Raport științific sintetic

privind implementarea proiectului

Creșterea și modelarea de reflectori Bragg pentru microcavități cuantice

în perioada octombrie 2011 – septembrie 2014

Etapa 1 (octombrie 2011 - decembrie 2011)

Simularea și proiectarea asistată de *computer* a reflectorilor Bragg, care au fost crescute prin tehnici laser în etapele următore, oferă posibilitatea de a modela o multitudine de tipuri de reflectori Bragg pentru microcavități semiconductoare folosind *teoria matricei de transfer*. Această abordare face posibilă o estimare *a priori* a efectelor pe care diferite tipuri de interacții și mecanisme fizice le pot avea asupra proprietăților optice ale structurilor rezultante, cum ar fi: i) dependența de lungimea de undă a coeficienților optici ai materialelor; ii) lărgirea spectrală indusă de prezența agenților de dopaj; iii) posibila variație a coeficienților optici datorită prezenței dopanților, etc.

O simulare a unui spectru de reflectanță este ilustrată mai jos, pentru cazul unui reflector Bragg alcătuit din 8 perechi de Al_{0.2}Ga_{0.8}N/AlN crescute pe un substrat de Si (111). Grosimea straturilor este ajustată în așa fel încât banda de reflexie să fie centrată pe o energie v_0 de 3.49 eV (~355 nm), aceasta fiind energia de recombinare radiativă a unui exciton liber al GaN, la temperatura camerei. Parametrii utilizați în această simulare sunt: indicele de refracție al mediului de incidență (aer), $n_0 = 1$; indicii de refracție ai AlN ($n_{AIN} = 2.165$) și Al_{0.2}Ga_{0.8}N ($n_{AI0.2Ga0.8N} = 2.52$) la 355 nm [N. Antoine-Vincent *et al.*, J. Appl. Phys. 93, 5222 (2003)]; indicele de refracție al substratului de Si (111) ($n_{Si} = 5.64$) la 355 nm [J. Humlicek *et al.*, J. Appl. Phys. **65**, 2827 (1989)].



Spectrul teoretic de reflectivitate al unui reflector Bragg alcătuit din 8 perechi de straturi de $Al_{0.2}Ga_{0.8}N/AIN$ de grosime $\lambda/4$ crescute pe Si (111).

Maximul estimat al reflectanței acestui reflector Bragg este $R \cong 0.94$, la energia centrală ν_0 . Putem defini *banda de reflexie* ca fiind intervalul spectral centrat în ν_0 pentru care R > 0.9. Pentru un număr suficient de mare de straturi (N), lărgimea benzii de reflexie este proporțională cu diferența dintre indicii de refracție ai celor două materiale. În cazul structurii simulată mai sus, banda de reflexie are o lărgime de ~34 nm, ceea ce în domeniul energiei ar corespunde la o lărgime de ~335 meV în acest domeniu spectral.

Principalul pachet de lucru din cadrul acestei etape a fost *Modelarea reflectorilor Bragg utilizând teoria matricei de transfer* (WP1). În acest sens, am dezvoltat un cod numeric pentru platforma MATLAB care incorporează elementele teoriei descrise în acest raport. După cum am arătat, acest program este capabil să simuleze spectrele parametrilor optici ai unor structuri dielectrice complexe, multistrat. El va fi utilizat pentru simularea și proiectarea reflectorilor Bragg care urmează să fie crescuți prin tehnici laser în cadrul etapelor următoare.

Pe partea de laborator, menționăm că în această perioadă au fost efectuate adaptări ale instalațiilor de depunere pentru creșterea de reflectori Bragg, cu aplicații în domeniul microcavităților semiconductoare. În acest sens, fondurile de logistică au fost utilizate pentru: i) achiziționarea unui sistem de microbalanță cu cuarț folosit la monitorizarea *in situ* a grosimii straturilor depuse; și ii) achiziționarea unui generator de radiofrecvență necesar experimentelor de depunere laser pulsată asistată de plasmă a straturilor dielectrice.

