

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Mindaugas Karaliūnas

Optoelektronikos prietaisams skirtų įvairialyčių cinko oksido
darinių tyrimas spektroskopijos metodais

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08 T)

Vilnius, 2013

Disertacija rengta 2008 – 2012 metais Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto Puslaidininkių fizikos katedroje bei Taikomųjų mokslų institute.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Edmundas Kuokštis (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08 T).

Disertacija ginama Vilniaus universiteto medžiagų inžinerijos mokslų krypties taryboje:

Pirmininkas:

Prof. dr. Gintaras Valušis (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08 T).

Nariai:

Prof. habil. dr. Eugenijus Šatkovskis (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08 T);

Prof. dr. Šarūnas Meškinis (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08 T);

Doc. dr. Renata Butkutė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08 T);

Doc. dr. Ramūnas Aleksiejūnas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08 T).

Oponentai:

Prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08 T);

Prof. habil. dr. Vladimiras Gavriušinas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P).

Disertacija bus ginama 2013 m. rugsėjo 20 d. 15.00 val. Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto 201 auditorijoje, Saulėtekio al. 9 – III rūmai, LT-10222 Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2013 m. rugpjūčio 19 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose.

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Mindaugas Karaliūnas

Investigation of Zinc Oxide Heterostructures for
Optoelectronic Devices by Means of Spectroscopy Methods

Summary of doctoral dissertation
Technological Science, Materials Engineering (08 T)

Vilnius, 2013

Dissertation was prepared in 2008 – 2012 at the Institute of Applied Research and Department of Semiconductor Physics of Vilnius University.

Scientific supervisor:

Prof. habil. dr. Edmundas Kuokštis (Vilnius University, Technological Science, Materials Engineering – 08 T).

Council of defense of the dissertation of Materials Engineering Sciences at Vilnius University:

Chairman:

Prof. dr. Gintaras Valušis (Center for Physical Sciences and Technology, Technological Science, Materials Engineering – 08 T).

Members:

Prof. habil. dr. Eugenijus Šatkovskis (Vilnius Gediminas Technical University, Technological Science, Materials Engineering – 08 T);

Prof. dr. Šarūnas Meškinis (Kaunas University of Technology, Technological Science, Materials Engineering – 08 T);

Assoc. prof. dr. Renata Butkutė (Center for Physical Sciences and Technology, Technological Science, Materials Engineering – 08 T);

Assoc. prof. dr. Ramūnas Aleksiejūnas (Vilnius University, Technological Science, Materials Engineering – 08 T).

Opponents:

Prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius (Kaunas University of Technology, Technological Science, Materials Engineering – 08 T);

Prof. habil. dr. Vladimiras Gavriušinas (Vilnius University, Physical Science, Physics – 02 P);

The official defense of the dissertation will be held at 15.00 on the 20th of September, 2013, in room 201 at Physics Faculty of Vilnius University, Saulėtekio ave. 9, bld. 3, LT-10222 Vilnius, Lithuania.

Summary of doctoral dissertation has been distributed on the 19th of August, 2013. The dissertation is available at Vilnius University Library and at the library of Center for Physical Sciences and Technology.

Padėka

Visų pirma esu nepaprastai dėkingas mokslinio darbo vadovui prof. Edmundui Kuokščiui už didelį pasitikėjimą, paramą ir kantrybę. Taip pat nuoširdžiai dėkoju disertacijos recenzentams prof. Vladimirui Gavriušinui ir dr. Tadiui Malinauskui už gerus patarimus, kaip pagerinti ruošiamą darbą. Tuo pačiu noriu išreikšti nuoširdžią padėką prof. Artūrai Žukauskui, prof. Gintautui Tamulaičiui, prof. Sauliui Juršėnui, prof. Kęstučiui Jarašiūnui, dr. Karoliui Kazlauskui ir dr. Jūriui Mickevičiui už sudarytas sąlygas dirbti Taikomųjų mokslų institute, paramą bei įkvepiančius jų darbus. Dar esu dėkingas prof. C.-C. Yang už reikšmingą ir nepamirštamą vizitą Nacionaliniame Taivano universitete.

1 Įvadas

Cinko oksidas (ZnO) — tiesiatarpis puslaidininkis, dėl savo savybių puikiai tinkantis taikymams optoelektronikoje. Tiesus draustinis energijų tarpas, kurio plotis yra 3,37 eV kambario temperatūroje, lemia krašto sugertį ir liuminescenciją artimojo ultravioleto spektro srityje [1]. Išskirtinė ZnO savybė yra ypatingai didelė eksitonų ryšio energija, lygi 60 meV [2]. Netgi kambario temperatūroje krūvininkai sudaro Varnje-Moto eksitonus, todėl ZnO yra tinkama terpė eksitonų sąveikos su didelio tankio kvazidalelių dujomis, tokiomis kaip elektronų, skylių, eksitonų darinių (surištieji eksitonai ir bieksitonai), o taip pat ir tankios eksitonų-skylių plazmos formavimosi virš Moto tankio, procesų fundamentaliems tyrimams. Didelė eksitonų ryšio energija taip pat gali lemti mažesnio slenksčio priverstinę spinduliuotę [3] ir didesnio stabilumo lazerinę spinduliuotę. Kiti ZnO ir susijusių junginių privalumai prieš konkuruojančias puslaidininkių grupes yra pigesnė gamyba.

ZnO kaip plačiatarpis puslaidininkis žinomas jau senai. Pirmasis tyrimų laikotarpis prasidėjo 1930-aisiais ir tęsėsi iki septintojo dešimtmečio pabaigos [4]. Tuo laikotarpiu buvo nustatytos pagrindinės kristalo struktūros, elektrinės ir optinės savybės. Tačiau dėl patikimo *p*-tipo ZnO trūkumo, būtino optoelektronikos prietaisų kūrimui, susidomėjimas šiuo puslaidininkiu atslūgo.

Dabartinis tyrimų laikotarpis palaipsniui prasidėjo nuo 1990-ųjų metų ir susijęs su auginimo technologijų pasiekimais, būtent molekulinės epitaksijos [5] ir metalorganinių garų nusodinimo [6] technologijos, o taip pat ištobulintais charakterizavimo būdais. Pastaruoju metu mokslinių publikacijų, susijusių su (Cd,Mg)ZnO medžiagomis ir jų kvantiniais dariniais, skaičius ženkliai padidėjo. Galimybė atlikti draustinio tarpo inžineriją, sulydant ZnO su CdO ar MgO, grąžina šią atgimusią medžiagą į dėmesio centrą kaip daug žadančią taikymams moderniojoje optoelektronikoje [7, 8]. MgZnO gali būti panaudotas ultravioletinio šviesos diapazono fotodiodams, šviestukams bei lazeriniams diodams ir konkuruoti su nitridinių junginių pagrindu gaminamais puslaidininkiniais prietaisais. CdZnO kvantiniai dariniai gali būti gera alternatyva InGaN kvantiniais dariniais pagrįstiems mėlyniams ir žaliems šviestukams. Gardelės nesutapimas tarp ZnO ir GaN yra tik 2%, kai tarp ZnO ir safyro — net apie 18% [9]. Dėl šios priežasties ZnO yra naudojamas derinant su gerai išvystyta

GaN technologija [10]. Be to paskutinio dešimtmečio auginimo technologijų (įskaitant molekulinę epitaksiją) pasiekimai auginant įvairius ZnO nanodarinius, tokias kaip nanostulpeliai, nanovamzdeliai, kvantinės duobės ir kt., atrodo daug žadantys įgyvendinant našų šviesos išspinduliavimą.

Unikalios ZnO savybės gali būti panaudotos naujiems, pranašiams veikimo charakteristikomis ir našumu puslaidininkiniams prietaisams. Vis dėlto yra neišspręstų technologinių problemų, stabdančių ZnO technologijos vystymą ir konkurencingumą su kitomis puslaidininkių grupėmis optoelektronikos srityje. Norint panaudoti ZnO puslaidininkiniams prietaisams kurti, yra būtinas p ir n tipo legiravimas. Auginami nelegiruoti ZnO sluoksniai yra n tipo. Be to, didelio laidumo n tipo epitaksiniai sluoksniai gali būti išauginami legiruojant aliuminiu, galiu ar indžiu. Legiruojant ZnO azotu, fosforu ar arsenu, p tipo laidumas gali būti pasiektas, pakeičiant O^{2-} jonus ZnO gardelėje [11]. Iš kitos pusės, ličio, natrio, kalio, vario ar sidabro jonai gali būti panaudoti p tipo laidumui pakeičiant Zn^{2+} jonus gardelėje [12]. Nors galimai legiruojančių jonų įvairovė yra didelė, tačiau stabilaus ir reproduktyvaus didelio laidumo p tipo ZnO epitaksinių sluoksnių trūkumas yra pagrindinė problema, kuri turi būti išspręsta. Reikia paminėti, kad paskutiniu metu buvo padarytas proveržis šioje srityje, įgyvendinant kolegiravimą ličio ir azoto jonais [13].

Motyvacija

GaN pagrįstos puslaidininkių technologijos vystymas truko daugiau nei du dešimtmečius ir pradėjo naujos kartos kietakūnio apšvietimo epochą. GaN tyrimo bumai prasidėjo I. Akasakio grupės darbais apie stabilų ir reproduktyvų p tipo GaN epitaksinių sluoksnių legiravimą [14, 15] ir Sh. Nakamuros darbais apie aukštos kokybės GaN epitaksinių sluoksnių, tinkamų komercinių violetinių ir mėlynų šviestukų gamybai, auginimą [16, 17, 18]. GaN paremtų technologijų tyrimai turėjo didelį poveikį optoelektronikai: buvo sukurta visai nauja kietakūnio apšvietimo industrija, pasiūliusi plačią įvairovę taikymų šviesą spinduliuojantiems puslaidininkiniams prietaisams. Per pastaruosius du dešimtmečius buvo išspręsta daug technologinių problemų ir sukauptas didelis kiekis žinių apie šviesos generacijos ir ištrūkos fiziką būtent dėl aktyvaus mokslinio tiriamojo darbo šioje srityje. Reikia paminėti, kad svarbus indėlis yra padarytas ir Vilniaus universiteto Taikomųjų mokslų instituto mokslininkų — paskelbta per 150 mokslinių darbų (šaltinis: *Web of Knowledge*).

Pastaruoju metu, kai vis galingesni ir našesni šviestukai ir puslaidininkiniai lazeriai pristatomi rinkoje, GaN paremtų technologijų mokslinių tyrimų apimtys sulėtėjo ir

sustojo ties maždaug 3000 mokslinių publikacijų kasmet nuo 2006-ųjų metų. Tuo tarpu ZnO pagrįstos technologijos turi neatskleistą potencialą būti panaudotos optoelektronikos srityje ne tik papildant dabartinės šviesą spinduliuojančias aktyvias terpes, bet ir panaudojant visai naujus fundamentalius rekombinacijos procesus. Greitai vystant auginimo, legiravimo ir apdirbimo metodus, galima tikėtis, kad artimoje ateityje ZnO pagrįsti įvairialypiai ir kvantiniai dariniai pasieks pakankamą struktūrinę ir optinę kokybę, tinkamą komerciniams optoelektronikos prietaisams. Unikalioms ZnO savybėms gali pasiūlyti naujais veikimo principais paremtus šviesą spinduliuojančius prietaisus. Todėl dirbti ZnO paremtų technologijų tyrimų srityje yra svarbu ir naudinga.

Darbo tikslas

Pagrindinis šio darbo tikslas yra ištirti ZnO, MgZnO, CdZnO įvairialyčius ir kvantinius darinius naudojant spektroskopijos metodus ir įvertinti darinių optinę kokybę atsižvelgiant į ryšį su kristalų struktūrinėmis savybėmis ir siejant su taikymo galimybėmis optoelektronikos srityje.

Darbo uždaviniai

1. Naudojant spektroskopijos metodus, charakterizuoti nelegiruotus ZnO, galiu legiruotus ZnO ir azotu legiruotus ZnO plonuosius sluoksnius, nustatant jų optines savybes ir susiejant su kristaline sluoksnių kokybe ir heteroepitaksinių sluoksnių struktūra.
2. Ištirti Mg kiekio įtaką molekulinės epitaksijos būdu ant safyro padėklų užaugintų MgZnO epitaksinių sluoksnių optinėms ir struktūrinėms savybėms.
3. Charakterizuoti CdZnO/ZnO daugialypių kvantinių duobių darinius, paruoštus žaliems ($\lambda_{em} = 505$ nm) šviesos diodams, ir nustatyti pagrindinius veiksnius, sąlygojančius optines išėjimo charakteristikas.

Darbo naujumas ir svarba

Netamprios eksitonų sąveikos modelis, įskaitantis lokalizuotus eksitonus, pritaikytas skaičiuojant *P*-juostą, stebimą ZnO fotoluminescencijos spektruose. Laisvų eksitonų

sąveika su lokalizuotais lemia P -juostos smailės padėties poslinkį į mažesniųjų energijų pusę. Tai paaiškina eksperimentiškai stebimą P -juostos padėties nepastovumą.

Nustatytas eksitonų lokalizacijos efektas molekulinės epitaksijos būdu išaugintuose MgZnO epitaksiniuose sluoksniuose su dideliu Mg kiekiu lydinyje (17–32%). Fotoluminescencijos (FL) tyrimai atskleidė dvigubos S -formos spektro smailės padėties priklausomybę nuo temperatūros, kas yra būdinga eksitonų lokalizacijos atsitiktinai pasiskirsčiusiuose potencialinio lauko fliuktuacijose. Dvigubas mėlynasis poslinkis FL smailės padėties priklausomybėje nuo temperatūros yra aprašomas pirmą kartą ir aiškinama dvilypėmis potencialinio lauko fliuktuacijomis su skirtinga vidutine lokalizacijos energija.

Išmatuotos FL gesimo trukmės molekulinės epitaksijos būdu užaugintoms CdZnO/ZnO daugialypių kvantinių duobių aktyviosioms sritims žalių ties 505 nm bangos ilgiu spinduliuojančių šviestukų taikymui. FL gesimo trukmės kambario temperatūroje kinta nuo 30 ps iki 50 ps ir priklauso nuo daugialypių kvantinių duobių auginimo sąlygų. Lyginant CdZnO/ZnO daugialypių kvantinių duobių darinių ir atitinkamų InGaN/GaN daugialypių kvantinių duobių darinių optines savybes, nustatyta, kad efektyviam šviesos spinduliavimui didelę įtaką turi krūvininkų lokalizacija aktyviojoje srityje.

Ginamieji teiginiai

1. P -juostos smailės padėtį stipriai sužadintuose ZnO kristaluose lemia netamprioji sąveika tarp laisvų ir lokalizuotų eksitonų su skirtinga lokalizacijos energija.
2. Dviejų skirtingų Gauso formos būsenų tankio uodegų modelis paaiškina dvigubą fotoluminescencijos smailės padėties mėlynąjį poslinkį jos priklausomybėje nuo temperatūros.
3. CdZnO/ZnO kvantinių duobių darinių, pagamintų 505 nm šviesos diodams, krūvininkų gyvavimo trukmė ir emisijos našumas yra dviem eilėmis mažesni, lyginant su atitinkamais InGaN/GaN kvantinių duobių dariniais, dėl mažo lokalizacijos efekto aktyviojoje srityje.

2 Disertacijos santrauka

Disertacija sudaryta iš 7 skyrių. Pirmasis skyrius yra įvadas, turiniu atitinkantis šios santraukos įvadą. Antrajame skyriuje yra padaryta ZnO tyrimų literatūros apžvalga ir išdėstyti fizikiniai modeliai, kuriais remiamasi disertacijoje. Trečiasis skyrius aprašo eksperimentinius metodus, taikytus atliekant tyrimus. Ketvirtajame, penktajame ir šeštajame skyriuose yra pateikti rezultatai ir jų aptarimas atitinkamai apie ZnO sluoksnių optines savybes, eksitonų lokalizaciją MgZnO epitaksiniuose sluoksniuose ir CdZnO/ZnO kvantinių duobių darinių šviestukams charakterizavimą. Septintasis skyrius paskirtas darbo išvadoms. Toliau šioje santraukoje glaudžiai pateikiami svarbiausi tyrimų rezultatai iš disertacijos ketvirtojo, penktojo ir šeštojo skyrių.

