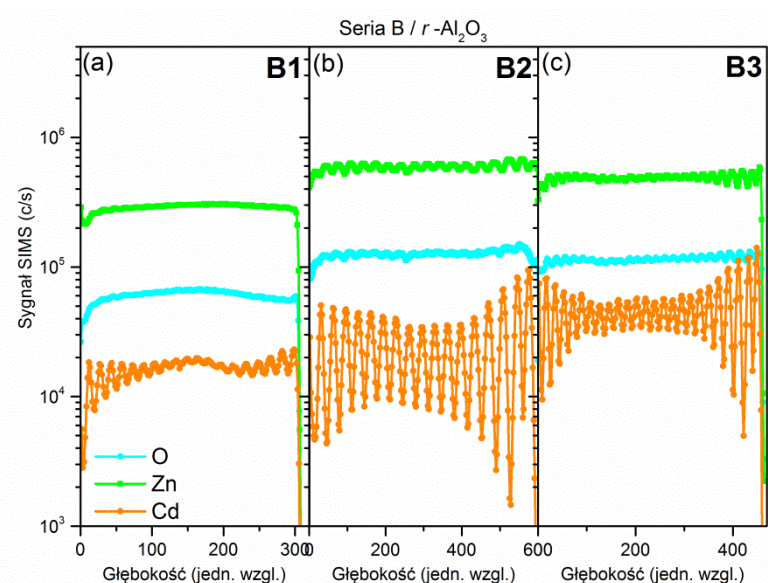
Podsumowując, profile głębokościowe SIMS badanych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ potwierdzają powstanie struktury okresowej, niezależnie od orientacji użytego podłoża szafirowego.



Rys. 45. Profile głębokościowe SIMS supersieci $\{\text{CdO}/\text{ZnO}\}_n$ (seria A): (a) $\{6\times\text{CdO}/1\times\text{ZnO}\}_{25}$ (próbka A1), (b) $\{6\times\text{CdO}/3\times\text{ZnO}\}_{25}$ (próbka A2), (c) $\{3\times\text{CdO}/3\times\text{ZnO}\}_{25}$ (próbka A3), oraz $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ (seria B): (d) $\{6\times\text{ZnO}/1\times\text{CdO}\}_{20}$ (próbka B1), (e) $\{6\times\text{ZnO}/3\times\text{CdO}\}_{18}$ (próbka B2), (f) $\{3\times\text{ZnO}/3\times\text{CdO}\}_{25}$ (próbka B3) osadzonych na podłożu szafirowym o orientacji *m*. Niebieskie, zielone i pomarańczowe krzywe odpowiadają sygnałom pochodzącym odpowiednio od O^- , Zn^+ oraz Cd^+ (rysunek zaczerpnięty z pracy A. Lysak i in.¹⁸⁶).



Rys. 46. Profile głębokościowe SIMS supersieci $\{\text{CdO}/\text{ZnO}\}_n$ (seria A): (a) $\{6 \times \text{CdO}/1 \times \text{ZnO}\}_{25}$ (próbka A1), (b) $\{6 \times \text{CdO}/3 \times \text{ZnO}\}_{25}$ (próbka A2), (c) $\{3 \times \text{CdO}/3 \times \text{ZnO}\}_{25}$ (próbka A3), oraz $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ (seria B): (d) $\{6 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO}\}_{20}$ (próbka B1), (e) $\{6 \times \text{ZnO}/3 \times \text{CdO}\}_{18}$ (próbka B2), (f) $\{3 \times \text{ZnO}/3 \times \text{CdO}\}_{25}$ (próbka B3) osadzonych na podłożu szafirowym o orientacji c . Niebieskie, zielone i pomarańczowe krzywe odpowiadają sygnałom pochodzącym odpowiednio od O^- , Zn^+ oraz Cd^+ .



Rys. 47. Profile głębokościowe SIMS supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ (seria B): (a) $\{6 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO}\}_{20}$ (próbka B1), (b) $\{6 \times \text{ZnO}/3 \times \text{CdO}\}_{18}$ (próbka B2), (c) $\{3 \times \text{ZnO}/3 \times \text{CdO}\}_{25}$ (próbka B3) osadzonych na podłożu szafirowym o orientacji r . Niebieskie, zielone i pomarańczowe krzywe odpowiadają sygnałom pochodzącym odpowiednio od O^- , Zn^+ oraz Cd^+ .

Analiza przerwy energetycznej supersieci

J. Tauc i in.¹⁹² zaproponowali metodę wyznaczania przerwy energetycznej materiałów półprzewodnikowych, która polega na wyznaczeniu współczynnika absorpcji światła w zależności od energii fotonów na podstawie danych pomiarowych transmitancji (T) i odbicia (R). Współczynnik absorpcji $\alpha(E)$ jest bezpośrednio związany z właściwościami elektrycznymi materiału i określa, ile światła o danej długości fali jest absorbowane na jednostkę odległości w materiale. Korzystając z prawa absorpcji Beera, można obliczyć współczynnik absorpcji $\alpha(E)$ badanego materiału, na podstawie eksperymentalnie wyznaczonych widm transmitancji $T(E)$ i odbicia $R(E)$ używając wzoru:

$$T(E) = I_0(E) \exp(-\alpha \cdot d), \quad (15)$$

lub

$$T(E) = [1 - R(E)] \exp(-\alpha \cdot d), \quad (16)$$

gdzie d to grubość badanej próbki. Przyjmując, że całkowita intensywność światła odbitego, przepuszczonego i pochłoniętego wynosi intensywności światła padającego, znormalizowanej do $I_0 = 1$, oraz pomijając odbicie wsteczne od interfejsu warstwa-podłoże, rozwiązanie równania (15) prowadzi do następującego wyrażenia:

$$\alpha(E) = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{T(E)}{1-R(E)} \right). \quad (17)$$

Równanie to zakłada, że odbite światło nie wraca do próbki, czyli w przypadku cienkich warstw można pominąć wielokrotne odbicia. Jednak gdy odbicie jest bardzo małe, wzór można przepisać w następujący sposób

$$\alpha(E) = -\frac{1}{d} \ln(T). \quad (18)$$

W pobliżu krawędzi widma absorpcyjnego, współczynnik absorpcji opisuje wzór:

$$\alpha \cdot hv = A(hv - E_g)^n, \quad (19)$$

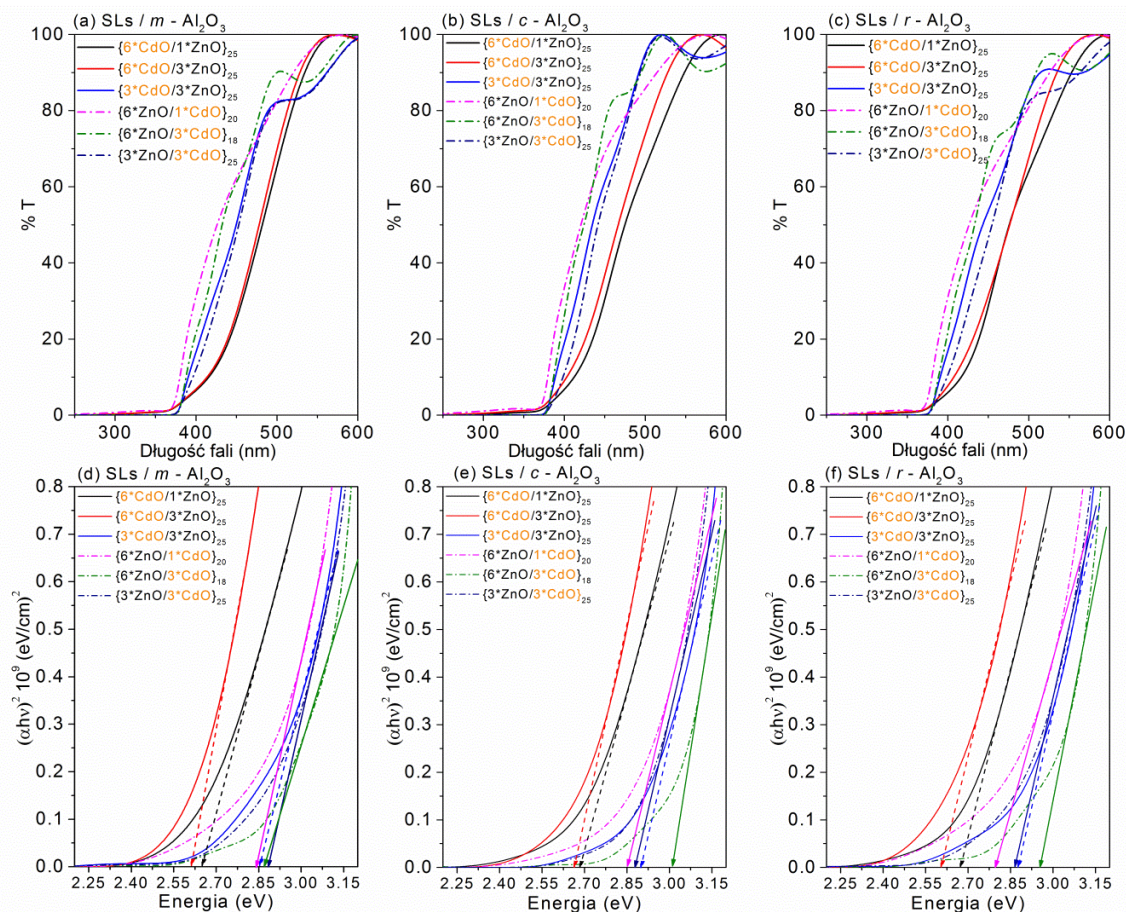
gdzie A to stała, hv to energia fotonu, E_g to przerwa energetyczna badanego materiału. Współczynnik n zależy od charakteru przejścia między pasmami, wynosząc odpowiednio 1/2 dla przejść prostych oraz 2 dla przejść skośnych¹⁹³. Dla materiałów z prostą przerwą energetyczną, wzór (19) przyjmuje postać:

$$(\alpha \cdot hv)^2 = A(hv - E_g). \quad (20)$$

W ten sposób ekstrapolacja liniowej części wykresu Tauc na oś energii fotonów hv , gdy $(\alpha \cdot hv)^2 = 0$, umożliwia oszacowanie optycznej przerwy energetycznej E_g badanego materiału^{194,195}. W dalszej części pracy zostanie wykorzystany ten sposób wyznaczania przerwy energetycznej badanych struktur.

Widma transmitancji analizowanych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ osadzonych na szafirze o różnych orientacjach pokazano na rys. 48a-c. Metoda Tauc jest metodą powszechnie przyjętą do oszacowania prostej przerwy energetycznej zarówno dla materiałów ZnO, jak i stopów ZnCdO^{47,196,197}. Przerwę energetyczną wyznaczono poprzez ekstrapolację liniowej części krzywej Tauc do punktu, w którym oś $x = 0$, jak pokazano na rys. 48d-e. Oszacowane wartości przerwy energetycznej dla analizowanych struktur podano w Tabeli 6.

Jak wspomniano powyżej, przerwa energetyczna dla niedomieszkowanego ZnO wynosi około 3.3 eV, podczas gdy dla CdO prosta przerwa jest równa około 2.2 eV. Należy podkreślić, że w przypadku supersieci przerwa energetyczna jest definiowana jako odległość pomiędzy najbliższymi krawędziami podpasem energetycznych¹²¹. Przerwa ta zależy od grubości podwarstw, ich składu oraz ilości powtórzeń^{198,199}. Natomiast w przypadku stopów trójskładnikowych, takich jak $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, zależy od zawartości Cd (x) w macierzystym ZnO^{14,25,76}.



Rys. 48. Widma transmitancji supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ osadzonych na (a) $m\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $c\text{-Al}_2\text{O}_3$; (c) $r\text{-Al}_2\text{O}_3$. Wykresy Tauca otrzymane dla analizowanych supersieci osadzonych na podłożu (d) $m\text{-Al}_2\text{O}_3$, (e) $c\text{-Al}_2\text{O}_3$, oraz (f) $r\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na rysunku linie ciągłe odpowiadają danym serii A, a linie przerywane – serii B.

Na przykład w przypadku supersieci GaAs/AlAs zwiększenie szerokości bariery prowadzi do zmniejszenia przerwy energetycznej²⁰⁰. Autorzy przypisują zmniejszenie przerwy energetycznej wzrostowi liczby atomów w kryształach, co wynika z powiększenia grubości bariery AlAs. Zwiększa to liczbę nakładających się orbitali, co z kolei zmniejsza odległość między pasmem przewodnictwa a walencyjnym. S. Sarkhoshan i in.²⁰¹ porównali teoretyczne obliczenia przerwy energetycznej supersieci AlN/GaN, wykorzystując metody przybliżenia Kroniga-Penneya oraz ETBM (ang. empirical tight-binding method) z wynikami pomiarów PL²⁰². Po przeprowadzonej analizie doszli do wniosku, że przerwa energetyczna maleje wraz ze wzrostem grubości podwarstw GaN. Obliczenia teoretyczne przerwy energetycznej dla polarnych supersieci GaN/AlN

i ZnO/MgO zostały przeprowadzone przez I. Gorczycę i in.¹⁹⁹. Omówione powyżej obliczenia teoretyczne dotyczą supersieci w strukturze heksagonalnej. Jednak dla struktur heksagonalno-kubicznych CdO/ZnO, opisanych w tej rozprawie doktorskiej, nie przeprowadzono obliczeń teoretycznych, ponieważ system ten jest skomplikowany i nietrywialny.

Tabela 6. Uzyskane wartości przerwy energetycznej (E_g) supersieci osadzonych na podłożach szafirowych o różnej orientacji.

seria	nazwa próbki	struktura	$E_g \pm 0.005$ (eV) SLs / m-Al ₂ O ₃	$E_g \pm 0.005$ (eV) SLs / c-Al ₂ O ₃	$E_g \pm 0.005$ (eV) SLs / r-Al ₂ O ₃
A	A1	{6×CdO/1×ZnO} ₂₅	2.647	2.683	2.669
	A2	{6×CdO/3×ZnO} ₂₅	2.610	2.662	2.603
	A3	{3×CdO/3×ZnO} ₂₅	2.849	2.896	2.876
B	B1	{6×ZnO/1×CdO} ₂₀	2.841	2.847	2.795
	B2	{6×ZnO/3×CdO} ₁₈	2.868	3.010	2.948
	B3	{3×ZnO/3×CdO} ₂₅	2.881	2.876	2.862

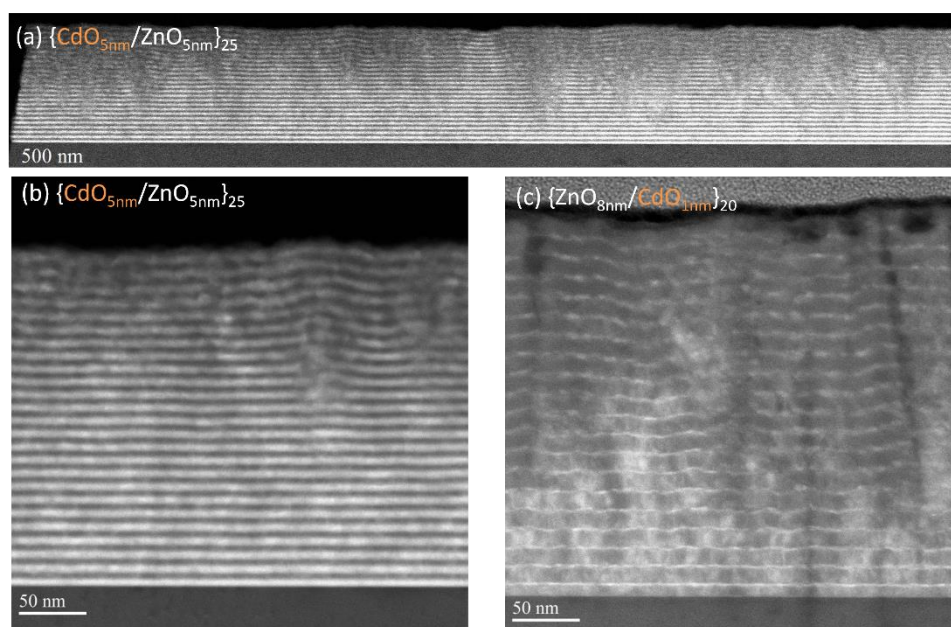
Z Tabeli 6 wynika, że wartości przerwy energetycznej analizowanych supersieci wykazują wspólny trend, niezależnie od orientacji użytego podłoża. Przerwa energetyczna tych supersieci maleje wraz ze wzrostem czasu osadzania podwarstwy CdO, co przekłada się na grubość tych warstw. W przypadku struktur wyhodowanych na podłożu c-Al₂O₃ przerwa energetyczna jest nieco wyższa, w porównaniu do supersieci wyhodowanych na podłożach o innych orientacjach krystalograficznych. Wiadomo, że dla supersieci GaN/AlGaIn, które wykazują jednofazową strukturę heksagonalną, przesunięcie przerwy energetycznej w kierunku wyższych energii jest związane z kwantowym efektem Starka²⁰³. Efekt kwantowy Starka zaobserwowano również w studni kwantowej ZnO/ZnMgO, który był silniejszy przy wyższej zawartości Mg w barierze²⁰⁴. Jednak brakuje badań dotyczących wpływu QSCE na przerwę energetyczną w strukturach mieszanych, tj. heksagonalno-kubicznych. Najmniejsze wartości przerwy energetycznej zaobserwowano w przypadku struktur A1 oraz A2 z grubszyimi warstwami CdO. Należy zauważyć, że wartości przerwy energetycznej dla próbek A3 i B3, które różnią się jedynie kolejnością warstw rozpoczynających strukturę supersieci, są podobne. Wynik ten potwierdza, że wartość przerwy energetycznej nie zależy od podwarstwy, od której zaczyna się struktura supersieci.

5.3 Rozkład głębokościowy Cd w supersieciach o różnej grubości podwarstw ZnO i CdO

W celu szczegółowej analizy rozkładu Cd przed i po procesie szybkiego wygrzewania (RTP) zbadano zestaw supersieci o różnej grubości podwarstw ZnO lub CdO (seria A i B), osadzonych na podłożach szafirowych o orientacji *m*. Do badań wykorzystano metody EDX, SIMS oraz profilowania energetycznego z użyciem CL. Wybrane supersieci zostały również zbadane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Analiza obrazów TEM

Aby scharakteryzować mikrostrukturę wybranych supersieci wyhodowanych na podłożu szafirowym o orientacji *m*, zastosowano mikroskopię TEM. Wybór tego zestawu supersieci jest powiązany z obserwacją pików satelitarnych na widmach dyfrakcji rentgenowskiej, co sugeruje lepszą jakość struktury periodycznej (patrz rys. 44). Obrazy STEM przekrojów wybranych struktur przedstawiają morfologię tych supersieci, umożliwiając oszacowanie grubości podwarstw ZnO oraz CdO (rys. 49). Na obrazach STEM widoczna jest okresowa struktura supersieci ze stosunkowo gładkimi interfejsami między warstwami, jednak jakość podwarstw pogarsza się wraz ze wzrostem ich grubości. Zaobserwowano również, że warstwy przy podłożu mają lepszą jakość w porównaniu do ostatnich, znajdujących się przy powierzchni.

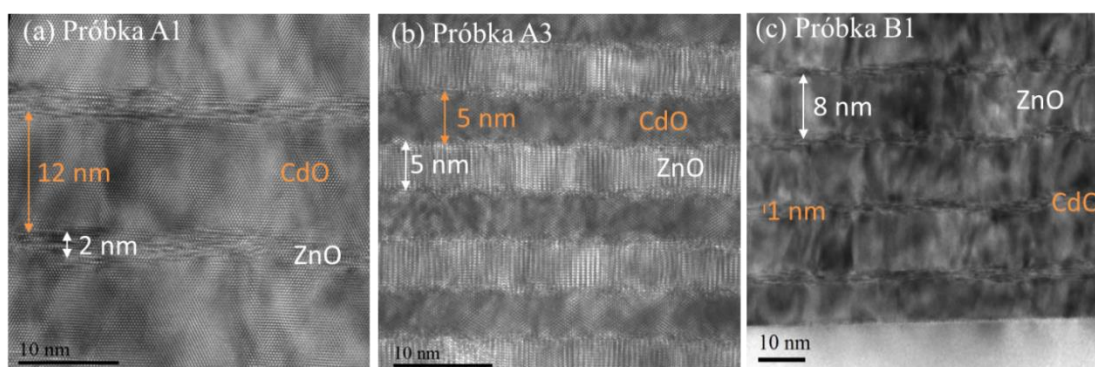


Rys. 49. Obrazy STEM/HAADF przekroju poprzecznego struktur supersieci: (a) dla próbki A3; oraz w dużym powiększeniu dla: (b) próbki A3, oraz (c) próbki B1.

Rys. 50 przedstawia wysokorozdzielcze obrazy TEM (HR-TEM) przekrojów poprzecznych struktur supersieci A1, A3 oraz B1 przy dużym powiększeniu (tj. obrazy STEM struktur A3 i B1 na rys. 49b i c odpowiadają ich obrazom HR-TEM na rys. 50b i c). Analiza obrazów wskazuje, że warstwy ZnO krystalizują w strukturze wurcytowej, podczas gdy warstwy CdO w strukturze kubicznej dla supersieci z warstwą o grubości 12 nm (próbka A1). Wniosek ten dobrze zgadza się z analizą danych pomiarowych XRD (patrz podrozdział 5.2). Dla próbki $\{\text{CdO}_{12\text{nm}}/\text{ZnO}_{2\text{nm}}\}_{25}$ zaobserwowano deformację sieci, prawdopodobnie spowodowaną niedopasowaniem struktur ZnO i CdO. Korzystając z obrazów HR-TEM, oszacowano grubości podwarstw, których wartości podano w Tabeli 7. Na podstawie tych oszacowań dla warstw ZnO i CdO, określono grubości podwarstw pozostałych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ (nieanalizowanych za pomocą TEM), osadzonych na podłożu *m*-Al₂O₃.

Tabela 7. Grubości podwarstw supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ uzyskane z analizy TEM. W tej części rozprawy doktorskiej supersieci wyhodowane na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ będą oznaczane przez grubości podwarstw (w nanometrach) zamiast czasu osadzania w minutach, jak wcześniej w podrozdziale 5.2.

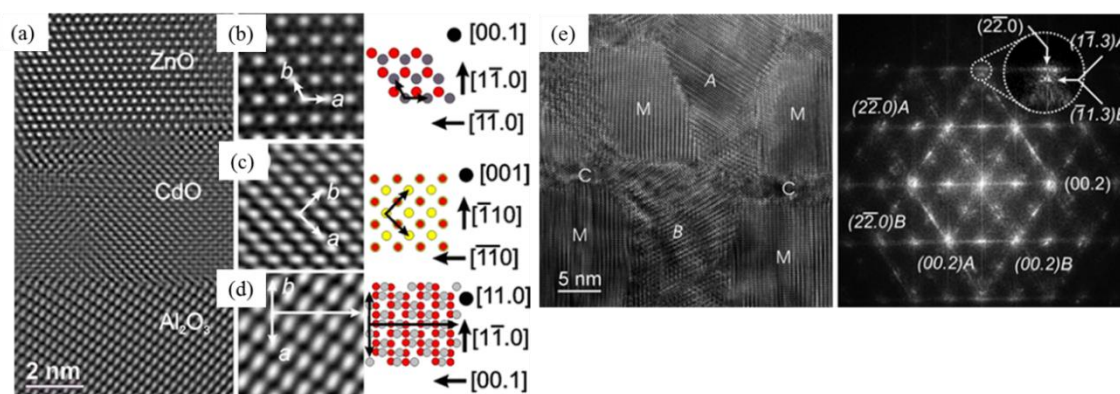
seria	nazwa próbki	struktura	TEM		Oszacowanie		supersieć
			CdO (nm)	ZnO (nm)	CdO (nm)	ZnO (nm)	
A	A1	$\{6\times\text{CdO}/1\times\text{ZnO}\}_{25}$	12 ± 1	2 ± 0.5			$\{\text{CdO}_{12\text{nm}}/\text{ZnO}_{2\text{nm}}\}_{25}$
	A2	$\{6\times\text{CdO}/3\times\text{ZnO}\}_{25}$			12	5	$\{\text{CdO}_{12\text{nm}}/\text{ZnO}_{5\text{nm}}\}_{25}$
	A3	$\{3\times\text{CdO}/3\times\text{ZnO}\}_{25}$	5 ± 1	5 ± 1			$\{\text{CdO}_{5\text{nm}}/\text{ZnO}_{5\text{nm}}\}_{25}$
B	B1	$\{6\times\text{ZnO}/1\times\text{CdO}\}_{20}$	1 ± 0.25	8 ± 1			$\{\text{ZnO}_{8\text{nm}}/\text{CdO}_{1\text{nm}}\}_{20}$
	B2	$\{6\times\text{ZnO}/3\times\text{CdO}\}_{18}$			5	9	$\{\text{ZnO}_{9\text{nm}}/\text{CdO}_{5\text{nm}}\}_{18}$
	B3	$\{3\times\text{ZnO}/3\times\text{CdO}\}_{25}$			5	5	$\{\text{ZnO}_{5\text{nm}}/\text{CdO}_{9\text{nm}}\}_{25}$



Rys. 50. Obrazy HT-TEM przekroju poprzecznego struktur supersieci dla: (a) próbki A1, (b) próbki A3, oraz (c) próbki B1.

Wysokorozdzielcze obrazy interfejsów pomiędzy podłożem $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ a warstwą CdO, a także między warstwami CdO i ZnO w skali atomowej dla supersieci $\{\text{ZnO}_{8\text{nm}}/\text{CdO}_{1\text{nm}}\}_{20}$ (próbka B1) pokazano na rys. 51a. Z obrazów HR-TEM wynika, że zależności orientacji krystalograficznej pomiędzy podłożem szafirowym o orientacji m a warstwą CdO oraz pomiędzy warstwami CdO i ZnO przedstawiają się w następujący sposób: $[\bar{1}\bar{1}.0]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \parallel [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{CdO}} \parallel [\bar{1}\bar{1}.0]_{\text{ZnO}}$. Niedopasowania sieci w płaszczyźnie pomiędzy warstwami CdO i ZnO wynoszą odpowiednio 2.2 % oraz 9.7 %.

Jak pokazano na rys. 51f, w strukturach A3 oraz B1 w podwarstwach ZnO w górnej części supersieci zaobserwowano obecność zbieżniaczeń, których rodzina płaszczyzn sieciowych ma orientację $\{1\bar{1}.3\}$. Zbieżniaczenia mają wpływ na jakość interfejsów. Piki pochodzące od płaszczyzn (10.3) związanej z obecnością zbieżniaczeń były widoczne w badaniach rentgenowskich pokazanych wcześniej (krzywe dyfrakcyjne zaznaczone czarnym kolorem na rys. 43). Według pracy²⁰⁵, w kryształach o strukturze wurcytowej przewidywane jest występowanie płaszczyzn zbieżniaczonych (01.1), (01.2) i (01.3). Powstawanie zbieżniaczeń obserwowano w nanostrukturach ZnO, takich jak nanodruły 1D²⁰⁶ oraz w warstwach ZnO^{191,207} osadzonych w zakresie temperatur od 100 do 800°C na szafirze o orientacji m .



Rys. 51. Obrazy HR-TEM (a) interfejsu $m\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CdO}/\text{ZnO}$; (b) powiększone obrazy: warstwy ZnO, (c) warstwy CdO, (d) podłoża Al_2O_3 wraz z rzutami sieci krystalicznych i wektorami translacji; oraz (e) obraz HR-TEM supersieci $\{\text{ZnO}_{8\text{nm}}/\text{CdO}_{1\text{nm}}\}_{20}$ (próbka B1) ze zbliżniaczeniem $\{1\bar{1}.3\}$. Obszary matrycy ZnO oznaczono literą „M”; „A” i „B” wskazują obszary zbliżniaczone, a warstwa CdO jest reprezentowana przez oznaczenie „C”. Po prawej stronie przedstawiono transformatę Fouriera obrazu HR-TEM (rysunek zaczerpnięty z pracy E. Przeździecka i in.³⁰).

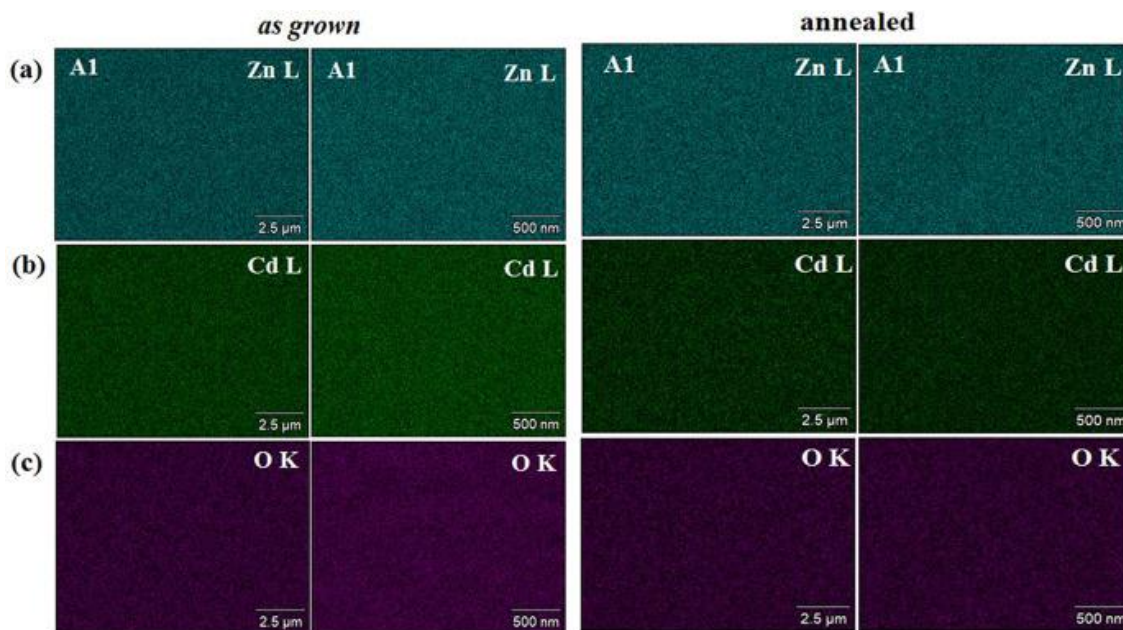
Badania wybranych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ przeprowadzone przy użyciu mikroskopii TEM potwierdziły wysoką jakość analizowanych struktur. Analiza obrazów TEM zgadza się z wynikami dyfrakcji rentgenowskiej. Warstwy ZnO krystalizują w strukturze heksagonalnej niezależnie od grubości podwarstw, podczas gdy struktura kubiczna warstw CdO jest widoczna w supersieciach z grubszyimi warstwami CdO. Potwierdzono również powstanie płaszczyzny zbliżniaczonej (10.3).

Analiza danych EDX

Średni skład chemiczny supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ zbadano metodą EDX przy użyciu wiązki elektronowej o energii 6 keV, co umożliwiło zebranie sygnału z całej struktury supersieci bez pobudzania podłoża. Średnia zawartość Cd w badanych supersieciach zmienia się w zakresie od $46 \pm 1\%$ do $7 \pm 1\%$. Oczekiwano, że w supersieciach $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ z grubszyimi warstwami CdO średnia zawartość Cd będzie wyższa, co zostało potwierdzone badaniami EDX.

Aby zbadać stabilność termiczną struktury supersieci, próbki z serii A i B poddano procesowi szybkiego wygrzewania termicznego (RTP) w temperaturze 900°C przez 5 minut w atmosferze O_2 . Na podstawie danych literaturowych stwierdzono, że wygrzewanie w atmosferze O_2 może zredukować liczbę luk tlenowych, co poprawia strukturę krystaliczną i właściwości optyczne objętościowego ZnO ^{208,209}. Po wygrzewaniu supersieci pomiary EDX zostały przeprowadzone w takich samych warunkach, jak dla supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ przed procesem RTP. Porównując wyniki pomiarów EDX przed i po wygrzewaniu, zaobserwowano obniżenie średniej zawartości Cd po procesie RTP. Po wygrzewaniu średnia zawartość Cd w supersieciach wynosiła od $18 \pm 1\%$ do $3 \pm 1\%$. Prawdopodobnie jest to spowodowane procesem odparowywania atomów Cd z powierzchni lub przez nią, w zależności od struktury supersieci. W badaniu przedstawionym w pracy²¹⁰ obliczono średnią szybkość parowania Cd z powierzchni heterostruktury CdZnO/ZnO po wygrzewaniu w powietrzu w temperaturze 900°C , która

wynosiła $\sim 3 \cdot 10^{15}$ Cd/cm²·s. Wynik ten świadczy o szybkiej migracji atomów Cd przy wysokich temperaturach.



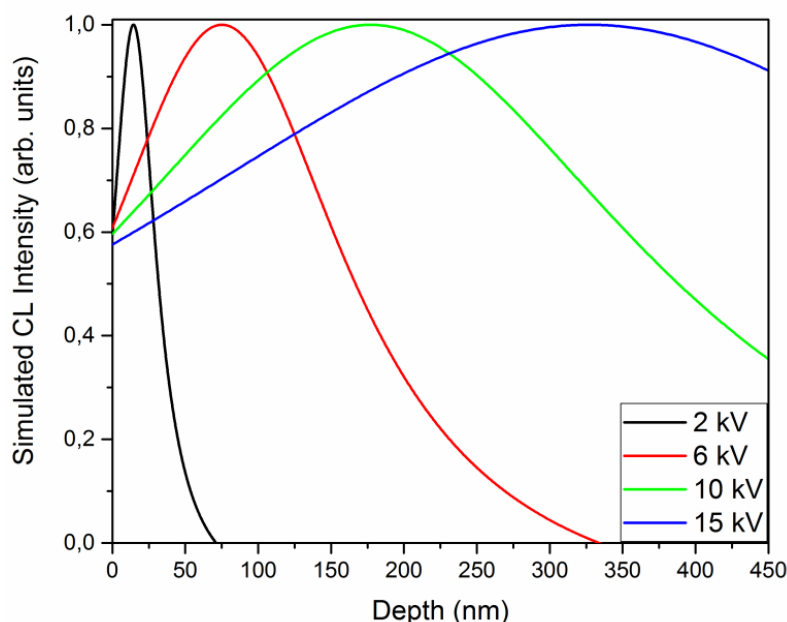
Rys. 52. Obrazy (mapy EDX) supersieci $\{\text{CdO}_{12\text{nm}}/\text{ZnO}_{2\text{nm}}\}_{25}$ (próbka A1) przedstawiające rozkład pierwiastków: (a)–(c) pokazują rozkład odpowiednio Cd, Zn oraz O. Próbkę przed (*as-grown*) i po wygrzewaniu (*annealed*) przedstawiono odpowiednio w lewej i prawej kolumnie (rysunek zaczerpnięty z pracy A. Lysak i in.¹⁸⁶).

Aby zbadać rozkład pierwiastków przed i po wygrzewaniu w temperaturze 900°C, supersieci przeanalizowano za pomocą mapowania EDX z użyciem SEM. Na rys. 52 przedstawiono mapy rozkładu pierwiastków w wybranej supersieci $\{\text{CdO}_{12\text{nm}}/\text{ZnO}_{2\text{nm}}\}_{25}$ (próbka A1) zmierzone w dwóch różnych powiększeniach (zob. skalę na rys. 52). Zielony, niebieski i fioletowy kolory odpowiadają odpowiednio rozkładom pierwiastków Zn (rys. 52a), Cd (rys. 52b) oraz O (rys. 52c). Analiza otrzymanych map wskazuje na jednorodny rozkład planarny Cd, Zn oraz O zarówno przed, jak i po wygrzewaniu. Jak wcześniej było wspomniane, F. Bertram i in.⁷⁸ zaobserwowali w stopie ZnCdO przestrzenną separację faz na nanodomeny bogate w Cd oraz bogate w Zn, gdy zawartość Cd przekraczała 1% (rys. 11a-h). Według symulacji Monte-Carlo¹⁵⁹ dla napięcia przyspieszającego (AV) 10 kV promień obszaru, z którego generuje się sygnał EDX w strukturach, wynosi około 15 nm. Z tego wynika, że niemożliwe jest zaobserwowanie wytrąceń większych niż 30 nm. Fakt ten może wytłumaczyć brak obserwacji większych niejednorodności w analizowanych próbkach.

Rozkład Cd w supersieciach po wygrzewaniu

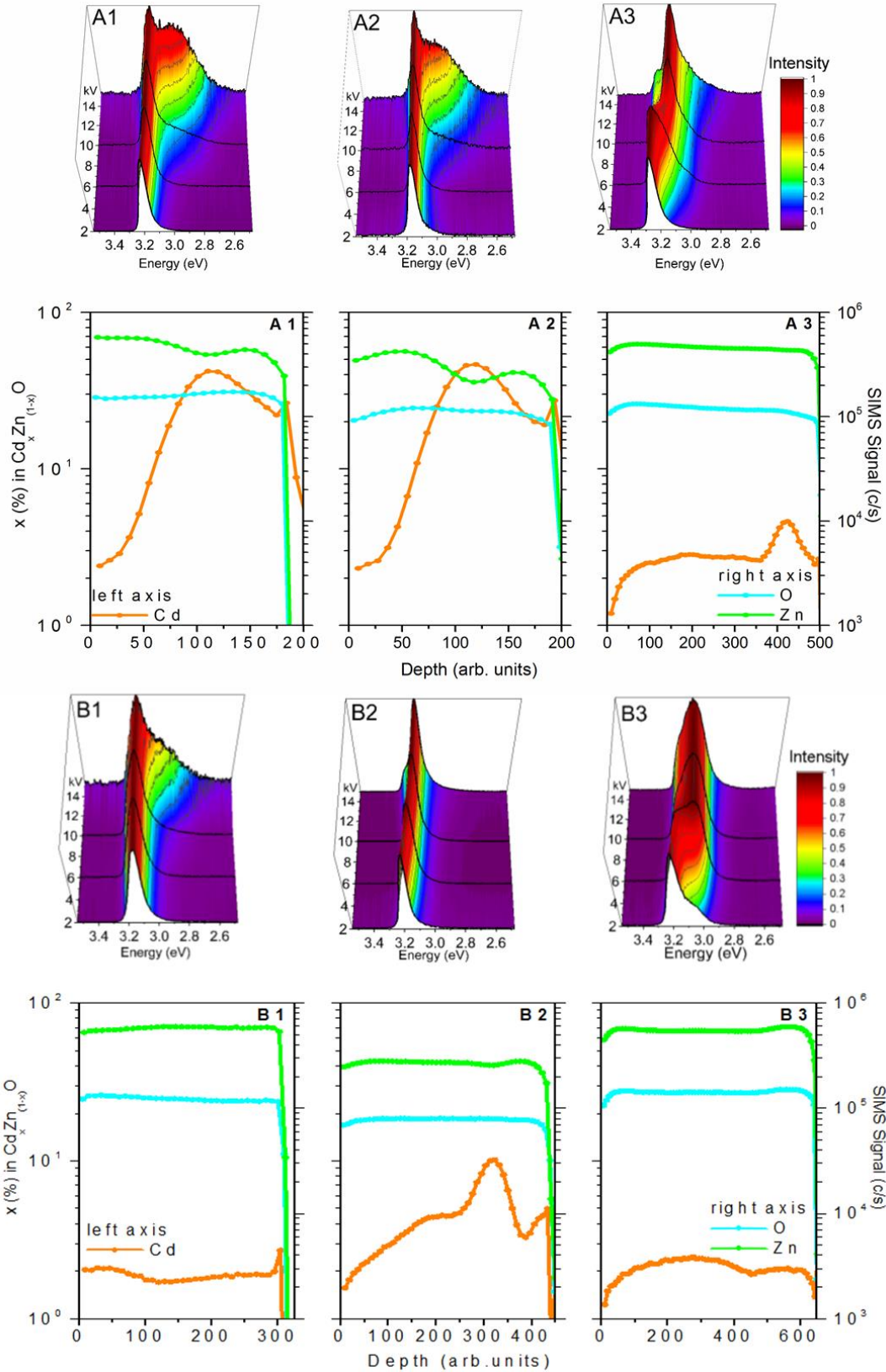
W celu szczegółowej analizy rozkładu atomów Cd po wygrzewaniu w temperaturze 900°C przez 5 minut w atmosferze O₂, zastosowano pomiary SIMS oraz profilowanie energetyczne z wykorzystaniem katodoluminescencji (CL) w niskich temperaturach. Profilowanie energetyczne umożliwia wizualizację właściwości optycznych badanych struktur z różnych głębokości poprzez zwiększanie napięcia przyspieszającego w mikroskopie SEM (patrz podrozdział 4.2.1).

Aby oszacować głębokość wnikania elektronów w badane struktury, wykonano symulacje Monte-Carlo dla różnych wartości napięcia przyspieszającego (AV) za pomocą oprogramowania Casino v 2.4.8.1¹⁵⁹. Trajektoria elektronów w zależności od napięcia przyspieszającego, w uśrednionej badanej strukturze przedstawiającej grubą warstwę $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{O}$ została wcześniej przedstawiona na rys. 35b-e w podrozdziale 4.2.1. Znormalizowany sygnał CL w zależności od użytego napięcia (2, 6, 10 oraz 15 kV) został pokazany na rys. 53. Według symulacji Monte-Carlo dla energii 2, 6, 10 oraz 15 keV głębokości, z których emitowany jest maksimum sygnału CL, wynoszą odpowiednio około 15 ± 1 , 75 ± 2 , 180 ± 3 i 330 ± 5 nm. Należy zaznaczyć, że cały sygnał CL pochodzi z całkowitej objętości pobudzonej próbki, która to objętość rośnie wraz ze wzrostem napięcia przyspieszającego.



Rys. 53. Symulacje Monte-Carlo¹⁵⁹ sygnału CL przy różnych napięciach przyspieszających (AV – od 2 kV do 15 kV). Wyniki znormalizowano do 1, aby ułatwić ich porównanie (rysunek zaczerpnięty z pracy A. Lysak i in.¹⁸⁶).

W celu określenia zawartości Cd (wartości x) w wygrzanych strukturach, na podstawie uzyskanych profili SIMS, zmierzono próbkę referencyjną ZnO zaimplantowaną Cd. Maksymalną zawartość Cd, wynoszącą $1.43 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x=3.45\%$), uzyskano stosując dawkę implantacji 10^{16} cm^{-2} przy energii 250 keV. Należy zauważyć, że w próbce referencyjnej nie zaobserwowano efektu matrycy (zdefiniowany w podrozdziale 4.2.5). Biorąc pod uwagę wyniki dla stopu PbSnSe^{181} , gdzie obliczenia składu chemicznego stopu trójskładnikowego $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ były możliwe przy uwzględnieniu sygnału elementu matrycy mierzonego metodą SIMS przy użyciu tylko jednej próbki wzorcowej, oraz obserwowane zachowanie sygnału tlenu w profilach głębokościowych SIMS, można stwierdzić, że efekt matrycy zaczął wpływać na wyniki pomiarowe przy zawartości Cd powyżej 30%.



Rys. 54. Widma CL supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ po procesie wygrzewania pobudzone wiązką elektronową o różnych energiach kinetycznych w porównaniu z profilami głębokościowymi SIMS pierwiastków Cd, Zn i O dla odpowiednich supersieci. Prawa oś: niebieskie i zielone linie odpowiadają sygnałom O^- i Zn^+ , gdy lewa oś - pomarańczowe linie odpowiadają zawartości Cd (rysunek zaczerpnięty z pracy A. Lysak i in.¹⁸⁶).

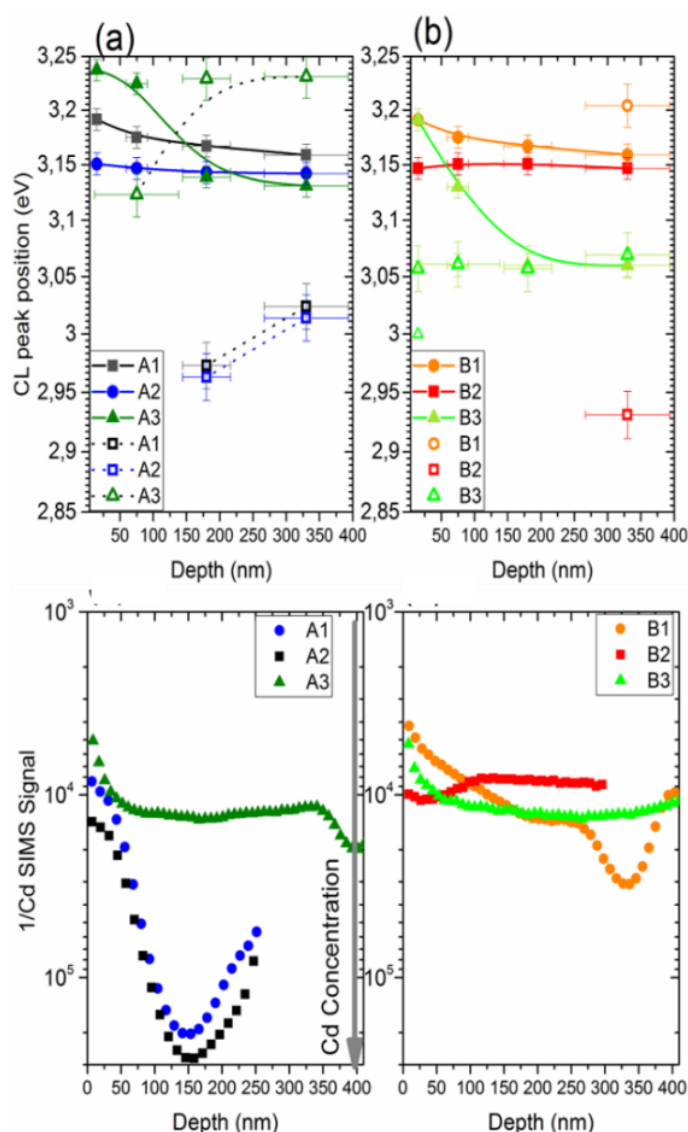
Na rys. 54 porównano znormalizowane widma CL w niskich temperaturach (~ 5 K) otrzymane przy użyciu różnych AV z rozkładem głębokościowym atomów Cd zmierzonym za pomocą techniki SIMS dla supersieci po procesie RTP. W niskich temperaturach dominuje niebieska emisja w pobliżu przerwy energetycznej czystego ZnO. Dla supersieci $\{\text{CdO}_{12\text{nm}}/\text{ZnO}_{1.5\text{nm}}\}_{25}$ (próbka A1) profil SIMS pokazuje wzrost zawartości Cd w głębszej części analizowanej struktury. W widmie CL pobudzonym wiązką elektronową przy napięciu 2 keV (głębokość ~ 15 nm) pik emisyjny przy 3.191 ± 0.002 eV został przypisany rekombinacji NBE. Położenie głównego piku CL przesuwają się ku czerwieni o 32 meV wraz ze wzrostem napięcia przyspieszającego od 2 kV do 15 kV, co potwierdza wzrost zawartości Cd z głębokością, odzwierciedlając profil głębokościowy SIMS. Widmo CL odpowiadające głębszej części struktury posiada także drugi pik emisyjny przy 2.973 ± 0.002 eV, który może być powiązany zarówno z lokalną zawartością atomów Cd, jak i z defektami. F. Abbasi i in.²¹¹ zasugerowali, że przy zawartości Cd powyżej 3 % następuje zastąpienie jonów Zn^{2+} większymi jonami Cd^{2+} , powodując powstawanie naprężeń i zwiększając w ten sposób liczbę defektów.

Na rys. 54 można zauważyć, że profil SIMS i widma CL supersieci $\{\text{CdO}_{12\text{nm}}/\text{ZnO}_{5\text{nm}}\}_{25}$ (próbka A2) są podobne do profilu SIMS i widm CL próbki A1. Położenie głównego piku w widmie CL przesuwają się w kierunku niższej energii, od 3.151 eV do 3.143 eV, wraz ze zwiększaniem głębokości. Również dla wyższych energii elektronów (10 kV i 15 kV) obserwuje się drugi pik przy niższej energii, co prawdopodobnie odzwierciedla wyższą zawartość Cd w pobliżu interfejsu podłoża $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ /supersieć $\{\text{CdO}/\text{ZnO}\}_n$.

Supersieci $\{\text{CdO}_{5\text{nm}}/\text{ZnO}_{5\text{nm}}\}_{25}$ oraz $\{\text{ZnO}_{5\text{nm}}/\text{CdO}_{5\text{nm}}\}_{25}$ (próbki A3 i B3) charakteryzują się stosunkowo równomiernym rozkładem Cd w miarę zwiększania głębokości, co odzwierciedla stosunkowo płaski profil głębokościowy SIMS. W widmie CL próbki B3 otrzymanym przy użyciu AV o energii 2 eV obserwuje się dwa piki o energiach 3.191 ± 0.002 eV i 3.057 ± 0.002 eV. Wzrost AV od 2 kV do 15 kV prowadzi do zmniejszenia intensywności piku przy wyższej energii i jego przesunięcia o 36 meV w kierunku niższych energii oraz wzrostu intensywności drugiego piku i jego przesunięcia ku niebieskiemu o około 12 meV.

Profil SIMS supersieci $\{\text{ZnO}_{8\text{nm}}/\text{CdO}_{1\text{nm}}\}_{20}$ (próbka B1) oraz niewielkie przesunięcie piku CL wskazuje na stosunkowo równomierny rozkład kadmu w tej strukturze. Dla supersieci $\{\text{ZnO}_{9\text{nm}}/\text{CdO}_{5\text{nm}}\}_{18}$ (próbka B2) obserwuje się nierównomierny rozkład Cd w miarę zwiększania głębokości. Widmo CL wykazuje silne przesunięcie ku czerwieni o około 60 meV.

Na podstawie analizy widm CL oraz profili SIMS (rys. 54) można stwierdzić, że dla niższej całkowitej zawartości Cd w supersieciach (tj. cieńsze warstwy CdO) obserwuje się bardziej jednorodny rozkład Cd w miarę zwiększania głębokości w strukturach po procesie RTP.



Rys. 55. Położenie pików w funkcji odległości od powierzchni badanych struktur, obliczonej za pomocą oprogramowania Casino v 2.4.8.1¹⁵⁹ dla wygrzewanych struktur $\{\text{CdO}/\text{ZnO}\}_n$ w porównaniu do profilu $1/\text{Cd}$ z pomiaru SIMS: (a) dla serii A, oraz (b) dla serii B (rysunek zaczerpnięty z pracy A. Lysak i in.¹⁸⁶).

Wyniki badań CL wygrzanych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ podsumowano na rys. 55. Jak widać na rysunku, w przypadku wszystkich analizowanych struktur zawartość Cd w pobliżu powierzchni jest zazwyczaj mniejsza niż w obszarach przy podłożu supersieci. Należy zauważyć, że profile głębokościowe Cd i obserwowane pozycje pików CL są dobrze skorelowane (rys. 55). Segregacja Cd powoduje powstanie stopów o odmiennym składzie na różnych głębokościach. Jak wcześniej zaobserwowano, mapy Cd analizowanych supersieci zebrane z obszaru przypowierzchniowego (patrz rys. 52b) nie wykazywały segregacji czy nanodomen bogatych w Cd. Również zostało to potwierdzone badaniami CL oraz profilami SIMS supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ w obszarach przy powierzchni.

5.4 Wpływ temperatury wzrostu na właściwości supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$

Wiadomo, że temperatura wzrostu ma ogromny wpływ na jakość otrzymywanych warstw (struktur) i powinna być odpowiednio dobrana do danego materiału^{212–214}. Aby wyznaczyć optymalną temperaturę wzrostu supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$, w celu uzyskania wysokiej jakości struktur, zostały one osadzone w zakresie temperatur 360–550°C na podłożach szafirowych o orientacji m i c . Otrzymane supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ oznaczono jako Z360, Z400, Z450, Z500 oraz Z550, odpowiednio do zastosowanej temperatury wzrostu. Warto podkreślić, że przy zadanej temperaturze wzrost supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ odbywał się równocześnie na obu orientacjach Al_2O_3 (tj. m i c).

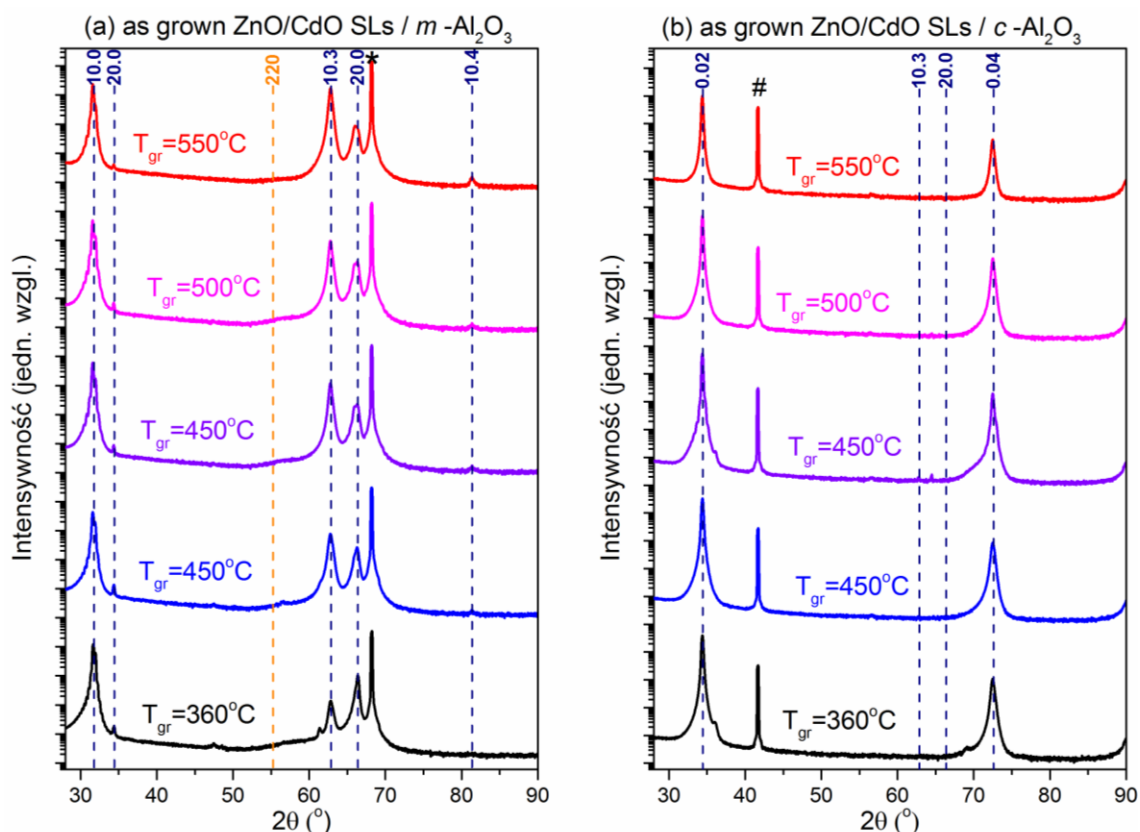
Dotychczas zbadany został wpływ temperatury wzrostu na właściwości warstw ZnCdO ^{14,213,215}. W badaniu¹⁴ stwierdzono, że w temperaturze wzrostu poniżej 250°C, podłoże nie zapewnia wystarczającej energii cieplnej, aby atomy metalu mogły zareagować z tlenem, co negatywnie wpływa na jakość warstw ZnCdO osadzonych metodą MBE. H. W. Lei i in.²¹³ pokazali, że najlepszą jakość warstw ZnCdO z zawartością Cd około 5% uzyskano przy temperaturze podłoża 500°C. Natomiast maksymalna zawartość Cd, około 29.6% at., została osiągnięta w warstwach ZnCdO przy niskich temperaturach wzrostu.

Grubość podwarstw ZnO i CdO została kontrolowana przez czas osadzania, który wynosił 6 i 1 minutę, odpowiednio. Warstwy ZnO i CdO zostały powtórzone 30 razy. Struktura supersieci została zakończona górną warstwą ZnO (ang. cap layer), a czas osadzania tej warstwy wynosił 10 minut. Warstwa ta została osadzona, aby zapobiec wyparowaniu Cd z górnych warstw supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$.

Analiza badań strukturalnych

Pomiary XRD przeprowadzono w celu porównania jakości strukturalnej serii supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ osadzonych w różnych temperaturach na podłożach $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz $c\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na rys. 56 przedstawiono skany θ - 2θ badanych supersieci, z których wynika, że struktury wykazują wyraźną preferowaną orientację (10.0) lub (00.1), w zależności od orientacji podłoża (m - lub $c\text{-Al}_2\text{O}_3$).

W przypadku supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$, oprócz dominujących pików dyfrakcyjnych ZnO 10.0, zaobserwowano słabo widoczne piki odpowiadające refleksom 00.2 oraz 10.3. Intensywność tych pików zależy od temperatury wzrostu (rys. 56a). Pik dyfrakcyjny zlokalizowany w położeniu kątowym 68.2° odpowiada refleksowi 3-rzędu od płaszczyzny sieciowej m (10.0) podłoża Al_2O_3 (na rys. 56a oznaczony symbolem *). Na rys. 56a można zauważyć słabo widoczne podwyższenie intensywności krzywej dyfrakcyjnej przy kątach Bragga $\sim 55^\circ$, co może świadczyć o początkach formowania fazy kubicznej CdO. Brak dobrze widocznych pików pochodzących od struktury kubicznej prawdopodobnie jest związane z bardzo cienkimi podwarstwami CdO w porównaniu do grubszych warstw ZnO w badanych supersieciach.



