Załącznik nr 2

Autoreferat

1. Imię i Nazwisko: Michał Janusz Pawlak

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

Styczeń 2011 – Lipiec 2014

Politechnika Koszalińska, uzyskany stopień: **Doktor Nauk Technicznych: elektronika**; praca doktorska: *Fale termiczne i plazmowe w półprzewodnikach*, promotor: prof. dr. hab. Mirosław Maliński

Październik 2005 - styczeń 2012

Politechnika Warszawska, Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych, kierunek elektronika i telekomunikacja, specjalność techniki multimedialne, uzyskany tytuł: **Inżynier**;

Kwiecień 2004 – marzec 2007

Ruhr Uniwersytet Bochum, Niemcy, Wydział Fizyki i Astronomii, Studium Doktoranckie, uzyskany stopień: **Doktor Nauk Przyrodniczych w zakresie fizyki (doktor rer. nat.**); praca doktorska: Thermal and electrical properties of semiconductors measured by means of photopyroelectric and photocarrier radiometry techniques, promotor: prof. dr Josef Pelzl Praca obroniona 01.2010.

Październik 1991 – czerwiec 2001

Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, kierunek Fizyka, specjalność Optoelektronika i fizyka laserów; uzyskany tytuł: **Magister Fizyki**;

Październik 1996 – czerwiec 1999 Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, kierunek Fizyka, specjalność – Fizyka doświadczalna; uzyskany tytuł: **Licencjat Fizyki**;

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych:

04.2007 – 08.2007 Asystent na Ruhr Uniwersytet Bochum, Niemcy 09.2007 – 04.2008 Asystent na Uniwersytecie w Toronto, Kanada 11.2008 – 03.2009 Asystent na Ruhr Uniwersytet Bochum, Niemcy 03.2012 – obecnie – Adiunkt w Instytucie Fizyki UMK

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

Jako osiągnięcie naukowe wynikające z ustawy wskazuję monotematyczny cykl publikacji pod zbiorczym tytułem:

Nowe metody badania materiałów półprzewodnikowych w obszarze podczerwonym

H1. M. Pawlak, M. Chirtoc, N. Horny, J. Pelzl, Spectrally Resolved Modulated Infrared Radiometry (SR-MIRR) of Photothermal, Photocarrier and Photoluminescence Response of CdSe Crystals: Determination of Optical, Thermal and Electronic Transport Parameters, J. Appl. Phys. 119 (2016); 125108, IF = 2.068;

H2. M. Pawlak, K. Strzałkowski, Identification of the photoluminescence response in the frequency domain modulated infrared radiometry signal of ZnTe:Cr bulk crystal, Infrared Phys. Techn. 78 (2016); 190 - 194, IF = 1.713

H2a M. Pawlak, Comments on the paper: M. Pawlak, K. Strzałkowski, Identification of the photoluminescence response in the frequency domain modulated infrared radiometry signal of ZnTe:Cr bulk crystal, Infrared Phys. Techn. 78 (2016) 190–194, Infrared Phys. Techn. 85 (2017); 502 - 503, IF = 1.851

H3. M. Pawlak, M. Streza, C. Morari, K. Strzałkowski, M. Depriester, M. Chirtoc, Quantitative Thermal Wave Phase Imaging of an IR semi-transparent GaAs wafer using IR lock-in thermography, Meas. Sci. Technol. 28 (2017); 025008, IF = 1.685

H4. M. Pawlak, A. Panas, A. Ludwig, A.D. Wieck, On measurement of the thermal diffusivity of moderate and heavily doped semiconductor samples using modulated photothermal infrared radiometry, Thermochim. Acta 650 (2017); 33 - 38, IF = 2.189

H5. M. Pawlak, S. Pal, A. Ludwig, A.D. Wieck, On the infrared absorption coefficient measurement of thick heavily Zn doped GaAs using spectrally resolved modulated photothermal infrared radiometry, J. Appl. Phys. 122 (2017); 135109, IF = 2.176

H6. M. Pawlak, S. Pal, S. Scholz, A. Ludwig, A.D. Wieck, Simultaneous measurement of thermal conductivity and diffusivity of an undoped Al0.33Ga0.67As thin film epitaxially grown on a heavily Zn doped GaAs using spectrally-resolved modulated photothermal infrared radiometry, Thermochim. Acta 662 (2018) 59-64, IF = 2.189

H7. M. Pawlak, On radiative lifetime measurement of chromium transitions in Cr doped ZnSe and ZnTe crystals using the frequency domain modulated infrared radiometry, Infrared Phys. Techn. 92 (2018) 90-95, IF= 1.851,

H8. M. Pawlak, N. Horny, S.Scholz, C. Ebler, A. Ludwig, A.D. Wieck, Simultaneous measurement of infrared absorption coefficient of a C doped Al0.33Ga0.67As thin film and thermal boundary resistance between the thin film and heavily Zn doped GaAs substrate using spectrally-resolved modulated photothermal infrared radiometry, Thermochim. Acta 667 (2018) 73-78, IF = 2.189

H9. M. Pawlak, Simple method for determination the effective infrared absorption coefficient of semiconductor wafer using the modulated photothermal infrared radiometry, Infrared Phys. Techn. 97 (2019) 43-47, IF= 1.851

Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

1. Wstęp

Metody spektroskopowe różnego rodzaju sa stosowane do badania makroskopowych i mikroskopowych właściwości materiałów półprzewodnikowych. Każdy zakres spektralny oddziałującego z półprzewodnikiem promieniowania jest związany z określonym rodzajem spektroskopii i daje informacje o różnych parametrach fizycznych badanego układu. Metody spektroskopii optycznej wymagają odpowiedniego przygotowania badanych próbek uwzględniania odbitego promieniowania lub tego, które przez nią przeniknęło. Do pomiarów widm absorpcji można wykorzystać inną metodę - spektroskopię fototermiczną. Sygnał fototermiczny powstaje W wyniku absorpcji energii promieniowania elektromagnetycznego, która to energia jest następnie zamieniana na energię cieplną (przekazanie energii do próbki na sposób ciepła) w wyniku relaksacji bezpromienistej nośników. Na wartość generowanego sygnału fototermicznego nie wpływa część energii która przeszła przez próbkę lub jest rozpraszana. Metody fototermiczne pozwalają określić parametry optyczne (współczynnik absorpcji), termiczne (przewodnictwo i dyfuzyjność termiczna) i rekombinacyjne (czas życia nośników, prędkość rekombinacji powierzchniowej, dyfuzyjność nośników). Radiometria w podczerwieni (ang. modulated photothermal infrared radiometry, PTR) jest bezkontaktowa metoda fototermiczna, która mierzy modulowane natężeniowo promieniowanie cieplne powstałe w wyniku wzbudzenia próbki modulowaną natężeniowo wiązką promieniowania elekromagnetycznego (najczęściej lasera). Została ona po raz pierwszy zastosowana w roku 1979 przez Nordala i Kanstada [1]. Metoda PTR dzieli się na 3 grupy zależnie od sposobu wzbudzenia badanych próbek:

- 1. wzbudzenie impulsowe "pulsed photothermal radiometry" (PPTR)
- 2. wzbudzenie periodycznie modulowanym promieniowaniem,
- 3. możliwa jest kombinacja 1 i 2.

Ważną zaletą metody PTR przy wzbudzeniu periodycznym jest możliwość badania materiałów przy wysokich częstotliwościach modulacji wiązki wzbudzającej (w praktyce do częstotliwości kilku MHz). Pozwala ona zatem badać bardzo cienkie warstwy.

Początkowo metoda PTR była stosowana do badania właściwości optycznych i termicznych próbek nieprzezroczystych w obszarze podczerwieni polegało na pokryciu próbki cienką, nieprzezroczystą w obszarze podczerwonym, warstwą. Niestety, dodatkowa warstwa komplikuje analizę charakterystyk częstotliwościowych, ponieważ należy uwzględnić właściwości termiczne warstwy i interfejsu pomiędzy warstwą a próbką [2, 3]. W związku z tym zostały zaproponowane inne koncepcje analizy sygnału PTR z próbek półprzezroczystęj w obszarze podczerwieni próbki szarej farby o grubości 48 µm na miedzi. Autorzy pracy zakładając, że efektywny współczynnik absorpcji jest stały wzdłuż grubości cienkiej warstwy i niezależny od długości fali w zakresie czułości detektora, byli w stanie wyjaśnić zmiany fazy sygnału PTR. Z kolei Majaron et al. [5] poprzez symulacje

numeryczne wykazali, że efektywny współczynnik absorpcji w podczerwieni może prowadzić do dużych błędów w rozkładzie przestrzennym temperatury opisującym sygnał PTR przy wzbudzeniu impulsowym, jeśli współczynnik absorpcji badanego materiału zmienia się wyraźnie w funkcji długości fali jak w przypadku materiałów biologicznych. Aby częściowo uniknąć tego niekorzystnego efektu zostały przeprowadzone przez autorów prac [6] i [7] pomiary PTR spektralnie-rozdzielone. W tych pracach autorzy badali próbki dwuwarstwowe (SiC na krzemie oraz SiN na kwarcu), jednak nie wyznaczyli oni żadnych parametrów charakterystycznych dla cienkich warstw.

Istotnym osiągnięciem przedłożonego cyklu publikacji jest zaproponowanie odpowiednich metod wyznaczania parametrów optycznych w podczerwieni i termicznych (przewodnictwo cieplne, dyfuzyjność termiczna i termiczna rezystancja interfejsu) próbek jednowarstwowych (H1, H3, H4, H5, H9) oraz dwuwarstwowych (H6, H8). Zauważano, że aby otrzymać prawidłowe wartości parametrów termicznych i rekombinacyjnych niezbędna jest wiedza o właściwościach optycznych próbki w podczerwieni. Właściwości optyczne w podczerwieni materiałów mogą być wyznaczone za pomocą metody PTR lub/i uzyskane w wyniku dodatkowych pomiarów za pomocą np. spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR). Jednak dodatkowe pomiary wymagają specjalnego przygotowania próbek (wypolerowanej powierzchni próbki) oraz nie zawsze możliwe jest wyznaczenie współczynników absorpcji w podczerwieni badanych próbek (H5, H6). W związku z powyższym zostały przeprowadzone pomiary spektralnie-rozdzielone PTR (SR-PTR) ze znacznie lepszą dokładnością spektralną niż w pracach [6, 7], a także otrzymane wartości współczynnika absorpcji w podczerwieni zostały porównane z wynikami otrzymanymi za pomocą spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR). Ważną zaletą metody SR-PTR jest jednoczesny pomiar właściwości optycznych W podczerwieni oraz termicznych i rekombinacyjnych materiałów półprzewodnikowych [H1, H3, H4]. Szczególnie metoda SR-PTR jest efektywna w badaniu grubych próbek silnie absorbujących promieniowanie podczerwone oraz cienkich warstw naniesionych na tego typu podłoża. Za pomocą metody SR-PTR było możliwe uzyskanie wartości współczynnika absorpcji w podczerwieni grubej próbki GaAs:Zn podczas gdy nie był możliwy pomiar tej próbki metodą FTIR w konfiguracji transmisyjnej, natomiast wyniki uzyskane za pomocą metody FTIR w konfiguracji odbiciowej prowadziły do niewiarygodnych zależności współczynnika absorpcji w podczerwieni od długości fali [H5]. Wykazano również, że możliwe jest otrzymanie informacji o współczynniku absorpcji w podczerwieni cienkich warstw niedomieszkowanych i domieszkowanych. Przeprowadzone pomiary FTIR w konfiguracji odbiciowej wykazały dla niedomieszkowanej cienkiej warstwy AlGaAs, że jedynie możliwe jest określenie grubości tej warstwy [H6]. Dodatkowo możliwy jest pomiar termicznej rezystancji interfejsu za pomocą metody SR-PTR. W próbce AlGaAs:C/GaAs:Zn zauważono, że termiczna rezystancja interfejsu jest dwie wielkości większa niż w przypadku niedomieszkowanej warstwy AlGaAs/GaAs:Zn [H8]. Efekt ten przypisano procesowi domieszkowania warstwy za pomocą domieszkowania modulacyjnego. W związku z tym, jednoczesne wyznaczania współczynnika absorpcji cienkiej warstwy oraz termicznej rezystancji interfejsu daje unikalną możliwość badania tego efektu bardziej dokładnie. Warto również zauważyć, że metodą SR-PTR możliwy jest pomiar poziomu koncentracji domieszek (poprzez współczynnik absorpcji w podczerwieni) cienkich warstw naniesionych na silnie domieszkowane podłoże. Pomiar metodami elektrycznymi (metodami Halla czy C-V) takich próbek nie jest możliwy ze względu na silnie domieszkowane podłoże i warstwę. Jedynie dla niedomieszkowanej cienkiej warstwy AlGaAs/GaAs:Zn udało się wyznaczyć koncentrację domieszek metodą C-V. Należy podkreślić, że za pomocą metody SR-PTR zostało wykazane, że dla materiałów półprzewodnikowych, efektywny współczynnik absorpcji w podczerwieni dobrze określa właściwości optyczne w podczerwieni półprzewodników. Jeśli nie jest wymagana dokładna informacja o właściwościach optycznych w podczerwieni (np. zjawiskach fizycznych zachodzących w próbce) wówczas efektywna wartość współczynnika może być stosowany zamiennie ze współczynnikiem absorpcji w podczerwieni.

Dodatkowo, dla umiarkowanie domieszkowanych próbek półprzewodnikowych możliwe było wyznaczenie parametrów rekombinacyjnych takich jak czas życia nośników τ , dyfuzyjność D oraz prędkość rekombinacji powierzchniowej powierzchni S_I . Było to możliwe ponieważ niezależnie od składnika termicznego w sygnale PTR może jeszcze występować składnik plazmowy, który jest wynikiem zmian emitancji na skutek fal plazmowych Δn [9-11]:

$$S_{PTR} \sim S_{termiczny}(\beta_{IR}, \alpha, k, L) + S_{plazmowy}(\tau, D, S_1, L),$$
(1)

gdzie β_{lR} jest współczynnikiem absorpcji w podczerwieni, *L* jest grubością próbki, α jest dyfuzyjnością termiczną oraz *k* jest przewodnictwem cieplnym. Kolejnym osiągnięciem przedłożonego cyklu publikacji jest wykazanie za pomocą metody SR-PTR, że sygnał PTR może zawierać również składnik fotoluminescencyjny (H1, H2, H2a, H7). Wynika stąd, że wyniki uzyskane przy użyciu metody PTR mogą zależeć również od procesów radiacyjnych zachodzących w próbce. W związku z tym, jeśli sygnał PTR zawiera składnik fotoluminescencyjny wówczas konieczna jest zmiana nazwy metody w języku angielskim: Modulated infrared radiometry. Otrzymane wyniki mogą być podstawą opracowania nowego typu spektrometru, który będzie łączył zalety z jednej strony spektroskopii i kalorymetrii, a z drugiej spektroskopii absorpcyjnej i fotoluminescencyjnej. Jednak wadą tej metody jest jej punktowy charakter (powierzchnia detektora ~1 mm²) co wynika z punktowego wzbudzenia fal termicznych i optycznych w podczerwieni można zastosować termografię fazoczułą wykorzystującą metodę fal termicznych biorącą pod uwagę właściwości optyczne próbki w podczerwieni [H3].

Warto podkreślić, że otrzymane wyniki opublikowane w cyklu prac H1-H9 stały się podstawą do zaproszenia mnie do napisania referatu zaproszonego na ten temat z cyklu *Perspectives* (https://scitationinfo.org/p/1XPS-3F8/jappphys-invited-perspectives) w *Journal of Applied Physics* (w załączniku znajduje się otrzymane zaproszenie), który właśnie redaguję.