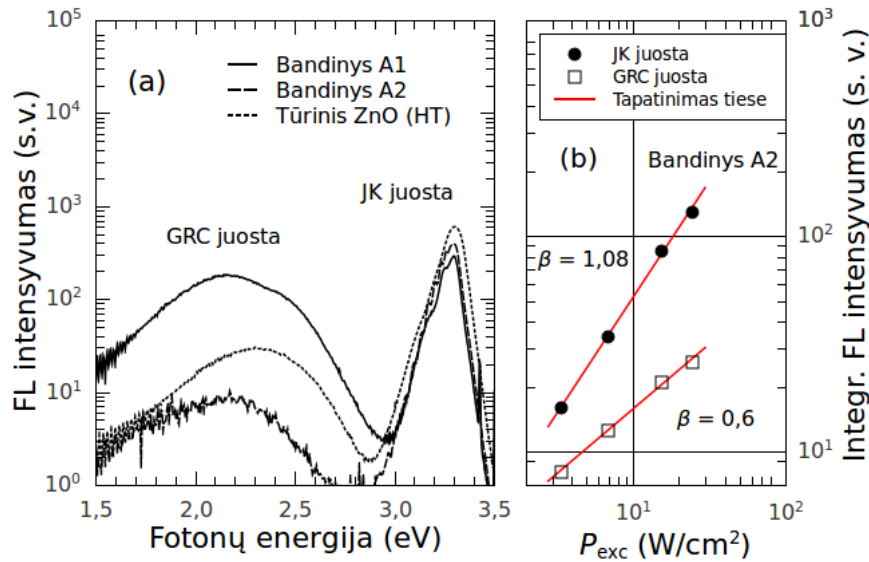
2.1 Eksperimentinės metodikos

Šio darbo eksperimentiniai tyrimai iš esmės remiasi FL spektroskopija. Bandinių charakterizavimui panaudotos įvairios FL spektroskopijos metodikos. Nuostoviam žadinimui buvo naudota He-Cd lazerio (*Plasma*, HCCL-4UM) spinduliuotė ($h\nu_{exc} = 3,81$ eV) arba violetinio lazerinio diodo (*Alphas*, Monopower-405-150-MM) spinduliuotė ($h\nu_{exc} = 3,08$ eV), tinkama selektyviam kvantinių duobių žadinimui. Kvazistacionaraus žadinimo atveju buvo naudotos impulsinio YAG:Nd³⁺ lazerio (*Ekspla*, NL301) 3-ios ($h\nu_{exc} = 3,49$ eV) arba 4-os ($h\nu_{exc} = 4,66$ eV) harmonikos spinduliuotės. Lazerio impulso trukmė $\tau_{exc} = 4$ ns, pasikartojimo dažnis $f_{rep} = 10$ Hz. FL dispersijai buvo naudojamas 0,6 m dvigubas holografinis monochromatorius (*Jobin-Yvon*, HRD1). Šviesa registruota fotodaugintuvu (*Hamamatsu*, R1463P). FL priklausomybės nuo temperatūros buvo matuojamos bandinius patalpinus į uždaro ciklo He kriostatą (*CTI-Cryogenics*, model 22). Optinio pralaidumo matavimams buvo matuojamas kintamo žadinančios juostelės ilgio metodu. Sugerties spektrai išmatuoti *Perkin Elmer* spektrometru LAMBDA 950. FL matavimai su laikine skyra atlikti naudojant laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodą, metodą su Ke-ro sklende ir greitaveikę fotogeneracijos kamerą. Laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimui buvo naudojamas *Picoquant* spektrometras Picoharp 300 su lazeriniu

diodu kaip žadinimo šaltiniu ($h\nu_{exc} = 3,34$ eV, $\tau_{exc} = 70$ ps, $f_{rep} = 10$ kHz). FL gesimo trukmių matavimui su Kero sklende buvo naudojamos impulsinio YAG:Nd³⁺ lazerio (*Ekspla*) 3-ios ($h\nu_{exc} = 3,49$ eV) arba 4-os ($h\nu_{exc} = 4,66$ eV) harmonikos spinduliuotės. Lazerio impulso trukmė $\tau_{exc} = 27$ ps, pasikartojimo dažnis $f_{rep} = 10$ Hz. Spektrai buvo skleisti 0,4 m holografiniu monochromatoriumi ir registruojami foto-daugintuvu. Kero sklendė užtikrina 27 ps laikinę skiriamąją gebą. Kita naudota FL gesimo trukmių matavimo metodika yra FL registravimas greitaveike fotogeneracijos kamera (*Hamamatsu*, C5680-02). Šiame eksperimente bandiniai buvo žadinami Ti:safyro lazerio (*Coherent*, Mira 900) 2-os harmonikos spinduliuote, nustatyta ties $h\nu_{exc} = 3,18$ eV fotonų energija. Lazerio impulso trukmė $\tau_{exc} = 3$ ps, pasikartojimo dažnis $f_{rep} = 76$ MHz. Papildomai krūvininkų dinamikos tyrimams buvo panaudotas pažangus šviesa indukuotų laikinių difrakcinių gardelių metodas, kuris remiasi žadinimo-zondavimo principu. Šiame eksperimente bandiniai buvo sužadinti dviem koherentiniais impulsinio YAG:Nd³⁺ lazerio 3-ios ($h\nu_{exc} = 3,49$ eV, $\tau_{exc} = 25$ ps) harmonikos spinduliais, sukuriant interferencinę gardelę bandinyje. Po sužadavimo bandinys zonduojamas to paties lazerio 1-os ($h\nu_{exc} = 1,16$ eV) harmonikos spinduliuote su kintama laikine delsa. Gautos nepusiausvirųjų krūvininių gardelės irimo laikinės charakteristikos leidžia nustatyti krūvininkų rekombinacijos laiką ir ambipoliarinį difuzijos koeficientą. Skenuojančiu artimojo optinio lauko mikroskopu buvo matuojama FL spektrų paviršinis pasiskirstymas su 100 nm skiriamąją geba. Bandiniai žadinti femtosekundiniu Ti:safyro lazerio 3-os harmonikos spinduliuote, nustatyta ties $h\nu_{exc} = 4,43$ eV fotonų energija, FL registruota skystu azotu aušinama CCD kamera. Struktūriniai bandinių tyrimai atlikti atominiu jėgos mikroskopu (*WITech*, Alpha 300 S), o sudėties tyrimai atlikti skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (*CamScan*, Apollo 300) su prijungtu detektoriumi (*Oxford Instruments*, X-Max SD) Rentgeno spindulių registravimui su spektrine skyra.

2.2 Nelegiruotų, Ga legiruotų ir N legiruotų ZnO sluoksnių optinės savybės

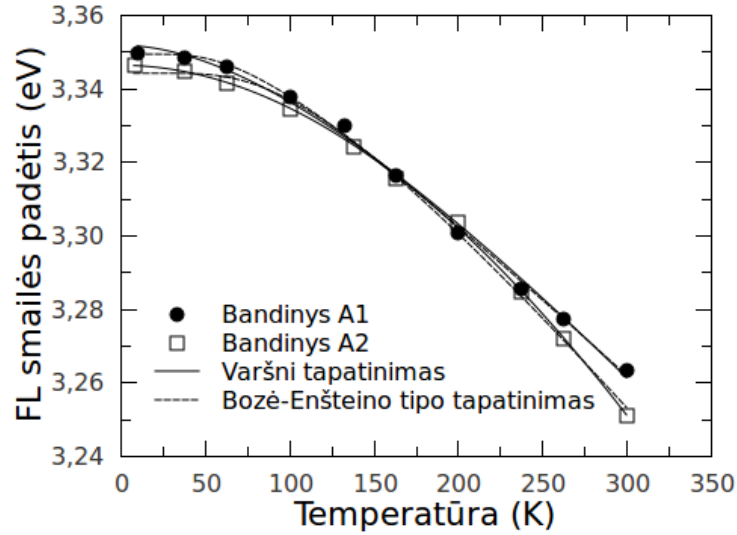
Šiame skyriuje pateikiami rezultatai apie molekulinės epitaksijos būdu Nacionaliniame Taivano universitete užaugintus nelegiruotus ZnO epitaksinius sluoksnius ant safyro (0001) kristalografinės plokštumos padėklų be GaN buferinio sluoksnio (bandinys A1) ir su juo (bandinys A2). Pirmojo bandinio ZnO sluoksnio storis yra 650 nm, o antrojo — 340 nm ir 2 μ m GaN sluoksnis. Rentgeno spindulių difrakcijos linijos nuo ZnO (0002) plokštumos pločiai buvo nustatyti 800 arcsec ir 200 arcsec bandiniams A1



2.1 pav.: Kambario temperatūros FL spektrai bandiniui A1 (ištisinė linija) ir A2 (brūkšninė linija) kartu su tūrinio ZnO kristalo, užauginto hidroterminiu būdu, FL spektru (taškinė linija) (a). Integruoto FL intensyvumo priklausomybė nuo žadinimo galios tankio JK ir GRC spektrinėms juostoms mažo sužadinimo sąlygomis (b).

ir A2 atitinkamai. Kita bandinių grupė iš Virdžinijos sandraugos universiteto susideda iš molekulinės epitaksijos būdu užaugintų stipriai Ga legiruočių ZnO sluoksnių su 10 nm storio ZnO nukleaciniais (pradiniais, žematemperatūriniais) sluoksniais tiesiai ant safyro (11 $\bar{2}$ 1) arba (0001) kristalografinių plokštumų padėklų arba ant padėklų su kitais epitaksiniais sluoksniais (bandinio B6 atveju, ant GaN darinio šviestukui). Bandinys B1 skiriasi nuo kitų tuo, kad 320 nm storio Ga legiruotas ZnO sluoksnis yra užaugintas ant aukštos auginimo temperatūros 90 nm storio nelegiruoto ZnO sluoksnio, kuris užaugintas ant safyro (11 $\bar{2}$ 1) plokštumos padėklo su 10 nm storio ZnO nukleaciniu sluoksniu. Palyginimui buvo paruoštas bandinys B2 tik su 290 nm storio aukštos auginimo temperatūros ZnO sluoksniu ant safyro (11 $\bar{2}$ 1) plokštumos padėklo su 10 nm storio ZnO nukleaciniu sluoksniu. Ga legiruočių ZnO sluoksnių auginimo sąlygos ir savybės nuodugniai aprašytos šaltinyje [19]. N legiruoti ZnO sluoksniai buvo išauginti Kauno technologijos universitete magnetroninio dulkinimo būdu ant stiklo ir silicio padėklų. Sluoksnių storiai yra apie 0,5 μm . Daugiau apie auginimo sąlygas galima rasti šaltiniuose [20, 21].

Pirma yra aprašyti nelegiruočių ZnO epitaksinių sluoksnių spektroskopinių matavimų rezultatai. Kambario temperatūros FL spektrai, išmatuoti mažo sužadinimo sąlygomis, pavaizduoti 2.1(a) pav. Palyginimui kartu yra pavaizduotas ir hidroterminiu būdu užauginto tūrinio ZnO kristalo FL spektras. Kaip yra būdinga, spektras susideda iš dviejų spektrinių juostų. Viena jų yra ultravioletinėje spektro srityje



2.2 pav.: FL smailės padėties priklausomybė nuo temperatūros. Eksperimentiniai taškai tapatinami su Varšni ir Bozė-Enšteino tipo funkcijomis.

ties 3,3 eV draustinių energijų juostos krašto (JK) spektrinė linija. Visų bandinių JK linijos plotis (ties puse intensyvumo) yra panašus ir lygus 102 meV, 105 meV ir 112 meV atitinkamai bandiniams A1, A2 ir tūrinio ZnO. Kita spektrinė juosta yra regimojo spektro dalyje ir kyla iš spindulinės krūvininkų rekombinacijos per gilius rekombinacijos centrus (GRC). Galima išskirti bent dvi GRC juostos dedamąsias, kurių smailių padėtys yra apie 2,16 eV ir 2,49 eV fotonų energiją. Šios juostos siejamos su V_{Zn} ir V_O taškiniais defektais. GRC ir JK juostų intensyvumų santykiai yra 3,34, 0,12 ir 0,23 atitinkamai bandiniams A1, A2 ir tūriniam ZnO. Tai atitinka Rentgeno spindulių difrakcijos eksperimento rezultatus, kurie rodo, kad ZnO epitaksinis sluoksnis ant GaN padėklo yra geresnės kristalinės kokybės dėl to, kad sluoksnyje yra mažesnis defektų tankis.

2.1(b) pav. pavaizduota JK ir GRC juostų intensyvumo priklausomybė nuo žadinimo galios tankio mažų sužadinimų srityje. Nustatytas laipsnis β pagal sąryšį $I_{PL} \propto P_{exc}^\beta$, kur I_{PL} yra integruotas FL intensyvumas, o P_{exc} — žadinimo galios tankis, yra 1,08 JK juostai ir įrodo vyraujantį eksitoninį rekombinacijos mechanizmą. GRC juostos atveju $\beta = 0,6$ ir tai patvirtina rekombinaciją vykstant per gilius spindulinės rekombinacijos centrus.

Buvo išmatuota ZnO epitaksinių sluoksnių FL spektrų priklausomybė nuo temperatūros ir JK smailės padėties priklausomybė nuo temperatūros pavaizduota 2.2 pav. Spektrai išmatuoti didelio kvazistacionaraus sužadinimo sąlygomis. Bandinys A2 turi kiek didesnę temperatūrinį poslinkį, nors iš esmės nesiskiria. Eksperimentiniai taškai tapatinami su empirine Varšni ir teorinę pagrindimą turinčia Bozė-Enšteino tipo

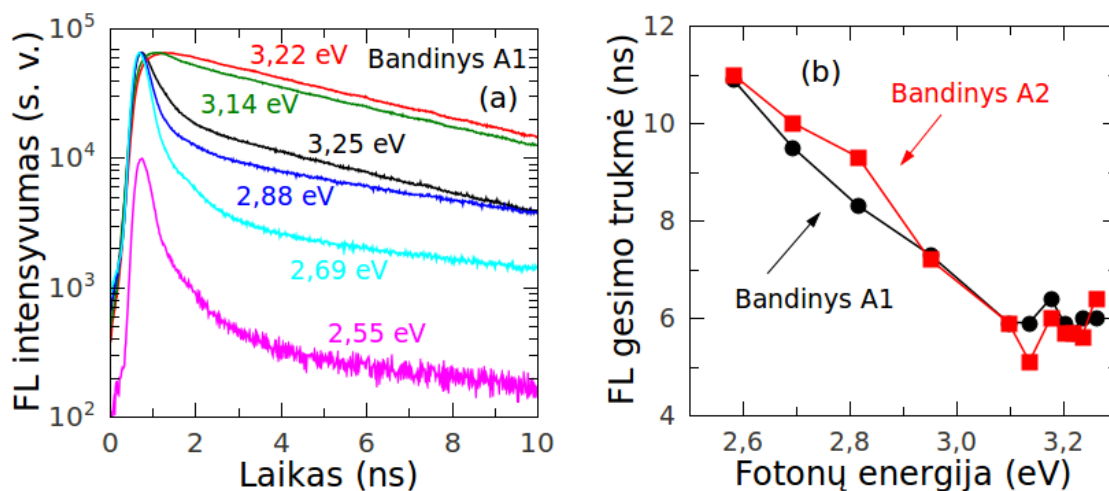
funkcijomis. Abi funkcijos gerai tiko aprašyti eksperimentinį rezultatą su parametru rinkiniais, pateiktais 2.1 lentelėje.

Naudojant laike koreliuotų fotonų skaičiavimo matavimo metodą buvo išmatuotos FL gesimo trukmės ties įvairiomis nustatytomis fotonų energijomis, kaip pavaizduota bandinio A1 atveju 2.3(a) pav. JK juostos spektrinėje padėtyje ties 3,2 eV fotonų energija, nustatyta FL gesimo trukmė $\tau_{PL} = 6$ ns kambario temperatūroje. Tai parodo ZnO epitaksinius sluoksnius esant geros kokybės. Matuojant į mažesnės fotonų energijos pusę FL gesimo trukmė nuosekliai didėja ir pasiekia 11 ns vertę ties 2,6 eV fotonų energija, kur pasireiškia GCR spektrinė juosta. Tai paaiškinama rekombinacijos per gilius centrus dominavimu spinduliuotėje, kas yra lėtesnis procesas, nei laisvųjų eksitonų rekombinacija ties juostos kraštu. 2.3(b) pav. matyti labai panašios išmatuotos FL gesimo trukmės tiek bandiniui A1, tiek ir A2.