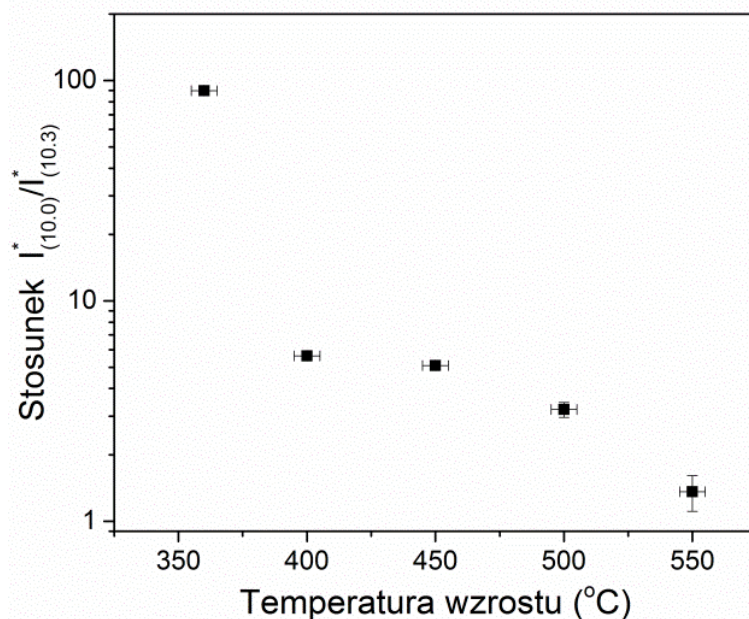
Rys. 56. Dyfraktogramy rentgenowskie θ - 2θ (w skali półlogarytmicznej) dla supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożach: (a) $m\text{-Al}_2\text{O}_3$, oraz (b) $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ w różnych temperaturach wzrostu. Na rysunku przerywane granatowe pionowe linie odpowiadają pikom dyfrakcyjnym pochodzącym od płaszczyzn sieciowych WZ-ZnO (karta ICDD 00-005-0664), natomiast przerywana pomarańczowa pionowa linia odpowiada pikowi dyfrakcyjnemu pochodzącemu od płaszczyzny sieciowej RS-CdO (karta ICDD 00-001-1049). Symbolami * oraz # oznaczono piki dyfrakcyjne odpowiadające refleksom pochodzącym od płaszczyzn sieciowych m i c podłoża Al_2O_3 , odpowiednio (karta ICDD 00-050-0792).

Na rys. 56a widać, że oprócz dominującego pików dyfrakcyjnych od supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ 10.0 występuje również dodatkowy pik dyfrakcyjny 10.3. Obecność tego pików dyfrakcyjnych jest skorelowana z występowaniem zbliźniaczeń w warstwach ZnO. Pojawienie zbliźniaczeń zostało omówione w podrozdziale 5.3. Z danych literaturowych¹⁹¹ wynika, że stosunek intensywności pików dyfrakcyjnych 10.0/10.3 dla warstw czystego ZnO otrzymanych metodą PA-MBE rośnie wraz z temperaturą wzrostu w zakresie od 100 do 400°C i spada od 500 do 800°C. Znormalizowany stosunek intensywności pików dyfrakcyjnych 10.0/10.3 w supersieciach $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ przedstawiono na rys. 57. W celu znormalizowania intensywności $I_{(hkl)}^*$ pików dyfrakcyjnych użyto wzoru:

$$I_{(hkl)}^* = \frac{I_{(hkl)}}{I_{(hkl)}^o}, \quad (21)$$

gdzie $I_{(hkl)}$ i $I_{(hkl)}^o$ to odpowiednio zmierzona oraz standardowa (na podstawie karty ICDD) intensywność pików dyfrakcyjnych odpowiadających płaszczyznom sieciowym (hkl) . Znormalizowany stosunek intensywności znacznie maleje wraz ze wzrostem

temperatury podłoża od 360 do 400°C, a następnie stopniowo maleje do maksymalnej użytej temperatury wzrostu (550°C). Otrzymany wynik świadczy, że supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ osadzone w niższych temperaturach mają mniejszą liczbę zbliżniaczeń w porównaniu do próbek osadzonych w wyższych temperaturach, co wskazuje na większe nieuporządkowanie krystalograficzne tych supersieci.



Rys. 57. Znormalizowany stosunek intensywności pików dyfrakcyjnych 10.0 oraz 10.3 w funkcji temperatury wzrostu supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ (rysunek zaczerpnięty z pracy A. Lysak i in.¹⁸⁸).

Rys. 56b przedstawia dyfraktogramy rentgenowskie θ - 2θ dla supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu szafirowym o orientacji c w zakresie temperatur 360-550°C. Piki dyfrakcyjne refleksów 00.2 oraz 00.4 odpowiadają położeniom kątowym pików dyfrakcyjnych płaszczyzn pochodzących od heksagonalnej struktury wurcytu ZnO. Dominująca orientacja otrzymanych supersieci wzdłuż kierunku krystalograficznego $[00.1]$ wskazuje, że wszystkie próbki są zorientowane wzdłuż osi c , czyli kierunku polarnego. Sygnał dyfrakcyjny od podłoża szafirowego odpowiada refleksowi 00.6 pochodzącego od płaszczyzn sieciowych c (00.1) (na rys. 56b oznaczony symbolem #). Na dyfraktogramach rentgenowskich nie wykryto pików dyfrakcyjnych, które można przypisać do fazy kubicznej CdO. Wynik ten może świadczyć o tym, że grubość podwarstw CdO w supersieciach osadzonych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest porównywalna lub mniejsza niż grubość warstw CdO w supersieciach $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ wyhodowanych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Na rys. 58a przedstawiono krzywe rentgenowskie 2θ - ω pików 10.0 dla supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożach $m\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na dyfraktogramach pik zerowego rzędu, oznaczono jako S_0 , symetrycznie otoczony przez zbiór pików satelitarnych (S_1 , S_2 , S_3 , itp.). Obecność tych pików jest charakterystyczna dla struktury wielowarstwowej o dobrej jakości¹⁶⁸. Do danych pomiarowych XRD dodano wyniki symulacji pików dyfrakcyjnych, obliczonych na podstawie dynamicznej teorii dyfrakcji¹⁷²⁻¹⁷⁴ przy użyciu oprogramowania Panalytical X'Pert Epitaxy (czerwone linie na rys. 58a). Otrzymane

wyniki symulacji dobrze odzwierciedlają krzywe eksperymentalne XRD (czarne linie na rys. 58a). Na podstawie przeprowadzonych symulacji zostały oszacowane grubości podwarstw CdO i ZnO (Tabela 8).

Dodatkowo, okres supersieci obliczono za pomocą równania (14). Otrzymane wartości są zgodne z danymi uzyskanymi przy użyciu oprogramowania Panalytical X'Pert Epitaxy. Liniowe zachowanie położenia pików satelitarnych ($\sin \theta$) w zależności od ich rzędów (n), związanych z każdym lokalnym maksimum (rys. 59a), świadczy o jednorodnej okresowości struktur²¹⁶. Dla supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonej w najniższej temperaturze można zidentyfikować co najmniej sześć lokalnych maksimum pików satelitarnych w takich samych odległościach kątowych od siebie wokół pików S_0 , przy czym intensywność tych pików maleje wraz ze wzrostem ich rzędu. Wzrost temperatury podłoża prowadzi do zmniejszenia liczby pików satelitarnych, a w supersieci wyhodowanej w najwyższej temperaturze zidentyfikowano tylko trzy dobrze widoczne piki satelitarne. Zmniejszenie liczby pików satelitarnych można wytłumaczyć tym, że fluktuacje w supersieciach kumulują się i prowadzą do utraty porządku dalekiego zasięgu²¹⁷.

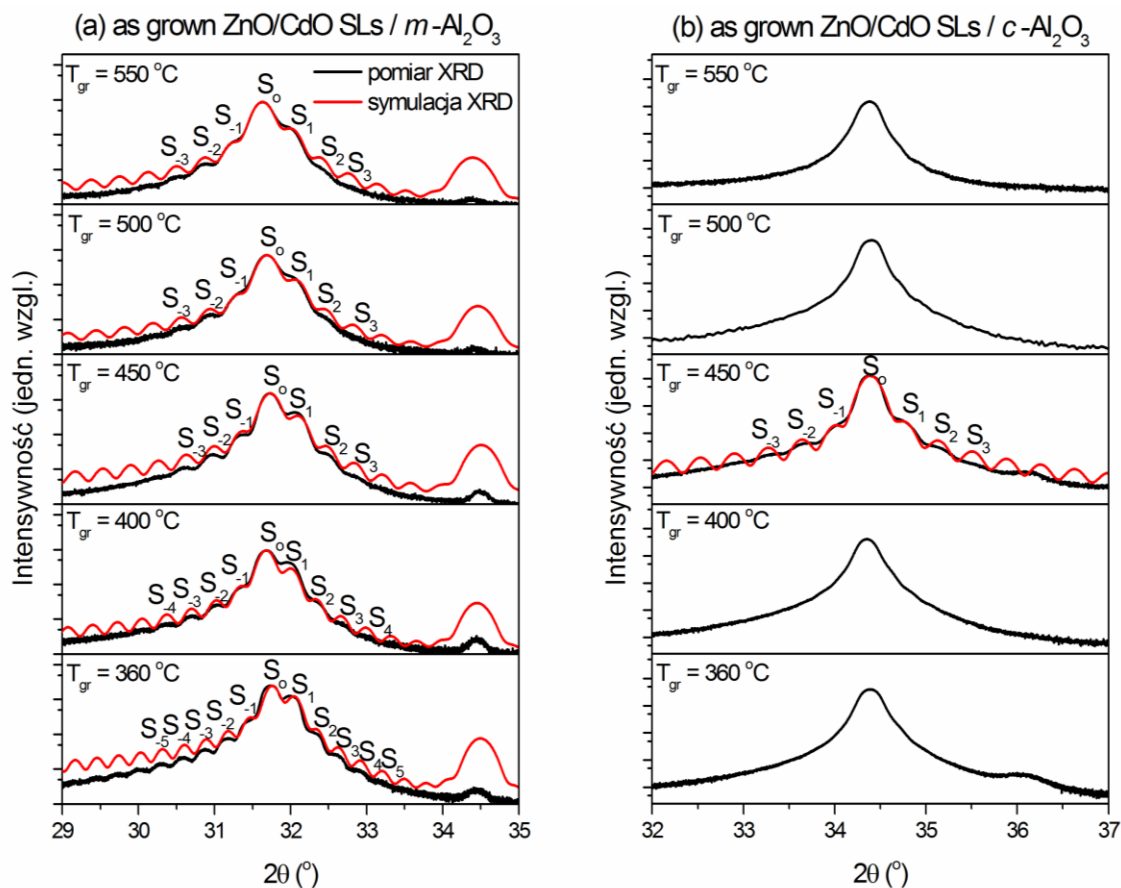
Na podstawie analizy danych XRD stwierdzono, że supersieć $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzona na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ w temperaturze 360°C ma lepszą jakość krystalograficzną niż supersieci wyhodowane w wyższych temperaturach. Fakt ten potwierdza większa liczba pików satelitarnych oraz wyższy stosunek intensywności pików dyfrakcyjnych 10.0/10.3 dla supersieci osadzonej w najniższej temperaturze. Zwiększenie temperatury wzrostu prowadzi do pogorszenia jakości krystalicznej supersieci.

Tabela 8. Parametry supersieci uzyskane z analizy pomiarów XRD i TEM. Okres supersieci został obliczony na podstawie wzoru (14).

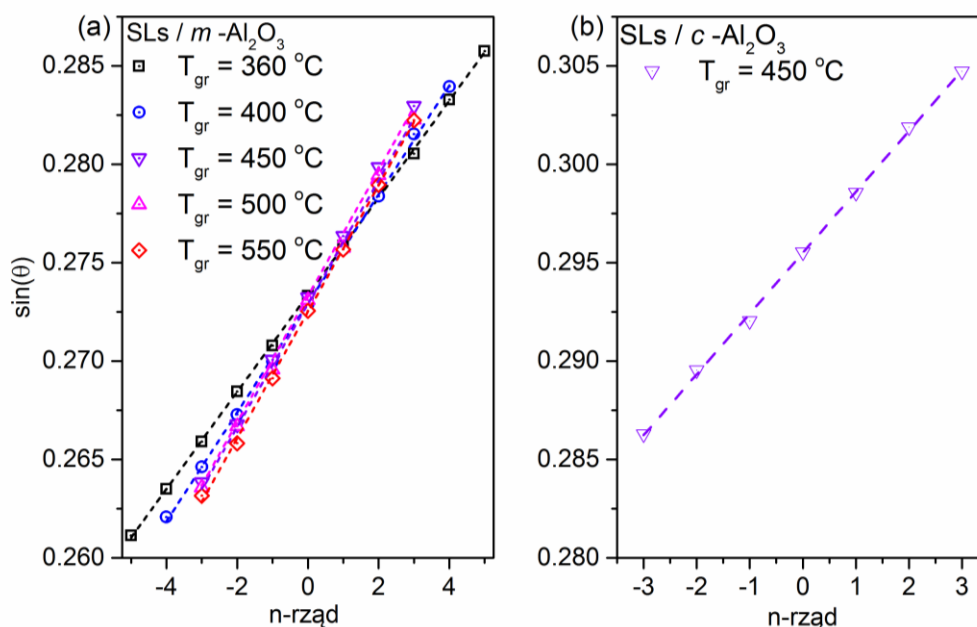
nazwa próbek	T_{gr} (°C)	XRD					TEM	
		oprogramowanie X'Pert Epitaxy				obliczenia		
		ZnO (nm)	CdO (nm)	ZnO cap (nm)	Okres SLs (nm)	Okres SLs (nm)	ZnO cap (nm)	Okres SLs (nm)
Z360	360	30.5±1	1.3±0.5	30±5	32±3	31±1	33±2	33.4±1.1
Z400	400	27±1	1.1±0.5	30±5	28±3	28±1		
Z450	450	24±1	1±0.5	30±5	25±2	25±1		
Z500	500	23.5±1	0.95±0.5	30±5	25±2	24±1		
Z550	550	23.5±1	0.9±0.5	25±5	24±1	25±1		23.3±1.5

W przypadku supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ wyhodowanych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$, dobrze widoczne piki satelitarne zaobserwowano dla struktury osadzonej w temperaturze 450°C, co może sugerować, że w tej temperaturze uzyskano supersieć o najlepszej jakości (rys. 58b). Dla tej supersieci przeprowadzono symulację z wykorzystaniem oprogramowania X'Pert Epitaxy. Jak pokazano na rys. 58b, wynik symulacji (czerwona linia) wykazuje dobrą zgodność z krzywą dyfrakcyjną uzyskaną z pomiaru (czarna linia). Według symulacji, grubości podwarstw ZnO i CdO wynoszą odpowiednio 24.5 i 0.31 nm, podczas gdy górna warstwa ZnO ma grubość ~28 nm. Porównując otrzymane wartości z grubościami podwarstw supersieci osadzonej w tej samej temperaturze na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ (patrz Tabela 8), można zauważyć, że szybkość wzrostu warstw ZnO jest porównywalna. Jednak szybkość wzrostu warstw CdO jest mniejsza dla supersieci

$\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonej na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ niż szybkość wzrostu CdO w supersieciach wyhodowanych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na rys. 59b przedstawiono zależność $\sin\theta$ od n dla supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonej na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ w temperaturze 450°C . Zależność ta wykazuje charakter liniowy. Z porównania skanów $2\theta\text{-}\omega$ supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ wynika (patrz rys. 56), że optymalna temperatura wzrostu supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ różni się w zależności od orientacji krystalograficznej podłoża, co prawdopodobnie wynika z różnego kierunku wzrostu supersieci.



Rys. 58. Krzywe dyfrakcyjne $2\theta\text{-}\omega$ o wysokiej rozdzielczości kątowej dla supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ wyhodowanych na szafirze: (a) o orientacji m , oraz (b) o orientacji c . Na rysunku czarne linie to dane eksperymentalne uzyskane z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej, natomiast czerwone linie reprezentują zasymulowane piki dyfrakcyjne, otrzymane przy pomocy oprogramowania X'Pert Epitaxy.



Rys. 59. Dopasowanie liniowe funkcji $\sin\theta$ w zależności od rzędu n dla: (a) supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ wyhodowanych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$, oraz (b) supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonej w temperaturze 450 °C na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Aby obliczyć stałe sieci krystalicznej a i c analizowanych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$, zmierzono mapy RSM refleksów symetrycznych ZnO 10.0 oraz asymetrycznych ZnO 20.3. W przypadku supersieci wyhodowanych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ zmierzono mapy RSM refleksów symetrycznych ZnO 00.2 oraz asymetrycznych ZnO 11.4. Mapy RSM dla supersieci osadzonych w najniższej i w najwyższej temperaturze przedstawiono odpowiednio na rys. 60 i na rys. 61. Korzystając ze wzoru (11) oraz położenia kąтового refleksów wyznaczonych z map RSM obliczono parametry sieci krystalicznej analizowanych struktur. Otrzymane wartości stałych sieciowych a i c zostały zamieszczone w Tabeli 9.

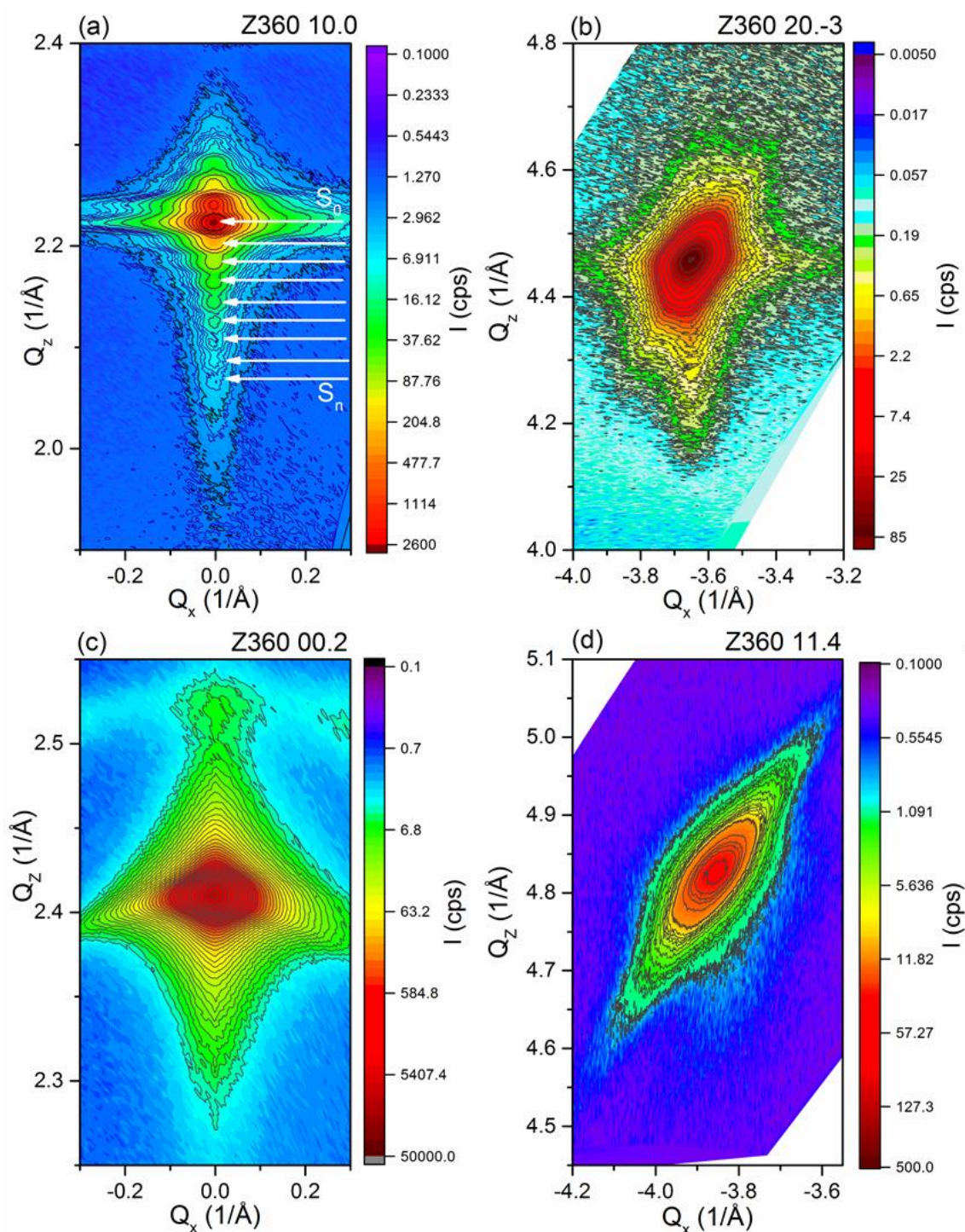
Na mapach RSM refleksu symetrycznego ZnO 10.0 widać piki satelitarne dla struktur osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ (rys. 60a oraz rys. 61a). Fakt ten ponownie potwierdza różnice w jakości krystalicznej badanych supersieci w zależności od temperatury wzrostu.

Tabela 9. Średnie parametry sieci krystalicznej supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych w różnych temperaturach na podłożach m - oraz $c\text{-Al}_2\text{O}_3$.

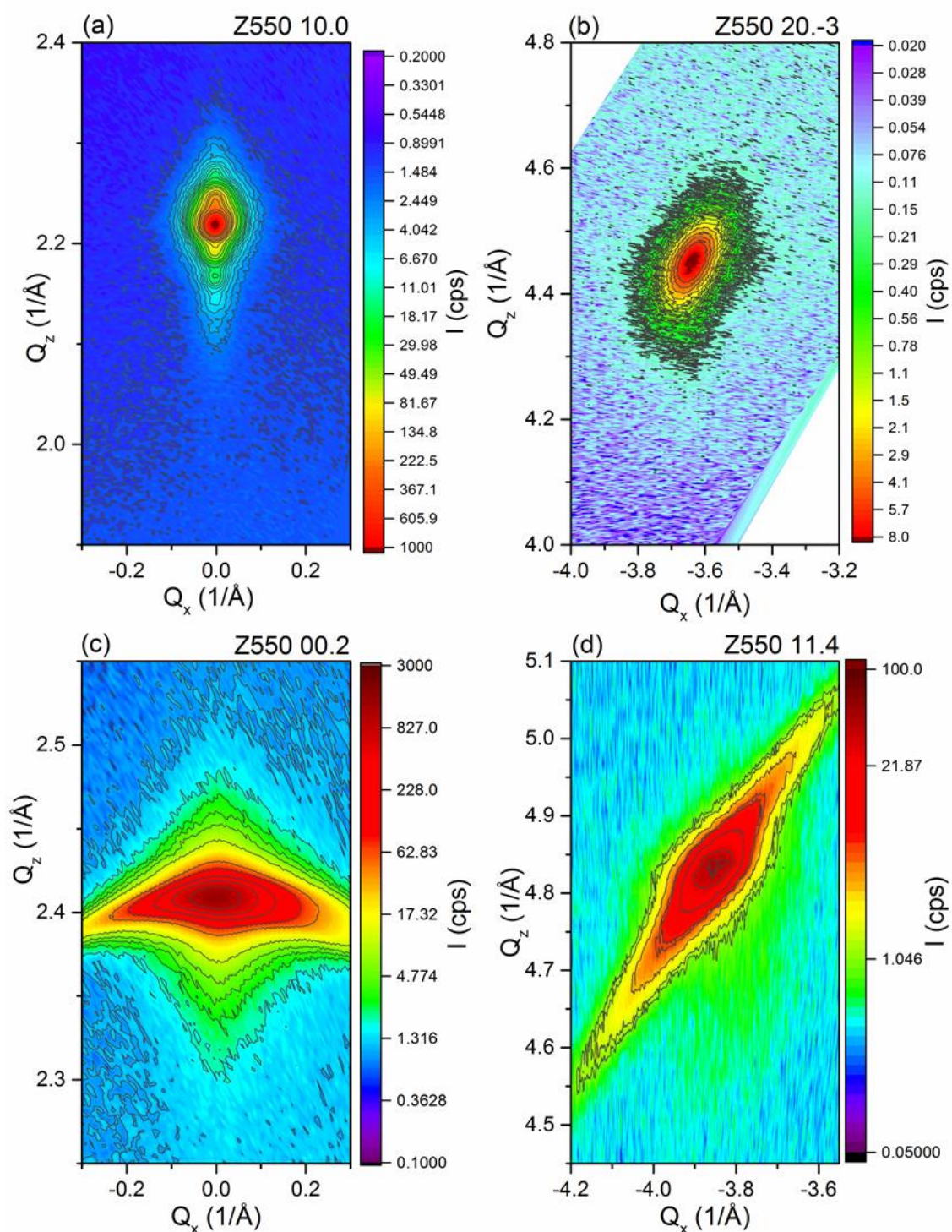
nazwa próbki	T_{gr} (°C)	SL / $m\text{-Al}_2\text{O}_3$		SL / $c\text{-Al}_2\text{O}_3$	
		$a \pm 0.003$ (Å)	$c \pm 0.003$ (Å)	$a \pm 0.003$ (Å)	$c \pm 0.003$ (Å)
Z360	360	3.262	5.136	3.256	5.212
Z400	400	3.268	5.154	3.281	5.216
Z450	450	3.269	5.137	3.259	5.209
Z500	500	3.267	5.169	3.264	5.212
Z550	550	3.267	5.162	3.258	5.213

Na podstawie analizy danych XRD uznano, że najlepszą jakość supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ uzyskano przy niskich temperaturach wzrostu, natomiast zwiększenie temperatury podłoża powoduje pogorszenie jakości warstw. W przypadku supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ wyhodowanej na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$

wyraźne piki satelitarne zaobserwowano wyłącznie podczas osadzania w temperaturze 450°C. Z tego wynika, że dla szafiru o różnej orientacji optymalna temperatura wzrostu może być różna.



Rys. 60. Mapy przestrzeni odwrotnej: (a) refleksu symetrycznego ZnO 10.0, oraz (b) refleksu asymetrycznego ZnO 20. $\bar{3}$ supersieci osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$; (c) refleksu symetrycznego ZnO 00.2, oraz (d) refleksu asymetrycznego ZnO 11.4 supersieci wychodowanych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ osadzonych w temperaturze 360°C.

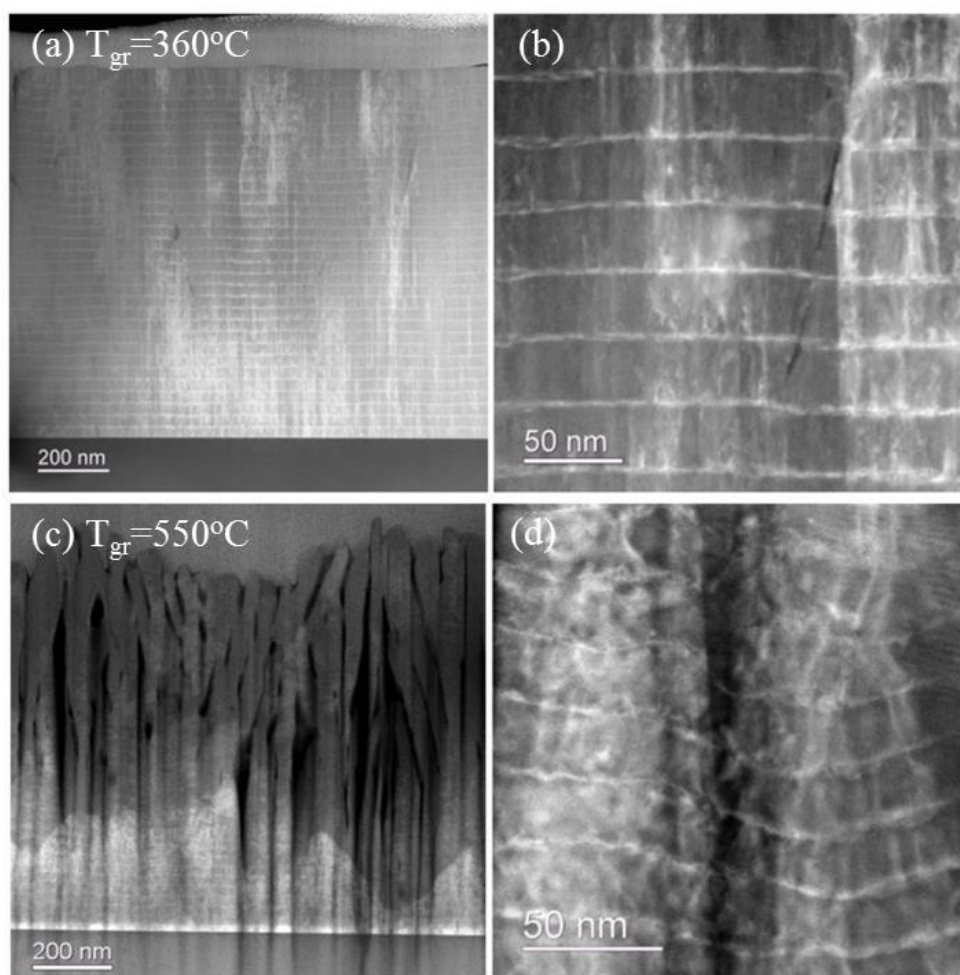


Rys. 61. Mapy przestrzeni odwrotnej: (a) refleksu symetrycznego ZnO 10.0, oraz (b) refleksu asymetrycznego ZnO 20.3 supersieci osadzonych na podłożu *m*-Al₂O₃; (c) refleksu symetrycznego ZnO 00.2, oraz (d) refleksu asymetrycznego ZnO 11.4 supersieci wyhodowanych na podłożu *c*-Al₂O₃ osadzonych w temperaturze 550°C.

Analiza obrazów TEM

Aby scharakteryzować mikrostrukturę wybranych supersieci wyhodowanych na podłożu szafirowym o orientacji *m*, zastosowano mikroskopię TEM w trybie HAADF/STEM. Na rys. 62 przedstawiono przekroje STEM/HAADF supersieci

$\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$, osadzonych w najniższej (360°C) i najwyższej (550°C) temperaturze, które pokazują morfologię supersieci i potwierdzają obecność okresowej struktury wielowarstwowej. Pomiary TEM potwierdziły wcześniejszy wniosek o pogorszeniu jakości struktury supersieci wraz ze zwiększeniem temperatury wzrostu. Dobra okresowość i gładkość interfejsów podwarstw ZnO i CdO są wyraźnie widoczne dla próbki Z360m (rys. 62a-b), podczas gdy struktura kolumnowa została zaobserwowana dla supersieci osadzonej w wysokiej temperaturze wzrostu 550°C (próbka Z550m). Należy zauważyć, że jakość analizowanych supersieci jest lepsza w pobliżu interfejsu podłoża $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ /struktura supersieci i pogarsza się wraz z oddaleniem od podłoża. W obszarze przypowierzchniowym kolumny rozdzielają się i przypominają nanodruły (rys. 62c). Średni okres supersieci został oszacowany na podstawie obrazów STEM zlokalizowanych blisko interfejsu podłoża $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ /struktura supersieci dla próbek Z360m oraz Z550m (Tabela 8). Otrzymane wyniki są dobrze skorelowane z danymi uzyskanymi w wyniku symulacji XRD.



Rys. 62. Obrazy STEM/HAADF supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ w temperaturze: (a)-(b) 360°C , oraz (c)-(d) 550°C (rysunek zaczerpnięty z pracy A. Lysak i in.¹⁸⁸).

Analiza obrazów STEM przekrojów supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu szafirowym o orientacji m potwierdza wnioski wyciągnięte z pomiarów XRD. Supersieć $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzona w najniższej temperaturze wzrostu (360°C) wykazuje najlepszą jakość struktury okresowej, podczas gdy struktura osadzona w najwyższej temperaturze (550°C) charakteryzuje się gorszą jakością. Grubości podwarstw ZnO i CdO oszacowane na podstawie obrazów STEM są zgodne z wynikami symulacji krzywych dyfrakcyjnych.

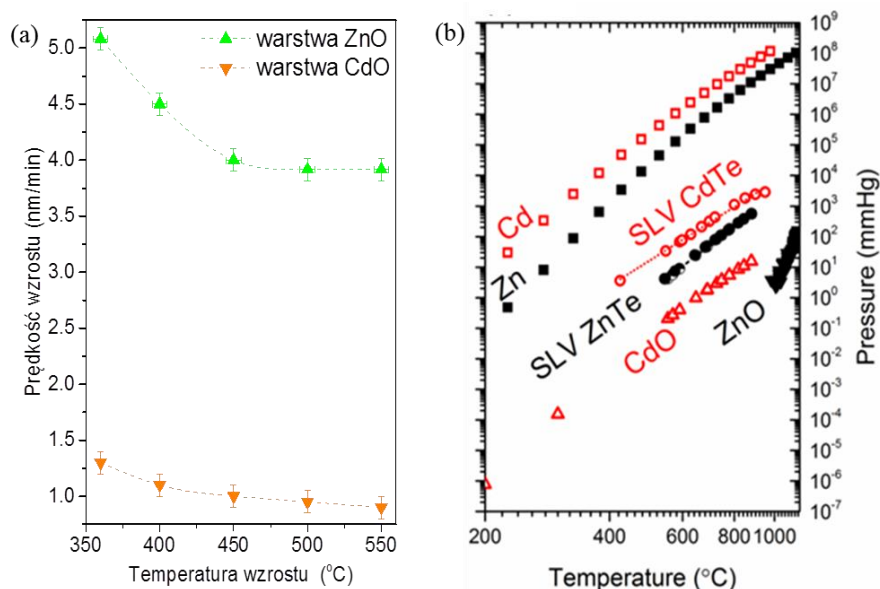
Analiza współczynników przylegania Cd i Zn w kontekście wzrostu supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ w różnych temperaturach

Temperatura wzrostu ma bezpośredni wpływ na współczynnik przylegania (ang. sticking coefficient) pierwiastków, co z kolei wpływa na stechiometrię warstw trój- lub czteroskładnikowych. Współczynnik przylegania definiuje się jako stosunek liczby atomów (lub cząsteczek), które adsorbują, czyli „przyklejają się” do powierzchni, do całkowitej liczby atomów uderzających w podłoże podczas wzrostu w układzie MBE. Stosunek ten zależy głównie od temperatury podłoża^{140,141,218}.

Współczynnik przylegania Cd i Zn został przeanalizowany wyłącznie dla supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ wyhodowanych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$, ponieważ dla tej serii próbek dokładnie oszacowano grubość podwarstw ZnO i CdO (patrz Tabela 8). Na rys. 63a pokazano zależność szybkości wzrostu podwarstw CdO i ZnO od temperatury podłoża. Zgodnie z tym rysunkiem, grubości podwarstw ZnO i CdO zmniejszają się w różnym tempie wraz ze wzrostem temperatury podłoża. Grubość podwarstw CdO zmniejsza się szybciej w wyższej temperaturze wzrostu niż grubość podwarstw ZnO. Co więcej, rys. 63a odzwierciedla obniżenie współczynnika przylegania atomów Zn i Cd wraz ze wzrostem temperatury podłoża $m\text{-Al}_2\text{O}_3$, pomimo oczekiwań, że w wyższych temperaturach reaktywność pomiędzy metalami Cd i Zn a źródłem tlenu będzie wyższa¹⁴⁰. Należy podkreślić, że szybkość wzrostu podwarstw ZnO jest większa w porównaniu do szybkości wzrostu podwarstw CdO. Fakt ten może być związany z mniejszym strumieniem Cd w porównaniu do Zn. Strumień Cd wynosił około $1.5 \cdot 10^{-7}$ Tr, podczas gdy strumień Zn – około $9 \cdot 10^{-7}$ Tr. Z drugiej strony, atomy Cd zaczynają dyfundować z większą szybkością w niższych temperaturach niż atomy Zn²¹⁰.

Uzyskany wynik jest istotny dla kontroli składu stopów trójskładnikowych, ponieważ zależy on również od temperatury wzrostu. Na przykład stosunek współczynnika przylegania atomów Zn do Cd w stopie ZnCdTe jest około 2.5–4 razy większy w temperaturze 500°C niż w temperaturze 400°C ²¹⁹. Rys. 63b przedstawia porównanie ciśnienia par w funkcji temperatury dla różnych pierwiastków i związków zawierających Cd i Zn.

Według powyższej analizy temperatura podłoża wpływa na szybkość wzrostu podwarstw supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$, przy czym szybkość ta różni się dla warstw ZnO i CdO, nawet przy tej samej temperaturze wzrostu.



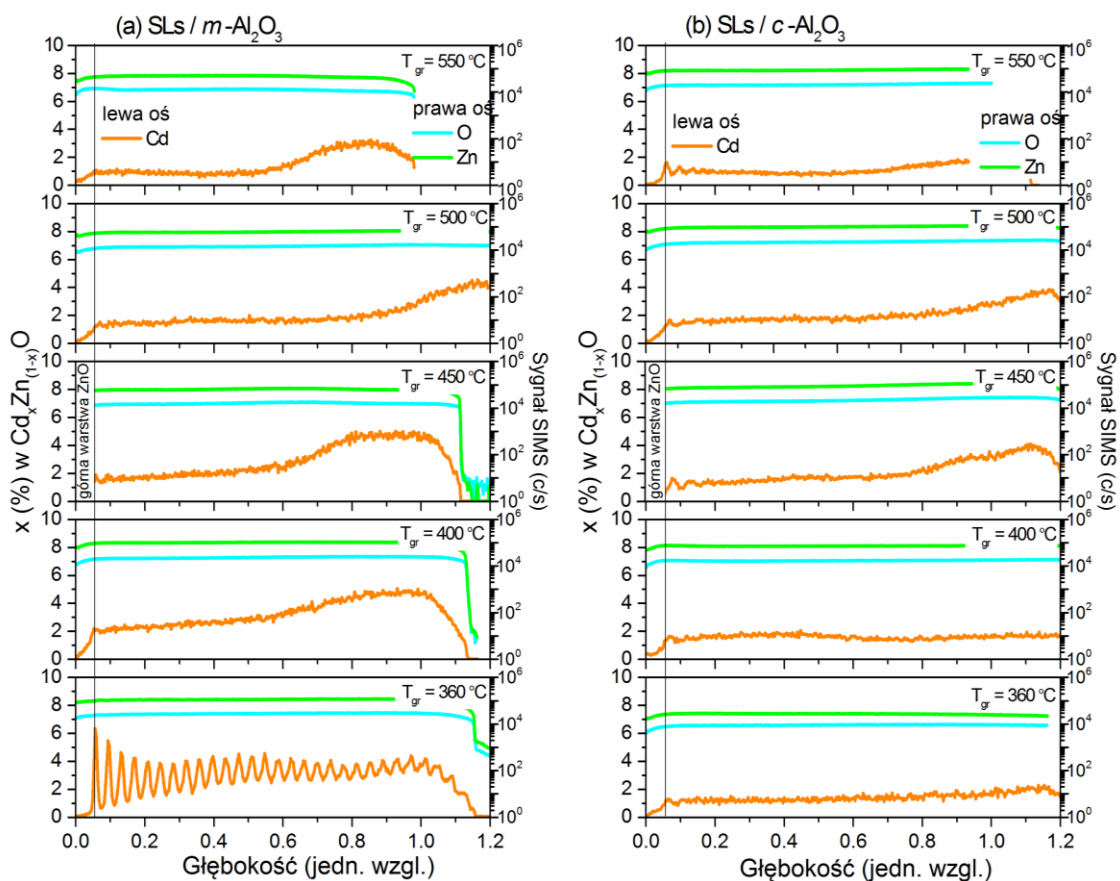
Rys. 63. (a) Szybkość wzrostu podwarstw CdO i ZnO w funkcji temperatury podłoża; oraz (b) ciśnienie pary: czerwone oraz czarne kwadraty odpowiadają Cd i Zn²²⁰, czerwone i czarne koła oznaczają SLV (ang. solid-liquid-vapor) dla CdTe i ZnTe²²¹, czerwone trójkąty reprezentują ciśnienie pary CdO, obliczone na podstawie parametrów równania Antoine’a²²², czarne trójkąty dane literaturowe²²³ (rysunek zaczerpnięty z pracy A. Lysak i in.¹⁸⁸).

Wyniki pomiarów SIMS

Na rys. 64 przedstawiono profile głębokościowe pierwiastków Cd, Zn oraz O w supersieciach {ZnO/CdO}₃₀ osadzonych na podłożach *m*- oraz *c*-Al₂O₃. W celu wyznaczenia zawartości Cd zmierzona została próbka referencyjna. Oscylacje sygnałów pochodzących od Zn⁺ i Cd⁺, które odpowiadają okresowej strukturze supersieci osadzonej na podłożu *m*-Al₂O₃ w najniższej temperaturze (360°C) są wyraźnie widoczne na profilach głębokościowych SIMS. Ilość oscylacji jest zgodna z zaprojektowaną strukturą. W wyższych temperaturach wzrostu oscylacje przestają być widoczne.

W przypadku supersieci {ZnO/CdO}₃₀ osadzonych na podłożu *c*-Al₂O₃, oscylacje sygnałów od Zn⁺ i Cd⁺ są prawie niewidoczne (rys. 64b). Brak oscylacji odpowiadających zmianom zawartości Cd i Zn spowodowanych okresowością struktury supersieci może wynikać z ograniczonej rozdzielczości głębokościowych pomiarów SIMS. Z drugiej strony, słabo widoczne oscylacje SIMS lub ich brak mogą wynikać ze wzrostu interdyfuzji Cd do sąsiednich barier ZnO, co jest związane ze wzrostem temperatury osadzania²²⁴. Widoczne na rys. 64 obniżenie poziomu Cd w obszarach przypowierzchniowych supersieci wiąże się z obecnością cienkiej warstwy czystego ZnO na wierzchu struktury supersieci, tj. warstwy „cap”.

Analiza profili głębokościowych SIMS wykazuje, że dyfuzja Cd wzrasta wraz ze wzrostem temperatury podłoży (*m*- i *c*-Al₂O₃), ponieważ obserwuje się zwiększenie zawartości Cd w obszarach przy podłożu. Wyraźne oscylacje sygnału Cd⁺ widoczne w przypadku supersieci {ZnO/CdO}₃₀ osadzonej w najniższej temperaturze (360°C) na podłożu szafirowym o orientacji *m*, ponownie potwierdzają lepszą jakość tej struktury w porównaniu do pozostałych próbek.

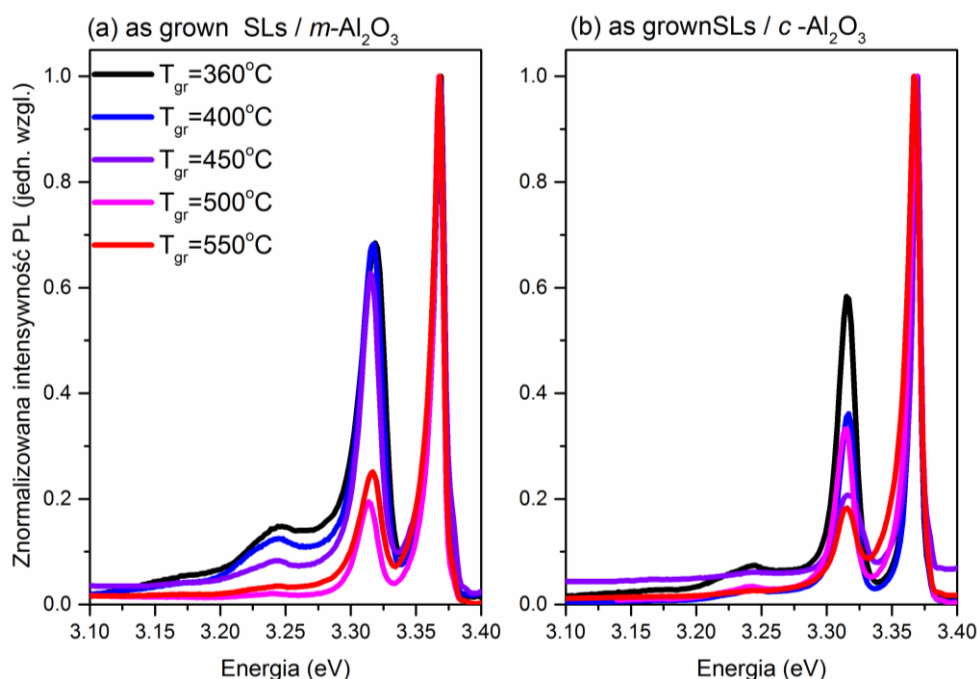


Rys. 64. Profile głębokościowe SIMS supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ wyhodowanych w różnych temperaturach wzrostu na podłożu: (a) $m\text{-Al}_2\text{O}_3$, oraz (b) $c\text{-Al}_2\text{O}_3$. Prawa oś: niebieskie i zielone linie pochodzą od sygnałów O^- i Zn^+ , gdy lewa oś – pomarańczowe linie odpowiadają zawartości Cd.

Właściwości luminescencyjne

Na rys. 65 przedstawiono znormalizowane do 1 widma PL w obszarze przykrawędziowym (NBE), zebrane w niskiej temperaturze (~ 10 K) dla supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych w różnych temperaturach wzrostu na podłożach m - i $c\text{-Al}_2\text{O}_3$. We wszystkich strukturach dominuje emisja w obszarze UV w energii około 3.370 ± 0.002 eV. Sugeruje to, że emisja pochodzi z podwarstw czystego ZnO ze struktury supersieci. Należy podkreślić, że prawdopodobieństwo rekombinacji promienistej jest wyższe w materiałach z prostą przerwą energetyczną, takich jak ZnO, niż w materiałach ze skośną przerwą energetyczną, jak CdO. Na rys. 65 widać, że widma PL supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na różnych podłożach są podobne.

W celu lepszej identyfikacji pików w widmach PL przeanalizowano ich zależność od temperatury pomiarowej. Widma PL w funkcji temperatury dla analizowanych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ pokazano na rys. 66 dla struktur wyhodowanych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz na rys. 67 dla struktur osadzonych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$. W przypadku supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożach szafirowych o orientacji m i c zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury pomiaru, intensywność pików emisyjnych UV stopniowo maleje, a emisja w obszarze defektowym staje się bardziej widoczna.



Rys. 65. (a) Znormalizowane widma PL zmierzone w temperaturze w 10 K dla supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu: (a) $m\text{-Al}_2\text{O}_3$, oraz (b) $c\text{-Al}_2\text{O}_3$.

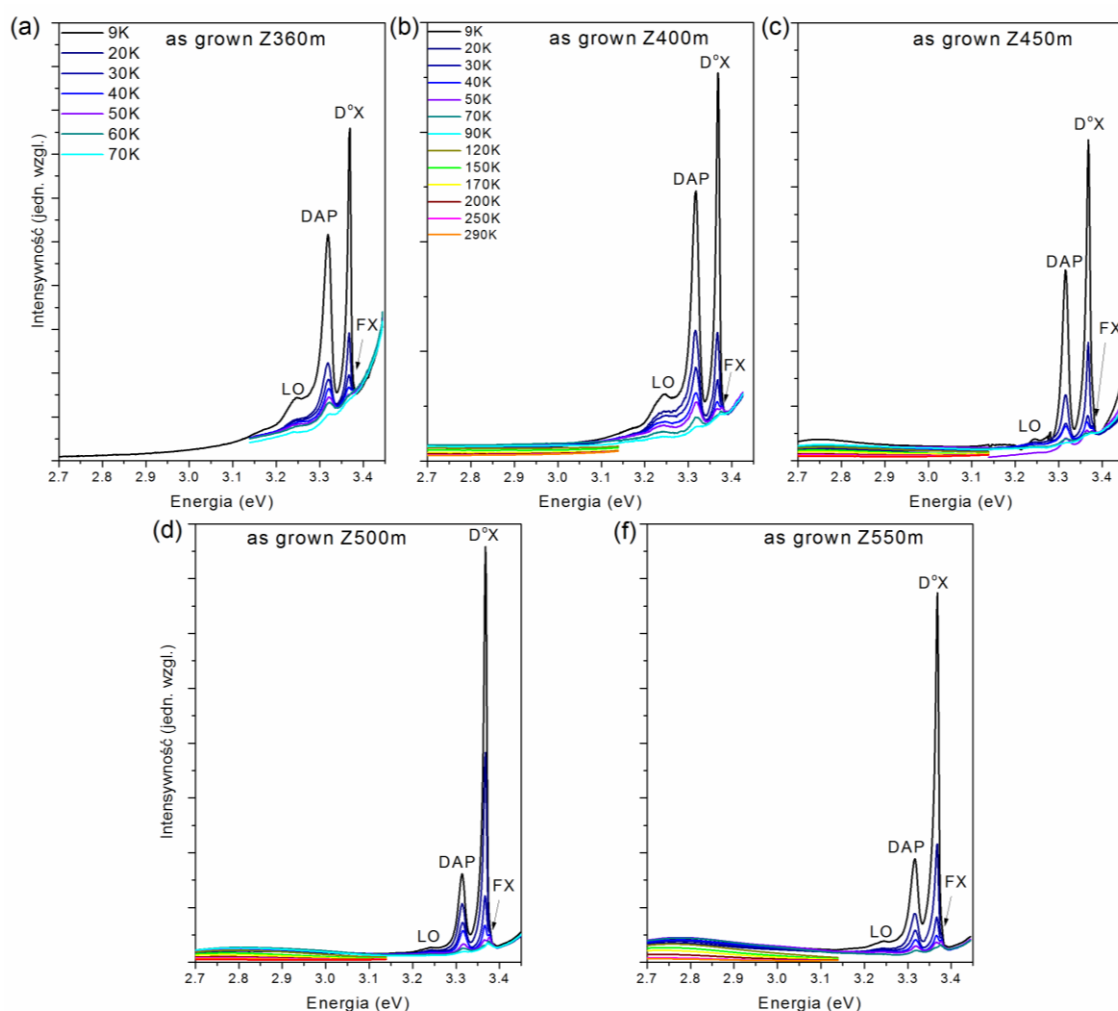
Na podstawie analizy zależności temperaturowej luminescencji, ostre piki PL w obszarze UV (3.360-3.380 eV) przypisano ekscytonom związanym na neutralnych donorach (D^0X) oraz ekscytonom swobodnym (FX)⁴⁶. Położenie pików interpretowanego jako D^0X nie zmienia się w zależności od orientacji podłoża. Spadek intensywności tych pików wraz ze wzrostem temperatury pomiaru od 10 do 90 K oraz względny wzrost intensywności pików FX można wyjaśnić jonizacją termiczną donora $D^0 \rightarrow D^+ + e^-$. Z danych literaturowych wiadomo, że energia aktywacji donora w objętościowym ZnO wynosi około 30-40 meV^{46,60}. Typowo jonizacja donora w ZnO odbywa się przy temperaturach rzędu 150-200°C²²⁵.

Pik PL w położeniu energetycznym 3.317 ± 0.002 eV został zaobserwowany dla wszystkich badanych struktur. Obserwacja tego pików w widmach PL może być związana z przejściem swobodnych elektronów na poziom akceptorów (e, A^0), parami donor-akceptor (DAP) i/lub błędami ułożenia^{46,61}. Intensywność linii emisyjnej w położeniu energetycznym 3.317 ± 0.002 eV zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury pomiaru. Zależność temperaturowa pików 3.317 eV wskazuje, że można go przypisać linii emisyjnej DAP.

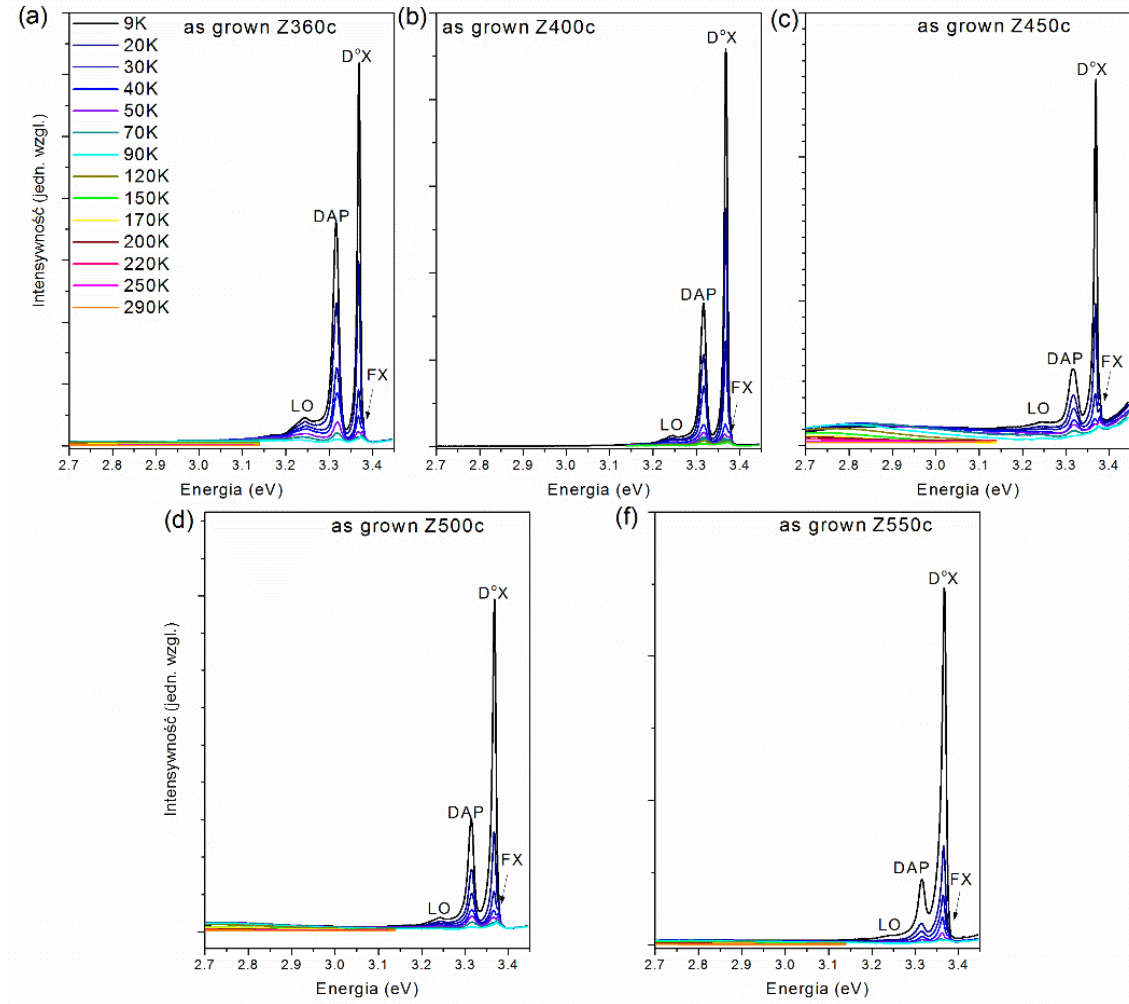
Oprócz przejść par donor-akceptor przy 3.317 ± 0.002 eV, zaobserwowano również przejście dla energii 3.245 ± 0.002 eV, które można powiązać z obecnością replik podłużnych fononów optycznych (LO). Intensywność tych replik zmniejsza się wraz z obniżeniem intensywności linii DAP⁴⁶. Repliki te są lepiej widoczne w przypadku supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ (patrz rys. 65).

Pasmo defektowe (DLE) położone w zakresie energii od 2.400 do 3.000 eV ma niską intensywność w porównaniu z obszarem UV (patrz rys. 66 oraz rys. 67). Powstanie tego pasma można przypisać występowaniu defektów takich jak: luki tlenowe lub cynkowe oraz obecność tlenu w pozycji międzywęzłowej. Luminescencja z powyżej

wspomnianych defektów jest typowo obserwowana w zielonym obszarze widma (~ 2.5 eV). Jak omówiono w podrozdziałach 1.1.3 oraz 1.1.4, identyfikacja różnych rodzajów defektów biorących udział w luminescencji jest dość skomplikowana i wymaga zastosowania dodatkowych technik pomiarowych oprócz fotoluminescencji, na przykład spektroskopii Ramana, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) itp., które nie zostały wykorzystane podczas analizy tego zestawu supersieci. W związku z tym nie można w pełni zidentyfikować pochodzenia luminescencji defektowej widocznej dla tych struktur.



Rys. 66. Widma PL w funkcji temperatury dla supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ w temperaturach: (a) 360°C, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 500°C, oraz (e) 550°C (rysunek zaczerpnięty z pracy E. Przeździecka i in.¹⁸⁷, numer licencji 5794660862110).



Rys. 67. Widma PL w funkcji temperatury dla supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ w różnych temperaturach: (a) 360°C, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 500°C, oraz (e) 550°C.

Położenie linii emisyjnych przypisanych ekscytonom swobodnym (FX), ekscytonom związanym na neutralnych donorach ($D^\circ X$) oraz parom donor-akceptor (DAP) w zależności od temperatury pomiaru przedstawiono na rys. 68 dla supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz na rys. 69 dla struktur osadzonych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Zachowanie piku FX w funkcji temperatury (niebieskie linie na rys. 68 oraz rys. 69) dobrze opisuje równanie²²⁶:

$$E_{FX}(T) = E_g(T) - 60\text{meV} = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} - 60\text{meV}, \quad (22)$$

gdzie $E_{FX}(T)$ to energia przejścia swobodnego ekscytonu.