2. Podstawy teoretyczne.

Dla *punktowych* (ang. single-detector) metod korzystających z fal termicznych, takich jak metoda PTR, mierzony sygnał pomiarowy zawiera jedynie informacje tylko z małego obszaru próbki (jeśli wiązka lasera o średnicy d jest dużo mniejsza niż powierzchnia próbki) lub dostarcza uśrednioną wartość parametrów (jeśli d jest porównywalne z powierzchnią próbki). Dodatkowo detekcja sygnału z badanej próbki jest również ograniczona powierzchnia aktywną detektora (zazwyczaj 1x1 mm²). Należy również zaznaczyć, że w zależności od rozmiarów szerokości wiązki lasera d sygnał PTR zależy od właściwości termicznych (termicznej dyfuzyjności α i przewodnictwa cieplnego k) w kierunkach prostopadłym i równoległym do powierzchni próbki (Rys. 1a i 1b), co jest wynikiem różnej wymiarowości propagacji fali termicznej. Rys. 1a pokazuje, że dla trójwymiarowej fali termicznej nie można zaniedbać właściwości termicznych w kierunku równoległym do powierzchni [12] i sygnał PTR zależy od właściwości w obu kierunkach. W przypadku kiedy $d \gg \mu$ (eksperymentalnie wystarczająco dobrym przybliżeniem jest gdy $d > \mu$, gdzie μ jest termiczną drogą dyfuzji zdefiniowaną jako $\mu = sqrt(\alpha/(\pi f))$ gdzie f jest częstotliwością modulacji natężenia promieniowania wzbudzającego) sygnał zależy tylko od właściwości termicznych w kierunku prostopadłym do powierzchni, stad w dalszej części referatu wszystkie wyznaczone parametry

dotyczą kierunku prostopadłego do powierzchni próbki. W przeciwieństwie do metody PTR, termografia aktywna (LIT) może dostarczyć informacji ze znacznie większej powierzchni. W tej metodzie badaną powierzchnię pobudza się cieplnie i sprawdza się odpowiedź cieplną przez rejestrację cyklicznych termogramów [H3, 13]. Detektorem jest kamera o dużej powierzchni aktywnej. Kiedy wiązka promieniowana wzbudzającego pokrywa całkowicie powierzchnię próbki wówczas kamera znajdująca się po drugiej stronie próbki dostarcza informację o jej właściwościach termicznych w kierunku prostopadłym do powierzchni (Rys. 1c). Natomiast niewielka modyfikacja układu pomiarowego umożliwia pomiar właściwości termicznych w kierunku równoległym do powierzchni (Rys. 1d).



Rys. 1. Porównanie pomiędzy konfiguracjami pomiarowymi wyznaczania właściwości termicznych w kierunkach prostopadłym (b, c) i równoległym do powierzchni (a, d) próbki nieprzeźroczystej w obszarze podczerwonym (sygnał jest emitowany tylko z powierzchni próbki, przy użyciu metod PTR i LIT). Niebieskie strzałki pokazują kierunki wzbudzenia, natomiast czerwone - przeważające kierunki propagacji fali termicznej [13].

Należy zaznaczyć, że układ pomiarowy przedstawiony na Rys.1 a i b jest w konfiguracji odbiciowej. Z kolei Rys. 1c przedstawia układ pomiarowy w konfiguracji transmisyjnej. Warto zaznaczyć, że układ pomiarowy w konfiguracji odbiciowej umożliwia badanie cienkich warstw, stąd pomiary zostały przeprowadzone w tej konfiguracji.

Dla próbki jednowymiarowej półprzezroczystej w obszarze podczerwonym sygnał PTR dla konfiguracji odbiciowej (Rys. 1b) można zapisać w postaci [3, H4, H5]:

$$S(f,\beta_{IR}) \propto \int_{0}^{L} \beta_{IR} \cdot \Delta T(z,f) \cdot \exp(-\beta_{IR} \cdot z) dz, \qquad (2)$$

gdzie L jest grubością próbki oraz

$$T(z,f) = \frac{I_0}{2k\sigma_t} \frac{1 + R_{mb}e^{-2\sigma_t(L-z)}}{1 - R_{mb}e^{-2\sigma_t L}} e^{-\sigma_t z},$$
(3)

gdzie: $R_{ij} = (b_{ij}-1)/(b_{ij}+1)$, $b_{ij} = e_i/e_j$. e_i jest efuzyjnością (i = m odpowiada materiałowi, i = b odpowiada powietrzu), $\sigma_t(f) = sqrt(i \cdot 2 \cdot \pi \cdot f/\alpha) = (1+i)/\mu$, I_0 jest natężeniem promieniowania wzbudzającego.

Całkując wyrażenie (3) przy użyciu formuły (2) możemy otrzymać wyrażenie na sygnał PTR [H4]

$$S_{PT}(f,\beta_{IR}) = \frac{I_0}{2k(\beta_{IR}^2 - \sigma_t^2)} \frac{(t-1) + (t+1)R_{mb}e^{-2\sigma_t L} + 2e^{-\beta_{IR}L}e^{-\sigma_t L} \left(\frac{b_{bm} - t}{b_{bm} + 1}\right)}{1 - R_{mb}e^{-2\sigma_t L}}.$$
 (4)

Warto podkreślić, że wzór (4) jest równoważny z wyrażeniem na sygnał PTR zależnym od optycznego współczynnika absorpcji. Wówczas, dzięki symetrii pomiędzy optycznym i "podczerwonym" współczynnikiem absorpcji, współczynniki te można stosować zamiennie [14, 15,H1]

$$S_{PTR}(f,\beta_{IR}) = \frac{(1-i)T_{Ins}}{\sqrt{4\pi f}e} \frac{t}{t+1} \frac{1+M^{-2}(t+1)/(t-1)-2e^{-\beta_{IR}L}M^{-1}t/(t-1)}{1-M^{-2}}$$
(5)

Straty ciepła do otaczającego powietrza są zaniedbane. T_{Ins} jest stałą aparaturową zawierająca m.in. moc promieniowania wzbudzającego oraz $t=\beta_{IR}/\sigma=(1/2)(1-i)\beta_{IR}\mu$, i $M=\exp(\sigma L)=\exp[(1+i)L/\mu)]$.

Dla wysokooporowych próbek, kiedy $\beta_{IR} \cdot L \ll l$, formuła (2) może zostać uproszczona do następującego wyrażenia [8-11]

$$S_{PTR}(f,\beta_{IR}) = a_{PT}(\beta_{IR}) \int_0^L \Delta T(z,f) dz + b_{PC} \int_0^L \Delta n(z,f) dz \,. \tag{6}$$

Wyrażenia na współczynniki a_{PT} i b_{PC} jak również na falę termiczną ΔT i falę plazmową Δn można znaleźć w pracy [8]. Według przyjętego przez autorów modelu współczynnik absorpcji w podczerwieni zawarty jest w współczynniku a_{PT} , a współczynnik b_{PC} jest proporcjonalny do λ^2 (na mocy teorii Drude'go), gdzie λ jest długością fali. Model fali termicznej podany w pracy [9] jest bardziej odpowiedni dla półprzewodników, ponieważ bierze pod uwagę takie procesy jak termalizacja oraz dyfuzja nośników i ich rekombinacja wewnątrz materiału jak i na powierzchni. Jednak rozkład temperatury opisany przez ten model bardzo słabo zależy od parametrów opisujących wyżej wspomniane procesy (Rozdział 1 w [16]) i wyrażenia (4) i (5) mogą być stosowane zamiennie [17].

W przypadku pomiarów w całym dostępnym przedziale czułości detektora w podczerwieni współczynnik absorpcji w podczerwieni przyjmuje wartość efektywną, która może być opisana poniższą formułą [18]

$$\beta_{eff,IR} = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} R_{det}(\lambda) W_{\lambda} \beta_{IR}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} R_{det}(\lambda) W_{\lambda} d\lambda},$$
(7)

gdzie $\beta_{IR}(\lambda)$ jest widmem współczynnika absorpcji w podczerwieni, λ_{min} i λ_{max} są długościami fali zakresu czułości detektora, $R_{det}(\lambda)$ jest spektralną czułością detektora, i $W'_{\lambda} = (\partial W/\partial T)_{\lambda}$ jest pochodną rozkładu Plancka.

Powyższe modele (ang. surface heating models) zakładają, że absorpcja promieniowania odbywa się na powierzchni. W pracy H5 zostało wykazane, że przyjęte założenia w tych modelach są słuszne dla półprzewodników wzbudzanych promieniowaniem lasera o energii większej niż energia przerwy wzbronionej.

W celu rozszerzenia metody do badania próbek dwuwarstwowych należy zmodyfikować formułę (2) do następującej postaci [H6, 19, H8]

$$S_{PTR}(f) = \int_0^{L_1} \beta_{IR,1} \Delta T_1(f, z, \beta_{opt,1}) e^{-\beta_{IR,1} z} dz + \int_{L_1}^{L_2} \beta_{IR,2} \Delta T_2(f, z, \beta_{opt,2}) e^{-\beta_{IR,2}(z-L_1)} dz, (8)$$

gdzie indeks *i* oznacza *i* = 1 cienka warstwa, *i* = 2 podłoże. Rozkłady temperaturowe $\Delta T_1(f,z,\beta_{opt,1})$ i $\Delta T_2(f,z,\beta_{opt,2})$ można znaleźć w [20]:

$$\Delta T_1(f, z, \beta_{opt,1}) = \Gamma e^{-\beta_{opt,1}z} + A e^{-\sigma_1 z} + B e^{\sigma_1 z}, \tag{9}$$

$$\Delta T_2(f, z, \beta_{opt,2}) = \Sigma e^{-\beta_{opt,2}(z-L_1)} + L e^{-\sigma_2(z-L_1)} + G e^{\sigma_2(z-L_1)}.$$
 (10)

Dla próbki o grubości L > 1 mm i optycznie nieprzezroczystej dla promieniowania wzbudzającego, Shear podał następujące wyrażenie na koncentrację nośników w próbce [21]

$$\int_{0}^{L} \Delta n(z, f, \beta_{VIS}) dz = \frac{\eta I_{0}(1 - e^{-\sigma_{n}L})}{h \nu \sigma_{n}(\sigma_{n}D_{n} + S_{1})},$$
(11)

gdzie $\sigma_n = [(1+i\omega\tau_c)/(D_n\tau_c)]^{1/2}$ jest wektorem fali plazmowej, D_n jest współczynnikiem dyfuzji nośników, S_1 jest prędkością rekombinacji powierzchniowej na powierzchni oświetlonej, τ_c czasem życia fotonośników, η wydajnością kwantową generacji fotonośników i ν częstotliwością optyczną. W przypadku półprzewodników o małej wartości współczynnika dyfuzji nośników oraz prędkości rekombinacji powierzchniowej na oświetlonej powierzchni (zazwyczaj dla powierzchni wytrawionej i wypolerowanej) formuła (11) może zostać uproszczona do następującej postaci [H1]:

$$S_{PC}(f,\lambda) = \frac{c\lambda^2 \eta \tau_c}{1 + i\omega \tau_c},\tag{12}$$

gdzie stała *C* zawiera zarówno wpływ aparatury pomiarowej jak i pozostałych właściwości próbki. Warto podkreślić, że składnik plazmowy może pojawiać się nie tylko w próbkach niedomieszkowanych lub słabo domieszkowanych, ale również w próbkach umiarkowanie domieszkowanych.

Biorąc pod uwagę formuły (5) i (12) sygnał PTR może zostać zapisany w następującej postaci np. dla próbek CdSe (H1):

$$S_{PTR}(f,\beta,\lambda) = \frac{(1-i)Tt}{\sqrt{2\omega}e(t+1)} \frac{1+M^{-2}(t+1)/(t-1)-2e^{-\beta L}M^{-1}t/(t-1)}{1-M^{-2}} + \frac{C\lambda^2\eta\tau_c}{1+i\omega\tau_c}.$$
 (13)

Dla krzemu i arsenku galu wyrażenie na sygnał radiometryczny można zaleźć w pracy H4 (formuła (6)). Wyrażenie to różni się od formuły (13) składnikiem plazmowym, który uwzględnia wpływ współczynnika dyfuzji nośników oraz prędkości rekombinacji powierzchniowej na powierzchni oświetlonej [22]. Wyrażenie na składnik termiczny jest tożsame z formułą (5).

Oprócz składników termicznych i plazmowych, sygnał radiometryczny może zawierać również składnik fotoluminescencyjny. Dla niektórych półprzewodnikowych z wypolerowanymi i wytrawionymi powierzchniami wyrażenie na sygnał fotoluminescencyjny może zostać zapisane w następujące postaci [H2, H7]

$$S_{PL}(f) \approx \frac{I_0 \cdot \tau}{(1 + i \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau)},\tag{14}$$

gdzie τ jest czasem życia (lub czasem zaniku fotoluminescencji).

3. Układy eksperymentalne oraz badane materiały.

3.1. Układy eksperymentalne

Pomiary za pomocą radiometrii w podczerwieni oraz termografii aktywnej zostały wykonane z wykorzystaniem rożnych układów znajdujących się w Toruniu, Reims (Francja) i Cluj Napoca (Rumunia). Wyniki przedstawione w pracy H1 otrzymano z pomiarów radiometrycznych wykonanych przy użyciu układu, którego schemat jest przedstawiony na Rys 2.



Rys. 2. Układ do radiometrii w podczerwieni (Reims, Francja) [H1].

Wiązka promieniowania laserowego (Laser DPSS) o mocy 300 mW i szerokości wiązki około 700 nm jest modulowana przy użyciu modulatora akusto-optycznego w zakresie częstości od 0.1 Hz do 1 MHz. W wyniku oświetlenia próbki wzbudzone zostają fale termiczne i plazmowe w półprzewodniku. Sygnał fototermiczy jest najpierw zbierany przez zwierciadło paraboliczne, a następnie skupiany na powierzchni aktywnej detektora MCT (HgCdTe, typ detektora KMPV11-1 Kolmar Technologies) przy użyciu drugiego zwierciadła. Następnie sygnał fototermiczny jest zamieniany na sygnał elektryczny przy pomocy detektora MCT i jest analizowany przez wzmacniacz fazoczuły (SRS 830). Wszystkie procesy pomiarowe są

sterowane za pomocą komputera. W Tabeli 1 zostały umieszczone wykorzystane w pracy H1 filtry podczerwieni.

| Filtr | Szerokość połówkowa (FWHM) (nm) | Efektywna długość fali λ _{eff} (μm) | Szerokość pasma Δλ (nm) |
|-------|--|--|----------------------------|
| F33* | 2250-3810 | 3.31 | 1560 |
| F50* | 3750-5800 | 5.02 | 2050 |
| F61 | 5510-6700 | 6.17 | 1190 |
| F72 | 7060-7400 | 7.22 | 340 |
| F86 | 7700-9400 | 8.63 | 1700 |
| F91 | 8250-9980 | 9.14 | 1730 |
| F99 | 8050-13850 | 9.89 | 5800 |

Tabela 1. Stosowane filtry podczerwieni. (*) oznacza filtry użyte wraz z oknem szafirowym.

Na Rys. 3 został przedstawiony układ do radiometrii w podczerwieni zbudowany przez Autora wniosku. Przy jego użyciu otrzymano pozostałe wyniki eksperymentalne przedstawione w pracach H2 - H9.



Rys. 3. Układ pomiarowy do radiometrii w podczerwieni zbudowany przez autora wniosku użyty do pomiarów radiometrycznych w pracy H7. Układ radiometryczny zastosowany w w innych pracach różni się od przedstawionego układu na rysunku jedynie zastosowanym detektorem MCT.

Fale termiczne i plazmowe wzbudzane były laserem półprzewodnikowym PhoxX (Omicron Laser) o mocy 150 mW oraz szerokości wiązki d = 1.24 mm (w pracach H2, H3 i H9) oraz około 1.5 mm w pracach H4-H8. Wiązka laserowa była modulowana elektronicznie za pomocą sygnału TTL ze wzmacniacza fazoczułego. Rejestracja i przetwarzanie sygnału optycznego są identyczne jak w przypadku układu przedstawionym na Rys. 2, ale do analizy sygnału został wykorzystany inny wzmacniacz fazoczuły SRS 850. W Tabeli 2 zostały

przedstawione dane stosowanych filtrów podczerwieni. Do detekcji sygnału zostały zastosowane dwa detektory HgCdTe (MCT) : Judson Teledyne (z oddzielonym przedwzmacniaczem, H2-H9 prócz H7) oraz KMPV11-1 Kolmar Technologies (z wbudowanym przedwzmacniaczem, H7). Oba detektory były czułe w zakresie od 2 do 12 μ m oraz posiadały powierzchnie aktywną detektora 1 x 1 mm². Detektor Judson Teledyne posiadał wbudowane okno ZnSe, natomiast w pomiarach przed detektorem zostały dodatkowo umieszczony filtr Ge. Z kolei detektor firmy Kolmar Technologies posiadał wbudowane okno Ge. Wszystkie otrzymane wyniki doświadczalne były unormowane przy wykorzystaniu węgla szklistego (ang. glassy carbon) o grubości L= 5 mm. Dla tej próbki amplituda sygnału PTR maleje jak $f^{-0.5}$ a faza wynosi -45°.

| Filtr/okno | Szerokość połówkowa FWHM | Szerokość pasma Δλ |
|------------|--------------------------|--------------------|
| | (nm) | (nm) |
| Infrasil | 2000-4000 | 2000 |
| MgF_2 | 2000-6000 | 4000 |
| F35 | 3000-5000 | 2000 |
| F6 | 5585-6805 | 1220 |
| F78 | 7670-8000 | 330 |
| F83 | 7990-8440 | 450 |
| F87 | 8545-8745 | 200 |
| F91 | 8900-9395 | 495 |
| F9 | 7800-9395 | 1595 |
| F10 | 9650-11250 | 1600 |

Tabela 2. Podstawowe informacje o filtrach/oknach podczerwieni użytych do badań [H1].