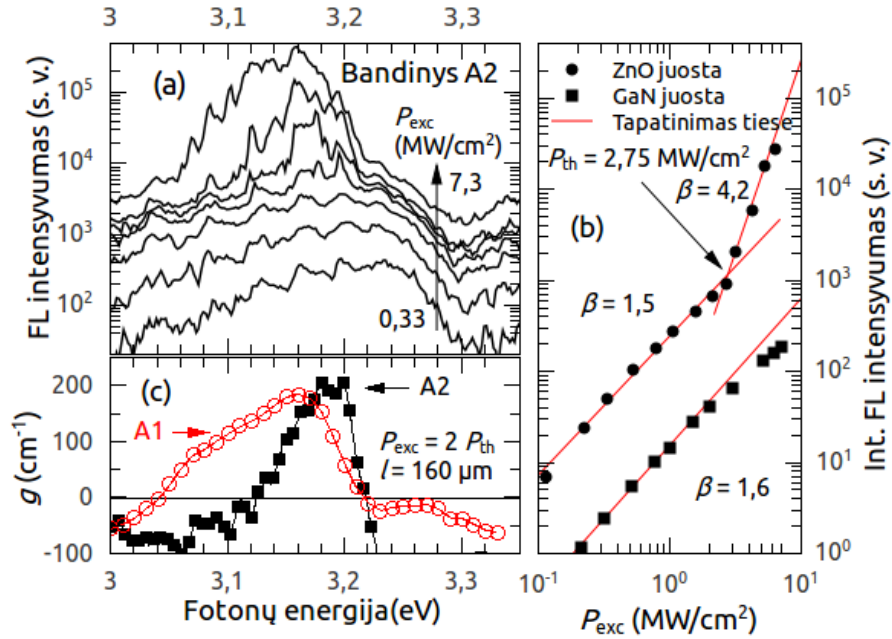
Gerą epitaksinių sluoksnių kokybę parodo ir stebėta priverstinė spinduliuotė prie didelių sužadinimo galios tankių. FL spektro priklausomybė nuo sužadinimo galios tankio pavaizduota 2.4(a) pav. Prie mažiausio sužadinimo, kai $P_{exc} = 330$ kW/cm², savaiminės spinduliuotės juosta ties 2,23 eV fotonų energija dominuoja spektre. Pasiekus slenkstinę žadinimo galios tankio vertę $P_{th} = 2,75$ MW/cm², kuri nustatoma

2.1 lentelė: Tapatinimo su Varšni ir Božė-Enšteinio tipo funkcijomis parametru vertės bandinių A1 ir A2 FL smailės padėties priklausomybėms nuo temperatūros.

Bandiniai	Varšni			Božė-Enšteinio tipo		
	$E_0(0)$ (eV)	α (meV/K)	β (K)	$E_0(0)$ (eV)	k (meV)	θ (K)
A1	3,35	0,6	281	3,35	0,1	226
A2	3,35	2,4	2008	3,35	0,18	326



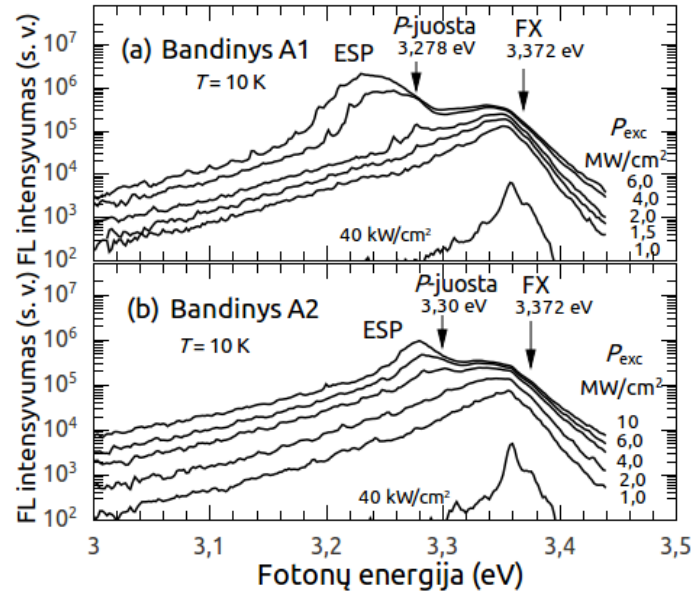
2.3 pav.: FL gesimo trukmės ties nustatytomis fotonų energijomis bandiniui A1 (a) ir FL gesimo trukmės priklausomybė nuo fotonų energijos bandiniams A1 ir A2 (b).



2.4 pav.: Bandinio A2 šoninės FL spektrų priklausomybė nuo sužadinimo galios tankio P_{exc} (a), integruoto FL intensyvumo priklausomybė nuo sužadinimo galios tankio P_{exc} (b) ir optinio stiprinimo koeficiento g spektras (c).

iš integruoto FL juostos intensyvumo priklausomybės nuo žadinimo galios tankio lūžio taško dvigubo logaritmo skalėje, kaip pavaizduota 2.4(b) pav., spektre išskyla nauja spektrinė linija ties 3,17 eV fotonų energija. Ši linija pagal spektrinę padėtį priskirtina priverstinei spinduliuotei dėl netamprios eksitonų sąveikos ir yra vadinama P -juosta. Kitos šios spektrinės linijos savybės yra simetriškumas ir spektrinės padėties pastovumas su žadinimo galios tankio kitimu. Dar didinant žadinimo galios tankį, priverstinė P -juosta pereina į priverstinę spinduliuotę dėl elektronų skylių plazmos. Toks perėjimas yra būdingas fotogeneruotų krūvininkų tankiui viršijus Mo-to tankį, kai eksitonų sistema pereina į laisvų elektronų ir skylių plazmą dėl Kulono sąveikos ekranavimo. Elektronų-skylių plazmos sąlygotos priverstinės spinduliuotės juostos smailės padėtis yra 3,11 eV – 3,15 eV fotonų energijos intervale, kas yra mažesnės fotonų energijos pusėje nei P -juostos padėtis, ženkliai slenkasi į mažesnės fotonų energijos pusę didėjant sužadinimui ir juosta paprastai būna asimetrinė.

Panaudojus kintamo ilgio žadinimo juostelės metodą išmatuotas optinio stiprinimo koeficiento g spektras yra parodytas 2.4(c) pav. Didžiausias optinio stiprinimo koeficientas 200 cm^{-1} buvo išmatuota ties 3,18 eV fotonų energija esant dvigubai didesniai sužadinimo galios tankiui nei slenkstinė vertė P_{th} . Tai atitinka kitų autorių paskelbtus rezultatus, kad eksitonų sąveikos sąlygotos priverstinės spinduliuotės optinio stiprinimo koeficiento g spektro smailė yra 177 cm^{-1} ties 3,16 eV fotonų



2.5 pav.: FL spektrų priklausomybė nuo žadinimo galios tankio P_{exc} 10 K temperatūroje bandiniams A1 (a) ir A2 (b). Rodyklėmis pažymėta laisvų eksitonų FX spektrinės linijos padėtis ir P -juostos padėtys bandinio A1 ir A2 atvejais.

energija [22]. Lyginant bandinius A1 ir A2, galima pasakyti, kad optinio stiprinimo koeficiento spektras bandiniui A1, išmatuotas identiškomis sąlygomis, kaip bandiniui A2, irgi turi didžiausią vertę 200 cm^{-1} ties $3,16 \text{ eV}$ fotonų energija, tačiau yra kur kas platesnis ir asimetriškesnis. Stebimi skirtumai tiek optinio stiprinimo koeficiento spektruose, tiek FL spektrų kitime su žadinimo galios tankiu rodo esant skirtingus vyraujančius priverstinės spinduliuotės mechanizmus. Bandinio A1 atveju priverstinė spinduliuotė vyksta dėl elektronų-skylių plazmos, o bandinio A2 atveju prieš Moto virsmą priverstinę spinduliuotę kuria netampri eksitonų sąveika kambario temperatūroje, tačiau prie didesnių sužadinimų pereina į priverstinę spinduliuotę iš elektronų-skylių plazmos. Iš tikrųjų prastesnės kristalinės struktūros ZnO bandiniams P -juostos priverstinės spinduliuotės slenkstis gali būti didesnis už Moto virsmo žadinimo galios tankį. Todėl P -juostos pasireiškimas FL spektre ir jos stiprinimas yra ZnO kristalo kokybės įvertinimo charakteristika. Tačiau jos identifikavimas spektre nėra paprastas ir vienareikšmis uždavinys.

P -juostos smailės padėtis yra griežtai apibrėžta teoriškai. P -juosta turėtų būti tikimasi surasti dviejų eksitono ryšio energijos atstumu žemiau laisvų eksitonų juostos. Kambario temperatūroje tikėtina P -juostos padėtis yra $3,25 \text{ eV}$. Žemoje temperatūroje apskaičiuota P -juostos smailės padėtis turėtų būti ties $3,314 \text{ eV}$ fotonų energija. 2.5 pav. yra pavaizduoti bandinių A1 ir A2 FL spektrai, išmatuoti 10 K temperatūroje prie kelių skirtingų sužadinimų apie P_{th} . Bandinio A1 atveju P -juostos smailės padėtis yra ties $3,278 \text{ eV}$, o bandinio A2 atveju — $3,30 \text{ eV}$, nors sužadinimo galios

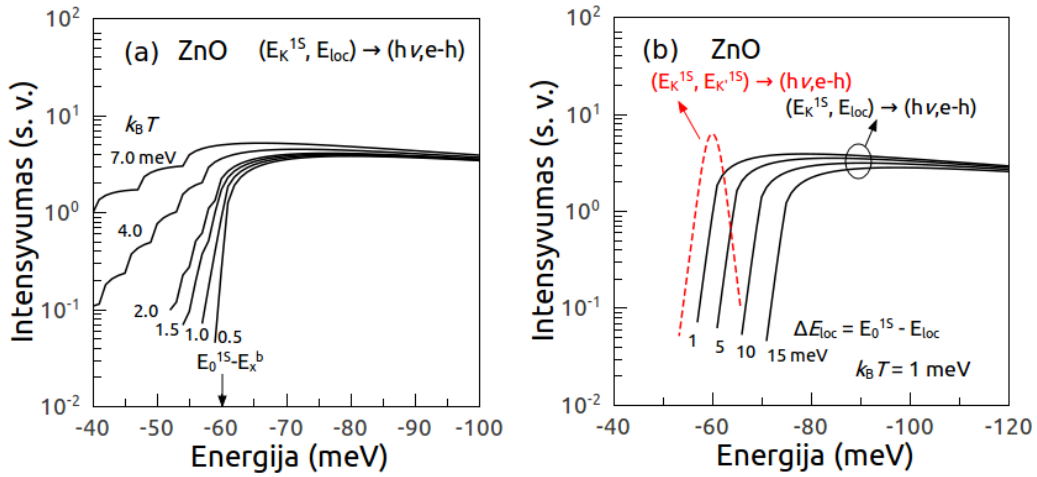
tankis yra palyginamas. Analizuojant žemos temperatūros FL spektrus, nustatyta, kad bandinyje A2 laisvų ir pririštų prie donorų FL juostų intensyvumo santykis yra didesnis, negu bandinyje A1. Buvo iškelta hipotezė, kad P -juostos smailės padėtį gali lemti prie priemaišų pririštų eksitonų indėlis į eksitonų sąveiką.

Kad būtų galima nustatyti pririštų eksitonų įtaką P -juostos savybėms, buvo išvestas laisvo ir lokalizuoto eksitonų sąveikos integralas remiantis dviejų laisvų eksitonų sąveikos skaičiavimais pagal antro laipsnio perturbacijos teoriją [23, 24]. Buvo skaičiuojamas pagrindinis eksitonų sąveikos mechanizmas, kai du eksitonai, šiuo atveju vienas pagrindinės $1S$ būsenos laisvas eksitonas su energija E_K^{1S} sąveikauja su kitu lokalizuotu priemaišiniame lygmenyje eksitonu su energija E_{loc} . Po sąveikos išspinduliuojamas fotonas, kurio energija $h\nu$, o impulsas — artimas nuliui, ir laisva elektrono ir skylutės pora. Sąveikos integralo išvedimas žymiai supaprastėja, kai lokalizuoto eksitono banginės funkcijos gaubtinė aprašomas Dirako δ funkcija. Tokia grubi aproksimacija turi prasmę, jeigu eksitonas yra stipriai lokalizuotas erdvėje ir jo Boro radiusas ženkliai sumažėja. Impulsų erdvėje tokio eksitono būseną išplinta horizontalia kryptimi nuo Brijueno zonos centro. Tokias sąlygas atitinkančios priemaišos vadinamos mažo matmens seklosiomis priemaišomis.

Iš dviejų laisvų sąveikaujančių eksitonų vieną pakeitus lokalizuotu eksitonu, išvestas spindulinės galios I skirstinys pagal fotonų energiją

$$I(h\nu) = \frac{2^{11}}{\sqrt{\pi}\hbar^3} \frac{\mu^{3/2}}{VM^{1/2}} a_0^3 \bar{a}^2 N_{1S} N_{loc} A^2 \frac{h\nu \rho(h\nu)}{(E_0^{1S} - h\nu)^2} \times \int_0^\infty d\xi \xi^{1/2} \frac{1}{(1 + \xi/E_x^b)^4} \int_0^\infty dt t^{1/2} e^{-t} \sqrt{E_{loc} - E_x^b - h\nu - \xi + tk_B T}, \quad (2.1)$$

kur $E_{loc} = E_0^{1S} - \Delta E_{loc}$ yra lokalizuoto eksitono energija, E_0^{1S} yra laisvo eksitono energija, ΔE_{loc} — eksitono lokalizacijos (išlaisvinimo) energija, E_x^b — eksitono ryšio energija, $k_B T$ yra šiluminė energija, ξ yra energijos dimensiją turintis kintamasis, susietas su banginiu vektoriumi, t — bedimensis kintamasis, susietas su banginiu vektoriumi, $\rho(h\nu)$ yra fotonų būsenų tankis, A — sąveikos matricinis elementas, N_{1S} ir N_{loc} laisvų ir lokalizuotų eksitonų tankiai, $\bar{a}$ — sąveikos radiusas, a_0 — Boro radiusas, μ — redukuota eksitono masė, M — eksitono masė, V — kristalo tūris, $\hbar$ — mažoji Planco konstanta, π — matematinė konstanta. Skaitmeniškai suskaičiuoti spinduliuotės spektrai pagal (2.1) sprendinį prie skirtingų temperatūrų su lokalizacijos energija $\Delta E_{loc} = 1$ meV pavaizduoti 2.6 (a) pav. Spektrai yra stipriai asimetriški. Mažų energijų spektrų šlaitas yra išplitęs toli į ilgabangę spektro pusę, tačiau didelių energijų

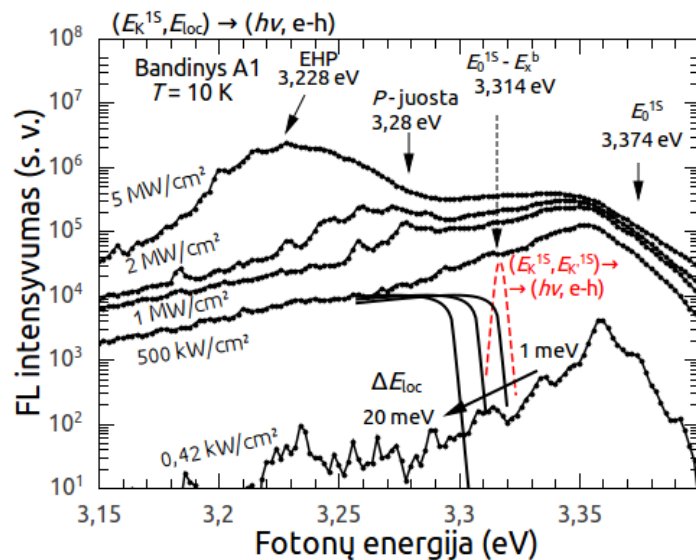


2.6 pav.: Suskaičiuoti FL spektrai pagal (2.1) sprendinį laisvo ir lokalizuoto eksitonų sąveikai. FL spektrų priklausomybė nuo temperatūros, kai lokalizacijos energija $\Delta E_{loc} = 1$ meV (a). FL spektrų priklausomybė nuo lokalizacijos energijos ΔE_{loc} (ištininė linija) lyginant su dviejų laisvų eksitonų sąveikos FL spektru (brūkšninė linija) (b).

spektro šlaitas staigiai krenta formuodamas statų spektro kraštą. Taip pat mažų energijų šlaitas nepriklauso nuo temperatūros, kai didelių energijų šlaitas plečiasi su didėjančia temperatūra. Stiprus spektro asimetriškumas yra sąlygotas lokalizuoto eksitono banginės funkcijos gauptinės aprašymu Dirako δ funkcija. Vis dėlto, palyginus suskaičiuotą spektrą su laisvų eksitonų sąveikos spektru, kaip parodyta 2.6 (b) pav., galima pastebėti, kad didesnių energijų spektrų šlaitai sutampa, be to, didinant lokalizacijos energiją ΔE_{loc} , stebimas spektro poslinkis į mažesnių energijų pusę.

Suskaičiuoti spektrai 2.7 pav. palyginti su eksperimentiniais ZnO epitaksinių sluoksnių FL spektrais, išmatuotais 10 K temperatūroje. Kartu atidėtas ir suskaičiuotas laisvų eksitonų sąveikos teorinis spektras žymi teorinę P -juostos padėtį ties 3,314 eV fotonų energija. Laisvų ir lokalizuotų eksitonų sąveikos spinduliuotės spektrai slenkasi į mažesnių energijų pusę per lokalizacijos energiją ΔE_{loc} , keičiant ją nuo 1 meV iki 20 meV. Reali prie neutralių priemaišų pririštų eksitonų ryšio energija būna nuo 10 meV iki 20 meV. Iš tikrųjų, kai $\Delta E_{loc} = 20$ meV, suskaičiuoto spektro padėtis sutampa su eksperimentiškai išmatuotos P -juostos smailės padėtimi spektre.