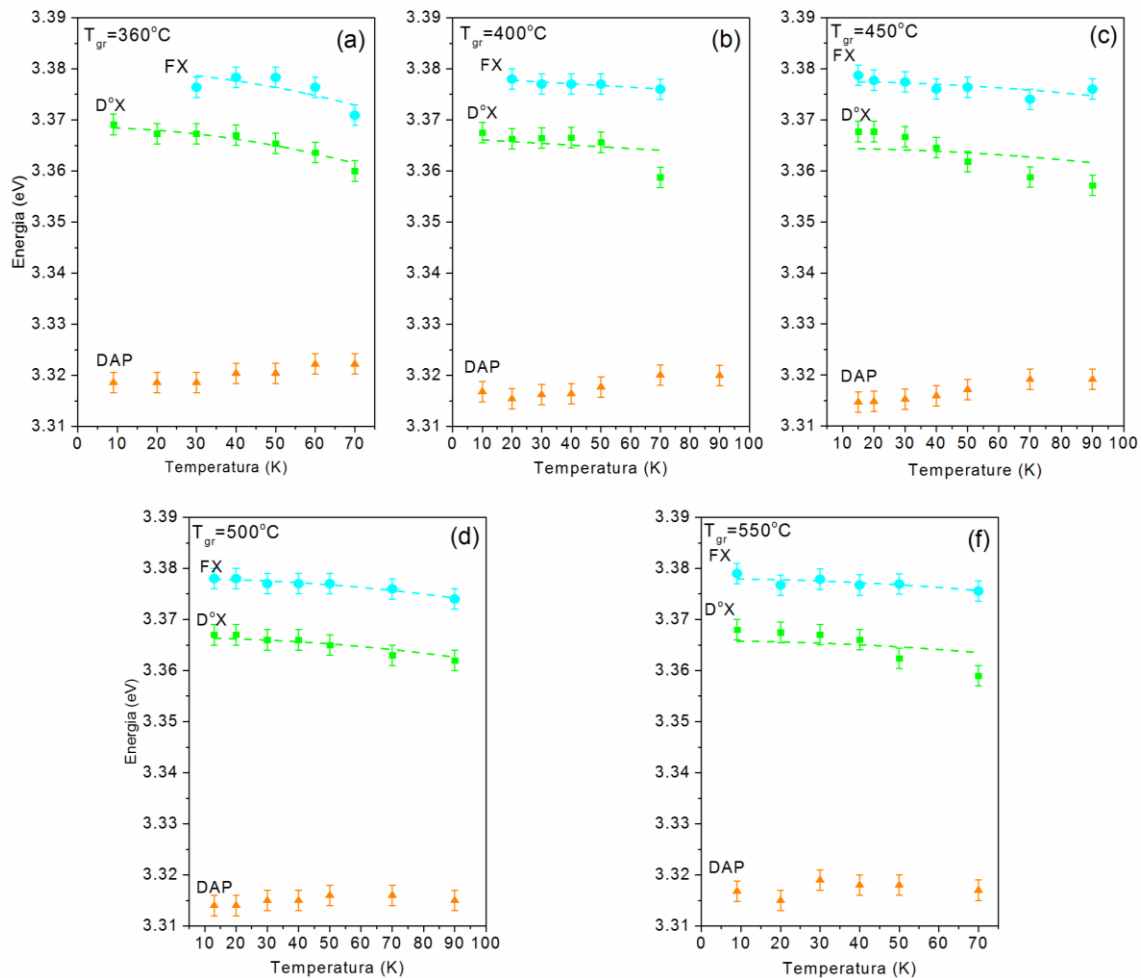
Znając zależność temperaturową $E_{FX}(T)$ ze wzoru (22) oraz korzystając z równania (23)²²⁶:

$$E_D = E_{FX}(T) - E_{D^\circ X}(T), \quad (23)$$

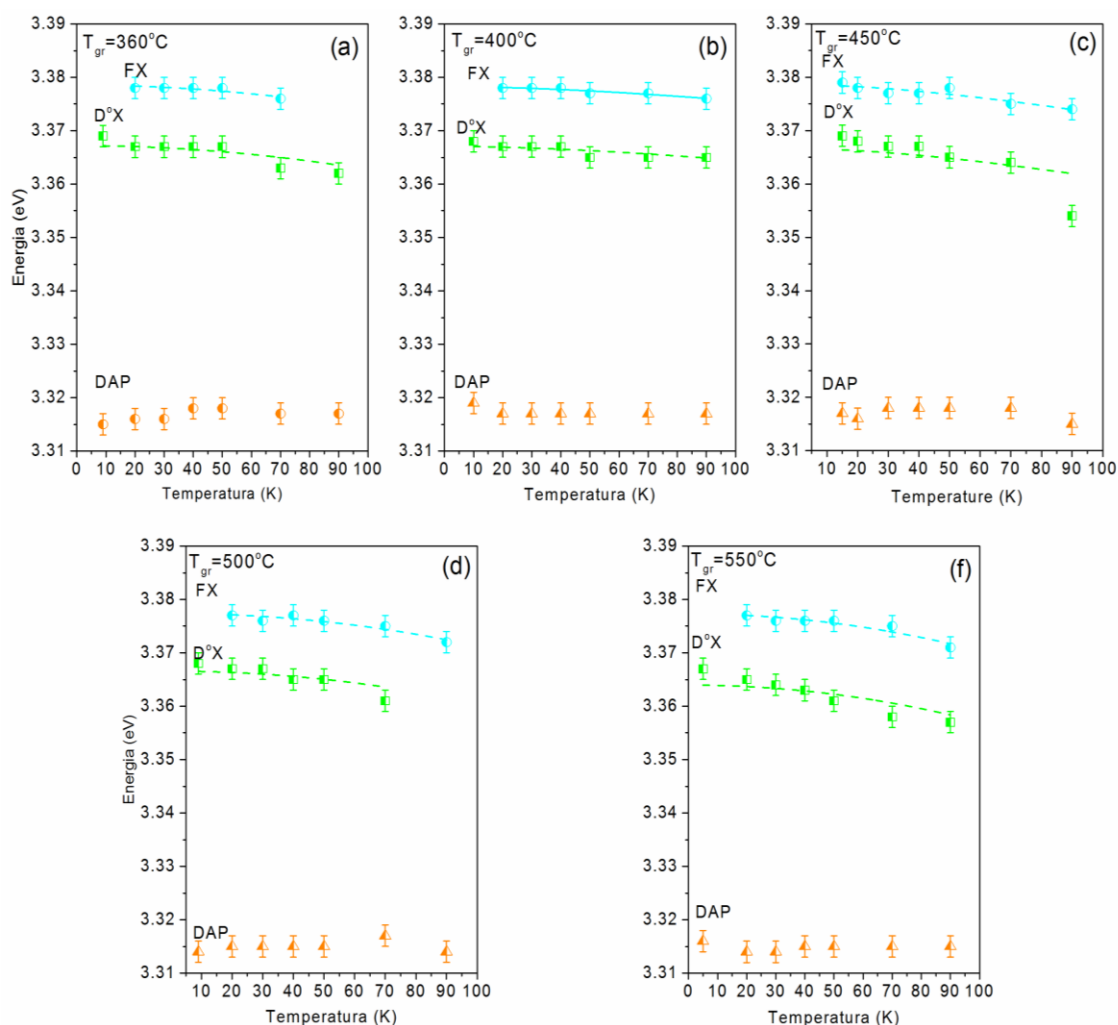
wyznaczono energię lokalizacji donorów E_D , gdzie $E_{D^\circ X}$ to energia ekscytonów związanych na neutralnych donorach. Do danych eksperymentalnych dopasowano krzywe opisane równaniem (22) i równaniem (23) (zielone linie na rys. 68 oraz rys. 69).

W literaturze energia lokalizacji ekscytonów na donorach w ZnO wynosi około 11 meV²²⁷. W przypadku badanych supersieci {ZnO/CdO}₃₀ energia ta mieści się w zakresie od 10.5 do 12.6 meV.

Podsumowując, widma PL supersieci {ZnO/CdO}₃₀ nie wykazują istotnej zależności od temperatury wzrostu ani od orientacji podłoża szafirowego. Zaobserwowano, że wzrost temperatury podłoża prowadzi do zmniejszenia intensywności pików DAP. Położenie pików NBE wskazuje, że główny wkład do emisji pochodzi z warstw czystego ZnO w supersieciach. Emisja związana z obecnością defektów jest prawie niewidoczna zarówno dla supersieci osadzonych na podłożach *m*-Al₂O₃, jak i *c*-Al₂O₃.



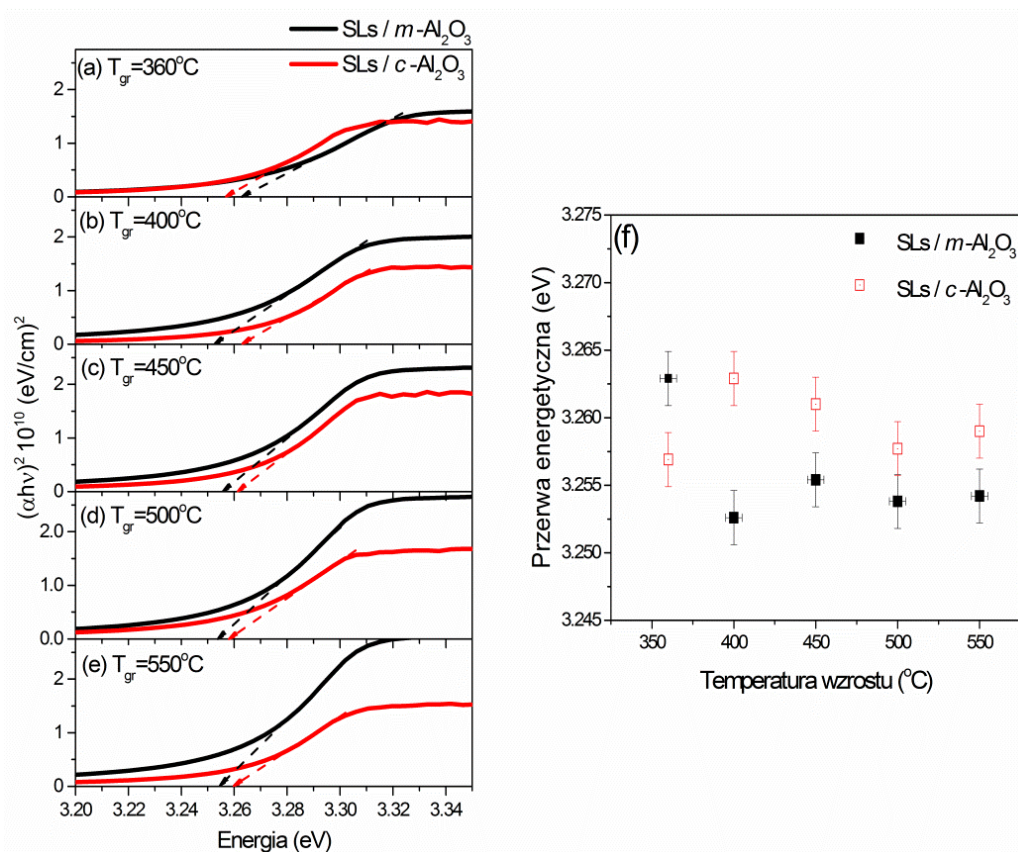
Rys. 68. Położenie pików FX, D°X oraz DAP w funkcji temperatury dla supersieci {ZnO/CdO}₃₀ osadzonych na podłożach szafirowych o orientacji *m* w temperaturach: (a) 360°C, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 500°C, oraz (e) 550°C.



Rys. 69. Położenie pików FX, D°X oraz DAP w funkcji temperatury dla supersieci {ZnO/CdO}₃₀ osadzonych na podłożach szafirowych o orientacji *c* w temperaturach: (a) 360°C, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 500°C, oraz (e) 550°C.

Analiza przerwy energetycznej supersieci

Energia przerwy energetycznej supersieci {ZnO/CdO}₃₀ osadzonych na podłożach *m*- i *c*-Al₂O₃ została obliczona za pomocą równania (20). Należy zauważyć, że widma transmitancji zostały zebrane w temperaturze pokojowej. Wykresy Tauca¹⁹² badanych supersieci przedstawiono na rys. 70a-e. Dla analizowanych próbek optyczna przerwa energetyczna zmienia się w zakresie od 3.253±0.005 do 3.263±0.005 eV w przypadku supersieci osadzonych na podłożu *m*-Al₂O₃, natomiast dla supersieci osadzonych na podłożu *c*-Al₂O₃ wartości te wynoszą od 3.251±0.005 do 3.263±0.005 eV w zależności od zastosowanej temperatury podłoża (rys. 70f). Przerwa energetyczna supersieci {ZnO/CdO}₃₀ osadzonych na podłożu *m*-Al₂O₃ jest mniejsza niż przerwa energetyczna supersieci {ZnO/CdO}₃₀ osadzonych na podłożu *c*-Al₂O₃. Większą przerwę energetyczną zaobserwowano wcześniej w przypadku supersieci {ZnO/CdO}_n o różnych grubościach podwarstw osadzonych na podłożu szafirowym o orientacji *c*, w porównaniu z identycznymi supersieciami osadzonymi na podłożach *m*- i *r*-Al₂O₃ (patrz podrozdział 5.2).



Rys. 70. Wykresy Tauc'a otrzymane dla supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych w różnych temperaturach wzrostu: (a) 360°C, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 500°C, (e) 550°C; oraz (f) przerwa energetyczna supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ o różnej orientacji w funkcji temperatury wzrostu. Na rysunkach czarne oraz czerwone kolory odpowiadają supersieciom osadzonym na podłożach *m*- oraz *c*-Al₂O₃, odpowiednio.

Według danych literaturowych grubość podwarstw w strukturach wielowarstwowych wpływa na wartość przerwy energetycznej^{199,228}, co zostało potwierdzone analizą wcześniej omawianych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ (patrz podrozdział 5.2). Ponadto jakość krystaliczna, wielkość ziaren oraz parametry wzrostu itd. mogą wpływać na przerwę energetyczną²²⁹. Zależność przerwy energetycznej od temperatury wzrostu supersieci, widoczna na rys. 70f, może być przypisana pogorszeniu jakości struktury krystalicznej supersieci wraz ze zwiększeniem temperatury podłoża, co zostało potwierdzone wynikami pomiarów XRD i TEM (patrz podrozdziały 5.4). W przypadku analizowanych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu *m*-Al₂O₃ jakość struktur ulega poprawie wraz ze spadkiem temperatury wzrostu, co przekłada się na przesunięcie wartości przerwy energetycznej w stronę wyższych energii. W literaturze²³⁰ zaobserwowano mniejszą przerwę energetyczną dla czystej warstwy ZnO osadzonej na podłożu *c*-Al₂O₃ w porównaniu do warstwy ZnO wyhodowanej na podłożu *m*-Al₂O₃.

Według przeprowadzonej analizy w tym podrozdziale, optyczna przerwa energetyczna supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury podłoża od 360 do 550°C. Fakt ten może być związany ze zwiększeniem ilości defektów w badanych strukturach.

5.5 Wpływ wygrzewania w temperaturze 900°C na właściwości supersieci {ZnO/CdO}₃₀ osadzonych na podłożu *m*-Al₂O₃

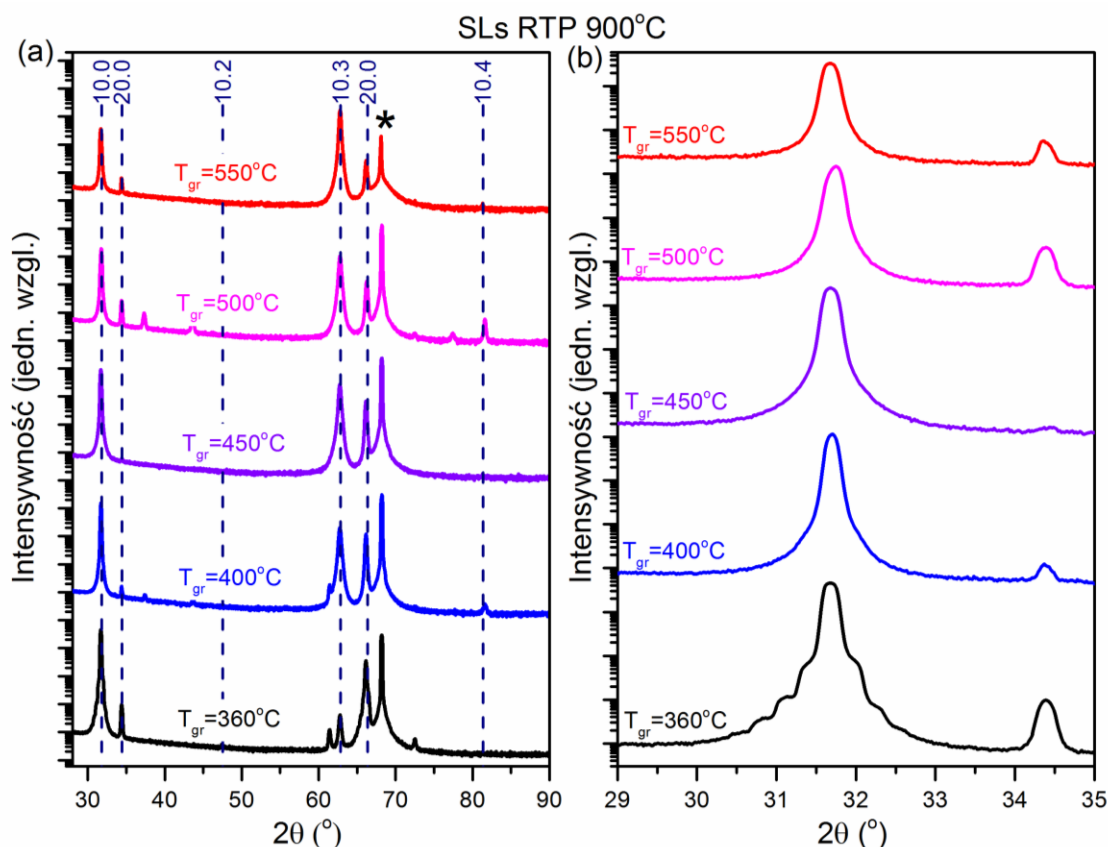
Zrozumienie wpływu wysokiej temperatury na właściwości strukturalne i optyczne struktur wielowarstwowych ma kluczowe znaczenie z punktu ich praktycznego wykorzystania zarówno w różnych urządzeniach optoelektronicznych, jak i w celu aktywacji termicznej jonów RE (w przypadku ich wprowadzenia do struktur kwantowych). W tym celu niedomieszkowane supersieci {ZnO/CdO}₃₀ osadzone na podłożu *m*-Al₂O₃ zostały poddane wygrzewaniu (metodą RTP) w temperaturze 900°C.

Analiza badań strukturalnych

Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzono, aby zbadać zmiany w strukturze krystalograficznej supersieci {ZnO/CdO}₃₀ osadzonych na podłożu *m*-Al₂O₃ w zakresie temperatur 360-550°C po wygrzewaniu w temperaturze 900°C w atmosferze O₂ przez 5 minut. Na rys. 71a przedstawiono krzywe dyfrakcyjne θ -2 θ supersieci {ZnO/CdO}₃₀ po procesie RTP. W podrozdziale 5.4 zidentyfikowano piki dyfrakcyjne dla tych samych supersieci przed procesem wygrzewania (patrz rys. 56a), tj. *as-grown*. Tej identyfikacji użyto w poniższej analizie.

Na rys. 71b przedstawiono skany 2 θ - ω analizowanych supersieci. Należy podkreślić, że po wygrzewaniu piki satelitarne nadal są widoczne w próbce osadzonej w najniższej temperaturze (360°C). Dla struktur wyhodowanych w zakresie temperatur od 400°C do 550°C zanik pików satelitarnych częściową lub całkowitą degradację okresowej struktury supersieci po procesie RTP w 900°C. Prawdopodobnie jest to związane z interdyfuzją atomów Cd i Zn do sąsiednich podwarstw na skutek działania wysokiej temperatury. Według analizy struktur *as-grown*, zwiększenie temperatury wzrostu prowadzi do zmniejszenia grubości podwarstw CdO, co sprzyja szybszej interdyfuzji i tworzeniu stopu trójskładnikowego ZnCdO po procesie RTP. Wniosek ten został wcześniej potwierdzony przez M. Stachowicza i in.²³¹, którzy dostarczyli dane dotyczące współczynnika interdyfuzji w stopach ZnCdO wygrzewanych w stosunkowo niskiej temperaturze (650°C). M. Lopez-Ponce i in.²³² natomiast zaobserwowali dyfuzję atomów Cd do bariery ZnO w wielostudniach ZnCdO/ZnO, co skutkowało zmniejszeniem zawartości Cd w studniach kwantowych.

Dominujący pik XRD ZnO/CdO 10.0 jest przesunięty ku większym wartościom kątów Bragga w porównaniu ze strukturami *as-grown*, prawdopodobnie z powodu interdyfuzji atomów. Parametry sieciowe *a* i *c* obliczone na podstawie położenia kąтового refleksów 10.0 oraz 10.3 przy użyciu równania (11) zostały podane w Tabeli 10. Po wygrzewaniu w temperaturze 900°C nie zaobserwowano zależności między temperaturą wzrostu a stałymi sieci krystalicznej supersieci {ZnO/CdO}₃₀ (otrzymane zmiany wartości stałych sieciowych *a* i *c* dla wygrzanych supersieci mieszczą się w granicach błędu pomiarowego). Jednak w porównaniu z wartościami dla struktur *as-grown*, dla supersieci po wygrzewaniu w 900°C odnotowano zmniejszenie stałej sieci krystalicznej *a* oraz zwiększenie stałej sieci krystalicznej *c* (patrz Tabela 9). Różnica ta może być spowodowana dyfuzją atomów Cd w analizowanych supersieciach po procesie RTP.



Rys. 71. (a) Dyfraktogramy rentgenowskie θ - 2θ (w skali półlogarytmicznej) dla supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ po wygrzewaniu w 900°C osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ w różnych temperaturach wzrostu. Na rysunku przerywane granatowe pionowe linie odpowiadają pikom dyfrakcyjnym pochodzącym od płaszczyzn sieciowych WZ-ZnO (karta ICDD 00-005-0664), a symbolem * oznaczono pik dyfrakcyjny odpowiadający refleksowi pochodzącemu od płaszczyzny sieciowej m podłoża Al_2O_3 (karta ICDD 00-050-0792); oraz (b) krzywe dyfrakcyjne 2θ - ω o wysokiej rozdzielczości kątowej dla tych samych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$.

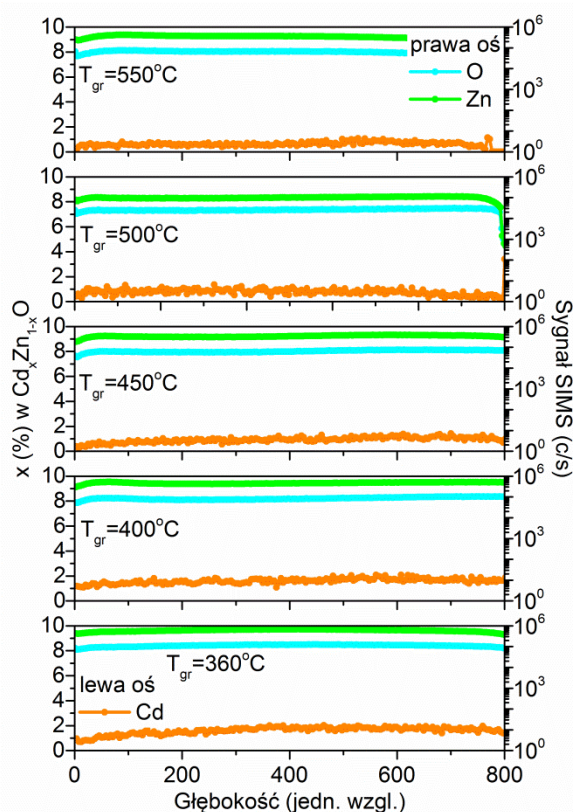
Tabela 10. Parametry sieci krystalicznej a i c supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych w różnych temperaturach wzrostu (T_{gr}) na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ po wygrzewaniu w temperaturze 900°C

nazwa próbki	T_{gr} (°C)	$a \pm 0.003$ (Å)	$c \pm 0.003$ (Å)
Z360	360	3.258	5.211
Z400	400	3.256	5.214
Z450	450	3.258	5.213
Z500	500	3.252	5.212
Z550	550	3.260	5.208

Wygrzewanie supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ w temperaturze 900°C przez 5 minut powoduje zanik struktury wielowarstwowej, z wyjątkiem supersieci osadzonej w najniższej temperaturze (360°C). Prawdopodobnie jest to związane z interdyfuzją atomów Cd i w rezultacie powstawaniem stopów trójskładnikowych ZnCdO . Wszystko wskazuje na to, że większa liczba defektów w próbkach osadzonych w wyższych temperaturach podłoża przyspiesza migrację Cd. Po wygrzewaniu supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ odnotowano obniżenie stałej sieci krystalicznej a oraz zwiększenie stałej sieci krystalicznej c w porównaniu do wartości przed wygrzewaniem (patrz Tabel 9).

Analiza danych SIMS

Wyniki pomiarów SIMS dla supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ wygrzanych w temperaturze 900°C zostały przedstawione na rys. 72. Profile głębokościowe SIMS po procesie RTP dla wszystkich badanych próbek są podobne; sygnał Cd^+ jest stosunkowo równomierny w całym obszarze struktur, co wskazuje na efektywną interdyfuzję pomiędzy sąsiednimi warstwami w supersieciach. Fakt ten potwierdza wyniki pomiarów XRD supersieci po wygrzewaniu. Warto podkreślić, że jednorodny rozkład Cd został wcześniej zaobserwowany dla rozpatrywanych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ wygrzanych w identycznych warunkach z cienkimi warstwami CdO o grubościach do 5 nm (patrz podrozdział 5.3).

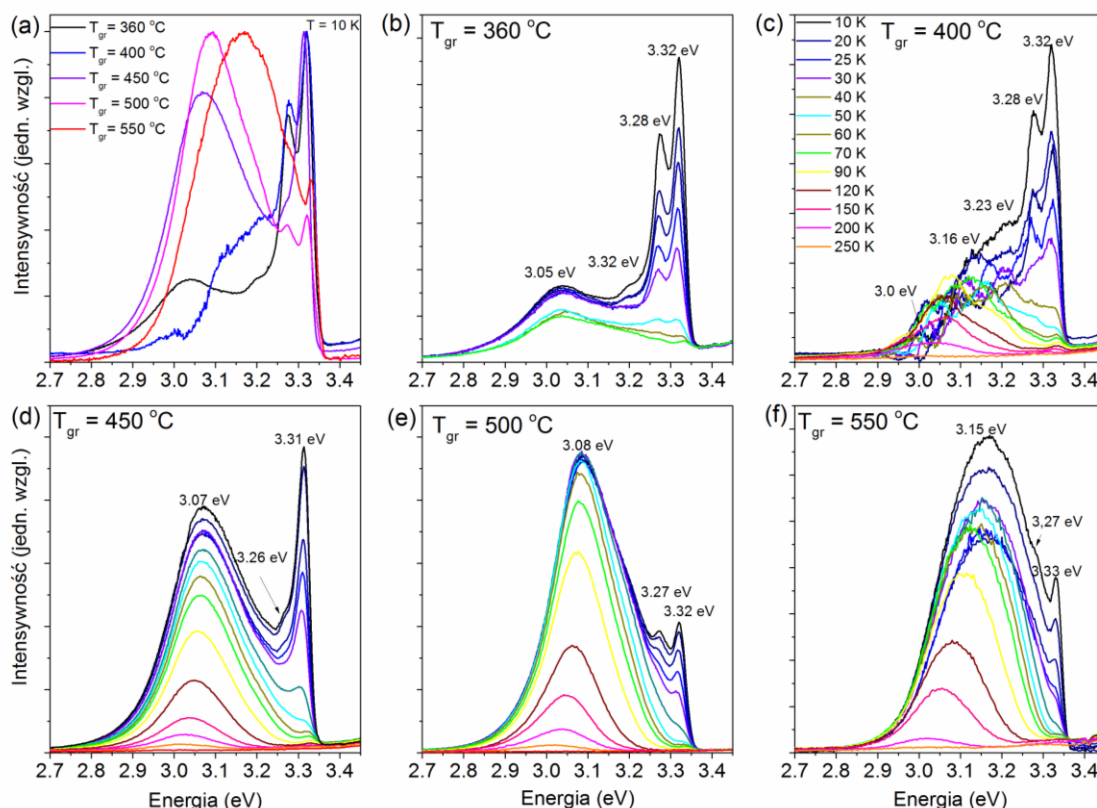


Rys. 72. Profile głębokościowe SIMS supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ po wygrzewaniu w temperaturze 900°C . Prawa oś: niebieskie i zielone linie pochodzą od sygnałów O^- i Zn^+ , gdy lewa oś – pomarańczowe linie odpowiadają zawartości Cd (rysunek zaczerpnięty z pracy E. Przeździecka i in.¹⁸⁷, numer licencji 5794660862110).

Właściwości luminescencyjne

Na rys. 73a-f przedstawiono widma PL supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ po procesie RTP w temperaturze 900°C . Widma pokazane na rys. 73a zostały zebrane w niskiej temperaturze ($\sim 10\text{ K}$) i są znormalizowane do 1 w celu ułatwienia porównania. Na tym rysunku widać, że w przeciwieństwie do widm PL supersieci *as-grown* (patrz rys. 65a) widma PL struktur po procesie RTP wykazują dużą zmianę wraz ze zmianą temperatury wzrostu struktur. Położenie pików PL supersieci *as-grown* zostało zidentyfikowane w podrozdziale 4.5. Po wygrzewaniu w supersieciach zaobserwowano pasmo przykrawędziowe (NBE) w położeniu energetycznym 3.310-3.330 eV, a także szerokie pasmo defektowe w zakresie energii 2.750-3.250 eV o różnej intensywności względem

linii NBE. Piki emisyjne NBE są poszerzone i przesuwają się ku czerwieni w porównaniu do linii emisyjnych supersieci *as-grown* (rys. 65a). Przesunięcie to prawdopodobnie jest związane ze zmianą przerwy energetycznej spowodowaną wygrzewaniem (będzie omówione poniżej), które powoduje formowanie stopu trójskładnikowego na skutek dyfuzji atomów Zn i Cd do sąsiednich warstw. Formowanie stopu trójskładnikowego zostało potwierdzone wcześniej wynikami pomiarów XRD oraz SIMS.



Rys. 73. (a) Zn-normalizowane widma PL supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ po wygrzewaniu w temperaturze 900 °C zebrane w temperaturze 10 K. Widma PL w funkcji temperatury dla supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ po procesie RTP w temperaturach wzrostu: (b) 360 °C, (c) 400 °C, (d) 450 °C, (e) 500 °C, oraz (f) 550 °C (rysunek zaczerpnięty z pracy E. Przeździecka i in.¹⁸⁷, numer licencji 5794660862110).

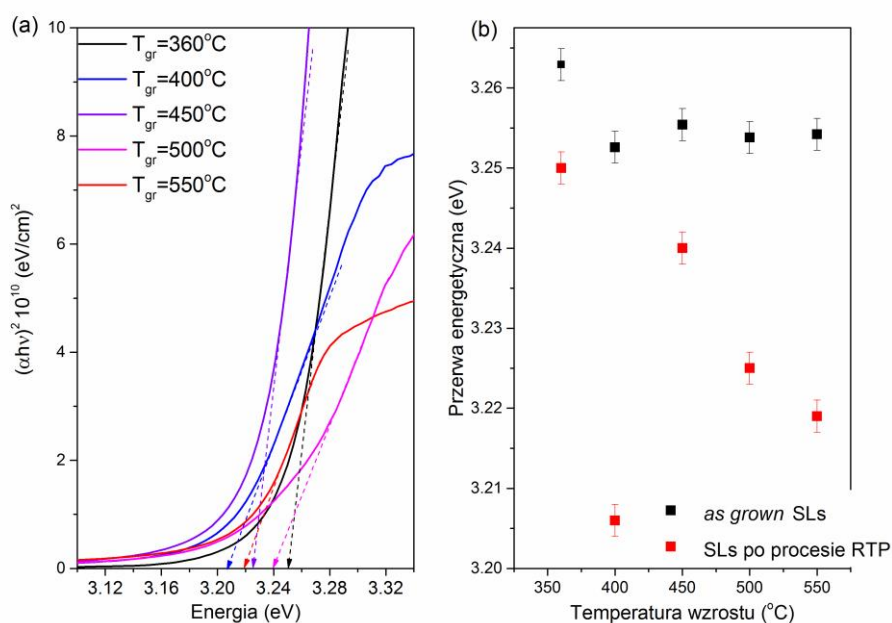
Dla struktur po wygrzewaniu, wraz ze wzrostem temperatury podłoża intensywność emisji związanej z obecnością defektów wzrasta. Jak widać na rys. 73e-f, w przypadku supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ wyhodowanych w stosunkowo wysokich temperaturach (500 °C oraz 550 °C) intensywność pasma defektowego jest większa niż w strukturach osadzonych w niższych temperaturach (360 °C i 400 °C). Zgodnie z analizą obrazów TEM i krzywych XRD jakość interfejsów struktur *as-grown* pogarsza się wraz ze wzrostem temperatury podłoża, co świadczy o zwiększeniu liczby defektów strukturalnych. Fakt ten oznacza, że defekty mogą przyspieszać dyfuzję atomów Cd podczas procesu wygrzewania. W konsekwencji różnice w widmach PL supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ po wygrzewaniu w temperaturze 900 °C można przypisać odmiennej szybkości dyfuzji Cd oraz powstawaniu stopu trójskładnikowego ZnCdO o różnym składzie.

Podsumowując, widma PL supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ po wygrzewaniu w temperaturze 900 °C przez 5 minut różnią się znacznie w zależności od użytej

temperatury podłoża. Dla struktury osadzonej w najniższej temperaturze wzrostu (360°C) widma PL po procesie RTP są w pewien sposób podobne do widm PL supersieci *as-grown* {ZnO/CdO}₃₀, gdzie dominuje emisja przykrawędziowa. W supersieciach {ZnO/CdO}₃₀ osadzonych w wyższych temperaturach zaczyna dominować emisja przypisana defektom. Pomimo faktu, że supersieci wyhodowane w różnych temperaturach wykazują podobną jakość strukturalną, reagują one różnie na proces wygrzewania. Jest to kluczowe dla sterowania właściwościami urządzeń, w których takie supersieci mogłyby znaleźć zastosowanie.

Analiza przerwy energetycznej supersieci

Przerwa energetyczna supersieci {ZnO/CdO}₃₀ po procesie RTP w temperaturze 900°C (rys. 74a) została oszacowana w sposób analogiczny do metody zastosowanej dla supersieci *as-grown* {ZnO/CdO}_n, opisaney w podrozdziale 5.2. Po wygrzewaniu wartość przerwy energetycznej jest mniejsza w porównaniu do wartości dla supersieci *as-grown*. Jak wcześniej wspomniano, wygrzewanie supersieci w temperaturze 900°C spowodowało formowanie stopów trójskładnikowych ZnCdO w wyniku wbudowania Cd do podsieci ZnO, co przesunęło przerwę energetyczną ku czerwieni, jak pokazano na rys. 74b. Temperatura wzrostu miała również wpływ na przerwę energetyczną struktur po wygrzewaniu. Otrzymane wyniki są skorelowane z pomiarami fotoluminescencji. Przesunięcie przerwy energetycznej ku czerwieni po wygrzewaniu świadczy o skutecznym wbudowaniu Cd do struktury ZnO w wyniku interdyfuzji.



Rys. 74. (a) Wykresy Tauc'a otrzymane dla supersieci {ZnO/CdO}₃₀ po wygrzewaniu w temperaturze 900°C; oraz (b) porównanie przerwy energetycznej supersieci {ZnO/CdO}₃₀ w funkcji temperatury wzrostu przed (czarne kwadraty) i po wygrzewaniu (czerwone kwadraty).

5.6 Wpływ wygrzewania w różnych temperaturach na właściwości supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$

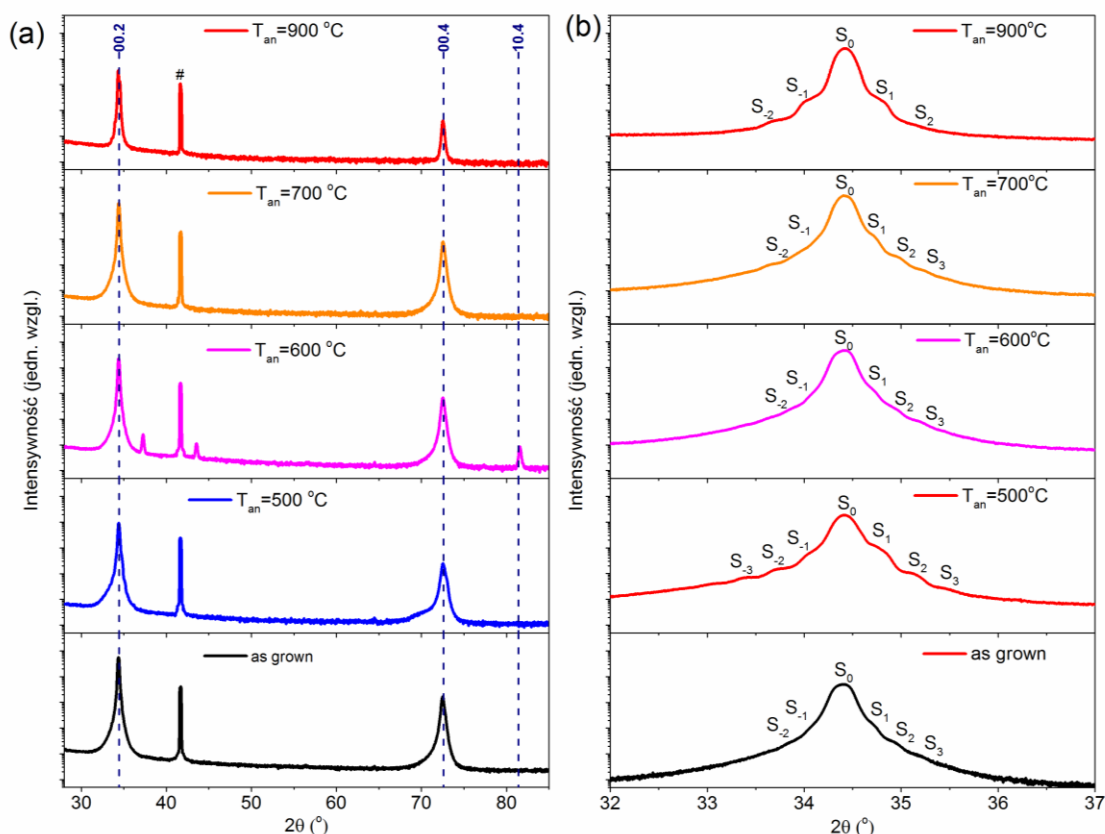
Aby zrozumieć wpływ różnych temperatur wygrzewania na właściwości struktur wielowarstwowych, niedomieszkowane supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ wyhodowane na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ zostały poddane procesowi RTP w zakresie temperatur od 500°C do 900°C w atmosferze O_2 przez 5 minut. W tym celu, spośród supersieci osadzonych na podłożu szafirowym o orientacji c w zakresie temperatur $360\text{--}550^\circ\text{C}$, wybrano supersieć $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ wyhodowaną w temperaturze 500°C . Po wygrzewaniu supersieci zostały ponownie zbadane.

Analiza badań strukturalnych

Na rys. 75a przedstawiono krzywe dyfrakcyjne $\theta\text{-}2\theta$ supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ przed i po wygrzewaniu w różnych temperaturach (500 , 600 , 700 oraz 900°C). Piki dyfrakcyjne refleksów 00.2 , 00.4 oraz 10.4 badanych struktur odpowiadają heksagonalnej strukturze wurcytu ZnO . Te same piki dyfrakcyjne wcześniej zaobserwowano dla supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ przed wygrzewaniem na rys. 56b (patrz podrozdział 5.4).

Dla tych struktur wyznaczono jedynie parametr sieciowy c z krzywych $2\theta\text{-}\omega$ (rys. 75b). Parametr sieci krystalicznej c został obliczony przy użyciu równania dla struktury heksagonalnej (11), a otrzymane wartości zostały podane w Tabeli 11. Niewielkie zwiększenie stałej sieci krystalicznej c supersieci jest związane z włączeniem jonów Cd^{2+} do sieci macierzystej ZnO w wyniku interdyfuzji, która następuje przy zwiększaniu temperatury wygrzewania. Należy przypomnieć, że promień jonowy Cd^{2+} ($0.94 \text{ \AA}$) jest większy w porównaniu do Zn^{2+} ($0.74 \text{ \AA}$)³⁸.

Na rys. 75b przedstawiono skany $2\theta\text{-}\omega$ analizowanych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ po wygrzewaniu w różnych temperaturach. Wyraźnie widoczny pik dyfrakcyjny refleksu ZnO/CdO 00.2 odpowiadający 0-rzędowi (S_0) oraz otaczające go słabo widoczne piki satelitarne wyższych rzędów (S_1 , S_2 itd.) pochodzące od struktury okresowej badanych supersieci, potwierdzają formowanie struktury okresowej. Piki satelitarne supersieci obserwowano wcześniej w strukturach *as-grown* osadzonych na podłożu Al_2O_3 o orientacji m (patrz podrozdziały 5.2 i 5.4). Ze wzrostem temperatury wygrzewania piki satelitarne supersieci stają się mniej widoczne, jednak nawet po wygrzewaniu w temperaturze 900°C nadal są rozpoznawalne. Zgodnie z analizą przeprowadzoną analogicznie do opisanej w podrozdziale 5.4, położenie lokalnych maksimów pików satelitarnych ($\sin \theta$) w funkcji ich rzędu n wykazuje liniowe zachowanie (rysunek nie został zamieszczony), co sugeruje jednolitą strukturę okresową supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ przed i po wygrzewaniu. Zmiana nachylenia liniowego dopasowania świadczy o zmniejszeniu okresu badanych supersieci wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania.



Rys. 75. (a) Dyfraktogramy rentgenowskie θ - 2θ (w skali półlogarytmicznej) dla supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ wygrzanych w różnych temperaturach. Na rysunku przerywane granatowe pionowe linie odpowiadają pikom dyfrakcyjnym pochodzącym od płaszczyzn sieciowych WZ-ZnO (karta ICDD 00-005-0664). Symbolem # oznaczono pik dyfrakcyjny odpowiadający refleksowi pochodzącemu od płaszczyzny sieciowej c podłoża Al_2O_3 (karta ICDD 00-050-0792); oraz (b) krzywe dyfrakcyjne 2θ - ω o wysokiej rozdzielczości kątowej dla tych samych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$.

Pogorszenie jakości supersieci wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania można przypisać migracji atomów Cd i powstaniu stopów trójskładnikowych ZnCdO na granicach interfejsów podwarstw. Należy przypomnieć, że w przypadku supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonej w analogicznych warunkach, ale na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$, piki satelitarne przestały być widoczne po wygrzewaniu w 900°C . Fakt ten może być związany z różną szybkością dyfuzji atomów Cd w supersieciach $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ w zależności od dominującego kierunku ich wzrostu przy identycznych warunkach wygrzewania. Na przykład, w badaniu²³³ przeanalizowano dyfuzję jonów Ni^{2+} wzdłuż osi c i a monokryształu ZnO. Z tych badań wynika, że dyfuzja wzdłuż osi a jest nieco szybsza niż wzdłuż osi c , co może być związane z różnicą polarności warstw ZnO.

Tabela 11. Wartości parametru sieci krystalicznej c supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ po wygrzewaniu w różnych temperaturach.

nazwa próbki	$c \pm 0.003$ (Å)
as-grown	5.200
RTP 500°C	5.206
RTP 600°C	5.208
RTP 700°C	5.207
RTP 900°C	5.208

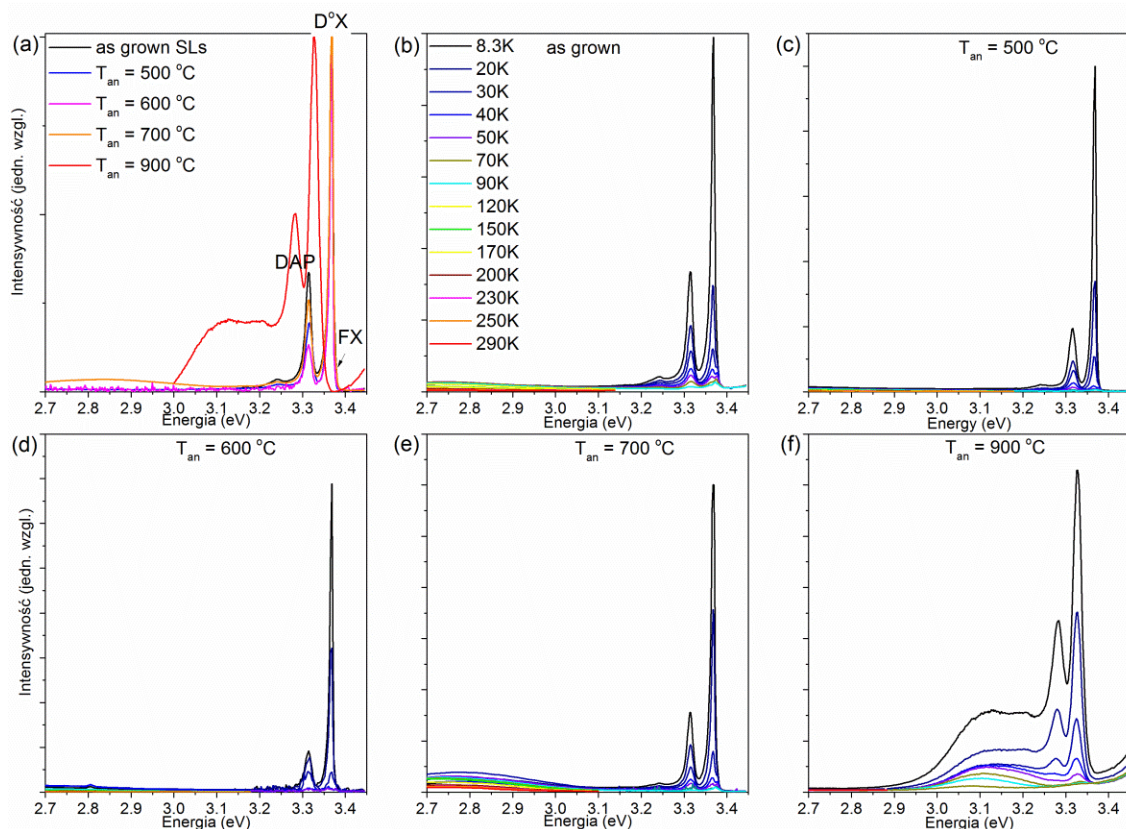
Wyrzewanie supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ w zakresie temperatur od 500 do 900°C nie powoduje znaczących zmian w strukturze krystalicznej badanych próbek, jednak powoduje zwiększenie stałej sieci krystalicznej c . Fakt ten może świadczyć o zwiększeniu interdyfuzji pierwiastków i powstawaniu stopów trójskładnikowych ZnCdO wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania.

Właściwości luminescencyjne

Wyniki pomiarów PL w niskiej temperaturze dla supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ przed i po procesie RTP przedstawiono na rys. 76. Dla wszystkich próbek dominuje pik przy 3.368 ± 0.002 eV, najprawdopodobniej pochodzący z przejścia D^0X . Zgodnie z analizą przedstawioną w podrozdziale 5.4, słaby pik przy 3.326 ± 0.002 eV został przypisany rekombinacji DAP. Linie D^0X i DAP zanikają po wygrzewaniu supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ w temperaturze 900°C, a dominujący pik UV przesuwają się nieznacznie w stronę niższych energii od 3.368 ± 0.002 eV do 3.327 ± 0.002 eV. Wyniki pomiarów PL analizowanych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ po wygrzewaniu w temperaturze 900°C są podobne do otrzymanych widm PL supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ w niskich temperaturach (360°C) po wygrzewaniu w tych samych warunkach (patrz rys. 73b). Dla supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonej na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ emisja z poziomów defektowych (pik zlokalizowany przy 3.126 ± 0.002 eV) staje się wyraźnie widoczna po wygrzewaniu w temperaturze 900°C (rys. 76f). Natomiast emisja defektowa dominowała dla supersieci osadzonych na podłożach $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ w temperaturze 500°C i powyżej (patrz rys. 73e).

Analiza widm PL zarówno supersieci *as-grown*, jak i po procesie RTP wskazuje (rys. 76a), że emisja supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ przed wygrzewaniem jest podobna do charakterystycznej emisji czystych warstw ZnO. Można przypuszczać, że jest to związane z bardzo cienkimi podwarstwami CdO, które mają nieznaczny wpływ na właściwości optyczne supersieci. Wcześniej zaobserwowano ten efekt w przypadku supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ przed procesem RTP. Wydaje się, że wygrzewanie w temperaturze do 700°C nie powoduje znaczącej dyfuzji Cd do sąsiednich warstw ZnO. Dlatego też widma PL supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ po wygrzewaniu w temperaturach 500 i 600°C nie różnią się znacząco od widm PL struktury *as-grown*.

Następnie przeprowadzono badania temperaturowe w celu głębszej analizy właściwości optycznych omawianych supersieci. Widma PL supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ po wygrzewaniu w temperaturach 500°C-900°C, zmierzone w funkcji temperatury w zakresie od 10 do 290 K, przedstawiono na rys. 76c-f. Na rysunku widać, że wraz ze wzrostem temperatury pomiaru dominujący pik D^0X przesuwają się ku niższym energiom, a następnie zanika przy temperaturach powyżej ~100 K. Intensywność emisji swobodnego ekscytonu (FX), znajdującej się w wyższej energii niż D^0X , wzrasta wraz ze wzrostem temperatury pomiarowej i zaczyna dominować nad intensywnością linii D^0X w temperaturach powyżej 70 K. Położenie energetyczne i zachowanie w funkcji temperatury tych pików są typowe dla struktur opartych na ZnO ⁶¹.



Rys. 76. (a) Znormalizowane widma PL supersieci $\{ZnO/CdO\}_{30}$ przed i po wygrzewaniu, zebrane w niskich temperaturach (~ 10 K). Widma PL w funkcji temperatury supersieci $\{ZnO/CdO\}_{30}$: (b) *as-grown*, oraz wygrzanych w temperaturach: (c) 500°C , (d) 600°C , (e) 700°C , i (f) 900°C .

Jak już wcześniej wspomniano, pik w energii 3.310-3.320 eV w literaturze zazwyczaj jest przypisywany kilku procesom rekombinacji, takim jak rekombinacja TES, rekombinacja swobodnych elektronów na neutralnych akceptorach (e, A^0), rekombinacja par donor-akceptor (DAP) lub repliki fononowe LO emisji FX lub D^0X (przejścia te zdefiniowane w podrozdziale 1.4). Biorąc pod uwagę zaobserwowane zachowanie pików w energii 3.310-3.320 eV w funkcji temperatury oraz dane literaturowe^{46,61,225}, można przypuszczać, że emisja w tym obszarze może być związana z rekombinacją DAP.

Pasmo emisji defektowej (DLE) zaobserwowane w zakresie od 2.400 do 3.100 eV jest w przypadku ZnO głównie powiązane z różnymi rodzimymi defektami^{39,54,234}. Intensywność zielonej luminescencji (w zakresie energii 2.240-2.380 eV), wzrasta wraz ze wzrostem temperatury pomiaru do 50-70 K, a następnie maleje w wyższych temperaturach. Jednym z mechanizmów, który mógłby to wyjaśnić, jest rozpad ekscytonów związanych na neutralnych donorach wraz ze wzrostem temperatury pomiarowej: $D^0X \rightarrow D^0 + FX$. W rezultacie donory neutralne mogą uczestniczyć w przejściach promienistych $D^0 \rightarrow V_{Zn}$, zwiększając tym samym intensywność emisji defektowej, podczas gdy w niskiej temperaturze elektrony w stanach podstawowych nie biorą udziału w rekombinacji²³⁴.

Po wygrzewaniu analizowanej supersieci $\{ZnO/CdO\}_{30}$ w temperaturze 900°C pik UV przesuwają się nieznacznie w kierunku niższych energii od 3.368 eV do 3.327 eV. Zmiana położenia pików po procesie RTP zgadza się z wcześniejszymi obserwacjami dla

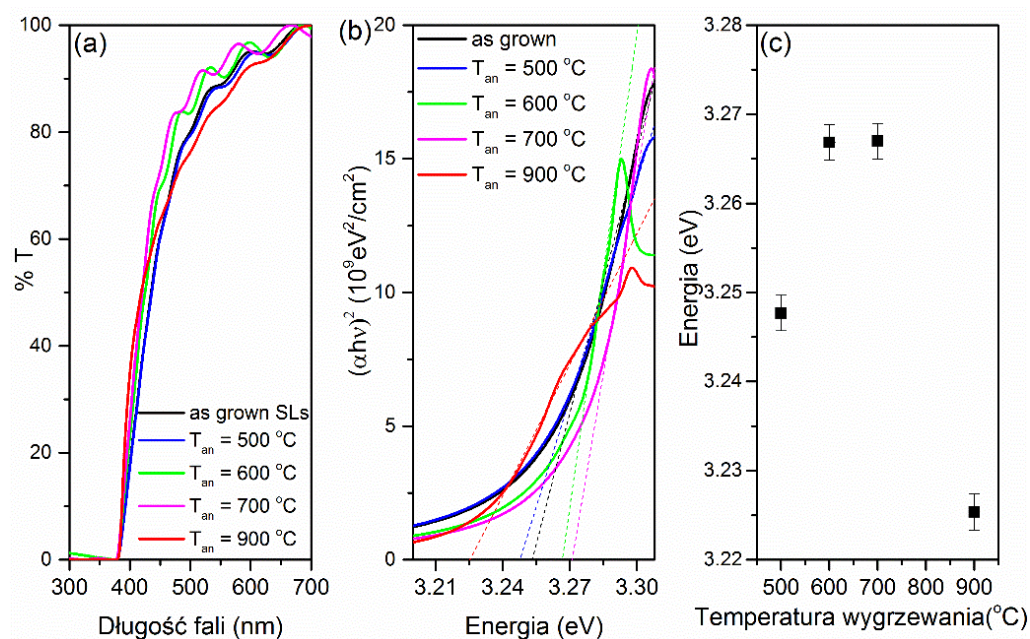
warstw ZnCdO ¹⁴⁴. Po wygrzewaniu podwójnej heterostruktury $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}/\text{ZnO}$ przez 30 minut w powietrzu w temperaturze 970°C , luminescencja, przypisana ekscytonom związanym na neutralnych donorach i ekscytonom swobodnym zanikła, a pojawił się szeroki pik²³⁵. Różnica w widmach PL przed i po procesie RTP w temperaturze 900°C może być wytłumaczona dyfuzją Cd do warstw ZnO, w wyniku czego może powstać stop ZnCdO .

Według analizy widm PL, wygrzewanie supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ w temperaturach $500\text{--}700^\circ\text{C}$ nie prowadzi do istotnych zmian ich właściwości optycznych. Jednak po procesie RTP w 900°C piki PL przesuwają się w kierunku niższych energii, co najprawdopodobniej jest wynikiem dyfuzji pierwiastków i w konsekwencji formowania stopów trójskładnikowych ZnCdO .

Analiza przerwy energetycznej supersieci

Widma transmitancji supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ po wygrzewaniu w różnych temperaturach przedstawiono na rys. 77a. Korzystając ze wzoru (20) przedstawionego w podrozdziale 5.2, uzyskane wartości przerwy energetycznej zostały umieszczone w Tabeli 12 oraz zaprezentowane na rys. 77c. Energia przerwy energetycznej zmienia się wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Energia optycznej przerwy energetycznej może być związana z liczbą defektów w kryształach, jak to raportowano w pracach^{236–238}. W wyniku wygrzewania liczba tych defektów może wzrastać lub maleć. W literaturze²³⁵ opisano, że w przypadku cienkich warstw ZnO osadzonych na podłożu kwarcowym zaobserwowano podobne zachowanie polegające na zmniejszeniu przerwy energetycznej wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania od 400 do 700°C . Prawdopodobnie jest to związane ze zmniejszeniem liczby defektów w cienkich warstwach ZnO. Jednak istnieją również doniesienia o przeciwnym efekcie, gdy przerwa energetyczna cienkich warstw ZnO zmniejsza się od 3.14 do 3.02 eV wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania w zakresie $300\text{--}500^\circ\text{C}$ ²³⁹.

Wydaje się, że w analizowanych supersieciach liczba defektów w próbkach wzrosła, co zostało pokazane w pomiarach PL (rys. 76). Jednak prawdopodobnie głównym powodem obniżenia przerwy energetycznej badanych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ jest migracja Cd i formowanie stopów trójskładnikowych ZnCdO , jak wcześniej założono dla supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ po wygrzewaniu w 900°C (patrz podrozdział 5.4). Należy zauważyć, że dyfuzja Cd w strukturach supersieci jednocześnie może powodować wzrost liczby defektów w badanych próbkach.



Rys. 77. (a) Widma transmitancji supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ po wygrzewaniu w różnych temperaturach; (b) wykresy Tauc'a otrzymane dla tych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$; oraz (c) zmiana przerwy energetycznej supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ w funkcji temperatur wygrzewania.

Tabela 12. Wartości przerwy energetycznej supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ po wygrzewaniu w różnych temperaturach.

nazwa próbki	$E_g \pm 0.005$ (eV)
as-grown	3.253
RTP 500°C	3.248
RTP 600°C	3.267
RTP 700°C	3.271
RTP 900°C	3.225

Rozdział 6. Supersieci $\{Zn(Cd)O/Zn(Mg)O\}_n$ domieszkowane jonami Eu metodą *in situ* przy użyciu PA-MBE

W tym rozdziale zostaną przeanalizowane supersieci $\{ZnO/CdO\}_{25}$ i $\{ZnCdO/Zn(Mg)O\}_{22}$ domieszkowane *in situ* Eu osadzone metodą epitaksji z wiązek molekularnych z tlenowym źródłem plazmowym. Jak wspomniano powyżej, metoda MBE jest jedną z najbardziej odpowiednich technik do wprowadzania jonów ziem rzadkich do struktur kwantowych, ponieważ umożliwia precyzyjną kontrolę zarówno zawartości domieszki, jak i jej rozmieszczenia w strukturze. Jednak jony europu są najbardziej utleniające spośród jonów RE, co utrudnia ich wprowadzenie do materiału macierzystego podczas wzrostu, szczególnie przy użyciu PA-MBE. Jest to powiązane z tym, że w procesie epitaksji wykorzystuje się źródło reaktywnego tlenu w postaci plazmy tlenowej. Fakt ten wymaga znalezienia optymalnych parametrów wzrostu, aby uzyskać efektywną emisję Eu ze struktur domieszkowanych. Dotychczas w literaturze nie ma dostępnych informacji na temat domieszkowania jonami europu struktur wielowarstwowych opartych na warstwach ZnO i CdO. Uzyskanie supersieci i wielostudni domieszkowanych jonami Eu może stanowić istotny krok w rozwoju nowoczesnych materiałów optoelektronicznych.