Etapa 2 (ianuarie 2012 - decembrie 2012)

Lista activităților desfășurate, conform planului de lucru:

- Simularea de reflectori Bragg folosind teoria matricei de transfer
- Depunerea prin PLD de reflectori Bragg și medii active de ZnO și InN
- Caracterizarea optică (spectroelipsometrie), morfologică (AFM, SEM), structurală (XRD) și compozițională (SIMS) a structurilor obținute.

Rezultate concrete ale etapei:

- Participarea cu 2 postere la conferința EMRS 2012 Spring Meeting
- Redactarea unei lucrări științifice publicată în Romanian Reports in Physics

Studiul straturilor active de InN și ZnO

Înainte de a realiza simulări și creșteri de structuri Bragg propriu-zise s-au considerat două tipuri de medii active pe baza cărora să se decide structura reflectorilor Bragg. Materialele considerate ca medii active au fost InN și ZnO.

InN a fost considerat pentru aplicații în celule solare, LED-uri și diode laser, fiind în prezent folosit în aliaj ternar cu GaN în dispozitive electronice pe bază de heterostructuri [M.R. Krames et al., J. Disp. Technol. 3 (2007) 160]. Probele au fost crescute prin ablația laser a unei ținte de In (puritate >99.999%) în atmosferă controlată de azot. Pulsurile emise de un laser cu ArF (λ = 193 nm, durate de puls de 20 ns, rată de repetiție de 10 Hz, fluență de 2 J/cm²) au fost focalizate pe țintă sub un unghi de 45 de grade.

Tabelul I sintetizează parametrii de creștere pentru probele studiate, care pot fi grupate în 2 seturi: i) unul crescut la diferite fluxuri ale azotului și temperatură constantă a substratului de 550 de grade Celsius (probele A1, B1 și C1), și ii) unul obținut la diferite temperaturi ale substratului și flux constant de azot de 100 sccm (probele A1, A2 și A3).

Probă	Flux de azot	Temepratură a
(nume)	(sccm)	substratului (° C)
A1	100	550
B1	20	550
C1	5	550
A2	100	300
A3	100	50

Tabelul I. Condițiile de creștere ale diferitelor probe de InN.

Spectrele de raze X și imaginile SEM corespunzătoare probelor A1, B1 și C1 sunt prezentate în Figura 1. În spectrele de raze X simbolul "@" este asociat picurilor corespunzătoare InN, în timp ce cele de In₂O₃ sunt marcate cu "#". Contribuțiile substratului de safir sunt desemnate cu "*".



Figura 1. Spectrele de raze X și imaginile SEM ale probelor A1, B1 și C1.

Spectrul de raze X al probei A1 demonstrează o creștere puternic orientată a InN de+a lungul axei c a substratului de safir. Totodată, se observă o contaminare puternică a probelor cu In_2O_3 odată cu scăderea fluxului de azot, în timp ce rata de formare a InN rămâne în bună măsură neafectată, fapt sugerat de intensitățile comparabile ale picurilor (002).

Un alt fel de efect se observă la menținerea constantă a fluxului de azot și descreșterea temperaturii substratului (Figura 2). În locul unei contaminări cu In₂O₃, principalul efect al descreșterii temperaturii substratului este formarea de picături de In pe suprafața substratului. Dispariția InN la temperaturi joase este cel mai probabil cauzată de o energie cinetică redusă a speciilor de In ablate, *i.e.* de o lungime de difuzie mult redusă a acestora, ducând în ultimă instanță la inhibarea formării InN și dând naștere la formarea de picături de In.



Figura 2. Spectrele de raze X și imaginile SEM ale probelor A1, A2 și A3.

Aceste rezultate ilustrează mecanismele fundamental diferite prin care temperatura substratului și fluxul de azot afectează formarea InN în timpul procesului de PLD asistat de plasmă de radiofrecvență. Rezultatele au fost sintetizate sub forma unei lucrări științifice publicată în Romanian Reports in Physics. Ele se mai regăsesc și într-un poster (P3 4) - Structure, morphology, and optical properties of InN and AlN nanostructures obtained by laser techniques - prezentat la EMRS 2012 - Spring Meeting, secțiunea V - Laser materials processing for micro and nano applications.