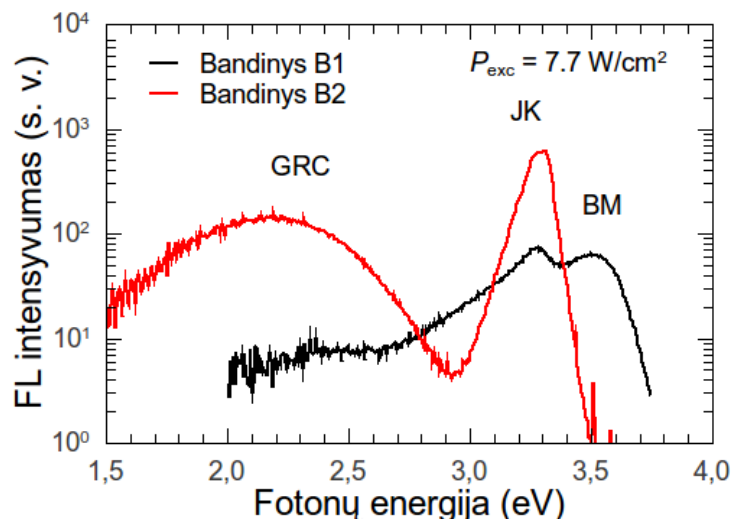
Charakterizuojant Ga legiruočių ZnO epitaksinių sluoksnių optines savybes, vienam iš bandinių buvo išmatuotas FL spektras su dviem spektrinėmis juostomis krašto liuminescencijos spektrinėje srityje. Lyginant šį FL spektrą su palyginamojo bandinio B2 spektru, kurio darinys atitinka bandinio B1 darinį, tačiau neturi Ga legiruoto ZnO sluoksnio, nustatyta, kad viena iš krašto spektrinės srities FL juostų yra eksitonų rekombinacijos juosta ties 3,3 eV fotonų energija. Kita FL juosta yra laisvų



2.7 pav.: Suskaičiuotų spinduliuotės spektrų palyginimas su eksperimentiniais FL spektrais, išmatuotais 10 K temperatūroje bandiniui A1 (taškai). Laisvų ir lokalizuotų eksitonų sąveikos spinduliuotės spektrai (ištininė linija) suskaičiuoti su lokalizacijos energijos ΔE_{loc} vertėmis 1 meV, 10 meV ir 20 meV. Laisvų eksitonų sąveikos spinduliuotės spektras (brūkšninė linija) žymi teorinę P -juostos padėtį.

elektronų ir skylių plazmos rekombinacijos juosta ties 3,51 eV fotonų energija dėl Buršteino-Moso efekto. Stipriai legiruotame ZnO epitaksiniam sluoksnyje, kuriame išmatuota elektronų koncentracija $n_e = 9,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ženkliai viršija Moto tankį, surištų krūvininkų negali būti. Todėl nustatyta ir eksperimentiškai patvirtinta, kad eksitoninės prigimties FL juosta kyla iš po Ga legiruoto ZnO sluoksnio esančio 90 nm storio ZnO epitaksinio sluoksnio, auginto aukštoje temperatūroje. Tačiau dviejų juostų su palyginamu intensyvumu egzistavimą spektre yra ganėtinai sunku paaiškinti. Ga legiruotas ZnO sluoksnis yra 320 nm storio. Žadinant bandinį iš priekio lazerine spinduliuote virš sugerties krašto galima tikėtis, kad visa žadinančioji spinduliuotė sugeriama viršutiniame sluoksnyje.

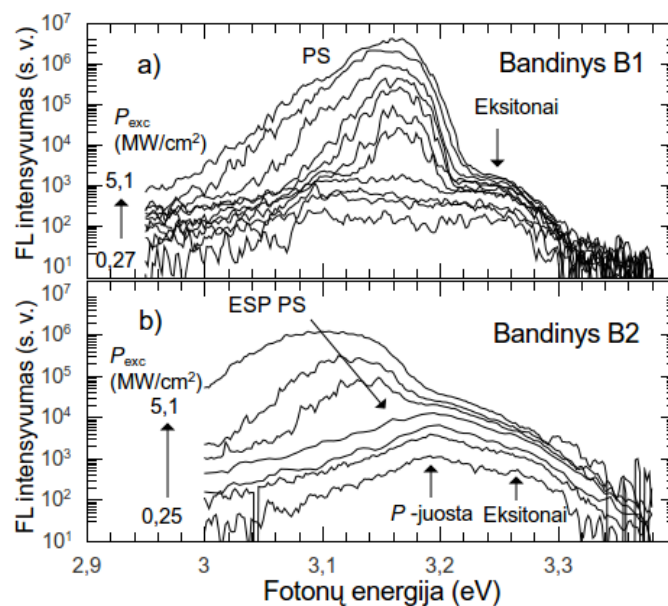
Išmatuotos bandinių B1 ir B2 priverstinės spinduliuotės savybės taip pat gerokai skiriasi. Pirma, bandinio B1 priverstinės spinduliuotės slenkstis nustatytas žemesnis negu palyginamojo bandinio B2: $P_{th} = 860 \text{ kW/cm}^2$ ir $P_{th} = 1200 \text{ kW/cm}^2$ atitinkamai. Antra, priverstinės spinduliuotės priklausomybė nuo sužadinimo galios tankio bandiniams B1 ir B2 iš principo skiriasi spektrine padėtimi ir spektro forma, kaip palyginta 2.9 pav. Bandinio B1 atveju, priverstinė spinduliuotė pasireiškia ties 3,15 eV fotonų energija ir juostos smailės padėtis nesikeičia didinant žadinimo galios tankį. Šios savybės yra būdingos P -juostos priverstinei spinduliuotei dėl eksitonų sąveikos. Palyginimui, bandinio B2 priverstinė spinduliuotė pasirodo ties 3,11 eV ir slenka-



2.8 pav.: Ga legiruoto ZnO epitaksinio sluoksnio FL spektras, išmatuotas kambario temperatūroje mažo sužadinimo sąlygomis bandiniui B1, ir jam palyginamojo bandinio B2 FL psektras.

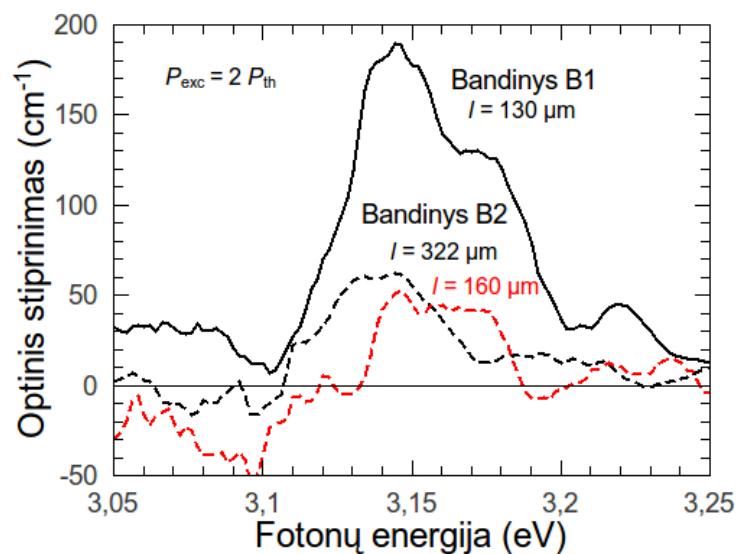
si į mažesnių energijų pusę didinant sužadinimo galios tankį. Tai yra pagrindiniai elektronų-skylių plazmos sąlygotos priverstinės spinduliuotės požymiai. Buvo tirti ir optinio stiprinimo koeficiento spektrai naudojant kintamo ilgio žadinančios juostelės metodą. Nustatyta, kad geriausiu atveju bandiniui B1 optinio stiprinimo koeficientas siekia 190 cm^{-1} ties $3,145 \text{ eV}$ fotonų energija, be to, pasižymi ryškiu pečiu didesnių energijų pusėje su 130 cm^{-1} ties $3,17 \text{ eV}$ fotonų energija. Todėl tai parodo optinio stiprinimo koeficiento spektrą susidedant iš dviejų persiklojusių mechanizmų: šviesos stiprinimas per netamprią eksitonų sąveiką ir iš elektronų ir skylių plazmos. Tačiau, kaip parodyta 2.10 pav., bandiniui B2 optinio stiprinimo didžiausia vertė geriausiu atveju buvo išmatuota 60 cm^{-1} ties $3,14 \text{ eV}$ fotonų energija.

Priverstinė spinduliuotė tiek bandinio B1, tiek B2 atvejais, kyla iš aukštos auginimo temperatūros ZnO epitaksinio sluoksnio, tačiau bandinio B1 atveju, ant šio sluoksnio užaugintas stipriai Ga legiruotas ZnO epitaksinis sluoksnis. Kaip parodyta, šis sluoksnis stipriai įtakoja optines savybes ir sąlygos priverstinei spinduliuotei žymiai pagerėja. To priežastimi gali būti skylių difuzija į ZnO sluoksnį iš stipriai sužadinto viršutinio Ga legiruoto ZnO sluoksnio ir aktyvus užpildos apgrąžos papildymas aktyvioje šviesos stiprinimo srityje ZnO ir Ga legiruoto ZnO epitaksinių sluoksnių riboje. Kitas veiksnys, lemiantis neįprastas bandinio B1 optines savybes, gali būti ZnO paviršiui, padengtam Ga legiruotu ZnO sluoksniu, sumažėjusi paviršinės rekombinacijos įtaka optinėms savybėms. Taip pat neatmestina ir aukštos auginimo temperatūros ZnO epitaksinio sluoksnio storio skirtumo įtaka bandinių B1 ir B2 dariniuose.

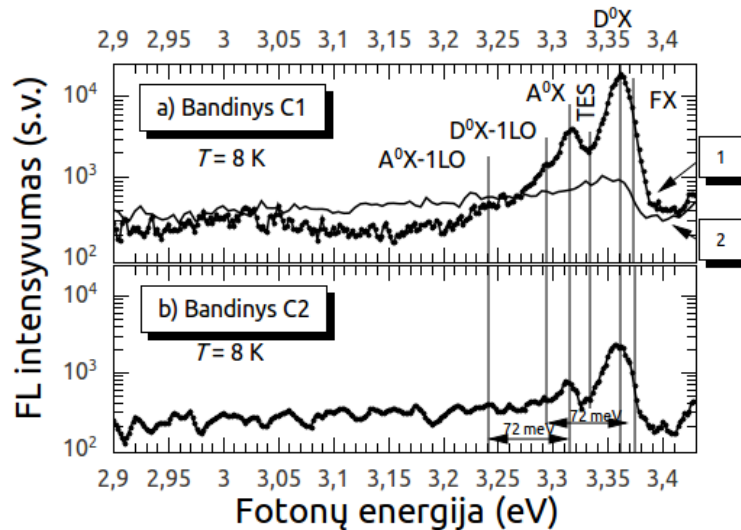


2.9 pav.: FL spektrų priklausomybė nuo žadinimo galios tankio bandiniams B1 ir B2, išmatuota didelio sužadinimo sąlygomis: PS yra priverstinė spinduliuotė, ESP — elektronų ir skylių plazma, „Eksitonai” žymi eksitonų rekombinacijos juostą.

Charakterizuojant N legiruočių ZnO sluoksnių optines savybes, žemų temperatūrų FL spektruose buvo išmatuota santykinai intensyvi FL juosta ties 3,314 eV fotonų energija. Kaip parodyta 2.11 pav., ši juosta būdinga tiek bandiniui C1, tiek ir C2. Lyginant su kitais metodais augintų nelegiruočių ZnO epitaksinių sluoksnių žemos temperatūros spektrais, padaryta išvada, kad tai yra azoto aplinkoje augintų ZnO



2.10 pav.: Optinio stiprinimo koeficiento spektrai bandiniams B1 ir B2, išmatuoti kintamo žadinančios juostelės ilgio metodu. Palyginimui buvo parinkti spektrai su didžiausiomis optinio stiprinimo vertėmis.



2.11 pav.: Azotu legiruotų ZnO sluoksnių FL spektrai, išmatuoti 8 K temperatūroje. A^0X yra pažymėta prie neutralių akceptorinių pririštų eksitonų juosta ties 3,314 eV fotonų energija.

sluoksnių ypatybė. Nustatyta, kad šioje spektrinėje srityje FL juosta priskiriama eksitonų rekombinacijai iš azoto neutralių priemaišų kuriamų akceptorinių lygmenų ZnO draustinių energijų juostoje [11, 12]. Tai patvirtina FL juostos intensyvumo priklausomybė nuo temperatūros. Todėl buvo nustatyta, kad stipriai išreikšta FL juosta parodo azoto inkorporaciją į ZnO gardelę auginimo metu ir azoto kuriamų priemaišinių būsenų atsiradimą ZnO draustinių energijų juostoje.

2.3 Eksitonų lokalizacijos reiškiniai MgZnO epitaksiniuose sluoksniuose

Penktajame disertacijos skyriuje yra aprašyti MgZnO epitaksinių sluoksnių tyrimai, kurių pagrindas yra FL spektrų temperatūrinės priklausomybės analizė. Pirma, aprašytos MgZnO epitaksinių sluoksnių auginimo sąlygos ir bandinių struktūra. Antra, pateikti sluoksnių kristalinės kokybės, sudėties ir paviršiaus morfologijos tyrimų rezultatai. Trečia, išanalizuotos FL spektrų priklausomybių nuo temperatūros ypatybės — aprašyta dvigubos *S*-formos FL spektrų smailės padėties priklausomybė nuo temperatūros. Remiantis eksperimentiniais rezultatais, siūlomas dviejų nepriklausomų Gauso funkcijos pavidalo būsenų tankio uodegų pildymo modelis. Galiausiai, modelis patvirtinamas skenuojančio artimojo optinio lauko mikroskopijos eksperimentu.

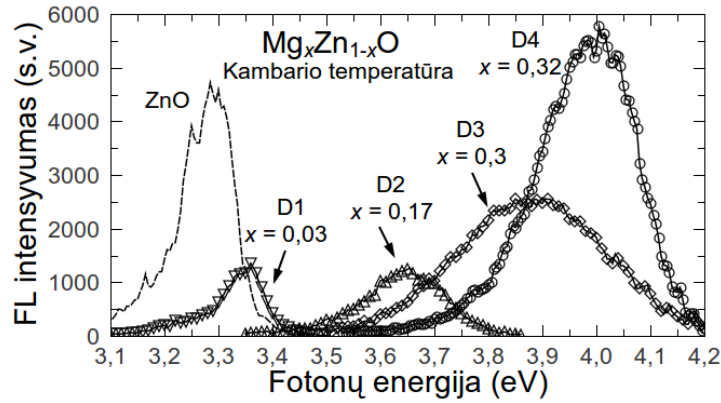
MgZnO epitaksinių sluoksnių bandiniai buvo paruošti Nacionaliniame Taivano universitete naudojant molekulinės epitaksijos metodą. MgZnO epitaksiniai sluoksniai auginti ant safyro *c*-plokštumos padėklo naudojant nukleacinį (pradinį, žematemperatūrį) ne daugiau nei 10 nm storio MgO sluoksnį ir 100 nm storio ZnO buferinį sluoksnį. Bandinio D4 atveju, MgZnO sluoksnis užaugintas ant *c*-plokštumos safyro ir 2 µm storio GaN epitaksinio sluoksnio ruošinio su 100 nm storio ZnO buferiniu sluoksniu. MgZnO epitaksinių sluoksnių auginimo metu padėklo temperatūra buvo nustatyta 500 °C, o Zn efuzijos celės temperatūra buvo 290 °C. Kintamieji auginimo parametrai buvo Mg efuzijos celės temperatūra T_{Mg} ir O₂ dujų srauto sparta ϕ_{O_2} . Šie parametrai pateikti 2.2 lentelėje kartu su MgZnO epitaksinių sluoksnių storium d_x .

Sluoksnių storiai buvo patvirtinti išmatavus bandinių skersines nuotraukas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Be to, nuotraukomis patvirtinama ir vienfazė vienalytė MgZnO epitaksinių sluoksnių struktūra. Vis dėlto matomos ir stulpelinio augimo žymės išilgai augimo kryptimi, kas gali būti siūlinės dislokacijos, kylančios nuo padėklo. Sluoksnių epitaksinį augimą patvirtina Rentgeno spindulių difrakcijos eksperimentas, parodantis gerą MgZnO epitaksinių sluoksnių kristalinę kokybę: sluoksnių su didesniu Mg kiekiu lydinyje difrakcijos smailių pločiai nors ir didesni, tačiau artimi buferinio ZnO sluoksnio difrakcijos smailės pločiui.