Wszystkie supersieci $\{ZnO/CdO\}_{25}$ i $\{Zn(Cd)O/Zn(Mg)O\}_{22}$ domieszkowane *in situ* Eu, opisane w tej części rozprawy doktorskiej, zostały osadzone zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 5.1. Supersieci te zostały wyhodowane w temperaturze 360°C na podłożu szafirowym o orientacji *m*. Wybór podłoża *m*-Al₂O₃ oparto na wynikach badań przedstawionych w rozdziale 5.2, które wskazują na uzyskanie najlepszej jakości supersieci $\{ZnO/CdO\}_n$ na podłożu szafirowym o orientacji *m*. Jedyną zmianą, która miała miejsce pomiędzy uzyskaniem struktur niedomieszkowanych a domieszkowanych, była wymiana plazmowego źródła tlenowego w maszynie MBE. W związku z tym wykorzystano moc pobudzenia aktywnego tlenu o wartości 240 W przy niezmienniej szybkości przepływu O₂. Badania supersieci domieszkowanych jonami Eu zarówno przed, jak i po wygrzewaniu przeprowadzono za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, spektrometrii mas jonów wtórnych, katodoluminescencji, transmisyjnego mikroskopu elektronowego oraz spektroskopii UV-VIS.

6.1 Wpływ domieszkowania jonami Eu na właściwości optyczne supersieci $\{ZnO/CdO\}_{25}$

Po raz pierwszy została osadzona seria supersieci $\{ZnO/CdO\}_{25}$ domieszkowana jonami Eu w procesie wzrostu metodą PA-MBE. Aby aktywować jony Eu zlokalizowane w warstwach CdO, supersieci zostały poddane procesowi szybkiego wygrzewania w wybranych temperaturach w zakresie od 600 do 900°C w atmosferze O₂ przez 1 minutę.

Seria supersieci $\{ZnO/CdO:Eu\}_{25}$, w której jony Eu zostały wprowadzone bezpośrednio podczas procesu wzrostu (*in situ*) do studni kwantowych CdO, składa się z 25 powtórzeń podwarstw ZnO i CdO o różnej grubości. Różna grubość podwarstw

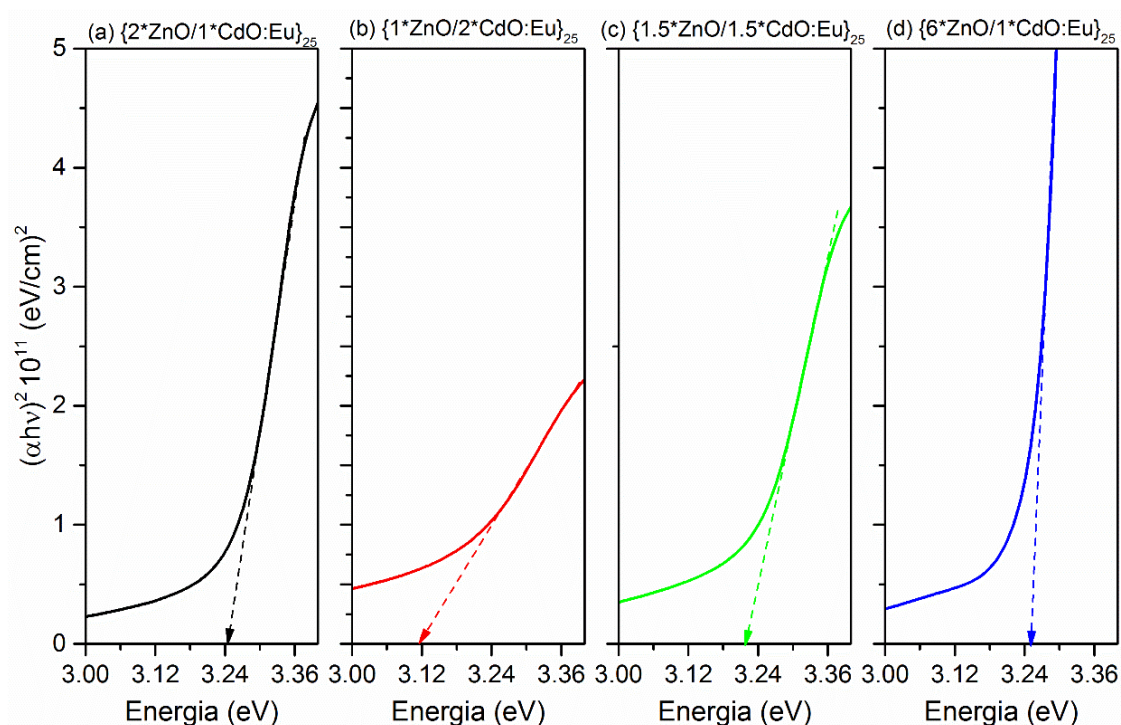
została osiągnięta poprzez różny czas osadzania poszczególnych podwarstw. Szczegóły badanych supersieci zostały przedstawione w Tabeli 13.

Tabela 13. Opis supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ domieszkowanych Eu osadzonych na podłożu szafirowych o orientacji m . Liczba przed podwarstwą wskazuje czas jej osadzania w minutach, a nie grubość.

nazwa próbki	struktura	czas osadzania ZnO (min)	czas osadzania CdO:Eu (min)
M1	$\{2 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$	2	1
M2	$\{1 \times \text{ZnO}/2 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$	1	2
M3	$\{1.5 \times \text{ZnO}/1.5 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$	1.5	1.5
M4	$\{6 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$	6	1

Analiza przerwy energetycznej supersieci

Korzystając ze wzoru (20), obliczono przerwę energetyczną badanych struktur (rys. 78), a otrzymane wartości przerwy podano w Tabeli 14. W tabeli widać, że przerwa energetyczna zależy od czasu osadzania podwarstw. Im dłuższy jest czas osadzania studni kwantowej CdO:Eu w porównaniu z czasem osadzania bariery ZnO, tym bardziej przerwa energetyczna przesuwana jest w kierunku niższych energii. Podobny trend zaobserwowano wcześniej dla niedomieszkowanych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ (patrz podrozdział 5.2).



Rys. 78. Wykresy Tauc'a otrzymane dla supersieci: (a) $\{2 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$ (próbka M1), (b) $\{1 \times \text{ZnO}/2 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$ (próbka M2), (c) $\{1.5 \times \text{ZnO}/1.5 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$ (próbka M3), oraz (d) $\{6 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$ (próbka M4).

Tabela 14. Wartości przerwy energetycznej supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO:Eu}\}_{25}$

nazwa próbki	struktura	$E_g \pm 0.005$
M1	$\{2 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$	3.246
M2	$\{1 \times \text{ZnO}/2 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$	3.114
M3	$\{1.5 \times \text{ZnO}/1.5 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$	3.217
M4	$\{6 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$	3.251

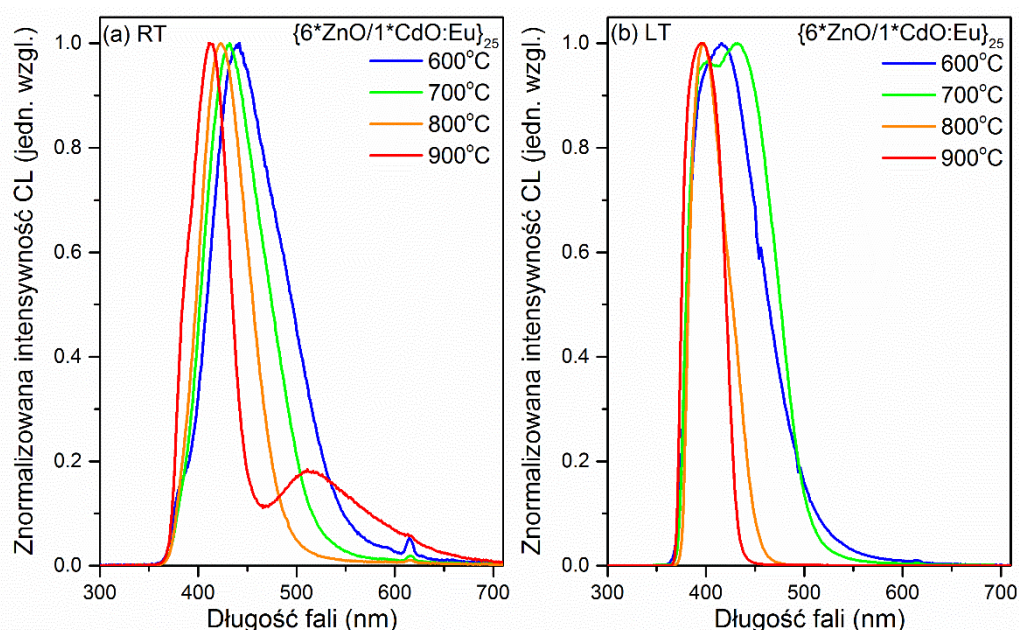
Podsumowując, przerwa energetyczna supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}:\text{Eu}\}_{25}$ zależy od grubości podwarstw ZnO i CdO:Eu. Wartość przerwy energetycznej badanych supersieci zmniejsza się wraz ze wzrostem grubości studni CdO:Eu, co dobrze zgadza się z danymi teoretycznymi dla podobnych badań dotyczących struktur, takich jak CdO/MgO¹⁹⁸, ZnO/MgO¹⁹⁹ oraz GaN/InGaN²²⁸.

Właściwości luminescencyjne

Właściwości luminescencyjne supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{25}$ domieszkowanych Eu w procesie wzrostu zostały zbadane za pomocą pomiarów katodoluminescencji przeprowadzonych w temperaturze pokojowej i niskiej (~5 K). Przed pomiarami struktury poddano procesowi RTP w temperaturach od 600 do 900°C przez 1 minutę w atmosferze O₂. Często, szczególnie w przypadku implantacji pierwiastków z grupy lantanowców do materiału macierzystego, dla termicznej aktywacji jonów ziem rzadkich niezbędne jest zastosowanie wysokich temperatur wygrzewania. Założono, że w przypadku analizowanych supersieci domieszkowanych metodą *in situ*, proces wygrzewania może również poprawić właściwości optyczne tych struktur.

Na rys. 79 przedstawiono znormalizowane widma CL wybranej supersieci $\{6\times\text{ZnO}/1\times\text{CdO}:\text{Eu}\}_{25}$ (próbka M4) po wygrzewaniu w zakresie temperatur 600-900°C zebrane w temperaturze pokojowej i w temperaturze ~5 K. Na rysunku zaobserwowano dominujące szerokie pasmo, pasmo emisji defektowej w obszarze widzialnym oraz pik przy 616 ± 1 nm odpowiadający przejściu $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ jonów Eu^{3+} . Po wygrzewaniu w 600°C widoczny jest słaby pik przy 381 ± 1 nm (3.254 eV), który można przypisać emisji z barier ZnO oraz szerokie pasmo emisyjne (rys. 79a). Mechanizm powstawania tego pasma w tego typu strukturach nie jest znany. Wzrost temperatury wygrzewania prowadzi do przesunięcia oberwanego pasma w kierunku wyższych energii, a jego szerokość połówkowa się zmniejsza. Przesunięcie ku niebieskiemu prawdopodobnie jest wynikiem dyfuzji pierwiastków, co prowadzi do tworzenia stopów trójskładnikowych. Wcześniej zaobserwowano przesunięcie dominującego pików w kierunku mniejszych energii po wygrzewaniu niedomieszkowanych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ w tej samej temperaturze (900°C) i atmosferze (O₂), ale przez czas 5 minut. Co więcej, po wygrzewaniu w 900°C oprócz dominującego pasma widoczna jest emisja związana z obecnością defektów w strukturze (rys. 79a).

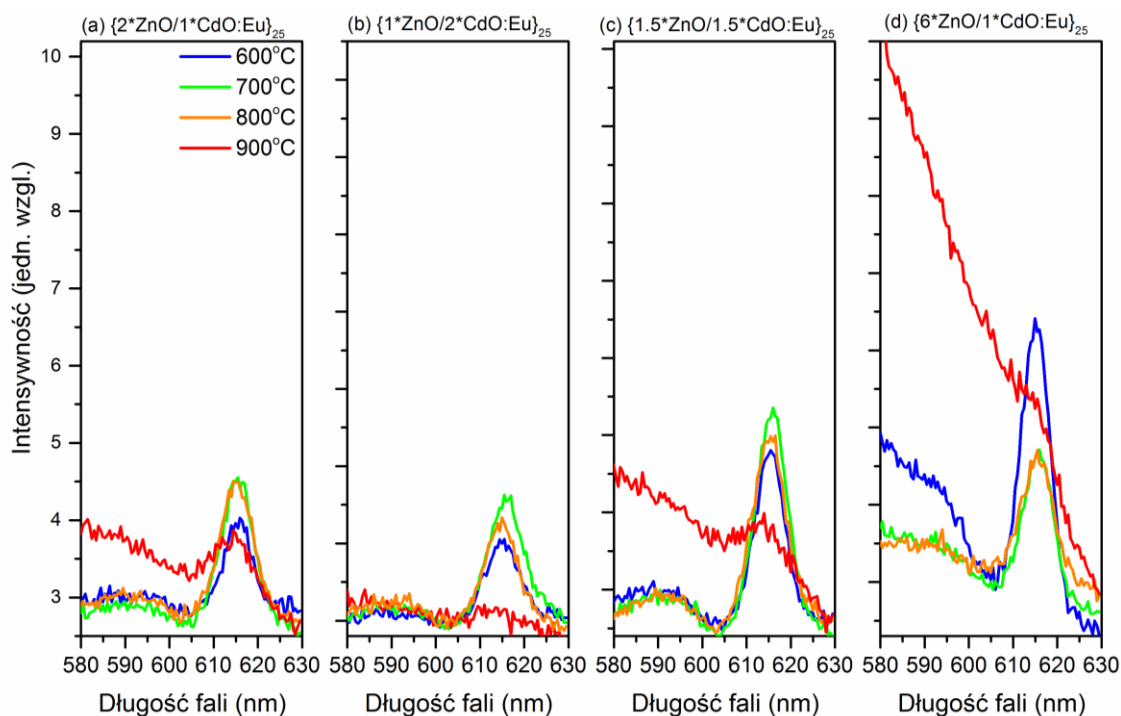
Znormalizowane do 1 widma CL wygrzanych supersieci $\{6\times\text{ZnO}/1\times\text{CdO}:\text{Eu}\}_{25}$, zebrane w temperaturze 5 K, przedstawiono na rys. 79. Widma te różnią się od widm CL zebranych w temperaturze pokojowej dla tej samej struktury pokazanych na rys. 79a.



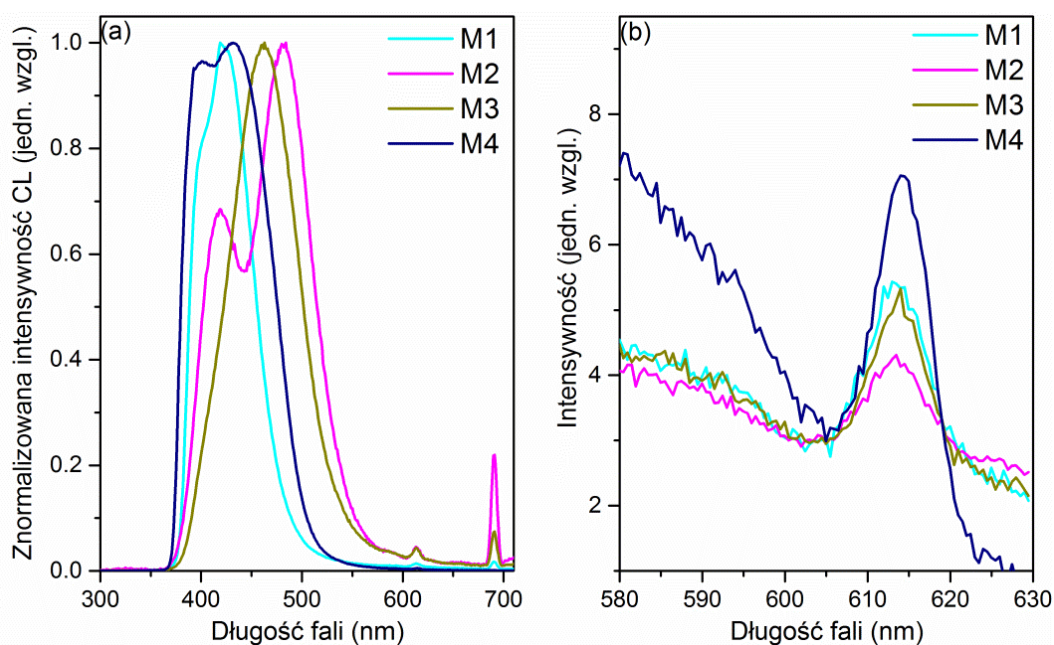
Rys. 79. Znormalizowane widma CL supersieci $\{6 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO}:\text{Eu}\}_{25}$ (próbka M4) po wygrzewaniu w różnych temperaturach, zebrane w: (a) temperaturze pokojowej, oraz (b) niskiej temperaturze.

W widmach CL zebranych w temperaturze pokojowej dla wszystkich supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{25}$ domieszkowanych Eu zaobserwowano linie przy 616 ± 1 nm, odpowiadające charakterystycznej emisji jonów Eu^{3+} . Emisja ta powstaje w wyniku elektrycznego przejścia dipolowego z poziomu wzbudzonego $^5\text{D}_0$ do poziomu podstawowego $^7\text{F}_2$ w Eu^{3+} , jak opisano w rozdziale 2.4. Intensywność tej linii zależy zarówno od struktury supersieci, jak i od temperatury wygrzewania, jak pokazano na rys. 80a-d. Na tych rysunkach wyraźnie widać, że po procesie RTP w temperaturze 900°C emisja czerwona prawie zanika. Natomiast, po wygrzewaniu struktur w temperaturze 700°C zaobserwowano wzmocnienie emisji czerwonej dla supersieci o porównywalnych grubościach podwarstw. W przypadku supersieci $\{6 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO}:\text{Eu}\}_{25}$ (próbka M4) zwiększenie intensywności tej linii odnotowano po procesie RTP w temperaturze 600°C.

Na rys. 81a przedstawiono znormalizowane widma CL, zebrane w temperaturze około 5 K, dla wszystkich badanych supersieci po wygrzewaniu w temperaturze 700°C. Rysunek wyraźnie pokazuje różnice w widmach, które prawdopodobnie wynikają z różnego stopnia dyfuzji Cd i aktywacji defektów, zależnych od grubości podwarstw badanych supersieci. Na rys. 82b przedstawiono widma CL w obszarze czerwonym, gdzie widoczna jest charakterystyczna linia przejścia $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ dla wszystkich supersieci po procesie RTP w temperaturze 700°C. W przypadku widm bez normalizacji, zebranych w tych samych warunkach pomiarowych (temperatura, parametry wiązki elektronowej, obszar pobudzania próbki), najbardziej intensywną emisję czerwoną zaobserwowano dla struktury M4, podczas gdy najmniej intensywną zaobserwowano dla struktury M2, która charakteryzuje się cienkimi barierami i grubymi studniami kwantowymi. Natomiast porównując emisję europową w zakresie czerwonym z emisją w zakresie UV (widma znormalizowane na rys 81a) to najbardziej intensywna emisja w zakresie czerwonym widoczna jest dla struktury $\{1 \times \text{ZnO}/2 \times \text{CdO}:\text{Eu}\}_{25}$ (próbka M2).



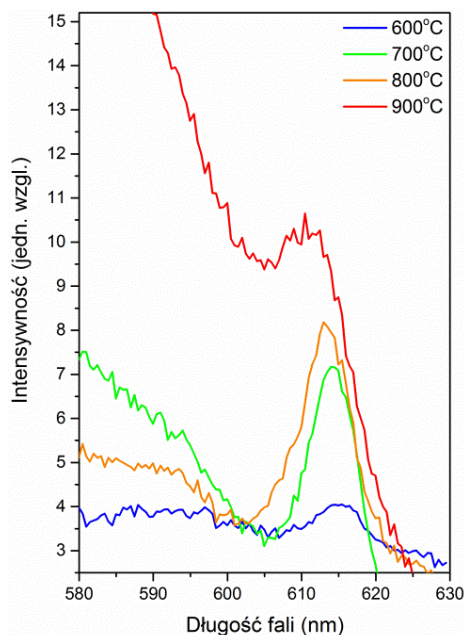
Rys. 80. Widma CL w obszarze czerwonym zebrane w temperaturze pokojowej dla supersieci: (a) $\{2 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$ (próbka M1), (b) $\{1 \times \text{ZnO}/2 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$ (próbka M2), (c) $\{1.5 \times \text{ZnO}/1.5 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$ (próbka M3), oraz (d) $\{6 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$ (próbka M4).



Rys. 81. (a) Znormalizowane do 1 widma CL supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO:Eu}\}_{25}$ po wygrzewaniu w temperaturze 700°C zebrane w niskiej temperaturze, oraz (b) widma CL (bez normalizacji) tych supersieci w obszarze czerwonym zebrane w niskiej temperaturze.

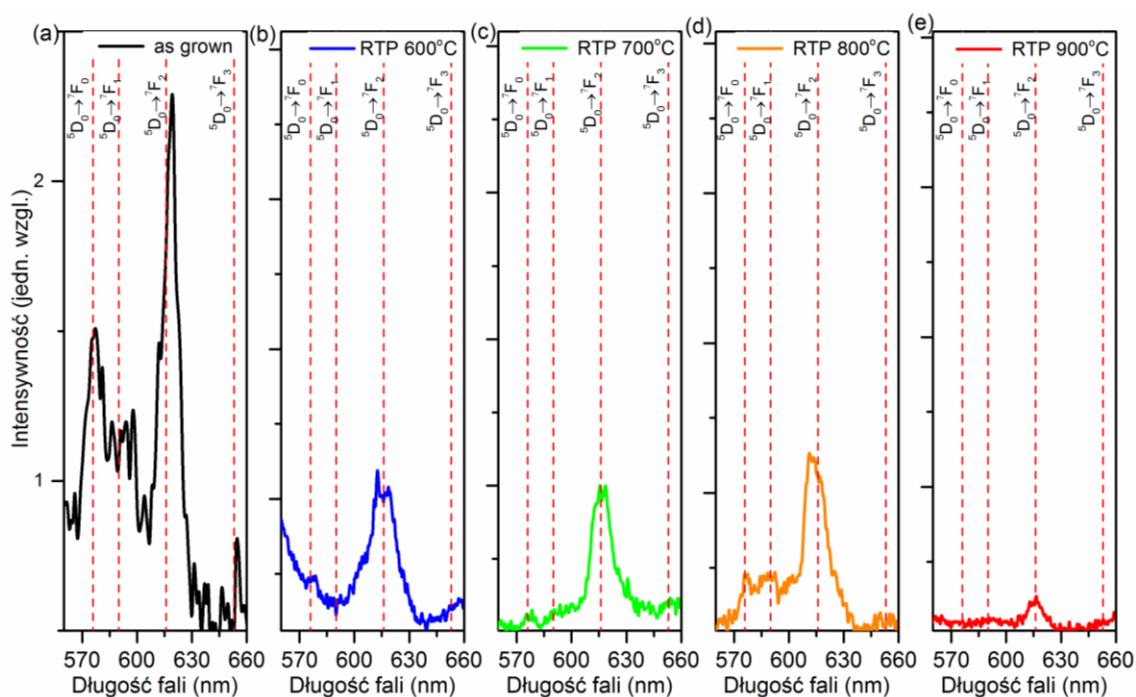
Następnie, aby zbadać wpływ temperatury na intensywność emisji pochodzącej od jonów Eu^{3+} zbadano widma CL dla wybranej próbki, ale również po wygrzewaniu. Pomiar w niskich temperaturach zostały przeprowadzone dla supersieci

$\{6\times\text{ZnO}/1\times\text{CdO}:\text{Eu}\}_{25}$ (próbka M4) wygrzanych w zakresie temperatur 600-900°C (rys. 82). Na rysunku widać, że najbardziej intensywną emisję europową zaobserwowano po wygrzewaniu w temperaturze 800°C, podczas gdy najmniej intensywną emisję – po wygrzewaniu w 600°C. Wygrzewania prowadzono w tych samych warunkach, zmieniano jedynie temperaturę wygrzewania struktur.



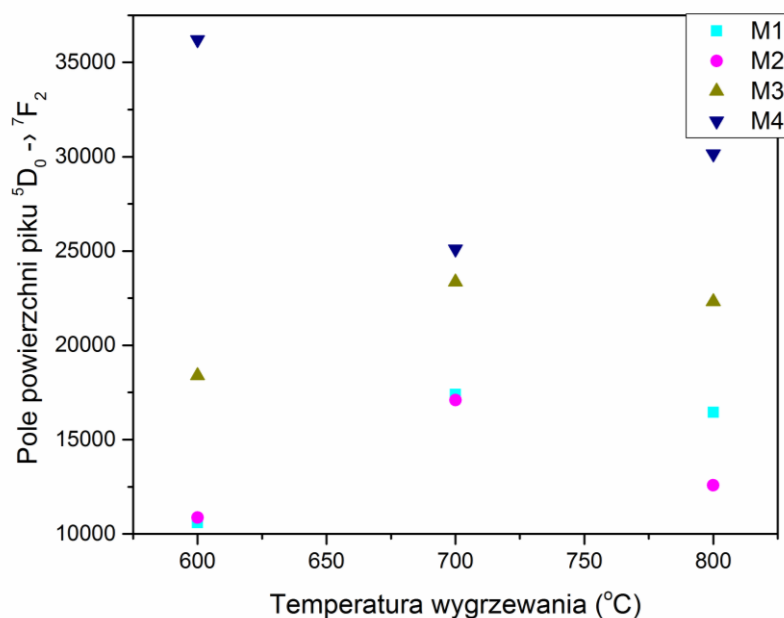
Rys. 82. Widma CL supersieci $\{6\times\text{ZnO}/1\times\text{CdO}:\text{Eu}\}_{25}$ w obszarze czerwonym zebrane w niskiej temperaturze. Widma te bez normalizacji zebrane w tych samych warunkach pomiarowych.

Na rys. 83a-e przedstawiono widma emisji PL (pobudzonych (λ_{ex}) przy długości fali 350 nm) w obszarze czerwonym dla supersieci $\{6\times\text{ZnO}/1\times\text{CdO}:\text{Eu}\}_{25}$ (próbka M4) przed i po wygrzewaniu w różnych temperaturach. Przed wygrzewaniem zaobserwowano linie odpowiadające charakterystycznej emisji jonów Eu^{3+} przy 579, 590 i 616 nm przypisane przejściom $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ oraz $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$, odpowiednio. Po procesie RTP zauważono zmniejszenie intensywności tych linii. Proces RTP w temperaturze 900°C znacznie tłumi emisję europową, co również wcześniej zauważono w pomiarach CL (patrz rys. 80a-d.) Różnice w intensywnościach linii europowych w różnych temperaturach wygrzewania w pomiarach CL i PL prawdopodobnie wynikają z różnych mechanizmów pobudzenia jonów Eu, stosowanych w tych metodach¹⁶³.



Rys. 83. Widma PL supersieci $\{6\times\text{ZnO}/1\times\text{CdO:Eu}\}_{25}$ (próbka M4): (a) przed wygrzewaniem, (b) po procesie RTP w 600°C , (c) po procesie RTP w 700°C , (d) po procesie RTP w 800°C , oraz (e) po procesie RTP w 900°C . Widma PL otrzymano przy pobudzeniu struktur światłem o długości fali 350 nm

Pole powierzchni pod krzywą pików $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ obliczone na podstawie widm CL zebranych w temperaturze pokojowej, w zależności od temperatury wygrzewania w zakresie od 600°C do 800°C przedstawiono na rys. 84. Ze względu na niską intensywność oraz poszerzenie pików dla struktur po procesie RTP w temperaturze 900°C nie przeprowadzono analizy dla tej temperatury wygrzewania. Porównując emisję dla próbek wygrzanych w 600°C , 700°C i 800°C stwierdzono, że dla wszystkich próbek, z wyjątkiem struktury M4, zaobserwowano najbardziej intensywną emisję czerwoną po wygrzewaniu w temperaturze 700°C . Dla tych próbek (M1, M2 i M3) zależność od temperatury wygrzewania wykazuje podobny trend. Najmniejsze pole pod pikiem przy 616 nm zaobserwowano dla supersieci $\{2\times\text{ZnO}/1\times\text{CdO:Eu}\}_{25}$ (próbka M1) oraz $\{1\times\text{ZnO}/2\times\text{CdO:Eu}\}_{25}$ (próbka M2). Próbka M4 (supersiec $\{6\times\text{ZnO}/1\times\text{CdO:Eu}\}_{25}$) charakteryzuje się najbardziej intensywną emisją europową wśród omawianych supersieci, co prawdopodobnie wynika z największej różnicy w szerokości pomiędzy studnią kwantową a barierą. Próbka ta, w porównaniu do innych struktur wykazuje największe pole powierzchni pików po wygrzewaniu w temperaturze 600°C .



Rys. 84. Pole powierzchni pod krzywą pików ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ zmierzonego metodą CL w temperaturze pokojowej w funkcji temperatury wygrzewania dla supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}:\text{Eu}\}_{25}$.

Proces pobudzenia jonów Eu w wielostudni $\text{GaN}:\text{Eu}/\text{AlGaIn}$ został opisany w podrozdziale 3.3. Wiadomo, że gdy cienkie warstwy o węższej przerwie energetycznej są umieszczone pomiędzy grubszy warstwami o szerszej przerwie energetycznej, nośniki ładunku z cienkich studni kwantowych nie mogą tunelować przez bariery do sąsiednich studni. Oznacza to, że nośniki ładunku są silnie zlokalizowane w cienkich studniach, co sprzyja zwiększeniu prawdopodobieństwa rekombinacji nośników.

Analiza widm CL wskazuje, że emisja z supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}:\text{Eu}\}$ zależy od grubości podwarstw ZnO i $\text{CdO}:\text{Eu}$. Intensywność emisji czerwonej różni się w zależności od struktury supersieci oraz od temperatury wygrzewania, co zostało potwierdzone pomiarami CL i PL. Zauważono również, że intensywność emisji europej zależy zarówno od temperatury, w której zbierane są widma, jak i od zastosowanej metody pomiaru luminescencji. Najbardziej intensywną emisję Eu zaobserwowano w supersieciach z cienkimi studniami kwantowymi CdO i znacznie grubszy barierami ZnO . Wzmocnienie linii przy długości fali 616 nm zaobserwowano po wygrzewaniu w 700°C podczas pomiarów CL w temperaturze pokojowej, podczas gdy po procesie RTP w 800°C – przy pomiarach PL przeprowadzonych w temperaturze pokojowej oraz CL w przeprowadzonych w niskich temperaturach. Dla innych supersieci o porównywalnych grubościach podwarstw najbardziej intensywną emisję czerwoną zauważono po wygrzewaniu w 600°C w temperaturze pokojowej. Po wygrzewaniu w temperaturze 900°C we wszystkich supersieciach zaobserwowano zanikanie emisji europej.

6.2 Wpływ wysokości bariery w supersieciach $\{\text{ZnCdO:Eu/Zn(Mg)O}\}_{22}$ na wydajność emisji Eu

Jak wspomniano w podrozdziale 3.3, wprowadzenie atomów Mg do heterostruktur $\text{ZnO/Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ domieszkowanych Eu^{121} oraz $\text{Ga(Mg)N:Eu}^{98,240}$ zwiększa intensywność emisji europowej. Aby zbadać wpływ wysokości bariery na wydajność emisji Eu w strukturach opartych na warstwach ZnO i CdO, zwiększono wysokość bariery poprzez dodanie atomów Mg (wpływ wprowadzenia atomów Mg na wartość przerwy energetycznej ZnO opisano w podrozdziale 1.2.2). W tej części rozprawy doktorskiej zostaną porównane właściwości supersieci $\{\text{ZnCdO/ZnO}\}_{22}$ i $\{\text{ZnCdO/ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych *in situ* Eu. Opierając się na wynikach zawartych w poprzednim rozdziale, w celu aktywacji termicznej jonów europu, badane supersieci zostały wygrzane w temperaturze 700°C w atmosferze O_2 przez 1 minutę.

Zestaw supersieci $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_{22}$ domieszkowanych Eu osadzono na podłożu szafirowym o orientacji *m*. Jony Eu zostały wprowadzone do studni kwantowych ZnCdO podczas wzrostu. Dwie struktury, oznaczone jako 1A i 2A (seria A), posiadają bariery ZnO, natomiast dwie inne próbki z barierami ZnMgO są oznaczone jako 1B i 2B (seria B). Supersieci różnią się zawartością Cd i Mg, co zostało osiągnięte poprzez zmianę temperatury odpowiednich komórek efuzyjnych. Różna zawartość Cd i Mg wpływa na wysokość bariery i studni kwantowych. Czas osadzania podwarstw wynosił 2 minuty dla wszystkich struktur. Grubość podwarstw ZnCdO oraz Zn(Mg)O w supersieciach podano w Tabeli 15. Podwarstwy ZnCdO:Eu oraz Zn(Mg)O powtórzono 22 razy.

Tabela 15. Opis supersieci $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_{22}$ domieszkowanych *in situ* Eu.

nazwa próbki	ZnCdO:Eu nm	Zn(Mg)O nm	supersieć
1A	13	12	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$
2A	16	12	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$
1B	13	13	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{13\text{nm}}\}_{22}$
2B	16	14	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{14\text{nm}}\}_{22}$

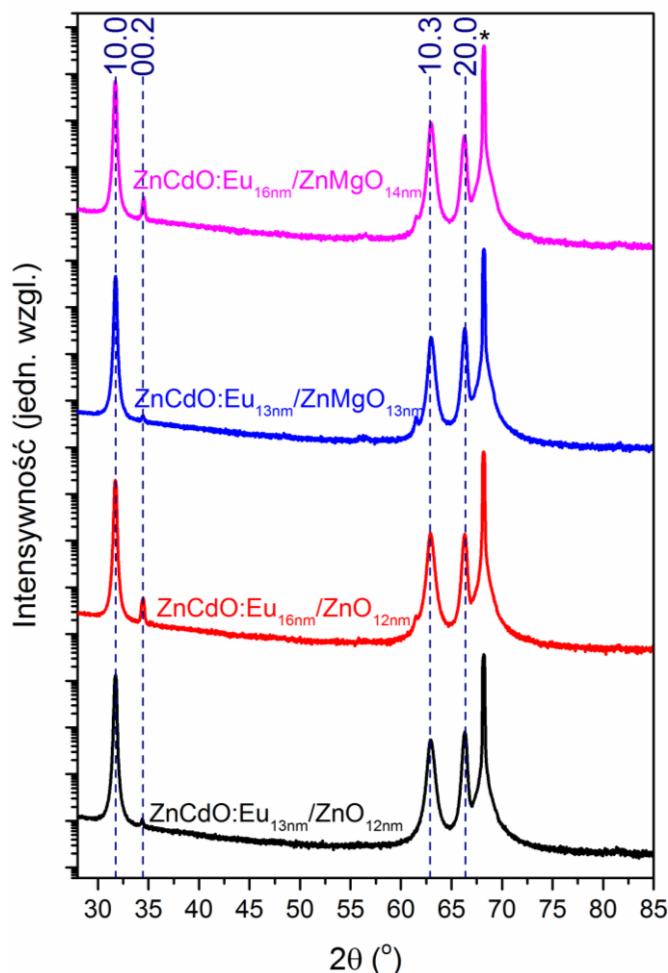
Analiza badań strukturalnych

Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzono w celu zbadania struktury krystalicznej supersieci $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_{22}$ domieszkowanych Eu. Wyniki tych pomiarów przedstawiono na rys. 85. Na rysunku widać, że wszystkie supersieci mają dominujący kierunek wzrostu $[10.0]$, który odpowiada heksagonalnej strukturze wurcytu ZnO. Zaobserwowano ponownie pik dyfrakcyjny reflektu 10.3, związany z pojawieniem się zbliźniaczeń w warstwach $\text{ZnO}^{191,207}$. Należy wspomnieć, że powstanie zbliźniaczeń zaobserwowano wcześniej także dla niedomieszkowanych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ osadzonych na podłożu *m*- Al_2O_3 (patrz podrozdziały 5.3 oraz 5.4).

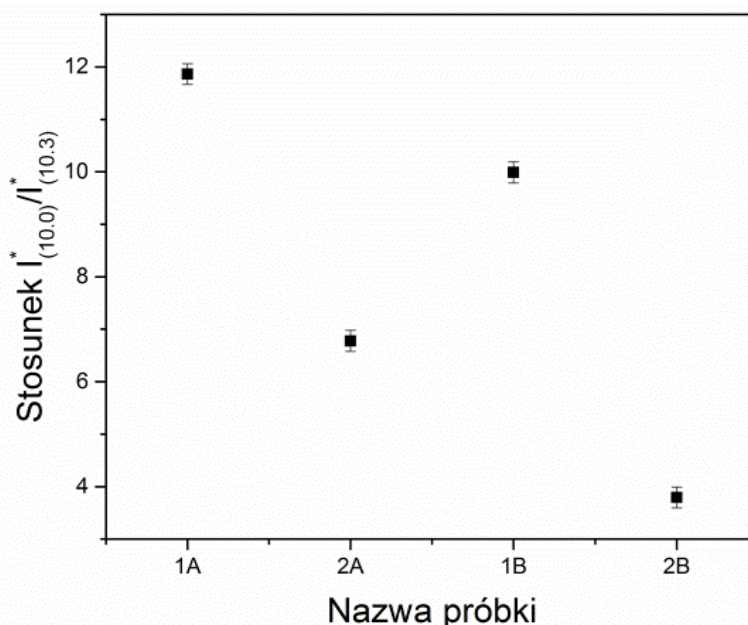
Znormalizowany stosunek intensywności pików dyfrakcyjnych 10.0/10.3, obliczony za pomocą wzoru (21) przedstawiono na rys. 86. Stosunek ten $I_{10.0}^*/I_{10.3}^*$ maleje wraz ze wzrostem zawartości Cd w przypadku supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnO}\}_{22}$ (seria A). Wprowadzenie atomów Mg do bariery znacząco obniża wartość $I_{10.0}^*/I_{10.3}^*$ (struktura 1A w porównaniu do struktury 1B oraz struktura 2A w porównaniu do

struktury 2B). Otrzymany wynik sugeruje, że wzrost zawartości Cd i Mg w supersieciach $\{\text{ZnCdO:Eu/Zn(Mg)O}\}_{22}$ powoduje powstanie większej liczby zbliżeń, co skutkuje większym nieuporządkowaniem krystalograficznym w supersieciach 2A, 1B oraz 2B w porównaniu do struktury 1A.

Dodatkowo zaobserwowano pik dyfrakcyjny o stosunkowo małej intensywności, pochodzący od refleksu ZnO 00.2 heksagonalnej struktury, którego intensywność wzrasta wraz ze zwiększaniem zawartości Cd w studni kwantowej. Nie zauważono powstawania innych faz CdO, MgO lub Eu_2O_3 , co świadczy o braku występowania fazy kubicznej w badanych supersieciach.



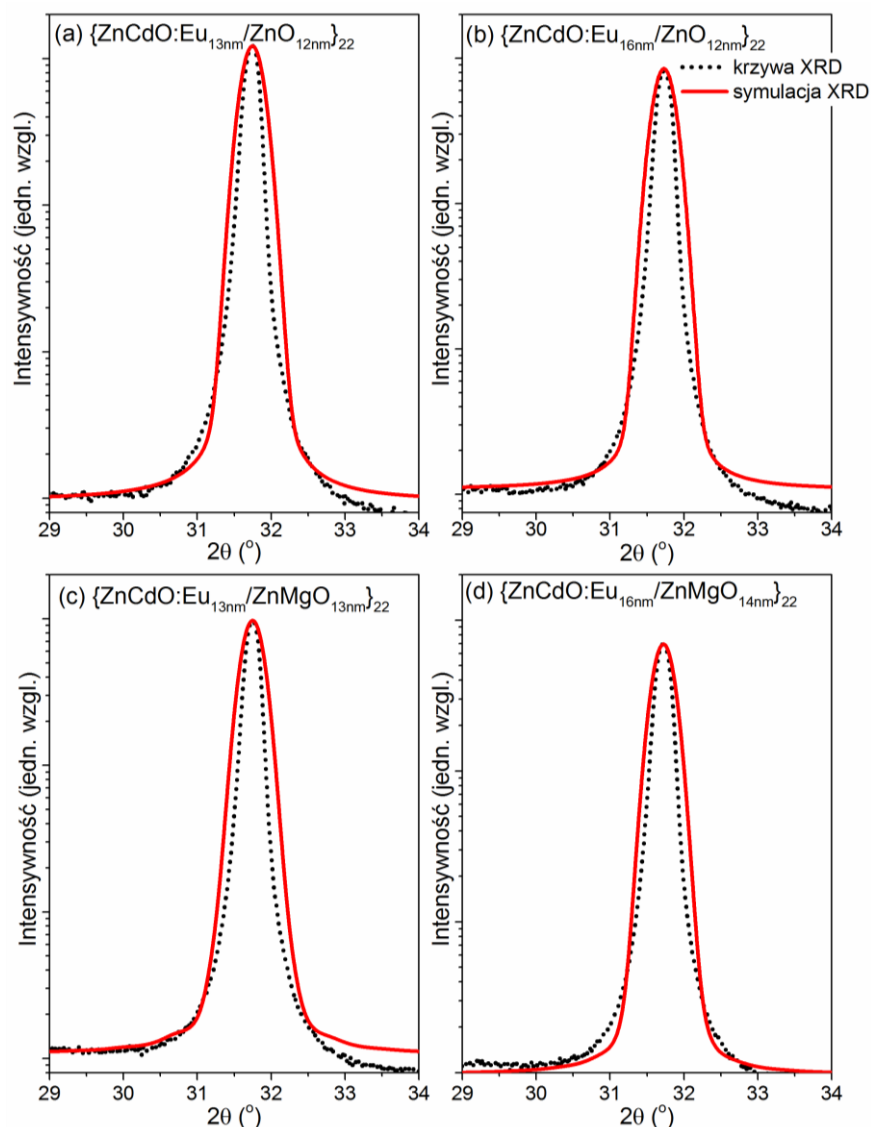
Rys. 85. Dyfraktogramy rentgenowskie θ - 2θ (w skali półlogarytmicznej) dla zestawu supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnO}\}_{22}$ (seria A), oraz $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$ (seria B) osadzonych na podłożu szafirowym o orientacji m . Na rysunku przerywane granatowe pionowe linie odpowiadają pikom dyfrakcyjnym pochodzącym od płaszczyzn sieciowych WZ-ZnO (karta ICDD 00-005-0664), a symbolem * oznaczono pik dyfrakcyjny odpowiadający refleksowi pochodzącemu od płaszczyzny sieciowej m podłoża Al_2O_3 (karta ICDD 00-050-0792).



Rys. 86. Zmiana znormalizowanego stosunku intensywności pików dyfrakcyjnych 10.0 oraz 10.3 supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/Zn(Mg)O}\}_{22}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Rys. 87 przedstawia porównanie skanów wysokiej rozdzielczości $2\theta\text{-}\omega$ supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/Zn(Mg)O}\}_{22}$ refleksu 10.0 oraz symulowane dane XRD otrzymane za pomocą oprogramowania Panalytical X'Pert Epitaxy. Do symulacji krzywych XRD użyto grubości podwarstw oszacowanych na podstawie warunków wzrostu oraz średniej zawartości Cd i Mg, określonych na podstawie analizy danych SIMS (wyniki pomiarów SIMS zostaną omówione poniżej). Na wykresie widać dobre dopasowanie danych eksperymentalnych (czarne linie na rys. 87) z krzywymi symulacji (czerwone linie na rys. 87). Należy podkreślić, że zarówno dane eksperymentalne XRD, jak i symulacje przeprowadzone z wykorzystaniem oprogramowania opartego na dynamicznej teorii dyfrakcji^{172–174} uwzględniające parametry supersieci (grubość podwarstw, zawartość Cd i Mg oraz liczbę powtórzeń), nie wykazują obecności pików satelitarnych. Jednak brak pików satelitarnych od struktury supersieci nie świadczy o braku dobrze zdefiniowanej struktury okresowej w analizowanych próbkach, co zostanie pokazane poniżej.

Stałe sieci krystalicznej a i c zostały obliczone za pomocą równania kwadratowego dla struktury heksagonalnej (11). Położenia kątowe odpowiednich pików XRD 10.0 i 10.3, odczytano z dyfraktogramów rentgenowskich $\theta\text{-}2\theta$. Otrzymane wartości, podane w Tabeli 16, są zbliżone do stałych sieciowych czystego ZnO (dla przypomnienia $a_{\text{ZnO}} = 3.250 \text{ \AA}$ oraz $c_{\text{ZnO}} = 5.206 \text{ \AA}$)². Zaobserwowano nieznaczny wzrost parametru a oraz zmniejszenie wartości parametru c w porównaniu z wartością dla objętościowego ZnO. Podobną tendencję odnotowali wcześniej M. Stachowicz i in.²⁴¹ dla supersieci $\{\text{ZnO/MgO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $\alpha\text{-ZnO}$ metodą PA-MBE. Wiadomo, że jony Eu^{3+} mogą zastępować zarówno kationy Cd^{2+} , jak i Zn^{2+} , jednak ze względu na różnice w promieniach jonowych (dla przypomnienia, promienie jonowe Cd^{2+} , Zn^{2+} oraz Eu^{3+} wynoszą odpowiednio $0.94 \text{ \AA}$, $0.74 \text{ \AA}$ i $0.95 \text{ \AA}$)³⁸, może to powodować zmiany w wartościach stałych sieciowych ZnCdO ¹⁷.



Rys. 87. Krzywe dyfrakcyjne 2θ - ω o wysokiej rozdzielczości kątowej dla supersieci: (a) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 1A), (b) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 2A), (c) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{13\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 1B), oraz (d) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{14\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 2B). Na rysunku czarne linie to dane eksperymentalne uzyskane z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej, natomiast czerwone linie reprezentują zasymulowane piki dyfrakcyjne, otrzymane przy pomocy oprogramowania X'Pert Epitaxy.

Tabela 16. Wartości stałych sieci krystalicznych a oraz c dla supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}\}_{22}$ domieszkowanych Eu.

nazwa próbki	supersieć	$a_{10.0 \pm 0.003} (\text{\AA})$	$c_{10.3 \pm 0.003} (\text{\AA})$
1A	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$	3.253	5.197
2A	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$	3.253	5.199
1B	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{13\text{nm}}\}_{22}$	3.252	5.192
2B	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{14\text{nm}}\}_{22}$	3.255	5.191

Wyniki pomiarów SIMS

Rys. 88 przedstawia profile głębokościowe SIMS supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}\}_{22}$ domieszkowanych *in situ* Eu. Obecność oscylacji w profilach głębokościowych odpowiadających sygnałom Cd^+ , Eu^+ oraz Mg^+ sugeruje dobrą jakość analizowanych struktur i potwierdza obecność supersieci, pomimo braku pików satelitarnych na widmach dyfrakcji rentgenowskiej $2\theta-\omega$ (rys. 87). Oscylacje sygnałów wtórnych Cd^+ , Zn^+ oraz O^+ obserwowano wcześniej na profilach głębokościowych SIMS supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ o różnych grubościach podwarstw, osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ omówionych w podrozdziale 5.2, gdy ich wysoka jakość została potwierdzona wynikami uzyskanymi z pomiarów XRD i TEM.

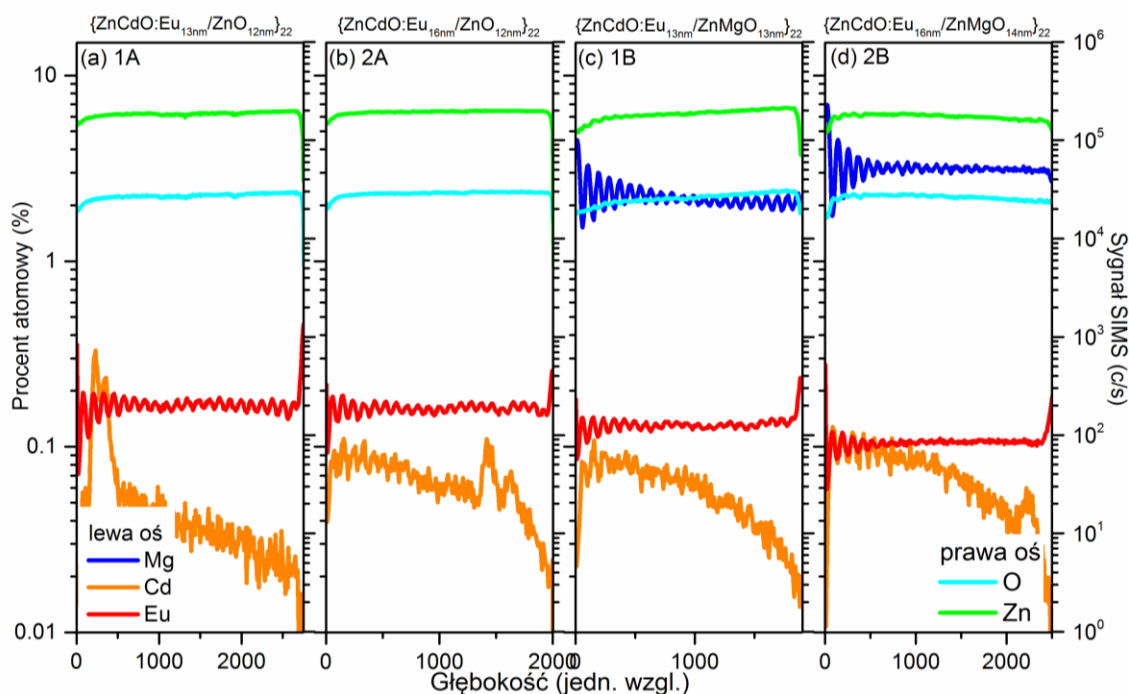
Na podstawie danych SIMS uzyskanych z wcześniej zaimplantowanej próbki referencyjnej, oszacowano średnią zawartość Cd, Mg oraz Eu (Tabela 17). Należy jednak pamiętać o efekcie matrycy, który zmniejsza dokładność oszacowania zawartości pierwiastków w badanym materiale¹⁸². Dla supersieci 1B i 2B okres oscylacji sygnałów Mg i Cd znajduje się względem siebie w przeciwfazie, co odzwierciedla okresowe ułożenie barier ZnMgO oraz studni kwantowych ZnCdO. Dla wszystkich analizowanych supersieci zarejestrowano synchronizację oscylacji sygnału Eu^+ z Cd^+ , co świadczy o zlokalizowaniu jonów europu w studniach kwantowych ZnCdO zgodnie z założeniem.

Tabela 17. Skład chemiczny uzyskany z pomiarów SIMS dla supersieci *as-grown* $\{\text{ZnCdO}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}\}_{22}$ domieszkowanych Eu.

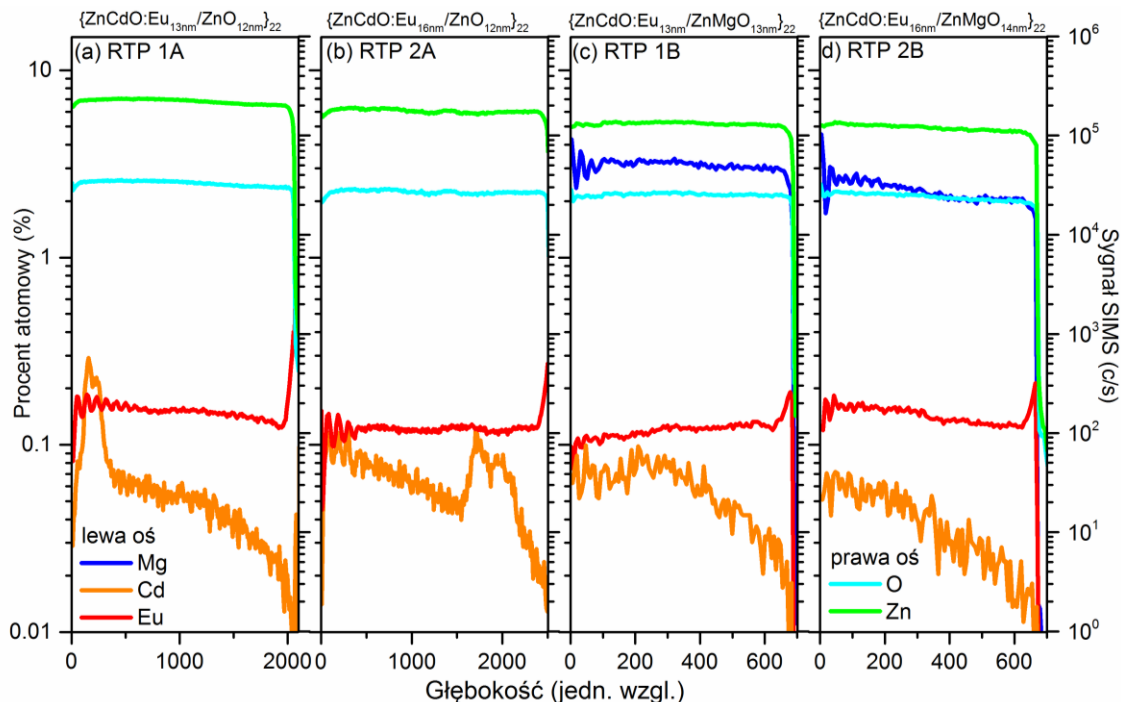
nazwa próbki	supersieć	Eu at. %	Cd at. %	Mg at. %
1A	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$	0.17	0.05	
2A	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$	0.16	0.06	
1B	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{13\text{nm}}\}_{22}$	0.13	0.06	2.19
2B	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{14\text{nm}}\}_{22}$	0.11	0.07	3.14

Rys. 89 przedstawia profile głębokościowe SIMS supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}\}_{22}$ domieszkowanych Eu po wygrzewaniu w temperaturze 700°C przez 1 minutę w atmosferze tlenu. Po procesie RTP obserwuje się obniżenie amplitudy oscylacji sygnałów wtórnych pochodzących od Eu^+ , Mg^+ i Cd^+ , co może wskazywać na interdyfuzję pierwiastków do sąsiednich warstw oraz formowanie stopów na granicach interfejsów, na przykład ZnCdMgO:Eu . Warto przypomnieć, że w przypadku supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ z wąskimi podwarstwami CdO (grubość do 5 nm), po wygrzewaniu w atmosferze O_2 przez 5 minut w temperaturze 900°C , zaobserwowano stosunkowo równomierny rozkład Cd w profilu głębokościowym SIMS (patrz podrozdział 5.3).

Dla porównania, w wielostudniach CdSe/ZnSe osadzonych metodą MOVPE (ang. metalorganic vapor-phase epitaxy) w temperaturze 440°C zauważono interdyfuzję Cd i Zn przez granice interfejsów²⁴². Jednak w przypadku supersieci $\text{CdTe}/\text{CdZnTe}$ osadzanych metodą MBE w temperaturze poniżej 280°C , dyfuzji Cd nie zaobserwowano²⁴³.



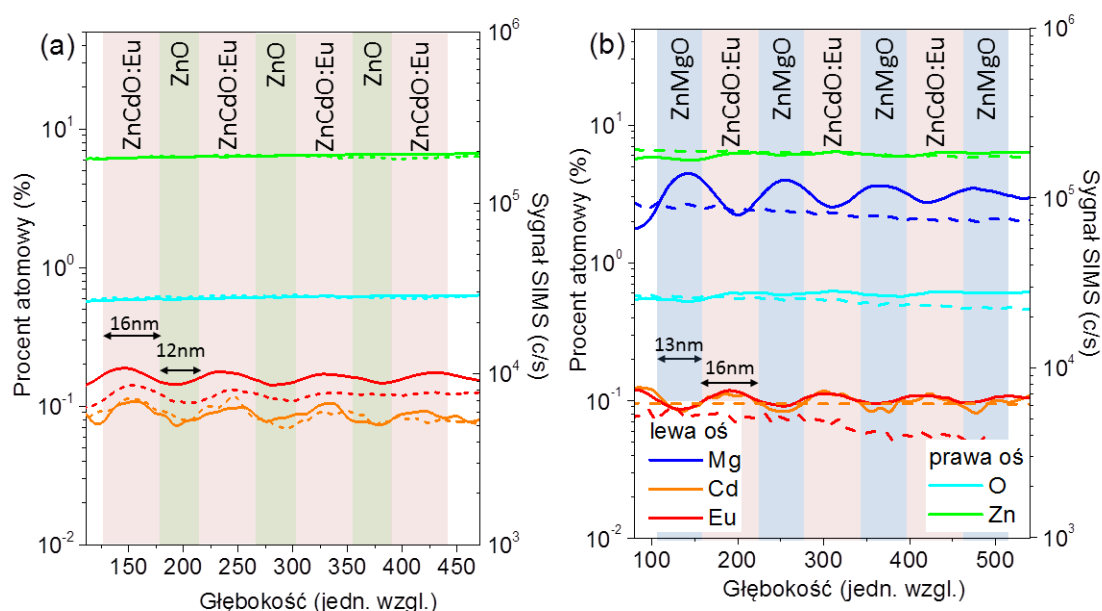
Rys. 88. Profile głębokościowe SIMS supersieci *as-grown*: (a) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 1A), (b) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 2A), (c) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{13\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 1B), oraz (d) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{14\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 2B). Prawa oś: niebieskie i zielone linie pochodzą od sygnałów O^- i Zn^+ , gdy lewa oś – pomarańczowe, granatowe i czerwone linie odpowiadają zawartości Cd, Mg i Eu.



Rys. 89. Profile głębokościowe SIMS supersieci po wygrzewaniu w temperaturze 700°C : (a) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 1A), (b) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 2A), (c) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{13\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 1B), oraz (d) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{14\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 2B). Prawa oś: niebieskie i zielone linie pochodzą od sygnałów O^- i Zn^+ , gdy lewa oś – pomarańczowe, granatowe i czerwone linie odpowiadają zawartości Cd, Mg i Eu.

Na rys. 90 pokazano część profilu głębokościowego SIMS supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 2A) oraz $\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{14\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 2B) przed i po wygrzewaniu w 700°C w dużym powiększeniu, wraz ze schematem analizowanych struktur. Krzywe pomiarowe SIMS supersieci *as-grown* idealnie odpowiadają schematowi analizowanych struktur.

Po wygrzewaniu supersieci zaobserwowano wypłaszczenie oscylacji SIMS. Należy zauważyć, że dla wygrzanej próbki 2B prawdopodobnie obserwuje się bardziej intensywną interdyfuzję w porównaniu ze strukturą 2A, co może sugerować obecność większej liczby defektów, które przyspieszają ten proces. Fakt, że struktura supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{14\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 2B) jest bardziej zdeformowana niż inne analizowane supersieci, został potwierdzony wynikami pomiarów XRD. Dla tej struktury współczynnik intensywności $I_{10.0}^*/I_{10.3}^*$ jest najniższy.