Deși s-a reușit creșterea cu succes de InN puternic orientat de-a lungul axei *c*, morfologia structurilor crescute este columnară, nefiind adecvată pentru includerea în microcavități cuantice. Astfel, s-a considerat creșterea de ZnO, material cu bune proprietăți excitonice, în vederea realizării ulterioare de microcavități semiconductoare.

Caracteristicile optice ale straturilor subțiri de oxid de zinc obținute prin tehnica PLD au fost determinate folosind un spectro-elipsometru de tip J.A. Woollam V-VASE, cu unghi de incidență variabil și domeniul spectral cuprins intre 250nm si 1700 nm. În cazul oxidului de zinc depus prin tehnica PLD, modelul optic cuprinde 4 straturi de material: substratul (sticlă BK7 sau siliciu plus oxid de siliciu nativ 3 nm), un strat amorf de ZnO (cu grosime de câțiva nm), un strat EMA (efective medium approximation) ce înglobează ZnO cristalin și goluri (creștere columnară) și stratul rugos. Stratul rugos a fost aproximat ca fiind compus din 50% ZnO si 50% aer. In Figura 3 sunt prezentate dependențele indicilor de refracție și ai coeficienților de extincție în funcție de lungimea de undă pentru filmele subțiri de ZnO, precum și valorile oxidului de zinc folosit ca referință în modelul EMA. Indicii de refracție în cazul filmelor depuse prin PLD au valori mai mici decât referința deoarece ei sunt rezultanta unei medieri între cele doua materiale cuprinse in modelul EMA (ZnO și void).



Figura 3. Dependențele de lungimea de undă ale indicilor de refracție și coeficienților de extincție pentru straturile subțiri de ZnO depuse pe sticlă și pe siliciu.

Măsurătorile AFM au evidențiat rugozități de aproximativ 1 nm pentru filmele de ZnO, făcându-le astfel o alternativă viabilă pentru realizarea ulterioară de microcavități cuantice semiconductoare. Aceste rezultate au fost incluse într-un poster (P1 9) - Optical properties of ZnO and MgZnO thin films as a function of thickness and Mg content - prezentat la EMRS 2012 - Spring Meeting, secțiunea V - Laser materials processing for micro and nano applications.

Studiul reflectorilor Bragg de SiO₂/TiO₂

Am considerat că cea mai potrivita soluție pentru realizarea oglinzilor Bragg centrate pe lungimea de undă de 360 nm, este perechea de materiale SiO₂/TiO₂. Straturile de SiO₂ și TiO₂ au fost depuse folosind un laser cu Nd:YAG lucrând la armonica a patra a laserului (266 nm), la o frecvență de repetiție a pulsurilor de 10 Hz și o durată a pulsului de 5 ns. Pentru depunere substratul a fost încălzit la 300 °C si am lucrat în atmosferă de oxigen la o presiune de 5x10⁻² mbar. Distanta ținta-substrat a fost de 4 cm. Filmele subțiri au fost depuse prin ablația țintelor de Si și Ti în atmosfera de oxigen. Folosirea microbalanțelor de cuarț ne-a permis să controlăm grosimile straturilor prin controlul numărului de pulsuri laser. Pentru a produce o structură Bragg cu 3 perechi de straturi $\lambda/4$, centrată pe lungimea de unde de λ = 360 nm, trebuie să considerăm indicele de refracție în calculul grosimii reale a fiecărui strat. Astfel, perechea de materiale SiO₂/TiO₂ trebuie să fie de grosime 61 nm, respectiv 26 nm. Pentru stratul de SiO₂ au fost folosite 8400 de pulsuri, pentru cel de TiO₂ 4200 de pulsuri.

Structura obținută a fost caracterizată prin măsurări de microscopie electronică de transmisie în secțiune (*TEM-cross section*), măsurări de spectro-elipsometrie și SIMS pentru caracterizări compoziționale.

Din măsurătorile TEM au fost determinate morfologia şi grosimile reale ale straturilor structurii Bragg. Se observă (Figura 4) că straturile sunt uniforme, cu rugozitate redusă, iar valoare grosimii acestora este foarte apropiată de cea stabilită prin proiectarea structurii.