Mg kiekis x Mg _{x} Zn_{1- x} O sluoksniuose nustatytas Rentgeno spindulių dispersijos spektroskopijos eksperimentu. Nustatyta, kad sluoksniuose Mg kiekis x didėja nuo 2,5% iki 32% bandiniuose nuo D1 iki D4. Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu ir atominės jėgos mikroskopu padarytos bandinių paviršiaus nuotraukos parodė tą patį dėsningumą. Bandinys D1 su nedideliu Mg kiekiu turi lygų paviršių su išmatuotu 2,3 nm šiurkštumu, kas yra būdinga geriems ZnO epitaksiniam sluoksniams. Didėjant Mg kiekiui lydinyje, šiurkštumas išauga iki 6 nm ir 9 nm atitinkamai bandiniams D2 ir D3. Bandinių paviršiaus nuotraukos rodo atsiradusius apie 10 nm dydžio klasterius, būdingus Stranski-Krastanov augimo modai. Tačiau bandiniui D4 su 32% Mg

2.2 lentelė: MgZnO epitaksinių sluoksnių auginimo parametrai: Mg efuzijos celės temperatūra T_{Mg} , O₂ dujų srauto sparta ϕ_{O_2} . Taip pat MgZnO sluoksnių storiai d_x , Mg kiekis x lydinyje ir paviršiaus šiurkštumas R .

Bandiniai	D1	D2	D3	D4
T_{Mg} (°C)	310	370	345	345
ϕ_{O_2} (sccm)	2,5	2,8	2,7	2,7
d_x (nm)	100	130	110	320
x (%)	2,5	17	30	32
R (nm)	2,3	5,8	9,1	2,8

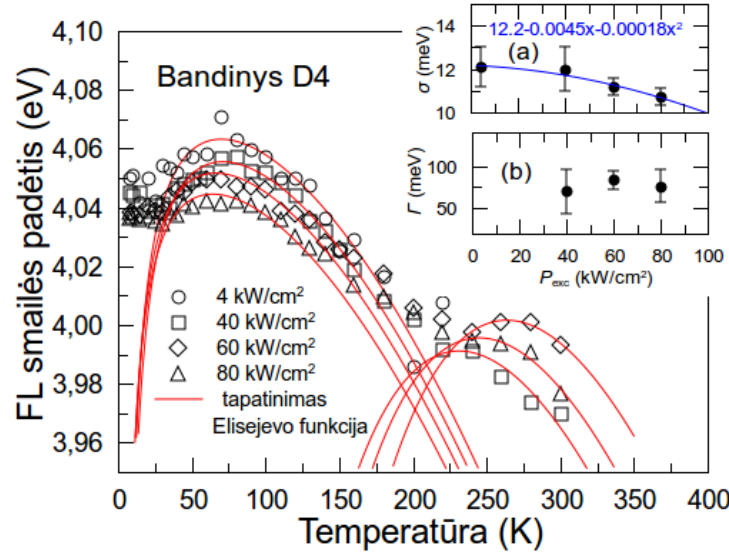


2.12 pav.: MgZnO epitaksinių sluoksnių FL spektrai, išmatuoti kambario temperatūroje. Punktyrine linija atidėtas ZnO epitaksinio sluoksnio (bandinys A2) FL spektras palyginimui. FL intensyvumas santykinai palyginamas.

lydinyje, užaugintam ant GaN/ZnO buferinio sluoksnio, išmatuotas sluoksnio šiurkštumas yra tik 2,8 nm, o nuotraukos rodo lygų paviršių, artimą bandinio D1 paviršiui. Sluoksnių sudėties x ir paviršiaus šiurkštumo R rezultatai pateikti 2.2 lentelėje.

Kambario temperatūros FL spektrai, pateikti 2.12 pav., slenkasi į didesniųjų energijų pusę dėl didėjančio Mg kiekio lydinyje. Kaip atskaitos taškas atidėtas ZnO epitaksinio sluoksnio FL spektras, kurio smailės padėtis yra apie 3,28 eV. Palyginamai mažas Mg kiekis lydinyje sąlygoja pastebimą FL intensyvumo sumažėjimą. Tačiau Mg kiekiui didėjant, FL intensyvumas auga, o FL juostų plotis didėja. Yra įprasta, kad trinariuose lydiniuose įterptinio elemento koncentracijos didinimas iškreipia pirminę gardelę dėl didėjančio tankio defektų, kuriuos lemia keičiamų atomų radiuso neatitikimas. Tą patvirtina ir didėjantis FL juostos plotis, ir atitinkamai ilgėjantis ilgabangis spektrų kraštas, parodantis didėjantį būsenų tankį uodegose ties draustinių energijų kraštu. Tačiau akivaizdu, kad spindulinės rekombinacijos našumas didėja. Tai galima paaiškinti eksitonų lokalizacija atsitiktinėse potencialinio lauko fluktuacijose, kylančiose dėl trinarių junginių sudėties nevienalytiškumo. Potencialinio lauko minimumuose lokalizuotų eksitonų judėjimas kristale yra apribotas, todėl eksitonai nepatenka į nespindulinės rekombinacijos centrus, bet yra priversti rekombinuoti spinduliniu būdu. Šis efektas yra dažnas ir būdingas trinariams [25, 26] bei keturnariams [27] puslaidininkiniams lydinams.

Iš smailės padėties priklausomybės nuo temperatūros galima nustatyti vidutinį atsitiktinai pasiskirsčiusių potencialinio lauko fluktuacijų gylį σ , naudojant modelį [25], pagal kurį lokalizuotos būsenos kuria Gauso funkcijos tipo būsenų tankio uodegas $\rho(E) = \rho_0 \exp[-(E - E_0)^2/2\sigma_0^2]$, kur ρ_0 , E_0 ir σ_0 yra fiksuoti būsenų tankio uodegos parametrai. Tokios gausinės uodegos pildymas pasireiškia kaip papildomas narys



2.13 pav.: FL juostos smailės padėtis priklausomybė nuo temperatūros prie kelių skirtingų sužadinimo galios tankių bandiniui D4. Linijos vaizduoja eksperimentinių taškų tapatinimą funkcija (2.2). Intarpe pavaizduota vidutinio fluktuacijų gylis σ (a) ir Γ (b) priklausomybė nuo žadinimo galios tankio P_{exc} .

prie fundamentalios draustinių energijų tarpo priklausomybės nuo temperatūros T , aprašomos empiriniu Varšni dėsnio

$$E_0(T) = E_0(0) - \frac{\alpha T^2}{(\beta + T)} - \frac{\sigma^2}{k_B T}, \quad (2.2)$$

kur E_0 yra FL smailės padėtis, $E_0(0)$ yra FL juostos smailės padėtis 0 K temperatūroje, α ir β yra Varšni parametrai ir k_B yra Boltcmano konstanta.

Buvo išmatuota FL smailės padėtis priklausomybė nuo temperatūros prie kelių skirtingų žadinimo galios tankių ir pavaizduota 2.13 pav. bandiniui D4. Tapatinant eksperimentinius taškus su funkcija (2.2) temperatūros intervale tarp 40 K ir 140 K, buvo nustatytas vidutinis atsitiktinai pasiskirsčiusių potencialinio lauko fluktuacijų gylis σ , kuris kinta nuo $(12,1 \pm 0,9)$ meV iki $(10,7 \pm 0,4)$ meV didėjant sužadinimo galios tankiui P_{exc} . Ekstrapoliuojant nustatyta, kad dėl didėjančio fotosužadintų

2.3 lentelė: Parametrų vertės, nustatytos tapatinant FL smailės padėtis priklausomybės nuo temperatūros mėlynuosius poslinkius su funkcija (2.2) $Mg_xZn_{1-x}O$ sluoksniams su skirtingu Mg kiekiu x lydyje.

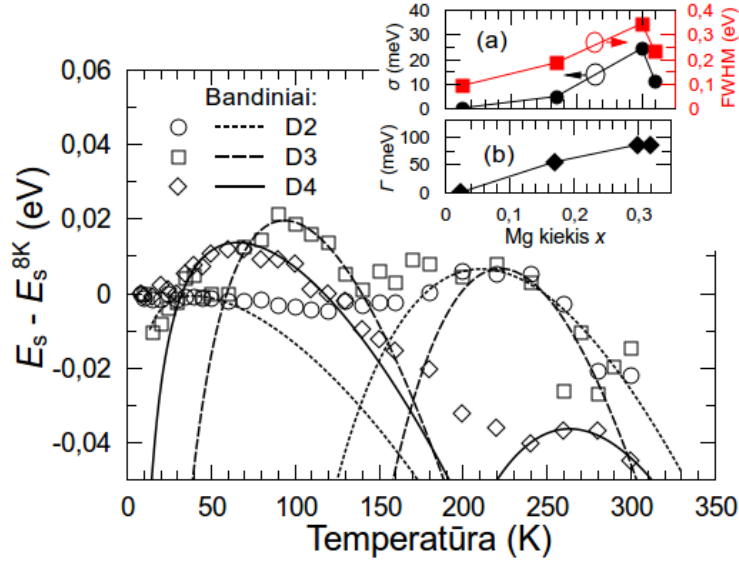
Band.	$E_0^\sigma(\text{eV})$	$E_0^\Gamma(\text{eV})$	$\sigma(\text{meV})$	$\Gamma(\text{meV})$	$\alpha(\text{meV/K})$	$\beta(\text{K})$
D2	$3,678 \pm 0,001$	$3,92 \pm 0,01$	$4,7 \pm 0,2$	54 ± 2	$4,8 \pm 2,5$	2350 ± 491
D3	$4,016 \pm 0,002$	$4,46 \pm 0,03$	$24,2 \pm 0,3$	85 ± 4	$9,4 \pm 4,9$	2166 ± 453
D4	$4,085 \pm 0,002$	$4,48 \pm 0,01$	$11,2 \pm 0,4$	84 ± 1	$6,9 \pm 3,6$	2665 ± 557

krūvininkų skaičiaus potencialinio lauko fluktuacijos bus pilnai užpildytos ir $\sigma = 0$ meV, kai $P_{exc} = 250 \text{ kW/cm}^2$. Tai apytikriai atitinka $1,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ fotosužadintų krūvininkų tankį.

Pastebėta, kad FL smailės padėties temperatūrinėje priklausomybėje ties 240 K temperatūra pasireiškia antrasis mėlynasis spektro poslinkis į didesniųjų energijų pusę, kurį galima aprašyti ta pačia (2.2) funkcija. Tapatinant eksperimentinius taškus temperatūros intervale nuo 220 K iki 300 K, nustatytas antrasis vidutinis atsitiktinių potencialinio lauko fluktuacijų gylio Γ , kuris šiuo atveju svyruoja tarp 70 meV ir 84 meV. Kaip matyti 2.13 intarpe (b), Γ nepriklauso nuo žadinimo galios tankio matuotame intervale. Tapatinant du mažos ir aukštos temperatūros mėlynuosius smailės padėties poslinkius buvo nustatytos bendros geriausiai tinkančios Varšni parametrų vertės $\alpha = 6.9 \pm 3.6 \text{ meV/K}$ ir $\beta = 2665 \pm 557 \text{ K}$. Be to, nustatyta, kad šie parametrai nepriklauso nuo sužadavimo galios tankio, todėl buvo fiksuoti. Tačiau parametras E_0 proporcingai mažėja didinant sužadavimo galios tankį ir jo vertės ženkliai skiriasi, todėl buvo pažymėtas E_0^σ ir E_0^Γ , atskiriant jį žemos ir aukštos temperatūros mėlynojo poslinkio tapatinimui.

Dviguba *S*-formos FL smailės padėties priklausomybė buvo išmatuota ir kitiems MgZnO epitaksiniam sluoksniams su didesniu Mg kiekiu lydinyje. Bandinio D1 atveju temperatūrinė smailės padėties priklausomybė buvo panaši į ZnO epitaksiniam sluoksniams būdingą priklausomybę, aprašomą Varšni dėsnio be eksitonų lokalizacijos. Smailės padėties priklausomybės nuo temperatūros bandiniams D2, D3 ir D4, išmatuotos prie to paties žadinimo galios tankio $P_{exc} = 60 \text{ kW/cm}^2$, pavaizduotos kartu 2.14 pav. Nustatytos vidutinio fluktuacijų gylio σ ir Γ vertės atidėtos nuo Mg kiekio x MgZnO lydinyje 2.14 pav. intarpe. Pastebėta, kad σ priklausomybė nuo Mg kiekio atitinka kambario temperatūros FL spektrų pločio priklausomybę nuo Mg kiekio, kaip parodyta 2.14 pav. intarpe (a). FL juostos plotis, kaip ir σ didėja kartu su Mg kiekiu, tačiau bandiniui D4, kuris, skirtingai nei kiti bandiniai, augintas ant GaN/ZnO buferinio sluoksnio, dydžių vertės ženkliai mažesnės, nors Mg lydinyje yra nustatyta daugiausiai — 32%. Tai parodo tiesioginį fluktuacijų gylio sąryšį su būsenų tankiu uodegose, kuriuose Mg nevienalyčio pasiskirstymo sluoksniuose. Γ vertės nustatytos labai panašios bandiniams D4 ir D3 — atitinkamai 84 meV ir 85 meV, kai bandiniui D2 ši vertė nustatyta 54 meV. Visos funkcijos (2.2) parametrų vertės, nustatytos tapatinant tiek žemos, tiek ir aukštos temperatūros mėlynuosius smailės padėties poslinkius bandiniams su skirtingu Mg kiekiu x , pateiktos 2.3 lentelėje.

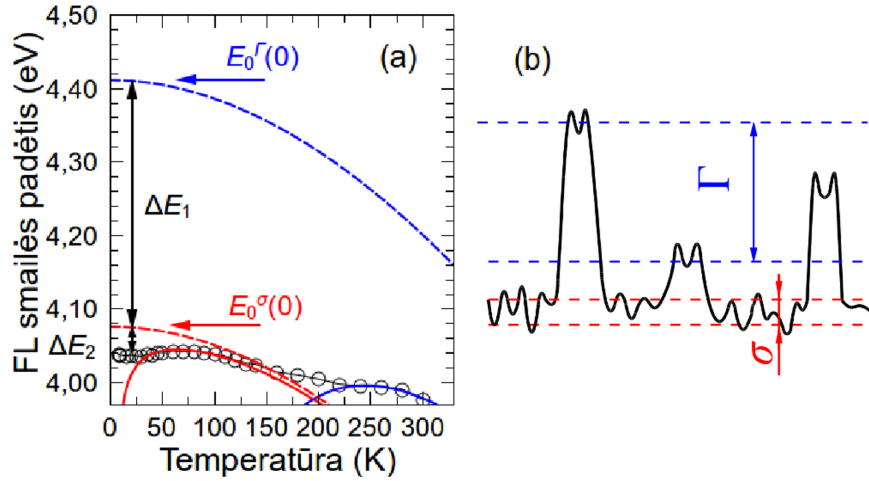
Pasirinkus aprašyti du mėlynuosius poslinkius tuo pačiu dėsniu padaryta prielaida, kad dvigubos *S*-formos smailės padėties priklausomybė nuo temperatūros lemia dvie-



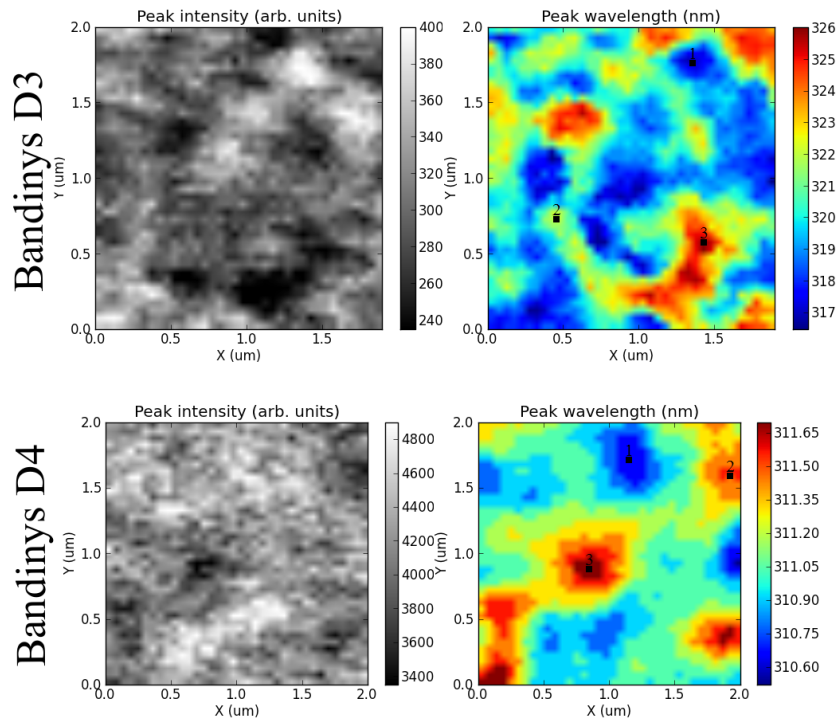
2.14 pav.: FL juostos smailės padėties priklausomybė nuo temperatūros MgZnO sluoksniams su skirtingu Mg kiekiu x lydinyje. Linijos vaizduoja eksperimentinių taškų tapatinimą su funkcija (2.2). Intarpe pavaizduotos vidutinio fluktuacijų gylis σ kartu su kambario temperatūros FL juostų pločio (a) ir Γ (b) priklausomybės nuo Mg kiekio x MgZnO sluoksnyje.

jų tipų lokalizacijos centrai, formuojantys MgZnO juostos kraštą. Tokių lokalizacijos centrų padėtis ir gylis yra atsitiktiniai kristale, todėl vidutinis jų formuojamų būsenų tankis yra Gauso funkcijos formos su nustatytu pločiu: σ yra vienos rūšies lokalizacijos centrų išplitimas pagal energijas, o Γ — kitos rūšies. Nustatyta, kad svarbią įtaką aprašant eksperimentinius duomenis turi parametras E_0 , kuris turi prasmę kaip ekstrapoliacinė FL smailės padėtis prie 0 K temperatūros. Kaip matyti iš 2.3 lentelės, skirtumas tarp E_0^Γ ir E_0^σ yra 240 meV, 440 meV ir 390 meV atitinkamai bandiniams D2, D3 ir D4. Jeigu lokalizacijos narį funkcijoje (2.2) prilyginam nuliui, galime nubrėžti Varšni funkciją FL smailės padėties priklausomybei be eksitonų lokalizacijos efekto įtakos, naudojant nustatytas Varšni parametrų vertes.