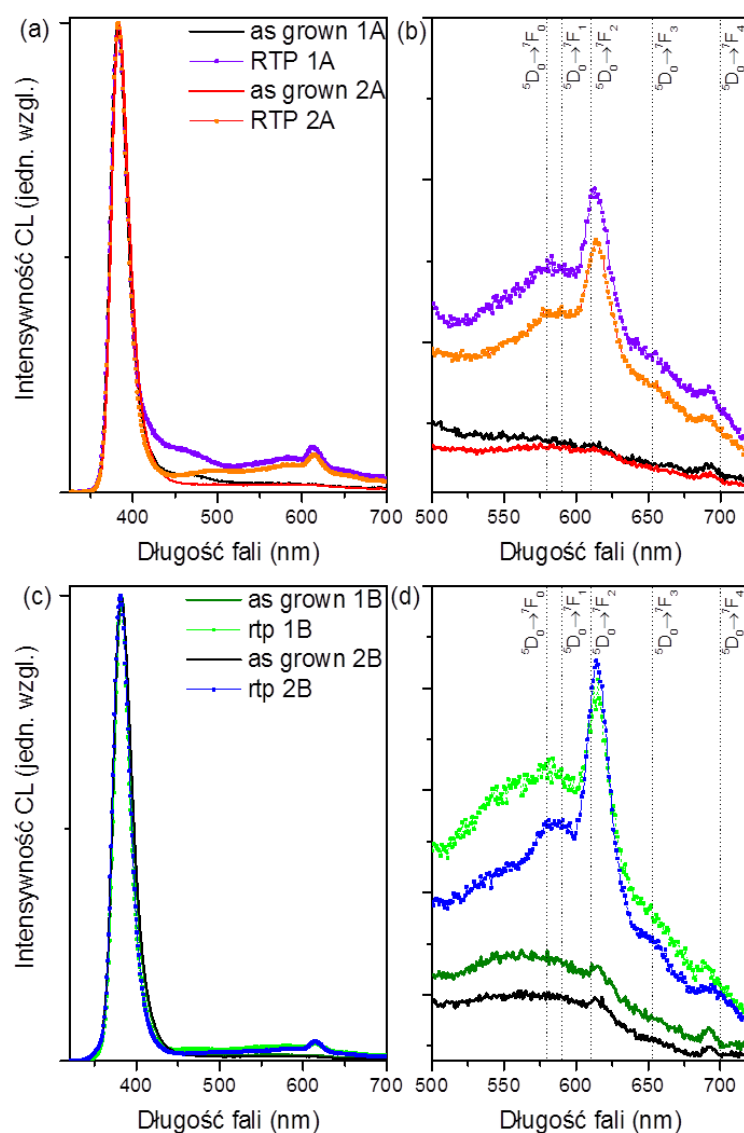
Rys. 90. Profile głębokościowe SIMS przed i po wygrzewaniu w powiększeniu dla: (a) supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 2A), oraz (b) supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{14\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 2B) z nałożonymi schematami struktur wielowarstwowych. Na rysunku linie ciągłe odpowiadają profilom SIMS supersieci *as-grown*, podczas gdy linie przerywane – profilom SIMS po wygrzewaniu. Prawa oś: niebieskie i zielone linie pochodzą od sygnałów O^+ i Zn^+ , gdy lewa oś – pomarańczowe, granatowe i czerwone linie odpowiadają zawartości Cd, Mg i Eu.

Podsumowując, analiza profili głębokościowych SIMS świadczy o powstaniu okresowej struktury supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}\}_{22}$, ponieważ zaobserwowano oscylacje sygnałów Cd^+ , Eu^+ oraz Mg^+ . W wyniku procesu RTP w temperaturze 700°C przez 1 minutę zaszła prawdopodobnie słaba interdyfuzja, ale struktura okresowa supersieci została częściowo zachowana.

Właściwości luminescencyjne

Właściwości optyczne supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}\}_{22}$, zarówno przed, jak i po wygrzewaniu, zostały zbadane za pomocą pomiarów katodoluminescencji w temperaturze pokojowej. Znormalizowane widma CL supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnO}\}_{22}$ (seria A) oraz

$\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$ (seria B) przed i po wygrzewaniu przedstawiono na rys. 91. W widmach CL badanych struktur obserwowana jest dominująca linia emisyjna w położeniu ~ 382 nm (3.246 eV), która została przypisana emisji przykrawędziowej^{46,97,168}. W przypadku serii B zaobserwowano słabe pasmo emisyjne w położeniu 352 nm (~ 3.522 eV) pochodzące od bariery ZnMgO (rys. 91c)^{132,244}. Szerokie pasmo defektowe (DLE) w zakresie od 425 nm (2.900 eV) do 720 nm (1.700 eV) jest wyraźnie widoczne, choć jego intensywność jest znacznie mniejsza w porównaniu do intensywności pasma NBE. Pasma DLE w ZnO jest zazwyczaj związane z różnymi defektami, jak opisano w podrozdziale 1.1.4. Emisja w zakresie zielonym przy 548 nm (2.262 eV) prawdopodobnie jest związana z lukami tlenowymi^{113,234}. Ponadto, pik widoczny przy 692 ± 1 nm (1.792 eV) najprawdopodobniej odnosi się do optycznie aktywnych zanieczyszczeń Cr^{3+} w podłożu szafirowym²⁴⁵.



Rys. 91. Widma CL zebrane w temperaturze pokojowej przed i po wygrzewaniu: (a) supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnO}\}_{22}$ (seria A), (b) widma CL tych struktur w obszarze czerwonym; (c) supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$ (seria B), oraz (d) widma CL tych struktur w obszarze czerwonym. Czarne linie na rysunku pokazują typowe przejścia z poziomu ${}^5\text{D}_0$ do poziomu ${}^7\text{F}_{J=0,1,2,3,4}$ jonów Eu^{3+} .

W supersieciach *as-growm* $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnO}\}_{22}$ (seria A) nie została zaobserwowana charakterystyczna emisja europowa (rys. 91b). Natomiast w przypadku supersieci $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_{22}$ przed wygrzewaniem (seria B) widma CL, pokazane na rys. 91d, posiadają słabą linię emisyjną przy 616 nm przypisaną przejściu pomiędzy poziomami $^5\text{D}_0$ a $^7\text{F}_2$ jonów Eu^{3+} , wprowadzonych do studni kwantowych $\text{ZnCdO}^{17,94,101}$. Obecność emisji europowej odpowiada elektrycznemu przejściu dipolowemu $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$, co sugeruje, że jony Eu^{3+} zlokalizowane są w miejscach o niskiej symetrii w warstwie ZnCdO . Z literatury^{98,240} wiadomo, że zwiększenie efektywności luminescencji RE w warstwach GaN domieszkowanych Mg wynika z modyfikacji lokalnej struktury wokół tych jonów. J. A. Mathew i in.¹²¹ zaobserwowali wzrost intensywności emisji czerwonej w stopach trójskładnikowych $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ domieszkowanych Eu w porównaniu z emisją z warstw ZnO:Eu zarówno przed, jak i po wygrzewaniu.

Podsumowując, w analizowanych supersieciach $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$ zwiększenie wysokości bariery prawdopodobnie prowadzi do bardziej efektywnego "utrzymywania" nośników w studniach kwantowych. Fakt ten sprzyja zwiększeniu wydajności rekombinacji promienistej. W rezultacie zwiększa się efektywność pobudzenia jonów Eu w studniach kwantowych ZnCdO .

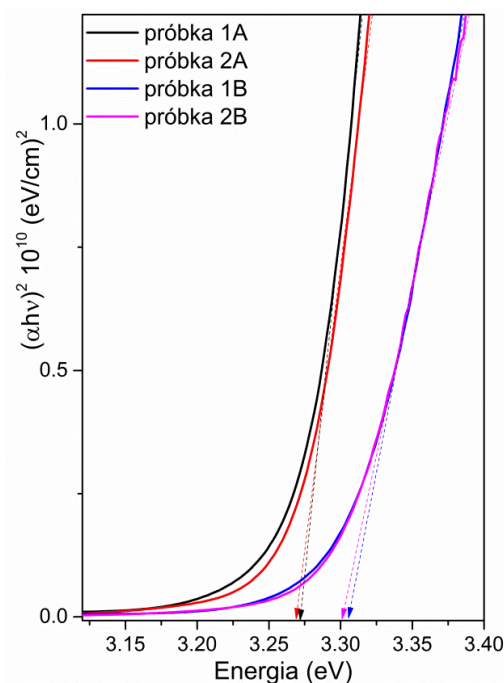
Wiadomo, że wygrzewanie struktur domieszkowanych europem w wysokich temperaturach może zwiększyć intensywność emisji $\text{Eu}^{121,246}$. Analiza pomiarów luminescencji supersieci $\{\text{ZnO/CdO:Eu}\}_{25}$ wykazała, że wygrzewanie tych struktur w temperaturach 600-700°C wzmacnia emisję europową (patrz podrozdział 6.1). Po procesie RTP w temperaturze 700°C przez 1 minutę zauważono znaczące obniżenie intensywności piku pochodzącego od bariery ZnMgO , co prawdopodobnie wynika z dyfuzji pierwiastków. Po wygrzewaniu odnotowano zwiększenie intensywności pasma defektowego supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnO}\}_{22}$ w zakresie widzialnym oraz pojawienie się linii emisyjnej przy 616 nm (rys. 91a, b). W przypadku supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$ (seria B) zaobserwowano wzrost zarówno emisji defektowej, jak i intensywności emisji czerwonej po procesie RTP (rys. 91c, d). Korelacja pomiędzy wzrostem intensywności pasma defektowego a pojawieniem się/wzmocnieniem emisji czerwonej może świadczyć o wystąpieniu mechanizmu przeniesienia energii pomiędzy materiałem macierzystym ZnCdO a jonami Eu^{3+} przez poziomy defektowe (np. Zn_i i V_{Zn})^{247,248}. Dodatkowo, zwiększenie intensywności można przypisać zmianie pozycji jonów Eu w sieci krystalicznej materiału macierzystego²⁴⁹. Najbardziej intensywną luminescencję czerwoną zaobserwowano dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{14\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 2B).

Analiza uzyskanych widm CL supersieci $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_{22}$ domieszkowanych Eu wskazuje, że zwiększenie wysokości bariery w tych strukturach prowadzi do wzrostu prawdopodobieństwa pobudzenia jonów Eu w studni kwantowej ZnCdO ze względu na kwantowy efekt rozmiarowy, co z kolei prowadzi do wzrostu intensywności emisji europu.

Analiza przerwy energetycznej supersieci

Właściwości optyczne analizowanych supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/Zn(Mg)O}\}_{22}$ zbadano za pomocą spektroskopii UV-VIS w zakresie długości fal 300–700 nm. Wykresy Tauca przedstawiono na rys. 92. Korzystając z tych wykresów, oszacowano wartości przerwy

energetycznej badanych supersieci (Tabela 18). Jak już wspomniano, przerwa energetyczna struktur wielowarstwowych zależy od kilku czynników, w tym grubości i składu podwarstw^{198,199}. Zmniejszenie przerwy energetycznej odnotowano w przypadku zwiększenia grubości podwarstw CdO w supersieciach $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ (patrz podrozdział 5.2). W mojej publikacji²⁵⁰ pokazano, że wzrost zawartości Eu w strukturach wielowarstwowych $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnO}\}_{30}$, osadzonych na podłożu kwarcowym metodą PA-MBE, prowadzi do zmniejszenia przerwy energetycznej. Analogicznie, zwiększenie zawartości Cd w stopach trójskładnikowych $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ powoduje zwężenie przerwy energetycznej^{4,12,14}. Odwrotna zależność występuje w przypadku stopów trójskładnikowych $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$, gdy przerwa energetyczna przesuwa się w kierunku wyższych energii przy zwiększeniu zawartości Mg^{4,82,87}.



Rys. 92. Wykresy Tauca otrzymane dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnO}\}_{22}$ (seria A) oraz $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ (seria B).

Tabela 18. Wartości przerwy energetycznej (E_g) supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}\}_{22}$ domieszkowanych Eu.

nazwa próbki	supersieć	$E_g \pm 0.005 \text{ (eV)}$
1A	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$	3.272
2A	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$	3.269
1B	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{13\text{nm}}\}_{22}$	3.305
2B	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{14\text{nm}}\}_{22}$	3.301

W przypadku analizowanych struktur, zwężenie przerwy energetycznej w supersieciach $\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 2A) w porównaniu do przerwy energetycznej uzyskanej dla $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$ (próbka 1A), prawdopodobnie jest związane z szerszą studnią kwantową ZnCdO. Dla serii B wartość przerwy energetycznej jest przesunięta ku niebieskiemu w porównaniu do wartości przerwy energetycznej dla serii A (patrz Tabela 18), co jest efektem obecności Mg w barierach ZnO, prowadzącego do poszerzenia przerwy energetycznej^{21,87,251}.

Podsumowując, przerwa energetyczna badanych supersieci zależy od składu bariery Zn(Mg)O oraz grubości podwarstw. Zwiększenie szerokości studni kwantowej ZnCdO:Eu powoduje przesunięcie przerwy energetycznej supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnO}\}_{22}$ w kierunku niższych energii.

6.3 Wpływ temperatury wygrzewania supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$ na wydajność emisji Eu

Jak wcześniej wspomniano, w celu zwiększenia wydajności emisji RE, szczególnie w przypadku struktur implantowanych¹²¹, często konieczne jest wygrzewanie domieszkowanych próbek w wysokich temperaturach²⁴⁶. Efekt wygrzewania supersieci $\{\text{ZnO:Eu/CdO}\}_{25}$ został omówiony w podrozdziale 6.1, gdzie zaobserwowano wzmocnienie emisji czerwonej po wygrzewaniu w temperaturach 600°C i 700°C w zależności od struktury supersieci. Co więcej, na podstawie analizy wpływu wysokości bariery na wydajność emisji Eu (patrz rozdział 6.2) stwierdzono, że wyższa bariera zwiększa intensywność emisji czerwonej w supersieciach.

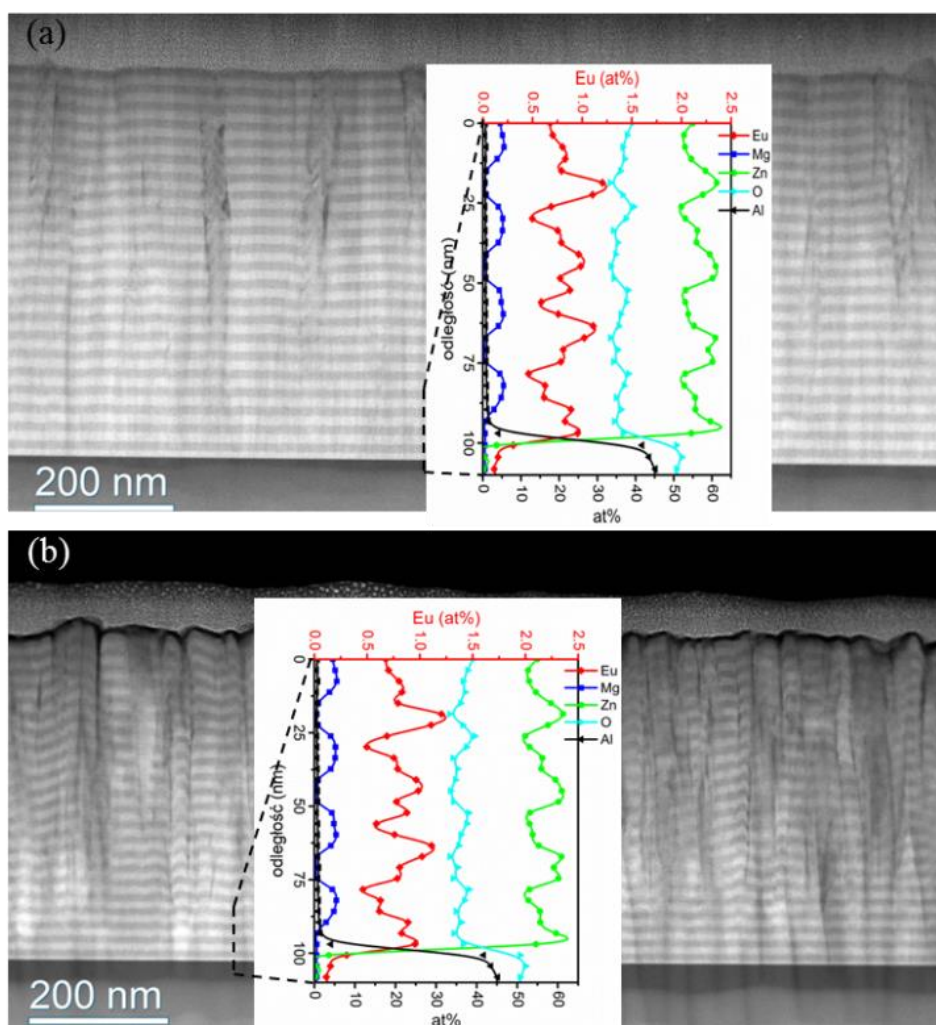
W związku z tym, aby zbadać wpływ wygrzewania w różnych temperaturach na właściwości strukturalne i optyczne supersieci domieszkowanych Eu, struktury $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$ zostały wygrzane w temperaturach 700, 800 oraz 900°C przez 1 minutę w atmosferze tlenu. Opisane w tym rozdziale supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ oraz $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ oznaczono odpowiednio jako struktury S1 i S2.

Analiza obrazów TEM

Jakość supersieci $\{\text{ZnCdO/ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu została zbadana za pomocą mikroskopii TEM w trybie HAADF/STEM. Na rys. 93 przedstawiono otrzymane obrazy HAADF/STEM badanych supersieci wraz z liniowymi profilami zawartości pierwiastków wzdłuż kierunku wzrostu. Obrazy te pokazują strukturę okresową dobrej jakości, gdzie jasne i ciemne paski to odpowiednio studnie kwantowe ZnCdO:Eu oraz bariery ZnMgO.

Kilka pierwszych warstw jest prawie idealnych, jednak wraz ze wzrostem odległości od podłoża pojawiają się zaburzenia w postaci pionowych bloków. Supersieć $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S1) charakteryzuje się lepiej określoną strukturą warstwową, w przeciwieństwie do supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S2), która wykazuje gorszą morfologię i większą liczbę pionowych bloków.

Należy zwrócić uwagę na różnicę w chropowatości powierzchni oszacowanej z obrazów HAADF/STEM (rys. 93), która wynosi ~14 nm dla próbki S1 oraz ~33 nm dla próbki S2. Profile zawartości Eu i Zn są ze sobą skorelowane (czerwone i zielone linie), co oznacza, że ich maksima intensywności występują w tych samych miejscach. Stwierdzono, że zawartość Mg w próbce S2 ($\{\text{ZnCdO}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$) wynosi około 6 at.%, co jest nieco wyższe niż w próbce S1 ($\{\text{ZnCdO}_{12\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$), gdzie zawartość Mg około 5 at.%. Oznacza to, że bariera w próbce S2 jest wyższa.

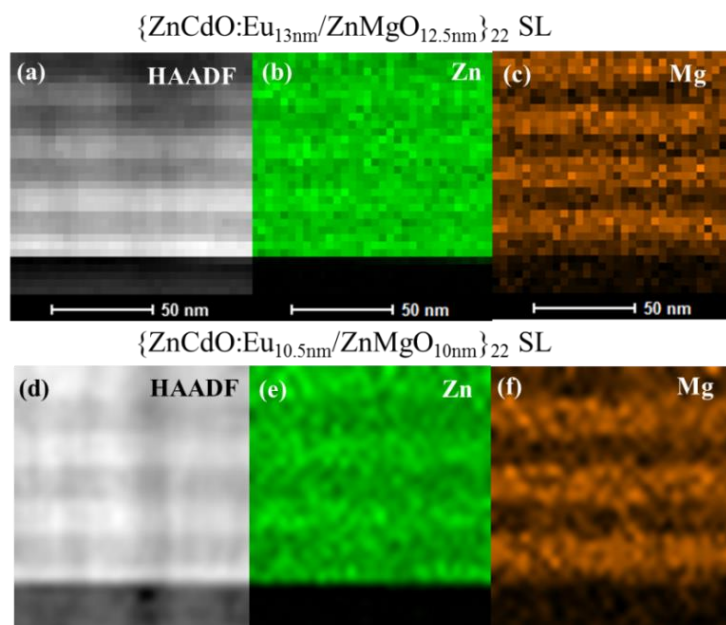


Rys. 93. Obrazy STEM/HAADF: (a) supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S1), oraz (b) supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S2) wraz z liniowymi profilami zawartości pierwiastków wzdłuż kierunku wzrostu.

Grubości podwarstw dla analizowanych supersieci, oszacowane na podstawie pomiarów TEM, przedstawiono w Tabeli 19. Nie zaobserwowano dyslokacji wynikających z niedopasowania sieci na granicach interfejsów podwarstw, jednak nie wyklucza to obecności dyslokacji śrubowych (ang. threading dislocations) lub innych defektów na granicach bloków.

Rys. 94a,d przedstawiają obrazy analizowanych supersieci uzyskane w trybie HAADF w dużym powiększeniu. Mapowanie STEM-EDX (rys. 94b-c, e-f) potwierdza powstanie oddzielnych podwarstw ZnCdO:Eu i ZnMgO. Należy zauważyć, że zawartość Cd i Eu w próbkach znajduje się poniżej granicy wykrywalności metody TEM-EDX (od 1 do 0.1 % wag.).

Podsumowując, otrzymane obrazy TEM przekrojów analizowanych supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ potwierdzają wysoką jakość struktury okresowej, a dobrze zdefiniowane podwarstwy ZnCdO:Eu i ZnMgO pozwalają na precyzyjne wyznaczenie ich grubości.



Rys. 94. (a) Obraz HAADF/STEM supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ SL (struktura S1) i mapy pierwiastków EDX tej próbki odpowiednio: (b) Zn, (c) Mg; obraz (d) HAADF/STEM supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ SL (struktura S2) i mapy pierwiastków EDX tej struktury, odpowiednio: (e) Zn, oraz (f) Mg.

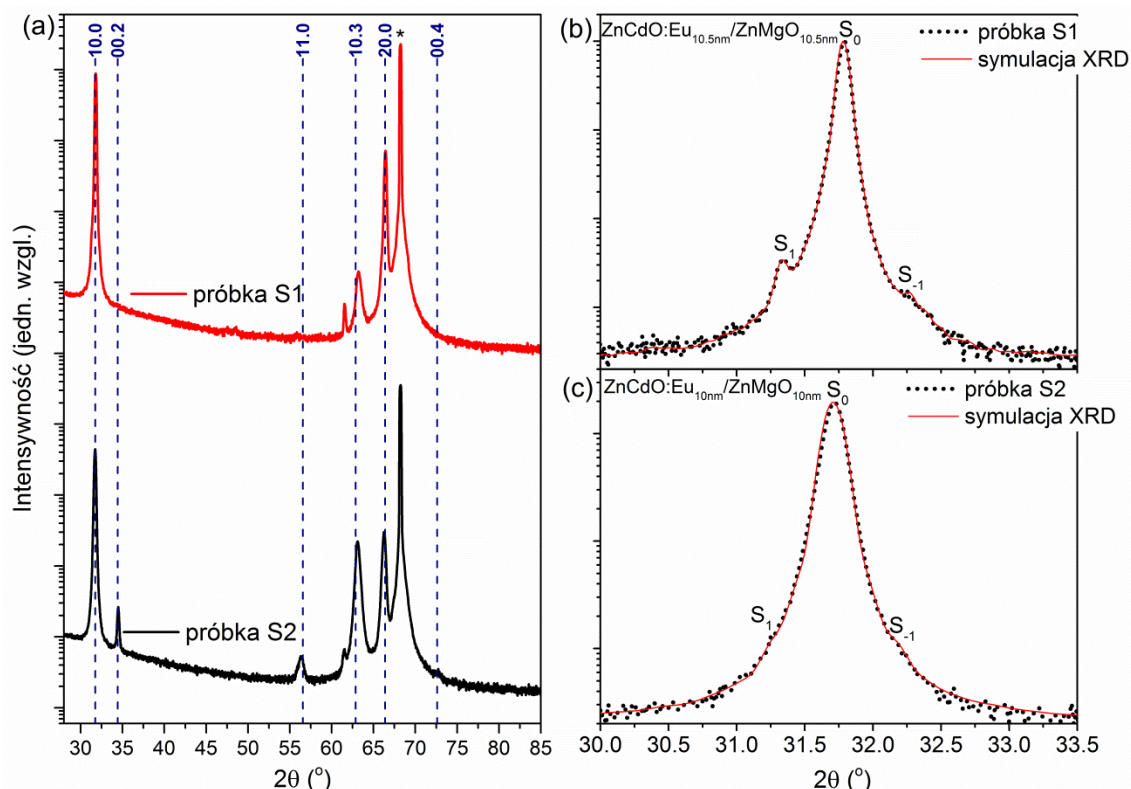
Analiza badań strukturalnych

Rys. 94a-b przedstawia krzywe dyfrakcyjne skanów θ - 2θ supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$, osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$. Analiza krzywych dyfrakcyjnych wskazuje, że supersieci S1 i S2 mają heksagonalną strukturę wurcytu ZnO. Jakość krystalograficzna supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S2) jest gorsza w porównaniu do jakości supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S1). Oprócz głównego kierunku wzrostu $[10.0]$ i płaszczyzny zbliźniaczonej (10.3) dla struktury S2, zaobserwowano również dodatkowe piki dyfrakcyjne refleksów ZnO 00.2, 11.0 oraz 00.4 o stosunkowo niewielkiej intensywności. Natomiast dla analizowanych supersieci (próbki S1 i S2) nie zaobserwowano pików dyfrakcyjnych związanych z fazami pochodzącymi od kubicznych CdO, MgO czy Eu_2O_3 .

Typowo dla struktur opartych na warstwach Zn(Cd)O wyhodowanych na podłożu szafirowym o orientacji m zaobserwowano pik dyfrakcyjny refleksu ZnO 10.3 od struktury zbliźniaczonej. Używając wyrażenia (21), obliczono stosunek intensywności pików dyfrakcyjnych ZnO 10.0 i ZnO 10.3. Dla próbki S1 stosunek $I_{10.0}^*/I_{10.3}^*$ wynosi ~ 314 , podczas gdy dla próbki S2 około 10. Obliczone wartości wskazują na mniejszą liczbę zbliźniaczeń w przypadku supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S1). Wyniki analizy pokazują, że struktura krystalograficzna supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S2) jest bardziej nieuporządkowana, ponieważ współczynnik intensywności $I_{10.0}^*/I_{10.3}^*$ jest ponad 30 razy mniejszy niż w próbce S1. Otrzymane wyniki dobrze zgadzają się z pomiarami TEM analizowanych struktur.

W celu dokładnej analizy badanych struktur wykonano pomiary rentgenowskie o wysokiej rozdzielczości kątowej piku dyfrakcyjnego 10.0. Otrzymane skany 2θ - ω przedstawiono na rys. 95b,c. Dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$

zaobserwowano piki satelitarne (S_1 oraz S_{-1}) otaczające pik 0-rzędu (S_0), których obecność potwierdza wysoką jakość struktury (rys. 95b). W odróżnieniu od próbki S1, dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S2) piki satelitarne pochodzące od struktury wielowarstwowej są słabo widoczne.



Rys. 95. (a) Dyfraktogramy rentgenowskie θ - 2θ (w skali półlogarytmicznej) dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$. Na rysunku przerywane granatowe pionowe linie odpowiadają pikom dyfrakcyjnym pochodzącym od płaszczyzn sieciowych WZ-ZnO (karta ICDD 00-005-0664), a symbolem * oznaczono pik dyfrakcyjny odpowiadający refleksowi pochodzącemu od płaszczyzny sieciowej m podłoża Al_2O_3 (karta ICDD 00-050-0792). Krzywe dyfrakcyjne 2θ - ω o wysokiej rozdzielczości kątowej dla supersieci: (b) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13.0\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S1), oraz (c) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S2). Na skanach 2θ - ω czarne linie to dane eksperymentalne uzyskane z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej, natomiast czerwone linie reprezentują zasymulowane piki dyfrakcyjne, otrzymane przy pomocy oprogramowania MROX 2.0.

W celu symulacji danych eksperymentalnych pomiarów XRD zastosowano program MROX 2.0 (Multiple Reflection Optimization package for X-ray diffraction)^{175,176}, ponieważ standardowe oprogramowanie Panalytical X'Pert Epitaxy nie poradziło sobie z tym zadaniem. Symulacje XRD analizowanych supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ zostały przeprowadzone przy użyciu oprogramowania MROX 2.0 w ramach współpracy z dr. Sérgio Nuno Canteiro de Magalhães (Campus Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico). Program MROX 2.0, oparty na dynamicznej teorii rozpraszania promieni rentgenowskich, umożliwia określenie różnych właściwości fizycznych struktur wielowarstwowych, takich jak grubość podwarstw oraz chropowatość interfejsów na podstawie danych XRD. Dzięki możliwości uwzględnienia

naprężeń każdej warstwy oraz podziału ich na mniejsze podwarstwy w obrębie jednej warstwy, wyniki symulacji są bardziej precyzyjne i lepiej odpowiadają eksperymentalnym krzywym XRD.

W przypadku analizowanych supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$, aby uzyskać dokładne zasymulowane krzywe dyfrakcyjne, każda z warstw ZnCdO i ZnMgO została podzielona na trzy podwarstwy. Dodatkowo uwzględniono również naprężenia każdej podwarstwy oszacowane na podstawie pomiarów TEM. Należy zaznaczyć, że warstwy ZnMgO wykazują naprężenie rozciągające, podczas gdy warstwy ZnCdO charakteryzują się naprężeniem ściskającym w kierunku wzrostu.

Symulacje krzywych dyfrakcyjnych odpowiadających refleksowi ZnO 10.0 (czerwone linie na rys. 95b,c) są doskonale dopasowane do eksperymentalnych krzywych XRD (czarne linie na rys. 95b,c). Przeprowadzone symulacje umożliwiły uzyskanie średniej grubości podwarstw ZnCdO:Eu i ZnMgO. Otrzymane wartości zgadzają się z grubościami oszacowanymi z obrazów TEM (Tabela 19). Brak dobrze widocznych pików satelitarnych dla próbki S2 można wyjaśnić strukturą supersieci (składem i grubością podwarstw oraz chropowatością interfejsów), gorszą jakością krystalograficzną supersieci, co potwierdzają symulacje (rys. 95c). Poszerzenie pików satelitarnych i utrata porządku dalekiego zasięgu mogą być spowodowane deformacją struktury, zaburzeniami na granicach interfejsów oraz różnicą w grubościach poszczególnych warstw²⁵².

Wartości stałych sieci krystalicznej a oraz c badanych supersieci obliczono na podstawie równania kwadratowego (11) wykorzystując mapy RSM refleksów: symetrycznego ZnO 20.0 oraz asymetrycznego ZnO 20.3. Uzyskane wartości parametrów sieci krystalicznych przedstawiono w Tabeli 19. Stała sieci a jest nieznacznie większa w porównaniu ze stałą sieci czystego ZnO, natomiast parametr c jest nieznacznie mniejszy niż stała c objętościowego ZnO. Wcześniej zaobserwowano podobny trend w przypadku wcześniej omówionych supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/Zn(Mg)O}\}_{22}$ w podrozdziale 6.2.

Tabela 19. Grubość podwarstw uzyskana dwoma metodami pomiarowymi (TEM i XRD) oraz parametry sieci krystalicznej a i c supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$.

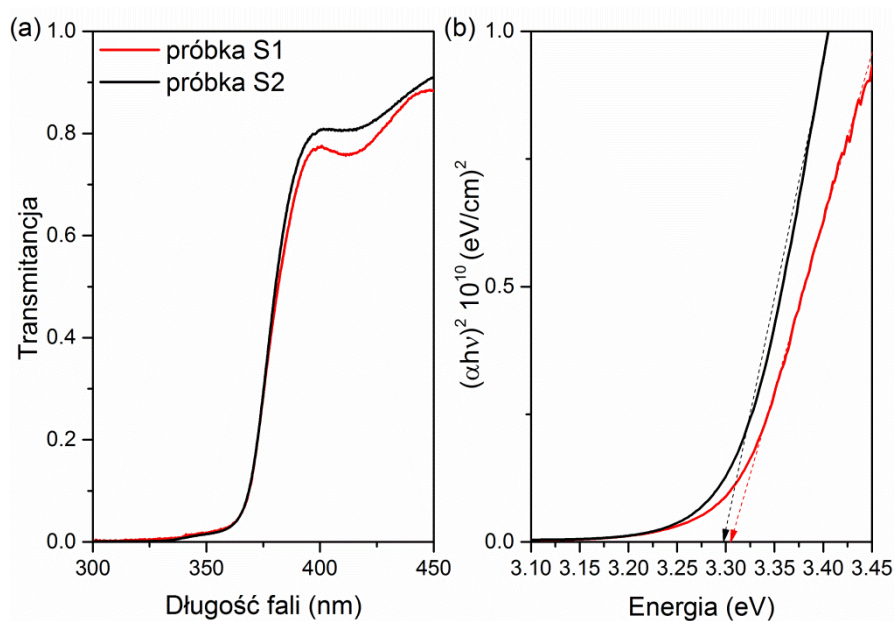
nazwa próbki	TEM		XRD			
	ZnCdO:Eu (nm)	ZnMgO (nm)	ZnCdO:Eu (nm)	ZnMgO (nm)	$a \pm 0.003$ (Å)	$c \pm 0.003$ (Å)
S1	13±1	12.5±1	10.5±1	10.5±1	3.252	5.203
S2	10.5±1	10±1	10±1	10±1	3.254	5.171

Analiza krzywych dyfrakcyjnych wskazuje, że supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$ mają heksagonalną strukturę wurcytu. Zasymulowane krzywe XRD odpowiadają krzywym doświadczalnym XRD. Dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13.0\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S1) zaobserwowano piki satelitarne zarówno na krzywej uzyskanej z symulacji, jak i na krzywej doświadczalnej. Słabo widoczne piki satelitarne w przypadku supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S2) mogą być związane z podobnym składem podwarstw, co skutkuje zbliżonymi wartościami stałych sieci krystalicznych. Wykonana symulacja XRD potwierdza ten wniosek.

Analiza przerwy energetycznej supersieci

Przerwę energetyczną supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu określono na podstawie widm transmitancji pokazanych na rys. 96a. Optyczną przerwę energetyczną oszacowano przez ekstrapolację liniowej części wykresu Tauca (rys. 96b). Uzyskane wartości przerwy energetycznej przedstawiono w Tabeli 20.

Z literatury^{17,253} wiadomo, że wzrost zawartości Eu w warstwach ZnO i CdMgZnO zazwyczaj prowadzi do zmniejszenia przerwy energetycznej. Jak wspomniano powyżej, na wartość przerwy energetycznej struktur wielowarstwowych ma wpływ kilka czynników, w tym skład podwarstw oraz ich grubości, deformacje sieci krystalicznej, niedopasowanie między warstwami, a także efekty kwantowe^{18,31}. Z przeprowadzonej analizy wynika, że przerwa energetyczna supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S2) jest mniejsza niż przerwa energetyczna supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S1).



Rys. 96. (a) Znormalizowane widma transmitancji; oraz (b) wykresy Tauca otrzymane dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$.

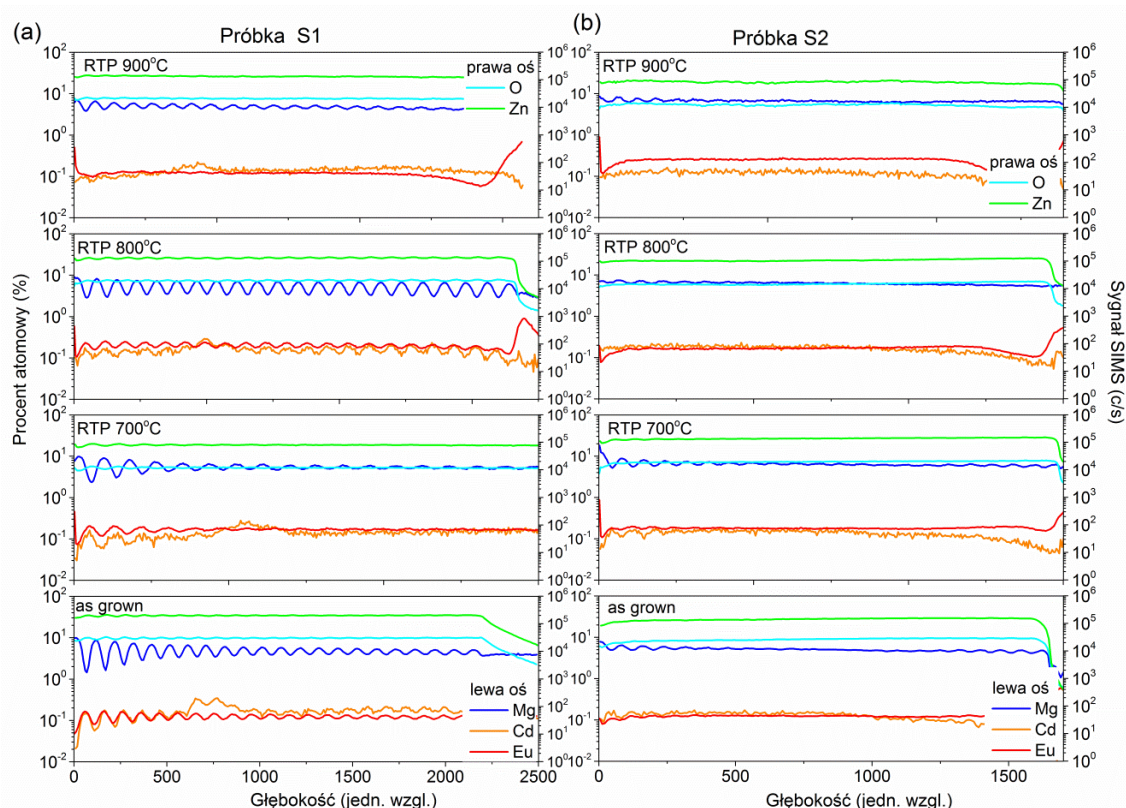
Tabela 20. Wartości przerwy energetycznej (E_g) supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$.

nazwa próbki	supersieć	$E_g \pm 0.005$ (eV)
S1	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$	3.318
S2	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$	3.306

Analiza danych SIMS

Profile głębokościowe SIMS supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ przed i po wygrzewaniu w różnych temperaturach pokazano na rys. 97. Otrzymane profile potwierdzają obecność na przemian ułożonych podwarstw ZnCdO:Eu i ZnMgO w analizowanych supersieciach. Zgodnie z oczekiwaniami, każdemu maksimum pików sygnałów Cd^+ i Eu^+ towarzyszy minimum pików sygnału Mg^+ na tej samej głębokości od powierzchni. Oscylacje sygnałów Cd^+ , Mg^+ oraz Eu^+ są wyraźniej widoczne w przypadku

supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S1), co jest zgodne z wynikami pomiarów TEM (patrz rys. 93a) oraz XRD (patrz rys. 95b). Brak dobrze widocznych oscylacji sygnału SIMS w supersieciach $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S2) wynika z niższej rozdzielczości pomiaru SIMS spowodowanej zwiększoną chropowatością powierzchni, zaobserwowaną w pomiarach TEM (rys. 93b) oraz gorszą jakością struktury krystalicznej, według danych XRD. Przypominam, że falowanie profilu O jest artefaktem pomiarowym związanym z efektem matrycy, który występuje podczas pomiaru stopniowo zmieniającej się zawartości pierwiastków matrycy¹⁸².



Rys. 97. Profile głębokościowe SIMS supersieci przed i po wygrzewaniu w różnych temperaturach: (a) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S1), oraz (b) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S2). Prawa oś: niebieskie i zielone linie pochodzą od sygnałów O⁻ i Zn⁺, gdy lewa oś – pomarańczowe, granatowe i czerwone linie odpowiadają zawartości Cd, Mg i Eu.

Po wygrzewaniu badanych struktur w różnych temperaturach (700, 800 oraz 900°C) w atmosferze O₂ przez 1 minutę intensywność oscylacji profilu głębokościowego SIMS dla pierwiastków Mg, Cd i Eu maleje wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Mniej wyraźne oscylacje profili SIMS wskazują na interdyfuzję pierwiastków do sąsiednich warstw. Należy zauważyć, że dyfuzja jest bardziej aktywna w podwarstwach ZnCdO:Eu. Po wygrzewaniu w temperaturze 900°C profile głębokościowe SIMS wykazują spłaszczone linie odpowiadające sygnałom Cd⁺ i Eu⁺, choć słabe oscylacje pozostają widoczne w profilu głębokościowym sygnału Mg⁺. Świadczy to o zmianie szerokości barier ZnMgO i studni kwantowych ZnCdO:Eu, w rezultacie czego na granicach interfejsu podwarstw powstają stopy, na przykład ZnCdMgO:Eu, poprzez interdyfuzję pierwiastków. Z literatury^{254,255} wiadomo, że w strukturach supersieci

Zn(Cd,MgS)Se/Zn(S)Se współczynnik dyfuzji Mg jest o rząd wielkości mniejszy niż współczynnik dyfuzji Cd w porównywalnych warunkach.

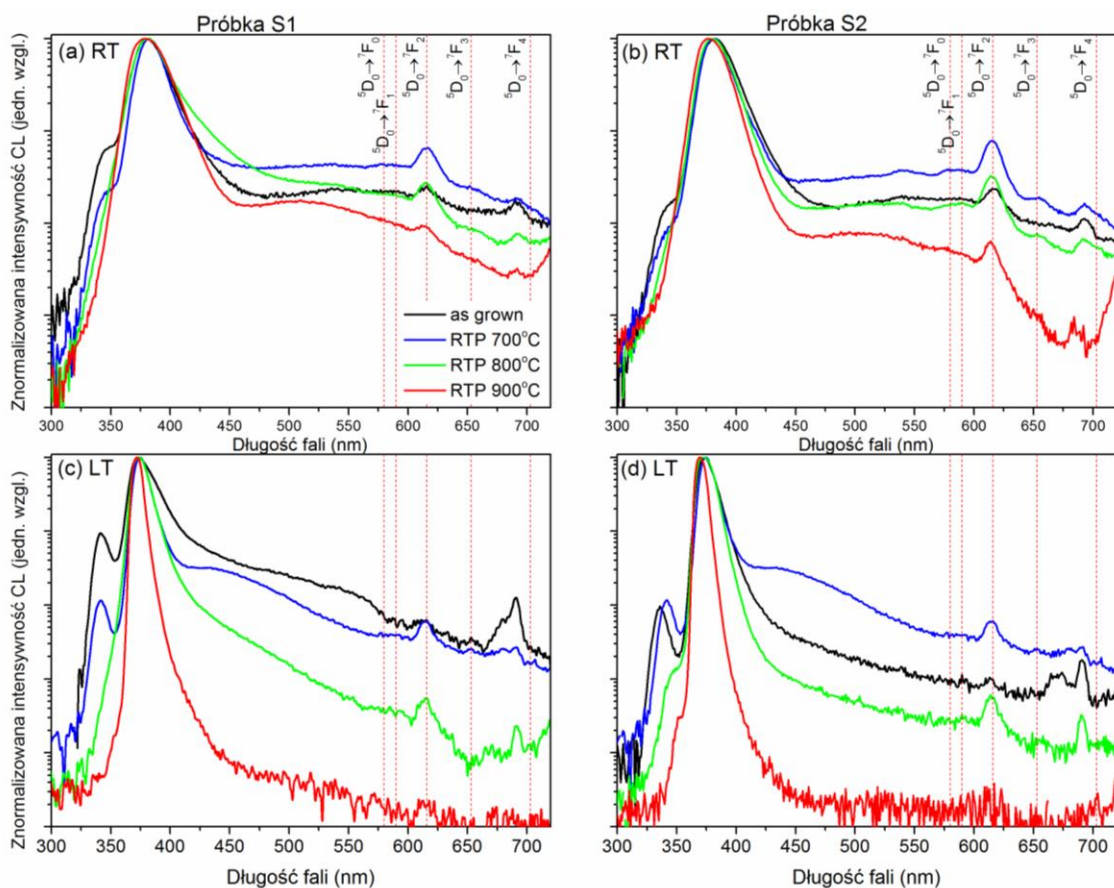
Wnioski uzyskane w oparciu o profile głębokościowe SIMS supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$ są zgodne wnioskami zrobionymi na podstawie analizy obrazów TEM oraz pomiarów XRD. Oscylacje sygnałów SIMS są wyraźniej widoczne w przypadku supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S1), której jakość jest lepsza w porównaniu do supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S2). Wzrost temperatury wygrzewania powoduje obniżenie amplitudy oscylacji oraz poszerzenie sygnałów Cd^+ , Mg^+ i Eu^+ , co prawdopodobnie jest związane z interdyfuzją pierwiastków. Efekt ten jest bardziej widoczny w supersieci o niższej jakości krystalograficznej. Publikacja dotycząca współczynników dyfuzji Cd i Mg jest w trakcie realizacji.

Właściwości luminescencyjne

Widma katodoluminescencji uzyskano zarówno dla supersieci *as-grown* $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$, jak i po wygrzewaniu w różnych temperaturach. Znormalizowane widma CL badanych supersieci, zebrane w niskich temperaturach (LT ~ 5 K) i w temperaturze pokojowej (RT) przedstawiono na rys. 98. Wszystkie widma CL wykazują dominujący pik emisji przykrawędziowej przy ~ 3.258 eV (380 ± 1 nm). Oprócz emisji w energii 3.258 eV obserwuje się szerokie pasmo luminescencji obejmujące zakres od 2.88 do 1.87 eV (430-660 nm). Zazwyczaj emisja ta w obszarze widzialnym jest powiązana z defektami strukturalnymi w strukturach opartych na ZnO ³⁹ (patrz podrozdział 1.1.4). Natomiast, w niskoenergetycznym obszarze widm CL widoczne są linie luminescencyjne wynikające z przejść pomiędzy poziomami $4f^6$ jonów Eu^{3+} ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{J=0-4}$)^{88,94}.

Pik o wysokiej energii przy $\sim 3.604 \pm 0.002$ eV (344 nm) odpowiada emisji pochodzącej od bariery ZnMgO ^{132,244,256}. Pik ten jest bardziej widoczny w niskich temperaturach niż w temperaturze pokojowej (rys. 98). W przypadku supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S1) pik ten zanika po procesie RTP powyżej temperatury wygrzewania 700°C . Natomiast dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S2) intensywność tego piku maleje, ale pozostaje on widoczny w niskich temperaturach nawet po wygrzewaniu w temperaturze 900°C .

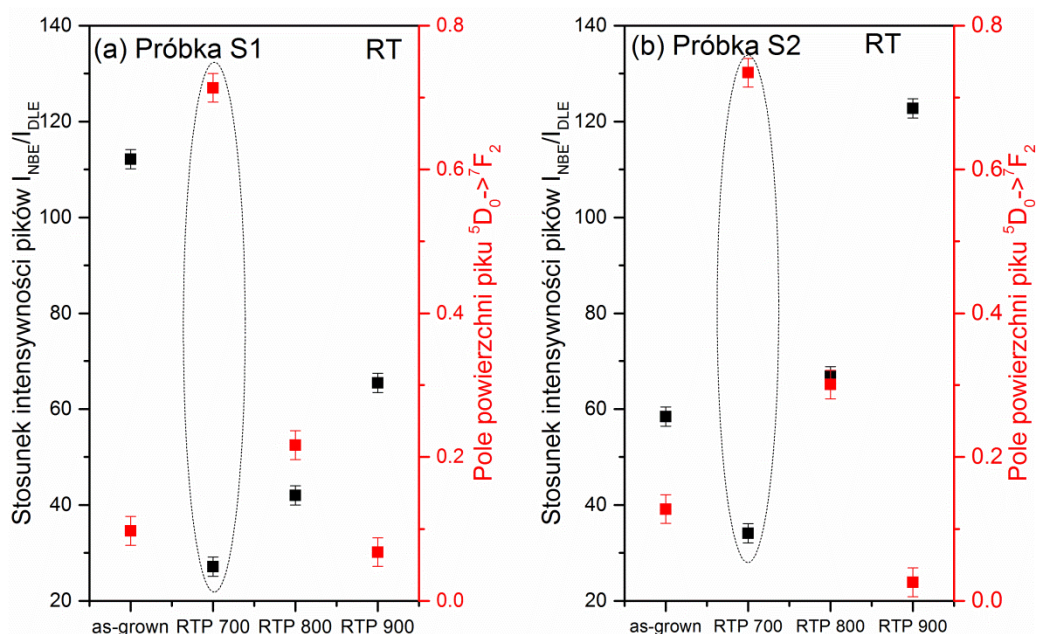
Dla próbki S2 w porównaniu z próbką S1, zaobserwowano przesunięcie piku NBE w kierunku wyższej energii. Przesunięcie to, a także emisja z bariery ZnMgO dla próbki S2 po procesie RTP w temperaturze 900°C , mogą być związane z wyższą zawartością Mg w barierze ZnMgO . Szerokość połówkowa (FWHM) dominującego piku NBE zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, co jest bardziej widoczne w przypadku próbki S1. Mniejsza wartość FWHM dla supersieci *as-grown* może świadczyć o mniejszej liczbie defektów strukturalnych i lepszych właściwościach optycznych tych próbek²⁵⁷.



Rys. 98. Wykres półlogarytmiczny znormalizowanych widm CL supersieci *as-grown* i po wygrzewaniu: (a) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S1) zebrane w temperaturze pokojowej, (b) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S2) zebrane w temperaturze pokojowej, (c) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S1) zebrane w niskich temperaturach, oraz (d) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S2) zebrane w niskich temperaturach.

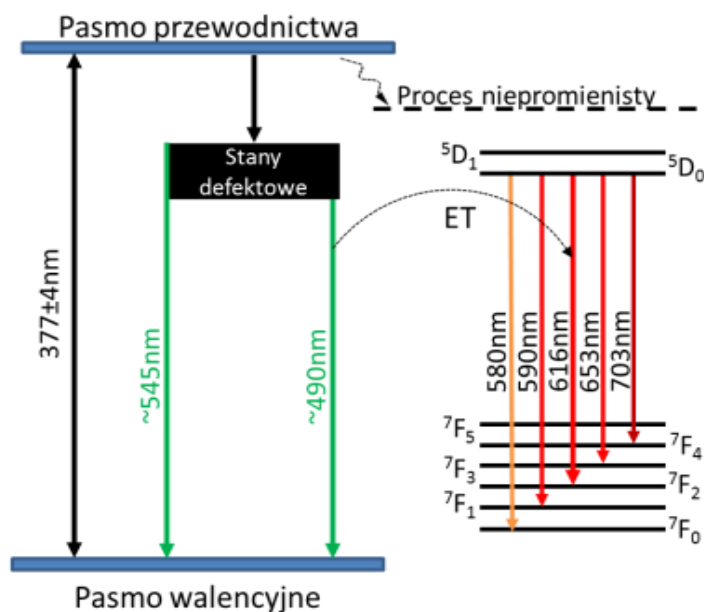
Intensywność emisji defektowej supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ zlokalizowanej przy ~ 2.27 eV (545 nm) zmienia się wraz z temperaturą wygrzewania. Z literatury²⁵⁸ wiadomo, że proces RTP w temperaturach od 500 do 1000°C, w atmosferze tlenu pod ciśnieniem 1 Tr, dla warstw ZnO powoduje wzrost intensywności pików związanych z defektami O_i oraz O_{Zn} przy wygrzewaniu powyżej 900°C. W tym samym badaniu zaobserwowano, że pik związany z Vo praktycznie nie zmieniał swojej intensywności w tym zakresie temperatur wygrzewania.

Dane pomiarowe CL wskazują, że wygrzewanie w temperaturze 700°C prowadzi do zwiększenia intensywności linii 616 nm w przypadku badanych supersieci (rys. 98). Wzrost temperatury wygrzewania powyżej 700°C powoduje zmniejszenie intensywności czerwonej emisji. Po wygrzewaniu w 900°C intensywność emisji europowej spada. Podobny trend zaobserwowano wcześniej w przypadku supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{25}$ domieszkowanych Eu (patrz podrozdział 6.1). Porównując widma CL badanych struktur $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$, można zasugerować, że obecność defektów zwiększa efektywność przeniesienia energii z sieci macierzystej do centrów luminescencji. K. Suzuki i in.²⁶¹ zaobserwowali stopniowe obniżenie intensywności emisji czerwonej dla nanokrystalicznego ZnO:Eu w miarę wzrostu temperatury wygrzewania od 533 do 633 K.



Rys. 99. Stosunek I_{NBE}/I_{DLE} i pole powierzchni pod krzywą pików ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ w funkcji temperatury wygrzewania dla supersieci: (a) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S1), oraz (b) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$ (próbka S2).

Czarne punkty na rys. 99 pokazują stosunek intensywności linii emisyjnych w obszarze przykrawędziowym (NBE) do intensywności linii w obszarze defektowym (DLE) w funkcji temperatury wygrzewania supersieci. Stosunek ten został obliczony na podstawie widm CL zebranych w temperaturze 300 K (patrz rys. 98a, b). Należy zauważyć, że zmiana stosunku I_{NBE}/I_{DLE} w funkcji temperatury wygrzewania wykazuje podobną tendencję w obu strukturach. Czerwone punkty na rys. 99 pokazują zmianę pola powierzchni pod krzywą pików ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ w widmach CL zebranych w temperaturze pokojowej.



Rys. 100. Schematyczny diagram pasmowy supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$.

Wybór porównania stosunku I_{NBE}/I_{DLE} i pola powierzchni pod linią przy 616 nm jest uzasadniony: największe natężenie linii w obszarze czerwonym obserwuje się dla najniższego stosunku I_{NBE}/I_{DLE} , co może świadczyć o aktywnym udziale stanów defektowych w przenoszeniu energii (ET) z materiału macierzystego do jonów Eu (na rys. 99 obszar ten zaznaczono owalem). Kilka prac potwierdza ten wniosek^{248,260,262}. Na podstawie analizy widm CL (rys. 98) oraz rys. 99 stworzono diagram poziomów energii dla supersieci $\{ZnCdO/ZnMgO\}_{22}$ domieszkowanych Eu, który pokazano na rys. 100.

Analiza widm CL supersieci *as-grown* $\{ZnCdO:Eu/ZnMgO\}_{22}$ sugeruje, że bardziej efektywne przeniesienie energii pomiędzy materiałem macierzystym a jonami europu zaobserwowano w przypadku supersieci $\{ZnCdO:Eu_{10.5nm}/ZnMgO_{10nm}\}_{22}$ (próbka S2) z barierą o wyższej zawartości Mg. Powoduje to silniejszą emisję czerwoną w porównaniu z emisją ze struktury $\{ZnCdO:Eu_{13nm}/ZnMgO_{12.5nm}\}_{22}$ (próbka S1). Większa liczba defektów w próbce S2 może wpływać na bardziej efektywne przeniesienie energii pomiędzy macierzystym ZnCdO a jonami Eu^{3+} po procesie wygrzewania.

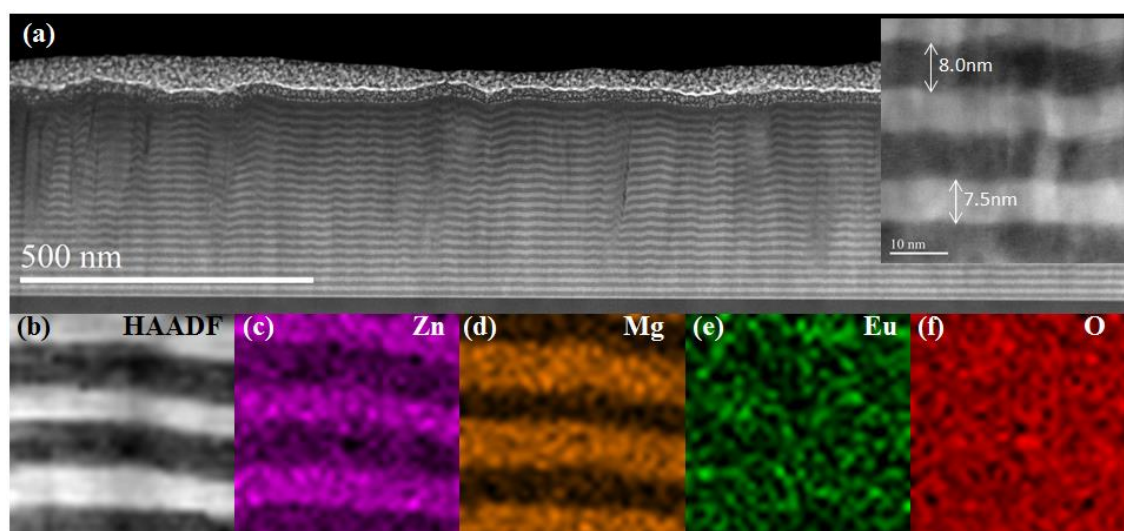
6.4 Wpływ rozmieszczenia jonów Eu w supersieciach $\{ZnCdO/ZnMgO\}_{22}$ na wydajność emisji Eu

W celu zbadania wpływu „otoczenia” na intensywność emisji jonów europu przeprowadzono selektywne domieszkowanie różnych części supersieci $\{ZnCdO/ZnMgO\}_{22}$: obszarów studni kwantowych ZnCdO (próbka C1), obszarów barier ZnMgO (próbka C2) oraz całej struktury, obejmując zarówno bariery, jak i studnie (próbka C3). Grubość podwarstw ZnCdO:(Eu) oraz ZnMgO:(Eu) kontrolowano przez czas osadzania podwarstw, który wynosił 2 minuty. Grubości podwarstw ZnCdO:(Eu) oraz ZnMgO:(Eu) oszacowano na podstawie pomiarów TEM i symulacji XRD (Tabela 21). Właściwości optyczne badano przed i po wygrzewaniu metodą RTP w temperaturze 700°C przez 1 minutę w atmosferze tlenu.