Na Rys. 4 został przedstawiony schemat układu pomiarowego w przypadku termografii aktywnej (Cluj Napoca, Rumunia) w konfiguracji transmisyjnej. Układ składa się ze źródła wzbudzenia fali termicznej (źródło LED), kamery termograficznej z modułem fazoczułym oraz generatora funkcyjnego.



Rys. 4. Układ eksperymentalny do termografii aktywnej w konfiguracji transmisyjnej (Cluj-Napoca, Rumunia).

Źródłem promieniowania w zakresie długości fali 400-750 nm była dioda LED o mocy około 100 W. Wiązka wzbudzająca była modulowana w zakresie częstości 5 Hz÷100 Hz,

ponieważ powyżej 100 Hz obrazy termograficzne były bardzo zaszumione. Matryca kamery termograficznej (FLIR 7200) składała się z 256 na 320 pikseli zbudowanych z InSb i czułych w zakresie od 1.5 - 5.1 μ m. Optyczna oś kamery była prostopadła do powierzchni badanej próbki.

3.2 Materiały

Badane próbki należą do najważniejszych materiałów półprzewodnikowych (Si, GaAs i AlGaAs) oraz półprzewodnikowych materiałów optoelektronicznych (ZnTe:Cr, ZnSe:Cr i CdSe). Dane dotyczące badanych próbek są przedstawione w Tabelach 3 i 4.

| Próbka | Materiał | Domieszka | Тур | Koncentracja nośników N (cm ⁻³) | Metoda wzrostu |
|------------|----------|-----------|-----|--|---|
| S 1 | Si | Arsen | n | 1.12×10^{19} | Czochralskiego |
| S2 | GaAs | Cynk | р | $1.10 \mathrm{x} 10^{19}$ | Technika VGF (Vertical gradient freeze) |
| S 3 | GaAs | Cynk | р | $1.10 \mathrm{x} 10^{19}$ | Technika VGF (Vertical gradient freeze) |
| S 4 | GaAs | Cynk | р | $1.10 \mathrm{x} 10^{19}$ | Technika VGF (Vertical gradient freeze) |
| S5 | Si | Bor | р | 1.16×10^{17} | Czochralskiego |
| S6 | GaAs | Krzem | n | $1.70 \mathrm{x} 10^{18}$ | Technika VGF (Vertical gradient freeze) |
| S 7 | CdSe | - | n | $1.40 \mathrm{x} 10^{17}$ | Bridgman |
| S 8 | CdSe | - | n | 0.30×10^{17} | Bridgman |
| S 9 | ZnTe | Chrom | - | Nie zmierzona | Bridgman |
| S10 | ZnSe | Chrom | - | Nie zmierzona | Bridgman |

Tabela 3. Podstawowe informacje dotyczące próbek objętościowych.

Pomiary koncentracji nośników zostały przeprowadzone metodą Van der Pauwa (Halla) [H4]. Przygotowanie powierzchni próbek do badań radiometrycznych było następujące: próbki S1 - S6 miały wypolerowaną jedną powierzchnię, natomiast próbki S7 - S10 obie powierzchnie miały wytrawione i wypolerowane. Wszystkie pomiary radiometryczne były wykonane na wypolerowanej powierzchni próbek.

Metoda otrzymywania cienkich warstw AlGaAs została przedstawiona w pracach [H6, H8], natomiast w Tabeli 4 zostały przedstawione ich podstawowe właściwości.

| Parametr | Al _{0.33} Ga _{0.67} As | Al _{0.33} Ga _{0.67} As:C | Uwagi |
|---|--|--|--|
| $L_1 (\mu m)$ | 1.71 ± 0.03 | 1.81 ± 0.03 | Obrazy SEM in H6 and H8 |
| $\frac{\beta_{\text{opt},1} \ge 10^6}{(1/\text{cm})}$ | 0.5 | | Ref. 23 |
| R | 0.4 | | Optyczny współczynnik odbicia, Ref. 23 |
| k ₁ (W/mK) | 11.7 | 10.8 | W przypadku próbki domieszkowanej wartość była pomniejszona o 10 % w stosunku do wartości próbki niedomieszkowanej z Ref. 24. |
| $\alpha_1 \ge 10^{-6}$ (m ² /s) | 6.5 | 5.85 | W przypadku próbki domieszkowanej wartość była pomniejszona o 10 % w stosunku do wartości próbki niedomieszkowanej z Ref. 24. |
| $\beta_{\rm IR,1} \ge 10^6$ (1/cm) | 0 | | Pomiary C-V |
| Koncentracja domieszek (cm ⁻³) | Niedomieszkowany celowo, 5(2) x 10^{14} | 1.3×10^{18} | W przypadku próbki niedomieszkowanej koncentrację wyznaczono metodą C-V [H6], w przypadku próbki domieszkowanej sposób wyznaczenia koncentracji znajduje się w pracy H8 |

Tabela 4. Podstawowe informacje dotyczące cienkich warstw AlGaAs otrzymanych metodą MBE (H6, H8).

4. Otrzymane wyniki eksperymentalne

Amplitudowe i fazowe charakterystyki częstotliwościowe sygnału PTR (punkty) dla próbki CdSe (próbka S7) zostały przedstawione na Rys. 5. Wyniki doświadczalne do 10 Hz zostały uzyskane za pomocą wiązki typu *flat top* w celu otrzymania jednowymiarowego sygnału PTR. Następnie pomiary zostały wykonane przy użyciu wiązki o szerokości około 0.7 mm. Rejestracja sygnału pomiarowego w zakresie częstości od 100 kHz do 1 MHz odbywała się przy użyciu wzmacniacza fazoczułego EG&G 5302. Linie ciągłe przedstawiają dopasowanie uzyskane metodą najmniejszych kwadratów przy wykorzystaniu formuły (13).



Rys. 5. Wyniki doświadczalne (kółka) PTR amplitudowe (a) i fazowe (b) dla próbki CdSe (S7) uzyskane bez użycia żadnego filtra podczerwieni oraz najlepsze dopasowanie (linia ciągła) formuły (13) do wyników eksperymentalnych. Należy zauważyć, że oprócz stałych zawartych w formule (4), formuła zależy jedynie od dwóch niezależnych parametrów : $B = \beta_{IR} (\alpha / \pi)^{1/2}$ i $D = L/(\alpha/\pi)^{1/2}$. Z tymi parametrami można wykazać, że $\beta_{IR} \mu = Bf^{-1/2}$, $L/\mu = Df^{-1/2}$ oraz $\beta_{IR} L = BD$ [H1].

W zakresie niskich częstotliwości (10 Hz - 1 kHz) składnik termiczny PT maleje w przybliżeniu jak f^{-1} oraz faza zmierza do -90°. Odchylenia poniżej 1 Hz są wynikiem strat ciepła do otoczenia. Składnik plazmowy jest dominujący w zakresie wysokich częstotliwości powyżej 10 kHz : stała amplituda oraz faza dążąca do 0°. Dla bardzo wysokich częstotliwości amplituda maleje jak $f^{-0.11}$; może to być spowodowane tym, że składnik plazmowy nie zależy tylko od jednego czasu życia nośników jak w formule (13) (Rys. 6 w H1).

Przeprowadzone symulacje numeryczne (linie łamane) na Rys. 5 wskazują, że wyznaczone parametry są jedynymi właściwymi. Jak widać z Rys. 5 w zakresie niskich częstotliwości sygnał zależy od *D*, a w zakresie pośrednich częstotliwości od *B*, natomiast w wysokich - od *C* oraz τ_c . Należy zaznaczyć, że faza sygnału jest czuła na zmiany τ_c od częstości 10 kHz,

podczas gdy amplituda od częstotliwości 100 kHz. Warto zauważyć, że jeśli τ_c maleje, wówczas maksimum sygnału fazy przesuwa się w stronę wyższych częstotliwości.

4.1. Wpływ właściwości optycznych w podczerwieni na dokładność wyznaczania współczynnika absorpcji oraz dyfuzyjności termicznej próbek objętościowych

W zakresie niskich częstotliwości (Rys. 5b) można zaobserwować maksimum w fazie sygnału PTR. Zbadano wpływ parametrów fizycznych (takich jak dyfuzyjności termicznej, grubości oraz współczynnika absorpcji w podczerwieni) na wystąpienie maksimum w fazie sygnału. W celu otrzymania jednowymiarowego sygnału PTR dla próbek GaAs charakterystyki częstotliwościowe były rejestrowane dla częstotliwości większych niż 40 Hz, natomiast dla próbek Si dla częstotliwości większych niż 200 Hz. Rys. 6 pokazuje otrzymane unormowane wyniki doświadczalne wraz z najlepszym dopasowaniem przy wykorzystaniu formuły (4). W celu zgodności z formułą (4) wartości amplitudy podzielono przez $f^{1/2}$, natomiast od wartości doświadczalnych fazy odjęto 45°.



Rys. 6. Znormalizowana amplituda (a) i faza (b) sygnału PTR wraz z najlepszym dopasowaniem przy użyciu formuły (4) dla próbek krzemowych (S1, \Box) oraz arsenku galu (S2, \circ i S3, Δ , odpowiednio). Otrzymane parametry przedstawione zostały w tabeli 5. Jakość dopasowania oznaczona przez współczynnik determinacji była następująca R² = 0.99, R² = 0.95, i R² = 0.98 [H4].

Dla próbek silnie domieszkowanych sygnał PTR składa się tylko ze składnika termicznego i zależy jedynie od dyfuzyjności termicznej oraz współczynnika absorpcji w podczerwieni. Można wykazać, że nie jest możliwe wyznaczenie przewodnictwa cieplnego z analizy sygnału PTR. Z Rys. 6 widać, że dla próbek o tej samej grubości charakteryzujących się lepszymi właściwościami cieplnymi maksimum sygnału fazy przesuwa się w stronę wyższych częstotliwości (Tabela 3). Z kolei dla cieńszych próbek tego samego materiału maksimum w fazie przesuwa się w stronę wyższych częstotliwości. Unormowane amplitudowe i fazowe charakterystyki częstotliwościowe sygnału PTR dla próbek umiarkowanie domieszkowanych S4 (krzem) i S5 (arsenek galu) zostały przedstawione na Rys. 7. Krzywe teoretyczne zostały otrzymane przy użyciu modelu przedstawionego w pracy H4. Różni się on od modelu wykorzystanego dla CdSe (formuła (13)) składnikiem plazmowym, który uwzględnia

współczynnik dyfuzji nośników oraz prędkość rekombinacji powierzchniowej na powierzchni oświetlonej.



Rys. 7. Znormalizowana amplituda (a) i faza (b) sygnału PTR wraz z najlepszym dopasowaniem przy użyciu formuły (6) z H4 dla próbki krzemowej (S5, \Box) oraz arsenku galu (S6, \circ). Otrzymane parametry przedstawione zostały w Tabeli 5. Jakość dopasowania oznaczona przez współczynnik determinacji była następująca R² = 0.99 w obu przypadkach [H4].

Dopasowanie zostało wykonane w programie Matlab przy użyciu funkcji *lsqcurvefit*, natomiast błędy dopasowania z 95% poziomem ufności przy użyciu funkcji *nlparci*. Otrzymane parametry można znaleźć w Tabeli 5.

Tabela 5. Efektywny współczynnik absorpcji w podczerwieni β_{IR} , dyfuzyjność termiczna α oraz rekombinacyjne właściwości (τ czas życia nośników, D współczynnik dyfuzyjności nośników oraz prędkość rekombinacji powierzchniowej S_I) badanych materiałów objętościowych [H4].

| | | β_{IR} | L | $\beta_{IR} \cdot L$ | α | τ | D | S_1 |
|------------|------|-----------------|-------|----------------------|---------------------|------------------|------------|----------------|
| | | (cm^{-1}) | (cm) | (1) | (cm^2/s) | (µs) | (cm^2/s) | (cm/s) |
| S 1 | Si | 1100±40 | 0.041 | 45.00 | $0.79{\pm}0.04$ | - | - | - |
| S2 | GaAs | 4000 ± 400 | 0.040 | 160.00 | 0.27 ± 0.01 | - | - | - |
| S 3 | GaAs | 3600±300 | 0.065 | 234.00 | 0.27 ± 0.01 | - | - | - |
| S5 | Si | 19 ± 2 | 0.041 | 0.78 | $0.70{\pm}0.20$ | 0.5 ± 0.2 | 16±4 | 110±40 |
| S 6 | GaAs | 150 ± 10 | 0.063 | 9.70 | 0.25 ± 0.03 | $0.2{\pm}0.1$ | 10±2 | 1200 ± 200 |
| S 7 | CdSe | 15.3±1.5 | 0.120 | 1.83 | 0.048 ± 0.004 | 0.15 ± 0.03 | - | - |
| S 8 | CdSe | 5.15 ± 0.50 | 0.120 | 0.62 | $0.047 {\pm} 0.005$ | $0.010 \pm .005$ | - | - |

Otrzymane wartości dyfuzyjności termicznej dla próbek krzemowych (próbki S1 i S5) oraz próbek arsenku galu (próbki S2, S3 i S6) są w dobrej zgodności z danymi dostępnymi w

literaturze (0.88 cm²/s oraz 0.31 cm²/s dla niedomieszkowanych próbek odpowiednio Si i GaAs) [26, 27]. Z kolei wartości dyfuzyjności termicznej próbek CdSe są w bardzo dobrej zgodności z wynikami uzyskanymi przy użyciu metody fotopiroelektrycznej (0.047 oraz 0.045 cm²/s odpowiednio dla próbek S7 i S8) [28]. Mniejsze wartości dyfuzyjności termicznej w stosunku do wartości literaturowych otrzymane w Tabeli 5 są wynikiem wpływu domieszkowania na zmniejszenie się przewodnictwa cieplnego na skutek wzrostu koncentracji centrów rozpraszania fononów [29, 30] oraz nieznacznie wyższej temperatury próbki oświetlanej promieniowaniem laserowym podczas wykonywania pomiarów (lokalny wzrost temperatury do ~34 °C w pomiarach dla próbek S1 - S6 oraz ~30 °C w pomiarach dla próbek S7 - S8 w których wykorzystano wiązkę typu top-flat w układzie przedstawionym na Rys. 2). Warto zauważyć, że dokładność wyznaczania dyfuzyjności termicznej zależy od własności optycznych w podczerwieni badanej próbki. Najlepsza dokładność $U_r = 0.05$ (relatywna rozszerzona niepewność z 0.95 przedziałem ufności) została otrzymana dla próbek silnie domieszkowanych, które charakteryzują się tym, że sygnał radiometryczny zawiera składnik termiczny (próbki S1, S2 i S3). Dla próbek umiarkowanie jedynie domieszkowanych, których sygnał radiometrycznym składa się ze składnika termicznego i plazmowego dokładność jest mniejsza. Jeśli w fazie sygnału występuje maksimum, wówczas relatywna rozszerzona niepewność pomiarowa wynosi ok. $U_r = 0.1$. W pozostałych przypadkach niepewność pomiarowa jest bardzo duża. Warto w tym miejscu zauważyć, że jeśli spełniony jest warunek $\beta_{IR} L > 1$ wówczas w sygnale fazy obserwowane jest maksimum. Jeśli powyższy warunek nie jest spełniony, wówczas maksimum w fazie sygnału może wystąpić jedynie dla próbek charakteryzujących się słabymi właściwościami termicznymi (np. próbka CdSe (S8)) oraz stosunkowo grubych (na ogół grubość rzędu ~1 mm jest wystarczająca). Ponadto dla próbek, dla których w sygnale istnieje dodatkowo składnik plazmowy, występowanie maksimum w fazie zależy jeszcze od czasu życia nośników : im krótszy jest czas życia, tym większa jest szansa na wystąpienie maksimum w sygnale fazy. Rys. 8 przedstawia zależność stosunku α/L^2 od częstotliwości dla której występuje maksimum w sygnale fazy.



