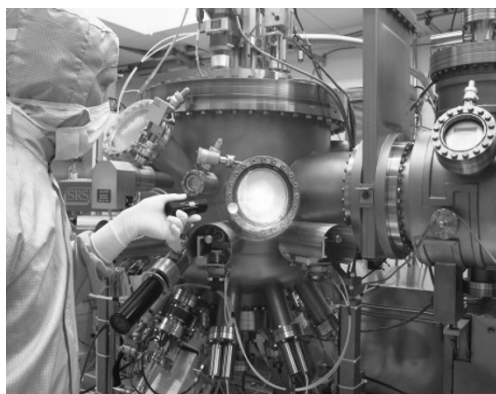


Ekstremalny kryształ

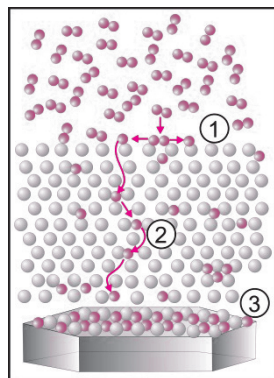
Klaudia PŁODZIEN^{*}, Marta SAWICKA^{**}

Emiterzy światła oparte na azotku galu (GaN) rewolucjonizują codzienne życie. Dzięki niebieskim laserom azotkowym Blu-ray czterokrotnie zwiększyła się gęstość optycznego zapisu danych. Gdy włączamy telewizor, cieszy nas wysoka jakość obrazu i odwzorowanie kolorów, możliwe dzięki nowoczesnym wyświetlaczom z podświetleniem diodowym. Od kilku lat powszechne stają się mikroprojektory, oparte na bardzo jasnych, półprzewodnikowych źródłach światła. Poszerzają się też możliwości diagnostyki medycznej czy komunikacji podwodnej dzięki laserom emitującym światło zielone 480–500 nm. Wszystko to zawdzięczamy kryształowi azotku galu, który określany jest jako półprzewodnik przyszłości.



Maszyna do epitaksji z wiązek molekularnych (MBE), służąca do produkcji niebieskich i zielonych diod laserowych, znajdująca się w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN. (www.topganlasers.com)

Kryształ GaN jako kamień filozoficzny. Azotek galu jest kryształem, który nie występuje w środowisku naturalnym, w przeciwieństwie do diamentu czy szafiru. Jego właściwości fizyczne i optyczne zostały przewidziane teoretycznie na początku XX wieku. Materiał wydawał się idealnym kandydatem do wytwarzania emiterów światła niebieskiego, jednakże wytworzenie wysokiej jakości kryształów GaN okazało się nie lada wyzwaniem. Wysiłki zmierzające do znalezienia właściwego podłoża, na którym można by otrzymać dobrej jakości warstwę GaN, nie przynosiły żadnych pozytywnych wyników – w produkowanych warstwach było zbyt dużo defektów (ok. 10^{10} cm⁻²). Trudności pojawiły się też przy wytwarzaniu złącza p-n, które jest niezbędne, aby po przyłożeniu napięcia do diody LED uzyskać emisję światła. W złączu p-n nośniki (elektrony i dziury) pod wpływem przyłożonego napięcia dyfundują do centrum złącza, gdzie rekombinują (łączą się), emitując światło. Teoretycznie, aby uzyskać warstwę typu p z wspomnianego złącza, wystarczyło wprowadzić do GaN niewielki procent atomów magnezu. W praktyce jednak to nie działało i nikt nie wiedział dlaczego.



Schemat krystalizacji GaN z roztworu metodą wysokociśnieniową.

(1) Azot cząsteczkowy pod wysokim ciśnieniem dysocjuje na powierzchni roztworu galu.

(2) Atomy azotu dyfundują w stopionym galu w kierunku zarodkującego kryształu GaN.

(3) Rosnące płytki GaN mają kształt heksagonalny.