Analiza obrazów TEM

Transmisyjny mikroskop elektronowy został zastosowany do zbadania morfologii wybranej supersieci $\{ZnCdO_{7.8nm}/ZnMgO:Eu_{8.6nm}\}_{22}$ (próbka C2). Na rys. 101a przedstawiono obraz STEM. Analizowana supersieć wykazuje dobrze zdefiniowaną, wielowarstwową strukturę okresową. Wstawka na rys. 101a przedstawia obraz HR-TEM analizowanej supersieci $\{ZnCdO_{7.8nm}/ZnMgO:Eu_{8.6nm}\}_{22}$ wykonany w dużym powiększeniu, który potwierdza uporządkowaną strukturę krystaliczną podwarstw. Oszacowane na podstawie pomiarów TEM grubości podwarstw ZnCdO i ZnMgO:Eu wynoszą odpowiednio 7.5 nm i 8 nm (Tabela 21).

Dodatkowo na rys. 101b przedstawiono obrazy uzyskane w trybie HAADF dla analizowanej struktury (próbka C2) oraz odpowiadające im mapy STEM-EDX (rys. 101c-f). Otrzymane mapy EDX potwierdzają powstanie oddzielnych podwarstw ZnCdO i ZnMgO:Eu. Jednak ze względu na zawartość Cd poniżej granicy wykrywalności, nie jest możliwe uzyskanie mapy Cd przy użyciu tej metody.



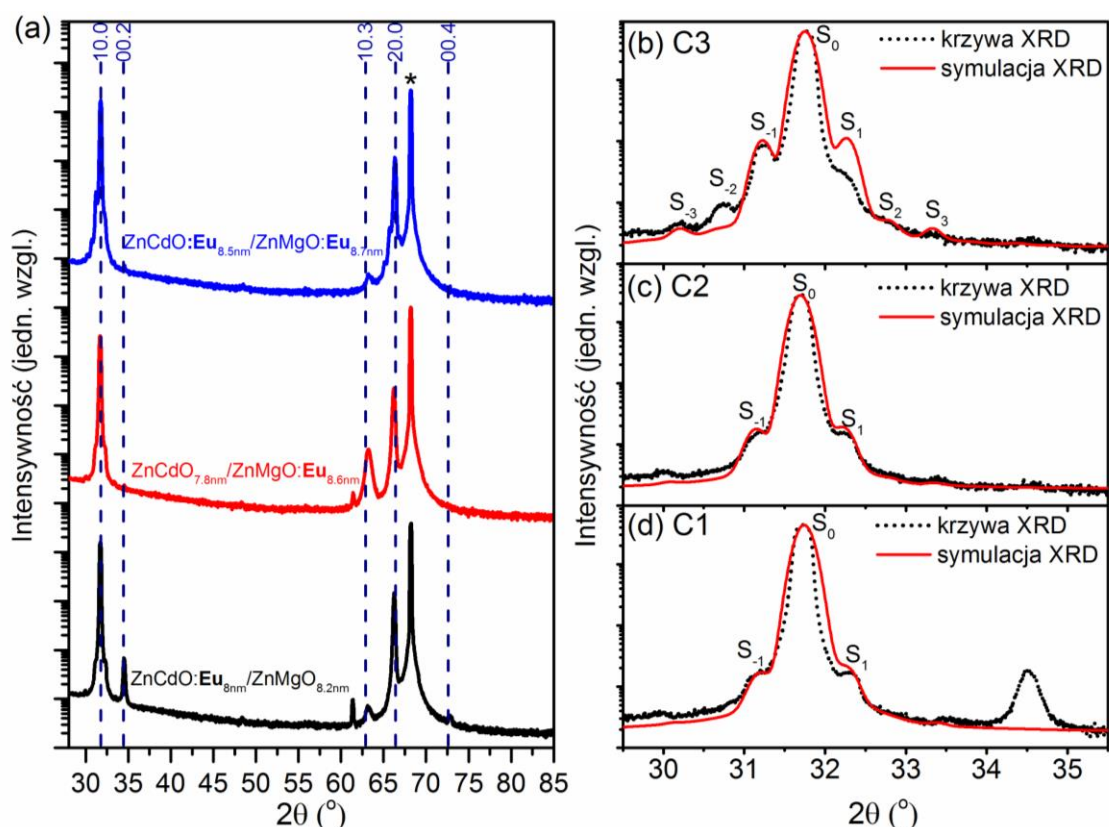
Rys. 101. (a) Obraz STEM przekroju poprzecznego supersieci $\{\text{ZnCdO}_{7.8\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C2); (b) obraz HAADF-STEM i mapy pierwiastkowe EDX odpowiednio dla: (c) Zn, (d) Mg, (e) Eu, oraz (f) O.

Analiza badań strukturalnych

Rys. 102a przedstawia krzywe dyfrakcyjne θ - 2θ supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych jonami Eu osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na rysunku piki dyfrakcyjne refleksów ZnO oznaczone jako 10.0, 00.2, 10.3, 20.0 i 00.4 odpowiadają heksagonalnej strukturze wurcytu ZnO. Ponadto w analizowanych supersieciach $\{\text{ZnCdO}/\text{Zn(Mg)O}\}_{22}$ domieszkowanych Eu nie zaobserwowano pików XRD związanych z fazami kubicznymi, takimi jak CdO, MgO i/lub Eu_2O_3 , co jest zgodne z wynikami poprzednich badań.

Dominujący pik dyfrakcyjny 10.0 będący pikiem 0-rzędu (S_0) jest symetrycznie otoczony zestawem pików satelitarnych (S_1 , S_2 oraz S_3 itd.), pochodzących od struktury okresowej analizowanych supersieci, jak pokazano na rys. 102b-d. Jak wcześniej wspomniano, obecność pików satelitarnych zazwyczaj świadczy o wysokiej jakości struktury okresowej. Dobrze widoczne piki satelitarne zaobserwowano wcześniej w przypadku niedomieszkowanych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ (patrz podrozdziały 5.2 i 5.4). Największą liczbę pików satelitarnych zaobserwowano dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{8.5\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.7\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C3). Podobne skany 2θ - ω zarejestrowano dla dwóch pozostałych struktur (próbki C1 i C2).

W celu oszacowania grubości podwarstw przeprowadzono symulacje danych XRD przy użyciu oprogramowania Panalytical X'Pert Epiptaxy¹⁷²⁻¹⁷⁴. Krzywe dyfrakcyjne uzyskane z symulacji (czerwone linie na rys. 102b-d) są dopasowane do doświadczalnych krzywych dyfrakcyjnych (czarne linie na rys. 102b-d). Okres supersieci został obliczony za pomocą wyrażenia (14) na podstawie położenia kąтового piku pierwszego rzędu (S_1), który występuje we wszystkich badanych supersieciach. Otrzymane wartości podano w Tabeli 21. Liniowa zależność pomiędzy $\sin \theta$ a krotnością pików n -tego rzędu linii satelitarnych dla każdego lokalnego maksimum, przedstawiona na rys. 103a. Otrzymany obraz potwierdza jednolitą strukturę okresową supersieci.



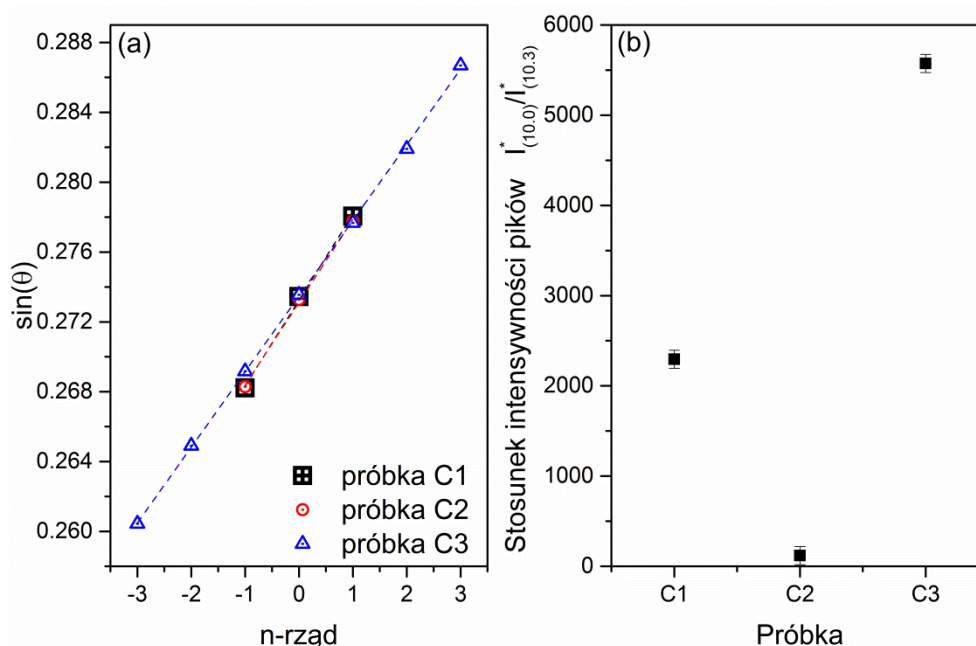
Rys. 102. (a) Dyfraktogramy rentgenowskie θ - 2θ (w skali półlogarytmicznej) dla supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na rysunku przerywane granatowe pionowe linie odpowiadają pikom dyfrakcyjnym pochodzącym od płaszczyzn sieciowych WZ-ZnO (karta ICDD 00-005-0664), a symbolem * oznaczono pik dyfrakcyjny odpowiadający refleksowi pochodzącemu od płaszczyzny sieciowej m podłoża Al_2O_3 (karta ICDD 00-050-0792). Krzywe dyfrakcyjne 2θ - ω o wysokiej rozdzielczości kątowej dla supersieci: (b) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{8.5\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.7\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C3), (c) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{7.8\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C2), oraz (d) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{8.2\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C1). Na skanach 2θ - ω czarne linie to dane eksperymentalne uzyskane z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej, natomiast czerwone linie reprezentują zasymulowane piki dyfrakcyjne, otrzymane przy pomocy oprogramowania X'Pert Epitaxy.

Tabela 21. Grubości podwarstw uzyskane z pomiarów TEM i XRD oraz okresy supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu (obliczone za pomocą wzoru (14)).

nazwa próbki	TEM		XRD		okres SLs ± 1 (nm)
	ZnCdO:(Eu) ± 0.5 nm	ZnMgO:(Eu) ± 0.5 nm	ZnCdO:(Eu) ± 1 nm	ZnMgO:(Eu) ± 1 nm	
C1			8	16.7	16.7
C2	7.5	8	7.8	8.6	17.2
C3			8.5	8.7	18.7

Dodatkowo analizując dyfraktogramy rentgenowskie θ - 2θ (rys. 102a) zauważono, że pik dyfrakcyjny ZnO 00.2 charakteryzuje się niską intensywnością i obserwuje się go tylko dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{8.0\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{8.2\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C1). Dla wszystkich struktur osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$, analizowanych w niniejszej rozprawie doktorskiej, obserwuje się pik dyfrakcyjny pochodzący od płaszczyzny sieciowej (10.3) struktury zbliżniaczonej. Na rys. 103b przedstawiono stosunek znormalizowanych intensywności

pików dyfrakcyjnych ZnO 10.0 oraz ZnO 10.3 obliczonych za pomocą wyrażenia (21). Supersieć $\{\text{ZnCdO:Eu}_{8.5\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.7\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C3) wykazuje najwyższy stosunek intensywności $I_{10.0}^*/I_{10.3}^*$, co wskazuje na najmniejszą ilość zbliżniaczeń w tej próbce, a tym samym lepszą jakość strukturalną analizowanej supersieci¹⁹¹.



Rys. 103. (a) Dopasowanie liniowe funkcji $\sin\theta$ w zależności od rzędu n dla supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu; oraz (b) zmiana znormalizowanego stosunku intensywności pików dyfrakcyjnych ZnO 10.0 oraz ZnO 10.3 dla supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Parametry sieci krystalicznej a i c analizowanych supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu zostały obliczone na podstawie map RSM refleksów symetrycznych ZnO 10.0 oraz asymetrycznych ZnO 20.3. Uzyskane wartości a i c podano w Tabeli 22. Niewielkie odchylenia stałych sieciowych od wartości standardowych dla objętościowego kryształu ZnO ($a_{\text{ZnO}} = 3.250 \text{ \AA}$ oraz $c_{\text{ZnO}} = 5.206 \text{ \AA}$)² można wytłumaczyć różnymi promieniami jonowymi³⁸: Cd^{2+} , Eu^{3+} oraz Mg^{2+} względem jonów Zn^{2+} i O^{2-} . Parametry sieci krystalicznej analizowanych struktur mogą także zależeć od pozycji jonów Eu^{3+} w matrycy $\text{Zn}(\text{Cd},\text{Mg})\text{O}$. Jony Eu^{3+} mogą zastępować jony Zn^{2+} i Cd^{2+} w matrycy $\text{Zn}(\text{Cd})\text{O}$ ^{17,247} lub lokalizować się w pozycji międzywęzłowej w matrycy ZnO ^{6,247}. Jednak, jak wspomniano w podrozdziale 2.5, ten drugi przypadek jest energetycznie mniej korzystny¹¹.

Tabela 22. Wartości stałych sieciowych a oraz c dla supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu.

nazwa próbki	supersieć	$a \pm 0.003$ ($\text{\AA}$)	$c \pm 0.003$ ($\text{\AA}$)
C1	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{8.0\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{8.2\text{nm}}\}_{22}$	3.253	5.184
C2	$\{\text{ZnCdO}_{7.8\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.6\text{nm}}\}_{22}$	3.255	5.199
C3	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{8.5\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.7\text{nm}}\}_{22}$	3.251	5.182

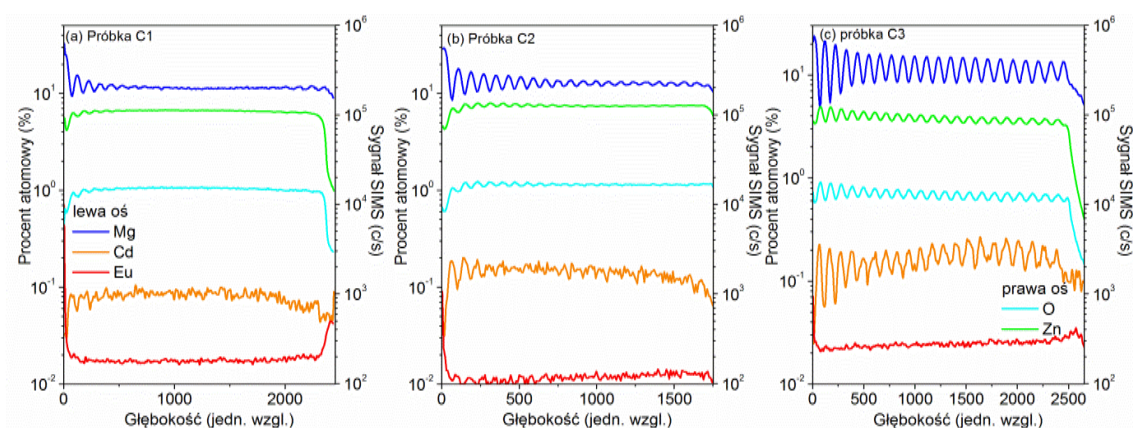
Według analizy krzywych dyfrakcyjnych θ - 2θ dla supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu, stwierdzono, że badane próbki wykazują heksagonalną strukturę wurcytu ZnO. Wysoka jakość supersieci została potwierdzona obecnością pików

satelitarnych. Symulacje krzywych dyfrakcyjnych są dobrze skorelowane z danymi eksperymentalnymi XRD. Grubości podwarstw supersieci $\{\text{ZnCdO}_{7.8\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.6\text{nm}}\}_{22}$ uzyskane na podstawie symulacji XRD zgadzają się z wartościami oszacowanymi z obrazów TEM.

Analiza danych SIMS

Rys. 104 przedstawia profile głębokościowe SIMS dla analizowanych supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu. Na profilach tych widoczne są oscylacje sygnałów, odzwierciedlające na przemian ułożone warstwy ZnCdO:Eu i ZnMgO:Eu w strukturach supersieci. Najbardziej widoczne oscylacje w profilu SIMS zaobserwowano dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{8.5\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.7\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C3). Należy zaznaczyć, że dla tej struktury zaobserwowano również największą liczbę pików satelitarnych (patrz rys. 102b). Wykres SIMS struktur C1 i C2 również pokazuje obecność okresowej struktury supersieci (rys. 104), zgodnie z wynikami pomiarów TEM i XRD (rys. 101a oraz rys. 102c). Zgodnie z oczekiwaniami, w przypadku struktur okresowych wysokiej jakości, każde maksimum sygnału wtórnego Mg^+ odpowiada minimum sygnałów Zn^+ i Cd^+ . Oscylacje te powtarzają się 22 razy, zgodnie z zaprojektowanymi strukturami supersieci.

Tabela 23 zawiera zawartość Cd, Mg i Eu oszacowaną na podstawie profili głębokościowych SIMS. Należy zauważyć, że jony Eu lepiej wbudowują się w warstwy ZnCdO niż w warstwy ZnMgO , ponieważ, przy takich samych parametrach wzrostu, zawartość Eu w studniach kwantowych ZnCdO jest większa niż w barierach ZnMgO . Zastosowany strumień Eu podczas wzrostu tych warstw był taki sam. Należy pamiętać, że efekt matrycy¹⁸² może wpływać na dokładność oszacowania zawartości pierwiastków, w tym Eu, w materiale. Można przypuszczać, że jony Eu^{3+} łatwiej wbudowują się w podwarstwy ZnCdO ze względu na porównywalne wartości promieni jonowych Cd^{2+} (0.95 Å) oraz Eu (0.94 Å) w przeciwieństwie do promieni jonowych Zn^{2+} (0.74 Å) oraz Mg^{2+} (0.71 Å).



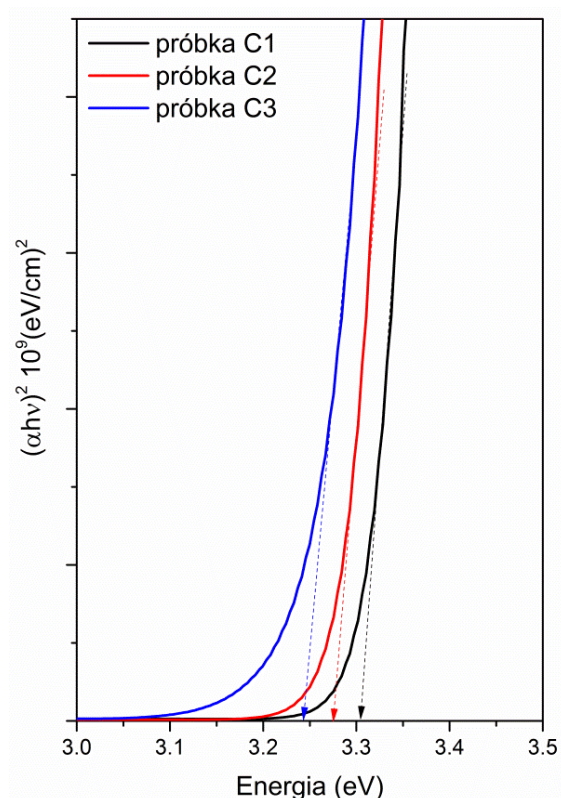
Rys. 104. Profile głębokościowe SIMS supersieci: (a) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{8.0\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{8.2\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C1), (b) $\{\text{ZnCdO}_{7.8\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C2), oraz (c) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{8.5\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.7\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C3). Prawa oś: niebieskie i zielone linie pochodzą od sygnałów O^+ i Zn^+ , gdy lewa oś – pomarańczowe, granatowe i czerwone linie odpowiadają zawartości Cd, Mg i Eu.

Tabela 23. Średnie zawartości Cd, Mg i Eu w strukturze supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu, wyznaczone na podstawie analizy SIMS.

nazwa próbki	supersieć	Cd at. %	Mg at. %	Eu at. %
C1	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{8,0\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{8,2\text{nm}}\}_{22}$	0.09	11.30	0.02
C2	$\{\text{ZnCdO}_{7,8\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8,6\text{nm}}\}_{22}$	0.14	12.8	0.01
C3	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{8,5\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8,7\text{nm}}\}_{22}$	0.17	11.58	0.03

Analiza przerwy energetycznej supersieci

Wykresy Tauca badanych supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu pokazano na rys. 105. Wartości przerwy energetycznej podano w Tabeli 24. W zależności od struktury supersieci, przerwa energetyczna zmienia się od 3.305 eV do 3.243 eV. Jak wcześniej wspomniano, wprowadzenie pierwiastków Cd i Eu do macierzystego ZnO prowadzi do zwężenia przerwy energetycznej^{12,17}. Dla supersieci przerwa energetyczna również zależy od grubości podwarstw i ich składu^{198,199,228}. Najmniejszą wartość przerwy energetycznej uzyskano w przypadku supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{8,5\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8,7\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C3), podczas gdy największą przerwę zaobserwowano dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{8,0\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{8,2\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C1).



Rys. 105. Wykresy Tauca otrzymane dla supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych *in situ* Eu.

Tabela 24. Wartości przerwy energetycznej (E_g) supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu.

nazwa próbki	struktura supersieci	$E_g \pm 0.005$ (eV)
C1	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{8,0\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{8,2\text{nm}}\}_{22}$	3.305
C2	$\{\text{ZnCdO}_{7,8\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8,6\text{nm}}\}_{22}$	3.275
C3	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{8,5\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8,7\text{nm}}\}_{22}$	3.243

Właściwości luminescencyjne

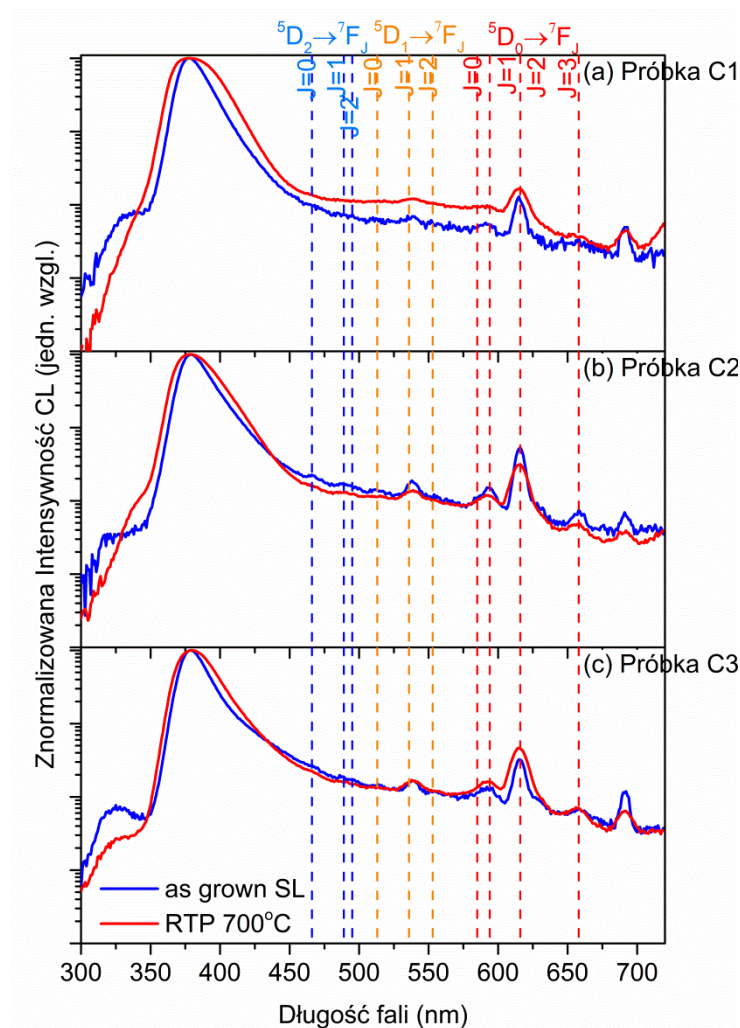
Aby zbadać właściwości luminescencyjne analizowanych supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych *in situ* Eu, zebrano widma katodoluminescencji w temperaturze pokojowej zarówno dla struktur *as-grown*, jak i po wygrzewaniu (rys. 106). Jak wcześniej wspomniano, wszystkie struktury poddane zostały procesowi szybkiego wygrzewania (proces RTP) w temperaturze 700°C przez 1 minutę w atmosferze O₂, ponieważ według danych literaturowych^{121,263} i wyników zawartych w poprzednich rozdziałach 6.1-6.3 wygrzewanie w wysokich temperaturach aktywuje jony europu, co zwiększa wydajność emisji czerwonej. Wyniki badań CL dla struktur przed wygrzewaniem (*as-grown*) oraz po procesie wygrzewania pokazano na rys. 106.

Widma CL wszystkich analizowanych supersieci wykazują emisję przykrawędziową (NBE) w obszarze UV w zakresie energii ~ 3.280 eV (378 ± 1 nm) oraz szerokie pasmo emisji defektowej (DLE) w obszarze widzialnym. Pik w wyższych energiach dla długości fali 326 ± 1 nm (3.803 eV) pochodzi od bariery ZnMgO i przesuwają się ku niebieskiemu wraz ze wzrostem zawartości Mg^{121,256}. W niskoenergetycznym obszarze widm widoczne są linie charakterystyczne dla emisji Eu³⁺.

Na rys. 106 zaznaczone są piki odpowiadające przejściom wewnątrz powłok $4f \rightarrow 4f$ jonów Eu³⁺. Na wykresach widoczne są piki o niskiej intensywności przy 466 ± 1 nm, 489 ± 1 nm oraz 495 ± 1 nm przypisane odpowiednio przejściom $^5D_2 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_2 \rightarrow ^7F_1$ oraz $^5D_2 \rightarrow ^7F_2$ jonów Eu^{3+264,265}. Nie zaobserwowano jednak wyraźnie widocznej emisji odpowiadającej przejściom pomiędzy poziomami 5D_2 i 7F_J dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{8.0\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{8.2\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C1) oraz $\{\text{ZnCdO:Eu}_{8.5\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.7\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C3) (rys. 106a,c). Linie emisyjne przy 553 ± 1 nm, 539 ± 1 nm oraz 553 ± 1 nm pochodzą od przejść $^5D_1 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$ ²⁶⁶. Pik przy $\sim 539 \pm 1$ nm (przejście $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$) jest najbardziej widoczny w widmie CL supersieci $\{\text{ZnCdO}_{7.8\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C2) (rys. 106b). Dodatkowo w zakresie 580-720 nm widoczne są wąskie linie odpowiadające przejściom z poziomu 5D_0 do poziomu $^7F_{J=0-3}$ w konfiguracji $4f^6$ jonów Eu³⁺. Szczegółowy opis tych przejść ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$) podano w podrozdziale 2.4 (patrz Tabela 3). Jak już wspomniano, ze względu na efekt mieszania *J*, przejścia $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,3,4}$ jonów Eu³⁺ są uznawane za słabe.

Zazwyczaj pik przy 594 ± 1 nm odpowiada magnetycznemu przejściu dipolowemu $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, którego efektywność nie zależy od otoczenia materiału macierzystego. Silna linia przy 616 ± 1 nm odpowiada elektrycznemu przejściu dipolowemu $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Przejście to jest wrażliwe na lokalną symetrię i zależy od otoczenia^{64,94,105}. Zgodnie ze standardową teorią Judda-Ofelta¹⁰²⁻¹⁰⁴ intensywności linii odpowiadających przejściom $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ oraz $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ zależą od symetrii położenia jonów Eu³⁺ w materiale macierzystym. Gdy jony Eu³⁺ znajdują się w położeniu o niższym centrum symetrii, dominuje czerwona linia emisyjna (przejście $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). I odwrotnie, gdy jony Eu³⁺ zlokalizowane są w miejscu o wysokim centrum symetrii, dominuje emisja pomarańczowa (przejście $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$). Współczynnik asymetrii *R* dla badanych supersieci został obliczony na podstawie całkowitej intensywności emisji elektrycznego przejścia dipolowego (616 nm) i magnetycznego przejścia dipolowego (593 nm), zgodnie ze wzorem (4). Uzyskane wartości zarówno przed, jak i po wygrzewaniu, podano w Tabeli 25. Według

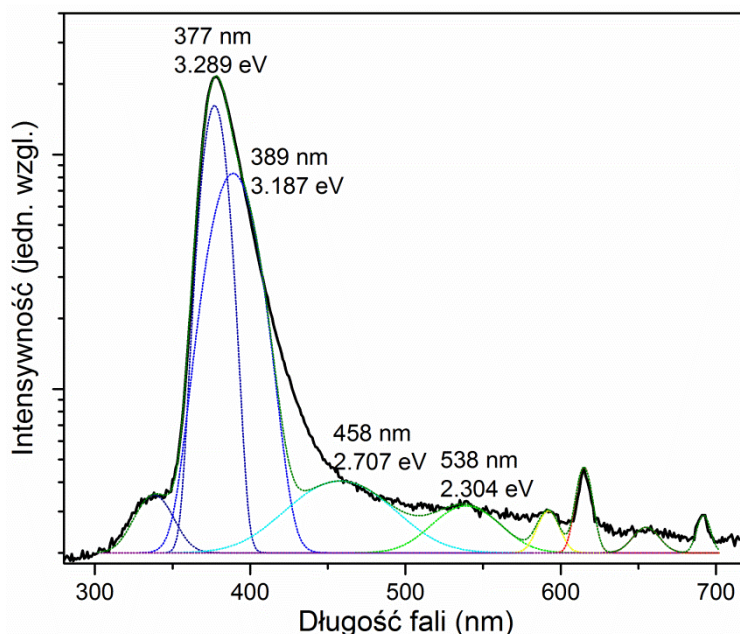
literatury^{115,121} wzrost współczynnika asymetrii wskazuje na zmniejszenie symetrii sieci. A. Nouri i in.²⁶⁷ stwierdzili, że gdy $R > 1$, jony Eu^{3+} są wbudowane w miejsca o niższym centrum symetrii w ZnO, najczęściej poprzez podstawienie kationu Zn. Ich obserwacje dla nanokolumn ZnO:Eu wykazały, że wzrost współczynnika asymetrii prowadzi do wzmocnienia pola krystalicznego wokół Eu^{3+} wraz ze wzrostem zawartości domieszki²⁶⁸.



Rys. 106. Wykres półlogarytmiczny znormalizowanych widm CL przed i po wygrzewaniu w temperaturze 700°C przez 1 minutę supersieci: (a) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{8.0\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{8.2\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C1), (b) $\{\text{ZnCdO}_{7.8\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C2), oraz (c) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{8.5\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.7\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C3) zebrane w temperaturze pokojowej.

Szerokie pasmo emisji w obszarze widzialnym jest typowo przypisane emisji defektowej w strukturach bazujących na ZnO^{39,49,57} (patrz podrozdział 1.1.3). P. Kumar i in.²⁶⁹ zauważyli, że wraz ze wzrostem zawartości Mg w warstwach $\text{Zn}_{0.9}(\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x)_{0.1}\text{O}$ zmniejsza się intensywność emisji niebieskiej przy 420 nm i 485 nm. Emisja w zakresie fal „niebiesko-zielonym” może być związana z przejściami między V_o i O_i ²⁶³, podczas gdy zielone pasmo prawdopodobnie pochodzi od pojedynczo zjonizowanych luk tlenowych (V_o^+)¹¹⁵. O. Kalu i in.²⁷⁰ przypisali zieloną emisję przy 535 nm przejściu z pasma przewodnictwa do podwójnie zjonizowanych luk tlenowych, V_o^{++} lub przejściu z poziomów Zn_i do stanów podwójnie zjonizowanych luk tlenowych,

jak również włączeniu Mg do sieci nanocząstek CdZnO. M. Xin²⁶⁵ zaproponował cztery typy położenia jonów europu w sieci ZnO, mianowicie ZnO:Eu_{Zn}, ZnO:Eu_I, ZnO:Eu_{Zn}+V_O i ZnO:Eu_{Zn}+Zn_I, które mogą powstać, gdy jony Eu wbudowują się w macierzysty ZnO (szczegółowy opis tych konfiguracji znajduje się w podrozdziale 2.5). Według analizy M. Xin²⁶⁵, najczęściej spotykanym kompleksem z udziałem Eu i tlenu jest jednak Eu_{Zn}+O_I.



Rys. 107. Wykres półlogarytmiczny widma CL supersieci *as-grown* {ZnCdO:Eu_{8.5nm}/ZnMgO:Eu_{8.7nm}}₂₂ (próbka C3) z dodanymi wynikami dopasowania przy pomocy funkcji Gaussa.

Do dopasowania otrzymanego widma CL użyto metody fitowania pików funkcją Gaussa, jak pokazano na rys. 107. W przypadku analizowanych supersieci, pasma emisyjne przy 458±5 nm (2.707 eV) i 538±5 nm (2.304 eV) zostały przypisane odpowiednio lukom cynkowym i tlenowym.

Wyrzewanie supersieci {ZnCdO/ZnMgO}₂₂ domieszkowanych Eu w temperaturze 700°C w atmosferze O₂ przez 1 minutę nie wpłynęło znacząco na właściwości optyczne struktur (czerwone linie na rys. 106). Należy podkreślić, że po wygrzewaniu zaobserwowano obniżenie intensywności emisji pochodzącej od bariery ZnMgO, a położenie pików przesunęło się w kierunku niższych energii, co prawdopodobnie wynika z interdyfuzji pierwiastków w strukturze. Podobne efekty zaobserwowano w omawianych supersieciach poddanych procesom wygrzewania, opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej w podrozdziałach 6.3 i 6.4.

W literaturze²⁶³ dla mikrosfer ZnO:Eu³⁺ wygrzanych w temperaturze 300°C zaobserwowano wzrost liczby defektów, co efektywnie pomaga w przeniesieniu energii, tym samym zwiększając intensywność emisji czerwonej. W przypadku układów nanodrutów ZnO:Eu wygrzanych w temperaturze 600°C w atmosferze O₂ przez 1 godzinę odnotowano spadek intensywności emisji czerwonej, co przypisano zmniejszeniu niedoboru tlenu w wygrzanych próbkach²⁶⁶. K. Park i in.²⁶⁸ zaobserwowali wzrost intensywności emisji odpowiadającej przejściom ⁵D₀→⁷F_{J=1,2} dla luminoforów

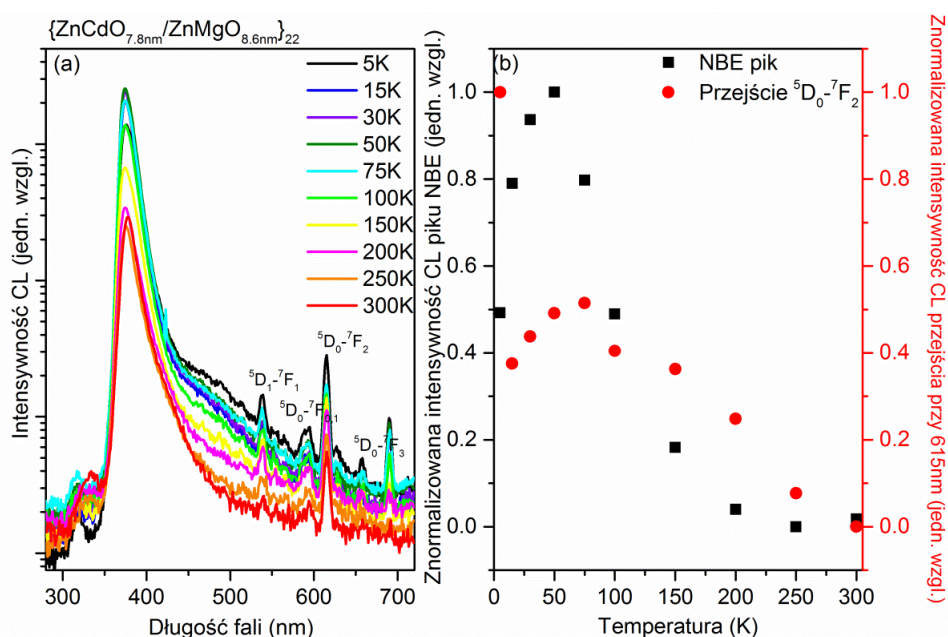
$\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ wraz ze zwiększeniem temperatury wygrzewania od 900°C do 1000°C, co wynikało z efektywnego przeniesienia energii z macierzystego ZnO do jonów Eu^{3+} . Ponadto dla tych struktur przy wyższej temperaturze wygrzewania odnotowano także wyższy współczynnik asymetrii.

Należy podkreślić, że po wygrzaniu badanych strukturach C2 i C3 w temperaturze 700°C również zaobserwowano wzrost współczynnika asymetrii R . Natomiast dla struktury C1 $\{\text{ZnCdO}:\text{Eu}_{8.0\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{8.2\text{nm}}\}_{22}$ wartość R nieznacznie spadała.

Tabela 25. Wartości współczynnika asymetrii (R) dla supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu przed i po wygrzewaniu.

nazwa próbki	supersieć	R	
		<i>as-grown</i>	RTP
C1	$\{\text{ZnCdO}:\text{Eu}_{8.0\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{8.2\text{nm}}\}_{22}$	2.25	1.54
C2	$\{\text{ZnCdO}_{7.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}:\text{Eu}_{8.6\text{nm}}\}_{22}$	3.28	4.66
C3	$\{\text{ZnCdO}:\text{Eu}_{8.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}:\text{Eu}_{8.7\text{nm}}\}_{22}$	2.33	6.08

Aby lepiej zrozumieć właściwości badanych struktur, dla wybranej supersieci $\{\text{ZnCdO}_{7.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}:\text{Eu}_{8.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C2) przeprowadzono pomiary CL w funkcji temperatury (rys. 108a). Znormalizowane intensywności do 1 dominującego pik NBE (~ 378 nm) i pik emisji europowej przy ~ 615 nm w zależności od temperatury pokazano na rys. 108b. Intensywność pik NBE wzrasta od 5 do 50 K, a następnie maleje w wyższych temperaturach pomiarowych. Jak widać na rys. 108a, wzrost temperatury pomiaru prowadzi również do zmniejszenia intensywności emisji pochodzącej od defektów. Należy zauważyć, że położenia linii emisyjnych Eu^{3+} pozostają niezmienniczone, natomiast intensywność przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ znacznie obniża się w temperaturze 15 K, a następnie maleje nieznacznie wraz ze wzrostem temperatury pomiarowej. Oznacza to, że nawet w temperaturze pokojowej widzimy intensywną emisję od jonów Eu^{3+} .



Rys. 108. Widma katodoluminescencji w funkcji temperatury supersieci $\{\text{ZnCdO}_{7.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}:\text{Eu}_{8.6\text{nm}}\}_{22}$; oraz (b) znormalizowane intensywności (do 1) emisji CL przy ~ 378 i ~ 615 nm w funkcji temperatury pomiaru.

Podsumowując, według analizy widm CL uzyskanych w temperaturze pokojowej, zaobserwowano szereg wąskich linii emisyjnych pochodzących od emisji jonów Eu^{3+} . W porównaniu z emisją przykrawędziową, najbardziej intensywną emisję europową zaobserwowano w przypadku supersieci $\{\text{ZnCdO}_{7.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}:\text{Eu}_{8.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C2). Intensywną emisję od jonów Eu^{3+} również uzyskano w przypadku domieszkowania całej struktury supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ (próbka C3), natomiast nieco słabsza emisja zaobserwowana została dla supersieci $\{\text{ZnCdO}:\text{Eu}_{8.0\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{8.2\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C1). Jednak aby móc bezpośrednio porównać intensywność emisji w obszarze czerwonym, trzeba byłoby przeprowadzić badania przy użyciu sfery całkującej.

6.5 Wpływ grubości podwarstw ZnCdO i ZnMgO supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ na wydajność emisji Eu

Do tej pory omówiono supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowane Eu o porównywalnych grubościach podwarstw. W tym podrozdziale zbadano wpływ grubości studni kwantowej ZnCdO i bariery ZnMgO w supersieciach $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu na wydajność emisji czerwonej. W tym celu osadzono dwie supersieci $\{\text{ZnCdO}:\text{Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ o znacznej różnicy grubości pomiędzy studnią kwantową a barierą. Warto przypomnieć, że w przypadku supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}:\text{Eu}\}_{25}$ z grubą warstwą ZnO i cienką warstwą CdO , zaobserwowano najbardziej intensywną emisję czerwoną (patrz podrozdział 6.1).

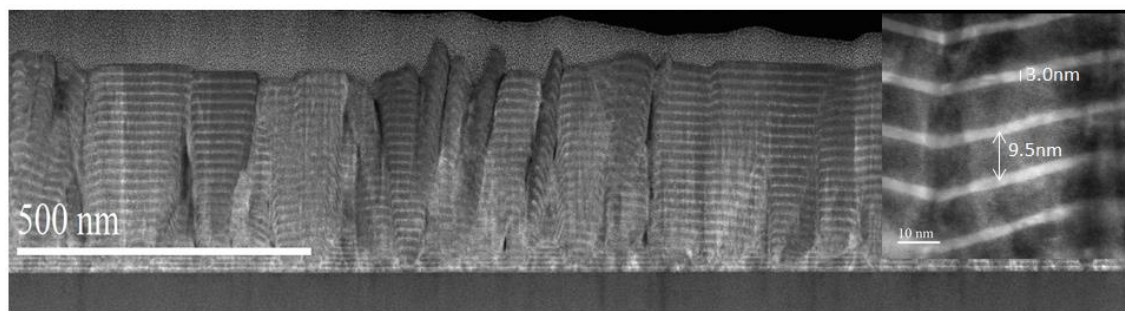
Grubości podwarstw ZnCdO i ZnMgO kontrolowano poprzez czas ich osadzania. Dla próbki D1 czas osadzania podwarstwy $\text{ZnCdO}:\text{Eu}$ wynosił 3 minuty, a podwarstwy ZnMgO 1 minutę, natomiast dla próbki D2 czas ten był odwrotny (warstwę $\text{ZnCdO}:\text{Eu}$ osadzano przez 1 minutę, a ZnMgO przez 3 minuty). Jony Eu wprowadzono do studni kwantowej ZnCdO podczas wzrostu. Warstwy $\text{ZnCdO}:\text{Eu}$ oraz ZnMgO powtórzono 22 razy, analogicznie jak w przypadku supersieci rozpatrywanych w poprzednich podrozdziałach 6.2-6.4. Supersieć $\{\text{ZnCdO}:\text{Eu}_{13.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{5.6\text{nm}}\}_{22}$ oznaczono jako próbkę D1, a supersieć $\{\text{ZnCdO}:\text{Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$ jako próbkę D2. Grubości podwarstw $\text{ZnCdO}:\text{Eu}$ oraz ZnMgO oszacowano na podstawie obrazów TEM i symulacji XRD (Tabela 26).

Analiza obrazów TEM

Supersieć $\{\text{ZnCdO}:\text{Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D2) została zbadana za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego, a wyniki przedstawiono na rys. 109. Na otrzymanym obrazie STEM jasne paski odpowiadają studniom kwantowym $\text{ZnCdO}:\text{Eu}$, a ciemne paski barierom ZnMgO . Supersieć $\{\text{ZnCdO}:\text{Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$ ma dobrze widoczną strukturę okresową, jednak jej jakość jest niższa w porównaniu do supersieci $\{\text{ZnCdO}_{7.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}:\text{Eu}_{8.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka C2), omówionej w podrozdziale 6.4.

Na rys. 109 widoczne jest, że po kilku dobrze zdefiniowanych warstwach zaczynają się formować kolumny, co powoduje powstanie dużej liczby defektów strukturalnych. Wstawka na rys. 109 przedstawia obraz HR-TEM w dużym powiększeniu struktury D2, gdzie wyraźnie widoczne są gładkie interfejsy pomiędzy warstwami, jednak warstwy są nieco pofalowane. Z obrazu oszacowano grubości podwarstw $\text{ZnCdO}:\text{Eu}$ (jasne paski na

rys. 109) oraz ZnMgO (ciemne paski na rys. 109), które wynoszą odpowiednio 3 i 9.5 nm (Tabela 26).



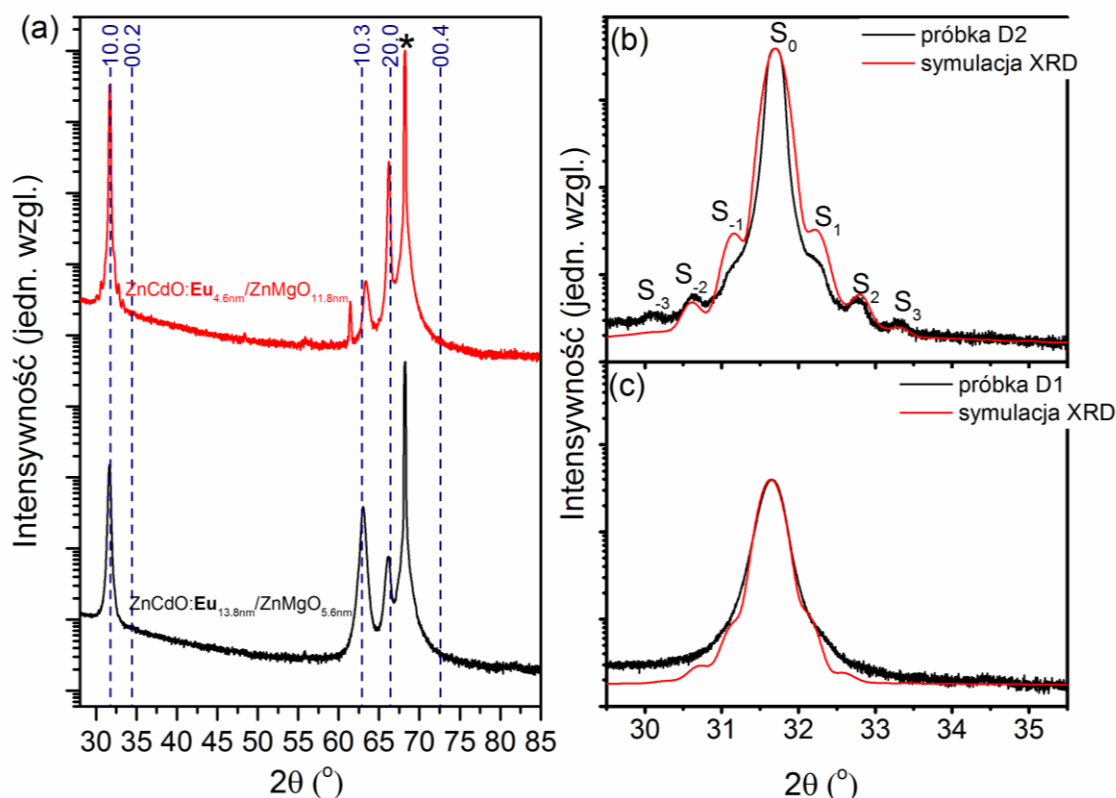
Rys. 109. Obraz STEM przekroju supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D2).

Wyniki pomiarów TEM potwierdzają powstanie okresowej struktury supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$, jednak obecność kolumn obniża jakość warstw w makroskali.

Analiza badań strukturalnych

Struktura krystaliczna supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych *in situ* Eu o różnej grubości podwarstw została zbadana za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Krzywe dyfrakcyjne θ - 2θ badanych supersieci osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ pokazano na rys. 110a. Na wykresach XRD widoczne są piki dyfrakcyjne refleksów ZnO 10.0, 10.3 oraz 20.0 odpowiadające heksagonalnej strukturze wurcytu ZnO. Nie zaobserwowano pików XRD wskazujących na zanieczyszczenia ani obecność faz CdO, MgO i/lub Eu_2O_3 .

Typowo dla badanych supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ zaobserwowano dominujący kierunek wzrostu $[10.0]$. W przypadku supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D2) wokół piku dyfrakcyjnego ZnO 10.0 (pik 0-rzędu) widoczne są symetrycznie zlokalizowane piki satelitarne (S_1 , S_2 , itd.), jak pokazano na rys. 110b. Jak wspomniano powyżej, obserwacja pików satelitarnych wskazuje na wysoką jakość struktury okresowej. Dodatkowo liniowa zależność lokalnego maksimum pików satelitarnych $\sin \theta$ w funkcji ich rzędu (n) również potwierdza jednorodność struktury okresowej supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$. Jednak na skanach 2θ - ω dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{5.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D1) piki satelitarne nie są widoczne. W celu oszacowania grubości podwarstw (Tabela 26) przeprowadzono symulację danych XRD za pomocą oprogramowania Panalytical X'Pert Epitaxy^{172–174}. Krzywe uzyskane z symulacji (czerwone linie na rys. 110b,c) są dobrze dopasowane do danych eksperymentalnych XRD (czarne linie na rys. 110b, c). W przypadku supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{5.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D1) krzywe uzyskane z symulacji również nie wykazują pików satelitarnych, co prawdopodobnie jest spowodowane zaburzeniem grubości, składu lub jakości interfejsów omawianej struktury supersieci



Rys. 110. (a) Dyfraktogramy rentgenowskie θ - 2θ (w skali półlogarytmicznej) dla supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na rysunku przerywane granatowe pionowe linie odpowiadają pikom dyfrakcyjnym pochodzącym od płaszczyzn sieciowych WZ-ZnO (karta ICDD 00-005-0664), a symbolem * oznaczono pik dyfrakcyjny odpowiadający refleksowi pochodzącemu od płaszczyzny sieciowej m podłoża Al_2O_3 (karta ICDD 00-050-0792). Krzywe dyfrakcyjne 2θ - ω o wysokiej rozdzielczości kątowej dla supersieci: (b) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D2), oraz (c) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{5.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D1). Na skanach 2θ - ω rysunku czarne linie to dane eksperymentalne uzyskane z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej, natomiast czerwone linie reprezentują zasymulowane piki dyfrakcyjne, otrzymane przy pomocy oprogramowania X'Pert Epitaxy.

Tabela 26. Grubości podwarstw supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ wyznaczonych z pomiarów TEM i symulacji XRD.

nazwa próbki	supersieć	TEM		XRD	
		ZnCdO:(Eu) nm	ZnMgO:(Eu) nm	ZnCdO:(Eu) nm	ZnMgO:(Eu) nm
D1	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{13.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{5.6\text{nm}}\}_{22}$			13.8±1	5.6±0.50
D2	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$	3±0.5	9.5±1	4.6±0.5	11.8±1

Na rys. 110a zarejestrowano pik dyfrakcyjny pochodzący od dodatkowej płaszczyzny (10.3), która wcześniej została zdefiniowana jako płaszczyzna zbliżniaczona (patrz podrozdział 5.3). Stosunek znormalizowanych intensywności pików dyfrakcyjnych 10.0 i 10.3 dla badanych supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ obliczony za pomocą wyrażenia (21) podany jest w Tabeli 27. Stosunek ten jest znacznie większy dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D2) niż dla supersieci

$\{\text{ZnCdO:Eu}_{13.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{5.6\text{nm}}\}_{22}$, (próbka D1), co świadczy o mniejszej liczbie płaszczyzn zbliżniaczonych i w rezultacie o lepszej jakości krystalograficznej próbki D2.

Stałe sieci krystalicznej a i c analizowanych supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ obliczono z danych uzyskanych z map RSM refleksów symetrycznego 10.0 oraz asymetrycznego 20.3. Otrzymane wartości, parametrów sieci krystalicznej podano w Tabeli 27.

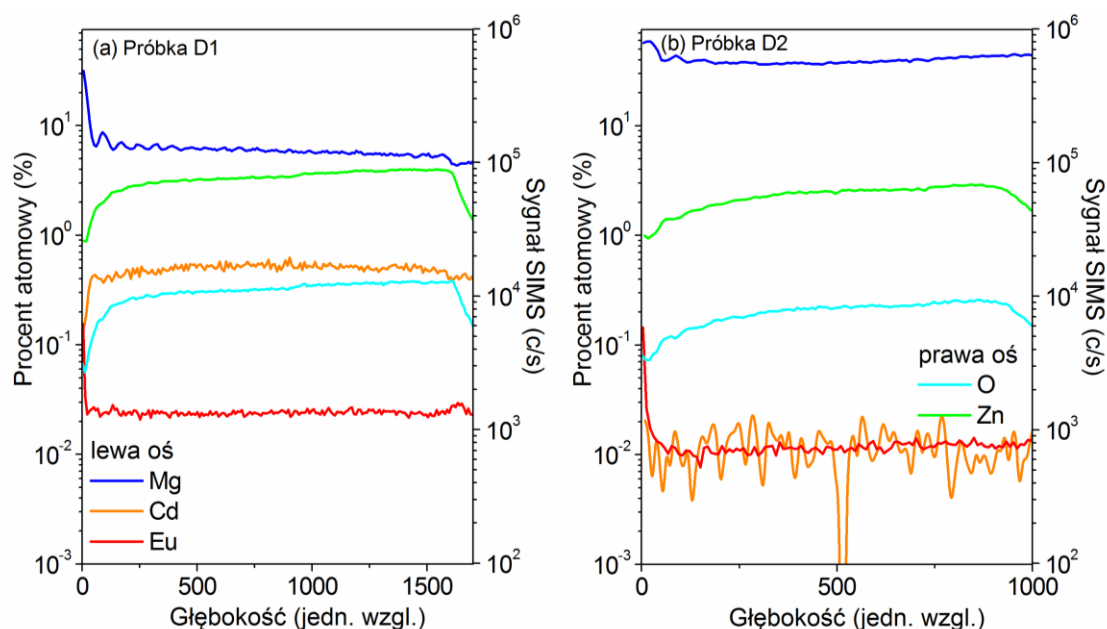
Tabela 27. Stosunek intensywności $I_{10.0}^*/I_{10.3}^*$ oraz wartości stałych sieci a i c dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$.

nazwa próbki	supersieć	$I_{10.0}^*/I_{10.3}^*$	$a_{10.0 \pm 0.03}$ (Å)	$c_{10.3 \pm 0.03}$ (Å)
D1	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{13.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{5.6\text{nm}}\}_{22}$	1.9	3.259	5.213
D2	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$	367.3	3.255	5.185

Analiza krzywych dyfrakcyjnych $2\theta-\theta$ dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ wskazuje, że krystalizują się one w strukturze heksagonalnej. Na skanach $2\theta-\omega$ widoczne są piki satelitarne dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D2), co potwierdza dobrą jakość struktury okresowej, i zostało potwierdzone wcześniej pomiarami TEM.

Analiza danych SIMS

Na rys. 111 pokazano profile głębokościowe SIMS badanych supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$. W przypadku struktury $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{5.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D1) wyraźnie widoczne są oscylacje sygnałów Cd, Mg oraz Eu, odpowiadające na przemian ułożonym warstwom ZnCdO:Eu oraz ZnMgO (rys. 111a). Na wykresie SIMS dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D2) oscylacje profili SIMS są mniej widoczne, mimo że okresowa struktura supersieci została potwierdzona przez pomiary TEM (rys. 109) oraz XRD (rys. 110a). Brak wyraźnych oscylacji na obrazie SIMS może wynikać z niewystarczającej rozdzielczości zbierania sygnałów wtórnych SIMS z cienkich podwarstw lub z wysokiej chropowatości struktury widocznej na obrazie TEM (rys. 109). Zawartość Cd, Mg i Eu (w procentach atomowych w całej strukturze) oszacowano na podstawie profili głębokościowych SIMS, a wyniki podano w Tabeli 28. Nie można jednoznacznie określić procentowej zawartości Cd w studniach i Mg w barierach. Strumienie Cd i Mg używane do wzrostu obu struktur były identyczne (próbki wyhodowano tego samego dnia).



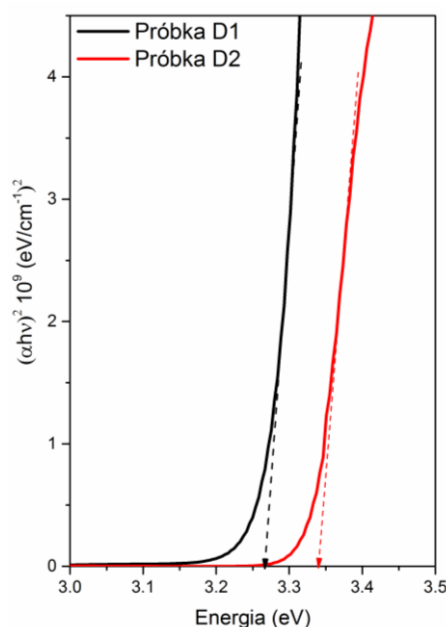
Rys. 111. Profile głębokościowe SIMS supersieci: (a) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{5.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D1), oraz (b) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D2). Prawa oś: niebieskie i zielone linie pochodzą od sygnałów O^- i Zn^+ , gdy lewa oś – pomarańczowe, granatowe i czerwone linie odpowiadają zawartości Cd, Mg i Eu.

Analiza przerwy energetycznej supersieci

Na podstawie wykresów Tauca pokazanych na rys. 112 określono przerwy energetyczne badanych supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych Eu w procesie wzrostu. Oszacowane wartości przerwy energetycznej podano w Tabela 28. Wartość przerwy energetycznej supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{5.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D1) wynosi 3.264 ± 0.005 eV, natomiast w przypadku supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D2) – 3.329 ± 0.005 eV. Dla próbki D1 przesunięcie przerwy energetycznej w kierunku niższych energii prawdopodobnie związane jest z grubszymi studniami kwantowymi ZnCdO.

Tabela 28. Zawartość Cd, Mg i Eu oszacowana na podstawie pomiarów SIMS oraz przerwa energetyczna (E_g) supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$.