Figura 4. Imagine TEM-Cross Section a profilului structurii multistrat.

Spectrele de reflectivitate experimentale determinate în urma măsurărilor de spectroelipsometrie sunt în bună concordanță cu spectrele calculate teoretic (Figura 5).



Figura 5. Spectrele de reflectivitate teoretic și măsurat al unei oglinzi Bragg reale cu 3 perechi SiO_2/TiO_2 .

În cadrul acestei etape s-au studiat două tipuri de straturi active în vederea realizării de microcavități semiconductoare complete și s-a reușit depunerea unui reflector Bragg de SiO₂/TiO₂ ai cărui parametri optici sunt în bun acord cu simulările teoretice.

Ca rezultate concrete ale etapei menționăm: i) publicarea unei lucrări științifice în *Romanian Reports in Physics* și ii) participarea cu două postere la *EMRS 2012 - Spring Meeting,* realizând astfel obiectivele propuse în planul lucru al proiectului pentru această perioadă.

Etapa 3 (ianuarie 2013 - decembrie 2013)

Lista activităților desfășurate, conform planului de lucru:

- Simularea de reflectori Bragg și microcavități optice folosind teoria matricei de transfer
- Depunerea prin PLD și MAPLE de materiale optice AlN și Eu³⁺:LiYF₄
- Caracterizarea optică (spectroelipsometrie), morfologică (AFM, SEM) și structurală (XRD) a structurilor obținute

Rezultate concrete ale etapei:

- Participarea cu 1 poster la conferința EMRS 2013 Spring Meeting
- Redactarea unei lucrări ştiinţifice acceptată spre publicare în Romanian Reports in Physics
- Redactarea unei lucrări științifice acceptată spre publicare în Journal of Physics D

Studiul straturilor optice de AIN depuse prin PLD

Nitrura de aluminiu (AIN) este un semiconductor cu bandă interzisă directă (6.2 eV la temperatura camerei) care în momentul de față este studiat pentru realizarea de surse de lumină în ultraviolet, și implicit de microlaseri având o structură de microcavități semiconductoare.

Probele au fost realizate prin ablația laser pulsată a unei ținte de Al metalic (puritate >99.99%) în atmosferă controlată de azot reactiv. Armonica fundamentală a unui laser cu Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}, \tau = 8 \text{ ns},$ frecvență de repetiție a pulsurilor de 10 Hz) a fost focalizată pe țintă sub un unghi de incidență de 45 de grade. S-au folosit două fluențe laser pentru procesarea probelor: 4, respectiv 8 J/cm². Probele au fost obținute în urma ablației țintei de Al de către 72,000 de pulsuri laser. Materialul ablat a fost colectat pe substraturi de safir (001) și Si (100) cu strat de oxid nativ amplasate pe un cuptor, la 5 cm de țintă. Temperatura substratului a fost menținută la 600 °C pentru toate probele discutate în acest studiu. Întreaga procedură de ablație a fost asistată de prezența plasmei de azot. Azotul molecular (N₂) de înaltă puritate (>99.99%) a fost introdus în generatorul de plasmă de radiofrecvență, funcționând la o putere de 250 W, printr-un *mass-flow controller*. În timpul depunerii, presiunea din camera de reacție a fost menținută constantă la 5 Pa, pentru toate probele discutate mai jos. Înaintea fiecărei depuneri, ținta a fost pre-ablată timp de 15 minute în atmosferă de azot pentru a îndepărta posibila sa contaminare cu oxid de aluminiu.

Figura 6 prezintă un spectru tipic de măsurări de elipsometrie pentru componenta de amplitudine Ψ , și fitarea sa teoretică, pentru un film de AIN crescute pe substrat amorf de Si (100) cu oxid nativ, la o fluență laser de 8 J/cm².



Figura 6. Componenta amplitudinii Ψ măsurată (linie frântă) și fitată teoretic (linie continuă) pentru filmul de AIN crescut pe substrat de Si (100) cu strat de oxid nativ, la o fluență de 8 J/cm².

Dependența de lungimea de undă a indicelui de refracție al filmului subțire de AlN folosită în modelul nostru este reprezentată în figura 7.