Rys. 8. Związek pomiędzy stosunkiem α/L^2 a częstotliwością występowania maksimum w sygnale fazy. Błędy wyznaczonych częstotliwości są mniejsze niż punkty przedstawione na rysunku [H4].

Wyniki przedstawione na Rys. 8 potwierdzają wcześniejszą obserwację, że ze wzrostem grubości próbki maksimum w fazie przesuwa się w stronę niższych częstotliwości. Ten wniosek może być wykorzystany do poprawienia dokładności wyznaczania dyfuzyjności termicznej np. dla próbki krzemu S5. Zwiększenie grubości próbki spowoduje pojawienie się maksimum w fazie sygnału w niższych częstotliwościach przez co zwiększona zostanie dokładność wyznaczania dyfuzyjności termicznej tej próbki.

Należy również zauważyć, że dokładności wyznaczania (efektywnego) współczynnika absorpcji nie zależy od wielkości współczynnika absorpcji w podczerwieni badanych próbek.

4.2. Metody wyznaczania współczynnika absorpcji w podczerwieni wybranych próbek objętościowych.

Pierwsza metoda polega na wyznaczeniu współczynnika absorpcji w podczerwieni wykorzystując fakt, że amplituda sygnału PTR jest proporcjonalna do współczynnika absorpcji w podczerwieni:

$$S_{PT}(f,\beta_{IR}) = \frac{(1-i)T_{apa}}{\sqrt{4\pi f}e} \frac{\beta_{IR}\mu}{\beta_{IR}\mu + 1 + i} \approx \frac{-iT_{apa}\beta_{IR}}{2\pi f\rho c}$$
(15)

dla częstotliwości modulacji spełniających następujące warunki : $L>\mu$, M>1 oraz $1/\beta_{opt}\geq\mu$. W formule (4) $\rho \cdot C$ jest objętościowym ciepłem właściwym oraz T_{apa} jest stałą aparaturową. Ostatnie uproszczenie w formule (15) ważne jest dla $\beta_{IR}\mu<1$. Oznacza to, że amplituda sygnału maleje wraz ze wzrostem częstotliwości w przybliżeniu jak $|S_{PT}| \propto \beta_{IR}/f$ oraz faza sygnału powinna wynosić $\varphi=-90^{\circ}$. Ponieważ jednak wartość absolutna amplitudy nie jest znana do wyznaczenia współczynnika absorpcji w podczerwieni została zaproponowana następująca procedura:

- 1) najpierw wyznaczony jest efektywny współczynnik absorpcji w podczerwieni próbki przy użyciu pomiarów PTR bez filtrów podczerwieni,
- następnie rejestrowane są wartości amplitud dla danej częstotliwości (spełniające powyższe warunki) dla sygnału rejestrowanego z filtrem i bez filtra. Współczynnik absorpcji w podczerwieni obliczany jest następnie z proporcji przy użyciu efektywnego współczynnika absorpcji w podczerwieni,
- otrzymana wartość korygowana jest przez współczynnik kalibracji minimalizujący efekt temperatury próbki oraz czułości detektora (więcej szczegółów dotyczących metody można znaleźć w pracy [H1]).

Druga metoda obliczania współczynnika absorpcji w podczerwieni (tzw. metoda obliczeniowa) polega na pomiarze sygnału radiometrycznego dla każdego filtru umieszczonego przed detektorem (metoda pomiarów spektralnie rozdzielonych SR-PTR) oraz jednoczesnym dopasowaniu parametrów modelu opisanych formułą (4) do doświadczalnych amplitud i faz. Dopasowanie odbywa się przy użyciu środowiska Matlab i funkcji *lsqcurvefit*, natomiast błędy określane są przy użyciu funkcji *nlparci*. Rys. 9 przedstawia najlepsze dopasowanie modelu opisanego formułą (3) do unormowanych danych doświadczalnych dla próbki GaAs (S4) otrzymanych dla wybranych filtrów z Tabeli 2.



Rys. 9. Unormowana amplituda (a) i faza (b) sygnału radiometrycznego wraz z najlepszym dopasowaniem przy użyciu formuły (3) do danych doświadczalnych dla p-GaAs (S4) uzyskanych dla wybranych filtrów opisany w Tabeli 2 umieszczonych przed detektorem [H5].

W Tabeli 6 zostały przedstawione uzyskane wartości współczynnika absorpcji w podczerwieni i dyfuzyjności termicznej dla próbki GaAs:Zn (próbka S4) [H5, 31].

| Tabela | 6. | Dyfuzyjność | termiczna | oraz | współczynnik | absorpcji | W | podczerwieni | GaAs:Zn |
|---------|------|---------------|--------------|-------|----------------|-----------|---|--------------|---------|
| (próbka | 1 S4 | l) wyznaczone | e przy użyci | u met | tody SR-PTR [I | H5, 31]. | | | |

| filtr | Zakres spektralny (nm) | β_{IR} (cm ⁻¹) | α (cm ² /s) |
|-------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| F35 | 3000-5000 | 1300 ± 200 | 0.26±0.03 |
| F62 | 5585-6805 | 2500 ± 300 | $0.26{\pm}0.02$ |
| F78 | 7670-8000 | 3450 ± 500 | 0.26 ± 0.02 |
| F83 | 7990-8440 | 3600 ± 500 | 0.26 ± 0.02 |
| F87 | 8545-8745 | 4200 ± 600 | 0.27 ± 0.02 |
| F92 | 8900-9395 | 3800 ± 300 | 0.27 ± 0.02 |
| F10 | 9650-11250 | 3600 ± 200 | 0.27 ± 0.02 |

Z Tabeli 6 wynika, że dla każdego pomiaru z innym filtrem otrzymano tę samą wartość dyfuzyjności termicznej w granicy niepewności pomiarowej.

Na Rys. 9 i w Tabeli 6 można zauważyć, że ze zmianą współczynnika absorpcji w podczerwieni zmienia się również nachylenie "sygnału" amplitudy $|PTR| = a \cdot f^n$, gdzie *n* jest współczynnikiem nachylenia amplitudy. Można wykazać, że [H9]:

$$\beta_{IR} = C_1^n \tag{16}$$

gdzie C_1 jest stałą.

Rys. 10 przedstawia zależności pomiędzy współczynnikiem nachylenia amplitudy *n*, a efektywnym współczynnikiem absorpcji w podczerwieni dla próbek krzemowych S1 i S5 oraz arsenku galu S2 i S6.



Rys. 10. Zależność efektywnego współczynnika absorpcji w podczerwieni od współczynnika nachylenia amplitudy *n* dla próbek krzemowych S1 i S5 oraz arsenku galu S2 i S6 [H9].

Wykorzystując wzór (16) można napisać, że

$$\beta_{IR} = 2.31 \cdot 10^9 (1.98 \cdot 10^{11})^n, \quad [cm^{-1}] \tag{17}$$

Wzór ten stanowi podstawę trzeciej metody obliczenia współczynnika absorpcji w podczerwieni (tzw. metody półempirycznej). Metoda trzecia jest nieskuteczna w przypadku próbek słabo absorbujących promieniowanie podczerwone dla których współczynnik nachylenia wynosi od ok. -0.7 do -1 (Rys. 10). Metoda półempiryczna była zastosowana również do wyznaczania współczynnika absorpcji w podczerwieni próbki GaAs:Zn (Rys. 12).

Warto w tym miejscu porównać wyznaczone współczynniki absorpcji z ich wartościami efektywnymi. W pracy H9 wykazano, że efektywne współczynniki absorpcji w podczerwieni obliczone przy użyciu wzoru (7) oraz zmierzone przy pomocy metody PTR są w bardzo dobrej zgodności. Wynika stąd, że efektywny współczynnik absorpcji w podczerwieni w materiałach półprzewodnikowych dobrze opisuje właściwości optyczne próbki w podczerwieni.

4.3. Zastosowanie metod obliczania współczynnika absorpcji do wybranych próbek objętościowych.

Dla badanych próbek CdSe formułę (15) można stosować dla częstotliwości powyżej 4 Hz. Dla próbki CdSe (S7) obliczenia zostały przeprowadzone dla częstotliwości 80 Hz, natomiast dla CdSe (S8) dla częstotliwości 10 Hz. Na Rys. 11 zostały przedstawione wyznaczone wartości współczynnika absorpcji optycznej w podczerwieni dla próbek CdSe metodą SR-PTR oraz z widm FTIR otrzymanych w konfiguracji transmisyjnej [32].



Rys. 11. Współczynnik absorpcji optycznej w podczerwieni wyznaczony metodą SR-PTR (punkty) oraz z widm FTIR otrzymanych w konfiguracji transmisyjnej (linia ciągła). Wartości niepewności pomiarowej otrzymanych wartości współczynnika absorpcji optycznej w podczerwieni wynoszą 10% [H1].

Na Rys. 11 można zauważyć zadowalającą zgodność pomiędzy widmami współczynnika absorpcji w podczerwieni otrzymanymi przy użyciu metod SR-PTR oraz FTIR, natomiast różnice można wytłumaczyć następująco: Obliczenie współczynnika absorpcji podczerwieni z widm transmisyjnych polega na obliczeniu odwrotności wyrażenia na transmitancję próbki biorąc pod uwagę odbicia wewnętrzne. Wyrażenie to wymaga znajomości współczynnika odbicia próbka/powietrze, które zależy od współczynnika załamania $n_r = 2.43 - 2.5$ [33]. Współczynnik odbicia można wyznaczyć z zależności $R = [(n_r + 1)^2 + 1)^2$ $(n_r + 1)^2 = 0.17 \cdot 0.18$ w zakresie podczerwonym. Błąd wyznaczania współczynnika absorpcji jest duży dla próbek charakteryzujących się duża transmisją. W praktyce, widmo współczynnika absorpcji w podczerwieni charakteryzuje się małą czułością dla próbek dla których $\beta_{IR}L < 0.2$ lub mających małe wartości współczynnika absorpcji w podczerwieni. Z drugiej strony $\beta_{IR}(\lambda)$ został wyznaczony (przy użyciu metody SR-PTR) przy pominięciu wewnętrznego odbicia w próbce. W konfiguracji odbiciowej, jeśli uwzględnić podwójną drogę optyczną wewnątrz próbki w najgorszym przypadku wartości współczynnika absorpcji powinny być 17-18 % mniejsze niż przedstawione na Rys. 11. Pominiecie wewnętrznego odbicia w próbce wpływa jedynie na małe wartości współczynnika absorpcji w podczerwieni, także efektywna wartość współczynnika absorpcji w podczerwieni dla próbki CdSe (S8) jest mniejsza o ok. 4.5 %. W wyniku tego, punkty leżące poniżej wartości ≈5 cm⁻¹ na rys. 11 muszą być zmniejszone od 5 % do 15% ich wartości. Podsumowując, metody spektrofotometryczne w których pomiar polega na pomiarze absorpcji promieniowania (takie jak PTR) są bardziej dokładne od metod opartych na pomiarze transmisji promieniowania dla próbek dla których ($\beta_{IR}L \ll 1$).

Jednakże, w obu widmach można zaobserwować monotoniczny wzrost współczynnika absorpcji w podczerwieni ze wzrostem długości fali (zjawisko absorpcji na swobodnych nośnikach), które może być opisane następującym wzorem (prawo Drudego) [34]

$$\beta_{IR}(\lambda) \sim \lambda^2 N,$$
 (18)

gdzie N jest koncentracją nośników. W rzeczywistości współczynnik absorpcji wzrasta jak λ^p , gdzie współczynnik rozpraszania p zmienia się od 1.5 do 3.5 w zależności od typu

rozpraszania. Chociaż temperatura próbek podczas pomiarów wynosiła ~80°C z pomiarów hallowskich wynika dla próbki S7, że koncentracja nośników niewiele zmienia się ze wzrostem temperatury powyżej 273 K [35]. Zatem również współczynnik absorpcji niewiele zmienia się ze wzrostem temperatury jak wynika z prawa Drudego (formuła (18)).

Rys. 12 przedstawia widmo współczynnika absorpcji w podczerwieni (punkty) uzyskane za pomocą metody SR-PTR. Przedstawiono również obliczenia współczynnika absorpcji w podczerwieni przy użyciu formalizmu Kramersa-Kroniga (KK) dla założonej wartości zerowej odbicia poza obszarem pomiaru (linia niebieska) oraz wartości stałej odbicia poza obszarem pomiaru (linia niebieska).



Rys. 12. Współczynnik absorpcji w podczerwieni w funkcji długości fali obliczony przy użyciu równań Kramersa-Kroniga dla założonej wartości zerowej odbicia poza obszarem pomiaru (linia niebieska) oraz wartości stałej odbicia poza obszarem pomiaru (czarna kreskowana). Dla porównania (punkty \circ) współczynnik absorpcji w podczerwieni wyznaczony metodą SR-PTR przy użyciu metody obliczeniowej. Z kolei koła (•) przedstawiają współczynnik absorpcji obliczony przy użyciu metody trzeciej [H5].

Dla krótkich fal w widmie absorpcji FTIR widać maksimum współczynnika absorpcji w podczerwieni, które jest wynikiem przejścia z ciężkich i lekkich pasm dziurowych do dziurowego pasma "odczepionego" (ang. SO, split-off). Ten efekt był obserwowany w p-GaAs o grubości 2 µm, jednakże o znacznie mniejszej intensywności niż na Rys. 12 [36]. Dla większych długości fali w widmie absorpcji SR-PTR obserwowany jest monotoniczny wzrost współczynnika absorpcji w podczerwieni wraz ze wzrostem długości fali. Jest to charakterystyczne dla zjawiska absorpcji na swobodnych nośnikach (formuła (18)). Współczynnik rozpraszania p ($\beta_{IR} \sim \lambda^p$) posiada wartości 1.5. co nie jest wartością oczekiwaną dla domieszkowanego półprzewodnika (p = 3.5 oznacza rozpraszanie na domieszkach). Podobna wartość współczynnika rozpraszania, tj. p = 1.5, była obserwowana dla warstwy p-GaAs o grubości 2 µm domieszkowanego Be (2.5 x 10¹⁹ cm⁻³) [36]. Widmo absorpcji uzyskane przy użyciu metody FTIR również pokazuje wzrost współczynnika absorpcji ze wzrostem długości fali, jednakże jest on bardzo słabo widoczny dla obliczeń przy założonej wartości zerowej odbicia poza obszarem pomiaru (linia niebieska). Z kolei współczynnik absorpcji obliczony przy wykorzystaniu równań Kramersa-Kroniga zakładających stały współczynnik odbicia poza zmierzonym widmem (linia przerywana) wzrasta zbyt gwałtownie $(\beta_{IR} \sim \lambda^p, p = 4)$, podczas gdy wartość p = 3.5 oznacza maksymalną wartość współczynnika p. Powyżej 9 µm współczynnik absorpcji dla widm absorpcji uzyskanych metodami SR-PTR i FTIR maleje w wyniku przejść wewnątrz pasma walencyjnego (IVB) [36, 37].

4.4 Składowa fotoluminescencji w sygnale PTR

Porównanie widma współczynnika absorpcji $\beta_{IR}(\lambda)$ (który jest proporcjonalny do składnika termicznego PT jak wynika z formuły (1)) z amplitudą składnika plazmowego PC dla próbki CdSe (S7) jest przedstawione na Rys. 13. Wartości składnika plazmowego PC dla danej długości fali są podzielone przez wartość składnika plazmowego PC bez filtru podczerwieni.



Rys. 13. Widmo współczynnika absorpcji w podczerwieni oraz względne widmo składnika plazmowego PC dla próbek CdSe (S7 i S8). Duża wartość składnika plazmowego PC dla 3.31 µm została przypisana składnikowi fotoluminescencyjnemu [H1].