Nazwa próbki	struktura supersieci	Cd at. %	Mg at. %	Eu at. %	$E_g \pm 0.005$ (eV)
D1	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{13.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{5.6\text{nm}}\}_{22}$	0.5	5.92	0.02	3.264
D2	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$	0.01	39.33	0.01	3.329

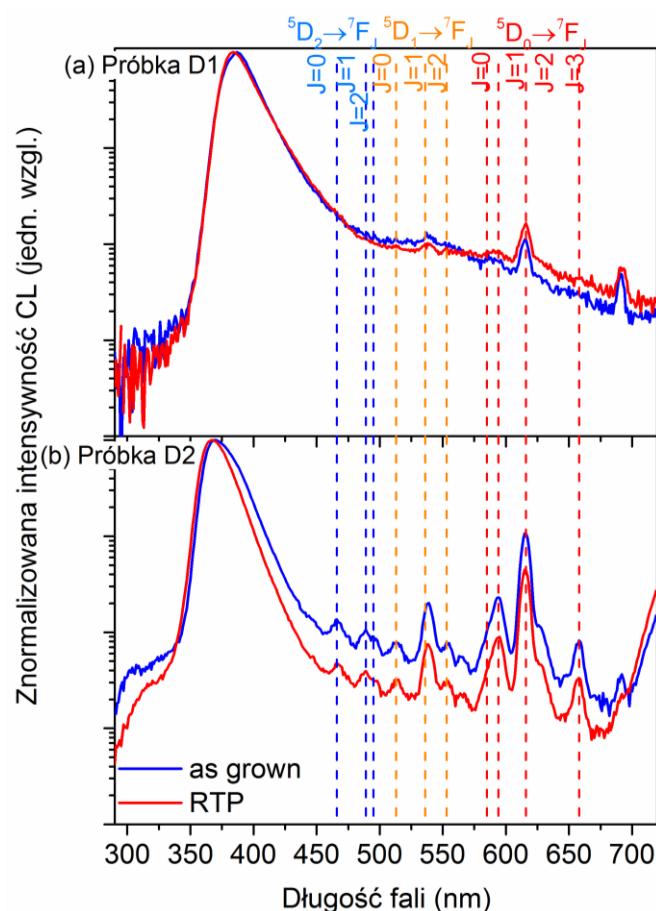


Rys. 112. Wykresy Tauca otrzymane dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$.

Właściwości luminescencyjne

W celu zbadania wpływu grubości podwarstw supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$ na wydajność emisji europowej zebrano widma katodoluminescencji w temperaturze pokojowej, zarówno dla próbek *as-grown*, jak i po wygrzewaniu. Badane supersieci zostały poddane procesowi szybkiego wygrzewania w temperaturze 700°C przez 1 minutę w atmosferze O_2 , czyli analogicznie jak w poprzednich podrozdziałach, aby aktywować jony Eu i poprawić właściwości emisyjne materiału. Na rys. 113 pokazano znormalizowane widma CL, które różnią się w zależności od struktury supersieci. Uzyskane widma CL supersieci obejmują pasmo przykrawędziowe w obszarze UV oraz szerokie pasmo defektowe w obszarze widzialnym. Dominujący pik widoczny jest w położeniu około 387 ± 1 nm (3.204 eV) dla próbki D1, lub w położeniu $\sim 370 \pm 1$ nm (3.351 eV) dla próbki D2.

W przypadku supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D2) zaobserwowano luminescencję w wyższych energiach pochodzącą od bariery ZnMgO (~ 307 eV). Dla supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{5.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D1) nie tej emisji, prawdopodobnie ze względu na cienkie bariery ZnMgO. Szerokie pasmo w obszarze widzialnym jest zazwyczaj związane z defektami w strukturach ZnO^{39} . W podrozdziale 6.4, na podstawie dopasowania widm CL metodą fitowania pików funkcją Gaussa (patrz rys. 107), pasma emisyjne przy 458 ± 5 nm (2.707 eV) oraz 538 ± 5 nm (2.304 eV) przypisano odpowiednio lukom cynkowym i tlenowym. W niskoenergetycznym obszarze widm CL widoczne są ostre linie charakterystyczne dla emisji europowej, z najbardziej widocznym pikiem przy 616 ± 1 nm, który odpowiada przejściu $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ jonów Eu^{3+} .



Rys. 113. Wykres półlogarytmiczny znormalizowanych do 1 widm CL przed i po wygrzewaniu supersieci: (a) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{5.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D1), oraz (b) $\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D2) zebrane w temperaturze pokojowej.

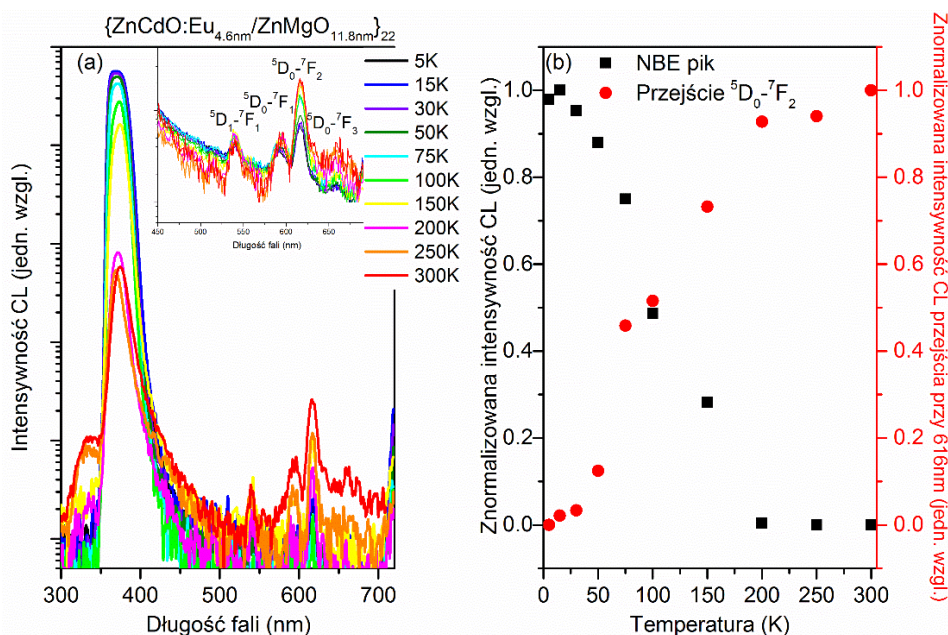
Na rys. 113 zaznaczone są piki odpowiadające przejściom wewnątrz $4f-4f$ jonów Eu^{3+} . Należy podkreślić, że supersieć $\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D2) wykazuje najbardziej intensywne, charakterystyczne piki emisji europowej spośród wszystkich badanych struktur omówionych w tej rozprawie doktorskiej. Wynik ten jest zgodny z badaniami CL przeprowadzonymi dla supersieci $\{\text{ZnO/CdO:Eu}\}_{25}$ (próbka M4), gdzie najbardziej intensywną linię przy 616 nm zaobserwowano w strukturach z cienkimi studniami kwantowymi CdO i szerokimi barierami ZnO (patrz podrozdział 6.1). Piki przy 466 ± 1 nm, 489 ± 1 nm i 495 ± 1 nm odpowiadają przejściom $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_1$ oraz $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_2$ jonów Eu^{3+} , odpowiednio^{264,265}. Linie emisyjne przy 553 ± 1 nm, 539 ± 1 nm oraz 553 ± 1 nm pochodzą od przejść $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$. Dodatkowo w zakresie 580-720 nm widoczne są wąskie linie odpowiadające przejściom od poziomu wzbudzonego $^5\text{D}_0$ do poziomów $^7\text{F}_{J=0-3}$ konfiguracji $4f^6$ jonów Eu^{3+} , których szczegóły omówiono w podrozdziale 2.4. W przypadku supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{5.6\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D1) widoczna jest słaba linia emisyjna przy 539 ± 1 nm (przejście $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$) oraz bardziej intensywna emisja czerwona przy 616 ± 1 nm (przejście $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$). Jak wcześniej wspomniano, pik przy 692 ± 1 nm najprawdopodobniej wynika z obecności optycznie aktywnych zanieczyszczeń Cr^{3+} w podłożu szafirowym²⁴⁵.

W przypadku supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$ (próbka D2) pik emisyjny podzielony jest na dwie składowe przy 616 i 627 nm. Z danych literaturowych²⁷¹

wiadomo, że poziom 7F_2 może być rozszczepiony na trzy poziomy (A_1 i $2E$) o symetrii $3C_v$. Zazwyczaj otoczenie o niskiej symetrii powoduje dodatkowe rozszczepienie piku emisyjnego, co sugeruje, że część jonów Eu^{3+} w tej supersieci zajmuje pozycje o symetrii innej niż $3C_v^{262}$.

Słabsza emisja jonów Eu^{3+} w supersieci $\{ZnCdO:Eu_{13.8nm}/ZnMgO_{5.6nm}\}_{22}$ (próbka D1) prawdopodobnie jest związana z grubą warstwą studni kwantowej ZnCdO:Eu w porównaniu do cienkiej bariery ZnMgO, co zmniejsza prawdopodobieństwo efektywnego przeniesienia energii pomiędzy materiałem macierzystym ZnCdO a jonami Eu^{3+} . Mechanizm ten zostanie omówiony później.

Wyrzeczanie badanych supersieci w temperaturze $700^\circ C$ w atmosferze O_2 przez 1 minutę nie wpłynęło znacząco na ich właściwości optyczne (czerwone linie rys. 113). Jak oczekiwano, po wygrzewaniu zaobserwowano zmniejszenie intensywności emisji pochodzącej od bariery ZnMgO oraz przesunięcie piku ku niższym energiom, co można przypisać interdyfuzji Mg do sąsiednich warstw. Współczynnik asymetrii R jonów Eu^{3+} wyznaczono jedynie dla supersieci D2 (ponieważ przejście $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ nie zostało zaobserwowane dla próbki D1), zarówno jak i po wygrzewaniu, według wzoru (4). Uzyskana wartość R przed wygrzewaniem wynosiła 3.52, a po procesie RTP wzrosła do 3.87. Podobny trend zauważono dla omówionych powyżej supersieci (patrz podrozdział 6.4).



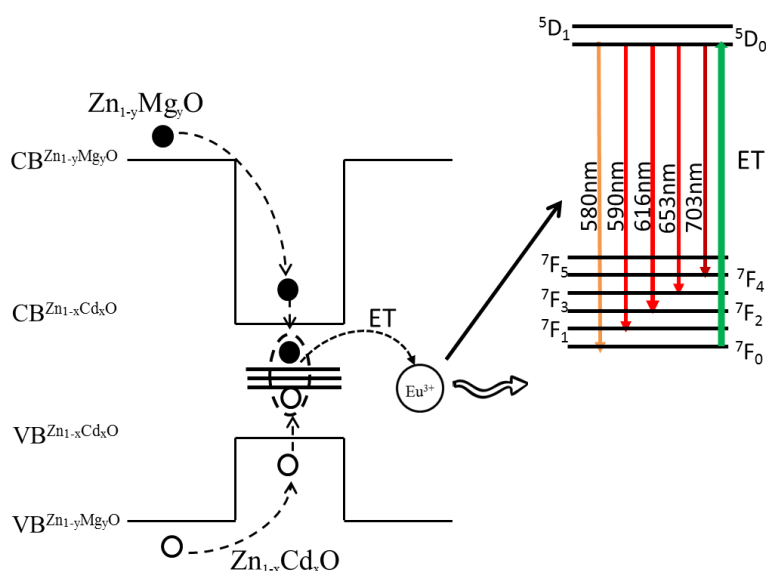
Rys. 114. Widma CL w funkcji temperatury supersieci $\{ZnCdO:Eu_{4.6nm}/ZnMgO_{11.8nm}\}_{22}$ (próbka D2). Wstawka na rysunku pokazuje widma CL w funkcji temperatury w obszarze czerwonym; oraz (b) znormalizowane do 1 intensywności emisji CL przy ~ 378 oraz ~ 616 nm w zależności od temperatury pomiaru dla próbki D2.

Dla supersieci *as-grown* $\{ZnCdO:Eu_{4.6nm}/ZnMgO_{11.8nm}\}_{22}$ (próbka D2) wykonano pomiary CL w zakresie temperatur 5-300 K, jak pokazano na rys. 114a. Znormalizowane intensywności CL (do 1) dominującego piku NBE oraz emisji związanej z jonami Eu^{3+} przy ~ 616 nm w funkcji temperatury pokazano na rys. 114b. Intensywność piku NBE wzrasta do 30 K, a następnie maleje w wyższych temperaturach pomiaru. Intensywność

przejścia $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ wzrasta wraz ze wzrostem temperatury pomiaru i jest maksymalna dla temperatury pokojowej. W przypadku supersieci $\{ZnCdO_{7.8nm}/ZnMgO:Eu_{8.6nm}\}_{22}$ (próbka C2) omówionej w podrozdziale 6.4, zaobserwowano odwrotną tendencję, gdzie maksimum emisji linii pochodzącej od jonów Eu^{3+} wystąpiło w niskiej temperaturze (patrz rys. 108a).

Analiza wyników pomiarów CL potwierdza i rozwija wnioski przedstawione w tym rozdziale, wskazując, że wydajność emisji czerwonej zależy nie tylko od wysokości bariery, ale również od szerokości studni kwantowej. W oparciu o mechanizm pobudzenia jonów Eu^{3+} w studniach kwantowych GaN¹³⁵ opisany w podrozdziale 3.3 zaproponowano mechanizm pobudzenia jonów Eu w supersieciach $\{ZnO/CdO\}_{25}$ oraz $\{ZnCdO/ZnMgO\}_{22}$ domieszkowanych Eu w procesie wzrostu (rys. 115). W studniach kwantowych (Zn)CdO, umieszczonych pomiędzy barierami Zn(Mg)O, znajdują się poziomy pułpki. Poziomy te prawdopodobnie odpowiadają poziomom rodzimych defektów, takich jak luki tlenowe, cynkowe lub cynku w pozycji międzywęzłowej. Poziomy pułpki są zlokalizowane blisko poziomów jonów Eu^{3+} , pozwalając na przechwytywanie swobodnych par elektron-dziura ze studni (Zn)CdO. Im węższa studnia kwantowa, tym większe prawdopodobieństwo tworzenia ekscytonów związanych. Następnie na poziomie pułpkowym może nastąpić rekombinacja nośników, prowadząca do uwolnienia energii niepromienistej, z której część może pobudzić sąsiednie jony Eu^{3+} . Pobudzone jony Eu^{3+} mogą wracać do stanu podstawowego, emitując fotony o charakterystycznych długościach fali lub rekombinować w sposób niepromienisty.

Analiza widm CL supersieci $\{ZnO/CdO\}_{25}$ oraz $\{ZnCdO/ZnMgO\}_{22}$ domieszkowanych Eu wykazuje, że supersieć z cienką warstwą studni kwantowej ZnCdO w porównaniu do grubej bariery ZnMgO charakteryzuje się najbardziej wydajną emisją europową. Prawdopodobnie można to przypisać ściślejszej lokalizacji nośników w studniach kwantowych (Zn)CdO, a grube bariery ograniczają ich tunelowanie przez warstwy. Wydajność emisji europowej znacząco pogarsza się w przypadku struktur z grubymi studniami kwantowymi i cienkimi barierami.



Rys. 115. Model pobudzenia jonów Eu^{3+} w supersieciach $\{ZnO/CdO\}_{25}$ oraz $\{ZnCdO/Zn(Mg)O\}_{22}$ domieszkowanych Eu podczas procesu wzrostu.

Wnioski

- W niniejszej rozprawie doktorskiej uzyskano po raz pierwszy supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ osadzone metodą epitaksji wiązek molekularnych z tlenowym źródłem plazmowym na podłożach szafirowych o różnych orientacjach (m , c , oraz r). Badania XRD wykazały, że supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ osadzone na podłożu Al_2O_3 o orientacji m charakteryzują się lepszą jakością krystalograficzną w porównaniu do struktur osadzonych na podłożach o orientacjach r i c . Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ wskazują preferowany kierunek wzrostu krystalograficznego $[10.0]$ (kierunek niepolarny) oraz obecność płaszczyzn zbliźniaczonych (10.3) dla podwarstw ZnO . Struktura kubiczna warstw CdO preferuje kierunek wzrostu $[110]$. Na skanach $2\theta\text{-}\omega$ o wysokiej rozdzielczości kątowej dobrze widoczne piki satelitarne wokół głównego piku świadczą o wysokiej jakości otrzymanych struktur supersieci. Obrazy TEM o wysokiej rozdzielczości również potwierdzają wysoką jakość struktur oraz interfejsów między warstwami ZnO i CdO , jak i obecność zbliźniaczeń.

- Supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ osadzone na podłożach szafirowych o orientacjach r i c wykazują heksagonalną strukturę wurcytu ZnO , zorientowaną wzdłuż kierunku krystalograficznego $[00.1]$ (kierunek polarny), podczas gdy struktura kubiczna warstw CdO zorientowana jest wzdłuż kierunku krystalograficznego $[100]$.

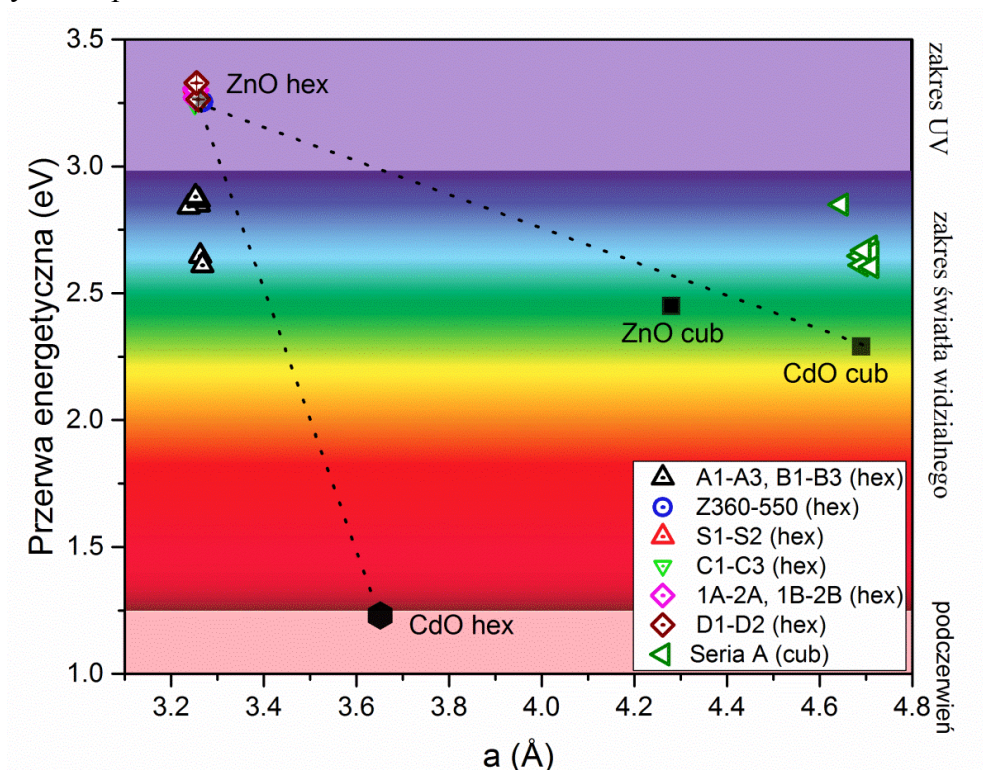
- Na profilach głębokościowych SIMS badanych próbek dobrze widoczne są oscylacje sygnałów wtórnych Cd^+ i Zn^+ , które odpowiadają podwarstwom CdO i ZnO w strukturach supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$.

- Badania optyczne przerwy energetycznej różnych supersieci wykazały, że przerwa energetyczna tych struktur zmienia się na skutek zmiany grubości podwarstw CdO oraz ZnO (rys. 116). Wartości przerwy energetycznej zależą także od orientacji krystalograficznej tych podwarstw.

- Proces szybkiego wygrzewania supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ w temperaturze 900°C przez 5 minut w atmosferze tlenu prowadzi do degradacji ich struktury okresowej, co można wyjaśnić interdyfuzją pierwiastków, głównie atomów Cd . W wyniku interdyfuzji powstają stopy trójskładnikowe ZnCdO . W celu zbadania rozkładu atomów Cd w supersieciach $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ po procesie RTP wykonano pomiary SIMS i profilowanie energetyczne przy użyciu katodoluminescencji w niskich temperaturach, a otrzymane wyniki zostały porównane. Zauważono, że rozkład Cd po procesie wygrzewania zależy od grubości podwarstw, przy czym niejednorodny rozkład Cd dla struktur wygrzanych widoczny jest szczególnie w supersieciach $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ z grubszyimi warstwami CdO w porównaniu do warstw ZnO . Profilowanie głębokościowe z użyciem technik CL oraz SIMS potwierdza powstanie obszarów bogatych w Cd lub Zn w niektórych wygrzanych supersieciach $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$.

- W rozprawie przeanalizowano wpływ temperatury wzrostu na jakość krystalograficzną i optyczną supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$. Najlepsza jakość supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ została osiągnięta przy wzroście w temperaturze 360°C . Zwiększenie temperatury wzrostu do 550°C spowodowało

pogorszenie jakości krystalicznej supersieci, co zostało potwierdzone pomiarami XRD i TEM. Dla supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ wyrośniętych w stosunkowo wysokiej temperaturze 550°C , zauważono wzrost kolumnowy na obrazach STEM/HAADF. Na podstawie badań TEM i XRD stwierdzono, że szybkość wzrostu warstw CdO i ZnO zależy od temperatury wzrostu, co jest widoczne w zmianie grubości podwarstw ZnO i CdO wraz ze wzrostem temperatury podłoża. Jest to związane ze zmianami współczynnika przylegania Cd i Zn w różnych temperaturach wzrostu.



Rys. 116. Zależność przerwy energetycznej, omawianych w tej rozprawie doktorskiej supersieci, od średniej stałej sieci a w strukturze heksagonalnej i kubicznej. Teoretyczną wartość stałej sieci a dla ZnO w strukturze kubicznej i odpowiadającą jej przerwę energetyczną zaczerpnięto z publikacji²⁷², natomiast parametr sieci krystalicznej a dla struktury heksagonalnej oraz wartość przerwy energetycznej zaczerpnięto z pracy². Dla CdO w strukturze heksagonalnej wartość parametru a_{cub} i wartość przerwy energetycznej wzięto z publikacji²⁷³, natomiast dla struktury kubicznej z pracy⁷⁵.

- Zaobserwowano, że właściwości optyczne supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ zależą od temperatury wzrostu. W szczególności temperatura wzrostu struktur wpływa na własności optyczne próbek poddanych procesowi RTP. Zaobserwowano, że dla supersieci po wygrzewaniu w temperaturze 900°C , intensywność i położenie pasma przykrawędziowego i pasma defektowego silnie zależą od temperatury wzrostu warstw, a tym samym od ich jakości krystalograficznej. Luminescencja związana z obecnością defektów dominuje w strukturach osadzonych w wyższych temperaturach wzrostu ($500\text{--}550^{\circ}\text{C}$). Zaobserwowano, że po wygrzewaniu optyczna przerwa energetyczna supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ ulega zmniejszeniu w porównaniu do wartości przed procesem RTP.

- Najlepsza jakość krystalograficzna supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ została osiągnięta w temperaturze wzrostu 450°C . Dla tych próbek wyraźnie widoczne są piki satelitarne zarejestrowane na wysokorozdzielczych skanach $2\theta\text{-}\omega$. Podobnie jak w przypadku struktur osadzonych na podłożach $m\text{-Al}_2\text{O}_3$, badania strukturalne i optyczne supersieci wyhodowanych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ po wygrzewaniu w zakresie temperatur $500\text{-}900^\circ\text{C}$ ujawniają zmiany w ich strukturach krystalicznych i właściwościach optycznych.

- W niniejszej rozprawie doktorskiej również po raz pierwszy uzyskano struktury supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{25}$, $\{\text{ZnCdO/ZnO}\}_{22}$ i $\{\text{ZnCdO/ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowane jonami Eu, w trakcie wzrostu, osadzone metodą PA-MBE na podłożu szafirowym o orientacji m .

- Zauważono, że optyczna przerwa energetyczna supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{25}$ domieszkowanych Eu zależy od grubości podwarstw, co jest zgodne z wcześniejszymi obserwacjami dla niedomieszkowanych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ (rys. 116). Aby termicznie aktywować jony Eu w studniach kwantowych CdO, supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{25}$ zostały poddane procesowi szybkiego wygrzewania w zakresie temperatur od 600 do 900°C przez 1 minutę w atmosferze tlenu. Dla supersieci o porównywalnych grubościach podwarstw ZnO i CdO najbardziej intensywną linię przy 616 nm , odpowiadającą charakterystycznemu przejściu $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ jonów Eu^{3+} , zaobserwowano po wygrzewaniu w 700°C . Najbardziej intensywną emisję czerwoną od jonów Eu^{3+} zauważono w przypadku supersieci z cienką studnią kwantową CdO i znacznie grubszą barierą ZnO. Wygrzewanie w wyższych temperaturach spowodowało zmniejszenie intensywności emisji czerwonej.

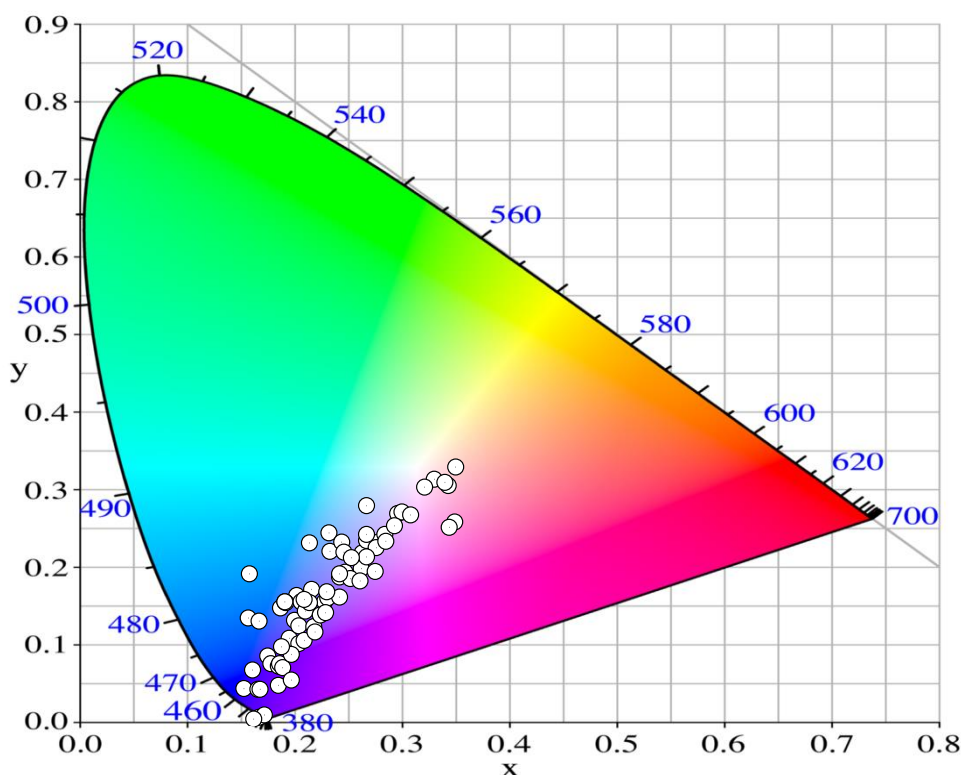
- Badane w rozprawie struktury supersieci $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_n$ domieszkowane Eu charakteryzują się heksagonalną strukturą wurcytu. Nie zaobserwowano wytrąceń fazy kubicznej CdO, MgO, ani Eu_2O_3 . Wysoką jakość krystaliczną tych supersieci potwierdzono pomiarami TEM i XRD. Profile głębokościowe SIMS potwierdzają powstanie struktury okresowej w badanych supersieciach domieszkowanych Eu. Przerwa energetyczna tych struktur zależy od wielu czynników, takich jak grubość podwarstw, ich skład, w tym zawartości Eu (rys. 116). Analiza danych SIMS wskazuje, że wygrzewanie w wysokich temperaturach od 700°C do 900°C w atmosferze O_2 przez 1 minutę nie powoduje istotnych zmian w zawartości Eu, a jego rozkład głębokościowy jest stosunkowo równomierny. Jednak obserwuje się zanik oscylacji sygnałów SIMS, co świadczy o interdyfuzji pierwiastków.

- Widma CL supersieci *as-grown* $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_n$ domieszkowanych Eu wykazują emisję od bariery ZnMgO, pasma NBE i DLE oraz piki charakterystyczne emisji jonów Eu^{3+} . Linia emisyjna przy 616 nm odpowiadająca przejściu $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, została zaobserwowana we wszystkich supersieciach $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$, ale nie wystąpiła w przypadku supersieci *as-grown* $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnO}\}_{22}$. Zwiększenie wysokości bariery w supersieciach skutkuje wzmocnieniem emisji czerwonej, poprzez zwiększenie prawdopodobieństwa pobudzenia jonów Eu zlokalizowanych w studniach kwantowych ZnCdO.

- Badania dotyczące wpływu wygrzewania po wzroście wykazały, że temperatura wygrzewania ma wpływ na intensywność i położenie pików CL w supersieciach $\{\text{ZnCdO}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}\}_{22}$. Analiza widm CL wskazuje, że najbardziej intensywna emisja czerwona występuje po wygrzewaniu supersieci $\{\text{ZnCdO}:\text{Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ w temperaturze 700°C . Proces ten również zwiększa intensywności emisji defektowej, przy czym wydaje się, że poziomy defektowe mogą pełnić rolę pułapek.

- Zwiększenie grubości bariery ZnMgO o około 2.5 raza w stosunku do studni kwantowej ZnCdO zwiększa wydajność emisji Eu, co zostało również zaobserwowane w przypadku supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}:\text{Eu}\}_{25}$. Przeciwny stosunek grubości podwarstw obniża efektywność przeniesienia energii między materiałem macierzystym ZnCdO a jonami Eu w studniach kwantowych.

- Na rys. 117 przedstawiono diagram chromatyczności CIE (z fr. Commission Internationale de l'Eclairage)¹⁰³, na którym naniesiono współrzędne tróchromatyczne x , y wszystkich supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{25}$ i $\{\text{ZnCdO}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}\}_{22}$ domieszkowanych Eu, analizowanych w rozdziale 6. Na rysunku widać, że zmieniając parametry supersieci domieszkowanych *in situ*, takie jak grubość podwarstw, wysokość barier i studni kwantowych oraz zawartość domieszki, można regulować kolor ich emisji od niebieskiego do pomarańczowego.



Rys. 117. Wykres chromatyczności CIE 1931 dla supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{25}$ $\{\text{ZnCdO}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}\}_{22}$ domieszkowanych Eu omówionych w rozdziale 6.

- Podsumowując, intensywność emisji Eu w badanych supersieciach zależy od grubości podwarstw i wysokości barier. Na podstawie analizy widm CL zaproponowano mechanizm pobudzenia jonów Eu w supersieciach $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{25}$, $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnO}\}_{22}$ i $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$.

Analiza wyników przedstawionych w tej rozprawie doktorskiej świadczy, że metoda epitaksji z wiązek molekularnych z udziałem plazmy tlenowej jest skuteczna do otrzymania niedomieszkowanych i domieszkowanych jonami europu supersieci opartych na wysokiej jakości warstwach ZnO i CdO, ZnCdO i ZnMgO. Przedstawione właściwości supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ oraz $\{\text{ZnCdO/Zn(Mg)O}\}_n$, zarówno niedomieszkowanych, jak i domieszkowanych in situ Eu, wskazują na ich duży potencjał jako elementy w urządzeniach optoelektronicznych. Z tego powodu omówione w tej rozprawie doktorskiej struktury wymagają dalszych badań.

Tabela: Lista badanych struktur z wyznaczonymi wartościami stałych sieciowych oraz przerw energetycznych

nazwa próbki	Orientacja podłoża Al_2O_3	struktura SLs $\{p \times \text{Zn}_{1-z}\text{A}_z\text{O}/b \times \text{Zn}_{1-z}\text{A}_z\text{O}\}_n$	supersieć $\{(\text{Zn}_{1-z}\text{A}_z\text{O})_q/(\text{Zn}_{1-z}\text{A}_z\text{O})_k\}_n$	$a \pm 0.003$ (Å)	$c \pm 0.003$ (Å)	$a_{\text{cub}} \pm 0.003$ (Å)	$E_g \pm 0.005$ (eV)
supersieci niedomieszkowane							
A1	<i>m</i>-Al_2O_3	$\{6 \times \text{CdO}/1 \times \text{ZnO}\}_{25}$	$\{\text{CdO}_{12\text{nm}}/\text{ZnO}_{2\text{nm}}\}_{25}$	3.263	5.146	4.687	2.647
A2		$\{6 \times \text{CdO}/3 \times \text{ZnO}\}_{25}$	$\{\text{CdO}_{12\text{nm}}/\text{ZnO}_{5\text{nm}}\}_{25}$	3.268	5.123	4.689	2.610
A3		$\{3 \times \text{CdO}/3 \times \text{ZnO}\}_{25}$	$\{\text{CdO}_{5\text{nm}}/\text{ZnO}_{5\text{nm}}\}_{25}$	3.260	5.152	4.646	2.849
B1		$\{6 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO}\}_{20}$	$\{\text{ZnO}_{8\text{nm}}/\text{CdO}_{1\text{nm}}\}_{20}$	3.290	5.105		2.841
B2		$\{6 \times \text{ZnO}/3 \times \text{CdO}\}_{18}$	$\{\text{ZnO}_{9\text{nm}}/\text{CdO}_{5\text{nm}}\}_{18}$	3.260	5.200		2.868
B3		$\{3 \times \text{ZnO}/3 \times \text{CdO}\}_{25}$	$\{\text{ZnO}_{5\text{nm}}/\text{CdO}_{9\text{nm}}\}_{25}$	3.253	5.182		2.881
A1	<i>c</i>-Al_2O_3	$\{6 \times \text{CdO}/1 \times \text{ZnO}\}_{25}$			5.287	4.709	2.683
A2		$\{6 \times \text{CdO}/3 \times \text{ZnO}\}_{25}$			5.257	4.712	2.662
A3		$\{3 \times \text{CdO}/3 \times \text{ZnO}\}_{25}$			5.217		2.896
B1		$\{6 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO}\}_{20}$			5.236		2.847
B2		$\{6 \times \text{ZnO}/3 \times \text{CdO}\}_{18}$			5.208		3.010
B3		$\{3 \times \text{ZnO}/3 \times \text{CdO}\}_{25}$			5.220		2.876
A1	<i>r</i>-Al_2O_3	$\{6 \times \text{CdO}/1 \times \text{ZnO}\}_{25}$			5.289	4.695	2.669
A2		$\{6 \times \text{CdO}/3 \times \text{ZnO}\}_{25}$			5.248	4.712	2.603
A3		$\{3 \times \text{CdO}/3 \times \text{ZnO}\}_{25}$			5.214		2.876
B1		$\{6 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO}\}_{20}$			5.237		2.795
B2		$\{6 \times \text{ZnO}/3 \times \text{CdO}\}_{18}$			5.207		2.948
B3		$\{3 \times \text{ZnO}/3 \times \text{CdO}\}_{25}$			5.220		2.862
Z360	<i>m</i>-Al_2O_3	$\{6 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO}\}_{30}$	$\{\text{ZnO}_{30.5\text{nm}}/\text{CdO}_{1.3\text{nm}}\}_{30}$	3.262	5.136		3.263
Z400			$\{\text{ZnO}_{27\text{nm}}/\text{CdO}_{1.1\text{nm}}\}_{30}$	3.268	5.154		3.253
Z450			$\{\text{ZnO}_{24\text{nm}}/\text{CdO}_{1\text{nm}}\}_{30}$	3.269	5.137		3.255
Z500			$\{\text{ZnO}_{23.5\text{nm}}/\text{CdO}_{0.95\text{nm}}\}_{30}$	3.267	5.169		3.254
Z550			$\{\text{ZnO}_{23.5\text{nm}}/\text{CdO}_{0.9\text{nm}}\}_{30}$	3.267	5.162		3.254
Z360	<i>c</i>-Al_2O_3	$\{6 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO}\}_{30}$	$\{\text{ZnO}_{24.5\text{nm}}/\text{CdO}_{0.31\text{nm}}\}_{30}$	3.256	5.212		3.257
Z400				3.281	5.216		3.263
Z450				3.259	5.209		3.261
Z500				3.264	5.212		3.258
Z550				3.258	5.213		3.259
Z360	<i>m</i>-Al_2O_3 po procesie RTP 900°C	$\{6 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO}\}_{30}$		3.258	5.211		3.250
Z400				3.256	5.214		3.206
Z450				3.258	5.213		3.240
Z500				3.252	5.212		3.225
Z550				3.260	5.208		3.219

nazwa próbki	Orientacja podłoża Al_2O_3	struktura SLs $\{p \times \text{Zn}_{1-z}\text{A}_z\text{O}/b \times \text{Zn}_{1-z}\text{A}_z\text{O}\}_n$	supersieć $\{(\text{Zn}_{1-z}\text{A}_z\text{O})_q/(\text{Zn}_{1-z}\text{A}_z\text{O})_k\}_n$	$a \pm 0.003$ (Å)	$c \pm 0.003$ (Å)	$a_{\text{cub}} \pm 0.003$ (Å)	$E_g \pm 0.005$ (eV)
as-grown RTP 500°C RTP 600°C RTP 700°C RTP 900°C	$c\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\{6 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO}\}_{30}$			5.209 5.206 5.208 5.207 5.208		3.261 3.248 3.267 3.271 3.225
supersieci domieszkowane jonami Eu w sposób <i>in situ</i>							
M1 M2 M3 M4	$m\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\{2 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$ $\{1 \times \text{ZnO}/2 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$ $\{1.5 \times \text{ZnO}/1.5 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$ $\{6 \times \text{ZnO}/1 \times \text{CdO:Eu}\}_{25}$					3.246 3.114 3.217 3.251
1A 2A 1B 2B	$m\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\{2 \times \text{ZnCdO:Eu}/2 \times \text{ZnO}\}_{22}$ $\{2 \times \text{ZnCdO:Eu}/2 \times \text{ZnMgO}\}_{22}$	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$ $\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnO}_{12\text{nm}}\}_{22}$ $\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{13\text{nm}}\}_{22}$ $\{\text{ZnCdO:Eu}_{16\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{14\text{nm}}\}_{22}$	3.253 3.253 3.252 3.255	5.197 5.199 5.192 5.191		3.272 3.269 3.305 3.301
S1 S2	$m\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\{2 \times \text{ZnCdO:Eu}/2 \times \text{ZnMgO}\}_{22}$	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{13\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{12.5\text{nm}}\}_{22}$ $\{\text{ZnCdO:Eu}_{10.5\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{10\text{nm}}\}_{22}$	3.252 3.254	5.203 5.171		3.318 3.306
C1 C2 C3	$m\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\{2 \times \text{ZnCdO:Eu}/2 \times \text{ZnMgO}\}_{22}$ $\{2 \times \text{ZnCdO}/2 \times \text{ZnMgO:Eu}\}_{22}$ $\{2 \times \text{ZnCdO:Eu}/2 \times \text{ZnMgO:Eu}\}_{22}$	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{8.2\text{nm}}\}_{22}$ $\{\text{ZnCdO}_{7.8\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.6\text{nm}}\}_{22}$ $\{\text{ZnCdO:Eu}_{8.5\text{nm}}/\text{ZnMgO:Eu}_{8.7\text{nm}}\}_{22}$	3.253 3.255 3.251	5.184 5.199 5.182		3.305 3.275 3.243
D1 D2	$m\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\{3 \times \text{ZnCdO:Eu}/1 \times \text{ZnMgO}\}_{22}$ $\{1 \times \text{ZnCdO:Eu}/3 \times \text{ZnMgO}\}_{22}$	$\{\text{ZnCdO:Eu}_{13.8\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{5.6\text{nm}}\}_{22}$ $\{\text{ZnCdO:Eu}_{4.6\text{nm}}/\text{ZnMgO}_{11.8\text{nm}}\}_{22}$	3.259 3.255	5.213 5.185		3.264 3.329

gdzie:

A to kation Mg lub Cd;

z to zawartość kationów w stopie trójskładnikowym $\text{Zn}_{1-z}\text{A}_z\text{O}$;

p i b to czas osadzania podwarstw w minutach;

q i k to grubość podwarstw w nanometrach;

n to okres supersieci, czyli liczba powtórzeń podwarstw $\text{Zn}_{1-z}\text{A}_z\text{O}$.

Bibliografia

- (1) Özgür, Ü.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morkoç, H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *J. Appl. Phys.* **2005**, 98 (4), 1–103. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- (2) Sharma, D. K.; Shukla, S.; Sharma, K. K.; Kumar, V. A Review on ZnO: Fundamental Properties and Applications. *Mater. Today Proc.* **2022**, 49, 3028–3035. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.238>.
- (3) Kolodziejczak-Radzimska, A.; Jesionowski, T. Zinc Oxide—from Synthesis to Application: A Review. *Materials (Basel)*. **2014**, 7 (4), 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
- (4) Zhang, T.; Li, M.; Chen, J.; Wang, Y.; Miao, L.; Lu, Y.; He, Y. Multi-Component ZnO Alloys: Bandgap Engineering, Hetero-Structures, and Optoelectronic Devices. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2022**, 147, 100661. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100661>.
- (5) Pearton, S. J.; Ren, F. P-Type Doping of ZnO Films and Growth of Ternary ZnMgO and ZnCdO: Application to Light Emitting Diodes and Laser Diodes. *Int. Mater. Rev.* **2014**, 59 (2), 61–83. <https://doi.org/10.1179/1743280413Y.0000000025>.
- (6) Chen, P.; Ma, X.; Yang, D. ZnO:Eu Thin-Films: Sol-Gel Derivation and Strong Photoluminescence from $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Transition of Eu^{3+} Ions. *J. Alloys Compd.* **2007**, 431 (1–2), 317–320. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.078>.
- (7) Gaggero, E.; Calza, P.; Cerrato, E.; Paganini, M. C. Cerium-, Europium- and Erbium-Modified ZnO and ZrO_2 for Photocatalytic Water Treatment Applications: A Review. *Catalysts* **2021**, 11 (12), 1520. <https://doi.org/10.3390/catal11121520>.
- (8) Braud, A. Excitation Mechanisms of RE Ions in Semiconductors. In *Rare Earth Doped III-Nitrides for Optoelectronic and Spintronic Applications*; 2010; Vol. 124, pp 269–307. https://doi.org/10.1007/978-90-481-2877-8_9.
- (9) Lozykowski, H. J. Kinetics of Luminescence of Isoelectronic Rare-Earth Ions in III-V Semiconductors. *Phys. Rev. B* **1993**, 48 (24), 17758–17769. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.17758>.
- (10) Godlewski, M.; Świątek, K.; Hommel, D. Radiative Recombination Processes in Rare Earth Doped II-VI Materials. *II-VI Semicond. Compd.* **1993**, 131–151. https://doi.org/10.1142/9789814439770_0006.
- (11) Mohammad Hussein Naseef Assadi, Yuebin Zhang, Rong-Kun Zheng, S. P. R. and S. L. Structural and Electronic Properties of Eu- and Pd-Doped ZnO. *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, 6, 1–6. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4707-y>.
- (12) Zúñiga-Pérez, J. ZnCdO: Status after 20 Years of Research. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2017**, 69, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.12.002>.
- (13) Detert, D. M.; Lim, S. H. M.; Tom, K.; Luce, A. V.; Anders, A.; Dubon, O. D.; Yu, K. M.; Walukiewicz, W. Crystal Structure and Properties of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ Alloys across the Full Composition Range. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 102 (23), 232103. <https://doi.org/10.1063/1.4809950>.
- (14) Jang, H. C.; Saito, K.; Guo, Q.; Yu, K. M.; Walukiewicz, W.; Tanaka, T. Realization of Rocksalt $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ Thin Films with an Optical Band Gap above 3.0 eV by Molecular Beam Epitaxy. *CrystEngComm* **2020**, 22 (16), 2781–2787. <https://doi.org/10.1039/c9ce02018g>.
- (15) Mezdrogina, M. M.; Krivolapchuk, V. V.; Petrov, V. N.; Kozhanova, Y. V.; Danilovski, E. Y.; Kuz'min, R. V. Mechanisms of Doping and the Intensity of Emission from Intracenter f-f Transitions in the Doping Eu Impurity in Structures with $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ Quantum Wells. *Semiconductors* **2009**, 43 (4), 447–457. <https://doi.org/10.1134/S1063782609040083>.
- (16) Arai, T.; Timmerman, D.; Wakamatsu, R.; Lee, D. G.; Koizumi, A.; Fujiwara, Y. Enhanced Excitation Efficiency of Eu Ions in Eu-Doped GaN/AlGaN Multiple Quantum Well

Structures Grown by Organometallic Vapor Phase Epitaxy. *J. Lumin.* **2015**, *158*, 70–74. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.09.036>.

(17) Kalu, O.; Ahemen, I.; Ponce, H. E.; Alberto, J.; Moller, D. Red-Emission Analysis, Judd – Ofelt Intensity Parameters and Laser Properties of CdMgZnO:xEu³⁺ Nanocrystals : The Effects of Eu³⁺. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2021**, *54* (34), 345108. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac021c>.

(18) Kasap, Safa, and Peter Capper, E. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*; 2017.

(19) Janotti, A.; Van De Walle, C. G. Fundamentals of Zinc Oxide as a Semiconductor. *Reports Prog. Phys.* **2009**, *72* (12), 126501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>.

(20) Grundmann, M. *Physics of Semiconductors*; Berlin: Springer, 2016.

(21) Takeuchi, I.; Yang, W.; Chang, K. S.; Aronova, M. A.; Venkatesan, T.; Vispute, R. D.; Bendersky, L. A. Monolithic Multichannel Ultraviolet Detector Arrays and Continuous Phase Evolution in Mg_xZn_{1-x}O Composition Spreads. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94* (11), 7336–7340. <https://doi.org/10.1063/1.1623923>.

(22) Ryu, Y. R.; Lee, T. S.; Lubguban, J. A.; Corman, A. B.; White, H. W.; Leem, J. H.; Han, M. S.; Park, Y. S.; Youn, C. J.; Kim, W. J. Wide-Band Gap Oxide Alloy: BeZnO. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (5), 052103. <https://doi.org/10.1063/1.2168040>.

(23) Özgür, Ü.; Avrutin, V.; Morkoç, H. *Zinc Oxide Materials and Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy*; 2018. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812136-8.00016-5>.

(24) Zhang, T.; Wang, Y.; Chen, J.; Li, M.; Lu, Y.; He, Y. BeCaZnO Quaternary Alloy: Thin Films and Ultraviolet Photodetectors. *J. Alloys Compd.* **2021**, *857*, 157567. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157567>.

(25) Gowrishankar, S.; Balakrishnan, L.; Gopalakrishnan, N. Band Gap Engineering in Zn_(1-x)Cd_xO and Zn_(1-x)Mg_xO Thin Films by RF Sputtering. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (1), 2135–2142. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.130>.

(26) Sakurai, K. S. K., Kubo, T. K. T., Kajita, D. K. D., Tanabe, T. T. T., Takasu, H. T. H., Fujita, S. F. S., & Fujita, S. F. S. Blue Photoluminescence from ZnCdO Films Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Appl. Phys.* **2000**, *39* (11B), 1146–1148. <https://doi.org/10.1143/JJAP.39.L1146>.

(27) Alema, F.; Ledyae, O.; Miller, R.; Beletsky, V.; Osinsky, A.; Schoenfeld, W. V. Growth of High Mg Content Wurtzite MgZnO Epitaxial Films via Pulsed Metal Organic Chemical Vapor Deposition. *J. Cryst. Growth* **2016**, *435*, 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.11.012>.

(28) Nandi, S.; Kumar, S.; Misra, A. Zinc Oxide Heterostructures: Advances in Devices from Self-Powered Photodetectors to Self-Charging Supercapacitors. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (21), 6768–6799. <https://doi.org/10.1039/d1ma00670c>.

(29) Çakır, R.; Yıldırım, H. Binding Energies of Shallow Donors in Polar ZnO/ZnBeO Quantum Well. *Solid State Commun.* **2024**, *379* (September 2023), 115425. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2024.115425>.

(30) Przeździecka, E.; Wierzbicka, A.; Lysak, A.; Dłuzewski, P.; Adhikari, A.; Sybilski, P.; Morawiec, K.; Kozanecki, A. Nanoscale Morphology of Short-Period {CdO/ZnO} Superlattices Grown by MBE. *Cryst. Growth Des.* **2022**, *22* (2), 1110–1115. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01065>.

(31) Przeździecka, E.; Wierzbicka, A.; Dłuzewski, P.; Sankowska, I.; Sybilski, P.; Morawiec, K.; Pietrzyk, M. A.; Kozanecki, A. Short-Period CdO/MgO Superlattices as Cubic CdMgO Quasi-Alloys. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20* (8), 5466–5472. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00678>.

(32) Kalusniak, S.; Sadofev, S.; Puls, J.; Henneberger, F. ZnCdO/ZnO - A New Heterosystem for Green-Wavelength Semiconductor Lasing. *Laser Photonics Rev.* **2009**, *3* (3), 233–242. <https://doi.org/10.1002/lpor.200810040>.

- (33) Han, Y.; Guo, J.; Luo, Q.; Ma, C. Q. Solution-Processable Zinc Oxide for Printed Photovoltaics: Progress, Challenges, and Prospect. *Adv. Energy Sustain. Res.* **2023**, *4* (10), 2200179. <https://doi.org/10.1002/aesr.202200179>.
- (34) Gudkov, S. V.; Burmistrov, D. E.; Serov, D. A.; Rebezov, M. B.; Semenova, A. A.; Lisitsyn, A. B. A Mini Review of Antibacterial Properties of ZnO Nanoparticles. *Front. Phys.* **2021**, *9*, 1–12. <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.641481>.
- (35) Kumawat, A.; Misra, K. P.; Chattopadhyay, S. Band Gap Engineering and Relationship with Luminescence in Rare-Earth Elements Doped ZnO: An Overview. *Mater. Technol.* **2022**, *37* (11), 1595–1610. <https://doi.org/10.1080/10667857.2022.2082351>.
- (36) Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44* (6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- (37) *Materials Project - Materials Explorer*. <https://next-gen.materialsproject.org/materials>.
- (38) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. physics, diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *35* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1023/A:1018927109487>.
- (39) McCluskey, M. D.; Jokela, S. J. Defects in ZnO. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106* (7), 071101. <https://doi.org/10.1063/1.3216464>.
- (40) Schleife, A.; Fuchs, F.; Furthmüller, J.; Bechstedt, F. First-Principles Study of Ground- and Excited-State Properties of MgO, ZnO, and CdO Polymorphs. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73* (24), 1–14. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.245212>.
- (41) He, L.; Meng, J.; Feng, J.; Yao, F.; Zhang, L.; Zhang, Z.; Liu, X.; Zhang, H. Investigation of 4f-Related Electronic Transitions of Rare-Earth Doped ZnO Luminescent Materials: Insights from First-Principles Calculations. *ChemPhysChem* **2020**, *21* (1), 51–58. <https://doi.org/10.1002/cphc.201900981>.
- (42) Chen, C.; Wang, T.; Wu, H.; Zheng, H.; Wang, J.; Xu, Y.; Liu, C. Room-Temperature Electrically Pumped near-Infrared Random Lasing from High-Quality m-Plane ZnO-Based Metal-Insulator-Semiconductor Devices. *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10* (1), 1–6. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0816-4>.
- (43) Chen, J. J.; Deng, X. R.; Deng, H. Progress in the Growth and Characterization of Nonpolar ZnO Films. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 532–542. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6721-7>.
- (44) Kalt, H. *Optical Spectroscopy of Semiconductor Quantum Structures*; Dordrecht: Springer Netherlands, 2006.
- (45) Harrison, Paul, and A. V. *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*; John Wiley & Sons, 2016. [https://doi.org/10.1016/s0010-4655\(00\)00172-7](https://doi.org/10.1016/s0010-4655(00)00172-7).
- (46) Meyer, B. K.; Alves, H.; Hofmann, D. M.; Kriegseis, W.; Forster, D.; Bertram, F.; Christen, J.; Hoffmann, A.; Straßburg, M.; Dworzak, M.; Haboeck, U.; Rodina, A. V. Bound Exciton and Donor-Acceptor Pair Recombinations in ZnO. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2004**, *241* (2), 231–260. <https://doi.org/10.1002/pssb.200301962>.
- (47) Zhang, X. D.; Guo, M. L.; Li, W. X.; Liu, C. L. First-Principles Study of Electronic and Optical Properties in Wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103* (6), 063721. <https://doi.org/10.1063/1.2901033>.
- (48) C. Klingshirn, R. Hauschild, H. Priller, J. Zeller, M. Decker, and H. K. *ZnO REDISCOVERED – ONCE AGAIN!?* Springer Netherlands, 2006.
- (49) Janotti, A.; Van De Walle, C. G. Native Point Defects in ZnO. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *76* (16), 165202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165202>.
- (50) Oba, F.; Nishitani, S. R.; Isotani, S.; Adachi, H.; Tanaka, I. Energetics of Native Defects in ZnO. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90* (2), 824–828. <https://doi.org/10.1063/1.1380994>.
- (51) Janotti, A.; Van De Walle, C. G. Oxygen Vacancies in ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*

(12), 122102. <https://doi.org/10.1063/1.2053360>.

(52) Avrutin, V.; Silversmith, D. J.; Morkoç, H. Doping Asymmetry Problem in ZnO: Current Status and Outlook. *Proc. IEEE* **2010**, *98* (7), 1269–1280. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2010.2043330>.

(53) Xu, P. S.; Sun, Y. M.; Shi, C. S.; Xu, F. Q.; Pan, H. B. The Electronic Structure and Spectral Properties of ZnO and Its Defects. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2003**, *199*, 286–290. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)01425-8](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)01425-8).

(54) Vempati, S.; Mitra, J.; Dawson, P. One-Step Synthesis of ZnO Nanosheets: A Blue-White Fluorophore. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 1–10. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-470>.

(55) Khan, G. R. Optical Band Gap Engineering of ZnO Nanophosphors via Cu Incorporation for Ultraviolet–Violet LED. *Eur. Phys. J. Plus* **2020**, *135* (8), 1–14. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-020-00704-1>.

(56) Cajzl, J.; Jeníčková, K.; Nekvindová, P.; Michalcová, A.; Veselý, M.; Macková, A.; Malinský, P.; Jágerová, A.; Mikšová, R.; Akhmadaliev, S. Creation of Gold Nanoparticles in ZnO by Ion Implantation–DFT and Experimental Studies. *Nanomaterials* **2020**, *10* (12), 1–21. <https://doi.org/10.3390/nano10122392>.

(57) Tam, K. H.; Cheung, C. K.; Leung, Y. H.; Djurišić, A. B.; Ling, C. C.; Beling, C. D.; Fung, S.; Kwok, W. M.; Chan, W. K.; Phillips, D. L.; Ding, L.; Ge, W. K. Defects in ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (42), 20865–20871. <https://doi.org/10.1021/jp063239w>.

(58) Lin, B.; Fu, Z.; Jia, Y. Green Luminescent Center in Undoped Zinc Oxide Films Deposited on Silicon Substrates. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79* (7), 943–945. <https://doi.org/10.1063/1.1394173>.

(59) Damberga, D.; Viter, R.; Fedorenko, V.; Iatsunskyi, I.; Coy, E.; Graniel, O.; Balme, S.; Miele, P.; Bechelany, M. Photoluminescence Study of Defects in ZnO-Coated Polyacrylonitrile Nanofibers. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (17), 9434–9441. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00326>.

(60) K. Thonke, Th. Gruber, N. Teofilov, R. Sch. onfelder, A. Waag, R. S. Donor–Acceptor Pair Transitions in ZnO Substrate Material. *Phys. B Condens. Matter* **2001**, *308–310*, 945–948. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)00854-7](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00854-7).

(61) Teke, A.; Özgür, Ü.; Doğan, S.; Gu, X.; Morkoç, H.; Nemeth, B.; Nause, J.; Everitt, H. O. Excitonic Fine Structure and Recombination Dynamics in Single-Crystalline ZnO. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *70* (19), 195207. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.195207>.

(62) Wang, H. H.; Tian, J. S.; Chen, C. Y.; Huang, H. H.; Yeh, Y. C.; Deng, P. Y.; Chang, L.; Chu, Y. H.; Wu, Y. R.; He, J. H. The Effect of Tensile Strain on Optical Anisotropy and Exciton of M-Plane ZnO. *IEEE Photonics J.* **2015**, *7* (2), 1–8. <https://doi.org/10.1109/JPHOT.2015.2415672>.

(63) Varshni, Y. P. Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors. *Physica* **1967**, *34* (1), 149–154. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(67\)90062-6](https://doi.org/10.1016/0031-8914(67)90062-6).

(64) Ursaki, V. V.; Rusu, E.; Zalamai, V.; Sirbu, L.; Monaico, E.; Tiginyanu, I. M. Photoluminescence of Eu-Doped ZnO Structures. *Inf. Technol. 2004* **2005**, *5822*, 148–155. <https://doi.org/10.1117/12.612229>.

(65) Graphite, O. F. R. *Band Structure*; 1986; Vol. 33. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-23880-7>.

(66) Thangavel, R.; Rajagopalan, M.; Kumar, J. Theoretical Investigations on ZnCdO₂ and ZnMgO₂ Alloys: A First Principle Study. *Solid State Commun.* **2006**, *137* (9), 507–511. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.12.014>.

(67) Akouibaa, A.; Masrour, R.; Jabar, A.; Kadim, G.; Benhamou, M.; Derouiche, A.

Numerical Investigation of Electronic, Dielectric and Optical Properties of CdO, SnO₂/CdO and SnO₂/CdO/PVP Nanocomposites. *Opt. Quantum Electron.* **2021**, 53 (12), 1–21. <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03305-z>.

(68) Mahdi, R. R.; Makki, S. A. Synthesis and Properties of Cadmium Oxide Thin Films Prepared by Simple Chemical Method. *Energy Procedia* **2019**, 157, 261–269. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.189>.

(69) Bhardwaj, P. Structural and Thermophysical Properties of Cadmium Oxide. *ISRN Thermodyn.* **2012**, 2012 (1), 798140. <https://doi.org/10.5402/2012/798140>.

(70) Makori, N. E.; Amatalo, I. A.; Karimi, P. M.; Njoroge, W. K. Optical and Electrical Properties of CdO: Sn Thin Films for Solar Cell Applications. *Int. J. Optoelectron. Eng.* **2014**, 4 (1), 11–15. <https://doi.org/10.5923/j.ijoe.20140401.03>.

(71) Hammoodi, F. G.; Shuihab, A. A.; Ebrahiem, S. A. Studying the Topographic and Morphology Structure of CdO:In Thin Films. *J. Phys. Conf. Ser.* **2021**, 1963 (1), 012121. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1963/1/012121>.