Kaip pavaizduota 2.15(a) pav., įskaičius lokalizacijos procesų nulemtą aukštos temperatūros mėlynąjį poslinkį, FL smailės padėtis pasislenka ženkliai į mažesnių energijų pusę ir prie žemų temperatūrų turėtų būti apytiksliai E_0^σ aplinkoje. Tačiau žemos temperatūros mėlynasis poslinkis dar kartą paslenka FL smailės padėtį į mažesnių energijų pusę iki tikrosios smailės padėties $E_0^{PL} = 4,037$ eV, išmatuotos prie 8 K temperatūros. Taigi, energijų skirtumas $\Delta E_2 = E_0^\sigma - E_0^{PL} = 38$ meV iš tikrųjų yra energijų skirtumas tarp dviejų tipų lokalizacijos centrų formuojamų Gauso funkcijos pavidalo būsenų tankio uodegų maksimumų. Jų pildymas eksitonais didėjant temperatūrai ir nulemia dvigubą S-formos FL smailės padėties priklausomybę nuo temperatūros: pirmasis mėlynasis poslinkis pasireiškia prie žemos temperatūros, tačiau kai termi-



2.15 pav.: FL smailės padėties priklausomybė nuo temperatūros, išmatuota bandiniui D4 (tušti taškai) ir tapatinimas funkcija (2.2) su lokalizacijos nariu atskirai žemos ir aukštos temperatūros mėlynajam poslinkiui (išsines linijos) kartu su Varšni kreivėmis, nubrėžtomis naudojant tuos pačius tapatinimo parametrus, tačiau be lokalizacijos nario (brūkšninės linijos) (a). Dviejų lokalizacijos centrų potencialinio lauko forma, paaiškinanti dvigubos S-formos FL smailės priklausomybę nuo temperatūros (b).



2.16 pav.: Skenuojančio artimojo optinio mikroskopo nuotraukos bandiniams D3 (viršuje) ir D4 (apačioje). Paveikslai kairėje rodo FL intensyvumo pasiskirstymą; paveikslai dešinėje rodo FL spektro smailės padėties pasiskirstymą.

nė eksitonų temperatūra pasidaro didesnė už vidutinį potencialinio lauko fluktuacijų gylį, lokalizacijos centrai yra užpildomi. Todėl, nepaisant FL smailės poslinkio į mažesnių energijų pusę dėl fundamentalaus draustinių energijų tarpo siaurėjimo, prie aukštų temperatūrų prasideda antro tipo lokalizacijos centrų pildymas, kuris lemia antrąjį mėlynąjį poslinkį. Remiantis eksperimentiniais rezultatais ir aprašyta jų analize nustatyta potencialinio lauko ties draustinių energijų tarpo kraštu forma pavaizduota 2.15(b) pav.

Atliktas skenuojančio artimojo optinio lauko mikroskopijos eksperimentas bandiniams atskleidė neįprastą krūvininkų pasiskirstymą MgZnO sluoksniuose, kas patvirtina dviejų rūšių lokalizacijos centrų kuriamas Gauso funkcijos būsenų tankio uodegas. Pav. 2.16 pavaizduotas FL intensyvumo ir FL smailės padėties paviršinis pasiskirstymas išilgai bandinių D3 ir D4 sluoksniams. Pastebėta, kad FL intensyvumas didesnis srityse, kur smailės padėtis yra pasislinkusi į mažesnių bangos ilgių pusę, t.y. draustinis energijų tarpas yra didesnis. FL intensyvumo ir bangos ilgio koreliacijos koeficientas buvo nustatytas -0,51 ir rodo šių dydžių griežtą antikoreliaciją. Tai reiškia, kad Mg turtingose srityse eksitonai yra lokalizuoti ir negali ištrūkti dėl egzistuojančių barjerų ir yra priversti rekombinuoti spinduliniu būdu. Tuo tarpu mažesnio draustinio tarpo srityse krūvininkai juda laisvai surasdami nespindulinės rekombinacijos centrus, nes kambario temperatūroje σ lokalizacijos centrai yra užpildyti. Tai patvirtina dviejų lokalizacijos centrų egzistavimą MgZnO epitaksiniuose sluoksniuose.

2.4 CdZnO/ZnO kvantinių duobių darinių optinės savybės

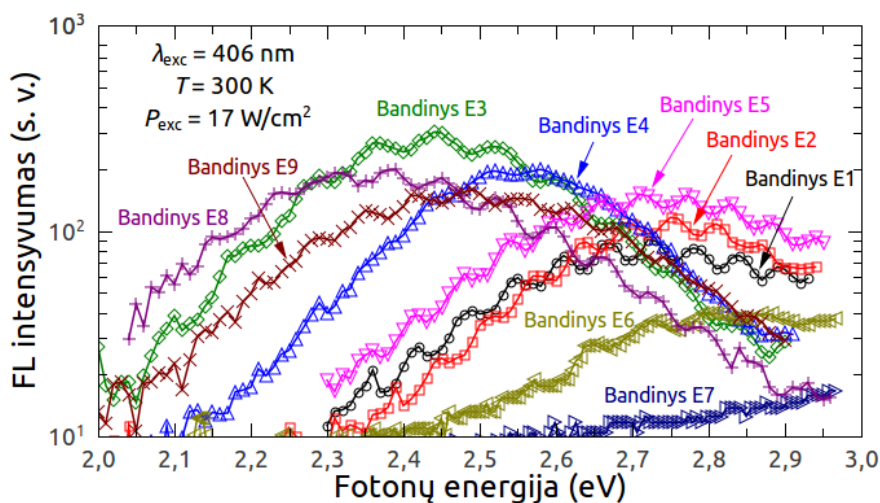
Šeštajame disertacijos skyriuje pateikti CdZnO/ZnO kvantinių duobių darinių, skirtų ties 505 nm bangos ilgiu spinduliuojantiems šviesos diodams, charakterizavimo spektroskopijos metodais rezultatai.

CdZnO/ZnO kvantinių duobių bandiniai buvo išauginti Nacionalinio Taivano universitete. Septynių bandinių seka buvo užauginta naudojant kombinuotą molekulinės epitaksijos ir cheminį metaloorganinio junginio nusodinimą iš garų fazės auginimo metodus keičiant aktyviosios terpės auginimo sąlygas. Prieš aktyviosios terpės su kvantinėmis duobėmis auginimą, cheminio metaloorganinio junginio nusodinimo iš garų fazės būdu buvo užaugintas 2 μm storio GaN buferinis sluoksnis 1000 °C temperatūroje ant 50 nm storio GaN nukleacinio (pirminio, žematemperatūrio) sluoksnio, užauginto 500 °C temperatūroje ant *c*-plokštumos safyro padėklo. Kontaktinis *p*-tipo

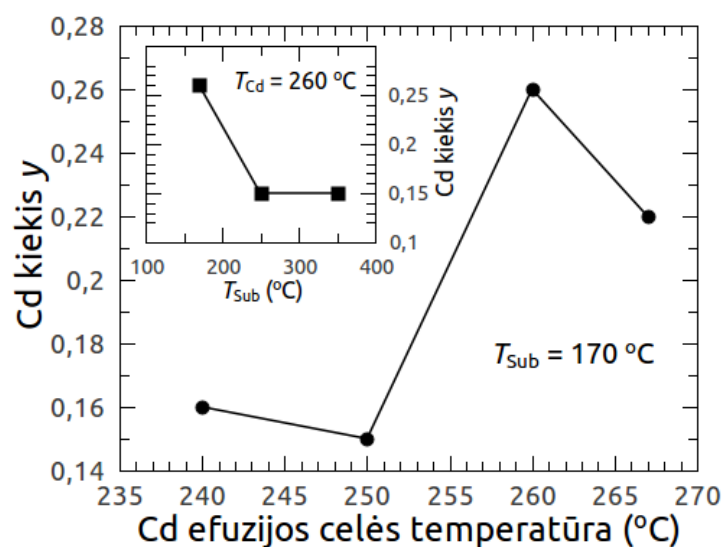
2.4 lentelė: CdZnO/ZnO kvantinių duobių darinių aktyviosios srities auginimo parametrų vertės. n_{QW} yra kvantinių duobių skaičius, T_{Cd} yra Cd efuzijos celės temperatūra kvantinių duobių auginimo metu, T_{Sub}^{Br} yra padėklo temperatūra barjerų auginimo metu.

Sample	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
n_{QW}	3	3	3	3	3	3	3	10	10
T_{Cd} (°C)	240	250	260	267	260	260	260	260	260
T_{Sub}^{Br} (°C)	170	170	170	170	250	350	420	170	170
E_{PL} (eV)	2,72	2,75	2,44	2,56	2,73	2,76	–	2,38	2,50
Δ_{PL} (meV)	490	374	372	327	444	372	–	470	485
y (%)	16	15	26	22	15	15	–	29	24

GaN sluoksnis buvo užaugintas 930 °C temperatūroje ir jo storis siekė apie 1 μ m. Po auginimo cheminio metaloorganinio junginio nusodinimo iš garų fazės kameroje taikiniai vakuume perkelti į molekulinės epitaksijos kamerą nepertraukiamam augimui. Buvo užaugintos trys 5 nm storio CdZnO kvantinės duobės tarp 20 nm storio ZnO barjerų, užbaigiant auginimą su kontaktiniu 30 nm storio Ga legiruoju ZnO sluoksniu ant viršaus. Cd efuzijos celės temperatūra T_{Cd} buvo keičiama nuo 240 °C iki 267 °C bandiniams nuo E1 iki E4, o padėklo temperatūra T_{Sub}^{QW} kvantinių duobių auginimo metu buvo pastoviai palaikoma 170 °C visiems bandiniams. Bandiniams E3 ir nuo E5 iki E7 Cd efuzijos celės temperatūra T_{Cd} buvo pastoviai palaikoma 260 °C, o padėklo temperatūra T_{Sub}^{Br} ZnO barjerų auginimo metu buvo keičiama nuo 170 °C iki 420 °C.



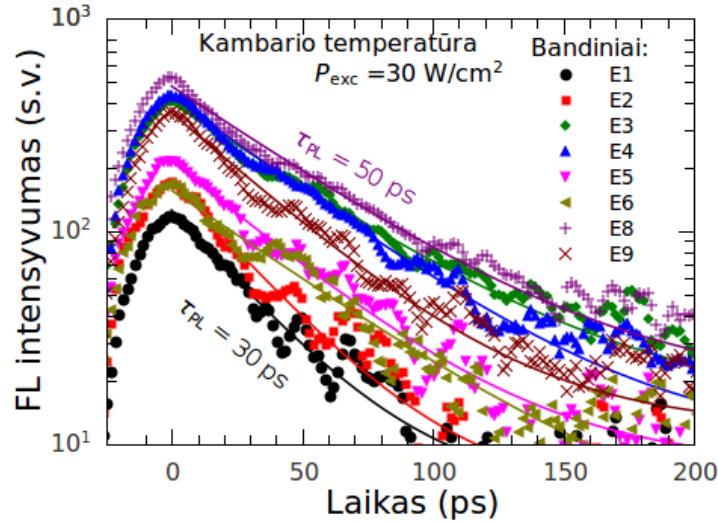
2.17 pav.: CdZnO/ZnO kvantinių duobių FL spektrai išmatuoti 300 K temperatūroje selektyviai žadinant. FL intensyvumas yra santykinai palyginamas dėl išlaikytų vienodų eksperimentinių sąlygų.



2.18 pav.: Cd kiekio y $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}/\text{ZnO}$ kvantinėse duobėse priklausomybė nuo Cd efuzijos celės temperatūros kvantinių duobių auginimo metu. Intarpas rodo Cd kiekio y kvantinėse duobėse priklausomybę nuo padėklo temperatūros ZnO barjerų auginimo metu.

Papildomai du bandiniai su 10 pasikartojančių CdZnO/ZnO kvantinių duobių buvo paruošti artimomis bandinio E3 auginimo sąlygomis. Bandinių E8 ir E9 aktyvioji sritis susideda iš 5 nm storio pasikartojančių CdZnO kvantinių duobių su 20 nm ZnO barjeriais. Visų devynių bandinių kintamieji auginimo parametrai pateikti 2.4 lentelėje. Palyginimui, tyrimams buvo parinkti du InGaN/GaN kvantinių duobių dariniai šviestukams, kurių spinduliuotės smailės padėtis yra ties 505 nm bangos ilgiu. Bandiniai F1 ir F2 užauginti cheminiu metaloorganinio junginio nusodinimo iš garų fazės metodu ant c -plokštumos safyro padėklo. Bandiniai turi 2 μm GaN buferinį sluoksnį, ant kurio užaugintas n -tipo GaN kontaktinis sluoksnis. Aktyvioji sritis susideda iš 5 InGaN kvantinių duobių ir GaN barjerų. Ant aktyviosios srities užaugintas p -tipo GaN kontaktinis sluoksnis.

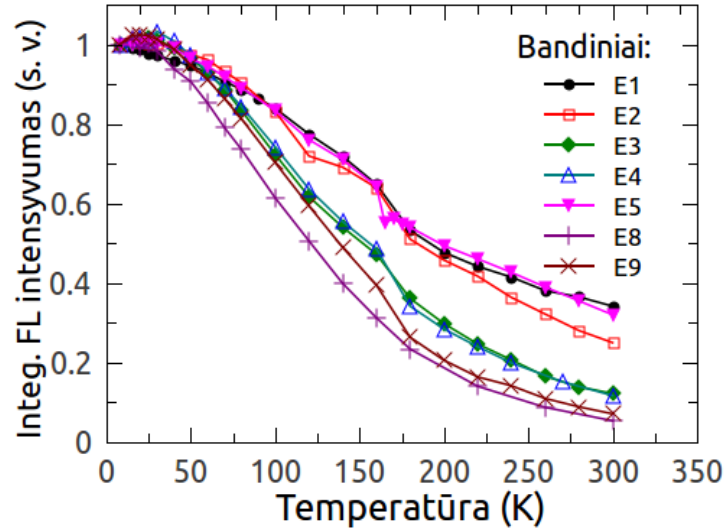
Išmatuoti laike integruoti FL spektrai selektyviai žadinant kvantines duobes nuostovios veikos puslaidininkinio lazerio spinduliuote ties $\lambda_{exc} = 403\text{ nm}$ bangos ilgiu pavaizduoti 2.17 pav. kartu visiems CdZnO/ZnO bandiniams. FL intensyvumas yra santykinai palyginamas dėl išlaikytų vienodų eksperimentinių sąlygų. Matoma didelė auginimo sąlygų įtaka FL spektrams. Pavyzdžiui, bandinio E7, kurio ZnO barjerai auginti padėklo temperatūrą palaikant $T_{Sub}^{Br} = 420\text{ °C}$, atveju stebimas tik FL spektro ilgabangis šlaitas. Tikėtina, kad dėl per aukštos auginimo temperatūros Cd atomai išgaruoja iš kvantinių duobių sluoksnių. Bandinio E6 FL spektras taip pat rodo netinkamas auginimo sąlygas dideliame Cd kiekiui sluoks-



2.19 pav.: FL gesimo kreivės išmatuotos CdZnO/ZnO bandiniams selektyviai žadinant kvantines duobes ir registruojant greitaveike fotogeneracijos kamera.

niuose pasiekti. Nustatyti spektriniai parametrai, t.y. smailės padėties energija E_{PL} ir juostos plotis Δ_{PL} , pateikti 2.4 lentelėje. Taikant Vegardo dėsnį su empiriškai nustatytais koeficientais [8], buvo įvertintas Cd kiekis sluoksniuose y pagal sąryšį $E_{g,CdZnO}(y) = E_{g,ZnO}(1 - y) + E_{g,CdO}y - by(1 - y)$, kur ZnO draustinis tarpas $E_{g,ZnO} = 3,28$ eV, CdO draustinis tarpas $E_{g,CdO} = 2,3$ eV ir išlinkio parametras $b = 3,04$. Pagal šį apytikslį Cd kiekio nustatymą, ilgabangiškiausio spektro smailės padėtį ties 520 nm bangos ilgiu bandiniui E8 lėmė apie 29 % Cd kvantinėse duobėse. Visus likusius bandinius galima suskirstyti į tris grupes: su Cd kiekiu apie 24 % ir spinduliuotės smailės padėtimi nuo 484 nm iki 508 nm (bandiniai E3, E4 ir E9), su Cd kiekiu apie 15 % ir spinduliuotės smailės padėtimi ties 455 nm (bandiniai E1, E2, ir E5) ir bandiniai E6 ir E7 su mažesniu Cd kiekiu kvantinėse duobėse ir prastesnėmis FL savybėmis.