Z rys. 13 widać, że składniki PT i PC powyżej 5 µm rosną wraz ze wzrostem długości fali. Wynika to z faktu, że składnik PT jest proporcjonalny do β_{IR} (formuła (15)), z kolei $\beta_{IR} \sim \lambda^2$, natomiast składnik PC jest proporcjonalny do λ^2 (formuła (12)). Wówczas dwa składniki są do siebie proporcjonalne $S_{PT} \propto S_{PC}$. Oznacza to, że istnieje równowaga między emisją oraz absorpcją określona prawem Kirchoffa. Zatem emisja fotonów w zakresie podczerwonym określona przez składnik PC odtwarza widmo absorpcji, które jest widoczne w składniku PT poprzez współczynnik absorpcji. Jest to pierwsze eksperymentalne potwierdzenie kluczowego założenia metody PTR, że każdy rekombinujący nośnik zachowuje się jak ciało doskonale czarne. Na Rys.13 można zauważyć, że amplituda składnika plazmowego dla λ =3.31 µm znacznie różni się od amplitud otrzymanych dla pozostałych długości fali. Rys. 14 przedstawia charakterystyki fazowe sygnału PTR otrzymane dla próbki CdSe (S8) przy użyciu filtrów wymienionych w Tabeli 1.



Rys. 14. Charakterystyki fazowe sygnału PTR otrzymane dla próbki CdSe (S8) przy użyciu filtrów wymienionych w Tabeli 1. W porównaniu do przedstawionych wcześniej charakterystyk częstotliwościowych w tym przypadku normalizacja sygnału fazy została przeprowadzone za pomocą próbki referencyjnej stali, a do wartości fazy zostały dodatkowo dodane 45° [H1].

Na Rys. 14 widać, że częstotliwościowe charakterystyki fazowe sygnału PTR otrzymane dla próbki CdSe (S8) i filtru F33 różnią się znacznie od charakterystyk częstotliwościowych otrzymanych przy użyciu pozostałych filtrów przestawionych w Tabeli 1. Wynika stąd, że w próbce oświetlonej promieniowaniem laserowym zachodzą dwa różne dynamiczne procesy fizyczne opisane dwoma znacznie różniącymi się czasami życia. W związku z tym stwierdzono, że sygnał PTR zawiera składnik związany ze zjawiskiem fotoluminescencji. Na Rys. 15 a i b zostały przedstawione wyniki pomiarów metodą SR-PTR przeprowadzone przy użyciu filtrów wyspecyfikowanych w Tabeli 2 kryształów ZnTe:Cr i ZnSe:Cr. Kryształy te zostały użyte do badań ze względu na fakt, że emitują silny sygnał fotoluminescencyjny w obszarze podczerwonym.



Rys. 15. Nieunormowane amplitudy sygnału radiometrycznego dla kryształów ZnTe:Cr ([H2a] i ZnSe:Cr [H7] zmierzonych z użyciem lasera o intensywności 1.7 W/cm² i 0.71 W/cm² dla częstotliwości modulacji 500 Hz i 580 Hz, odpowiednio [H2a.,H7].

Z przedstawionych na Rys. 15 zależności można wywnioskować, że emisja fotoluminescencji zawarta w przedziale od 2 µm do 3 µm związana jest z przejściami ${}^{5}E \rightarrow {}^{5}T$ w jonach chromu Cr^{2+} [38-40]. Rys. 16 przedstawia amplitudowe (a) i fazowe (b) charakterystyki częstotliwościowe dla kryształu ZnSe:Cr otrzymane przy użyciu okna Infrasil oraz dla różnych natężeń promieniowania laserowego.



Rys. 16. Amplitudowe (a) i fazowe (b) charakterystyki częstotliwościowe sygnału PTR dla kryształu ZnSe:Cr otrzymane przy użyciu okna Infrasil oraz dla różnych natężeń promieniowania laserowego. Punkty to unormowane dane pomiarowe, natomiast linie proste to najlepsze dopasowania do formuły (14). Dodatkowo zostały przedstawione amplitudowe (a) i fazowe (b) charakterystyki częstotliwościowe dla kryształu ZnSe:Cr otrzymane bez okna Infrasil. Błędy pomiarowe są mniejsze niż rozmiary punktów przedstawione na rysunku [H7].

Warto podkreślić, że sygnał radiometryczny uzyskany przy użyciu okna Infrasil zawiera jedynie składnik fotoluminescencyjny. Z kolei sygnał radiometryczny zarejestrowany bez okna Infrasil posiada dodatkowo niewielki wkład składnika termicznego do sygnału dla częstotliwości poniżej 200 Hz. Wraz ze wzrostem natężenia promieniowania laserowego, charakterystyczne *kolanko* w amplitudzie i fazie sygnału przesuwa się w kierunku wyższych częstotliwości. Najlepsze dopasowanie (przy użyciu funkcji Matlaba *lsqcurvefit*) modelu wyrażonego formułą (14) do danych doświadczalnych prowadzi do uzyskania czasów życia przedstawionych w Tabeli 7. Błędy pomiarowe podane w Tabeli 7 są wartościami niepewności pomiarowej z przedziałem ufności 0.95 wyznaczone przy użyciu funkcji Matlaba *nlparci*. Należy podkreślić, że procedura wyznaczania czasów życia przy użyciu omawianej metody nie zależy od żadnych dodatkowych parametrów, bowiem faza i unormowana do jedności amplituda są nieczułe na wartość żadnych dodatkowych parametrów.

| Natężenie promieniowania laserowego (W/cm ²) | Czas życia (µs) | R^2 | Stosunek sygnału do szumu dla $f = 100 \text{ kHz}$ |
|--|-----------------|-------|--|
| 0.28 | 5.5 ± 0.3 | 0.986 | 100 |
| 0.71 | 4.7 ± 0.3 | 0.992 | 400 |
| 1.42 | 4.1 ± 0.1 | 0.994 | 1000 |
| 2.82 | 3.6 ± 0.1 | 0.996 | 1500 |
| 5.66 | 3.1 ± 0.1 | 0.996 | 3000 |
| 8.49 | 2.9 ± 0.1 | 0.997 | 4000 |

Tabela 7. Wyznaczone czasy życia ZnSe:Cr z pomiarów radiometrycznych [H7].

Wyznaczone czasy życia są zgodne z wartościami otrzymanych przez innych autorów (~6.5 μ s) [38, 39]. Z Tabeli 7 wynika, że wraz ze wzrostem natężenia promieniowania laserowego czas życia nośników maleje. Warto zwrócić uwagę na dużą dokładność wyznaczania czasów życia oraz wysoki stosunek sygnału do szumu. Biorąc pod uwagę fakt, że w zakresie od 2 do 3 μ m PL jest wynikiem przejść ⁵E \rightarrow ⁵T w jonach chromu Cr²⁺, wyznaczony czas życia jest radiacyjnym czasem życia w ZnSe:Cr. Rys. 17 przedstawia amplitudowe (a) i fazowe (b) charakterystyki częstotliwościowe sygnału PTR dla kryształu ZnTe:Cr otrzymane przy użyciu okna MgF₂.



Rys. 17. Amplitudowe (a) i fazowe (b) charakterystyki częstotliwościowe sygnału PTR dla kryształu ZnTe:Cr otrzymane przy użyciu okna MgF_2 (a, b) i bez niego (c, d). Linią ciągłą przedstawione zostały najlepsze dopasowanie modelu dwuwykładniczego (formuła (19)) do unormowanych danych doświadczalnych, natomiast linią przerywaną najlepsze dopasowanie modelu jednowykładniczego (formuła (18)) [H2].

W porównaniu do wyników radiometrycznych otrzymanych dla ZnSe:Cr, sygnał radiometryczny uzyskany dla kryształu ZnTe:Cr zawiera znacznie większy wkład do sygnału składnika termicznego. Dzięki temu możliwe jest otrzymanie informacji o współczynniku absorpcji w podczerwieni. Na Rys. 17 przedstawione jest porównanie modelu jednowykładniczego (formuła (19)) oraz dwuwykładniczego (formuła (20)), które można przedstawić przy użyciu następujących wyrażeń [H2]

$$S(f) = T_{ca} \left(\frac{-i\beta_{IR,eff}}{2\pi f\rho C} + B\left(\frac{\tau_1}{1+i2\pi f\tau_1}\right) \right)$$
model jednowykładniczy (19)
$$S(f) = T_{ca} \left(\frac{-i\beta_{IR,eff}}{2\pi f\rho C} + B\left(\frac{\tau_1}{1+i2\pi f\tau_1} + K\frac{\tau_2}{1+i2\pi f\tau_2}\right) \right)$$
model dwuwykładniczy (20)

gdzie T_{ca} stała aparaturową, B współczynnik wagowy pomiędzy składnikiem PL a PT.

Jak wynika z Rys. 17 unormowana amplituda jest bardzo dobrze przewidywalna dla obu modeli. Dla unormowanych faz, dla obu modeli istnieje niezgodność z doświadczeniem dla małych częstotliwości modulacji. Z kolei jedynie model dwuwykładniczy poprawnie przewiduje otrzymane wartości fazy dla wysokich częstotliwości. Wynika stąd, że model dwuwykładniczy lepiej opisuje uzyskane wyniki niż model jednowykładniczy. Tabela 8 przedstawia uzyskane wartości parametrów opisane wyrażeniami (19) i (20).

| | model jednowykładniczy | | | model dwuwykładniczy | | | | |
|----------|------------------------|---------|-------------------------------------|----------------------|----------|-------------------------------------|---------|----------|
| | model | jeunow. | yKiddilleZy | | mot | ici uwuwyk | laumezy | |
| Zakres | β_{IR} | τ | $\mathbf{P}(\mathbf{i},\mathbf{w})$ | β_{IR} | τ_1 | $\mathbf{P}(\mathbf{i},\mathbf{w})$ | Κ | τ_2 |
| detekcji | (cm^{-1}) | (µs) | Б (J.w.) | (cm^{-1}) | (µs) | в (j.w.) | (j.w.) | (µs) |
| 2-6 µm | 1.4 | 1.5 | $5 \cdot 10^{5}$ | 1.4 | 2.3 | $1.7 \cdot 10^5$ | 15 | 0.15 |
| 2-12 μm | 2.6 | 1.5 | $5 \cdot 10^{5}$ | 3.0 | 2.3 | $1.7 \cdot 10^5$ | 15 | 0.15 |

Tabela 8. Efektywne współczynniki absorpcji w podczerwieni i wyznaczone czasy życia fotoluminescencji dla kryształu ZnTe:Cr [H2].

Należy zaznaczyć, że do podobnych wniosków doszli autorzy pracy [40], którzy analizowali wyniki otrzymane przy użyciu czasowo rozdzielczej fotoluminescencji przy wzbudzeniu cienkiej warstwy ZnTe:Cr promieniowaniem laserowym o długościach fali 355 nm i 532 nm. Zaobserwowali oni, że zanik fotoluminescencji jest najlepiej opisany dwoma czasami zaniku 3 µs and $\tau > 10$ µs. Taki charakter zaniku został przypisany pośredniemu wzbudzaniu jonów Cr²⁺. Rys. 18 przedstawia wpływ natężenia promieniowania laserowego na amplitudowe (a) i fazowe (b) charakterystyki częstotliwościowe sygnału PTR dla kryształu ZnTe:Cr otrzymane przy użyciu i bez okna Infrasil.



Rys. 18. Amplitudowe (a) i fazowe (b) charakterystyki częstotliwościowe sygnału PTR dla kryształu ZnTe:Cr otrzymane przy użyciu okna Infrasil oraz dla różnych natężeń promieniowania laserowego. Do rejestracji sygnału został użyty inny detektor niż na Rys. 17 (typ detektora KMPV11-1 Kolmar Technologies) [H7].

Na Rys.18 można zaobserwować podobny efekt do przedstawionego na Rys. 16 : ze wzrostem natężenia promieniowania laserowego charakterystyczne *kolanko* przesuwa się w kierunku wyższych częstotliwości modulacji. Efekt ten jest niezależny od zakresu spektralnego rejestrowanego sygnału radiometrycznego. Z kolei można zaobserwować, że sygnał radiometryczny uzyskany przy użyciu okna Infrasil zawiera jedynie składnik PL. W związku z tym analiza uzyskanych danych doświadczalnych może zostać uproszczona tylko do składnika PL [41]:

$$S_{PL}(f) = C\left(\frac{f_1\tau_1}{1+i2\pi f\tau_1} + \frac{f_2\tau_2}{1+i2\pi f\tau_2}\right) = C\left(\frac{\tau_1}{1+i2\pi f\tau_1} + \frac{K_1\tau_2}{1+i2\pi f\tau_2}\right)$$
(21)

gdzie *C* jest stałą, f_1 i f_2 są parametrami wagowymi związanymi z czasami życia τ_1 i τ_2 , przy czym $f_1 + f_2 = 1$. Tabela 9 przedstawia uzyskane wyniki dla kryształu ZnTe:Cr zgodnie z wyrażeniem (21).

| Natężenie promieniowania laserowego (W/cm ²) | Czas życia τ _l (μs) | Czas życia τ ₂ (μs) | Współczynnik K1 (j.w.) | R^2 |
|---|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|-------|
| 0.29 | 1.5 ± 0.1 | 4.4 ± 0.9 | 0.07 ± 0.03 | 0.996 |
| 8.87 | 0.4 ± 0.2 | 1.5 ± 0.3 | 0.2 ± 0.1 | 0.999 |

Tabela 9. Wyznaczone czasy zaniku fotoluminescencji w ZnTe:Cr [H7].

Również dwa czasy zaniku otrzymano z pomiarów radiometrycznych przeprowadzonych z oknem MgF₂ (Rys.17 i Tabela 8). Różnica w czasach zaniku przedstawionych w Tabelach 8 i 9 może wynikać z niejednorodności próbki oraz z faktu, że wyrażenie (20) zawiera więcej parametrów niewiadomych aniżeli formuła (21). Jedną z niepodważalnych zalet analizy wyłącznie składnika PL w sygnale radiometrycznym jest możliwość oszacowania wkładu poszczególnych czasów zaniku do sygnału przez współczynnik K_1 z wyrażenia (21). Obliczony wkład f_1 czasu zaniku τ_1 wynosi 93% dla mniejszego natężenia, oraz 83 % dla większego natężenia promieniowania lasera. Na podstawie tej zależności i widma fotoluminescencji przedstawionego na Rys. 15, można stwierdzić, że czas zaniku τ_1 jest związany z radiacyjnym czasem życia w ZnTe:Cr (jako dominujące zjawisko fotoluminescencji w tym materiale), natomiast τ_2 jest czasem życia fotonośników związanym z pośrednim wzbudzeniem jonów Cr²⁺. Warto również podkreślić, że ze wzrostem natężenia promieniowania laserowego maleje czas życia τ_1 oraz jego wkład w sygnał radiometryczny.

4.5. Wyznaczania parametrów optycznych w podczerwieni oraz termicznych cienkich warstw półprzewodnikowych

Metoda PTR była stosowana do badania cienkich warstw nieprzezroczystych w obszarze podczerwonym. W celu uwzględnienia właściwości optycznych w podczerwieni zarówno cienkiej warstwy jak i podłoża należy do obliczeń wykorzystać wyrażenie (8). Warto również przeprowadzić unormowanie sygnału nie do standardowej próbki szkła szklistego (ang. glassy carbon), ale do próbki stanowiącej podłoże na którym nakłada się cienką warstwę [H6, H8]:

$$Stosunek_amp = \frac{Amp_AlGaAs/GaAs}{Amp_GaAs}$$
(22)

$$R\acute{o}\dot{z}nica_faz = Faza_AlGaAs/GaAs - Faza_GaAs$$
(23)

Rysunek 19 przedstawia unormowane amplitudowe i fazowe charakterystyki częstotliwościowe sygnału PTR badanych cienkich warstw.



Rys.19. Stosunek amplitud (a) i różnica faz (b) jako funkcja częstotliwości modulacji dla niedomieszkowanej i domieszkowanej węglem Al_{0.33}Ga_{0.67}As przy użyciu filtru F9 [H8].