(72) Yao, G.; An, X.; Lei, H.; Fu, Y.; Wu, W. Electronic and Optical Properties of Rocksalt CdO: A First-Principles Density-Functional Theory Study. *Model. Numer. Simul. Mater. Sci.* **2013**, 3, 16–19. <https://doi.org/10.4236/mnsms.2013.31b005>.

(73) Koffyberg, F. P. Thermoreflectance Spectra of CdO: Band Gaps and Band-Population Effects. *Phys. Rev. B* **1976**, 13 (10), 4470–4476. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.4470>.

(74) Burbano, M.; Scanlon, D. O.; Watson, G. W. Sources of Conductivity and Doping Limits in CdO from Hybrid Density Functional Theory. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (38), 15065–15072. <https://doi.org/10.1021/ja204639y>.

(75) Karthik, K.; Dhanuskodi, S.; Gobinath, C.; Prabukumar, S.; Sivaramakrishnan, S. Multifunctional Properties of CdO Nanostructures Synthesised through Microwave Assisted Hydrothermal Method. *Mater. Res. Innov.* **2019**, 23 (5), 310–318. <https://doi.org/10.1080/14328917.2018.1475443>.

(76) Sui, Y.; Yue, Y.; Song, Y.; Cao, Y.; Yao, B.; Lang, J.; Li, X.; Yang, J. Effects of Cd Concentration on Microstructure and Optical Properties of the Ternary Zn_{1-x}Cd_xO Alloy Thin Films Synthesized by Magnetron Sputtering. *Mater. Res. Bull.* **2015**, 70, 348–353. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.05.004>.

(77) Sadofev, S.; Blumstengel, S.; Cui, J.; Puls, J.; Rogaschewski, S.; Schäfer, P.; Henneberger, F. Visible Band-Gap ZnCdO Heterostructures Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89 (20), 201907. <https://doi.org/10.1063/1.2388250>.

(78) Bertram, F.; Giemsch, S.; Forster, D.; Christen, J.; Kling, R.; Kirchner, C.; Waag, A. Direct Imaging of Phase Separation in ZnCdO Layers. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88 (6), 11–14. <https://doi.org/10.1063/1.2172146>.

(79) Jang, H. C.; Saito, K.; Guo, Q.; Yu, K. M.; Walukiewicz, W.; Tanaka, T. Structural, Optical, and Electrical Properties of WZ- and RS-ZnCdO Thin Films on MgO (100) Substrate by Molecular Beam Epitaxy. *J. Alloys Compd.* **2021**, 867, 159033. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159033>.

(80) Ho, C. Y.; Liu, C. P.; Chen, Y. C.; Huang, Z. Q.; Chuang, F. C.; Yu, K. M. Effects of Oxygen Stoichiometry on the Phase Stability of Sputter-Deposited Cd_xZn_{1-x}O Alloys. *Phys. Rev. Mater.* **2019**, 3 (7), 74605. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.074605>.

(81) Lange, M.; Dietrich, C. P.; Brachwitz, K.; Böntgen, T.; Lorenz, M.; Grundmann, M. (Zn,Cd)O Thin Films for the Application in Heterostructures: Structural and Optical Properties. *J. Appl. Phys.* **2012**, 112 (10), 103517. <https://doi.org/10.1063/1.4766905>.

(82) Makino, T.; Segawa, Y.; Kawasaki, M.; Ohtomo, A.; Shiroki, R.; Tamura, K.; Yasuda, T.; Koinuma, H. Band Gap Engineering Based on Mg_xZn_{1-x}O and Cd_yZn_{1-y}O Ternary Alloy Films. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78 (9), 1237–1239. <https://doi.org/10.1063/1.1350632>.

(83) Ma, D. W.; Ye, Z. Z.; Yang, Y. S. Photoluminescent Analysis of Zn_{1-x}Cd_xO Alloys. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **2006**, 82, 85–87. <https://doi.org/10.1007/s00340-005-2000-5>.

- (84) Yin, H.; Chen, J.; Wang, Y.; Wang, J.; Guo, H. Composition Dependent Band Offsets of ZnO and Its Ternary Alloys. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 41567. <https://doi.org/10.1038/srep41567>.
- (85) Acharya, A. D.; Moghe, S.; Panda, R.; Shrivastava, S. B.; Gangrade, M.; Shripathi, T.; Phase, D. M.; Ganesan, V. Effect of Cd Dopant on Electrical and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Route. *Thin Solid Films* **2012**, *525*, 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.100>.
- (86) Tang, X.; Lü, H.; Zhang, Q.; Zhao, J.; Lin, Y. Study on Interactions between Cadmium and Defects in Cd-Doped ZnO by First-Principle Calculations. *Solid State Sci.* **2011**, *13* (2), 384–387. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.040>.
- (87) Chetia, S. K.; Rajput, P.; Ajimsha, R. S.; Singh, R.; Das, A. K.; Kumar, R.; Padhi, P. S.; Sinha, A. K.; Jha, S. N.; Sharma, T. K.; Misra, P. Bandgap Tunability and Local Structure of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$) Thin Films Grown by RF Magnetron Co-Sputtering. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2022**, *128* (8), 1–12. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05797-2>.
- (88) Boyn, R. 4f–4f Luminescence of Rare- Earth Centers in II–VI Compounds. *Phys. Status Solidi* **1988**, *148* (1), 11–47. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221480102>.
- (89) Qin, X.; Liu, X.; Huang, W.; Bettinelli, M.; Liu, X. Lanthanide-Activated Phosphors Based on 4f-5d Optical Transitions: Theoretical and Experimental Aspects. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (5), 4488–4527. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00691>.
- (90) Panatarani, C.; Lenggono, I. W.; Okuyama, K. The Crystallinity and the Photoluminescent Properties of Spray Pyrolyzed ZnO Phosphor Containing Eu^{2+} and Eu^{3+} Ions. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65* (11), 1843–1847. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.008>.
- (91) Zavada, J. M.; Duhua Zhang. Luminescence Properties of Erbium in III-V Compound Semiconductors. *Solid State Electron.* **1995**, *38* (7), 1285–1293. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(94\)00286-O](https://doi.org/10.1016/0038-1101(94)00286-O).
- (92) Bartolo, B. Di; Forte, O. *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*; 2006; Vol. 231. <https://doi.org/10.1007/1-4020-4789-4>.
- (93) Đačanin Far, L.; Dramićanin, M. D. Luminescence Thermometry with Nanoparticles: A Review. *Nanomaterials* **2023**, *13* (21), 2904. <https://doi.org/10.3390/nano13212904>.
- (94) Binnemans, K. Interpretation of Europium(III) Spectra. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- (95) Steckl, A. J.; Heikenfeld, J. C.; Lee, D. S.; Garter, M. J.; Baker, C. C.; Wang, Y.; Jones, R. Rare-Earth-Doped GaN: Growth, Properties, and Fabrication of Electroluminescent Devices. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2002**, *8* (4), 749–766. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2002.801690>.
- (96) Walsh, B. M.; Barnes, N. P. *Lanthanide Glass Spectroscopy and Fiber Lasers*; Materials Science Foundations (monograph series), 2008.
- (97) Dorenbos, P.; van der Kolk, E. Lanthanide Impurity Level Location in GaN, AlN, and ZnO. *Gall. Nitride Mater. Devices II* **2007**, 6473, 647313. <https://doi.org/10.1117/12.698977>.
- (98) Hoang, K. Tuning the Valence and Concentration of Europium and Luminescence Centers in GaN through Co-Doping and Defect Association. *Phys. Rev. Mater.* **2021**, *5* (3), 034601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.034601>.
- (99) Lozykowski, H. J.; Jadwisieniczak, W. M.; Han, J.; Brown, I. G. Luminescence Properties of GaN and $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ /GaN Superlattice Doped with Europium. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77* (6), 767–769. <https://doi.org/10.1063/1.1306645>.
- (100) Godlewski, M.; Zakrzewski, A. J.; Ivanov, V. Y. Auger-Type Excitation and de-Excitation Processes in Rare Earth and Transition Metal Doped Semiconductors. *J. Alloys Compd.* **2000**, *300*, 23–31. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00708-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00708-2).
- (101) Dejneka, M.; Snitzer, E.; Riman, R. E. Blue, Green and Red Fluorescence and Energy Transfer of Eu^{3+} in Fluoride Glasses. *J. Lumin.* **1995**, *65* (5), 227–245. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(95\)00073-9](https://doi.org/10.1016/0022-2313(95)00073-9).
- (102) Hooda, A.; Khatkar, S. P.; Khatkar, A.; Malik, R. K.; Devi, S.; Dalal, J.; Taxak, V. B.

Combustion Synthesis, Judd–Ofelt Parameters and Optical Properties of Color Tunable $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ Nanophosphor for near-UV Based WLEDs. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, 30 (9), 8751–8762. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01199-y>.

(103) Stojadinović, S.; Ćirić, A. Photoluminescence of $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{ZnO}:\text{Tb}^{3+}$ Coatings Formed by Plasma Electrolytic Oxidation of Pure Zinc Substrate. *J. Lumin.* **2021**, 235, 118020. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118022>.

(104) Walsh, B. M. Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices Brian m. Walsh. *Spectroscopy* **2006**, 403–433.

(105) Ningthoujam, R. S.; Gajbhiye, N. S.; Ahmed, A.; Umre, S. S.; Sharma, S. J. Re-Dispersible Li^+ and Eu^{3+} Co-Doped Nanocrystalline ZnO: Luminescence and EPR Studies. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, 8 (6), 3059–3062. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.152>.

(106) Mahalingam, V.; Tan, M.; Munusamy, P.; Gilroy, J. B.; Van Veggel, F. C. J. M.; Raudsepp, M. Bright Blue Photo- and Electroluminescence from Eu^{2+} -Doped GaN/SiO_2 Nanocomposites. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17 (17), 3462–3469. <https://doi.org/10.1002/adfm.200601236>.

(107) Zhou, L.; Du, P.; Li, L. Facile Modulation the Sensitivity of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -Coactivated $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ Phosphors through Adjusting Spatial Mode and Doping Concentration. *Sci. Rep.* **2020**, 10 (1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-77185-w>.

(108) Caroena, G.; MacHado, W. V. M.; Justo, J. F.; Assali, L. V. C. Lanthanide Impurities in Wide Bandgap Semiconductors: A Possible Roadmap for Spintronic Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 102 (6), 062101. <https://doi.org/10.1063/1.4791787>.

(109) Ghrib, T.; Al-Otaibi, A. L.; Massoudi, I.; Alsagry, A. M.; Aljaber, A. S.; Alhussain, E. A.; Alrubian, W. S.; Brini, S.; Gondal, M. A.; Elsayed, K. A.; Kayed, T. S. Effect of Europium Doping on the Microstructural, Optical and Photocatalytic Properties of ZnO Nanopowders. *Arab J. Basic Appl. Sci.* **2022**, 29 (1), 138–149. <https://doi.org/10.1080/25765299.2022.2071525>.

(110) Ahmed, S. M.; Szymanski, P.; El-Sayed, M. A.; Badr, Y.; El-Nadi, L. M. The Photoluminescence Properties of Undoped & Eu-Doped ZnO Thin Films Grown by RF Sputtering on Sapphire and Silicon Substrates. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 359, 356–363. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.151>.

(111) Tan, Y.; Fang, Z.; Chen, W.; He, P. Structural, Optical and Magnetic Properties of Eu-Doped ZnO Films. *J. Alloys Compd.* **2011**, 509 (21), 6321–6324. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.084>.

(112) Gao, W.; Li, D.; Gao, J.; Yang, P. Investigation on Electronic and Optical Properties of Ga-Eu Codoped ZnO. *Chem. Phys.* **2020**, 536, 110826. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110826>.

(113) Vinoditha, U.; Sarojini, B. K.; Sandeep, K. M.; Narayana, B.; Maidur, S. R.; Patil, P. S.; Balakrishna, K. M. Defects-Induced Nonlinear Saturable Absorption Mechanism in Europium-Doped ZnO Nanoparticles Synthesized by Facile Hydrothermal Method. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2019**, 125 (6), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2732-4>.

(114) Novotný, M.; Vondráček, M.; Marešová, E.; Fitl, P.; Bulíř, J.; Pokorný, P.; Havlová; Abdellaoui, N.; Pereira, A.; Hubík, P.; More-Chevalier, J.; Lančok, J. Optical and Structural Properties of $\text{ZnO}:\text{Eu}$ Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 476, 271–275. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.038>.

(115) Ntwaeaborwa, O. M.; Mofokeng, S. J.; Kumar, V.; Kroon, R. E. Structural, Optical and Photoluminescence Properties of Eu^{3+} Doped ZnO Nanoparticles. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, 182, 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.03.067>.

(116) Gil-Rostra, J.; Ferrer, F. J.; Martín, I. R.; González-Elipé, A. R.; Yubero, F. Cathode and Ion-Luminescence of $\text{Eu}:\text{ZnO}$ Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering and Plasma Decomposition of Non-Volatile Precursors. *J. Lumin.* **2016**, 178, 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.01.034>.

(117) Yee, J. H.; Khanka, G. H.; White, W. T.; Orvis, W. J. Calculations of Energy Bands

- and Optical Properties of Solid- State Superlattice Materials. *Phys. Status Solidi* **1993**, *180* (1), 135–145. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221800112>.
- (118) Pawłowski, S.; Mączka, M. Analityczno-Numeryczna Metoda Badania Właściwości Stanów Kwantowych w Supersieciach Półprzewodnikowych. *Prz. Elektrotechniczny* **2017**, *93* (12), 139–142. <https://doi.org/10.15199/48.2017.12.35>.
- (119) Herman, M. A. Półprzewodnikowe Supersieci Heterozłączone. 1983.
- (120) Zhang, Z.; Liu, P.; Song, Y.; Hou, Y.; Xu, B.; Liao, T.; Zhang, H.; Guo, J.; Sun, Z. Heterostructure Engineering of 2D Superlattice Materials for Electrocatalysis. *Adv. Sci.* **2022**, *9* (35), 2204297. <https://doi.org/10.1002/advs.202204297>.
- (121) Kozanecki, A.; Sajkowski, J. M.; Mathew, J. A.; Zhydachevskyy, Y.; Alves, E.; Stachowicz, M. Enhanced Red Emission from Eu-Implanted ZnMgO Layers and ZnO/ZnMgO Quantum Structures. *Appl. Phys. Lett.* **2021**, *119* (11), 112101. <https://doi.org/10.1063/5.0060961>.
- (122) Ashrafi, A. A. Recent Progress in Cadmium Oxide Thin Films. *Reserarchgate* 2015, <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3726.2881>.
- (123) Janotti, A.; Van De Walle, C. G. Absolute Deformation Potentials and Band Alignment of Wurtzite ZnO, MgO, and CdO. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *75* (12), 121201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.121201>.
- (124) Gorczyca, I.; Skrobas, K.; Christensen, N. E.; Sajkowski, J.; Stachowicz, M.; Teisseyre, H.; Kozanecki, A. ZnO/(Zn)MgO Polar and Nonpolar Superlattices. *J. Appl. Phys.* **2019**, *125* (13). <https://doi.org/10.1063/1.5085055>.
- (125) Masiak, P.; Gorczyca, I.; Teisseyre, H. Theoretical Study of the Electronic and Optical Properties of ZnO/MgO Rock Salt Superlattices. *Micro and Nanostructures* **2023**, *182* (February). <https://doi.org/10.1016/j.micrna.2023.207647>.
- (126) Buwała, M.; Sankowski, P.; Buczek, R.; Kacman, P. Crystal and Electronic Structure of PbTe/CdTe Nanostructures. *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-126>.
- (127) Lange, M.; Dietrich, C. P.; Brachwitz, K.; Stölzel, M.; Lorenz, M.; Grundmann, M. Visible Emission from ZnCdO/ZnO Multiple Quantum Wells. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **2012**, *6* (1), 31–33. <https://doi.org/10.1002/pssr.201105489>.
- (128) Belmoubarik, M.; El Moutaouakil, A. Barrier Thickness Dependence of the Built-in Electric Field in Pseudomorphic ZnO/Zn_{0.55}Mg_{0.45}O Multi-Quantum Wells. *J. Alloys Compd.* **2023**, *941*, 168960. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168960>.
- (129) Ting, S.-Y.; Yao, Y.-F.; Chung, W.-L.; Chang, W.-M.; Chen, C.-Y.; Chen, H.-T.; Liao, C.-H.; Chen, H.-S.; Hsieh, C.; Yang, C. C. Comparison of Emission Characteristics between the CdZnO/ZnO Quantum Wells on ZnO and GaN Templates. *Opt. Express* **2012**, *20* (20), 21860. <https://doi.org/10.1364/oe.20.021860>.
- (130) Ting, S.-Y.; Yao, Y.-F.; Chung, W.-L.; Chang, W.-M.; Chen, C.-Y.; Chen, H.-T. H.-S.; Liao, C.-H.; Chen, H.-T. H.-S.; Hsieh, C.; Yang, C. C.; Bhattacharya, P.; Das, R. R.; Katiyar, R. S. Fabrication of Stable Wide-Band-Gap ZnO/MgO Multilayer Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83* (10), 2010–2012. <https://doi.org/10.1063/1.1609250>.
- (131) Venkatachalapathy, V.; Galeckas, A.; Kuznetsov, A. Y. CdO/ZnO Multiple Quantum Wells as Components for next Generation Solar Cells. *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.* **2013**, No. 0316, 337–342. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2013.6744162>.
- (132) Chen, S.; Zhan, T.; Pan, X.; He, H.; Huang, J.; Lu, B.; Ye, Z. UV Electroluminescence Emissions from High-Quality ZnO/ZnMgO Multiple Quantum Well Active Layer Light-Emitting Diodes. *RSC Adv.* **2021**, *11* (62), 38949–38955. <https://doi.org/10.1039/d1ra06685d>.
- (133) Ben Sedrine, N.; Rodrigues, J.; Cardoso, J.; Faye, D. N.; Fialho, M.; Magalhães, S.; Martins, A. F.; Neves, A. J.; Alves, E.; Bockowski, M.; Hoffmann, V.; Weyers, M.; Lorenz, K.; Correia, M. R.; Monteiro, T. Optical Investigations of Europium Ion Implanted in Nitride-Based Diode Structures. *Surf. Coatings Technol.* **2018**, *355*, 40–44.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.004>.

(134) Magalhães, S.; Peres, M.; Fellmann, V.; Daudin, B.; Neves, A. J.; Alves, E.; Monteiro, T.; Lorenz, K. Functionalizing Self-Assembled GaN Quantum Dot Superlattices by Eu-Implantation. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108* (8), 084306. <https://doi.org/10.1063/1.3496624>.

(135) Fragkos, I. E.; Tan, C. K.; Dierolf, V.; Fujiwara, Y.; Tansu, N. Pathway Towards High-Efficiency Eu-Doped GaN Light-Emitting Diodes. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 14648. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15302-y>.

(136) Triboulet, R.; Perrière, J. Epitaxial Growth of ZnO Films. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2003**, *47* (2–3), 65–138. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2005.01.003>.

(137) Tarde, C. RIBER Compact 21: The World Best Seller Molecular Beam Epitaxy System. *Acta Phys. Pol. A* **2009**, *116* (S), 176–179. <https://doi.org/10.12693/aphyspola.116.s-176>.

(138) Nunn, W.; Truttmann, T. K.; Jalan, B. A Review of Molecular-Beam Epitaxy of Wide Bandgap Complex Oxide Semiconductors. *J. Mater. Res.* **2021**, *36* (23), 4846–4864. <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00377-1>.

(139) Hernández-Calderón, I. *Epitaxial Growth of Thin Films and Quantum Structures of II-VI Visible-Bandgap Semiconductors*; 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387839-7.00014-2>.

(140) Herman, M. A.; Sitter, H. MBE Growth Physics: Application to Device Technology. *Microelectronics J.* **1996**, *27* (4–5), 257–296. [https://doi.org/10.1016/0026-2692\(95\)00059-3](https://doi.org/10.1016/0026-2692(95)00059-3).

(141) Tyrrell, B. Molecular Beam Epitaxy. *Between Mak. Knowing Tools Hist. Mater. Res.* **2020**, *1637*, 357–365. https://doi.org/10.1142/9789811207631_0032.

(142) Ceviz Şakar, B.; Saritaş, S.; Kundakçı, M. Comparison of the Optical and Morphological Properties of CdO Thin Films Obtained by Different Methods. *Mater. Today Proc.* **2021**, *46* (6888–6891), 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.551>.

(143) Johnson, M. A. L.; Fujita, S.; Rowland, W. H.; Hughes, W. C.; Cook, J. W.; Schetzina, J. F. MBE Growth and Properties of ZnO on Sapphire and SiC Substrates. *J. Electron. Mater.* **1996**, *25* (5), 855–862. <https://doi.org/10.1007/BF02666649>.

(144) Li, L.; Yang, Z.; Zuo, Z.; Lim, J. H.; Liu, J. L. Thermal Stability of CdZnO Thin Films Grown by Molecular-Beam Epitaxy. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256* (14), 4734–4737. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.083>.

(145) Wu, T. Y.; Huang, Y. S.; Hu, S. Y.; Lee, Y. C.; Tiong, K. K.; Chang, C. C.; Shen, J. L.; Chou, W. C. Photoluminescence of Localized Excitons in ZnCdO Thin Films Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Solid State Commun.* **2016**, *237–238*, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.03.015>.

(146) Zúñiga-Pérez, J.; Consonni, V.; Lymperakis, L.; Kong, X.; Trampert, A.; Fernández-Garrido, S.; Brandt, O.; Renevier, H.; Keller, S.; Hestroffer, K.; Wagner, M. R.; Reparaz, J. S.; Akyol, F.; Rajan, S.; Rennesson, S.; Palacios, T.; Feuillet, G. Polarity in GaN and ZnO: Theory, Measurement, Growth, and Devices. *Appl. Phys. Rev.* **2016**, *3* (4). <https://doi.org/10.1063/1.4963919>.

(147) Ramogayana, B.; Santos-Carballal, D.; Maenetja, K. P.; De Leeuw, N. H.; Ngoepe, P. E. Density Functional Theory Study of Ethylene Carbonate Adsorption on the (0001) Surface of Aluminum Oxide α -Al₂O₃. *ACS Omega* **2021**, *6* (44), 29577–29587. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03771>.

(148) Wen, Q.; Wei, X.; Jiang, F.; Lu, J.; Xu, X. Focused Ion Beam Milling of Single-Crystal Sapphire with A-, C-, and M-Orientations. *Materials (Basel)*. **2020**, *13* (12), 2871. <https://doi.org/10.3390/ma13122871>.

(149) Curiotto, S.; Chatain, D. Surface Morphology and Composition of c-, a- and m-Sapphire Surfaces in O₂ and H₂ Environments. *Surf. Sci.* **2009**, *603* (17), 2688–2697. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.07.004>.

(150) Physical Properties of Sapphire - SHINKOSHA Crystals for a Bright Future -

<https://www.shinkosha.com/english/techinfo/feature/>.

(151) Chauveau, J. M.; Venégùs, P.; Laügt, M.; Deparis, C.; Zuniga-Perez, J.; Morhain, C. Interface Structure and Anisotropic Strain Relaxation of Nonpolar Wurtzite (11-20) and (10-10) Orientations: ZnO Epilayers Grown on Sapphire. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104* (7). <https://doi.org/10.1063/1.2996248>.

(152) Shimogaki, T.; Takahashi, M.; Yamasaki, M.; Fukuda, T.; Higashihata, M.; Ikenoue, H.; Nakamura, D.; Okada, T. Catalyst-Free Growth of ZnO Nanowires on Various-Oriented Sapphire Substrates by Pulsed-Laser Deposition. *J. Semicond.* **2016**, *37* (2), 023001. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/37/2/023001>.

(153) Luo, J. T.; Quan, A. J.; Zheng, Z. H.; Liang, G. X.; Li, F.; Zhong, A. H.; Ma, H. L.; Zhang, X. H.; Fan, P. Study on the Growth of Al-Doped ZnO Thin Films with (1120) and (0002) Preferential Orientations and Their Thermoelectric Characteristics. *RSC Adv.* **2018**, *8* (11), 6063–6068. <https://doi.org/10.1039/c7ra12485f>.

(154) Zhou, W.; Apkarian, R.; Wang, Z. L.; Joy, D. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.* **2007**, 1–40. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1.

(155) Abdullah, A.; Mohammed, A. Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. *Proc. 2018 Int. Conf. Hydraul. Pneum. - HERVEX* **2019**, 77–85.

(156) Ozawa, L.; Itoh, M. Cathode Ray Tube Phosphors. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (10), 3835–3855. <https://doi.org/10.1021/cr0203490>.

(157) Nichols, G. Applications of Cathodoluminescence Spectroscopy and Imaging in the Characterisation of Pharmaceutical Materials. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2012**, *45* (1–2), 19–42. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2011.10.017>.

(158) Boryło Paulina; Sozańska-Jędrasik Liwia; Gołombek Klaudia. Zastosowanie Skaningowej Mikroskopii Elektronowej w Badaniach Materiałów Inżynierskich. *LAB Lab. Apar. Badania* **2019**, 2.

(159) Drouin, D.; Couture, A. R.; Joly, D.; Tastet, X.; Aimez, V.; Gauvin, R. CASINO V2.42 - A Fast and Easy-to-Use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. *Scanning* **2007**, *29* (3), 92–101. <https://doi.org/10.1002/sca.20000>.

(160) *What is the difference between SEM and TEM techniques?* - ResearchGate. <https://www.nanoscience.com/blogs/whats-the-difference-between-sem-and-tem/>.

(161) Jose, C. C.; Jiji, A.; Mishra Raghvendra, K.; George Soney, C.; Sabu, T. Chapter 1- Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles, Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization Micro and Nano Technologies, **2017**. doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00001-3, 1-36.

(162) Xiclone, M. Frequently Asked Questions and Answers Cathodoluminescence Products.

(163) Zanatta, A. R. Effect of Thermal Annealing Treatments on the Optical Properties of Rare-Earth-Doped AlN Films. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2009**, *42* (2), 025109. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/2/025109>.

(164) Liqiang, J.; Yichun, Q.; Baiqi, W.; Shudan, L.; Baojiang, J.; Libin, Y.; Wei, F.; Honggang, F.; Jiazhong, S. Review of Photoluminescence Performance of Nano-Sized Semiconductor Materials and Its Relationships with Photocatalytic Activity. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90* (12), 1773–1787. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.11.007>.

(165) Gfroerer, T. H. Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces. *Encycl. Anal. Chem.* **2000**, 9209–9231. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2510>.

(166) Hughes, M. A. Modified chalcogenide glasses for optical device applications. United Kingdom: University of Salford **2007**.

(167) Bunaciu, A. A.; Udriștioiu, E. gabriela; Aboul-Enein, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2015**, *45* (4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.

(168) Moram, M. A.; Vickers, M. E. X-Ray Diffraction of III-Nitrides. *Reports Prog. Phys.*

2009, 72 (3). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/3/036502>.

(169) *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*; Bauer, Günther, and W. R., Ed.; Springer Science & Business Media, 2012.

(170) Z. Trzaska-Durski, H. T.-D. *Podstawy Krystalografii Strukturalnej i Rentgenowskiej*; Wydawnictwo: Naukowe PWN, 1994.

(171) Ferrari, C.; Bocchi, C. *Strain and Composition Determination in Semiconducting Heterostructures by High-Resolution X-Ray Diffraction*; Elsevier B.V., 2008. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53099-8.00004-X>.

(172) Taupin, D. Théorie Dynamique de La Diffraction Des Rayons X Par Les Cristaux Déformés. *Bull. la Société française Minéralogie Cristallogr.* **1964**, 87 (4), 469–511. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1964.5769>.

(173) Takagi, S. Dynamical Theory of Diffraction Applicable to Crystals with Any Kind of Small Distortion. *Acta Crystallogr.* **1962**, 15 (12), 1311–1312. <https://doi.org/10.1107/s0365110x62003473>.

(174) Takagi, S. A Dynamical Theory of Diffraction for a Distorted Crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1969, pp 1239–1253. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.26.1239>.

(175) Magalhães, S.; Cachim, C.; Correia, P. D.; Oliveira, F.; Cerqueira, F.; Sajkowski, J. M.; Stachowicz, M. MROX 2.0: A Software Tool to Explore Quantum Heterostructures by Combining X-Ray Reflectivity and Diffraction. *CrystEngComm* **2023**, 25 (29), 4133–4145. <https://doi.org/10.1039/d3ce00371j>.

(176) Magalhães, S.; S. Cabaço, J.; Araújo, J. P.; Alves, E. Multiple Reflection Optimization Package for X-Ray Diffraction. *CrystEngComm* **2021**, 23 (18), 3308–3318. <https://doi.org/10.1039/d1ce00204j>.

(177) Muller, D. A. Structure and Bonding at the Atomic Scale by Scanning Transmission Electron Microscopy. *Nat. Mater.* **2009**, 8 (4), 263–270. <https://doi.org/10.1038/nmat2380>.

(178) Syariah, K. B.; Ilmu, G. Introduction to TEM. 2016, 1–6.

(179) Sangely, L.; Boyer, B.; De Chambost, E.; Valle, N.; Audinot, J. N.; Ireland, T.; Wiedenbeck, M.; Aléon, J.; Jungnickel, H.; Barnes, J. P.; Bienvenu, P.; Breuer, U. Secondary Ion Mass Spectrometry. *New Dev. Mass Spectrom.* **2015**, No. 3, 439–499. <https://doi.org/10.5702/massspec1953.24.1>.

(180) Baker, J. E. *Secondary Ion Mass Spectrometry*; 2014. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-9281-8_4.

(181) Jakiela, R.; Galicka, M.; Dziawa, P.; Springholz, G.; Barcz, A. SIMS Accurate Determination of Matrix Composition of Topological Crystalline Insulator Material $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$. *Surf. Interface Anal.* **2020**, 52 (3), 71–75. <https://doi.org/10.1002/sia.6705>.

(182) Khosravizadeh, Z.; Dziawa, P.; Dad, S.; Jakiela, R. Secondary Ion Mass Spectrometry Characterization of Matrix Composition in Topological Crystalline Insulator $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. *Thin Solid Films* **2023**, 781, 139974. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139974>.

(183) Khosravizadeh, Z., Trzyna-Sowa, M., Lysak, A., Przeździecka, E., & Jakiela, R. Accurate Determination of Matrix Composition in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ Semiconductor Material Using MS SIMS and TOF SIMS Methods. *J. Phys. D Appl. Physics.* **2024**.

(184) *AccuThermoAW410/AW610 Rapid Thermal Process System Technical Manual*; Allwin21 Corporation, 2010.

(185) Timans, P. J. Rapid Thermal Processing Technology for the 21st Century. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **1998**, 1 (3–4), 169–179. [https://doi.org/10.1016/S1369-8001\(98\)00031-6](https://doi.org/10.1016/S1369-8001(98)00031-6).

(186) Lysak, A.; Przeździecka, E.; Jakiela, R.; Reszka, A.; Witkowski, B.; Khosravizadeh, Z.; Adhikari, A.; Sajkowski, J. M.; Kozanecki, A. Effect of Rapid Thermal Annealing on Short Period $\{\text{CdO}/\text{ZnO}\}_m$ SLs Grown on $m\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2022**, 142, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106493>.

(187) Przeździecka, E.; Lysak, A.; Adhikari, A.; Stachowicz, M.; Wierzbicka, A.; Jakiela, R.; Khosravizadeh, Z.; Sybilski, P.; Kozanecki, A. Influence of the Growth Temperature and

- Annealing on the Optical Properties of $\{\text{CdO/ZnO}\}_{30}$ Superlattices. *J. Lumin.* **2024**, 269, 120481. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120481>.
- (188) Lysak, A.; Przeździecka, E.; Wierzbička, A.; Dłużewski, P.; Sajkowski, J.; Morawiec, K.; Kozanecki, A. The Influence of the Growth Temperature on the Structural Properties of $\{\text{CdO/ZnO}\}_{30}$ Superlattices. *Cryst. Growth Des.* **2023**, 23 (1), 134–141. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00826>.
- (189) CrysTec. Sapphire - for Research and Development. 49 (30), 65–66.
- (190) ICDD. The International Centre for Diffraction Data Website. *the Powder Diffraction File (PDF) No: 01-076-9795*. 2024, <https://www.icdd.com/>.
- (191) Kim, J.-H.; Han, S. K.; Hong, S. I.; Hong, S.-K.; Lee, J. W.; Lee, J. Y.; Song, J.-H.; Park, J. S.; Yao, T. Growth and Structural Properties of ZnO Films on (10–10) m-Plane Sapphire Substrates by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom.* **2009**, 27 (3), 1625–1630. <https://doi.org/10.1116/1.3119682>.
- (192) Tauc, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and S. *Mater. Res.* **1968**, 3 (1), 37–46.
- (193) Haryński, Ł.; Olejnik, A.; Grochowska, K.; Siuzdak, K. A Facile Method for Tauc Exponent and Corresponding Electronic Transitions Determination in Semiconductors Directly from UV–Vis Spectroscopy Data. *Opt. Mater. (Amst.)* **2022**, 127. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112205>.
- (194) Jacob, W.; Von Keudell, A.; Schwarz-Selinger, T. Infrared Analysis of Thin Films: Amorphous, Hydrogenated Carbon on Silicon. *Brazilian J. Phys.* **2000**, 30 (3), 508–516. <https://doi.org/10.1590/S0103-97332000000300006>.
- (195) Jubu, P. R.; Danladi, E.; Ndeze, U. I.; Adedokun, O.; Landi, S.; Haider, A. J.; Adepoju, A. T.; Yusof, Y.; Obaseki, O. S.; Yam, F. K. Comment about the Use of Unconventional Tauc Plots for Bandgap Energy Determination of Semiconductors Using UV–Vis Spectroscopy. *Results Opt.* **2024**, 14, 100606. <https://doi.org/10.1016/j.rio.2024.100606>.
- (196) Viezbicke, B. D.; Patel, S.; Davis, B. E.; Birnie, D. P. Evaluation of the Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2015**, 252 (8), 1700–1710. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>.
- (197) Rozale, H.; Bouhafs, B.; Ruterana, P. First-Principles Calculations of the Optical Band-Gaps of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ Alloys. *Superlattices Microstruct.* **2007**, 42 (1–6), 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2007.04.007>.
- (198) Przeździecka, E.; Strąk, P.; Wierzbička, A.; Adhikari, A.; Lysak, A.; Sybilski, P.; Sajkowski, J. M. The Band Gap Studies of Short Period CdO/MgO Superlattices. *Nanoscale Res. Lett.* **2021**, 16 (1), 1–9. <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03517-y>.
- (199) Gorczyca, I.; Teisseyre, H.; Suski, T.; Christensen, N. E. Comparison of Wurtzite GaN/AlN and ZnO/MgO Short-Period Superlattices: Calculation of Band Gaps and Built-in Electric Field. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2017**, 254 (8). <https://doi.org/10.1002/pssb.201600704>.
- (200) Barkissy, D.; Nafidi, A.; Boutramine, A.; Charifi, H.; Saba, A.; Chaib, H. Band Structure Engineering of Type I GaAs/AlAs Nanostructure Superlattice for near Infrared Detection. *J. Eng. Res. Appl.* **2014**, 4 (12), 110–115.
- (201) Sarkhoshan, S.; Karami, M. A. AlN/GaN Superlattice Band Structure Calculation Using Empirical Tight Binding Model. *Micro and Nanostructures* **2024**, 193, 207919. <https://doi.org/10.1016/j.micrna.2024.207919>.
- (202) Taniyasu, Y.; Kasu, M. Polarization Property of Deep-Ultraviolet Light Emission from c-Plane AlN/GaN Short-Period Superlattices. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99 (25). <https://doi.org/10.1063/1.3671668>.
- (203) Sourav Roy, Sharadindu Gopal Kiratnia, Priyo Nath Roy, Md. Mahmudul Hasan, Ashraful Hossain Howlader, Md. Shohanur Rahman, Md. Rafiqul Islam, Md. Masud Rana,

- Lway Faisal Abdulrazak, I. M. M. M. S. I. and M. B. H. Numerical Investigation into Optoelectronic Performance of InGaN Blue Laser in Polar, Non-Polar and Semipolar Crystal Orientation. *Crystals* **2020**, *10* (11), 1033. <https://doi.org/10.3390/cryst10111033>.
- (204) Wang, H.-C.; Liao, C.-H.; Chueh, Y.-L.; Lai, C.-C.; Chen, L.-H.; Tsiang, R. C.-C. Synthesis and Characterization of ZnO/ZnMgO Multiple Quantum Wells by Molecular Beam Epitaxy. *Opt. Mater. Express* **2013**, *3* (2), 237. <https://doi.org/10.1364/ome.3.000237>.
- (205) Béré, A.; Serra, A. Atomic Structures of Twin Boundaries in GaN. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *68* (3), 333051–333054. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.033305>.
- (206) Ding, Y.; Wang, Z. L. Structures of Planar Defects in ZnO Nanobelts and Nanowires. *Micron* **2009**, *40* (3), 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2008.10.008>.
- (207) Tanoue, H.; Takenouchi, M.; Yamashita, T.; Wada, S.; Yatabe, Z.; Nagaoka, S.; Naka, Y.; Nakamura, Y. Improvement of M-Plane ZnO Films Formed on Buffer Layers on Sapphire Substrates by Mist Chemical Vapor Deposition. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2017**, *214* (3). <https://doi.org/10.1002/pssa.201600603>.
- (208) Mishra, S.; Witkowski, B. S.; Jakiela, R.; Khosravizadeh, Z.; Paszkowicz, W.; Sulich, A.; Volnianska, O.; Wozniak, W.; Guzewicz, E. Cathodoluminescent Imaging of ZnO:N Films: Study of Annealing Processes Leading to Enhanced Acceptor Luminescence. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2023**, *220* (10), 2200466. <https://doi.org/10.1002/pssa.202200466>.
- (209) Przedziecka, E.; Stachowicz, M.; Lisowski, W.; Guzewicz, E.; Sobczak, J. W.; Jakiela, R.; Jablonski, A.; Jarosz, D.; Kozanecki, A. The Chemical States of As 3d in Highly Doped ZnO Grown by Molecular Beam Epitaxy and Annealed in Different Atmospheres. *Thin Solid Films* **2016**, *605*, 283–288. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.09.016>.
- (210) Azarov, A. Y.; Zhang, T. C.; Svensson, B. G.; Kuznetsov, A. Y. Cd Diffusion and Thermal Stability of CdZnO/ZnO Heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99* (11), 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.3639129>.
- (211) Abbasi, F.; Zahedi, F. Performance Improvement of UV Photodetectors Using Cd-Doped ZnO Nanostructures. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2021**, *32* (14), 19614–19625. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-328527/v1>.
- (212) Afify, H. H.; Ahmed, N. M.; Tadros, M. Y.; Ibrahim, F. M. Temperature Dependence Growth of CdO Thin Film Prepared by Spray Pyrolysis. *J. Electr. Syst. Inf. Technol.* **2014**, *1* (2), 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.jesit.2014.07.001>.
- (213) Lei, H. W.; Yan, D. W.; Zhang, H.; Wang, X. M.; Yao, G.; Wu, W. D.; Zhao, Y. Temperature Dependence of Surface and Structure Properties of ZnCdO Film. *Chinese Phys. B* **2014**, *23* (12). <https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/12/126104>.
- (214) Liu, Y. L.; Dong, C. H.; Sun, B. Z.; Qi, Y. Effect of Temperature on the Growth of a-Axis ZnO Films: A Reactive Force Field-Based Molecular Dynamics Study. *J. Mater. Res.* **2017**, *32* (3), 522–529. <https://doi.org/10.1557/jmr.2016.491>.
- (215) Verma, S.; Pandey, S.K.; Gupta, M.; Mukherjee, S. Effect of Growth Temperature on Properties of CdZnO Thin Films. *Phys. Semicond. Devices* **2014**, 865–867. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-03002-9>.
- (216) Caicedo, J. C.; Mozafari, M.; Aperador, W. Determination of Superlattice Effect on Metal-Ceramic Nano-Structures. *Results Phys.* **2015**, *5*, 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2015.08.005>.
- (217) Wang, H. M.; Zhang, J. P.; Chen, C. Q.; Fareed, Q.; Yang, J. W.; Khan, M. A. AlN/AlGaIn Superlattices as Dislocation Filter for Low-Threading-Dislocation Thick AlGaIn Layers on Sapphire. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81* (4), 604–606. <https://doi.org/10.1063/1.1494858>.
- (218) Bauer, G.; Richter, W.; Richter, W.; Zahn, D. *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*; Bauer, G., & Richter, W., Ed.; Springer Science & Business Media, 2012.
- (219) Wu, Y.; Xu, H.; Ji, H.; Huang, J.; Zhang, J.; Fang, Z.; Tang, K.; Liang, X.; Xu, R.;

- Wang, L. Growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ Thin Films with High Zn Content by Close-Spaced Sublimation. *Vacuum* **2016**, *132*, 106–110. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.07.037>.
- (220) Alcock, C. B.; Itkin, V. P.; Horrigan, M. K. Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298–2500k. *Can. Metall. Q.* **1984**, *23* (3), 309–313. <https://doi.org/10.1179/cmqr.1984.23.3.309>.
- (221) Greenberg, J. H. P-T-X Phase Equilibrium and Vapor Pressure Scanning of Non-Stoichiometry in the Cd-Zn-Te System. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2003**, *47* (2–3), 196–238. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2005.02.001>.
- (222) Cadmium Oxide. NIST Chemistry WebBook. <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C1306190&Mas>.
- (223) Gribchenkova, N. A.; Steblevsky, A. V.; Alikhanyan, A. S. Vaporization in the Ga_2O_3 –ZnO System by High Temperature Mass Spectrometry. *J. Chem. Thermodyn.* **2017**, *115*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.07.009>.
- (224) Siddharth, G.; Singh, R.; Garg, V.; Sengar, B. S.; Das, M.; Mandal, B.; Htay, M. T.; Gupta, M.; Mukherjee, S. Investigation of DIBS-Deposited CdZnO/ZnO -Based Multiple Quantum Well for Large-Area Photovoltaic Application. *IEEE Trans. Electron Devices* **2020**, *67* (12), 5587–5592. <https://doi.org/10.1109/TED.2020.3031235>.
- (225) Mahesh, A.; Kumar, G. P.; Jawahar, I. N.; Biju, V. Temperature Dependent Photoluminescence Spectra of Nanocrystalline Zinc Oxide: Effect of Processing Condition on the Excitonic and Defect Mediated Emissions. *Chem. Phys. Impact* **2024**, *8*, 100456. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100456>.
- (226) Pan, X.; Ding, P.; He, H.; Huang, J.; Lu, B.; Zhang, H.; Ye, Z. Optical Properties and Structural Characteristics of ZnO Thin Films Grown on A-Plane Sapphire Substrates by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy. *Opt. Commun.* **2012**, *285* (21–22), 4431–4434. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.06.059>.
- (227) Przeździecka, E.; Paradowska, K. M.; Lysak, A.; Wierzbicka, A.; Sybilski, P.; Placzek-Popko, E.; Jakiela, R.; Sajkowski, J. M.; Kozanecki, A. Influence of As Doping on the Properties of Nonpolar ZnO. *Thin Solid Films* **2021**, *720*, 138520. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138520>.
- (228) Gorczyca, I.; Suski, T.; Strak, P.; Staszczak, G.; Christensen, N. E. Band Gap Engineering of $\text{In}(\text{Ga})\text{N}/\text{GaN}$ Short Period Superlattices. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16022-z>.
- (229) Adhikari, A.; Wierzbicka, A.; Adamus, Z.; Lysak, A.; Sybilski, P.; Jarosz, D.; Przeździecka, E. Correlated Carrier Transport and Optical Phenomena in CdO Layers Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy Technique. *Thin Solid Films* **2023**, *780*, 139963. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139963>.
- (230) Wang, D.; Qiu, Y.; Li, W.; Zhang, H.; Qin, G.; Ruan, H.; Ye, L.; Kong, C.; Fang, L. Interface-Induced D0 Ferromagnetism in Undoped ZnO Thin Films Grown on Different Oriented Sapphire Substrates. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30* (12), 11086–11093. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01451-5>.
- (231) Stachowicz, M.; Sajkowski, J. M.; Pietrzyk, M. A.; Faye, D. N.; Magalhaes, S.; Alves, E.; Reszka, A.; Pieniążek, A.; Kozanecki, A. Investigation of Interdiffusion in Thin Films of ZnO/ZnCdO Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Thin Solid Films* **2023**, *781*, 140003. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.140003>.
- (232) Lopez-Ponce, M.; Nakamura, A.; Suzuki, M.; Temmyo, J.; Agouram, S.; Martínez-Tomás, M. C.; Muñoz-Sanjosé, V.; Lefebvre, P.; Ulloa, J. M.; Muñoz, E.; Hierro, A. VIS-UV ZnCdO/ZnO Multiple Quantum Well Nanowires and the Quantification of Cd Diffusion. *Nanotechnology* **2014**, *25* (25), 255202. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/25/255202>.
- (233) Wuensch, B. J.; Tuller, H. L. Lattice Diffusion, Grain Boundary Diffusion and Defect Structure of ZnO. *J. Phys. Chem. Solids* **1994**, *55* (10), 975–984. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90117-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90117-1).

- (234) Rodnyi, P. A.; Khodyuk, I. V. Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide (Review). *Opt. Spectrosc. (English Transl. Opt. i Spektrosk.)* **2011**, *111* (5), 776–785. <https://doi.org/10.1134/S0030400X11120216>.
- (235) Lange, M.; Dietrich, C. P.; Benndorf, G.; Lorenz, M.; Zúñiga-Pérez, J.; Grundmann, M. Thermal Stability of ZnO/ZnCdO/ZnO Double Heterostructures Grown by Pulsed Laser Deposition. *J. Cryst. Growth* **2011**, *328* (1), 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.06.030>.
- (236) Ghose, S.; Jana, D. Defect Dependent Inverted Shift of Band Structure for ZnO Nanoparticles. *Mater. Res. Express* **2019**, *6* (10), 105907. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3b15>.
- (237) Kamarulzaman, N.; Kasim, M. F.; Rusdi, R. Band Gap Narrowing and Widening of ZnO Nanostructures and Doped Materials. *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1034-9>.
- (238) Arora, D.; Asokan, K.; Mahajan, A.; Kaur, H.; Singh, D. P. Structural, Optical and Magnetic Properties of Sm Doped ZnO at Dilute Concentrations. *RSC Adv.* **2016**, *6* (81), 78122–78131. <https://doi.org/10.1039/c6ra12905f>.
- (239) Arif, M.; Sanger, A.; Vilarinho, P. M.; Singh, A. Effect of Annealing Temperature on Structural and Optical Properties of Sol–Gel-Derived ZnO Thin Films. *J. Electron. Mater.* **2018**, *47* (7), 3678–3684. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6217-6>.
- (240) Lee, D. G.; Nishikawa, A.; Terai, Y.; Fujiwara, Y. Eu Luminescence Center Created by Mg Codoping in Eu-Doped GaN. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100* (17), 171904. <https://doi.org/10.1063/1.4704920>.
- (241) Stachowicz, M.; Wierzbicka, A.; Sajkowski, J. M.; Pietrzyk, M. A.; Dłużewski, P.; Dynowska, E.; Dyczewski, J.; Morawiec, K.; Kryvyi, S. B.; Magalhães, S.; Alves, E.; Kozanecki, A. Structural Analysis of the ZnO/MgO Superlattices on a-Polar ZnO Substrates Grown by MBE. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *587*, 152830. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152830>.
- (242) Butaev, M. R.; Kozlovsky, V. I.; Martovitsky, V. P.; Skasyrsky, Y. K.; Sviridov, D. E. Cd Diffusion in CdS/ZnSe MQW Heterostructures Grown by MOVPE for Semiconductor Disk Lasers. *J. Alloys Compd.* **2021**, *880*, 160555. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160555>.
- (243) Tardot, A.; Magnea, N. Interdiffusion Measurements in CdTe CdZnTe Superlattices. *J. Cryst. Growth* **1995**, *148* (3), 236–240. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)00876-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)00876-0).
- (244) Pietrzyk, M. A.; Zielony, E.; Stachowicz, M.; Reszka, A.; Płaczek-Popko, E.; Wierzbicka, A.; Przewdzicka, E.; Droba, A.; Kozanecki, A. Electro-Optical Characterization of ZnO/ZnMgO Structure Grown on p-Type Si (111) by PA-MBE Method. *J. Alloys Compd.* **2014**, *587*, 724–728. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.256>.
- (245) Chen, F.; Wang, X.; Li, X.; Zheng, S.; Zeng, X.; Xu, K. Effects of Eu Ions Dose and Annealing Temperature on the Structural and Optical Properties of Eu-Implanted AlN Thin Films. *Superlattices Microstruct.* **2019**, *129*, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.03.014>.
- (246) Otieno, F.; Airo, M.; Erasmus, R. M.; Quandt, A.; Billing, D. G.; Wamwangi, D. Annealing Effect on the Structural and Optical Behavior of ZnO:Eu³⁺ Thin Film Grown Using RF Magnetron Sputtering Technique and Application to Dye Sensitized Solar Cells. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65231-6>.
- (247) Guillaume, C.; Friero, J. L.; Blázquez, O.; Labbé, C.; López-Vidrier, J.; Garrido, B.; Hernández, S.; Liu, B.; Khomenkova, L.; Frilay, C.; Lemarié, F.; Leroux, C.; Pelloquin, D.; Portier, X. Influence of Post Annealing Treatments on the Luminescence of Rare Earth Ions in ZnO:Tb,Eu/Si Heterojunction. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *556*, 149754. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149754>.
- (248) Ahmed, S. M.; Szymanski, P.; El-Nadi, L. M.; El-Sayed, M. A. Energy-Transfer Efficiency in Eu-Doped ZnO Thin Films: The Effects of Oxidative Annealing on the Dynamics and the Intermediate Defect States. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (3), 1765–1772.

<https://doi.org/10.1021/am404662k>.

(249) Ratajczak, R.; Mieszczynski, C.; Prucnal, S.; Guziewicz, E.; Stachowicz, M.; Snigurenko, D.; Gaca, J.; Wojcik, M.; Böttger, R.; Heller, R.; Skorupa, W.; Borany, J. V.; Turos, A. Structural and Optical Studies of Pr Implanted ZnO Films Subjected to a Long-Time or Ultra-Fast Thermal Annealing. *Thin Solid Films* **2017**, *643*, 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.08.001>.

(250) Lysak, A.; Przeździecka, E.; Wierzbicka, A.; Jakiela, R.; Khosravizadeh, Z.; Szot, M.; Adhikari, A.; Kozanecki, A. Temperature Dependence of the Bandgap of Eu Doped {ZnCdO/ZnO}₃₀ Multilayer Structures. *Thin Solid Films* **2023**, *781*, 139982. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139982>.

(251) Mathew, J. A.; Lisowski, W.; Wierzbicka, A.; Lysak, A.; Jakiela, R.; Tsiunra, V.; Przeździecka, E.; Zhydashkevskyy, Y.; Kozanecki, A. Eu³⁺ Luminescence Enhancement via Bandgap Engineering of Zn_{1-x}Mg_xO:Eu Epitaxial Thin Films. *ACS Appl. Opt. Mater.* **2023**, *1* (9), 1575–1585. <https://doi.org/10.1021/acsaom.3c00207>.

(252) Y.; Kumar, R.; Mazur, Y. I.; Kuchuk, A. V.; Benamara, M.; Lytvyn, P. M.; Salamo, G. J. Indium Segregation in Ultra-Thin In(Ga)As/GaAs Single Quantum Wells Revealed by Photoluminescence Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2021**, *118* (6). <https://doi.org/10.1063/5.0039107>.

(253) Hasabeldaim, E.; Ntwaeaborwa, O. M.; Kroon, R. E.; Swart, H. C. Structural, Optical and Photoluminescence Properties of Eu Doped ZnO Thin Films Prepared by Spin Coating. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1192*, 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.128>.

(254) Straßburg, M.; Kuttler, M.; Stier, O.; Pohl, U. W.; Bimberg, D.; Behringer, M.; Hommel, D. Doping-Dependent Mg Diffusion in ZnMgSSe/ZnSSe-Structures. *J. Cryst. Growth* **1998**, *184–185*, 465–469. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(98\)80097-3](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(98)80097-3).

(255) Kuttler, M.; Strassburg, M.; Türck, V.; Heitz, R.; Pohl, U. W.; Bimberg, D.; Kurtz, E.; Landwehr, G.; Hommel, D. Laterally Structured ZnCdSe/ZnSe Superlattices by Diffusion Induced Disorder. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69* (18), 2647–2649. <https://doi.org/10.1063/1.117546>.

(256) Su, B.; He, H.; Zhang, H.; Pan, X.; Ye, Z. Photoluminescence Properties of ZnO/ZnMgO Multiple Quantum Wells under High Excitation. *Superlattices Microstruct.* **2020**, *139*, 106418. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106418>.

(257) Boukadhaba, M. A.; Fouzri, A.; Sallet, V.; Hassani, S. S.; Amiri, G.; Lusson, A.; Oumezzine, M. Characterization of ZnO Thin Film Grown on C-Plane Substrates by MO-CVD: Effect of Substrate Annealing Temperature, Vicinal-Cut Angle and Miscut Direction. *Superlattices Microstruct.* **2015**, *85*, 820–834. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.07.020>.

(258) Lee, D. K.; Kim, S.; Kim, M. C.; Eom, S. H.; Oh, H. T.; Choi, S. H. Annealing Effect on the Electrical and the Optical Characteristics of Undoped ZnO Thin Films Grown on Si Substrates by RF Magnetron Sputtering. *J. Korean Phys. Soc.* **2007**, *51* (4), 1378–1382. <https://doi.org/10.3938/jkps.51.1378>.

(259) Pan, C. J.; Chen, C. W.; Chen, J. Y.; Huang, P. J.; Chi, G. C.; Chang, C. Y.; Ren, F.; Pearton, S. J. Optical and Structural Properties of Eu-Diffused and Doped ZnO Nanowires. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *256* (1), 187–190. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.108>.

(260) Layek, A.; Banerjee, S.; Manna, B.; Chowdhury, A. Synthesis of Rare-Earth Doped ZnO Nanorods and Their Defect-Dopant Correlated Enhanced Visible-Orange Luminescence. *RSC Adv.* **2016**, *6* (42), 35892–35900. <https://doi.org/10.1039/c6ra02278b>.

(261) Suzuki, K.; Murayama, K.; Tanaka, N. Enhanced Luminescence in Eu-Doped ZnO Nanocrystalline Films. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107* (3), 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.4926986>.

(262) Yang, L.; Jiang, Z.; Dong, J.; Pan, A.; Zhuang, X. The Study on Crystal Defects-Involved Energy Transfer Process of Eu³⁺ Doped ZnO Lattice. *Mater. Lett.* **2014**, *129*, 65–67. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.191>.

(263) Bian, M.; Zhang, H.; Zhang, J.; Li, Z. Effects of Post-Annealing on Photoluminescence

- of Eu-Doped ZnO Microsphere for Single-Component White-Light Materials. *Optik (Stuttg)*. **2020**, 209, 164607. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164607>.
- (264) Singh, R.; King, A.; Nayak, B. B. Influence of Dopant Concentration on Powder Morphology and Photoluminescence Characteristics of Red-Emitting Eu³⁺-Doped ZnO. *Optik (Stuttg)*. **2021**, 247, 167870. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167870>.
- (265) Xin, M. Effect of Eu Doping on the Structure, Morphology and Luminescence Properties of ZnO Submicron Rod for White LED Applications. *J. Theor. Appl. Phys.* **2018**, 12 (3), 177–182. <https://doi.org/10.1007/s40094-018-0304-1>.
- (266) Wang, D.; Xing, G.; Gao, M.; Yang, L.; Yang, J.; Wu, T. Defects-Mediated Energy Transfer in Red-Light-Emitting Eu-Doped ZnO Nanowire Arrays. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (46), 22729–22735. <https://doi.org/10.1021/jp204572v>.
- (267) Nouri, A.; Beniaiche, A.; Soucase, B. M.; Guessas, H.; Azizi, A. Photoluminescence Study of Eu³⁺ Doped ZnO Nanocolumns Prepared by Electrodeposition Method. *Optik (Stuttg)*. **2017**, 139, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.03.075>.
- (268) Park, K.; Hakeem, D. A.; Pi, J. W.; Jung, G. W. Emission Enhancement of Eu³⁺-Doped ZnO by Adding Charge Compensators. *J. Alloys Compd.* **2019**, 772, 1040–1051. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.278>.
- (269) Kumar, P.; Singh, A.; Pathak, D.; Hromadko, L.; Wagner, T. Structural and Optical Properties of Sol-Gel Processed ZnCdMgO Nanostructured Films as Transparent Conductor. **2014**, 5 (10), 587–592. <https://doi.org/10.5185/amlett.2014.6586>.
- (270) Kalu, O.; Rodríguez-Fernández, C.; Cardoso, J.; Correia, M. R.; Cantarero, A.; Rojas, G.; Moller, J. A. D.; Reyes-Rojas, A. Near Band Edge and Defect Emissions in Wurtzite Cd_{0.025}Mg_{0.10}Zn_{0.875}O Nanocrystals. *Opt. Mater. (Amst)*. **2021**, 118, 111227. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111227>.
- (271) López-Romero, S.; Quiroz-Jiménez, M. J.; García, M. H.; Aguilar-Castillo, A. Bright Red Luminescence and Structural Properties of Eu³⁺ Ion Doped ZnO by Solution Combustion Technique. *World J. Condens. Matter Phys.* **2014**, 4 (04), 227–234. <https://doi.org/10.4236/wjcmp.2014.44024>.
- (272) Segura, A.; Sans, J. A.; Manjón, F. J.; Muñoz, A.; Herrera-Cabrera, M. J. Optical Properties and Electronic Structure of Rock-Salt ZnO under Pressure. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83 (2), 278–280. <https://doi.org/10.1063/1.1591995>.
- (273) Yan, Q.; Rinke, P.; Winkelnkemper, M.; Qteish, A.; Bimberg, D.; Scheffler, M.; Van De Walle, C. G. Strain Effects and Band Parameters in MgO, ZnO, and CdO. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101 (15). <https://doi.org/10.1063/1.4759107>.