Figura 7. Dependența de lungimea de undă a indicelui de refracție al stratului de AIN.

Modelarea utilizată de noi pentru filmul subțire presupune o structură formată din două straturi: un strat de AlN având o grosime de 1.007 μ m (±0.3 nm) crescut deasupra unui strat de SiO₂ având o grosime de 3 nm (±0.3 nm), adică stratul de oxid nativ. În modelul nostru s-a presupus o rugozitate de 9.7 nm (±0.3 nm) pentru stratul de AlN. Datele experimentale au fost fitate cu ajutorul unui model de dispersie Cauchy. Deși această discuție a tratat răspunsul optic al unei probe anume, trebuie menționat faptul că toate probele, depuse atât pe Si (100) cu strat de oxid nativ, cât și pe substraturi de safir, manifestă un răspuns similar.

Filmele subțiri de AlN obținute au o transparență înaltă până la 350 nm. Sub această lungime de undă se poate observa o absorbție puternică. În baza modelului nostru ideal, acest fenomen era de așteptat să devină semnificativ doar pe la 200 nm. Putem lega originea acestei absorbții de împrăștierea puternică a luminii la lungimi de undă joase de către defectele morfologice descoperite în urma investigațiilor AFM.

Rezultatele acestui studiu au fost sintetizate sub forma unei lucrări științifice acceptată spre publicare în *Romanian Reports in Physics*.

Procesarea laser a filmelor subțiri de LiYF₄ dopat cu Eu³⁺: studiu comparativ între PLD și MAPLE

Fluorurile dopate cu pământuri rare sunt una din cele mai studiate clase de materiale pentru aplicații ca: amplificatori optici, ghiduri de undă, *up-conversion*, surse de lumină albă etc. LiYF₄ este studiat în principal datorită potențialului său în aplicații laser, dat fiind numărul mare de linii de emisie pe care acest material îl posedă într-un interval cuprins între IR și UV.

Schema gândită de noi pentru realizarea unui microlaser pe bază de LiYF₄ dopat cu pământuri rare care să funcționeze în baza conceptului de *up-conversion* este ilustrată mai jos. Realizarea unui asemenea sistem de microcavitate semiconductoare nu a fost presupusă în planul inițial al proiectului, însă a fost abordată în urma unei colaborări neformale cu Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor.



Figura 8. Schema unei microcavități semiconductoare pe bază de up-conversion.

PLD este o tehnică adecvată pentru creșterea stoichiometrică de materiale complexe [H.U. Krebs *et al.*, Adv. Solid State Phys. 43, 505 (2003)]. Pe de altă parte, evaporarea laser pulsată asistată de o matrice (MAPLE) este o tehnică folosită cu preponderență pentru creșterea de polimeri și materiale biologice [D.B. Chrisey *et al.*, Chem. Rev. 103, 553(2003)]. Am comparat tehnicile MAPLE și PLD în vederea îmbunătățirii calității filmelor subțiri de Eu³⁺:LiYF₄ pentru potențiale aplicații ca mediu activ în microlaseri.

Figura 9 ilustrează difractogramele în geometrie ω -2 θ (de sus în jos) atât pentru probele obținute prin MAPLE și PLD pe substraturi de Si (100), cât și pentru ținta presată de Eu³⁺:LiYF₄,

respectiv fişa PDF nr. 04-005-5663 pentru LiYF₄ tetragonal monocristalin. Faza materialului ţintă este foarte similară celei LiYF₄ tetragonal monocristalin. Aceeaşi fază se regăseşte atât în filmele crescute prin MAPLE, cât și cele obținute prin PLD.



Figura 9. Difractogramele în geometrie Bragg-Brentano (de sus în jos) pentru probele obținute prin MAPLE și PLD pe substraturi de Si (100), pentru ținta presată de Eu³⁺:LiYF₄, respectiv fișa PDF nr. 04-005-5663 pentru LiYF₄ tetragonal monocristalin.