2.18 pav. pavaizduota Cd kiekio y $Cd_yZn_{1-y}O/ZnO$ kvantinėse duobėse priklausomybė nuo Cd efuzijos celės temperatūros T_{Cd}^{QW} kvantinių duobių auginimo metu, kai padėklo temperatūra T_{Sub}^{Br} barjerų auginimo metu nustatyta vienoda 170 °C. Priklausomybė rodo, kad Cd kiekis auginamuose sluoksniuose didėja, didinant Cd efuzijos celės temperatūrą, tačiau temperatūrą didinant virš 260 °C, ima mažėti. Todėl optimali Cd efuzijos celės temperatūra auginimui yra apie 260 °C. 2.18 pav. intarpe pavaizduota Cd kiekio y kvantinėse duobėse priklausomybė nuo padėklo temperatūros T_{Sub}^{Br} ZnO barjerų auginimo metu, kai Cd efuzijos celės temperatūra T_{Cd}^{QW} kvantinių duobių auginimo metu palaikyta pastovi vienoda 260 °C. Priklausomybė rodo, kad mažesnė padėklo temperatūra lemia didesnį Cd kiekį kvantinėse duobėse. Tikėtina, kad



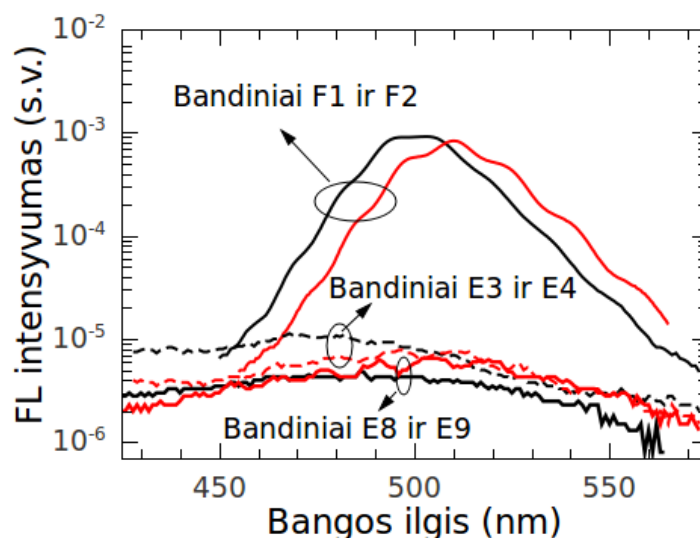
2.20 pav.: Integruoto FL spektrų intensyvumo priklausomybė nuo temperatūros CdZnO/ZnO kvantinių duobių dariniams. Kreivės normuotos taip, kad žemos temperatūros integruoto FL spektro intensyvumas prilygintas 1, tada PL intensyvumas prie 300 K rodo vidinio kvantinio našumo vertę, jeigu išpildomos sąlygos.

aukšta padėklo temperatūra auginant ZnO barjerus išgarina Cd atomus iš auginamų CdZnO kvantinių duobių sluoksnių.

CdZnO/ZnO kvantinių duobių darinių FL intensyvumo gesimo kinetikos buvo išmatuotos kambario temperatūroje selektyviai žadinant kvantines duobes 390 nm bangos ilgio lazerine spinduliuote ir naudojant greitaveikę fotogeneracijos kamerą. Artimos vienaekspontėms FL gesimo kinetikos yra panašios visiems aprašytiems dariniams ir pavaizduotos 2.19 pav. Nustatytos gesimo trukmės τ_{PL} kinta intervale nuo 30 ps iki 50 ps. Vis dėlto nustatyta, kad ilgesnės FL gesimo trukmės būdingos dariniams, kurių laike integruotų FL spektrų smailės yra labiau pasislinkusios į ilgabangę spektro pusę. Tai reiškia, kad optimalios auginimo sąlygos lemia ir didesnę Cd kiekį kvantinėse duobėse, ir ilgesnius FL gesimo laikus.

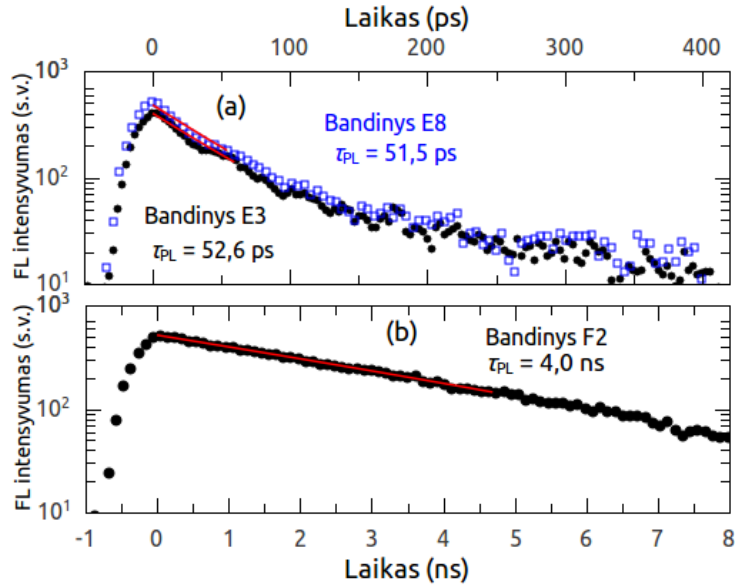
Siekiant nustatyti ir palyginti FL spinduliavimo našumą, buvo išmatuotos CdZnO kvantinių duobių FL spektrų priklausomybės nuo temperatūros. Jeigu žemoje temperatūroje spindulinė rekombinacija yra dominuojanti, o nespindulinė rekombinacija nepriklauso nuo temperatūros, tai išmatavus FL intensyvumo kitimą nuo temperatūros, galima įvertinti vidinį kvantinį našumą, kuris lygus žemos temperatūros ir kambario temperatūros FL spektrų intensyvumų santykiui: $\eta = I(300K)/I(8K)$. Grafiškai tai pavaizduojama atidedant integruoto FL intensyvumo priklausomybę normuotą taip, kad žemos temperatūros spektro integruotas FL intensyvumas $I(8K) = 1$, kaip pa-

rodyta 2.20 pav. Tada integruoto FL intensyvumo vertė prie 300 K temperatūros atitinka vidinį kvantinį našumą, tačiau tik tada, kai išpildoma sąlyga dėl spindulinės rekombinacijos. Nustatyta, kad vidinio kvantinio našumo vertės kvantinių duobių dariniams su mažesniu Cd kiekiu sluoksniuose siekia net iki 34%. Bandiniams E3 ir E4, kuriems nustatytos optimalios auginimo sąlygos ir išmatuotas ilgos FL gesimo trukmės, vidinis kvantinis našumas yra 10%. Bandiniams su 10 pasikartojančių CdZnO/ZnO kvantinių duobių ir didžiausiu Cd kiekiu junginyje bei ilgomis FL gesimo trukmėmis, vidinis kvantinis našumas tesiekia 5%. Toks prieštaravimas rodo, kad dariniuose su mažesniu Cd kiekiu ir 8 K temperatūroje dominuoja nespindulinės rekombinacijos kanalai. Be to, FL spektrų priklausomybės nuo temperatūros tyrimai parodė, kad tik dariniuose su didesniu Cd kiekiu kvantinėse duobėse, pasireiškia eksitonų lokalizacijos efektai dėl nevienalyčio Cd pasiskirstymo trinariame CdZnO lydinyje. *S*-formos FL spektro smailės padėties priklausomybė nuo temperatūros parodė, kad vidutinis atsitiktinių potencialinio lauko fliktuacijų gylis bandiniams E3 ir E4 yra apie 4 meV. Tokie krūvininkų lokalizacijos centrai aktyvūs tik žemose temperatūrose, tačiau ženkliai sumažina nespindulinės rekombinacijos indėlį.



2.21 pav.: Laike integruoti kambario temperatūros FL spektrai CdZnO/ZnO kvantinių duobių ir InGaN/GaN kvantinių duobių darinių, augintų 505 nm bangos ilgio spinduliuotės šviestukams. Intensyvumai santykinai palyginami.

Pav. 2.21 yra palyginta CdZnO/ZnO kvantinių duobių FL spektrai su tipinių InGaN/GaN kvantinių duobių FL spektrais. Abiejų kvantinių duobių aktyviosios sritys yra darinių, paruoštų 505 nm bangos ilgio spinduliuotės šviestukams, su *n* ir *p*



2.22 pav.: Kambario temperatūros FL gesimo kinetikos CdZnO/ZnO kvantinių duobių ir InGaN/GaN kvantinių duobių darinių augintų 505 nm bangos ilgio spinduliuotės šviestukams.

legiruotais kontaktiniais epitaksiniais sluoksniais. FL intensyvumas yra palyginamas santykiniais vienetais ir galima pasakyti, kad FL intensyvumas tomis pačiomis eksperimentinėmis sąlygomis CdZnO/ZnO kvantinėms duobėms yra dviem eilėmis mažesnis, nei įprastuose InGaN/GaN kvantinių duobių dariniuose. 2.22 pav. palygintų pačių bandinių FL gesimo trukmės. Iš tikrųjų InGaN/GaN kvantinių duobių FL gesimo trukmė yra apie 4 ns, kai CdZnO/ZnO kvantinių duobių FL gesimo trukmė tik 50 ps. Tai yra per dvi eiles trumpesnė trukmė. Išmatavus InGaN/GaN kvantinių duobių FL spektrų priklausomybę nuo temperatūros, nustatyta, kad InGaN/GaN kvantinėse duobėse krūvininkų lokalizacijos potencialinio lauko fliktuacijų gylis yra virš 30 meV, kas yra ženkliai didesnė lokalizacijos energija nei CdZnO/ZnO kvantinėse duobėse. O taip pat lygintinas vidinis kvantinis našumas CdZnO/ZnO kvantinėms duobėms išmatuotas ne daugiau nei 10%, kai InGaN/GaN kvantinių duobių atveju, vidinis kvantinis našumas lygus 13% ir 15% atitinkamai bandiniams F1 ir F2. Šviesa indukuotų laikinių gardelių eksperimentas patvirtino, kad krūvininkų rekombinacijos laikas tiek vieno, tiek kitų darinių atveju yra $\tau_R \simeq 510$ ps, tačiau difuzijos koeficientas D_a yra kur kas didesnis CdZnO/ZnO dariniams, kuriuose krūvininkų lokalizacija nereikšminga. Todėl galima sakyti, kad CdZnO/ZnO kvantinėse duobėse nepaisant didelio Cd kiekio sluoksniuose, krūvininkų lokalizacijos efektas yra kur kas mažesnis, nei InGaN/GaN kvantinėse duobėse. Todėl eksitonai nėra sulaikomi nuo nespindulinės rekombinacijos centrų, kurių tankis CdZnO/ZnO kvantinėse duobėse tikėtina yra taip pat ženkliai didesnis, nei InGaN/GaN kvantinėse duobėse.

2.5 Išvados

1. Netamprios eksitonų sąveikos modelis pritaikytas P -juostos identifikavimui ZnO fotoluminescencijos spektre. Eksperimentiškai stebėtas P -juostos nuokrypis nuo teorinės smailės padėties paaiškintas lokalizuotų eksitonų dalyvavimu formuojant P -juostą.
2. Stipriai Ga legiruoto ZnO ir aukštos auginimo temperatūros ZnO epitaksinių sluoksnių darinio riboje vykstančiai priverstinei spinduliuotei nustatytas žemas slenkstis ir didelis optinio stiprinimo koeficientas, ko priežastimi yra krūvininkų persiskirstymas ties sluoksnių riba.
3. N legiruotų ZnO sluoksnių žemos temperatūros fotoluminescencijos spektruose išmatuota intensyvi spektrinė juosta ties 3,314 eV fotonų energija. Ši juosta rodo akceptorinių lygmenų atsiradimą ZnO draustiniame tarpe.
4. Išmatuota dvigubos S -formos fotoluminescencijos smailės padėties priklausomybė nuo temperatūros rodo stiprų krūvininkų lokalizacijos efektą MgZnO epitaksiniuose sluoksniuose. Pritaikytas dviejų Gauso formos būsenų tankio uodegų pildymo krūvininkais modelis.
5. Skenuojančiuoju artimojo optinio lauko mikroskopu buvo išmatuotos mažesnės nei 100 nm skersmens padidinto Mg kiekio didesnio fotoluminescencijos intensyvumo sritys. Mažesnio Mg kiekio sritys sudaro seklesnių potencialinio lauko fliktuacijų lokalizacijos centrus. Padidinto Mg kiekio sritys sudaro lokalizacijos centrus su didesniu potencialinio lauko fliktuacijų pasiskirstymu ir potencialinio lauko barjerai sulaiko krūvininkus nuo pabėgimo į mažesnio Mg kiekio sritis.
6. CdZnO/ZnO kvantinių duobių darinių 505 nm bangos ilgio spinduliuotės šviestukams fotoluminescencijos intensyvumas ir gesimo trukmė yra dviem eilėm mažesnė lyginant su InGaN/GaN kvantinių duobių dariniais tos pačios spektrinės srities šviestukams.
7. CdZnO/ZnO kvantinėse duobėse nespindulinė krūvininkų rekombinacija dominuoja ir žemose temperatūrose dėl didelio defektų tankio ir mažo krūvininkų lokalizacijos efekto.

Literatūra

- [1] C. Klingshirn, The luminescence of ZnO under high one- and two-quantum excitation, *Phys. Status Solidi B* **71**(2), 547 (1975).
- [2] K. Hummer, Interband magnetoreflexion of ZnO, *Phys. Status Solidi B* **56**(1), 249 (1973).
- [3] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, T. Yao, Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE, *J. Cryst. Growth* **184/185**, 605 (1998).
- [4] C. Klingshirn, ZnO: Material, physics and applications, *ChemPhysChem* **8**(6), 782 (2007).
- [5] Y. Chen, D. Bagnall, T. Yao, ZnO as a novel material for the UV region, *Mater. Sci. Eng. B-ADV* **B75**, 190–198 (2000).
- [6] Y. Liu, C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen, M. Wraback, Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD, *J. Electronic Mater.* **29**(1), 69 (2000).
- [7] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, H. Koinuma, Band gap engineering based on MgZnO and CdZnO ternary alloy films, *Appl. Phys. Lett.* **78**(9), 1237 (2001).
- [8] K. Yamamoto, T. Tsuboi, T. Ohashi, T. Tawara, H. Gotoh, A. Nakamura, J. Temmyo, Structural and optical properties of Zn(Mg,Cd)O alloy films grown by remote-plasma-enhanced MOCVD, *J. Cryst. Growth* **312**, 1703 (2010).
- [9] A. Yamamoto, K. Miyajima, T. Goto, H. J. Ko, T. Yao, Biexciton luminescence in high-quality ZnO epitaxial thin films, *J. Appl. Phys.* **90**(10), 4973 (2001).
- [10] Y. I. Alivov, Ü. Özgür, X. Gu, C. Liu, Y. Moon, H. Morkoç, O. Lopatiuk, L. Chernyak, C. E. Litton, Hybrid II-IV and III-V compound double heterostructures and their properties, *J. Electron. Mater.* **36**(4), 409 (2007).

- [11] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. V. Rodina, Bound exciton and donor-acceptor pair recombination in ZnO, *Phys. Status Solidi B* **241**(2), 231–260 (2004).
- [12] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [13] J. S. Liu, C. X. Shan, H. Shen, B. H. Li, Z. Z. Zhang, L. Liu, L. G. Zhang, D. Z. Shen, ZnO light-emitting device with a lifetime of 6.8 hours, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 011106 (2012).
- [14] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI), *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**(12), L2112 (1989).
- [15] I. Akasaki, H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, Photoluminescence of Mg-doped p-type GaN and electroluminescence of GaN p-n junction LED, *J. Lumin.* **48–49**(2), 666 (1991).
- [16] S. Nakamura, Y. Harada, M. Seno, Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth, *Appl. Phys. Lett.* **58**(18), 2021 (1991).
- [17] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, High-power InGaN/GaN double-heterostructure violet light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* **62**(19), 2390 (1993).
- [18] S. Nakamura, G. Fosal, *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers* (Springer, 1997).
- [19] H. Y. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, M. A. Reshchikov, Ü. Özgür, H. Morkoç, Highly conductive and optically transparent GZO films grown under metal-rich conditions by plasma assisted MBE, *Phys. Status Solidi RRL* **4**(3-4), 70 (2010).
- [20] S. Burinskas, *Synthesis and Investigation of the Multicomponental Thin Films*, Ph.D. thesis, Kaunas University of Technology (2011).
- [21] S. Burinskas, J. Dudonis, D. Milcius, M. Karaliunas, E. Kuokstis, Synthesis of ZnO:N thin films by reactive DC magnetron sputtering, *Lith. J. Phys.* **50**(3), 325 (2010).