Warto podkreślić, że dla niskich częstotliwości stosunek amplitud bliski jest jedności, natomiast różnica faz wynosi ~0°. Oznacza to, że sygnał niesie informacje o podłożu GaAs. W wyższych częstotliwościach widać wyraźny wpływ warstwy na unormowany sygnał. Z formuły (8) można zauważyć, że wynik końcowy w ramach tego modelu jest funkcja sześciu parametrów warstwy oraz termicznej rezystancji interfejsu (przy założeniu, że parametry podłoża są znane, m.in. z pomiarów SR-PTR). Jednoczesne otrzymanie tych parametrów jest niemożliwe w związku z faktem, że część parametrów jest ze sobą skorelowanych. Aby wyznaczyć właściwości termiczne lub/i optyczne w podczerwieni cienkiej warstwy niezbędne będą dodatkowe informacje o próbce. Dla długości fali lasera wzbudzającego (tj. 405 nm) optyczny współczynnik absorpcji cienkiej warstwy i jak podłoża jest bardzo duży (Tabela 4) i wzbudzenie fali termicznej odbywa się na powierzchni próbki. Dodatkowo, dzięki zastosowaniu procedury normalizacyjnej opisanej wzorami (22) i (23) wynik końcowy w ramach tego modelu (wzór (8)) nie zależy od współczynników odbicia cienkiej warstwy i podłoża. Dla warstwy niedomieszkowanej Al_{0.33}Ga_{0.67}As przeprowadzono pomiary C-V, które wykazały że warstwa charakteryzuje się bardzo małą koncentracją domieszek rzędu $5(2) \ge 10^{14}$ cm⁻³ co oznacza, że wartość współczynnika absorpcji w podczerwieni jest bliski ~0 cm⁻¹. Na Rys. 19 przedstawiono najlepsze dopasowanie parametrów modelu opisanego formuła (8) do danych doświadczalnych dla niedomieszkowanej warstwy Al_{0.33}Ga_{0.67}As. Uzyskane wyniki przedstawione są w Tabeli 10 przy założeniu wartości pozostałych parametrów jak w Tabeli 4.

Tabela 10. Właściwości termiczne i optyczne w podczerwieni niedomieszkowanej warstwy $Al_{0.33}Ga_{0.67}As$ otrzymane przy użyciu formuły (8). Parametry geometryczne (grubość), termiczne (przewodnictwo i dyfuzyjność termiczna oraz termiczna rezystancja) i optyczne w podczerwieni (współczynnik absorpcji) podane są w tabeli [H6].

| Znane parametry | Filtr | Zakres spektralny (nm) | Oszacowany parametr | | R^2 |
|-----------------|-------|------------------------------|---------------------------|---|-------|
| Optyczne w | | | k_I (W/mK) | $\alpha_1 \ge 10^{-6}$ (m ² /s) | |
| podczerwieni i | F6 | 5585-6805 | 13.0 ± 2.0 | 5.8 ± 0.7 | 0.989 |
| geometryczne | F9 | 8900-9395 | 12.0 ± 1.0 | 5.9 ± 0.6 | 0.996 |
| | F10 | 9650-11250 | 12.0 ± 1.0 | 6.0 ± 0.4 | 0.994 |
| | | | $\beta_{I,RI} \mathbf{x}$ | $100 ({\rm m}^{-1})$ | |
| Tormiozna i | F6 | 5585-6805 | 0.0 | ± 60.0 | 0.990 |
| I eriniczne 1 | F9 | 8900-9395 | 0.2 | ± 25.0 | 0.993 |
| geometi yezhe | F10 | 9650-11250 | 0.3 | ± 25.0 | 0.993 |

Otrzymane wartości przewodnictwa i dyfuzyjności termicznej dla cienkiej warstwy $Al_{0.33}Ga_{0.67}As$ bardzo dobrze zgadzają się z wartościami dostępnym w literaturze ($k_1 = 11.7$ (W/mK) oraz $\alpha_1 = 6.5 \times 10^{-6} (m^2/s)$) [24]. Jeśli natomiast parametry termiczne i geometryczne są znane, wówczas oszacowany współczynnik absorpcji w podczerwieni jest równym zeru. Oznacza to, że cienka warstwa jest niedomieszkowana jak wynikało z badań przeprowadzonych przy pomocy metody C-V. Dodatkowo, niedomieszkowana warstwa $Al_{0.33}Ga_{0.67}As$ była badana przy użyciu spektroskopii w podczerwieni w konfiguracji odbiciowej (metoda specular reflectance). Nie było możliwe otrzymanie wiarygodnych informacji o współczynniku absorpcji cienkiej warstwy przy użyciu metody FTIR. Dzięki widmu FTIR otrzymano jedynie informację o grubości warstwy (Rys. 6 w H6).

Domieszkowanie jedynie słabo wpływa na właściwości termiczne próbki (Tabela 5). Biorąc pod uwagę, że grubości warstw były w przybliżeniu jednakowe (Tabela 4) zmiany w przebiegu stosunków amplitud i różnic fazowych z Rys. 19 dla próbki Al_{0.33}Ga_{0.67}As domieszkowanej węglem mogą być spowodowane jedynie dwoma parametrami: termiczną rezystancją i współczynnikiem absorpcji cienkiej warstwy. Wzrost koncentracji domieszek powoduje zwiększenie współczynnika absorpcji w podczerwieni. Jeśli tak, to zgodnie z symulacjami numerycznymi (Rys.2 w [H8]), różnica faz powinna maleć. W rzeczywistości na Rys. 19 różnica faz się zwiększa. Zwiększenie się różnicy faz oznacza znaczy wzrost rezystancji termicznej interfejsu (Rys.3 w [H8]). Tabela 11 przedstawia otrzymane wartości współczynnika absorpcji w podczerwieni cienkiej warstwy oraz termiczną rezystancję interfejsu przy użyciu metody najlepszego dopasowania wykorzystującego formułę (8).

Tabela 11. Termiczna rezystancja interfejsu oraz współczynnik absorpcji w podczerwieni cienkiej warstwy wyznaczone przy użyciu formuły (8). Współczynnik determinacji R^2 oraz rozszerzona niepewność pomiarowa u_r [H8].

| Filtr | Zakres spektralny (nm) | Wyzna | R^2 | | | |
|-------|------------------------|------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|-----------------------|-------|
| | | $R_{th} \ge 10^{-9} (m^2 KW^{-1})$ | <i>u</i> _r | $\beta_{IR,1}$ (cm ⁻¹) | <i>u</i> _r | |
| F6 | 5585-6805 | 150 ± 25 | 0.17 | 420 ± 40 | 0.09 | 0.989 |
| F9 | 7800-9395 | 180 ± 25 | 0.14 | 300 ± 40 | 0.13 | 0.991 |
| F10 | 9650-11250 | 180 ± 25 | 0.14 | 210 ± 50 | 0.24 | 0.989 |

Z Tabeli 11 można zauważyć, że termiczna rezystancja interfejsu pomiędzy AlGaAs:C a GaAs jest większa o dwa rzędy wielkości od termicznej rezystancji interfejsu niedomieszkowanej warstwy AlGaAs i GaAs (1.5x10⁻⁹ (m²K/W) z Tabeli 4) [H6]. Może to spowodowane wytworzeniem się dwuwymiarowego gazu dziur na skutek być domieszkowania modulacyjnego [42]. W wyniku tego fonony moga być rozpraszane na dwuwymiarowym gazie dziur [43], stąd termiczna przewodność interfejsu maleje. Nieporządek spowodowany domieszkami może również wpływać na termiczną rezystancję interfejsu, jednak efekt ten głównie obniża termiczną przewodność i dyfuzyjność warstwy. Zmiany te zostały uwzględnione przy obliczeniach poprzez obniżenie wartości parametrów termicznych warstwy w porównaniu z warstwą niedomieszkowaną (Tabela 4). Dodatkowo wpływ chropowatości interfejsu jest bardzo mały dzięki warstwie buforowej (100 nm niedomieszkowanego GaAs), która tworzy atomowo płaski interfejs. Z kolei wraz ze wzrostem długości fali współczynnik absorpcji w podczerwieni cienkiej warstwy maleje. Warto podkreślić, że czułość metody dla wyznaczania współczynnika absorpcji w podczerwieni cienkiej warstwy $\beta_{IR, I}$ rośnie wraz ze wzrostem jego wartości (Rys. 4 w [H8]), z kolei wartość niepewności pomiarowej maleje od wartości ok. 25% do ok. 10% (Tabela 11). W zakresie spektralnym od 2 µm do 12 µm absorpcja w półprzewodnikach umiarkowanie domieszkowanych spowodowana jest głównie przez absorpcje na swobodnych nośnikach (np. Rys. 11 lub formuła (18)). Charakterystyczną cechą tego zjawiska jest monotoniczny wzrost współczynnika absorpcji w podczerwieni z długością fali. Niezależnie od absorpcji na swobodnych nośnikach w półprzewodnikach silnie domieszkowanych typu p może również występować zjawisko przejść wewnątrz pasma walencyjnego (ang. intervalence band transitions, IVB). W rzeczywistość oba zjawiska są obserwowane w p-GaAs (Rys. 12, [H5]). Jednym z mechanizmów przejścia wewnątrz pasma walencyjnego (IVB) są przejścia pomiędzy lekkimi a ciężkimi dziurami. Współczynnik absorpcji w podczerwieni opisujący te przejścia może być zapisany w następującej uproszczonej postaci [44]

$$\beta_{IR}(\lambda) = a(N) \cdot \sqrt{\frac{1}{\lambda}} \left(e^{\left(-b\frac{1}{\lambda}\right)} - e^{\left(-c\frac{1}{\lambda}\right)} \right)$$
(24)

gdzie *a*, *b* i *c* są stałymi, a *N* jest koncentracją dziur. Rysunek 20 przedstawia symulację numeryczną współczynnika absorpcji w podczerwieni otrzymane przy użyciu formuły (24) oraz metodą SR-PTR.



Rys. 20. Współczynnik absorpcji w podczerwieni cienkiej warstwy Al_{0.33}Ga_{0.67}As domieszkowanej węglem (punkty). Linia ciągła przedstawia symulację numeryczną współczynnika absorpcji w podczerwieni przy użyciu formuły (24) [H8].

Jak widać na Rys. 20 współczynnik absorpcji w podczerwieni opisany wyrażeniem (24) dobrze odwzorowuje zmierzone wartości, co sugeruje że absorpcja spowodowana jest przez przejścia wewnątrz pasma walencyjnego (IVB). W przeciwieństwie do dwuskładnikowych półprzewodników, w związkach mieszanych zjawisko przejść IVB może występować dla mniejszych koncentracji dziur oraz w zakresie krótszych długości fali. Na przykład, absorpcja spowodowana przejściami wewnątrz pasma walencyjnego zdominowała widmo absorpcji dla Ga_{0.32}In_{0.68}Sb [45]. Podczas gdy w Al_{0.01}Ga_{0.99}As domieszkowanym berylem obserwowano zjawisko absorpcji na swobodnych nośnikach [46]. Jednakże może to być spowodowane tym, że związek mieszany Al_{0.01}Ga_{0.99}As ma właściwości podobne do GaAs, ponieważ jest stosunkowo mało Al.

Tabela 12 przedstawia porównanie pomiędzy spektralnie rozdzielczymi a zintegrowanymi pomiarami radiometrycznymi.

Tabela 12. Porównanie pomiędzy spektralnie rozdzielonymi a zintegrowanymi (bez filtrów) pomiarami radiometrycznymi [H9].

| Właściwość | Pomiary | Pomiary | Komentarz |
|------------------------|--------------|------------|-----------------------------------|
| | zintegrowane | spektralne | |
| Stosunek sygnału do | Optymalny | Niższy | SNR w metodzie SR-PTR zależy |
| szumu (SNR) | | | od zakresu spektralnego użytego |
| | | | filtru, im zakres jest węższy |
| | | | wówczas SNR jest mniejsza; |
| | | | sugerowane są pomiary laserem o |
| | | | większej mocy (~500 mW) |
| Pewność wyznaczania | Standardowa | Lepsza | Dla każdego filtru otrzymywane są |
| parametrów termicznych | | | te same parametry termiczne (H5) |
| Separacja składników | Niemożliwa | Możliwa | Efektywna separacja ma kluczowe |
| PT/PC od PL | | | znaczenia dla dokładności |
| | | | wyznaczania parametrów |
| Identyfikacja | Niemożliwa | Możliwa | Należy porównać wnioski z |
| mierzonych czasów | | | analizy danych uzyskanych dla |
| życia | | | ZnTe:Cr przy użyciu różnych |
| | | | okien(MgF ₂ i Inrasil) |
| Absorpcyjne i emisyjne | Niemożliwe | Możliwe | Możliwy jest pomiar widm |
| widma | | | absorpcyjnych i emisyjnych |
| | | | badanej próbki |
| Identyfikacja zjawisk | Niemożliwa | Możliwa | Dla próbki p-GaAs zauważano, że |
| fizycznych w badanych | | | współczynnik absorpcji |
| materiałach | | | zdeterminowany jest przez dwa |
| | | | zjawiska: na swobodnych |
| | | | nośnikach oraz IVB. |

Informacje zawarte w Tabeli 12 wskazują, że zaproponowana metoda pomiarów spektralnie rozdzielonych wnosi istotny wkład do metrologii optycznej.

4.6 Metoda obrazowania właściwości optycznych w podczerwieni oraz termicznych próbek objętościowych

Wadą metody PTR jest jej punktowy charakter. Ma to szczególne znacznie dla badania materiałów niejednorodnych. Oczywiście można przeprowadzić badania próbki metodą PTR na całej powierzchni próbki, ale metoda ta znacznie skomplikuje analizę danych oraz jest czasochłonna (Rys. 1). Naturalnym wydaje się rozszerzenie omawianych metod pomiarowych na metody obrazowania właściwości termicznych i optycznych w podczerwieni przy użyciu termografii aktywnej. Ze względów technicznych (źródło LED) nie było możliwe przeprowadzenie badań w konfiguracji odbiciowej. Sygnał radiometryczny w konfiguracji transmisyjnej (zakładając jednowymiarowy rozkład temperatury) może być zapisany wzorem [47]:

$$S_{PTR}(f, \beta_{eff,IR}) = \frac{T_{ap2}\beta_{eff,IR}}{2k(\beta_{eff,IR}^2 - \sigma^2)} \left[\frac{2(g+t) - [(t+1)(1+g)e^{\sigma L} + (t-1)(1-g)e^{-\sigma L}]e^{-\beta_{eff,IR}L}}{(1+g)^2 e^{\sigma L} - (1-g)^2 e^{-\sigma L}} \right]$$
(25)

gdzie T_{ap2} jest stałą aparaturową oraz $g = k_0 \sqrt{\alpha} / k \sqrt{\alpha_0}$, gdzie indeks 0 oznacza powietrze.

W metodzie PTR, sygnał radiometryczny rejestrowany jest detektorem MCT najczęściej o powierzchni aktywnej 1x1 mm². Z kolei obrazy termograficzne są rejestrowane matrycą detektorów kwantowych składających się z 256x320 InSb pikseli (1 rozmiar(plamka) = $15x15\mu m^2$).

Otrzymane obrazy DC oraz fazowe dla częstotliwości 25 Hz dla próbki GaAs:Si (próbka S6) są przedstawione odpowiednio na Rys. 21 a i b. Z obrazu fazowego został wybrany prostokąt S o powierzchni 18 na 21 pikseli, który został podzielony na 9 prostokątów o powierzchni 6 na 7 pikseli. Procedura została przeprowadzona dla każdego obrazu fazowego otrzymanego dla wszystkich częstotliwości.



Rys. 21. Obrazy termograficzne dla GaAs:Si obraz stały (a) i powiększone zdjęcie fazowe (b) dla 25 Hz [H3].

Następnie model opisany wyrażeniem (24), przy użyciu funkcji Matlab *lsqcurvefit*, został dopasowany do otrzymanych wyników pomiarowych po odjęciu 180°. Do obliczeń założono, że przewodność termiczna GaAs oraz powietrza wynoszą odpowiednio 50 W/mK i $k_g = 0.026$ W/(m·K), oraz dyfuzyjność termiczna powietrza $\alpha_g = 31 \cdot 10^{-6}$ m²/s. Najlepsze dopasowanie modelu wyrażonego formułą (25) do danych doświadczalnych dla obszaru nr 9 zostało przedstawione na Rys. 22.



Rys. 22. Najlepsze dopasowanie modelu wyrażonego formułą (25) do danych doświadczalnych dla prostokąta nr 9 [H3].

Z Rys. 22 można wywnioskować, że model z wyznaczonymi parametrami bardzo dobrze przewiduje dane doświadczalne. Dodatkowo, w celu potwierdzenia, że tylko uzyskane parametry są jedyne został przeprowadzony test χ^2 (Rys. 7 i 8 w [H3]). Dokładność wyznaczania parametrów jest rzędu $\cong 10\%$. Wyznaczone parametry zostały przedstawione w Tabeli 13.