Pe de altă parte, se observă diferențe majore în morfologia filmelor subțiri obținute cu ajutorul celor două tehnici (Figura 10). Îmbunătățirea rugozității suprafeței în cazul creșterii prin MAPLE este evidentă, acesta fiind de patru ori mai mică decât în cazul PLD. Acesta este un aspect critic în cazul în care Eu³⁺:LiYF₄ este considerat ca strat activ pentru realizarea de microlaseri pa bază de *up-conversion*.



Figura 10. Imagini AFM (sus) și SEM (jos) ale filmelor subțiri de Eu³⁺:LiYF₄ obținute prin MAPLE (stânga), respectiv PLD (dreapta).

Aceste rezultate au fost sintetizate într-o lucrare acceptată spre publicare în Journal of Physics D.

Proiectarea microcavităților semiconductoare cu strat activ de ZnO și oglinzi de SiO2/TiO2

Acest studiu reprezintă continuarea firească a rezultatelor obținute în etapa anterioară. Odată stabilite condițiile de obținere a oglinzilor Bragg și parametrii optici ai straturilor structurii, am proiectat microcavități optice din ZnO cu oglinzi SiO₂/TiO₂. În figura 11a este prezentat profilul de indice de refracție pentru o microcavitate optică formată din oglinzi Bragg cu 3 perechi de straturi si cavitate $3\lambda/2$. După cum se observă, câmpul electromagnetic prezintă noduri la interfața cu oglinzile și 3 ventre în interiorul cavitații. Ventrele sunt punctele în care intensitatea câmpului electromagnetic este maxima. În aceste puncte cuplajul este maxim între radiația optica și excitonul care se formează în material. În figura 11b este prezentat spectrul de reflectivitate pentru o cavitate ideală, ca și în cazul oglinzilor Bragg pentru indici de refracție constanți și fără absorbție în filme, pentru a ilustra cele doua moduri polaritonice simetrice, formate în jurul energiei de 3,44 eV în urma cuplajului între modul cavitații și modul excitonic.



Figura 11. a) Profilul de indice de refracție la o microcavitate optică și amplitudinea câmpului electric al luminii la propagarea prin cavitate. b) Structura de moduri în spectrul de reflectivitate al unei cavități ideale, fără dispersie și absorbție.

În cazul unei structuri reale am considerat valorile (depinzând de lungimea de undă) pentru indicele de refracție si absorbția materialelor ce intră în componența microcavității optice.

Etapa 4 (ianuarie 2014 - septembrie 2014)

Lista activităților desfășurate:

- Depunerea prin PLD a microcavităților semiconductoare cu strat activ de ZnO şi oglinzi de SiO₂/TiO₂
- Caracterizarea structurilor obținute

Rezultate concrete ale etapei:

• Participarea cu 1 poster la conferința EMRS 2014 - Spring Meeting

Conform propunerii inițiale, obiectivul principal al acestui proiect l-a constituit realizarea de reflectori Bragg (DBRs) cu o calitate optică suficient de bună încât aceștia să poată fi considerați pentru realizarea, în perspectivă, de microcavități semiconductoare pentru aplicații în optoelectronică, cum ar fi micro-laserii cu prag de emisie ultra-redus.

În cea de-a doua etapă a proiectului s-a reușit depunerea prin PLD de reflectori Bragg de SiO₂/TiO₂ având o reflectivitate re peste 90% prin ablația alternativă a două ținte de Si, respectiv Ti (vezi Fig. 4 și 5). Acest fapt a permis ca în ultima parte a proiectului să experimentăm realizarea unor structuri care nu au fost prevăzute în planul inițial. Astfel, au fost realizate filme subțiri de fluoruri dopate cu pământuri rare cu potențial în realizarea de microcavități pe bază de *up-conversion* (Etapa 3).

Ultimele noastre eforturi s-au concentrat pe proiectarea și realizarea unei microcavități semiconductoare complete, având o calitate optică suficient de bună încât să permită observarea cuplajului dintre foton și exciton. Dată fiind calitatea optică foarte bună a reflectorilor Bragg de SiO₂/TiO₂ obținuți anterior, etapa 4 s-a axat pe obținerea unei microcavități semiconductoare complete, cu strat activ de ZnO și reflectori de SiO₂/TiO₂.

Au fost produse cavități din ZnO de grosimea λ și de grosime $3\lambda/2$ folosind oglinzi din perechi de filme subțiri de SiO₂/TiO₂.

Parametrii de depunere PLD sunt prezentați în tabelul II. Pentru a obține cavitatea λ având o grosime de 152 nm, pentru stratul de ZnO au fost folosite 24.000 de pulsuri, iar pentru cavitatea $3\lambda/2$ de grosime 228 au fost folosite 36.000 de pulsuri.

Material	Grosime (nm)	Nr. pulsuri laser
Aer	-	-
SiO ₂	61	8400
TiO ₂	26	4200
SiO ₂	61	8400
TiO ₂	26	4200
SiO ₂	61	8400
TiO ₂	26	4200
SiO ₂	61	8400
ZnO	152; 228	24000; 36000
SiO ₂	61	8400
TiO ₂	26	4200
SiO ₂	61	8400
TiO ₂	26	4200
SiO ₂	61	8400
TiO ₂	26	4200
SiO ₂	61	8400
Substrat - Siliciu	-	-

Tabelul II. Structura și condițiile de depunere pentru microcavitățile semiconductoare de ZnO cu reflectori Bragg de SiO₂/TiO₂.

Echiparea instalației de PLD cu microbalanța de cuarț achiziționată în cadrul primei etape a proiectului a constituit un element crucial în controlarea cu precizie a grosimii diferitelor straturi depuse. Figura 12 prezintă imagini de microscopie electronică de transmisie (TEM) în secțiune transversală a structurilor depuse.



Figura 12. Imagini TEM în secțiune transversală a structurii cu oglinzi Bragg de SiO₂/TiO₂ și strat activ de ZnO.

Din imaginile TEM se observă că straturile inferioare ale cavității au o rugozitate mai scăzută decât cele superioare. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că defectele structurale acumulate în timpul creșterii se propagă vertical. În ciuda propagării acestor defecte, rezultatele ulterioare au demonstrat buna funcționalitate și potențialul structurilor obținute de noi.

Pentru a demonstra experimental cuplajul modurilor excitonic și fotonic în microcavitățile optice obținute, probele au fost caracterizate prin spectroelipsometrie. Au fost măsurate spectrele de reflectivitate în funcție de unghiul de incidenta. In figura 13 sunt prezentate spectrele de reflectivitate la diferite unghiuri între 15 si 45 grade, pentru polarizare *s*, respectiv polarizare *p*, în cazul cavității cu stratul activ de ZnO de grosime λ .



Figura 13. Dependența spectrelor de reflectivitate de unghiul de incidență al luminii pentru cavitatea ZnO de grosime λ : a) polarizare *s* (E \perp c); b) polarizare *p* (EIIc).

Spectrul de reflectivitate prezintă doua minime, corespunzatoare modurilor polaritonice. Atunci când unghiul de incidență crește se observă deplasarea modului de joasa energie către energii mai mari. Acest mod corespunde modului cavității, iar deplasarea către "albastru" cu creșterea unghiului se datorează drumului optic mai mare pe care fotonul din cavitate trebuie sa-l parcurgă atunci când unghiul de incidență este mai mare. În același timp, al doilea mod, cel care corespunde excitonului, rămâne practic fix pentru o variație mare a unghiului incident, energia modului excitonic fiind independentă de direcția de propagare a luminii. Atunci când unghiul de incidență este mai mare. Daca are loc un efect de intersectare a traiectoriilor celor două moduri în spectrul de reflectivitate odată cu creșterea unghiului, înseamnă că cele două moduri rămân necuplate. Acesta este cazul spectrelor din figura 13b, care corespunde polarizării *p*.

Se știe că în polarizare *p*, în oxidul de zinc sunt activi doar excitonii C, ce se caracterizează printr-o forță de oscilator relative slabă. Acest lucru se află explicat în lucrarea lui B. Gil și O. Briot, Phys. Rev. B **55**, 2530 (2001) și este ilustrat în figura 14.



Figura 14. Spectre de reflectivitate ale ZnO. În lumina polarizată *s* ($E\perp c$) doar tranzițiile aferente excitonilor A și B sunt active. În polarizare *p* (EIIc) doar tranziția excitonului C este activă. Figură preluată din B. Gil și O. Briot, Phys. Rev. B **55**, 2530 (2001).

Din acest motiv, în polarizare *p*, cuplajul cu cavitatea este la rândul lui slab și practic cele două moduri nu formează poralitoni în cavitate. În schimb, în polarizare *s*, sunt activi excitonul A și B, aceștia având forțe de oscilator cu trei ordine de mărime mai mari decât excitonul C. Acest fapt face ca excitonul B să fie mai bine cuplat cu modul cavității, iar la modificarea unghiului de incidență traiectoriile celor două moduri să nu se mai intersecteze. Ele se apropie până la o distanță minima, a cărei valoare măsurată în meV poarta numele de *Rabi Splitting*. Este vizibil un efect de "*anti-crossing*" al modurilor atunci când se variază unghiul de incidență al luminii, acest efect fiind caracteristic cuplajului forte în microcavități optice, demonstrând prezența polaritonilor în cavitate. Practic, în momentul cuplajului dintre foton și exciton se formează două moduri polaritonice separate de energia Rabi, ce caracterizează puterea cuplajului.

În cazul figurii 13a, energia de despicare Rabi a modurilor polaritonice este de aproximativ Ω = 100 meV, valoare apropiată de cele prezentate în studiile teoretice precedente [M. Zamfirescu et al., Phys. Rev. B **65**, 161205(R) (2002)]. De remarcat este faptul că pentru alte materiale, de exemplu cavitățile din GaAs, acest parametru este de numai 7 meV [H. Deng et al., Rev. Mod. Phys. **82**, 1489 (2010)], iar efectul este vizibil doar la temperaturi criogenice. În cazul ZnO, observarea cuplajului tare la temperatura camerei este posibilă datorită energiei de legătură mari a excitonilor în ZnO, de 60 meV, față de numai 4 meV la GaAs.

În ceea ce privește cavitatea $3\lambda/2$, aceste efecte sunt mai puțin vizibile, grosimea cu 30% mai mare a stratului de ZnO față de cavitatea λ făcând ca absorbția luminii în stratul activ să fie mai mare, și ducând la reducerea considerabilă a efectului de cuplaj în cavitate. De aici rezultă că o serie de parametri ai filmelor ce intra în componența structurii multistrat sunt critici pentru obținerea efectului dorit.

Concluzii finale

Deși în cadrul acestui proiect în mod inițial fusese prevăzută doar realizarea de reflectori Bragg, în final s-a reușit obținerea prin PLD a unei microcavități complete cu strat activ de ZnO și reflectori Bragg de SiO₂/TiO₂ având o reflectivitate de peste 90%. Este de notat faptul că ablația laser pulsată (PLD) s-a dovedit o tehnică viabilă pentru realizarea unor structuri atât de complexe, compuse din 15 straturi individuale depuse alternativ pe un substrat.

Caracterizările spectroscopice au pus în evidență *anticrossing*-ul modurilor polaritonice în cavitatea din ZnO de grosime λ , ceea ce este o dovadă directă a cuplajului forte în microcavitatea fabricată. Faptul că acest cuplaj este vizibil doar în polarizare *s* este un rezultat inedit. Deși există raportări recente asupra cuplajului forte în microcavitățile semiconductoare pe bază de ZnO [Ying-Yu Lai et al., Light: Science & Applications doi:10.1038/lsa.2013.32 (2013)], până în acest moment nu exista o confirmare experimentală a prezicerilor teoretice privind selectivitatea cuplajului forte în funcție de polarizare. Datorită importanței rezultatelor obținute, cercetările asupra structurilor fabricate vor continua dincolo de obiectivele proiectului pentru a putea pregăti viitoare colaborări la nivel internațional.

În ceea ce privește diseminarea rezultatelor, pe perioada derulării proiectului au fost publicate 3 articole în reviste cotate ISI, au fost prezentate 4 postere la trei conferințe internaționale, iar o lucrare științifică cu ultimele rezultate este în curs de redactare, atingându-se astfel obiectivele proiectului.

> Director de proiect, Flavian STOKKER-CHEREGI

F. Shr