Źródło: www.unipress.waw.pl

Impas przełamali ubiegłoroczni laureaci Nagrody Nobla w dziedzinie fizyki – Japończycy Isamu Akasaki, Hiroshi Amano i Shuji Nakamura. Dzięki ich przełomowym odkryciom w latach osiemdziesiątych świat w końcu uwierzył, że warto inwestować w GaN. Cienkie warstwy buforowe GaN lub AlN, wytwarzane w niskiej temperaturze na szafirze, umożliwiły redukcję ilości defektów w warstwach GaN do takiego poziomu, który pozwala na całkiem wydajną rekombinację i emisję światła niebieskiego. Zaproponowali też prosty mechanizm aktywacji domieszki magnezowej podczas wygrzewania struktur, usuwając odpowiedzialny za kłopoty wodór. I tak pierwsze azotkowe diody LED zaświeciły na niebiesko w 1992 roku. Od tego momentu technologia uległa znacznym transformacjom, jednak impuls potrzebny do jej rozwoju niewątpliwie zawdzięczamy wspomnianym badaczom.

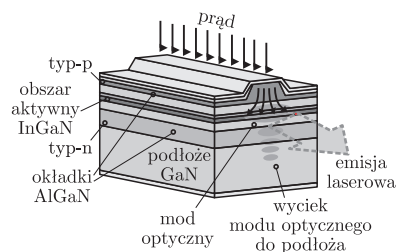
Polak jednak potrafi. Diody LED to, oczywiście, tylko jeden z typów urządzeń azotkowych. Azotek galu ma wiele innych zastosowań, spośród których bardzo ważnym jest konstrukcja laserów. Do tego celu nie wystarczą jednak wspomniane warstwy GaN na szafirze – konieczne są podłoża o mniejszej ilości defektów.

Próbie opracowania nowego sposobu otrzymywania kryształów GaN podjęli polscy naukowcy z Instytutu Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk (IWC PAN). W połowie lat osiemdziesiątych rozpoczęli prace nad syntezą GaN z roztworu. Z uwagi na ekstremalne warunki topnienia (temperatura ponad 2200°C i ciśnienie ponad 6 GPa) nie można syntetyzować go popularną dla innych półprzewodników metodą Czochralskiego, polegającą na powolnym wyciąganiu zarodka ze stopionego roztworu w celu otrzymania dużego kryształu (tak otrzymywane są np. monokryształy krzemu, germanu, arsenku galu). Pierwszym wyzwaniem, jakie przyszło im pokonać, była konstrukcja niezwykle wytrzymałych komór wysokociśnieniowych, mogących stabilnie pracować w temperaturach rzędu 1500°C i ciśnieniu 1,2 GPa (około 12 000 atmosfer).

^{*}studentka, Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

^{**}Instytut Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk

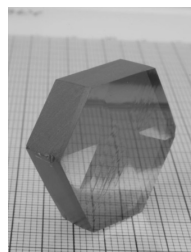
Wspólna praca fizyków i inżynierów w IWC PAN zaowocowała wkrótce pierwszymi sukcesami – z roztworu otrzymywano cienkie płytki GaN o heksagonalnym kształcie i powierzchni około 100 mm².



Schemat struktury laserowej, w której następują straty z uwagi na wyciek modu optycznego do podłoża. Rozwiązaniem tego problemu są podłoża plazmoneczne GaN o bardzo wysokiej koncentracji elektronów swobodnych.



Kryształ GaN wytworzony w IWC PAN (fot. Tomasz Sochacki, IWC PAN)



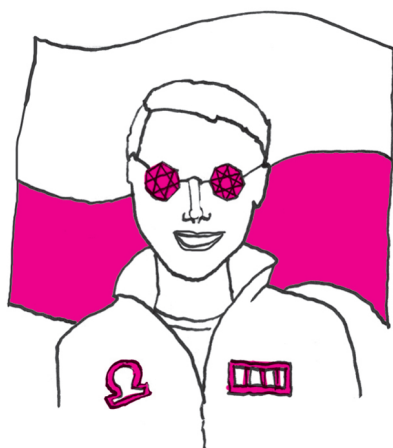
Kryształ GaN wytworzony metodą amonotermalną. Źródło: www.ammono.com

Kryształy wytwarzane metodą wysokociśnieniową są właściwie doskonale – praktycznie nie ma w nich defektów. Na jednym z nich stworzono w 2001 roku pierwszy polski niebieski laser azotkowy. Kryształy te mają wyjątkowo wysoką koncentrację swobodnych elektronów (ponad $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), więc z łatwością przewodzą prąd elektryczny. Prąd, który zasila laser, zamieniany jest na światło generowane w obszarze aktywnym. Aby światło lasera nie „uciekło” do podłoża, potrzebne są okładki z materiału o małym współczynniku załamania światła, na przykład warstwy AlGaIn. Niestety, dla długości fal ponad 450 nm działają one bardzo słabo. Jak zatem w inny sposób zablokować wyciekanie modu optycznego do podłoża? Rozwiązaniem są podłoża wysokociśnieniowe, nazywane również „plazmonecznymi”, ponieważ obecne w nich swobodne elektrony zaczynają (jeśli jest ich odpowiednio dużo) wykazywać właściwości charakterystyczne dla plazmy i skutecznie „trzymają” światło lasera, zapewniając wysoką sprawność przyrządu. Niestety, kryształy GaN spontanicznie rosnące metodą wysokociśnieniową mają małe rozmiary, co nie pozwala na masową produkcję urządzeń na ich bazie. Sprytnym pomysłem na obejście tego problemu jest włożenie do komory ciśnieniowej zarodki w postaci kilku dużych płytek GaN i wytwarzanie na nich warstwy o opisanych właściwościach. Obecnie metoda ta pozwala na efektywne wytwarzanie nowej generacji 1–1,5 calowych plazmonecznych podłoży GaN, używanych do produkcji diod laserowych.

Równoległe do prac prowadzonych w IWC PAN na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego badana była inna metoda syntezy GaN wykorzystująca wysokie ciśnienie – metoda amonotermalna. Wzrost kryształów GaN tą metodą odbywa się w temperaturze 400–600°C i ciśnieniu 0,1–0,3 GPa. W nadkrytycznym amoniaku, w obecności mineralizatorów (w przypadku metody amono-zasadowej są to metale alkaliczne lub ich amidy, tj. LiNH_2 , NaNH_2) odbywa się rozpuszczanie umieszczonego w autoklawie zanieczyszczonego polikrystalicznego proszku GaN. Dzięki zjawisku konwekcji GaN przemieszcza się w kierunku wysokiej jakości zarodków i tam w wyniku przesylenia roztworu krystalizuje. Kryształy rosną dość wolno, ale ich jakość krystaliczna jest bardzo wysoka – typowa gęstość defektów to zaledwie 10^4 cm^{-2} . W kontrolowany sposób można też wytwarzać kryształy GaN o wysokiej koncentracji swobodnych elektronów. Ponadto, technologia amonotermalna, podobnie jak opisana poprzednio hydrotermalna, jest w pełni skalowalna, co pozwala obniżyć koszty produkcji i daje nadzieję na sukcesywne zwiększanie dostępności wysokiej jakości podłoży GaN. Obecnie metoda amonotermalna jest rozwijana i udoskonalana przez firmę Ammono SA, mającą zakłady produkcyjne pod Warszawą. Produkuje ona największe i najlepszej jakości kryształy GaN na świecie, będąc niekwestionowanym liderem w tej technologii.

Wykorzystana szansa. Gdy w 2001 roku IWC PAN zademonstrował jedną z pierwszych azotkowych diod laserowych na świecie, prywatni inwestorzy zdecydowali się wesprzeć finansowo badaczy. Tak powstała firma TopGaN Sp. z o.o., która swoją przewagę rynkową oparła na dostępie do najlepszej w tamtym momencie jakości kryształów GaN. Zespół badawczy skupił się na produkcji i optymalizacji półprzewodnikowych diod laserowych emitujących światło fioletowe, niebieskie i zielone. Metodą wytwarzania struktur laserowych jest m.in. opatentowana w 2004 roku przez Polaków epitaksja z wiązek molekularnych z wykorzystaniem plazmowego źródła azotu (ang. *Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy*, PA-MBE). Ciśnienie stosowane w metodzie PA-MBE jest ekstremalnie niskie, podobne do tego, jakie panuje w kosmosie. Przed epitaksją w komorze wzrostu ciśnienie wynosi 10^{-7} Pa , a podczas epitaksji $\approx 10^{-3} \text{ Pa}$, aby zapewnić warunki nieoddziałujących wiązek molekularnych. Parametry laserów azotkowych wytwarzanych techniką MBE plasują to laboratorium w światowej czołówce.

Od samego początku TopGaN szczególną uwagę poświęcał produkcji laserów o dużej mocy optycznej, które mogą zostać wykorzystane w projektorach





Wiązka światła emitowana przez matrycę laserową. Źródło: www.topganlasers.com

laserowych nowej generacji, w fotolitografii lub przemyśle drukarskim. Obecnie takie diody wytwarza i sprzedaje na zasadach komercyjnych. Oferowane przyrządy emitują światło w zakresie 380–450 nm. Aby maksymalizować moc optyczną emitowaną przez lasery azotkowe, firma rozpoczęła regularne badania nad matrycami laserowymi. Matryce laserowe są systemami połączonych chipów laserowych i mają wszystkie zalety diod laserowych: kompaktową wielkość, dużą niezawodność oraz bardzo wysoką całkowitą moc optyczną. Jednym z ostatnich sukcesów było stworzenie mini-matrycy laserowej emitującej aż 4W mocy optycznej z 16 niebieskich laserów pracujących w trybie pracy ciągłej. Matrycę laserową zaprezentowano w 2013 roku na konferencji Photonics West w USA, jako owoc współpracy IWC PAN oraz firm TopGaN i Ammono.

Gdy śledzimy kolejne osiągnięcia technologii produkcji coraz doskonalszych kryształów azotku galu, a także sukcesy optymalizacji diod laserowych, pomysły w stylu telewizorów, które możemy zmieścić w kieszeni, wydają się zupełnie nieodległą przyszłością. Ogromny potencjał naukowy IWC PAN we współpracy z polskimi firmami hi-tech: TopGaN i Ammono stanowi masę krytyczną azotkowej technologii w Polsce, pozwalającą na współzawodnictwo na arenie międzynarodowej w dziedzinie produkcji objętościowych podłoży GaN oraz laserów azotkowych z nawet tak dużymi konkurentami jak japońskie korporacje.



Zadania

Redaguje Tomasz TKOCZ

M 1450. Okręgi o promieniach R i r są styczne zewnętrznie. Poprowadzono ich wspólną styczną i w obszar ograniczony przez nią i okręgi (rys. 1) wpisano okrąg. Ile wynosi jego promień?



Rys. 1

Rozwiązanie na str. 10

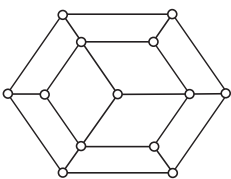
M 1451. Dla liczby całkowitej $n \geq 1$ znaleźć wartość sumy

$$\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \frac{(-1)^k}{k+1}.$$

Rozwiązanie na str. 24

M 1452. Rozstrzygnąć, czy pająk może znaleźć taką ścieżkę na pajęczynie z rysunku 2, aby odwiedzić każdy jej wierzchołek dokładnie raz i wrócić do wierzchołka, z którego zaczął?

Rozwiązanie na str. 2



Rys. 2

Przygotował Piotr ZALEWSKI

F 875. Jednorodna żelazna kwadratowa płyta o masie m i boku x (oraz nieistotnej dla problemu grubości) wisi na przymocowanym do jej rogu zawiasie (umożliwiającym obrót płyty w jej płaszczyźnie) i jest dodatkowo przytrzymana elektromagnesem tak, że jej górna krawędź jest pozioma. Wyznaczyć siłę, z jaką zawias działa na płytę w chwili zwolnienia elektromagnesu. Jako wprawkę należy wyprowadzić wzór na moment bezwładności takiej płyty (względem dowolnej osi prostopadłej do jej płaszczyzny), wykorzystując tylko analizę wymiarową i twierdzenie Steinera.

Rozwiązanie na str. 11

F 876. W sytuacji opisanej w poprzednim zadaniu zawias został zamocowany pod suwakiem pozwalającym na swobodne przemieszczanie się zawiasu po poziomej belce (leżącej w płaszczyźnie płyty). Z jaką siłą zawias będzie działał na płytę i jakie będzie przyspieszenie suwaka w chwili zwolnienia elektromagnesu? W jakiej pozycji zatrzyma się suwak, gdy jego opory ruchu można zaniedbać w porównaniu do pozostałych oporów ruchu (które należy uznać za minimalne: ich początkowy wpływ zaniedbujemy, ale oczekujemy, że dzięki nim płyta w końcu znieruchomieje).

Rozwiązanie na str. 16