Tabela 13. Efektywny współczynnik absorpcji w podczerwieni, dyfuzyjność termiczna dla GaAs:Si (próbka S6) wyznaczone przy użyciu metod PTR i LIT. Wartości otrzymane metodą LIT zostały uśrednione dla wszystkich pikseli obrazów przedstawionych na ys. 23.

| Metoda (zakres spektralny detekcji) | Dyfuzyjność termiczna (cm ² /s) | Efektywny współczynnik absorpcji w podczerwieni (cm ⁻¹) |
|--|---|---|
| LIT (1.5-5.1µm) | $(0.25 \div 0.27) \pm (0.03 \div 0.04)$ | 26.60÷28.40 |
| PTR (2-12 μm) | 0.25±0.03 | 154.00 |

Jak widać, dyfuzyjność termiczna próbki zmierzona metodami LIT i PTR mało się różni. Różnica w efektywnych współczynnikach absorpcji w podczerwieni wynika z różnego zakresu spektralnego detekcji promieniowania termicznego.

W celu otrzymania parametrycznych obrazów przestawiających właściwości termiczne i optyczne w podczerwieni należy formułę (25) zastosować do każdego pikselu w obrazach fazowych. Rys. 23 przedstawia uzyskane obrazy dyfuzyjności termicznej oraz efektywnego współczynnika absorpcji w podczerwieni przy użyciu programu napisanego w Pythonie przez mgr K. Ramzę w ramach pracy magisterskiej wykonanej pod moim kierunkiem [13].



Rys. 23. Obrazy dyfuzyjności termicznej (a) i efektywnego współczynnika absorpcji w podczerwieni (b) dla próbki GaAs otrzymane z danych doświadczalnych. Obrazy zostały dodatkowo przetworzone przy użyciu filtr medianowy (7x7 pikseli) [13].

W celu poprawy jakości obrazów zostały wykonane proste operacje filtracji przy użyciu filtrów medianowych, które zostały dokładnie opisane w pracy [13]. Z Rys. 23b wynika, że próbka może być niejednorodna, jednak wszystkie otrzymane wartości dyfuzyjności termicznej znajdują się w granicach błędu pomiarowego (Rys. 4 w [13]). W Tabeli 14 przedstawiono porównanie metod PTR i LIT.

| Właściwość | Metoda PTR | Metoda LIT |
|---|--|---|
| Obszar badania | Lokalny, duże obszary są możliwe przy użyciu mikroskopu PTR jednakże analiza danych jest skomplikowana (patrz Rozdzielczość) | Duży |
| Czas rejestracji | Długi (w przypadku mikroskopu) | Krótki |
| Rozdzielczość | Zależy od szerokości wiązki, ale należy uwzględnić rozpływ ciepła w kierunku równoległym do powierzchni (Rys. 1b) | Zależy od soczewek użytych w kamerze |
| Częstotliwość modulacji (im wyższa częstotliwość tym możliwe jest badanie cieńszej warstwy) | Wysoka, do 20 MHz | Średnia, kilka kHz |
| Koszty | Relatywnie małe | Bardzo duże |

Tabela 14. Porównanie metod PTR i LIT [13]

Porównanie metod wydaje się wskazywać, że metoda termografii aktywnej jest lepsza niż metoda PTR w badaniu dużych obszarów próbek objętościowych, a metoda PTR jest lepsza do badaniu cienkich warstw.

5. Podsumowanie

W ostatnich dekadach metoda PTR była stosowana do badania właściwości termicznych i rekombinacyjnych w przypadku materiałów półprzewodnikowych. Słabym punktem większości prowadzonych badań było brak uwzględnienia wpływu właściwości optycznych w podczerwieni badanych materiałów na sygnał PTR. W omawianych pracach zostały opisane metody badania właściwości termicznych i optycznych w podczerwieni próbek jednoi dwuwarstwowych w konfiguracji odbiciowej. Przedstawione metody charakteryzacji materiałów półprzewodnikowych w podczerwieni stanowią znaczące rozwinięcie radiometrii w podczerwieni. Do badania dużych obszarów, zaproponowano rozszerzenie metody o termografię aktywną.

W mojej ocenie do najważniejszych osiągnięć cyklu publikacji należy zaliczyć:

- opracowanie trzech metod wyznaczania współczynnika absorpcji w podczerwieni ([H1,H5,H9]); zauważono, że do wyznaczenia współczynnika absorpcji w podczerwieni wystarcza pomiar tylko w jednej konfiguracji pomiarowej;
- 2) stwierdzenie, że dokładność wyznaczania dyfuzyjności termicznej próbek objętościowych zależy od ich właściwości optycznych w podczerwieni ([H4]); warto podkreślić dużą dokładność metody PTR dla próbek silnie absorbujących promieniowanie podczerwone; z kolei dokładność wyznaczania współczynnika absorpcji w podczerwieni nie zależy od współczynnika absorpcji w podczerwieni próbek objętościowych;
- wykazanie, że metoda PTR umożliwia badanie współczynnika absorpcji w podczerwieni grubych próbek silnie absorbujących promieniowanie podczerwone ([H5]);
- 4) wykazanie, że metoda PTR umożliwia badanie współczynnika absorpcji w podczerwieni i właściwości termicznych (przewodnictwa i dyfuzyjności termicznej, termicznej rezystancji interfejsu) cienkich warstw osadzonych na grubym podłożu silnie absorbujących promieniowania podczerwone ([H6,H8]); metoda nie jest jedynie ograniczona do badania cienkich warstw naniesionych na podłoże silnie absorbujące promieniowania podczerwone; dokładność wyznaczania współczynnika absorpcji w podczerwieni cienkich warstw wzrasta z jego wartością;
- 5) opracowana została metoda uzyskiwania map właściwości termicznych i optycznych w podczerwieni za pomocą termografii aktywnej ([H3]);
- 6) wykazanie, że sygnał PTR zawiera składnik fotoluminescencyjny ([H1,H2,H2a,H7]) i możliwe jest otrzymanie widm absorpcyjnych i fotoluminescyjnych przy użyciu metody SR-PTR ([H2]);
- wykazanie, że metoda SR-PTR umożliwia dokładny pomiar czasu życia w krysztale ZnSe:Cr oraz, ze względu na dwuwykładniczy charakter sygnału PTR, mniej dokładny pomiar czasu życia w krysztale ZnTe:Cr;
- 8) wykazanie, że efektywny współczynnik absorpcji w podczerwieni dobrze opisuje właściwości optyczne w podczerwieni próbki i może być stosowany do analizy sygnału PTR jeśli nie są wymagane szczegółowe informacje o widmie absorpcyjnym w obszarze podczerwonym próbki;

Tabela 15 przedstawia porównanie spektralnie rozdzielczej radiometrii w podczerwieni z istniejącymi wybranymi metodami spektroskopowymi w podczerwieni.

| | | | 25 5 7 5 |
|---------------------------|----------------------|----------------|-------------------------|
| | FTIR | FTIR-PAS | SR-PTR |
| Rozmiar próbki | Ograniczony ze | Ograniczony | Brak ograniczeń |
| | względu na komorę | ze względu na | |
| | pomiarową | komorę | |
| | | fotoakustyczną | |
| Przygotowanie próbki | Tak | Nie | Nie |
| Oszacowanie | Możliwy, ale pomiar | Nie możliwe | Możliwe |
| współczynnika | musi odbyć się w | | |
| absorpcji β _{IR} | dwóch | | |
| | konfiguracjach, lub | | |
| | współczynnik odbicia | | |
| | musi być znany | | |
| Badanie próbek silnie | Nie możliwe | Brak danych | Możliwe |
| absorbujących | | | |
| Rozdzielczość | Wysoka | Wysoka | Niska |
| spektralna | | | |
| Równoczesny pomiar | Niemożliwy | Niemożliwy | Możliwy |
| widm absorpcji i PL | | | |
| Czas potrzebny do | Krótki | Krótki | Długi |
| rejestracji widma | | | _ |
| Inne informacje | Grubość warstwy | Parametry | Parametry termiczne lub |
| | | termiczne lub | grubość warstwy, |
| | | grubość | parametry |
| | | warstwy | rekombinacyjne |
| Limit częstotliwości | - | Jedynie do ok. | Min. 100 kHz, max. 20 |
| modulacji (badanie | | 1 kHz | MHz. |
| cienkich warstw) | | | |
| Koszt | Duży | Duży | Relatywnie niski |

Tabela 15. Porównanie metody SR-PTR z metodami spektroskopowymi FTIR i FTIR-PAS.

Z Tabeli 15 widać, że metoda SR-PTR stanowi istotnie rozszerzenie i uzupełnienie istniejących metod pomiarowych. Warto podkreślić, że rozdzielczość spektralna metody SR-PTR jest znacznie mniejsza niż metod klasycznych, ale jest wystarczająca do badania materiałów półprzewodnikowych. Ponadto niska rozdzielczość spektralna otrzymana w przedstawionych pracach (pomiary PTR zostały przeprowadzone za pomocą lasera o mocy 150 mW) może być ulepszona przez wykorzystanie lasera o większej mocy. Wykorzystanie lasera o mocy ~500 mW może polepszyć rozdzielczość spektralną do ok. 50 nm. Obecnie w moim laboratorium został uruchomiony laser DPSS o mocy 600 mW z możliwością modulacji wiązki laserowej do 10 MHz. Przy użyciu tego lasera planowana jest dalsza realizacja grantu NCN Sonata: badania parametrów termicznych supersieci półprzewodnikowych w zakresie temperatur od -196 °C do 420 °C. W przyszłości w moich planach badawczych są pomiary parametrów termicznych i optycznych w podczerwieni materiałów A2B6, cienkich warstw organicznych oraz AlGaAs domieszkowanych weglem (efekt domieszkowania modulacyjnego na poziom domieszek w cienkich warstwach i rezystancję termiczną interfejsu).

Należy również podkreślić, że metoda PTR może być bardzo łatwo wykorzystana w celach przemysłowych. Rysunek 24 przedstawia blok optyczny urządzenia wykorzystującego metodę PTR wykonany przy moim udziale na Uniwersytecie w Toronto.



Rys. 24. Blok optyczny układu pomiarowego wykorzystującego metodę PTR wykorzystany w przemyśle. Szczegóły dotyczące budowę układu pomiarowego można znaleźć w pracy [48].

Przy użyciu urządzenia przedstawionego na Rys. 24 możliwy jest również bezkontaktowy pomiar koncentracji nośników w materiałach półprzewodnikowych. Na przykład do obliczenia koncentracji nośników w materiałach n-GaAs charakteryzujących się koncentracją nośników w zakresie od 10¹⁷ do 10¹⁸ cm⁻³ można zastosować wyrażenie [49]:

$$n = \frac{\beta_{IR}}{7.5 \cdot \lambda^3} 10^{20} \ (cm^{-3}), \tag{26}$$

gdzie λ jest długością fali w µm dla której zmierzono współczynnik absorpcji β_{IR} (cm⁻¹). Stosując założenie (bardzo niedokładne), że efektywnemu współczynnikowi absorpcji w podczerwieni odpowiada długości fali dla której detektor MCT ma maksymalną czułość, tj. 11.3 µm, można przy użyciu formuły (26) obliczyć koncentrację nośników w próbce GaAs (S6), która wynosi (1.42 ± 0.14) x 10^{18} cm⁻³. Podczas gdy, z pomiarów metodą van der Pauwa otrzymano koncentrację nośników 1.7x 10^{18} cm⁻³. Dokładność zaproponowanej metody obliczania koncentracji nośników przy użyciu urządzenia PTR może być oczywiście poprawiona poprzez zastosowanie metody SR-PTR (poprzez dodanie filtru optycznego przed detektorem w urządzeniu przedstawionym na Rys. 24).

Literatura

[1] P. E. Nordal and S. Kanstad, "Photothermal radiometry," Phys. Scr. 20 (1979) 659-662.

[2]] N. Horny, M. Chirtoc, A. Fleming, G. Hamaoui, and H. Ban, Kapitza thermal resistance studied by high-frequency photothermal radiometry, Appl. Phys. Lett. **109** (2016) 033103.

[3] M. Pawlak, M.Maliński, Noncontact measurement of the thermal diffusivity of IR semitransparent and semiconducting n-CdMgSe mixed crystals by means of the photothermal radiometry, Infrared Phys. Techn. **64** (2014) 87-90.

[4] U. Seidel, and H. G. Walther, The influence of the spectral emissivity on the signal phase at photothermal radiometry, Review of Scientific Instruments **67** (1996) 3658.

[5] B. Majaron, M. Milanic, Effective infrared absorption coefficient for photothermal radiometric measurements in biological tissues, Phys. Med. Biol. **53** (2008) 255–268.

[6] M. Nestoros, A. Gutierrez-Llorente, A. Othonos, C. Christofides and J. M. Martinez-Duart, "Photothermal radiometric and spectroscopic measurements on silicon nitride thin films", J. Appl. Phys. **82** (1997) 6215-6219.

[7] S. Paoloni, and H. G. Walther, Photothermal radiometry of infrared translucent materials, Journal of Appl. Phys. **82** (1997) 101.

[8] A. Mandelis, A. Othonos, C. Christofides, J. Boussey-Said, Non-contacting measurements of photocarrier lifetimes in bulk- and polycrystalline thin-film Si photoconductive devices by photothermal radiometry, J. Appl. Phys. **80** (1996) 5332 – 5341.

[9] D. Shaughnessy, A. Mandelis, Carrier-density-wave transport property depth profilometry using spectroscopic photothermal radiometry of silicon wafers I: Theoretical aspects J. Appl. Phys. **93** (2003) 5236-5243.

[10] D. Shaughnessy, A. Mandelis, Carrier-density-wave transport property depth profilometry using spectroscopic photothermal radiometry of silicon wafers II: Experimental and computational aspects, J. Appl. Phys. **93** (2003) 5244-5250.

[11] A. Salnick, C. Jean and A. Mandelis, Noncontacting Photothermal Radiometry of SiO2/Si MOS Capacitor Structures, Solid State Electron **41** (4) (1997) 591-597.

[12] B. Li, S.Zhang, The effect of interface resistances on thermal wave propagation in multilayered samples, J. Phys. D: Appl. Phys. **30** (1997) 1447.

[13] M. Pawlak. K. Ramza, M. Streza, Simultaneously Mapping of In-Depth Thermal Diffusivity and Effective Infrared Absorption Coefficient of Silicon-Doped Gallium Arsenide Wafer Using Lock-in Thermography, Anal. Letters. **52** (2019) 93-101

[14] R. Fuente, E, Apinaniz, A. Mendioroz, and A. Salazar, Simultaneous measurement of thermal diffusivity and optical absorption coefficient using photothermal radiometry. I. Homogeneous solids, Journal of Appl. Phys. **110** (2011) 033515.

[15] M. Chirtoc, Chap. 2, in: "Thermal Wave Physicsand Related Photothermal Techniques", E. Marín Moares (Ed.), Transworld Research Network, Trivandrum, Kerala, 2009 (trnres.com).

[16] M. Pawlak, Thermal and plasma waves in semiconductor, PhD Thesis, Koszalin, 2014.

[17] A. Salnick, A. Mandelis, H. Ruda, C. Jean, Relative Sensitivity of Photomodulated Reflectance and Photothermal Infrared Radiometry to Thermal and Carrier Plasma Waves in Semiconductors, J. Appl. Phys. **82** (1997) 1853-1859.

[18] T. E. Milner, D. M. Goodman, B. S. Tanenbaum and J. S. Nelson, Depth profiling of laser-heated chromophores in biological tissues by pulsed photothermal radiometry, J. Opt. Soc. Am. A **12** (1995) 1479.

[19] M. Pawlak, S. Pal, S. Scholz, A. Ludwig, A.D. Wieck, Corrigendum to "Simultaneous measurement of thermal conductivity and diffusivity of an undoped Al0.33Ga0.67As thin film epitaxially grown on a heavily Zn doped GaAs using spectrally-resolved modulated photothermal infrared radiometry", [Thermochim. Acta 662 (2018), 69-74], Thermochim.Acta **669** (2018) 194.

[20] M. Reichling, H. Groenbecka, Harmonic heat flow in isotropic layered systems and its use for thin film thermal conductivity measurements, J. Appl. Phys. **75** (4) (1914) 1994.

[21] S.J. Sheard, Non-contacting determination of carrier lifetime and surface recombination velocity using photothermal radiometry, Materials Science and Engineering: B **5** (1990) 101–105.

[22] J. Tolev, A. Mandelis, M. Pawlak, Non-linear dependence of photocarrier radiometry signals from p-Si wafers on optical excitation intensity, J. Electrochem. Soc.**154** (**11**) (2007), H983-H994.