- [22] Y. Chen, N. T. Tuan, Y. Segawa, H.-J. Ko, S.-K. Hong, T. Yao, Stimulated emission and optical gain in ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy with buffers, *Appl. Phys. Lett.* **78**(11), 1469 (2001).
- [23] T. Moriya, T. Kushida, Luminescence spectra due to exciton-exciton collisions in semiconductors. I. Spontaneous emission spectra, *Journal of the Physical Society of Japan* **40**(6), 1668 (1976).
- [24] T. Moriya, T. Kushida, Luminescence spectra due to exciton-exciton collisions in semiconductors. II. Stimulated emission spectra, *Journal of the Physical Society of Japan* **40**(6), 1676 (1976).
- [25] P. G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, M. Osinski, Blue temperature-induced shift and band-tail emission in InGaN-based light sources, *Appl. Phys. Lett.* **71**(5), 569 (1997).
- [26] E. Kuokstis, W. H. Sun, M. Shatalov, J. W. Yang, M. A. Khan, Role of alloy fluctuations in photoluminescence dynamics of AlGaN epilayers, *Appl. Phys. Lett.* **88**(26), 261905 (2006).
- [27] K. Kazlauskas, G. Tamulaitis, A. Zukauskas, M. A. Khan, J. W. Yang, J. Zhang, G. Simin, M. S. Shur, R. Gaska, Double-scaled potential profile in a group-III nitride alloy revealed by Monte Carlo simulation of exciton hopping, *Appl. Phys. Lett.* **83**(18), 3722 (2003).

Mokslinių straipsnių disertacijos tema sąrašas

1. M. Karaliūnas, V. Šukauskas, E. Kuokštis, S.-Y. Ting, J.-J. Huang ir C.-C. Yang, Band tail filling effect in MBE-grown ternary MgZnO epitaxial layers with high Mg content, *Phys. Status Solidi C priimtas* (2013).
2. M. Karaliūnas, T. Serevičius, E. Kuokštis, S. Juršėnas, S.-Y. Ting, J.-J. Huang ir C.-C. Yang, Optical Characterization of MBE-grown ZnO Epilayers, *Advanced Materials Research* **222**, 86 (2011).
3. S. Burinskas, J. Dudonis, D. Milčius, M. Karaliūnas ir E. Kuokštis, Synthesis of ZnO:N thin films by reactive DC magnetron sputtering, *Lith. J. Phys.* **50**(3), 325 (2010).
4. E. Kuokštis, M. Karaliūnas, S. Juršėnas, S. Miasojedovas, T. Serevičius, S.-Y. Ting, J.-J. Huang ir C.-C. Yang, Photoluminescence studies of MBE-grown ZnO and MgZnO epitaxial layers, *Phys. Status Solidi C* **6**(12), 2668 (2009).
5. M. Karaliūnas, E. Kuokštis, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, V. Hoffmann ir A. Knauer, Optical gain dynamics in InGaN/InGaN quantum wells, *Proc. SPIE* **7142**, 71420U (2008).
6. V. Hoffmann, A. Knauer, F. Brunner, C. Netzel, U. Zeimer, S. Einfeldt, M. Weyers, G. Tränkle, J. M. Karaliūnas, K. Kazlauskas, S. Jursenas, U. Jahn, J.R. van Look ir M. Kneissl, Influence of MOVPE growth temperature on the structural and optical properties of InGaN MQW laser diodes, *J. Cryst. Growth* **310**, 4525 (2008)

Konferencijų pranešimų disertacijos tema sąrašas

1. E. Kuokštis, M. Karaliūnas, M. Stasiūnas, S.-Y. Ting, J.-J. Huang ir C.-C. Yang, CdZnO/ZnO daugialypių kvantinių duobių optoelektronikos taikymams optinės savybės, standinis pranešimas S1-65. „40-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija” (LNFK-40), 2013 m. birželio 10 – 12 d. Vilnius, Lietuva.
2. E. Kuokštis, V. Šukauskas, M. Karaliūnas, S. Marcinkevičius, V. Liuolia, S.-Y. Ting, J.-J. Huang ir C.-C. Yang, Taikytinų optoelektronikos aktyviosioms terpėms MgZnO epitaksinių sluoksnių tyrimai, standinis pranešimas S1-64. „40-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija” (LNFK-40), 2013 m. birželio 10 – 12 d. Vilnius, Lietuva.

3. H. Liu, M. Karaliūnas, V. Čeledinas, K. Jarašiūnas, V. Avrutin, N. Izyumskaya, M. Reshchikov, Ü. Özgür ir H. Morkoç, Optical Properties of Highly Conductive and Transparent GZO Grown by Molecular Beam Epitaxy, žodinis pranešimas Z14.08. „2012 MRS Fall Meeting & Exhibit”, 2012 m. lapkričio 25 – 30 d., Bostonas, Masačusetso valstija, JAV.
4. M. Karaliūnas, V. Šukauskas, E. Kuokštis, S.-Y. Ting, J.-J. Huang ir C.-C. Yang, Band tail filling effect in MBE grown ternary MgZnO epitaxial layers with high Mg content, stendinis pranešimas 76. „The 7th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials” (IWZnO-2012), 2012 m. rugsėjo 11 – 14 d., Nica, Prancūzija.
5. M. Karaliūnas, M. Stasiūnas, E. Kuokštis, S.-Y. Ting, J.-J. Huang ir C.-C. Yang, CdZnO/ZnO kvantinių darinių fotoluminescencijos dinamika, stendinis pranešimas S1-40. „39-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija” (LNFK-39), 2011 m. spalio 6 – 8 d. Vilnius, Lietuva.
6. M. Karaliūnas, V. Tumas, E. Kuokštis ir E. Anisimovas, Exciton-Exciton Interaction Models in ZnO, žodinis pranešimas O3-2. „International Conference Advanced Optical Materials and Devices” (AOMD-7), 2011 rugpjūčio 28 – 31 d., Vilnius, Lietuva.
7. M. Karaliūnas, V. Šukauskas, T. Serevičius, E. Kuokštis, S.-Y. Ting, J.-J. Huang ir C.-C. Yang, The Band Tail Filling Effects in Ternary MgZnO Epitaxial Layers, stendinis pranešimas P58. „The 13-th International Conference - School Advanced Materials and Technologies”, 2011 rugpjūčio 27 – 31 d., Palanga, Lietuva. ISSN 1822-7759.
8. M. Karaliūnas, E. Kuokštis, K. Y. Chen, S. Y. Ting, J. J. Huang, C. H. Liao, C. Y. Chen ir C. C. Yang, Photoluminescence Properties of InGaN/GaN and CdZnO/ZnO Multiple Quantum Wells for Light-Emitting Diodes, žodinis pranešimas. „16th Semiconducting and Insulating Materials Conference” (SIMC-XVI), 2011 birželio 19 – 23 d., Stokholmas, Švedija.
9. M. Karaliūnas, Photoluminescence decay time study of CdZnO/ZnO and InGaN/GaN QWs LED structures, žodinis pranešimas. „The Internships of PhD students in Foreign Science Centres”. 2011 kovo 17 d., Vilnius, Lietuva.
10. M. Karaliūnas, E. Kuokštis, S.Y. Ting, J.J. Huang ir C.-C. Yang, Optical Properties of CdZnO Multiple Quantum Wells, stendinis pranešimas P68. „The

12-th International Conference Advanced Materials and Technologies and Summer School European Doctorate in Physics and Chemistry of Advanced Materials”, 2010 rugpjūčio 27 – 31 d., Palanga, Lietuva. ISSN 1822-7759.

11. M. Karaliūnas, T. Serevičius, E. Kuokštis, S. Juršėnas, S. Y. Ting, J. J. Huang ir C.-C. Yang, Optical Characterization of MBE-grown ZnO Epilayers, žodinis ir stendinis pranešimas. „The 9th International Conference on Global Research and Education”, 2010 rugpjūčio 9 – 12 d., Ryga, Latvija.
12. M. Karaliūnas, E. Kuokštis, S. Y. Ting, J. J. Huang ir C.-C. Yang, Stimulated Emission Study in MBE-Grown ZnO Epilayers, stendinis pranešimas TuP62. „XXXIX Jaszowiec 2010 International School and Conference on the Physics of Semiconductors”, 2010 birželio 19 – 24 d., Krynica-Zdrój, Lenkija.
13. M. Karaliūnas ir E. Kuokštis, Optical Gain Coefficient Spectra in MBE-Grown ZnO Epilayers, žodinis pranešimas. „International Conference of Young Scientists”, 2010 balandžio 29 – 30 d., Šiauliai, Lietuva.
14. M. Karaliūnas, P. Ščajev ir K. Jarašiūnas, Room Temperature Photoluminescence Spectra in Bulk 3C-SiC Crystals, stendinis pranešimas P39. „The 11-th International Conference-School Advanced Materials and Technologies”, 2009 rugpjūčio 27 – 31 d., Palanga, Lietuva. ISSN 1822-7759.
15. M. Karaliūnas, E. Kuokštis, S. Juršėnas, S. Miasojedovas, T. Serevičius, S.-Y. Ting, J.-J. Huang ir C.-C. Yang, Photoluminescence studies of MBE-grown ZnO and MgZnO epiaxial layers, žodinis pranešimas. „15th Semiconducting and Insulating Materials Conference” (SIMC-XV), 2009 birželio 15 – 19 d., Vilnius, Lietuva.
16. M. Karaliūnas, E. Kuokštis, S.-Y. Ting, J.-J. Huang ir C.-C. Yang, Optical Gain in MBE-Grown ZnO Layers, stendinis pranešimas S1-38. „38-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija” (LNFK-38), 2009 birželio 8 – 10 d. Vilnius, Lietuva.

Neįtrauktų į disertaciją mokslinių straipsnių sąrašas

1. P. Ščajev, M. Karaliūnas, E. Kuokštis ir K. Jarašiūnas, Radiative and nonradiative recombination rates in cubic SiC, J. Lumin. **134**, 588 (2013).
2. P. Ščajev, P. Onufrijevs, G. Manolis, M. Karaliūnas, S. Nargelas, N. Jegenyes, J. Lorenzzi, G. Ferro, M. Beshkova, R. Vasiliauskas, M. Syväjärvi, R. Yakimova,

- M. Kato ir K. Jarašiūnas, On applicability of time-resolved optical techniques for characterization of differently grown 3C-SiC crystals and heterostructures, *Material Science Forum* **711**, 159 (2012).
3. M. Karaliūnas, P. Vitta, A. Žukauskas, A. Zahnd, D. Bista, B. B. Chhetri ir M. R. Updhyaya, Characterization of Nepali Solid-state Lamps, *Electronics and Electrical Engineering* **89**(1), 29 (2009).

Abstract

In this work, the results on ZnO, MgZnO and CdZnO epitaxial layers, heterostructures and quantum well structures studied by means of advanced spectroscopy techniques are presented. The research was done addressing to the up-to-date issues on ZnO and related materials applications in optoelectronics. The following aspects are investigated in this work: (i) stimulated emission mechanisms of high quality ZnO epitaxial layers; (ii) optical properties of highly conductive Ga doped ZnO epitaxial layers; (iii) characterization of N doped ZnO layers; (iv) exciton localization effect in ternary MgZnO epitaxial layers; (v) optical characterization of CdZnO/ZnO multiple quantum wells structures for LED application.

Number of advanced spectroscopy techniques were applied in the study of the ZnO and ZnO-based structures. In this work, the experiments were carried out applying the spectrally-resolved time-integrated photoluminescence (PL) spectroscopy in stationary or quasistationary (nanosecond) excitation conditions, as well picosecond pulsed excitation in time-resolved experiments. The transmission spectroscopy was applied for the absorption spectra measurements. The time-resolved PL spectroscopy was used for carrier dynamics investigation applying the time correlated single photon counting technique, streak camera technique or the time-resolved spectrally-integrated PL decay measurement technique with the Kerr gate. The light-induced transient gratings (LITG) technique was used for investigation of carrier dynamics. The advanced scanning near optical field microscopy (SNOM) was used for PL measurements with nano-scale resolution. Together with optical characterization the crystal structure analysis was carried out using X-ray diffraction, atomic force microscopy and scanning electron microscopy, as well as energy dispersive X-ray spectroscopy.

The P -band due to exciton-exciton interaction in ZnO PL spectra is usually overlapped with the PL bands caused by other radiative recombination mechanisms. In order to determine the position of P -band, the exciton-exciton interaction model was analyzed theoretically. The theoretical P -band maximum is in typical energy position by two excitons binding energy E_x^b from the band gap energy. However, there is an experimental fact of diversity of the P -band energies varying from sample to sample. This can be the result of free exciton interaction with localized exciton with lower energy by value of localization energy E_{loc} . This is shown by calculations of the P -band taking into account the localized excitons.

The PL investigation of the molecular beam epitaxy (MBE) grown MgZnO layers revealed the S -shaped PL peak position dependence on temperature. This behavior is attributed to the carrier localization in randomly distributed potential field fluc-

tuations. However, we have measured PL peak position dependence on temperature with two blue-shifts for samples with high Mg content. The model of the band-filling of DOS tails is created with the presence of the two energy separated Gaussian-like DOS tails. The SNOM experiment proved the presence of less than 100 nm width Mg rich areas with enhanced luminescence intensity. The carriers are localized within Mg rich areas due to Mg inhomogeneous distribution and are prevented from escaping to Mg absent areas by potential barriers. It proves the double scale potential field profile described from PL experiment results.

The PL intensity of CdZnO/ZnO MQW structures is by two orders of magnitude lower than that of InGaN/GaN MQW structures. The PL decay time of CdZnO/ZnO MQWs was measured in the range from 30 ps to 50 ps and it depends on the growth conditions. The measured PL decay time of InGaN/GaN MQWs is around 4 ns, therefore it is two orders of magnitude greater than for CdZnO/ZnO MQWs. The difference in the PL properties of CdZnO/ZnO and InGaN/GaN MQW LED structures for 505 nm emission can not be attributed merely to the crystal quality of the active layers, as the internal quantum efficiency is 5 and 15 %, respectively. It was ascertained, that small carrier localization effect in CdZnO/ZnO MQW structures is the important reason for the low emission efficiency.

Trumpos žinios apie autorių

Vardas Pavardė	Mindaugas Karaliūnas
Gimęs	1983 m. balandžio 17 d., Vilnius, Lietuva
Adresas	P. Žadeikos 13-46, LT-06324 Vilnius, Lietuva
El. paštas	mindaugas.karaliunas@ff.vu.lt
Išsilavinimas	
2002 m.	Fabijoniškių vidurinė mokykla
2002-2006 m.	Bakalauro studijos Vilniaus universitete, Fizikos fakultete
2006-2008 m.	Magistro studijos Vilniaus universitete, Fizikos fakultete
2008-2012 m.	Doktorantūra Vilniaus universitete
Darbo patirtis	
2006-2008 m.	Vilniaus universitetas, Taikomųjų mokslų institutas, technikas
2006-2007 m.	ES struktūrinių fondų paramos projektas „Optostud: optoelektronikos studijų ir mokslo programos kūrimas”, vykdytojas
2008-2012 m.	Vilniaus universitetas, Taikomųjų mokslų institutas, inžinierius
2010 m.	Lietuvos mokslų tarybos trišalis Lietuvos-Latvijos-Taivano mokslinių tyrimų projektas „Nitridų ir oksidų puslaidininkinių nanodarinių energinių technologijų taikymams tyrimas”, inžinierius
2011 m.	Studijų kokybės vertinimo centras, ekspertas
2011-2012 m.	Lietuvos mokslų tarybos mokslininkų grupių projektas „Priverstinė spinduliuotė plačiatarpiuose AlGaIn heterodariniuose”, jaunesnysis mokslo darbuotojas
Specializacija	Puslaidininkinių ir jų darinių optinis charakterizavimas fotoluminescencijos spektroskopijos metodais, puslaidininkinių fotoluminescencijos spektrų modeliavimas.
Stażuotės	
2007.08-2008.01	Studijos ir mokslinė praktika Linköpingo universitete, Švedijoje, pagal „Erasmus” studentų mainų programą.
2010.12-2011.02	Stażuotė Nacionalinio Taivano universiteto Fotonikos ir optoelektronikos institute
Apdovanojimai	2009 m. Lietuvos jaunųjų mokslininkų sąjungos metų pranešimo apdovanojimas už žodinį pranešimą „Šviestukai ir lazeriniai diodai” 2010 m. Geriausio stendinio pranešimo apdovanojimas konferencijoje „12th School-Conference „Advanced Materials and Technologies”
Publikacijos	9 straipsniai (3 iš jų žurnaluose, įtrauktuose į ISI duomenų bazę) ir 26 pranešimai konferencijose.