[23] R.D. E. Aspnes, S.M. Kelso, R.A. Logan, R. Bhat, Optical properties of AlxGa1-xAs, J. Appl. Phys. **60** (1986) 754.

[24] S. Adachi, AlAs GaAs, and AlxGa1-xAs. Material parameters for use in research and device applications, J. Appl. Phys. **58** (1985) R1.

[25] M.S. Vitiello, G. Scamarcio, V. Spagnolo, Temperature dependence of thermal conductivity and boundary resistance in THz quantum cascade lasers, IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron. **14** (2008) 431-435.

[26] M.E. Rodriguez, A. Mandelis, G. Pan, L. Nicolaides, J. Garcia, Y. Riopel, Computational aspects of laser radiometric multiparameter fit for carrier transport property measurements in Si wafers, J. Electrochem. Soc. **147** (2) (2000) 687-698.

[27] M. Soltanolkotabi, G.L. Bennis, R. Gupta, Temperature dependence of the thermal diffusivity of GaAs in the 100-305 K range measured by the pulsed photothermal displacement technique, J. Appl. Phys. **85** (1999) 794.

[28] M. Pawlak, F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, J. Gibkes, J.Pelzl, Thermal Transport Properties of Cd1-xMgxSe Mixed Crystals Measured by Means of the Photopyroelectric Method, Int. J. Thermophys. **31** (2010) 187-198.

[29] G. Amato, G. Benedett, R. Spagnol, M. Turnatur, Photoacoustic measurements of doped silicon wafers, Phys. Status Solidi A, **114** (2) (1989) 519-523.

[30] R.O. Carlson, G.A. Slack, S.J. Silverman, Thermal conductivity of GaAs and GaAs1-xPx laser semiconductors, J. Appl. Phys. **36** (2) (1965) 505.

[31] M. Pawlak, S. Pal, A.Ludwig, A.D.Wieck, Journal of Applied Physics **122** (2017) 229901.

[32] M. Pawlak, M. Maliński, F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, J. Ollesch, A. Ludwig, A. Marasek, C. Schaulte-Braucks, Investigation of carrier scattering mechanisms in n-Cd1xMgxSe single crystals using Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Infrared Phys. Techn. **64** (2014) 115-118.

[33] A. Adachi, Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors: numerical data and graphical information, Kluwer Academic, Boston (1999)

[34] P.K. Basu, Theory of optical processes in semiconductors, Oxford Clarendon Press (1997)

[35] K. Perzyńska, F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, J. Szatkowski, M. Biernacki, A. Gajlewicz, S. Tarasenko, P. Zaleski, Hall effect investigations of Cd1-xMgxSe bulk crystals, J. Cryst. Growth **214/215** (2000) 904-908.

[36] M. L. Huberman, A. Ksendov, A. Larsson, R. Terhune, and J. Maserjian, Phys. Rev. B 44 1128 (1991).

[37] Y. Lao, and A. G. Unil Perera, J. Appl. Phys. 109 (2011) 103528.

[38] S. B. Mirov, V. V. Fedorov, D.Martyshkin, I.S. Moskalev, M. Mirov, and S. Vasilyev, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **21** (2015).

[39] J. Peppers, V. V. Fedorov, and S. B. Mirov, Optics Express 423 (2015) 4470.

[40] M. Luo, B. L. Van Mil, R. P. Tompkins, T. H. Myers, and N. C. Giles, J. of Appl. Phys. **97** (2005) 013518.

[41] J.Wang, A.Mandelis, A. Melnikov, S. Hoogland, and E. H. Sargent, J. Phys. Chem. C **117** (2013) 23333.

- [42] L. L. Chang, K. Ploog, Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures, Martinus Nijhoff Publishers (1985).
- [43] S. Adachi, Properties of Aluminium Gallium Arsenide, The Institution of Engineering and Technology (1993) 183.

[44] A. H. Kahn, Theory of the Infrared Absorption of Carriers in Germanium and Silicon, Phys. Rev. **97** (1955) 1647.

[45] A. Chandola, H. J. Kim, P. S. Duttaa, S. Guha, L. Gonzalez, V. Kumar, Below band-gap optical absorption in GaxIn1–xSb alloys, J. Of Appl. Phys. **98** (2005) 093103.

[46] M. B. M. Rinzan, D. G. Esaev, A. G. U. Perera, S. G. Matsik, G. Von Winckel, A. Stintz, and S. Krishna, Free carrier absorption in Be-doped epitaxial AlGaAs thin films, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 22 .

[47] A. Mandelis, Diffusion-Wave Fields, Springer Verlag, New York, 108 (2001) 109.

[48] X. Guo, K. Sivagurunathan, M. Pawlak, J. Garcia, A. Mandelis, S. Giunta, S. Milletari, S. Bawa, Laser Photothermal Radiometric Instrument For Industrial Steel Hardness Inspection, J. Phys. Conf. Ser. (2010) **214** 1.

[49] http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/optic.html

6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

W latach 2001-2004 uczestniczyłem (na początku jako student stażysta, a następnie jako doktorant) w pracach naukowych Zakładu Fizyki Półprzewodników w Instytucie Fizyki UMK. W tym czasie zajmowałem się przygotowaniem i badaniem właściwości termicznych i optycznych trójskładnikowych i czteroskładnikowych roztworów stałych A_{II}B_{VI} przy użyciu fototermicznej spektroskopii piezoelektrycznej. W 2004 r. uzyskałem stypendium doktoranckie w ramach programu GRK 384: "Nanoelektronische, mikromechanische und mikrooptische Systeme: Analyse und Synthese mittels Ionen, Elektronen und Photonen" w Instytucie Fizyki Doświadczalnej III Ruhr na Uniwersytecie w Bochum (Niemcy) w grupie prof. Pelzla. Rozprawę doktorską pt. "Właściwości termiczne i elektryczne półprzewodników mierzone za pomocą techniki radiometrii w bliskiej podczerwieni i techniki

fotopiroelektrycznej" obroniłem i uzyskałem tytuł doktora nauk przyrodniczych w zakresie fizyki (dr rer. nat. rerum naturalium) 10 stycznia 2010 r. Jednym z osiągnięć naukowych opisanych w pracy doktorskiej było rozwinięcie metody radiometrii w bliskiej podczerwieni (PCR). Praca została wykonana we współpracy z prof. Mandelisem z Uniwersytetu w Toronto. W eksperymencie z wykorzystaniem metody PCR zostały przeprowadzone kontrola i monitorowanie szerokości warstwy zubożonej w próbkach p-Si-SiO₂ and n-Si-SiO₂. Dzięki zastosowaniu teorii prof. Mandelisa otrzymano różne parametry transportowe nośników w próbkach, a także profile głębokości warstwy zubożonej [1]. Następnie przeanalizowano wpływ intensywności wiązki wzbudzającej na sygnał PCR i wyznaczane parametry rekombinacyjne w próbkach krzemowych [2]. Podczas stażu na Uniwersytecie w Toronto wykazałem, że amplituda sygnału PCR wykazuje nieliniową zależność od natężenia promieniowania lasera. Zauważyłem, że amplituda sygnału jest proporcionalna do I^{β}, przy współczynniku nieliniowości β takim, że $1 \le \beta \le 2$. Zależność amplitudy sygnału od natężenia promieniowania wzbudzającego jest ważną informacją dotyczącą fizyki zjawiska rekombinacji nośników w półprzewodnikach. Otrzymane wyniki wskazują, że należy uwzględnić współczynnik β w analizie danych eksperymentalnych w celu otrzymania właściwych parametrów rekombinacyjnych materiałów półprzewodnikowych. W ramach pracy doktorskiej zbudowałem również układ do pomiarów fotopiroelektrycznych w zakresie temperatur od 20 ° C do 40 °C. Wykorzystując zbudowany układ wyznaczyłem przewodnictwo cieplne i dyfuzyjność termiczną kryształów mieszanych CdMgSe [3]. Przed uzyskaniem stopnia doktora odbyłem staż na Uniwersytecie w Toronto (grupa prof. Mandelisa) podczas którego uczestniczyłem w budowie jednego z pierwszych aparatów PTR, który został zastosowany w przemyśle (Avio, Włochy).

W latach 2009-2012 pracowałem poza obszarem badawczo-rozwojowym. W celu kontynuowania kariery naukowej postanowiłem w 2011 roku otworzyć przewód doktorski na Politechnice Koszalińskiej w grupie prof. M. Malińskiego. Prace doktorska w dziedzinie nauk technicznych w dyscyplinie elektronika pod tytułem: "Fale termiczne i plazmowe w półprzewodnikach" obroniłem w 2014. Wyniki uzyskane w pracy doktorskiej zostały opublikowane w pracach 4-8. W ramach pracy doktorskiej badałem wpływ warstwy nieprzezroczystej w obszarze podczerwonym na wyznaczanie dyfuzyjności termicznej w kryształach CdMgSe [4]. Stwierdziłem, że w celu poprawnej interpretacji danych doświadczalnych należy uwzględnić parametry termiczne i geometryczne (grubość) warstwy. Opracowałem również uproszczony model sygnału PTR służący do wyznaczania czasów życia nośnikach w kryształach CdMgSe [5] oraz parametrów rekombinacyjnych w próbkach krzemowych implantowanych jonami tlenu i argonu [6]. Po uzyskaniu stopnia doktora prowadziłem również badania nad wyznaczaniem efektywnego współczynnika absorpcji w podczerwieni w kryształach CdMgSe w konfiguracji transmisyjnej [7]. Zbadałem również wpływ interferencji fali termicznej w kryształach CdMgSe w konfiguracji transmisyjnej [8] na wyznaczanie dyfuzyjności termicznej. Zauważyłem, że zjawisko interferencji należy uwzględnić dla próbek relatywnie cieńszych (mniejszych niż 1 mm). Następnie przy użyciu efektywnego współczynnika absorpcji w podczerwieni wyznaczyłem koncentrację nośników w kryształach CdSe [9]. Otrzymane wyniki przy użyciu metody PTR były w dobrej zgodności z wynikami otrzymanymi metodą Halla. Obecnie prowadzę badania nad zastosowanie radiometrii w bliskiej podczerwieni (metody PCR) do badania jakości kryształów CdZnTe. Wyjaśniłem również przyczynę spadku amplitudy sygnału PTR w funkcji częstotliwości modulacji w próbkach krzemowych implantowanych jonami tlenu i argonu [10,11]. Spadek amplitudy sygnału PTR związany był ze znacznym wzrostem współczynnika absorpcji w warstwach implantowanych jonowo.

Literatura

[1] A. Mandelis, J. Batista, J. Gibkes, M. Pawlak, J. Pelzl, Noncontacting laser photocarrier radiometric depth profilometry of harmonically modulated band bending in the space-charge layer at doped SiO2-Si interfaces, J. Appl. Phys. **97** (2005) 083507.

[2] J. Tolev, A. Mandelis, M. Pawlak, Nonlinear dependence of photocarrier radiometry signals from p-Si wafers on optical excitation intensity, J. Electrochem. Soc. **154** (11) (2007), H983-H994.

[3] M. Pawlak, F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, Gibkes, Pelzl, Thermal Transport Properties of Cd1-xMgxSe Mixed Crystals Measured by Means of the Photopyroelectric Method, Int. J. Thermophys. **31** (2010) 187-198.

[4] M. Pawlak, M.Maliński, Noncontact measurement of the thermal diffusivity of IR semitransparent and semiconducting n-CdMgSe mixed crystals by means of the photothermal radiometry, Infrared Phys Techn **64** (2014) 87-90.

[5] M. Pawlak, M.Maliński, Minority carrier recombination lifetimes in n-type CdMgSe mixed crystals measured by means of the photothermal infrared radiometry Opto-Electron. Rev. 22 (1) (2014), 31-35

[6] M. Pawlak, M.Maliński, Influence of the Ar8+ and O6+ ion implantation on the recombination parameters of p and n type implanted Si samples investigated by means of the photothermal infrared radiometry, Infrared Phys Techn 63 (2014), 6-9

[7] M. Pawlak, M.Maliński, F. Firszt, J.Pelzl, A.Ludwig, A. Marasek, Linear relationship between the Hall carrier concentration and the effective absorption coefficient measured by means of the photothermal radiometry in IR semi-transparent n-type CdMgSe mixed crystals, Meas. Sci. Technol. 25 (2014), 035204-(8pp)

[8] M. Pawlak, Determination of the carrier concentration in CdSe crystals from the effective infrared absorption coefficient measured by means of the photothermal infrared radiometry, Appl. Phys. A 118 (2015), 173-176

[9] M. Pawlak, M.Maliński, Simultaneous measurement of thermal diffusivity and effective infrared absorption coefficient in IR semitransparent and semiconducting n-CdMgSe crystals using photothermal radiometry, Thermochim Acta 599 (2015), 23-26

[10] M.Maliński, M. Pawlak, Ł.Chrobak, S.Pal, A.Ludwig, Monitoring of Amorfization of the Oxygen Implanted Layers in Silicon Wafers Using Photothermal Radiometry and Modulated Free Carrier Absorption Methods, Appl. Phys. A 118 (3) (2015), 1009-1014
[11] Ł.Chrobak, M.Maliński, M. Pawlak, Measurements Of The Optical Absorption Coefficient Of Ar+8 Ion Implanted Silicon Layers Using The Photothermal Radiometry And The Modulated Free Carrier Absorption Methods, Infrared Phys Techn 67 (2014), 604-608

Michar Pawhel

Załącznik 1

| Invitation to write a Perspective for Journal of Applied Physics 24 Styczeń 2019 (Gzwartek), 20:47 | |
|---|--|
| Od: "Andre Anders" <aanders@aip.org></aanders@aip.org> | |
| Do: "mispawlak@yahoo.pl" <mispawlak@yahoo.pl></mispawlak@yahoo.pl> | |
| DW: "Andre Anders" <aanders@aio.oro> "JAP Journal Manager" <iao-journalmanager@aip.oro></iao-journalmanager@aip.oro></aanders@aio.oro> | |
| "mandelis" <mandelis@mie.utoronto.ca></mandelis@mie.utoronto.ca> | |
| Liczba plików: 1 212kB | |
| | |
| Invited Perspectiv | |
| Zapisz | |
| lanuary 24, 2010 | |
| | |
| Jurija Gagarina 11 | |
| 87-100 Torun Poland | |
| Dear Dr. Pawlak, | |
| I am contacting you in my role as Editor-in-Chief of Journal of Applied Physics to invite you to write a Perspective article for the journal. | |
| Since 2018. Derenertives have been a regular highly rited, and highly downloaded feature of the journal. The Editors commission | |
| recognized experts in the field to write these articles on focused topics of current interest in applied physics research. Perspectives discuss recent advances in subfields of applied physics and where the research is headed. The authors present their personal views and opinions of developments that could lead to disruptive technologies, open questions, and possible solutions. | |
| Perspective articles are made freely available to all for download for one year after publication without any charge to you, the author. Moreover, they are prominently highlighted on <i>Journal of Applied Physics'</i> website and benefit from AIP Publishing's marketing program. More detailed instructions and guidelines on how to write a Perspective for <i>Journal of Applied Physics</i> are provided in the attached document. | |
| Following up on the recommendation by Associate Editor Andreas Mandelis, it is my pleasure to invite you to write a <i>Perspective</i> on the topic "Photothermal and photocarrier phenomena in semiconductors" (you may adjust the title to your liking). You are welcome to collaborate with coauthors on this paper. We would like you to submit your <i>Perspective</i> within 3-6 months of receiving this invitation, but are flexible if this does not fit with your current schedule. The manuscript will be referred, and, of course, the reviewers will be informed that it is an <i>Invited Perspective</i> article that must meet different expectations than a standard original research paper. | |
| Please let us know if you accept my invitation by replying to <u>anders@aip.org</u> and jap-journalmanager@aip.org. Please provide a tentative submission date and title by February 7, 2019. A list of coauthors and a brief synopsis of the article would also be welcome for our records. Our editorial office will periodically follow up with you as you prepare your manuscript for submission. If you have any questions, you can contact me or Dr. Benedetta Camarota, <i>Journal of Applied Physics'</i> Journal Manager, at the above email addresses. | |
| I look forward to hearing from you. I hope you will contribute to Journal of Applied Physics through this important initiative for the applied physics community. | |
| With bast rangede | |
| hh | |
| for the forther | |
| Andre Anders, Editor-in-Chief, Journal of Applied Physics | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |