

Politechnika Wrocławska  
Instytut Fizyki

Wojciech Rudno-Rudziński

**Spektroskopia optyczna niskowymiarowych struktur  
półprzewodnikowych z uwzględnieniem technik pomiarowych  
o wysokiej rozdzielczości przestrzennej.**

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem  
prof. dr hab. Jana Misiewicza

WROCLAW 2006

## ***Podziękowania***

*Serdeczne podziękowania składam przede wszystkim  
Panu Profesorowi Janowi Misiewiczowi, który  
wprowadził mnie w świat optycznych metod badania struktur niskowymiarowych  
i stworzył doskonale warunki umożliwiające praktyczne  
wykorzystanie zdobytych umiejętności oraz objął wszechstronną  
opiekę nad moim rozwojem naukowym.*

*Dziękuję również Doktorowi Grzegorzowi Sękowi za nieocenioną pomoc  
w przeprowadzaniu eksperymentów oraz za poświęcanie czasu na dyskusje umożliwiające  
głębsze zrozumienie metod badawczych oraz prawidłową interpretację wyników.*

*Dziękuję pozostałym kolegom z Zespołu Spektroskopii  
Struktur Półprzewodnikowych Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej  
za stworzenie przyjaznej atmosfery, która ułatwiała wymianę doświadczeń naukowych  
i przyczyniła się znacząco do powstania tej pracy.*

## Spis treści

1. Wstęp.....	5
2. Półprzewodnikowe struktury niskowymiarowe .....	8
2.1 Podstawowe właściwości fizyczne studni i kropek kwantowych.....	8
2.1.1 Studnie kwantowe.....	8
2.1.2 Kropki kwantowe.....	14
2.2 Zastosowania struktur zawierających kropki kwantowe .....	20
2.2.1 Lasery i wzmacniacze optyczne .....	20
2.2.2 Przyrządy wykorzystujące pojedyncze kropki .....	22
2.3 Technologia wzrostu kropek kwantowych .....	24
2.3.1 Techniki epitaksjalne, samoorganizacja .....	24
2.3.2 Struktury do pomiarów pojedynczych kropek kwantowych .....	27
3. Techniki pomiarowe.....	29
3.1 Spektroskopia fotoluminescencyjna .....	29
3.2 Spektroskopia fotoodbiciowa .....	30
4. Wyniki badań struktury elektronowej.....	44
4.1 Stany związane .....	45
4.1.1 Kropki kwantowe InAs/GaAs.....	45
4.1.2 Kropki kwantowe InAs/InP .....	54
4.1.3 Kreski kwantowe InAs/InP .....	57
4.1.4 Kreski kwantowe InAs w studni InGaAs/InGaAlAs.....	66
4.2 Warstwa zwilżająca i grubość krytyczna.....	72
4.2.1 Struktury na podłożu GaAs.....	73
4.2.2 Struktury na podłożu InP .....	81
4.3 Wnioski.....	87
5. Układ do pomiarów w skali mikrometrowej. Wyniki badań pojedynczych kropek kwantowych.....	89
5.1 Układ pomiarowy .....	89
5.2 Badane struktury .....	91

5.3	Testy układu.....	93
5.4	Kompleksy ekscytonowe .....	100
6.	Podsumowanie .....	106
	Lista publikacji autora .....	108
	Dodatek A – Parametry materiałowe .....	111
	Dodatek B – Relacje Kramersa-Kroniga .....	112
	Dodatek C – Moduły rezonansów fotoodbiciowych dla poszerzenia lorentzowskiego.....	113
	Bibliografia .....	114

# 1. Wstęp

Rozwój technologii w XX wieku doprowadził do powstania cywilizacji informacyjnej, w której podstawowym dobrem jest informacja i umiejętność jej przetwarzania. Stało się to możliwe głównie dzięki rozwojowi komputerów oraz telekomunikacji światłowodowej, w których to dziedzinach kluczową rolę odgrywają przyrządy półprzewodnikowe, takie jak tranzystory służące przetwarzaniu informacji oraz źródła i detektory światła umożliwiające informacji przesyłanie.

Wytwarzanie wydajnych i tanich przyrządów półprzewodnikowych jest możliwe dzięki postępowi w technologii wzrostu cienkich warstw, a zwłaszcza rozwojowi epitaksjalnych technik wzrostu, takich jak epitaksja z wiązki molekularnej (ang. MBE – Molecular Beam Epitaxy)<sup>1,2,3</sup> czy epitaksja z fazy gazowej z wykorzystaniem związków metalo-organicznych (ang. MOCVD – metal-organic chemical vapor deposition, zwana też MOVPE – metal-organic vapor phase epitaxy)<sup>4,5</sup>.

W ciągu ostatnich 15 lat bardzo intensywnie badane są struktury zawierające samorosnące kropki kwantowe (ang. QDs – quantum dots), czyli obiekty, w których kwantowanie wynikające z rozmiaru (ograniczenia przestrzennego dla ruchu nośników) istnieje we wszystkich trzech wymiarach. Z tego powodu kropki nazywane są również obiektami zerowymiarowymi, a także, na mocy analogii do kwantowania orbit atomowych, sztucznymi atomami. Zarówno rozważania teoretyczne<sup>6</sup>, jak i rzeczywiste przykłady<sup>7,8,9,10</sup> pokazują, że struktury laserowe zawierające warstwę aktywną zbudowaną z kropek kwantowych mają korzystniejsze parametry pracy od typowych laserów, opartych na studniach kwantowych, przede wszystkim niższe prądy progowe i wyższe temperatury charakterystyczne  $T_0$ . Wyzwaniem jest dopracowanie technologii wytwarzania kropek kwantowych emitujących światło o długości fali między 1.3  $\mu\text{m}$  a 2  $\mu\text{m}$ , czyli w obszarze zawierającym dwa najważniejsze okna transmisyjne światłowodów kwarcowych (1.3  $\mu\text{m}$  i 1.55  $\mu\text{m}$ ) oraz pasmo podczerwieni bezpiecznej dla oka (okolice 2  $\mu\text{m}$ ).

Oprócz zastosowań laserowych, w których wykorzystywana jest duża populacja kropek, bardzo intensywnie badane są własności pojedynczych kropek kwantowych. W tym przypadku przedmiotem zainteresowania są zarówno praktyczne zastosowania (kropka kwantowa jako źródło pojedynczych fotonów<sup>11</sup>, tranzystor jednoelektronowy<sup>12,13</sup>,

nośnik informacji, czyli q-bit w komputerach kwantowych<sup>14,15</sup>) jak i podstawowe własności fizyczne, zwłaszcza oddziaływania wielociałowe nośników związanych w kropkach (ekscytony, naładowane ekscytony czy bieksytony)<sup>16,17</sup>.

Korzyści wynikające ze stosowania niskowymiarowych przyrządów półprzewodnikowych wymuszają rozwój ich technologii oraz intensywne badania nad ich własnościami. Bardzo często w tym celu wykorzystuje się optyczne techniki pomiarowe. Najczęściej stosowanymi są pomiary fotoluminescencji (ang. PL – photoluminescence). W rozprawie tej proponuje się jednak zastosowanie techniki modulacyjnej – spektroskopii fotoodbiciowej (ang. PR – photorelectance), która posiada wiele zalet w porównaniu do metody emisyjnej i nie tylko jest jej istotnym uzupełnieniem, ale w wielu przypadkach może ją w pełni zastąpić, dając większą ilość informacji<sup>18,19,20,21,22,23</sup>.

Spektroskopia fotoodbiciowa należy do rodziny modulacyjnych technik pomiarowych. Ponieważ modulacja własności badanej struktury jest uzyskiwana dzięki oświetlaniu przerywaną wiązką światła, mierzone są fotogenerowane zmiany właściwości struktury. Pomiar taki jest nieniszczący. Mierzoną wielkością jest zależność spektralna względnych zmian energetycznego współczynnika odbicia ( $\Delta R/R$ ). Uzyskiwane widma mają charakter różniczkowy, dzięki czemu eliminowane są efekty związane z istnieniem tła oraz zapewniona zostaje duża czułość metody, nawet w relatywnie wysokich temperaturach, jak temperatura pokojowa czy wyższe, czyli w warunkach pracy przyrządów półprzewodnikowych. Dodatkowo, dzięki swojemu absorpcyjnemu charakterowi, spektroskopia fotoodbiciowa jest czuła na przejścia optyczne wyższego rzędu (np. te pomiędzy stanami wzbudzonymi w strukturze niskowymiarowej). Jest to szczególnie ważne np. przy badaniach przyrządów półprzewodnikowych opartych na kropkach kwantowych. Istnieje możliwość uzyskania informacji o całej strukturze i zbadania stanów wzbudzonych w kropkach nawet przy relatywnie niskich gęstościach mocy lasera pompującego, również w temperaturze pokojowej, która jest normalną temperaturą pracy przyrządów<sup>24,25,26,27</sup>.

W rozprawie przedstawiono wyniki badań struktur półprzewodnikowych, zawierających warstwy samorosnących kropek kwantowych, przeznaczonych do praktycznych zastosowań jako emitery światła, operujące w obszarze okien telekomunikacyjnych 1.3  $\mu\text{m}$  i 1.55  $\mu\text{m}$ . Zastosowano spektroskopię fotoodbiciową

i fotoluminescencyjną, badając: kropki kwantowe InAs na podłożu GaAs; kropki kwantowe InAs na podłożu InP; kreski kwantowe (niesymetryczne kropki kwantowe, znacznie wydłużone w jednym z kierunków) InAs/ $\text{In}_{0.528}\text{Ga}_{0.234}\text{Al}_{0.238}\text{As}$  na podłożu InP; kreski kwantowe InAs umieszczone w studni kwantowej  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.23}\text{Al}_{0.24}\text{As}$ , wyhodowane na podłożu InP.

Dodatkowo, w celu badania własności pojedynczych kropek kwantowych, skonstruowano układ do pomiarów mikrofotoluminescencji (fotoluminescencji z obszaru o rozmiarach rzędu pojedynczych mikrometrów). Przedstawiono testy poprawnego działania układu i jego wysokiej rozdzielczości przestrzennej oraz zastosowano go do badania fotoluminescencji ekscytonów i kompleksów ekscytonowych w pojedynczych kropkach kwantowych InGaAs/GaAs.

**Szczegółowe cele niniejszej pracy doktorskiej to:**

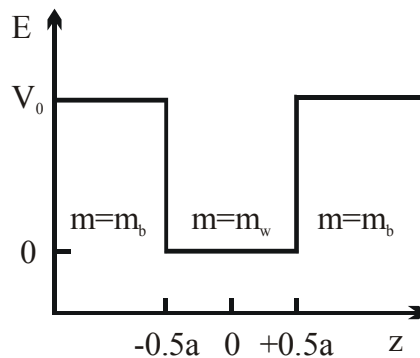
- wykorzystanie zalet spektroskopii fotoodbiciowej do zbadania wpływu rozmiaru kropek, kresek kwantowych oraz kresek w studni kwantowej na ich elektronową strukturę energetyczną;
- wyznaczenie metodami optycznymi grubości krytycznej formowania kropek i kresek kwantowych (grubości warstwy zwilżającej) z InAs na podłożach z GaAs oraz InP - przedyskutowanie różnic i podobieństw między tymi układami materiałów;
- skonstruowanie stanowiska do pomiarów fotoluminescencji z wysoką rozdzielczością przestrzenną (tzw. mikrofotoluminescencji);
- badanie fotoluminescencji ekscytonów i kompleksów ekscytonowych w pojedynczych kropkach kwantowych InGaAs/GaAs;

## 2. Półprzewodnikowe struktury niskowymiarowe

### 2.1 Podstawowe właściwości fizyczne studni i kropek kwantowych

#### 2.1.1 Studnie kwantowe

Studnią kwantową nazywamy strukturę półprzewodnikową złożoną z cienkiej warstwy półprzewodnika o mniejszej przerwie wzbronionej otoczonego przez grube (lite) warstwy innego półprzewodnika, charakteryzującego się większą szerokością przerwy wzbronionej. Po uwzględnieniu faktu, że masy efektywne nośników w różnych materiałach półprzewodnikowych nie są zwykle sobie równe, w paśmie przewodnictwa takiej struktury (przy założeniu, że mamy do czynienia ze strukturą typu I, tzn. że minimum potencjału dla obydwu rodzajów nośników znajduje się w warstwie studni) tworzy się sytuacja jak na rys. 2.1.



**Rysunek 2.1.** Przebieg energii dna pasma przewodnictwa w symetrycznej studni kwantowej

Głębokość studni  $V_0$ , nazywana również nieciągłością pasma (ang. band offset), zależy (dla studni nienaprzężonych) od różnicy energii przerwy wzbronionej bariery i studni, nie jest jednak do końca jednoznacznie przez nią określona, ponieważ różnica energii może



dać inny wkład do bariery dla dziur niż dla elektronów. Jeżeli całkowita energia  $E$  nośnika nie przekracza  $V_0$ , jego ruch jest ograniczony do warstwy studni. Zgodnie z zasadami mechaniki kwantowej, powoduje to powstanie stanów związanych w kierunku  $z$  (kierunku wzrostu struktury) o dyskretnych energiach. Znalezienie energii stanów związanych w prostokątnej studni kwantowej jest klasycznym zagadnieniem rozważanym na gruncie mechaniki kwantowej<sup>28</sup>. Dla studni w paśmie przewodnictwa sprowadza się do rozwiązania równań Schrödingera:

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{\hbar^2}{2m_b}\Delta\Psi + V_0\Psi = E\Psi \quad dla \quad |z| > \frac{a}{2} \\ -\frac{\hbar^2}{2m_w}\Delta\Psi = E\Psi \quad dla \quad |z| < \frac{a}{2} \end{array} \right. \quad (2.1)$$

z warunkami zszycia funkcji falowych w punktach  $|z| = \frac{a}{2}$ , wynikającymi z warunków ciągłości funkcji falowej i gęstości prądu prawdopodobieństwa dla  $\varepsilon \rightarrow 0$ :

$$f(-\frac{a}{2} - \varepsilon) = f(-\frac{a}{2} + \varepsilon), \quad (2.2)$$

$$f(+\frac{a}{2} - \varepsilon) = f(+\frac{a}{2} + \varepsilon), \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{m_b} \frac{df}{dz} \Big|_{-\frac{a}{2}-\varepsilon} = \frac{1}{m_w} \frac{df}{dz} \Big|_{-\frac{a}{2}+\varepsilon}, \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{m_w} \frac{df}{dz} \Big|_{+\frac{a}{2}-\varepsilon} = \frac{1}{m_b} \frac{df}{dz} \Big|_{+\frac{a}{2}+\varepsilon}. \quad (2.5)$$

Ponieważ ruch elektronu w płaszczyźnie  $xy$  (płaszczyźnie studni) jest swobodny, opisuje go fala płaska  $\exp(i\vec{k}_\perp \vec{r}_\perp)$ , gdzie  $\vec{r}_\perp = (x, y)$  i  $\vec{k}_\perp = (k_x, k_y)$ . Całkowita funkcja falowa będzie zadana iloczynem:

$$\Psi(x, y, z) = \exp(i\vec{k}_\perp \vec{r}_\perp) f(z). \quad (2.6)$$

Rozwiązanie tych równań prowadzi do wyrażen:

$$\frac{\kappa_b}{m_b} = \frac{k_w}{m_w} \operatorname{tg}\left(\frac{1}{2}k_w a\right), \quad (2.7)$$

$$\frac{\kappa_b}{m_b} = -\frac{k_w}{m_w} \operatorname{ctg}\left(\frac{1}{2}k_w a\right), \quad (2.8)$$

w których energie E elektronu ukryte są w  $\kappa_b$  i  $k_w$  za pośrednictwem zależności:

$$k_b = \sqrt{\frac{2m_b}{\hbar^2}(E - V_0) - k_{\perp}^2}, \quad (2.9)$$

$$k_w = \sqrt{\frac{2m_w}{\hbar^2}E - k_{\perp}^2}. \quad (2.10)$$

Analityczne wyznaczenie energii nie jest możliwe, proste procedury numeryczne pozwalają jednak znaleźć rozwiązania powyższych równań.

Znacznie trudniejsze jest obliczanie energii i funkcji falowych podpasem dziurowych. Model paraboliczny, wykorzystywany dla studni w paśmie przewodnictwa, stanowi w przypadku dziur zbyt wielkie uproszczenie. Stany pasma walencyjnego w litym materiale o budowie blendy cynkowej (wszystkie półprzewodniki badane w tej rozprawie posiadają taką strukturę) opisane są macierzowym hamiltonianem Luttingera:

$$H_L(\vec{K}) = - \begin{bmatrix} P+Q & L & M & 0 \\ L^+ & P-Q & 0 & M \\ M^+ & 0 & P-Q & -L \\ 0 & M^+ & -L^+ & P+Q \end{bmatrix}. \quad (2.11)$$

Jego elementami są operatory:

$$\begin{aligned} \vec{K} &= -i\vec{\nabla}, \quad P(\vec{K}) = \frac{\hbar^2\gamma_1}{2m_0}K^2, \quad Q(\vec{K}) = \frac{\hbar^2\gamma_2}{2m_0}(K_x^2 + K_y^2 - 2K_z^2), \\ L(\vec{K}) &= -i\sqrt{3}\frac{\hbar^2\gamma_3}{m_0}(K_x - iK_y)K_z, \quad M(\vec{K}) = \sqrt{3}\frac{\hbar^2\gamma_2}{m_0}(K_x^2 - K_y^2) - i\sqrt{3}\frac{\hbar^2\gamma_3}{m_0}K_xK_y, \end{aligned} \quad (2.12)$$

przy czym:  $O^+$  oznacza sprzężenie hermitowskie operatora O (przy tym  $\vec{K}^+ = \vec{K}$ ),  $m_0$  jest masą elektronu w próżni, a  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  (parametry Luttingera) są parametrami materiałowymi wyznaczanymi eksperymentalnie. Obliczenia energii podpasem dziurowych przebiegają podobnie jak w przypadku elektronów przewodnictwa, jednak zamiast prostych fal płaskich należy użyć stanów własnych hamiltonianu Luttingera. Ogólne rozwiązanie równania Schrödingera w każdej z trzech warstw, dla dziury o energii E i wektorze falowym  $\vec{k}_{\perp}$ , ma postać:

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r}) &= \exp(i\vec{k}_\perp \vec{r}_\perp) f(z), \\ f(z) &= [C_1 H_1(k_H) + C_2 H_2(k_H)] \exp(ik_H z) + [C_3 L_1(k_L) + C_4 L_2(k_L)] \exp(ik_L z) + \\ &+ [C_5 H_1(-k_H) + C_6 H_2(-k_H)] \exp(-ik_H z) + [C_7 L_1(-k_L) + C_8 L_2(-k_L)] \exp(-ik_L z).\end{aligned}\quad (2.13)$$

Wektory falowe  $k_H$  (dziura ciężka) i  $k_L$  (dziura lekka) można wyznaczyć, rozwiązując (numerycznie) względem  $k_z$  równanie  $E = E_\pm(\vec{k}_\perp, k_z)$  w przypadku studni oraz  $E + V_0 = E_\pm(\vec{k}_\perp, k_z)$  w przypadku bariery, gdzie  $E_\pm(\vec{k})$  zadane jest równością:

$$E_\pm(\vec{k}) = -P(\vec{k}) \pm \left[ Q^2(\vec{k}) + L(\vec{k})L^+(\vec{k}) + M(\vec{k})M^+(\vec{k}) \right]. \quad (2.14)$$

Stałe  $C_i$  wyznaczyć można z warunków normowania funkcji własnych i warunków ciągłości odpowiednich wielkości.

Zaprezentowane powyżej obliczenia są odpowiednie dla studni nienaprzężonych. Ponieważ w prezentowanej rozprawie podstawowym przedmiotem rozważań są struktury zawierające samorosnące kropki kwantowe, których wzrost jest możliwy jedynie dzięki istnieniu w strukturze niedopasowania sieciowego, prowadzącego do powstania naprężeń, nie można ich pominąć przy obliczeniach stanów związanych w studni kwantowej tworzącej warstwę zwilżającą. Sposób uwzględniania naprężeń przy obliczeniach energii stanów związanych zademonstrowano na przykładzie dwóch materiałów o strukturze blendy cynkowej<sup>29,30,31</sup>, a mianowicie warstw InAs rosnących na GaAs (analogiczne zjawiska zachodzą w przypadku InAs na InP).

Gdy warstwa InAs jest otrzymywana na podłożu lub buforze o orientacji krystalograficznej (001) to ulega dwuosowemu ścisnaniu w płaszczyźnie. Powoduje to równoczesne zmniejszanie się parametru sieci warstwy w płaszczyźnie oraz, na skutek elastyczności sieci krystalicznej, zwiększanie się parametru sieci w kierunku prostopadłym do złącza (objętość komórki elementarnej musi być zachowana). Jest to równoważne obecności dwóch składowych naprężeń: hydrostatycznej i osiowej w kierunku [001]. Odształcenie kryształu zapisuje się przy pomocy tzw. tensora naprężeń (bądź tensora deformacji), który dla materiałów o strukturze blendy cynkowej o orientacji (001) ma niezerowe tylko składowe diagonalne, które można wyrazić następująco:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_2 - a_1}{a_1} = \xi, \quad (2.15)$$

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}}\xi. \quad (2.16)$$

gdzie:  $a_1$  i  $a_2$  są stałymi sieci nienaprzężonych InAs i GaAs odpowiednio, a  $C_{11}$  i  $C_{12}$  są stałymi elastyczności InAs.

Jeśli ograniczymy się do przejść optycznych dla  $\mathbf{k} = 0$ , to składowa hydrostatyczna naprężenia powoduje zmianę energii przerwy wzbronionej, czyli względną zmianę położenia energetycznych pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego, a składowa osiowa powoduje zniesienie degeneracji pasma walencyjnego, czyli względne przesunięcie energetyczne pasm dziur lekkich i dziur ciężkich. W ten sposób można otrzymać następujące, zmienione pod wpływem naprężeń, przerwy energetyczne pomiędzy pasmem przewodnictwa i pasmami dziur ciężkich

$$E_g^{hh} = E_g + \delta E_H - \frac{\delta E_S}{2} \quad (2.17)$$

oraz dziur lekkich

$$E_g^{lh} = E_g + \delta E_H + \frac{\delta E_S}{2} - \frac{(\delta E_S)^2}{2\Delta_0}, \quad (2.18)$$

przy czym:

$$\delta E_H = 2a \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \xi, \quad (2.19)$$

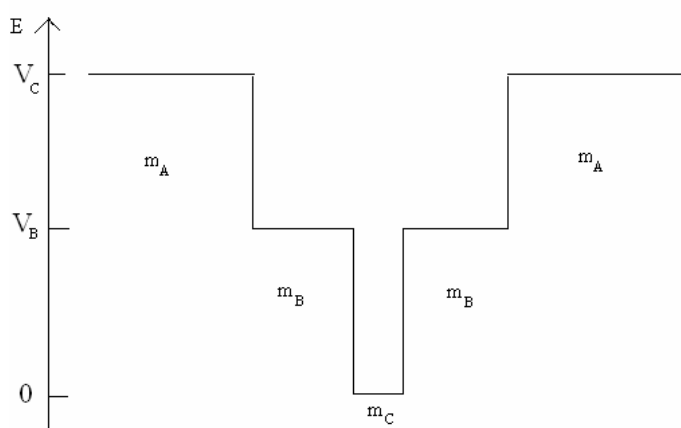
$$\delta E_S = 2b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \xi. \quad (2.20)$$

Natomiast  $a$  i  $b$  są potencjałami deformacyjnymi, hydrostatycznym i osiowym, odpowiednio, a  $\Delta_0$  jest energią rozszczepienia spin-orbita.

Dla układu materiałów rozważanych w rozprawie (InAs/GaAs, InAs/InP) wielkość  $\xi$  jest ujemna, co oznacza, że pod wpływem naprężeń pasmo dziur ciężkich przesuwa się w górę na skali energii, a pasmo dziur lekkich w dół. Zatem rozważane układy materiałów są zawsze typu I dla dziur ciężkich, a dla dziur lekkich mogą być typu I lub typu II. Oznacza to, że elektrony i dziury ciężkie są zawsze związane (ograniczone przestrzennie) w warstwie InAs, a dziury lekkie mogą być albo związane w InAs (typ I), albo swobodne w barierach (typ II), gdzie znajdują minimum energii. Zależy to od wartości energii

nieciągłości pasma walencyjnego pomiędzy InAs i materiałami barier (podłoża) oraz od wielkości niedopasowania sieci tych materiałów.

Osobnego omówienia wymaga przypadek, w którym kropki kwantowe umieszczone są dodatkowo w studni kwantowej. (Tak zwane struktury DWELL, ang. Dot-in-a-well). Wtedy analizy wymaga układ podwójnej, schodkowej studni kwantowej, z której wewnętrzna utworzona jest przez warstwę zwilżającą. W celu znalezienia energii stanów związanych w takiej strukturze należy posłużyć się równaniami opisanymi powyżej, uwzględniając bardziej skomplikowany kształt potencjału, masę efektywną w dodatkowej barierze, oraz warunki zszycia funkcji falowej na wszystkich interfejsach. Kształt potencjału dla pasma przewodnictwa w takim przypadku został schematycznie przedstawiony na rys. 2.2.



**Rysunek 2.2.** Przebieg energii dna pasma przewodnictwa dla przypadku kropek kwantowych zamkniętych w studni kwantowej. Studnię wewnętrzną stanowi warstwa zwilżająca, trójwymiarowy potencjał wiążący kropek kwantowych pominięto dla przejrzystości obrazu.

Ostatnim wymagającym wymienienia aspektem obliczeń numerycznych struktur półprzewodnikowych jest dobór parametrów materiałowych. Stałe materiałowe, takie jak masy efektywne, stałe sieciowe bądź stałe elastyczności wykorzystywane w obliczeniach prezentowanych w rozprawie zostały przyjęte za pracami [32, 33, 34] i zebrane w dodatku A. Energie przerwy wzbronionej materiału barier, dzięki zastosowaniu spektroskopii fotoodbiciowej, czulej na wszystkie przejścia optyczne w strukturze, były

uzyskiwane bezpośrednio z eksperymentu. Największym problem był prawidłowy dobór szerokości warstwy zwilżającej (grubości krytycznej materiału, z którego wykonano kropki na danym podłożu) oraz nieciągłości pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa (ang. valence and conduction band offset). Najczęściej jeden (lub oba) parametry były traktowane jako pół-swobodne (obierane z pewnym wychyleniem w stosunku do wartości literaturowych czy nominalnych), a następnie, porównując wyznaczone numerycznie energie przejść optycznych z energiami wyznaczonymi eksperymentalnie, wybierano wartości najbardziej zgodne z otrzymanymi doświadczalnie. Ponieważ w widmach fotoodbiciowych widać zazwyczaj dwa przejścia z obszaru warstwy zwilżającej, związane z przejściami z pierwszych poziomów ciężko- i lekko- dziurowych na pierwszy poziom elektronowy, wyznaczone wartości nieciągłości pasm i grubości krytycznych są wiarygodne i możliwość ich wyznaczenia, opierająca się na eksperymencie fotoodbiciowym, jest jednym z celów tej rozprawy.

Ponieważ grubość warstwy zwilżającej wynosi zwykle jedynie kilka monowarstw, pojawiają się wątpliwości, czy prezentowane metody (w szczególności przybliżenie masy efektywnej) mają zastosowanie do przypadków tak cienkich studni kwantowych. Istnieją jednak prace pokazujące, że zastosowany model daje jednak w takim przypadku satysfakcjonującą zgodność z wynikami badań eksperymentalnych<sup>35</sup>, a zatem dopuszczalne wydaje się jego wykorzystanie, szczególnie, gdy głównym celem jest tylko interpretacja przejść optycznych i wyjaśnienie pewnych cech struktury elektronowej.

Przy wykonywaniu obliczeń autor rozprawy korzystał z oprogramowania opracowanego w Zespole Spektroskopii Struktur Półprzewodnikowych Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej, przez dra Krzysztofa Ryczko oraz dra Roberta Kudrawca.

## 2.1.2 Kropki kwantowe

Kropkami kwantowymi nazywamy obiekty, w których różnica potencjałów powoduje ograniczenie przestrzenne dla co najmniej jednego rodzaju nośników, we wszystkich trzech kierunkach. Istnieją różne sposoby wytwarzania tego typu obiektów. W rozprawie tej rozważane są tylko tzw. samorosnące kropki kwantowe (patrz 2.3.1). Jeśli

rozmiary uzyskanego obiektu są małe (porównywalne z długością fali de Broglie'a elektronu, zazwyczaj poniżej 10 nm), energia nośników zamkniętych w kropce podlega kwantyzacji, w wyniku której pojawiają się dyskretne poziomy energetyczne. Gęstość stanów w kropce kwantowej ma charakter analogiczny do gęstości stanów w atomie, tzn. składa się z szeregu linii o charakterze delty Diraca.

Istnieje bardzo wiele metod numerycznych, wykorzystujących różne przybliżenia, służących obliczaniu energii i funkcji falowych stanów elektronowych (dziurowych) w kropkach kwantowych. Problem jest trudny do pełnego rozwiązania z kilku przyczyn. Po pierwsze, geometryczne właściwości kropek, takie jak kształt czy rozmiary, zależą od stosowanej techniki wzrostu, a nawet od konkretnych warunków wytwarzania (takich, jak temperatura i szybkość wzrostu). Po drugie, wyznaczenie takich parametrów kropek, jak gradient składu, czy rozkład naprężeń w strukturze, wymaga skomplikowanych technik pomiarowych. Problemy sprawia również dobór podstawowych parametrów materiałowych, przeniesionych z opisu warstw grubych, takich jak masy efektywne czy wielkość nieciągłości pasm. Dodatkowo, w przypadku badania całych zespołów kropek, utrudnieniem w porównaniu wyników obliczeń z rezultatami eksperymentalnymi jest rozrzut parametrów samorosnących kropek dla jednej struktury. Wynika on z samorzutności procesu powstawania kropek i prowadzi do gaussowskiego poszerzenia linii spektralnych odpowiedzi optycznej.

Wymienione problemy utrudniają stworzenie uniwersalnej metody obliczeniowej. Większość modeli teoretycznych dotyczy tylko kropek konkretnego rodzaju, np. o danym składzie oraz kształcie i zawsze są one uzupełniane przez pewne wyniki eksperymentalne, w celu uzyskania jak największej liczby informacji wejściowych do obliczeń.

Do najprostszych metod należą obliczenia w przybliżeniu masy efektywnej, opracowanym dla warstw grubych, dające jednak poprawne wyniki również dla obiektów o małych rozmiarach. Zakłada się w nich cylindryczną geometrię kropek (równanie Schrödingera rozwiązuje się we współrzędnych walcowych) i rzeczywisty potencjał wewnątrz kropki zastępuje się pewnym prostym potencjałem modelowym, dla którego stosunkowo łatwo uzyskuje się rozwiązania równania Schrödingera. Często używa się potencjału parabolicznego, postaci

$$V(r_{\perp}) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 r_{\perp}^2, \quad (2.21)$$

gdzie  $r_{\perp}$  jest współrzędną radialną. Innym przybliżeniem jest studnia prostokątna o symetrii cylindrycznej, czyli

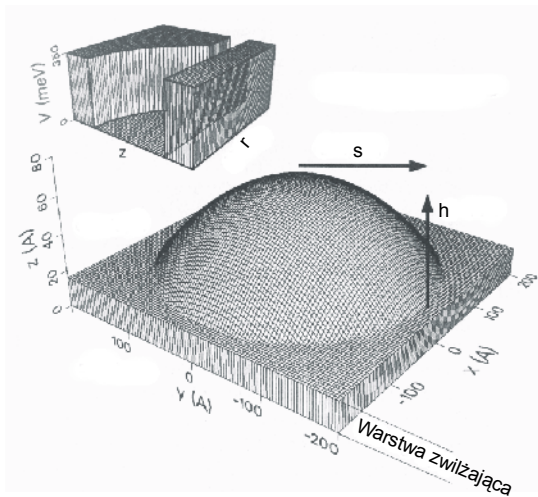
$$V(r_{\perp}) = \begin{cases} 0, & r_{\perp} < R \\ V_0, & r_{\perp} > R \end{cases}, \quad (2.22)$$

gdzie  $R$  jest promieniem kropki.

Model stosowany w obliczeniach struktur prezentowanych w tej pracy (obliczenia wykonał dr K. Ryczko z Zespołu Spektroskopii Struktur Półprzewodnikowych Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej), wykorzystujący przybliżenie masy efektywnej w formalizmie funkcji obwiedni, zostanie przedstawiony poniżej, a dotyczy kropek o kształcie czaszy sferycznej<sup>16,36</sup>. Został on zastosowany, gdyż jest najprostszym opisem teoretycznym uwzględniającym rzeczywistą geometrię kropek, których kształt często można przybliżyć czaszą sferyczną.

Na rysunku 2.3 przedstawiono model kropki kwantowej  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  w kształcie ściętej sfery o promieniu podstawy  $s$  i wysokości  $h$  i uformowanej na cienkiej warstwie zwilżającej. Cały układ otoczony jest grubymi warstwami  $\text{GaAs}$ . Nośniki ograniczone przestrzennie do warstwy zwilżającej są następnie lokalizowane w rejonie kropki na skutek efektywnego wzrostu grubości warstwy  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .





**Rysunek 2.3.** Schemat budowy samorosnącej kropki  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  o kształcie czaszy sferycznej umieszczonej na cienkiej warstwie zwilżającej. W lewym górnym rogu – postać efektywnego poprzecznego potencjału wiążącego [16, 36]

Równanie Schrödingera, które opisuje ruch elektronu w przybliżeniu masy efektywnej, we współrzędnych cylindrycznych ma postać:

$$\left[ -\frac{1}{r^2} \left( r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_e(r, z) \right] \Psi(r, \theta, z) = E \Psi(r, \theta, z), \quad (2.23)$$

gdzie  $V_e = 0$  wewnątrz warstwy zwilżającej i wewnątrz kropki, oraz  $V_e = V_0$  w barierze. W przybliżeniu adiabatycznym funkcję falową można zapisać w postaci:

$$\Psi(r, \theta, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\theta} g_r(z) f_m(r), \quad (2.24)$$

gdzie  $g_r(z)$  jest wolnozmienną funkcją  $r$ . Funkcje  $g_r$  i  $f_m$  (w zbiorze funkcji z całkowitą wartością momentu pędu  $m$ ) spełniają następujący układ równań

$$\left[ -\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_e(r, z) \right] g_r(z) = E_0(r) g_r(z), \quad (2.25)$$

$$\left[ -\frac{1}{r^2} \left( r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} - m^2 \right) + E_0(r) \right] f_m(r) = E f_m(r). \quad (2.26)$$

Pierwszym krokiem jest znalezienie energii  $E_0(r)$ , która związana jest z ruchem elektronu w kierunku  $z$  dla danej grubości warstwy, czyli dla konkretnej odległości  $r$  od centrum

kropki (dla odpowiedniej wartości potencjału  $V$ ). Pozwala to rozwiązać równanie ruchu radialnego dla wybranej wartości momentu pędu  $m$ . W tym celu  $E_0(r)$  może być zastąpione potencjałem schodkowym (złożonym z  $n$  części) postaci

$$V(r) = v_i \quad \text{dla} \quad s_i \leq r \leq s_{i+1}, \quad (2.27)$$

gdzie  $0 \leq i \leq n$ ,  $s_0 = 0$ ,  $s_{n+1} = \infty$ ,  $s_i < s_{i+1}$  oraz  $v_i < v_{i+1}$ . Funkcja falowa odpowiadająca energii  $E$  i momentowi pędu  $m$  może być zatem ogólnie zapisana w formie

$$f_m(r) = A_i F(k_i r) + B_i G(k_i r) \quad \text{dla} \quad s_i \leq r \leq s_{i+1}, \quad (2.28)$$

gdzie  $k_i^2 = |E - v_i|$ , a  $(F, G)$  są parą cylindrycznych funkcji Bessla:  $(J_m, Y_m)$  dla  $E > v_i$  oraz  $(K_m, I_m)$  dla  $E < v_i$ . Funkcje falowe powinny być ciągłe oraz gładkie na złączach, zatem muszą być spełnione następujące warunki

$$A_{i-1} F_i^L + B_{i-1} G_i^L = A_i F_i^R + B_i G_i^R, \quad (2.29)$$

$$A_{i-1} \nabla F_i^L + B_{i-1} \nabla G_i^L = A_i \nabla F_i^R + B_i \nabla G_i^R. \quad (2.30)$$

W powyższych równaniach użyto następującej notacji:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_i^L &\equiv \mathcal{F}(k_{i-1} s_i) & \nabla \mathcal{F}_i^L &\equiv k_{i-1} \mathcal{F}'(k_{i-1} s_i) \\ \mathcal{F}_i^R &\equiv \mathcal{F}(k_i s_i) & \nabla \mathcal{F}_i^R &\equiv k_i \mathcal{F}'(k_i s_i) \end{aligned} \quad (2.31)$$

gdzie  $\mathcal{F} = F$  lub  $G$ . Współczynniki  $(A, B)$  są związane w sposób następujący z macierzą przejścia  $T_j$ :

$$\begin{bmatrix} A_i \\ B_i \end{bmatrix} = T_j \begin{bmatrix} A_{j-1} \\ B_{j-1} \end{bmatrix}. \quad (2.32)$$

Korzystając z równań (2.29) i (2.30), otrzymujemy:

$$T_j = \begin{pmatrix} F_j^R & G_j^R \\ \nabla F_j^R & \nabla G_j^R \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} F_j^L & G_j^L \\ \nabla F_j^L & \nabla G_j^L \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

Rozwiązanie układu równań (2.29) i (2.30) jest równoważne znalezieniu macierzy przejścia  $T$ , zdefiniowanej równością:

$$\begin{bmatrix} A_n \\ B_n \end{bmatrix} = \left( \prod_{i=1}^n T_i \right) \begin{bmatrix} A_0 \\ B_0 \end{bmatrix} \equiv T \begin{bmatrix} A_0 \\ B_0 \end{bmatrix}. \quad (2.34)$$

Z warunku, że funkcje falowe muszą być skończone w środku kropki otrzymuje się  $B_0 = 0$ . Natomiast energie stanów związanych  $E_b$  otrzymujemy z warunku znikania funkcji falowej w granicy nieskończenie dużego promienia. Ten dodatkowy warunek brzegowy ( $B_n = 0$ )

jest równoważny z zerowaniem się odpowiedniego elementu macierzy przejścia ( $T_{21}(E_b) = 0$ ) dla dyskretnego zbioru wartości  $E_b$ .

Zaprezentowana metoda umożliwia wyznaczenie energii stanów związanych w kropkach, która z kolei determinuje energie przejść optycznych. Poprawność metody można weryfikować porównując uzyskane energie z energiami przejść optycznych otrzymanych eksperymentalnie. Ponieważ stosowany model zawiera pewne uproszczenia, spodziewana jest jedynie jakościowa zgodność z eksperymentem.

W bardziej zaawansowanych obliczeniach wykorzystuje się możliwie najwięcej pełnych danych o rzeczywistej strukturze. Jednym z często stosowanych podejść jest wielopasmowy (np. ośmio czy dziesięciopasmowy) model  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  dla piramidalnych kropek InAs/GaAs, w którym uwzględnia się nie tylko pełną geometrię kropek określoną na podstawie pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej, ale również rozkład składu materiału wewnątrz kropki, rozkład naprężeń wokół piramidalnej kropki o zadanej orientacji krystalograficznej czy wpływ efektu piezoelektrycznego (zarówno prostego jak i odwrotnego)<sup>37,38,39</sup>.

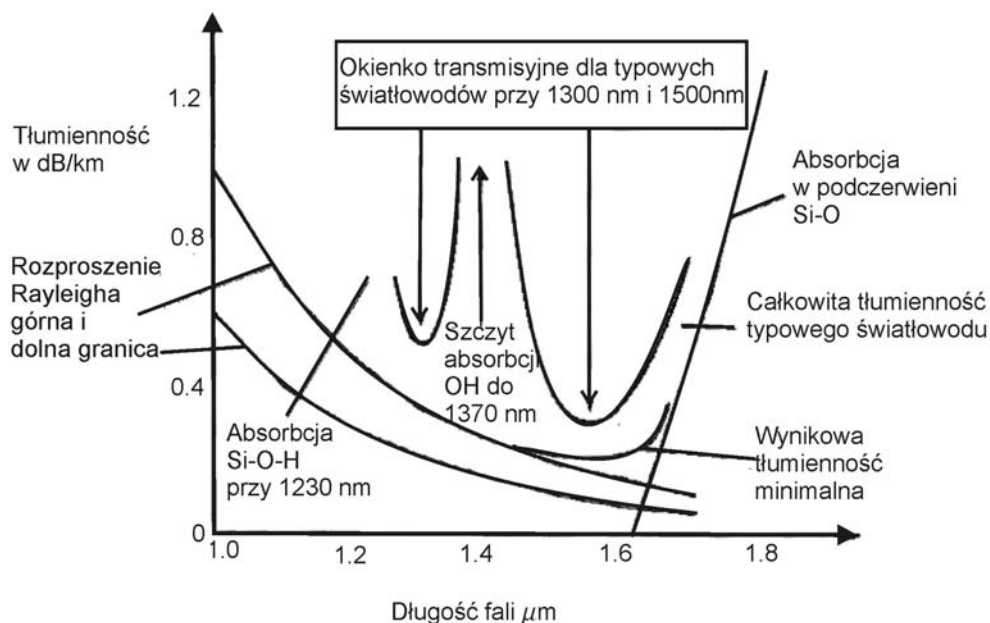
Prezentowane metody, nawet 8 pasmowy model  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  w standardowym ujęciu, są metodami jednocząstkowymi. Takie podejście jest wystarczające w przypadku pomiarów zespołów kropek, gdzie efekty wielociałowe są maskowane przez duże poszerzenie jednorodne wynikające z jednoczesnego pomiaru bardzo wielu kropek, posiadających pewien rozkład statystyczny rozmiarów, kształtów i składów, a co za tym idzie różne energie stanów związanych. Ekscytonowy charakter przejść optycznych, typowy dla kropek kwantowych (dzięki silnemu ograniczeniu przestrzennemu energia wiązania ekscytonu jest kilka razy większa niż w materiale litym), wystarczy wtedy uwzględnić obniżając energie przejść optycznych o wartość energii wiązania ekscytonu. W przypadku badań pojedynczych kropek oddziaływania pomiędzy nośnikami związanymi nie można pominąć. Oprócz stanów ekscytonowych obserwować można bardziej skomplikowane obiekty, takie jak naładowane ekscytony (triony lub bardziej złożone kompleksy) oraz biekscytony. Również samo zapełnianie kropki kwantowej generowanymi podczas pomiaru nośnikami zmienia nieznacznie energie ekscytonów w kropce, co widoczne może być tylko w eksperymencie na pojedynczych kropkach. Energie stanów ekscytonowych w pojedynczej kropce różnić się mogą nawet znacznie od energii odpowiednich przejść

obliczonych w podejściu jednocząstkowym, szczególnie w przypadku słabego ograniczenia przestrzennego, tj. gdy energia wiązania ekscytonu zaczyna być porównywalna z różnicą energii pomiędzy stanami jednoelektronowymi (energiją kwantyzacji przestrzennej).

## 2.2 Zastosowania struktur zawierających kropki kwantowe

### 2.2.1 Lasery i wzmacniacze optyczne

Konieczność przesyłania i przetwarzania ogromnych ilości informacji jest motorem rozwoju technologii telekomunikacyjnych. Obecnie większość informacji przesyłana jest za pomocą światłowodów kwarcowych. Wykorzystywane są one zarówno do obsługi połączeń telefonicznych i sieci komputerowych (Internetu) na duże odległości (łącznie z transmisją transkontynentalną), gdzie praktycznie wyparły tradycyjne kable miedziane, jak i na mniejszych dystansach, gdy potrzebna jest duża przepustowość łączy.



**Rysunek 2.4.** Wykres tłumienności światłowodu w funkcji długości fali w obszarze od 1000 nm do 2000 nm [40].

Na rysunku 2.4 pokazano zmierzoną absorpcję standardowo wykorzystywanego światłowodu kwarcowego<sup>40</sup>. Podstawowe minimum absorpcji dla tego rodzaju szkła istnieje w obszarze długości fali około 1.55  $\mu\text{m}$ , drugi korzystny obszar transmisji to 1.3  $\mu\text{m}$ . Również dyspersja, ograniczająca maksymalną drogę przejścia impulsu bez konieczności wzmocnienia sprzętowego, jest niska dla tych długości fali. W celu zminimalizowania kosztów przesyłania informacji niezbędne jest więc wykorzystanie urządzeń potrafiących generować, wzmacniać i odbierać światło o długościach fali odpowiadającym wymienionym długościom fali światła (tzw. oknom telekomunikacyjnym) i umożliwiającym dużą szybkość modulacji.

Również długości fali w okolicach 2  $\mu\text{m}$  cieszą się zainteresowaniem, gdyż obszar ten jest bezpieczny dla oka ludzkiego i można wykorzystywać światło z tego obszaru spektralnego w różnego rodzaju czujnikach.

Istnieje więc duże zapotrzebowanie na tanie i wydajne laserowe źródła światła oraz wzmacniacze optyczne, działające w obszarze bliskiej podczerwieni (1.3  $\mu\text{m}$  i 1.55  $\mu\text{m}$ ). Bardzo dobrze warunki te spełniają przyrządy półprzewodnikowe. Obecnie przeważają struktury, w których warstwami aktywnymi są studnie kwantowe InGaAsP na podłożu InP<sup>41</sup>. Nowym, ostatnio zaproponowanym podejściem są studnie kwantowe GaInAsN/GaAs o niskim składzie azotu (do kilku procent), w zależności od doboru składu zdolne emitować w obu oknach spektralnych<sup>42</sup>. Nie mają one jednak doskonałych własności. Zwłaszcza struktury na zakres długości fal ok. 1.55  $\mu\text{m}$  sprawiają wiele problemów technologicznych. Struktury na podłożu InP są drogie, mają niekorzystną wartość nieciągłości pasm (płytką studnia potencjału dla elektronów obniża temperaturę pracy i wymaga dodatkowego chłodzenia przyrządu) i wymagają skomplikowanej technologii tworzenia zwierciadeł Bragga. Przyrządy oparte na rozrzedzonym azotem (ang. diluted nitride) studniach InGaAs są hodowane na podłożach GaAs, co pozwala uniknąć wielu problemów związanych ze wzrostem na podłożu InP. Dodawanie niewielkich ilości azotu do InGaAs zdecydowanie pogarsza jednak jakość optyczną, a w celu uzyskania emisji przy 1.55  $\mu\text{m}$ , zawartość azotu musi być wynosić około 3-4 %, co już bardzo mocno degraduje struktury. Dodatkowo, bardzo trudno jest przesunąć emisję struktur opartych na studniach kwantowych dalej w podczerwień, w okolice 2  $\mu\text{m}$ , gdyż niedopasowanie sieciowe materiałów o odpowiednio wąskiej przerwie energetycznej (InAs), do typowych

podłoż InP i GaAs, generuje silne naprężenie, uniemożliwiające wzrost odpowiednio szerokich studni kwantowych.

Jednym z naturalnych rozwiązań wydaje się zastosowanie jako części aktywnej warstwy zawierającej samorosnące kropki kwantowe InAs/GaAs lub InAs/InP. Podejście takie ma dwie podstawowe zalety. Po pierwsze, zarówno prace teoretyczne, jak i badania nad rzeczywistymi strukturami<sup>7,8,9,10</sup> pokazały, że lasery i wzmacniacze optyczne oparte na kropkach kwantowych mają korzystniejsze własności od struktur opartych na studniach kwantowych. Kwantowanie w trzech wymiarach (silniej niż w studni kwantowej wiążące nośniki w materiale kropki, co umożliwia efektywniejszą rekombinację i zmniejsza prawdopodobieństwo procesów ucieczki) i wynikająca z niego dyskretna gęstość stanów (nośniki mogą przyjmować jedynie dyskretne energie, brak jest wektora falowego, zmiana energii emisji wymaga przejścia na wyższy stan) prowadzi do niższych prądów progowych, większego wzmocnienia optycznego i dużej stabilności długości fali emisji oraz słabszej zależności temperaturowej emisji, czyli wyższej temperatury charakterystycznej. Po drugie, niedopasowanie sieciowe jest warunkiem wzrostu samorosnących kropek kwantowych, nie ma więc problemu ze wzrostem kropek InAs/GaAs, emitujących przy 1.3  $\mu\text{m}$ , lub kropek i kresek (wydłużonych kropek) InAs/InP, dla których długość fali emitowanego światła przekracza 1.55  $\mu\text{m}$ . Umieszczenie kresek kwantowych InAs/InP w dodatkowej studni kwantowej pozwala nawet przesunąć energię przejścia podstawowego do 2  $\mu\text{m}$ .

### **2.2.2 Przyrządy wykorzystujące pojedyncze kropki**

Oprócz zastosowań całych zespołów kropek kwantowych, opisanych w poprzednim rozdziale, pojawił się szereg pomysłów na przyrządy oparte na pojedynczej kropce kwantowej i jej oddziaływaniu z otoczeniem. Są one efektem bezpośredniego wykorzystania mechaniki kwantowej w zastosowaniach praktycznych, ich działanie opiera się na jej podstawowych prawach. W efekcie otrzymuje się przyrządy, które są albo znacząco lepsze od przyrządów klasycznych, albo nie są możliwe do uzyskania przy klasycznym podejściu. Oprócz potencjalnych przełomowych zmian technologicznych, przyrządy oparte na pojedynczych kropkach są fascynującymi obiektami badań

podstawowych, stąd rozwój technik pomiarowych umożliwiających pomiary własności pojedynczych kropek.

Spośród zastosowań pojedynczych kropek na szczególną uwagę zasługują: tranzystor jednoelektronowy, sprzężone kropki jako bity kwantowe, kropki kwantowe w mikrownękach rezonansowych do zastosowań w mikrolaserach<sup>43,44</sup>, źródłach pojedynczych fotonów czy informatyce kwantowej oraz zastosowania w spintronice. Są to doskonałe przykłady przyrządów kwantowych i demonstrują wszystkie ich cechy charakterystyczne.

Tranzystor jednoelektronowy jest wykonany w oparciu o kropki wytwarzane elektrycznie, przez naniesienie na półprzewodnik elektrod odpowiedniego kształtu, które po przyłożeniu napięcia wytwarzają trójwymiarowy potencjał wiążący na powierzchni półprzewodnika. Jeśli teraz w takim potencjale (kropce) znajduje się elektron, to żaden inny elektron nie będzie mógł przejść przez kropkę (stan wyłączony tranzystora), gdyż odpychające oddziaływanie kulombowskie (tzw. blokada kulombowska – ang. Coulomb blockade) jest wystarczająco silne. Po opróżnieniu kropki przewodzi ona prąd.

Następnym zastosowaniem pojedynczych kropek kwantowych jest kryptografia kwantowa, w której informacja jest przekazywana jako stan splątany fotonów, wyemitowanych z kropki kwantowej. Umożliwia to zakodowanie informacji całkowicie bezpieczne i niemożliwe do uzyskania w sposób klasyczny (próba podsłuchu niszczy przesyłaną informację).

Sprzężone kropki kwantowe są jedną z proponowanych realizacji bitu kwantowego, tzw. q-bitu, będącego podstawą komputera kwantowego, mającego mieć kolosalne możliwości obliczeniowe, o rzędy przekraczające możliwości komputerów klasycznych, dzięki ogromnej „pojemności” tzw. stanów splątanych.

Pojedyncze kropki kwantowe są również podstawą urządzeń spintronicznych, tzn. takich, których nośnikiem informacji nie jest ładunek elektronu, lecz również jego spin. Wykorzystanie spinu w przypadku tranzystora jednoelektronowego prowadzi do sytuacji, gdy informacja jest przetwarzana, a całkowity prąd ładunku jest równy zero (prąd nośników o przeciwnych spinach kompensuje się), czyli tranzystor nie wydziela ciepła. Wykorzystanie spinu umożliwia budowanie przyrządów wykorzystujących własności elektryczne i magnetyczne, będących jednocześnie elementami czynnymi oraz biernymi

komputerów. Spintronika tworzy szereg nowych możliwości, niedostępnych przy manipulacji jedynie ładunkiem, możliwych do implementacji dzięki wykorzystaniu pojedynczych kropek kwantowych.

## **2.3 Technologia wzrostu kropek kwantowych**

### **2.3.1 Techniki epitaksjalne, samoorganizacja**

Szybki rozwój technologii niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych stał się możliwy dzięki opanowaniu epitaksjalnych technik wzrostu, takich jak epitaksja z wiązki molekularnej lub różne odmiany epitaksji z fazy gazowej, z wykorzystaniem związków metalo-organiczných. Metody te pozwalają na tworzenie struktur warstwa po warstwie, z pełną kontrolą składu tworzonej warstwy, wraz z możliwością ewentualnego domieszkowania, na szlifowanych podłożach (tzw. epi-ready) uzyskanych innymi metodami (najczęściej metodą Czochralskiego).

Warstwy rosnące metodą epitaksjalną są ze swej natury dwuwymiarowe. Uzyskanie struktury trójwymiarowej (kropek kwantowych), wymaga wykorzystania inżynierii układów niskowymiarowych w nanoskali<sup>38,45,46</sup>. Podobnie jak w przypadku innych zagadnień nanotechnologicznych, wyróżnia się tu dwa podejścia, nazywane z angielskiego top-down i bottom-up, czyli albo kontrolowanie struktury na najniższym możliwym poziomie, niekiedy nawet manipulacji atomami, w celu zbudowania pożądanego obiektu, albo dobranie parametrów makroskopowych danego procesu technologicznego i wykorzystanie zjawisk samoorganizacji.

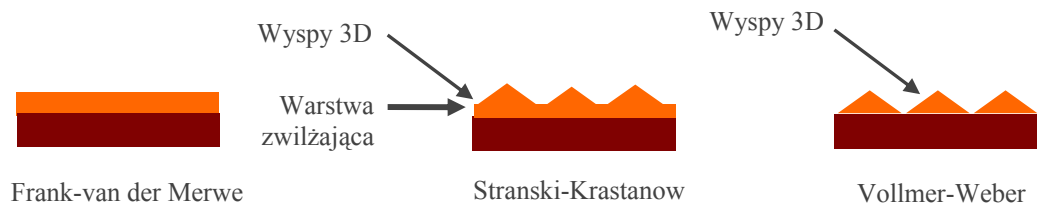
Reprezentantem pierwszego podejścia są tzw. kulombowskie kropki kwantowe, w których, dzięki użyciu technologii wykorzystywanej do produkcji procesorów, nanosi się metaliczne elektrody na półprzewodnikową strukturę epitaksjalną (zazwyczaj studnie kwantową), zawierającą gaz nośników jednego rodzaju. Przyłożenie napięcia do elektrod prowadzi do ograniczenia swobody nośników również w płaszczyźnie, tworząc trójwymiarowy potencjał wiążący dla jednego rodzaju nośników, który można utożsamić z kropką kwantową.



Innymi, wciąż jeszcze do niektórych specjalnych zastosowań stosowanymi technikami, są różne odmiany litografii połączone z wytrawianiem (np. reaktywnym trawieniem jonowym), czyli metody polegającej na selektywnym usuwaniu materiału, przeważnie ze struktury warstwowej zawierającej studnie kwantową, i tworzeniu niewielkich wysp o różnych kształtach. Wyróżnia się kilka wariantów litografii, jedną z pierwszych była fotolitografia, która pozwala na uzyskanie rozdzielczości do około 200 nm. Najszerzej stosowana jest litografia z zastosowaniem wiązki jonów lub też elektronolitografia, która pozwala na rozdzielczość lepszą niż 50 nm.

Metody opisane powyżej są bardzo drogie i mają ograniczoną rozdzielczość, co uniemożliwia wytwarzanie małych kropek, o rozmiarach rzędu nanometrów. Obecnie najpowszechniej stosuje się drugie podejście, wykorzystując techniki używane do wzrostu dwuwymiarowych warstw epitaksjalnych (jak MBE czy MOCVD) i zachodzący w niektórych warunkach samoczynny wzrost trójwymiarowych wysp, charakteryzujących się małym rozrzutem rozmiarów, kształtów i składów, nazywany procesem samoorganizującym. Przedmiotem badań prezentowanej pracy są tylko kropki kwantowe otrzymane tą metodą, tzw. samorosnące kropki kwantowe.

Podstawowym warunkiem wzrostu kropek kwantowych metodami epitaksjalnymi jest duże niedopasowanie sieciowe materiału, z którego mają powstać kropki kwantowe, do materiału bazowego (podłoża). Podczas wzrostu niedopasowanych sieciowo warstw można mieć w ogólności do czynienia z trzema trybami wzrostu. Gdy następuje wzrost w pełni dwuwymiarowy, tzn. jednej monowarstwy po drugiej, jest to wzrost typu FM (Frank-van der Merwe). Wzrost trójwymiarowych wysp nazywany jest modelem VM (Volmer-Weber), natomiast początkowy wzrost cienkiej warstwy dwuwymiarowej (zwanej warstwą zwilżającą), który przeobraża się następnie we wzrost trójwymiarowych wysp, nazywany jest wzrostem typu SK (Stranski-Krastanow)<sup>47</sup>. Schematycznie proces wzrostu we wszystkich wymienionych przypadkach przedstawiono na rys. 2.5. To, który rodzaj wzrostu wystąpi w danych warunkach, zależy przede wszystkim od różnicy energii powierzchniowych podłoża i epiwarstwy oraz od wielkości energii magazynowanej na skutek naprężeń w warstwie wzrastającej i wynikającej z niedopasowania stałych sieci.



**Rysunek 2.5.** Trzy typy wzrostu materiału niedopasowanego sieciowo do podłoża.

Najkorzystniejszym sposobem otrzymywania kropek kwantowych o dobrych własnościach optycznych jest wzrost typu SK, gdyż spełnia on warunki wzrostu samoorganizującego. Populacja kropek uzyskanych w tym trybie ma jednakowy kształt i małą dyspersję rozmiarów oraz składów. Wszystkie struktury badane w tej pracy są uzyskane właśnie tą metodą. W przypadku kropek z InAs hodowanych zarówno na podłożu GaAs, jak i InP, wzrost trójwymiarowych wysp z materiału InAs (kropek) poprzedzony jest kilkoma monowarstwami dwuwymiarowego InAs, czyli tzw. warstwą zwilżającą. Względna różnica stałych sieci dla układu InAs/GaAs wynosi ponad 7 %, a różnica przerw wzbronionych (materiałów nienaprzężonych) około 1.1 eV, co czyni je idealnymi kandydatami nie tylko z punktu widzenia własności strukturalnych, ale również z punktu widzenia własności struktury elektronowej, ponieważ tak duża różnica energii przerw zapewnia odpowiednią głębokość potencjałów wiążących kropek, a co za tym idzie odpowiednią energię wiązania nośników prądu w kropkach. Podobna sytuacja jest dla układu InAs/InP, gdzie względna różnica stałych sieci wynosi około 3 %, a różnica przerw wzbronionych 1 eV.

Wzrost warstwy zwilżającej następuje tylko do grubości bliskiej tzw. grubości krytycznej tworzenia się trójwymiarowych wysp\* (około 1.5 monowarstwy dla InAs na GaAs). Jeśli jednak w czasie wzrostu typu Stranski-Krastanow po pojawieniu się trójwymiarowych wysp na powierzchni warstwy zwilżającej wzrost tej warstwy zostanie przerwany i zostanie ona pokryta np. warstwą materiału podłoża, to nastąpi tylko częściowa

\* Ogólnie grubość krytyczna tworzenia się trójwymiarowych wysp nie jest tożsama z grubością krytyczną, powyżej której następują procesy relaksacyjne i pojawiają się dyslokacje w materiale, w praktyce wartości te są do siebie bardzo zbliżone. Tworzenie się wysp oraz pojawianie się dyslokacji są dwoma drogami minimalizowania energii powierzchniowej, wynikającej z istnienia naprężeń.

relaksacja istniejących naprężeń i zarówno powstała warstwa dwuwymiarowa, jak i otrzymane kropki kwantowe, są nadal naprężone i dzięki temu wolne od defektów oraz dyslokacji, co zapewnia im odpowiednią jakość strukturalną.

Do różnych praktycznych zastosowań okazuje się często konieczne otrzymanie dwóch lub więcej warstw kropek kwantowych (jak chociażby w strukturach laserowych czy detektorach podczerwieni). Przy osadzaniu większej liczby warstw kropek również obserwuje się swego rodzaju samouporządkowanie w pionie (kierunku wzrostu). Jeśli tylko warstwy oddzielające kolejne warstwy kropek nie są zbyt grube, to okazuje się, że na skutek wytworzonego wokół danej kropki pola naprężeń, następna, powstająca w warstwie powyżej, powstaje dokładnie nad nią.

### **2.3.2 Struktury do pomiarów pojedynczych kropek kwantowych**

Metody omówione w poprzednim rozdziale prowadzą do wzrostu populacji kropek kwantowych, posiadających pewien rozkład statystyczny rozmiarów i składów, prowadzący do różnic struktur energetycznych pomiędzy poszczególnymi kropkami. Typowe gęstości kropek kwantowych są rzędu  $10^{10}/\text{cm}^2$ , przy pomiarach optycznych próbka podświetlana jest światłem o długości fali około 500 nm, co stanowi zarazem naturalną granicę wielkości plamki świetlnej. W praktyce efekty dyfrakcyjne oraz niedoskonałości stosowanych w układzie elementów optycznych wprowadzających aberracje pozwalają skupić światło jedynie do plamki o rozmiarze 1-2 mikronów. Prowadzi to do jednoczesnego pomiaru własności od kilkuset do kilku tysięcy kropek (w zależności od ich gęstości powierzchniowej). Wynik pomiaru daje obraz uśredniony, co uniemożliwia badanie własności pojedynczej kropki. Dodatkowo, utracone zostają informacje o efektach subtelniejszych, jak np. oddziaływań wielociałowych, widocznych jedynie przy pomiarze odpowiedzi optycznej pojedynczej kropki.

Uzyskanie lepszej rozdzielczości powierzchniowej przy pomiarach optycznych jest możliwe przy wykorzystaniu kwantowej natury światła, tzn. efektu tunelowania przez barierę. Na zjawisku tym oparta jest spektroskopia bliskiego pola (ang. SNOM – scanning near-field optical microscopy). Można ją zastosować również do pomiarów fotoluminescencji pojedynczej kropki kwantowej<sup>48</sup>, jednak jest to metoda niezwykle

skomplikowana technicznie i bardzo kosztowna. Niezbędne jest zachowanie precyzji pozycjonowania rzędu dziesiątek nanometrów (utrzymywania sondy w takiej odległości od powierzchni próbki) przy pomiarach w temperaturze helowej, co wymaga bardzo skomplikowanych (i drogich) układów stabilizacji i amortyzacji drgań. Istnieją prostsze rozwiązania techniczne, które wymagają jednak spełnienia kilku innych warunków.

Ponieważ nie da się wystarczająco skupić światła w prosty sposób, do przeprowadzenia pomiarów niezbędne jest przygotowanie specjalnych struktur. Próbki badane w tej pracy zostały przygotowane na dwa sposoby. Po pierwsze, mierzono struktury, w których dobór warunków wzrostu doprowadził do powstania populacji kropek o obniżonej gęstości powierzchniowej z jednej strony (rzędu  $3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) oraz równocześnie o bardzo dużym rozrzucie rozmiarów, a więc energii przejścia podstawowego. Dzięki temu możliwa jest także separacja spektralna kropek, tzn. można wybrać długości fali, przy których emitują jedynie bardzo nieliczne z całej populacji kropek. Drugą powszechnie stosowaną metodą, wykorzystaną również w tej rozprawie, jest strukturyzacja próbek z samorosnącymi kropkami kwantowymi. Metodami litograficznymi trawi się próbkę, zostawiając jedynie niewielkie obszary zawierające kropki, zwane mesami, o rozmiarach rzędu stu nanometrów, odległe od siebie o kilkadziesiąt mikrometrów. Oświetlenie mesy równoznaczne jest z badaniem jedynie kropek w niej się znajdujących, co daje szansę na znalezienie mes zawierających jedynie jedną lub kilka kropek (jeśli rozmiar mesy i gęstość powierzchniowa kropek są odpowiednio małe). Pozwala to również na powtarzalny wielokrotny pomiar tej samej kropki, umożliwiając zebranie serii widm w funkcji jakiegoś parametru, co jest niemożliwe w przypadku struktur bez mes.

## **3. Techniki pomiarowe**

### **3.1 *Spektroskopia fotoluminescencyjna***

Fotoluminescencja jest podstawową i najczęściej stosowaną optyczną metodą badania własności struktur zawierających układy kropek kwantowych. Specyfika fotoluminescencji kropek kwantowych wynika z ich dyskretnej gęstości stanów. Kwantowanie w trzech wymiarach powoduje, że nie można mówić o wektorze falowym  $\mathbf{k}$ . Wynika z tego kilka charakterystycznych cech układów kropek. Po pierwsze, generacja par elektron-dziura bezpośrednio w kropkach (czyli absorpcja w kropkach), jest możliwa tylko przy pobudzeniu rezonansowym (i nawet wtedy jest bardzo słaba, bo kropki pokrywają tylko pewną część powierzchni próbki i mają niewielkie objętości). Dlatego też w celu uzyskania sygnału z kropek należy wygenerować nośniki w innej części struktury (zazwyczaj w barierze i/lub warstwie zwilżającej), które następnie rekombinują

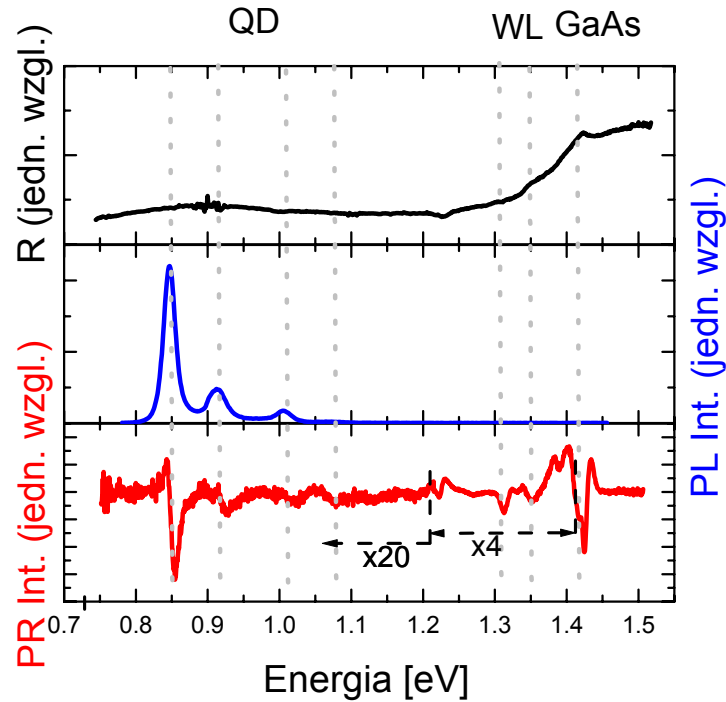
niepromieniście (poprzez zderzenia z fononami) znajdują minimum energii w jamie potencjału kropki kwantowej. Po drugie, mała gęstość stanów ułatwia zapełnianie stanów w kropkach kwantowych dla niezbyt dużych mocy pobudzenia, co umożliwia obserwację emisji często nie tylko ze stanu podstawowego układu (jak ma to miejsce w innych strukturach niskowymiarowych), ale również ze stanów wyższych oraz warstwy zwilżającej. Po trzecie, kształt linii fotoluminescencyjnej, związanej z danym przejściem optycznym w układzie kropek, ma kształt symetrycznej krzywej Gaussa, której poszerzenie wynika głównie z niejednorodności badanego układu, tzn. rozrzutu rozmiarów i składów poszczególnych kropek (wkład temperaturowy do poszerzenia należy jednak również uwzględnić przy pomiarach w wyższych temperaturach, w tym w temperaturze pokojowej).

Wadą fotoluminescencji jest to, że intensywność pików emisyjnych nie oddaje bezpośrednio wartości sił oscylatora danych przejść ani rzeczywistej gęstości stanów, zależy od kinetyki procesu rekombinacji, dyfuzji nośników, ewentualnego występowania procesów niepromienistych, takich jak proces Augera. Również mierzone poszerzenia nie są jedynie odzwierciedleniem całkowitej gęstości stanów układu kropek, mogą bowiem zależeć od mocy wiązki pompującej poprzez efekt zapełniania stanów. Dodatkowym czynnikiem utrudniającym analizę jest generacja nośników nie w samych kropkach, wymuszająca przemieszczenia elektronów i dziur do kropek. W niskich temperaturach nośniki mają małą energię kinetyczną i zapełniają najbliższe kropki, oddając prawdziwy rozkład składów i rozmiarów kropek. W temperaturach wysokich nośnik mają wystarczającą energię kinetyczną by znaleźć minimum potencjału, czyli największą kropkę, prowadząc do innego kształtu linii emisyjnej. Najważniejszą wadą jest jednak fakt, że często nie da się obserwować przejść ze stanów wyższych związanych w kropce, a zwłaszcza z warstwy zwilżającej, dla umiarkowanych mocy pobudzenia (niezmieniających własności próbki, przez jej np. ogrzanie). Fotoluminescencja nie daje również informacji o barierze lub innych częściach struktury, w przypadku skomplikowanego układu warstw badanego przyrządu.

### **3.2 Spektroskopia fotoodbiciowa**

Drugą z technik pomiarowych zastosowanych w prezentowanej pracy do badania własności struktur zawierających kropki i kreski kwantowe jest spektroskopia fotoodbiciowa. Fotoodbicie jest metodą optyczną badania struktur półprzewodnikowych należąca do grupy modulacyjnych, czyli takich, w których wyznacza się widma optyczne o charakterze różniczkowym otrzymane dzięki modulacji (periodycznym zmianom) jakiegoś parametru<sup>18,19,20,21,22,23</sup>.

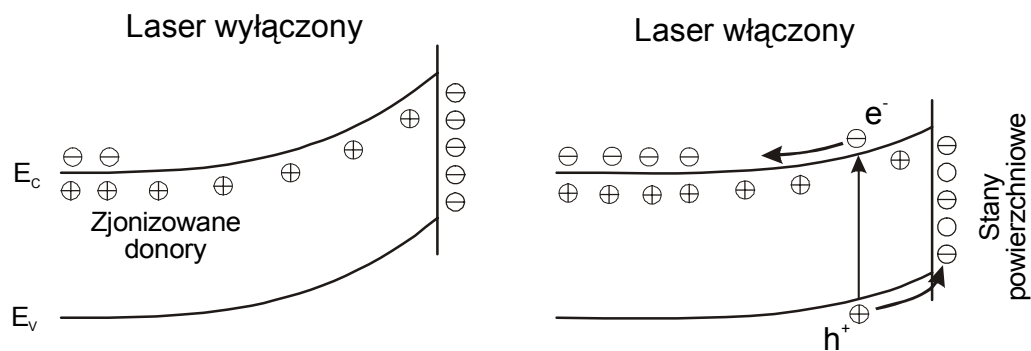
Zalety spektroskopii fotoodbiciowej, wynikające z jej modulacyjnego charakteru, przedstawiono na rys. 3.1. Pokazuje on porównanie widm odbicia, fotoodbicia i fotoluminescencji dla struktury zawierającej kropki kwantowe InAs/GaAs. W widmie odbicia wyraźnie widoczna jest jedynie krawędź absorpcji bariery z GaAs, przejścia pochodzące z warstwy zwilżającej są słabo zaznaczone. W fotoluminescencji, będącej metodą emisyjną, widać jedynie trzy pierwsze przejścia optyczne z warstwy kropek kwantowych, możliwe do obserwacji dzięki efektowi zapelniania stanów i dużej gęstości mocy wiązki pobudzającej. Widmo fotoodbicia dostarcza więcej informacji, można w nim zaobserwować charakterystyczne rezonanse odpowiadające przejściom ze wszystkich części struktury, tzn. zarówno warstwy kropek kwantowych, jak i studni kwantowej tworzącej warstwę zwilżającą oraz bariery z GaAs. Wynika to z faktu, że fotoodbicie jest metodą absorpcyjną, rejestrującą wszystkie przejścia optyczne, a równocześnie modulacyjną, czyli niezwykle czułą nawet na słabe przejścia (np. z kropek kwantowych). Dzięki temu spektroskopia fotoodbiciowa skuteczna jest też temperaturze pokojowej, będącej temperaturą pracy przyrządów półprzewodnikowych, nadaje się więc doskonale do badania ich struktury elektronowej.



**Rysunek 3.1.** Porównanie widm odbicia, fotoluminescencji i fotoodbicia dla struktur zawierających kropki kwantowe. Pionowe linie przerywane oznaczają energie widocznych przejść optycznych.

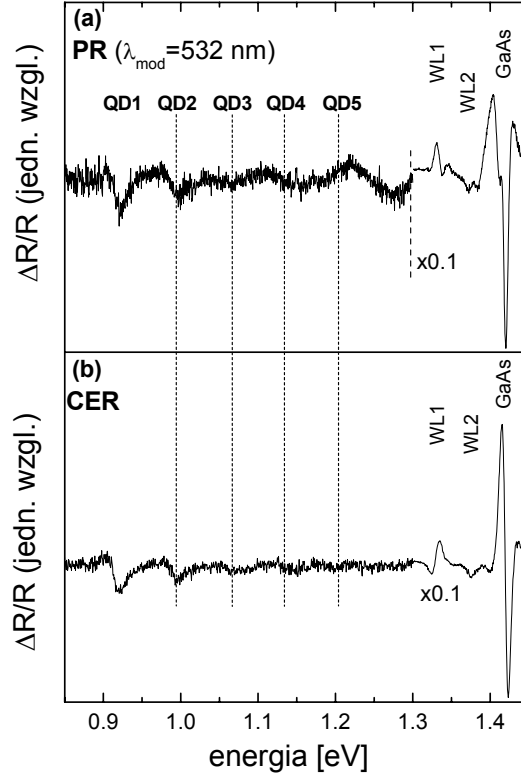
W przypadku pomiarów fotoodbiciowych struktur półprzewodnikowych modulację uzyskuje się dzięki oświetlaniu próbki przerywaną periodycznie wiązką światła laserowego o energii większej (w większości przypadków) od energii charakterystycznej układu, zazwyczaj największej przerwy wzbronionej w badanej strukturze. Światło wiązki pompującej jest absorbowane i generowane są pary elektron-dziura, które są następnie separowane przestrzennie przez pole elektryczne wbudowane w strukturę, wynikające z istnienia powierzchni i/lub interfejsów w układzie. Rozsuniecie się nośników o przeciwnych znakach prowadzi do zmiany zakrzywienia pasm, czyli w do zmiany pól elektrycznych wewnątrz próbki. W efekcie powstaje sytuacja jak na rys. 3.2.





**Rysunek 3.2** Mechanizm fotomodulacji przypowierzchniowego pola elektrycznego dla przypadku półprzewodnika typu  $n$  [20].

Również samo wytworzenie dodatkowych nośników w danej warstwie wpływa na jej stałe optyczne, zmienia bowiem (choć nieznacznie) współczynnik załamania. W przypadku spektroskopii fotoodbiciowej kropek kwantowych dominującym efektem jest zwykle zmiana pól elektrycznych wbudowanych w strukturę<sup>49</sup>. Argumentem na to jest porównanie widm PR z widmami uzyskanymi inną metodą modulacyjną, bezkontaktowym elektroodbiciem, w którym modulacje uzyskuje się bezpośrednio zmieniając pole elektryczne między okładkami kondensatora (nie ma generacji nośników), w którym umieszczona jest próbka. Pokazuje to rys. 3.3, zaczerpnięty z pracy [49], prezentującej wyniki badań prowadzonych w Zespole Spektroskopii Struktur Półprzewodnikowych Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej. Kształt linii odpowiadających przejściom optycznym w kropkach kwantowych jest w obu przypadkach jednakowy, co oznacza, że jednakowy jest mechanizm modulacji. Dalsze rozważania dotyczyć będą więc jedynie wpływu modulacji pola elektrycznego na współczynnik odbicia.



**Rysunek 3.3** Porównanie widm fotoodbicia (powyżej) i bezkontaktowego odbicia (poniżej) zmierzonych w temperaturze pokojowej na strukturze zawierającej kropki kwantowe InAs/GaAs [49].

Zmiany zakrzywienia pasm (pola elektrycznego) powodują zmianę funkcji dielektrycznej kryształu półprzewodnikowego, a co za tym idzie zmianę współczynnika odbicia. Eksperyment fotoodbiciowy polega na równoczesnym pomiarze składowej stałej widma odbiciowego  $R$ , silnie zależnej od charakterystyki układu i ewentualnych efektów tła, oraz składowej zmiennej (pochodzącej od zmian wywołanych przez modulowaną wiązkę pompującą) sygnału fotoodbiciowego  $\Delta R$ , będącej iloczynem czynnika zależnego od własności struktury (występowania przejść optycznych) i charakterystyki układu. Iloraz  $\frac{\Delta R}{R}$  pozwala uniezależnić się od charakterystyki układu i określa względną zmianę współczynnika odbicia, zależną jedynie od własności badanego obiektu, czyli:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_0 - R}{R_0}, \quad (3.1)$$

gdzie  $R_0$  oznacza wartość współczynnika odbicia w chwili nie oświetlenia próbki wiązką pompującą,  $R$  współczynnik odbicia w chwili oświetlenia próbki wiązką dodatkową.

Względne zmiany współczynnika odbicia można związać ze zmianami funkcji dielektrycznej zależnością:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \Delta \varepsilon_1 + \beta(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \Delta \varepsilon_2 \quad (3.2)$$

gdzie:  $\alpha$  i  $\beta$  są współczynnikami Seraphina, zależnymi od niezaburzonej funkcji dielektrycznej, a  $\Delta \varepsilon_1$ ,  $\Delta \varepsilon_2$  są zmianami odpowiednio części rzeczywistej i urojonej funkcji dielektrycznej spowodowanymi przez zaburzenie<sup>50,51</sup>. Wielkości  $\Delta \varepsilon_1$ ,  $\Delta \varepsilon_2$  są ze sobą związane za pomocą relacji Kramersa – Kroniga (patrz Dodatek B)<sup>52,53</sup> i można je wyznaczyć pod warunkiem, że zadane jest konkretne zaburzenie oraz znana jest funkcja dielektryczna i określony punkt krytyczny.

W fotoodbiciu fotomodulacja rozpatrywana może być w najprostszym ujęciu jako elektromodulacja, czynnikiem zaburzającym jest pole elektryczne. Niezbędnym warunkiem fotogenerowanej modulacji pola elektrycznego jest istnienie pewnego pola wewnętrznego. W związku z tym należy rozpatrywać dwa różne pola: stałe (w czasie) tzw. wbudowane pole elektryczne  $F_{DC}$ , oraz zmienne w czasie pole  $F_{AC}$ , pomiędzy którymi (w fotoodbiciu) zachodzi zależność:  $F_{AC} \leq F_{DC}$ , czyli zmiany powodowane wiązką pompującą mogą być rozpatrywane jako niewielkie zaburzenie. Jeśli wewnętrzne pole nie jest jednorodne, to przez  $F_{DC}$  rozumie się zwykle maksymalne natężenie pola (przy powierzchni lub złączu).

Zależność:  $F_{AC} \leq F_{DC}$  pozwala na opis zjawisk wywołanych zmianami pola elektrycznego w przybliżeniu rachunku zaburzeń pierwszego rzędu. Rachunek zaburzeń zakłada istnienie dwóch energii charakterystycznych dla danego mechanizmu: energii charakterystycznej zaburzenia i energii charakterystycznej układu. W ogólności, pole elektryczne może w półprzewodniku litym wywoływać dwa efekty: tzw. międzypasmowy, związany z pochyleniem pasm energetycznych i przesunięciem Starka energii tych pasm oraz wewnątrzpasmowy, związany z przyspieszaniem nośników w kierunku pola, czyli zmianą pędu (a więc również energii) w ramach jednego pasma. Dla mechanizmu międzypasmowego tymi energiami charakterystycznymi są: wartość spadku potencjału na pojedynczej komórce elementarnej określana przez  $qFa_0$  ( $q$  – ładunek elementarny,  $a_0$  –

stała sieci) oraz odległość energetyczna  $E_0$  pomiędzy rozpatrywanymi pasmami (np.  $E_g$ ), gdzie  $F$  może oznaczać  $F_{AC}$  lub  $F_{DC}$ . Teoria zaburzeń może być zastosowana, gdy  $qFa_0 \ll E_0$ . Ponieważ w fotoodbiciu  $F_{DC}$  jest większe od  $F_{AC}$ , to warunek powyższy jest równoważny  $qF_{DC}a_0 \ll E_0$ . Dla mechanizmu wewnątrzpasmowego, pierwszą (energiją zaburzenia) jest energia elektrooptyczna  $\hbar\Omega$ , a drugą (energiją systemu) jest energetyczny parametr poszerzenia  $\Gamma$  (związany ze skończonym czasem życia nośnika w danym stanie), gdzie  $\hbar\Omega$  związana jest z polem elektrycznym  $F$  ( $F_{AC}$  lub  $F_{DC}$ ) następującą zależnością:

$$(\hbar\Omega)^3 = \frac{q^2 \hbar^2 F^2}{2\mu} \frac{\Delta R}{R} = \frac{R_0 - R}{R_0}, \quad (3.3)$$

gdzie  $\mu$  jest międzypasmową masą zredukowaną w kierunku pola. Teorię zaburzeń dla mechanizmu wewnątrzpasmowego stosuje się, gdy  $\hbar\Omega \ll \Gamma$ .

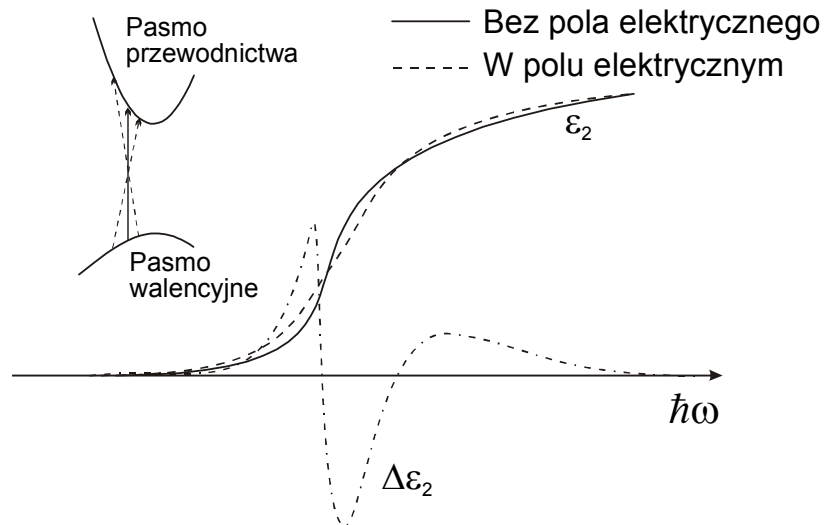
Powyższe rozważania prowadzą do wniosku, że efekt elektromodulacji w przypadku materiałów litych można rozpatrywać w trzech kategoriach, w zależności od wielkości modulującego pola elektrycznego i w zależności od związków, jakie występują pomiędzy charakterystycznymi energiami. Przypadek słabych pól elektrycznych występuje wtedy, gdy zachodzi zależność  $\hbar\Omega \leq \Gamma$  i równocześnie  $qFa_0 \ll E_0$ . O zakresie średnich pól elektrycznych można mówić, gdy  $\hbar\Omega \geq \Gamma$  oraz  $qFa_0 \ll E_0$ . Zakres silnych pól elektrycznych występuje, gdy  $qFa_0 \approx E_0$ , i zarazem energia elektrooptyczna jest dużo większa od parametru poszerzenia.

Dla przypadku materiału litego w warunkach słabego pola elektrycznego wykazano, że zmiany funkcji dielektrycznej, a co za tym idzie również względne zmiany współczynnika odbicia, mają charakter trzeciej pochodnej niezaburzonej funkcji dielektrycznej, co można zapisać w postaci<sup>54</sup>:

$$\Delta\varepsilon = \frac{q^2 \hbar^2 F_{AC}^2}{2\mu} \left[ \frac{\partial^3}{\partial E^3} \varepsilon(E - E_g, \Gamma) \right] = (\hbar\Omega)^3 \left[ \frac{\partial^3}{\partial E^3} \varepsilon(E - E_g, \Gamma) \right], \quad (3.4)$$

Efekt ten schematycznie w sposób jakościowy przedstawiono na rys. 3.4. Wykres ten pokazuje, że zmiany funkcji dielektrycznej (części urojonej) mają charakter krzywej różniczkowej z dwoma punktami przejścia przez zero, co jest charakterystyczne dla trzeciej pochodnej. W lewej części rysunku pokazano również schematycznie, jakie zmiany

wywołuje pole elektryczne w strukturze pasmowej i jak to wpływa na możliwe przejścia optyczne.



**Rysunek 3.4.** Zmiany części urojonej funkcji dielektrycznej ( $\Delta\epsilon_2$ ) powodowane polem elektrycznym.

Jawną zależność  $\Delta\epsilon$  od energii zależy od postaci funkcji dielektrycznej. Dla przypadku jednorodnego poszerzenia funkcja dielektryczna jest typu Lorentza i wtedy na podstawie zależności (3.4) można otrzymać następujące wyrażenie na względne zmiany współczynnika odbicia w postaci:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left[ A e^{i\varphi} (E - E_0 + i\Gamma)^{-m} \right], \quad (3.5)$$

gdzie:  $E_0$  jest energią punktu krytycznego,  $A$  jest tzw. amplitudą sygnału, a  $\varphi$  czynnikiem fazowym. Wykładnik  $m$  jest parametrem zależnym od wymiarowości punktu krytycznego i np. dla trójwymiarowego punktu krytycznego (jak prosta przerwa w GaAs) wynosi on 2.5.

Gdy warunek słabego pola elektrycznego nie jest spełniony, ale nadal warunek  $eFa_0 \ll E_g$  jest słuszny, w funkcji dielektrycznej mogą wystąpić tzw. oscylacje Franza-Kiełdysza (ang. FKO - Franz-Keldysh oscillations). Wynikają one z tunelowania elektronu przez trójkątną studnię potencjału, mającego charakter oscylacyjny dla energii większych od energii przerwy wzbronionej. Choć pełne wyrażenie opisujące oscylacje Franza-Kiełdysza, z wykorzystaniem funkcji Airy'ego, jest dość skomplikowane<sup>19,20,21,22,55,56,57</sup>, to jednak można podać wyrażenie uproszczone w postaci:

$$\frac{\Delta R}{R} \propto [E^2(E - E_g)]^{-1} \exp\left(-2 \frac{(E - E_g)^{1/2} \Gamma}{(\hbar\Omega)^{3/2}}\right) \cos\left(\frac{4}{3} \frac{(E - E_g)^{3/2}}{(\hbar\Omega)^{3/2}} + \varphi\right). \quad (3.6)$$

Z równania tego można otrzymać położenie n-tego ekstremum oscylacji w formie zależności:

$$n\pi = \frac{4}{3} \left(\frac{E_n - E_g}{\hbar\Omega}\right)^{3/2} + \varphi, \quad (3.7)$$

gdzie:  $E_n$  jest energią n-tego ekstremum, a  $\varphi$  jest czynnikiem fazowym, który jest związany z wymiarem  $d$  punktu krytycznego zależnością

$$\varphi = \frac{\pi(d-1)}{4}. \quad (3.8)$$

Wykres zależności  $\frac{4}{3\pi}(E_n - E_g)^{3/2}$  od numeru ekstremum  $n$  jest linią prostą o nachyleniu  $(\hbar\Omega)^{3/2}$ . Stąd widać, że łatwo jest wyznaczyć wartość pola  $F$  bezpośrednio na podstawie okresu FKO, jeśli tylko znana jest wartość  $\mu$ .

Okres oscylacji Franza-Kieldysza jest determinowany przez dominujące w strukturze pole elektryczne. Jeśli istnieje w strukturze pewne stałe jednorodne pole elektryczne  $F_{DC}$ , tak że  $F_{AC} \ll F_{DC}$  (jak w fotoodbiciu), okres oscylacji jest określany wielkością pola  $F_{DC}$ .

Istnieją sytuacje, gdy pole nie jest jednorodne, jak np. w obszarze ładunku przestrzennego domieszkowanego półprzewodnika, gdzie pole zmienia się liniowo z odległością od powierzchni. W takim przypadku za pomocą analizy FKO wyznacza się maksymalne pole elektryczne w strukturze, a nie pole średnie<sup>58</sup>.

Ostatni przypadek tzw. silnych pól dla materiału litego nie jest omawiany, jako że w fotoodbiciu praktycznie nie jest osiąganym, gdyż wymaga zastosowania bardzo silnych pól zewnętrznych.

Przypadek stanów związanych (studnie kwantowe, ekscytony, kropki kwantowe) różni się istotnie od sytuacji, gdy dominują nośniki swobodne. Obecność potencjału wiążącego powoduje, że nośniki nie mogą być przyspieszane pod wpływem pola elektrycznego, czyli cały opis zjawisk z poprzedniego rozdziału, a co za tym idzie wnioski z niego płynące, nie stosuje się w tym przypadku. Przyłożenie pola elektrycznego (wzdłuż

kierunku ograniczenia przestrzennego) dodaje liniowy potencjał, który zmienia kształt potencjału wiążącego, ale nośniki pozostają nadal związane. Przeciwnie ładunki elektronu i dziury prowadzą do rozseparowania przestrzennego ładunku, czyli innymi słowy również funkcji falowych elektronu i dziury w kierunku natężenia pola. Zmienia to zarówno energie jak i całki przekrycia funkcji falowych (intensywność przejścia  $I$ ). Może to również powodować zmiany czasu życia, a co za tym idzie również parametru poszerzenia. Oznacza to, że elektromodulację dla stanów związanych opisuje się w języku efektu Starka (ang. Quantum Confined Stark Effect) bez względu na wielkość wbudowanych pól elektrycznych, jeśli tylko pola elektryczne są na tyle małe, że nie powodują efektów jonizacji, czyli ucieczki nośnika z potencjału wiążącego. Dla stanów związanych (ograniczonych przestrzennie) można pokazać, że zmiany  $\Delta\varepsilon$  powodowane zmianami pola elektrycznego mają charakter pierwszej pochodnej niezaburzonej funkcji dielektrycznej. Zmiany te można wtedy ogólnie zapisać jako:

$$\Delta\varepsilon = \left( \frac{\partial\varepsilon}{\partial E_0} \frac{\partial E_0}{\partial F_{AC}} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial \Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial F_{AC}} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial I} \frac{\partial I}{\partial F_{AC}} \right) F_{AC}, \quad (4.15) \quad (3.9)$$

gdzie:  $E_0$  jest energią odpowiedniego przejścia optycznego,  $\Gamma$  poszerzeniem energetycznym tego przejścia, a  $I$  jego intensywnością (siłą oscylatora, elementem macierzowym, całką przekrycia).

Równanie to można przepisać w postaci

$$\Delta\varepsilon_i = \left( A_E f_E^{(i)} + A_\Gamma f_\Gamma^{(i)} + A_I f_I^{(i)} \right) \frac{I}{\Gamma} F_{AC}, \quad i = 1, 2, \quad (3.10)$$

gdzie

$$A_E = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial E_0}{\partial F_{AC}}, \quad (3.11)$$

$$A_\Gamma = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial F_{AC}}, \quad (3.12)$$

$$A_I = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial I}{\partial F_{AC}}, \quad (3.13)$$

$$f_E^{(i)} = \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial E_0}, \quad (3.14)$$

$$f_{\Gamma}^{(i)} = \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \Gamma}, \quad (3.15)$$

$$f_I^{(i)} = \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial I}. \quad (3.16)$$

W omawianej sytuacji (ekscytony, studnie kwantowe, kropki kwantowe) niezaburzona funkcja dielektryczna w równaniach (3.10) - (3.16) będzie dalej funkcją Lorentza lub Gaussa, w zależności od mechanizmu poszerzenia i/lub od temperatury<sup>18,19,59</sup>

Lorentzowska ekscytonowa funkcja dielektryczna (przejścia optyczne w studniach kwantowych i kropkach kwantowych mają zwykle charakter ekscytonowy, na skutek wzmocnienia wiązania ekscytonu potencjałem studni) ma postać:

$$\varepsilon = 1 + \frac{I}{E - E_0 + i\Gamma}. \quad (3.17)$$

Kolejne człony modulacyjne w równaniu (4.16) są wtedy dane przez:

$$f_E^{(1)} = \frac{y^2 - 1}{(y^2 + 1)^2}, \quad (3.18)$$

$$f_E^{(2)} = \frac{-2y}{y^2 + 1}, \quad (3.19)$$

$$f_{\Gamma}^{(1)} = f_E^{(2)}, \quad (3.20)$$

$$f_{\Gamma}^{(2)} = -f_E^{(1)}, \quad (3.21)$$

$$f_I^{(1)} = \frac{y}{y^2 + 1}, \quad (3.22)$$

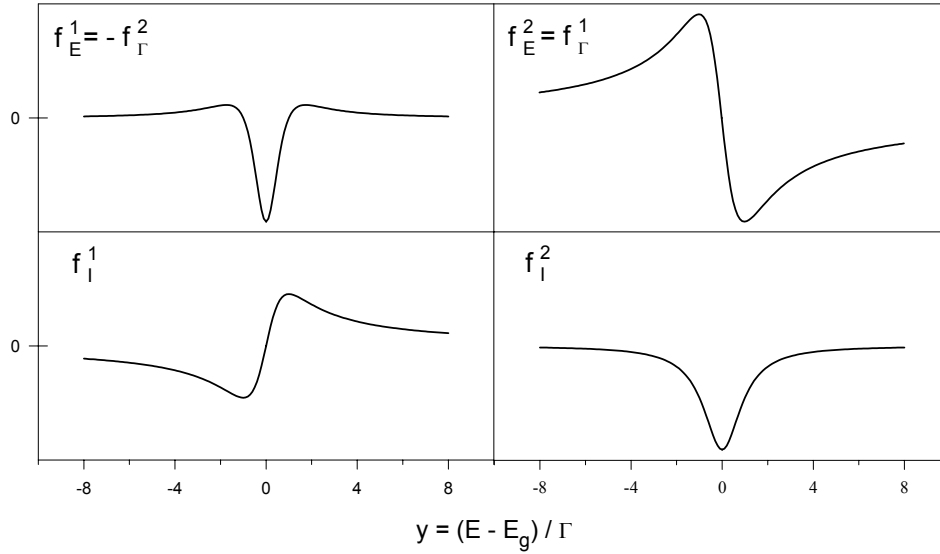
$$f_I^{(2)} = \frac{-1}{y^2 + 1}, \quad (3.23)$$

gdzie:

$$y = \frac{E - E_0}{\Gamma}. \quad (3.24)$$

Na rysunku 3.5 przedstawiono zależności wszystkich funkcji  $f^{(i)}(y)$  dla przypadku funkcji Lorentza. Taką zależność spektralną można wtedy sprowadzić do postaci wyrażonej równaniem (3.5) z tym, że należy użyć innych wartości parametru  $m$  niż dla przypadku materiałów litych. Np. dla przejść ekscytonowych  $m$  wynosi 2<sup>19,60</sup>.





**Rysunek 3.5.** Pochodne części rzeczywistej i części urojonej funkcji dielektrycznej typu Lorentza zgodnie ze wzorami (3.18) – (3.23).

Jeśli poszerzenie ma charakter gaussowski, co ma miejsce np. w przypadku niejednorodnego poszerzenia wynikającego z rozrzutu rozmiarów i składów kropek kwantowych czy oddziaływania nośników z fononami, funkcję dielektryczną można zapisać jako:

$$\varepsilon = 1 + I(L_1 + iL_2), \quad (3.25)$$

w której:

$$L_1 = \frac{y}{\Gamma} \Phi\left(1, \frac{3}{2}, -\frac{y^2}{2}\right), \quad (3.26)$$

$$L_2 = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right), \quad (3.1)$$

gdzie:  $y$  jest dane przez równanie (3.24), a  $\Phi$  jest konfluentną funkcją hipergeometryczną. W tym przypadku poszczególne człony równania (3.10) można zapisać jako:

$$f_E^{(1)} = -\Phi\left(1, \frac{1}{2}, -\frac{y^2}{2}\right), \quad (3.34)$$

$$f_E^{(2)} = -\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} y \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right), \quad (3.35)$$

$$f_\Gamma^{(1)} = -2y\Phi\left(2, \frac{3}{2}, -\frac{y^2}{2}\right), \quad (3.36)$$

$$f_\Gamma^{(2)} = -\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} (y^2 - 1) \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right), \quad (3.37)$$

$$f_I^{(1)} = y\Phi\left(1, \frac{3}{2}, -\frac{y^2}{2}\right), \quad (3.38)$$

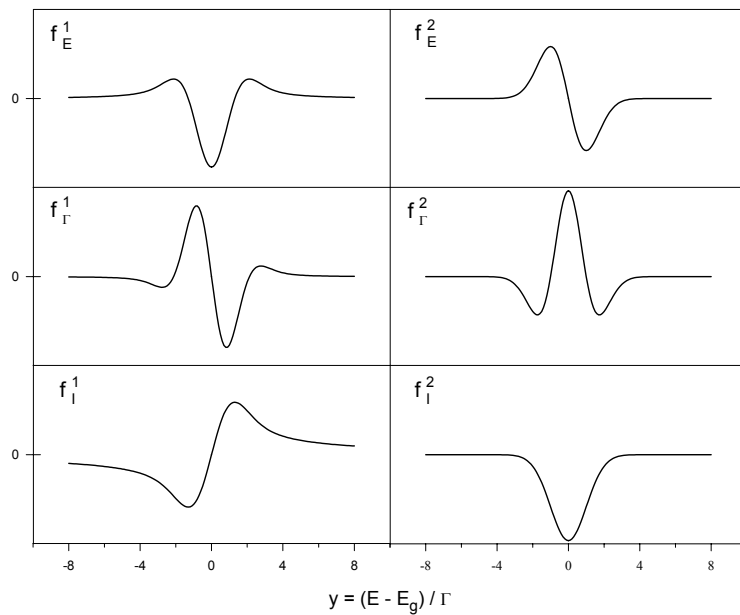
$$f_I^{(2)} = -\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right), \quad (3.39)$$

W przeciwieństwie do przypadku poszerzenia lorentzowskiego tym razem nie da się podać prostej zależności analitycznej pomiędzy  $f_E^{(1)}(f_E^{(2)})$  i  $-f_\Gamma^{(2)}(f_\Gamma^{(1)})$ .

Na rys. 3.6 przedstawiono zależności funkcji  $f^{(i)}(y)$  dla przypadku funkcji dielektrycznej typu Gaussa. Należy zauważyć, że mimo iż związki pomiędzy funkcjami  $f^{(i)}$  nie są już tak proste jak w przypadku funkcji Lorentza, to ich kształt jest dość podobny. Dlatego w praktyce korzysta się często z uproszczonego wyrażenia, zaniedbującego subtelne różnice w kształcie poszczególnych funkcji  $f^{(i)}(y)$ , opisującego względne zmiany współczynnika odbicia w postaci podobnej do równania (3.5).

$$\frac{\Delta R}{R} = (af_E^{(1)} + bf_E^{(2)}) \frac{IA_E}{\Gamma} F_{AC}. \quad (3.40)$$

Dodatkowo, jak pokazano wcześniej<sup>61</sup>, ponieważ wyrażenia funkcyjne opisujące pochodne funkcji dielektrycznej postaci Gaussa i Lorentza mają dość podobny charakter, funkcje Lorentza z parametrem  $m = 3$  można zastosować do modelowania przejść poszerzonych gaussowsko i otrzymane energie będą bardzo bliskie rzeczywistym, a znacznie upraszcza to obliczenia. Podobna zależność nie zachodzi dla poszerzeń i intensywności w sensie ich bezwzględnych wartości, ale prawdziwe są ich wzajemne relacje.



**Rysunek 3.6.** Pochodne części rzeczywistej i urojonej funkcji dielektrycznej typu Gaussa zgodnie z równaniami (3.34)–(3.39).

## 4. Wyniki badań struktury elektronowej

W rozdziale tym przedstawione są wyniki badań fotoluminescencyjnych i fotoodbiciowych struktur zawierających zespoły kropek i kresek kwantowych. Pierwszym analizowanym zagadnieniem są stany związane w warstwach kropek i kresek kwantowych. Zbadano struktury zawierające kropki kwantowe InAs, otrzymywane w różnych warunkach i na różnych podłożach (GaAs, InP), o różnych kształtach i rozmiarach powstających obiektów kwantowych. Na podstawie przedstawionych wyników pomiarów optycznych omówiono struktury energetyczne badanych układów, a zwłaszcza wpływ rozmiarów i kształtów kropek na energię przejść optycznych w kontekście zastosowań badanych struktur jako warstw czynnych w laserach półprzewodnikowych. Pokazano, że odpowiedni dobór materiałów i parametrów wzrostu umożliwia strojenie energii emisji struktur z kropkami kwantowymi w zakresie od 1.1  $\mu\text{m}$  (standardowe kropki InAs/GaAs) aż do 2  $\mu\text{m}$  (układy kresek kwantowych InAs, umieszczonych w studni kwantowej InGaAlAs/InP).

Druga część dotyczy badania stanów związanych w warstwie zwilżającej, czyli cienkiej studni kwantowej nieodłącznie związanej z powstawaniem samorosnących kropek kwantowych, otrzymywanych metodą Stranskiego-Krastanowa. Stany te nie są dostatecznie zbadane, zwłaszcza w strukturach na podłożu InP. Ich energie mają istotne znaczenie dla właściwości struktur laserowych opartych na kropkach kwantowych, gdyż stanowią prawdopodobne kanały ucieczki nośników z warstw kropek, wpływają zatem na wartość prądu progowego i temperatury  $T_0$  laserów. Spektroskopia fotoodbiciowa jest dobrym narzędziem badania poziomów w studni kwantowej warstwy zwilżającej, gdyż umożliwia obserwację przejść optycznych między nimi nawet w temperaturze pokojowej. Pomiar fotoluminescencyjny warstwy zwilżającej daje zazwyczaj niezadowalające wyniki. Wymagają one silnego pobudzenia struktury, niezbędnego do zapełnienia stanów w kropkach kwantowych, mogącego prowadzić do ogrzewania struktury, co zmienia jej własności. Również intensywność emisji z WL jest zazwyczaj mała, gdyż poziomy elektronowe są słabo związane w tak wąskich studniach i elektrony łatwo uciekają do barier. Dodatkowo PL jest czuła jedynie na przejście podstawowe w studni warstwy zwilżającej.

Dzięki informacjom uzyskanym z pomiarów PR, uzupełnionym o obliczenia energii stanów związanych, określono grubość krytyczną tworzenia się kropek i kresek kwantowych dla różnych układów. Przedyskutowano różnice pomiędzy strukturami hodowanymi na podłożach z GaAs oraz InP.

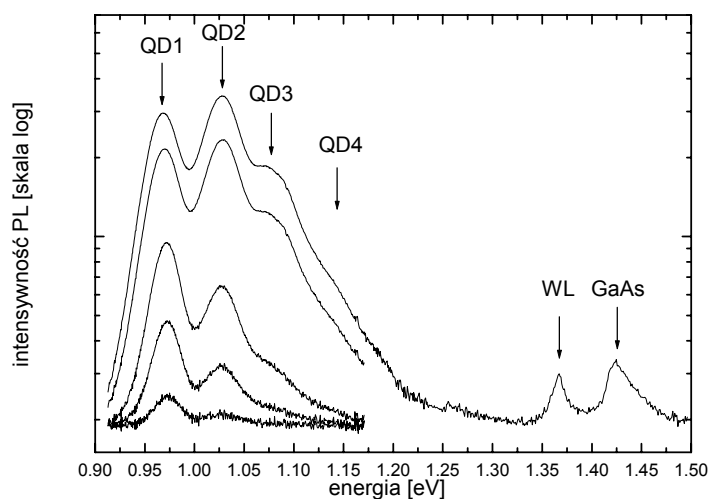
## **4.1 Stany związane**

### **4.1.1 Kropki kwantowe InAs/GaAs**

Na początku przeprowadzono badania najczęściej wykorzystywanego układu materiałów, czyli kropek kwantowych InAs na podłożu GaAs, otrzymanych w niestandardowych warunkach wzrostu. Pomiary wykonano na dwóch strukturach, oznaczonych odpowiednio Ga1 oraz Ga2, wyprodukowanych w Instytucie Fizyki Uniwersytetu w São Paulo, w Brazylii. Obie struktury zostały wyhodowane w podobny sposób. Ich przeznaczeniem było uzyskanie emisji ze stanu podstawowego w obszarze drugiego okna telekomunikacyjnego, tzn. przy 1.3  $\mu\text{m}$ . W tym celu tak dobrano warunki wzrostu, zwłaszcza bardzo powolne tempo nakładania kolejnych monowarstw, by uzyskać kropki większe od standardowych<sup>62,63</sup>. Efekt ten wynika z natury procesu wzrostu typu Stranskiego-Krastanowa, w którym czynnikiem decydującym o powstających obiektach jest minimalizacja energii elastycznej. Przy niskiej prędkości nakładania materiału InAs, korzystne energetycznie jest dołączanie się nowych atomów do już powstałych wysp, co zwiększa ich średnie rozmiary i zmniejsza gęstość powierzchniową. Przesunięcie emisji podstawowej do mniejszych energii może być wynikiem zarówno głębszego związania poziomów (analogicznie jak dla szerszych studni kwantowych), jak i zmiany naprężeń i ewentualnych zmian składu (większej wymiany atomów indu na gal).

Struktury otrzymano metodą epitaksji z wiązki molekularnej (MBE), na niedomieszkowanym intencjonalnie podłożu GaAs. Warstwa InAs, z której wytworzyły się kropki i warstwa zwilżająca, została naniesiona na 300 nm warstwie bufora GaAs, a cała struktura była przykryta 50 nm warstwą ochronną GaAs. Temperatura wzrostu wynosiła 490°C, struktury różniły się szybkością wzrostu. Struktura Ga1 rosła w tempie

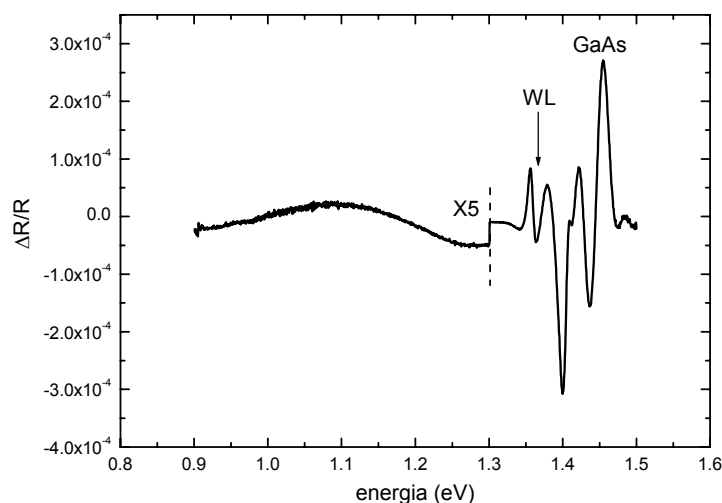
0.003 ML/s (ML – ang. Monolayer; monowarstwy na sekundę), a Ga2 0.01 ML/s. Pozwoliło to otrzymać kropki w kształcie czaszy sferycznej o średniej nominalnej wysokości około 5 nm, średniej średnicy podstawy 20 nm i gęstości powierzchniowej  $200/\mu\text{m}^2$ . Parametry te zostały wyznaczone na podstawie zdjęcia z mikroskopu sił atomowych (AFM) wykonanego na analogicznych strukturach, bez warstwy ochronnej GaAs.



**Rysunek 4.1.** Widma fotoluminescencji przy dużej mocy pobudzenia, zmierzone na strukturze Ga1, w temperaturze pokojowej. Strzałki wskazują przejścia optyczne.

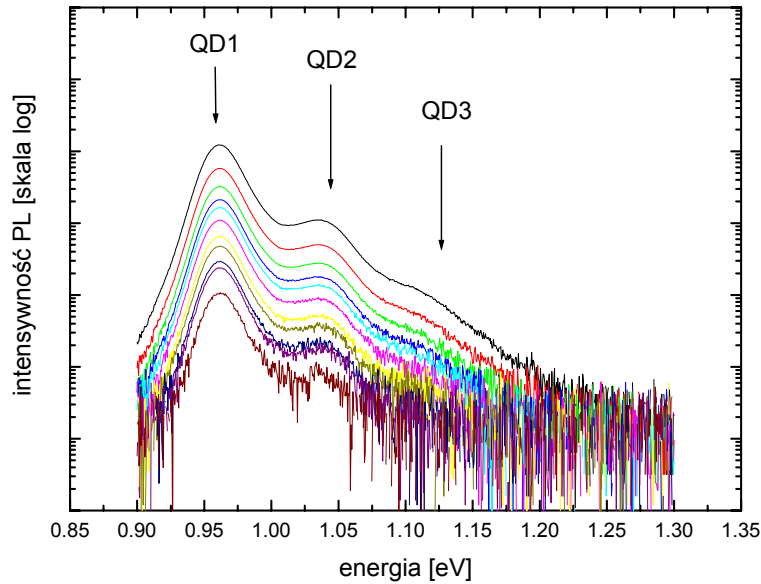
Rysunek 4.1 pokazuje widmo fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzenia, zmierzone w temperaturze pokojowej, dla struktury Ga1. Widoczny jest szereg maksimów, które można przypisać emisji z ekscytonów w kropce. Stan podstawowy QD1 emituje światło o energii około 0.95 eV ( $1.3 \mu\text{m}$ ), co odpowiada zaplanowanej emisji w drugim oknie telekomunikacyjnym. Oprócz emisji ze stanu podstawowego widoczne są co najmniej trzy przejścia, związane z emisją z udziałem stanów wzbudzonych (przejście QD4 ukryte jest na zboczu piku QD3). Istnienie licznych stanów w badanych kropkach jest związane z ich dużym rozmiarem, czyli względnie szerokim (jak na kropki kwantowe) potencjałem wiążącym. Pik przy energii 1.37 eV odpowiada emisji z warstwy zwilżającej, co świadczy o dużej mocy pobudzenia (ponad  $1\text{kW}/\text{cm}^2$ ), wystarczającej do zapełniania

wszystkich stanów związanych w kropkach kwantowych. Dodatkowo widoczne jest również przejścia z warstwy GaAs, przy energii 1.42 eV.



**Rysunek 4.2.** Widmo fotoodbicia zmierzone w temperaturze pokojowej dla struktury Ga1. Strzałki wskazują przejścia optyczne.

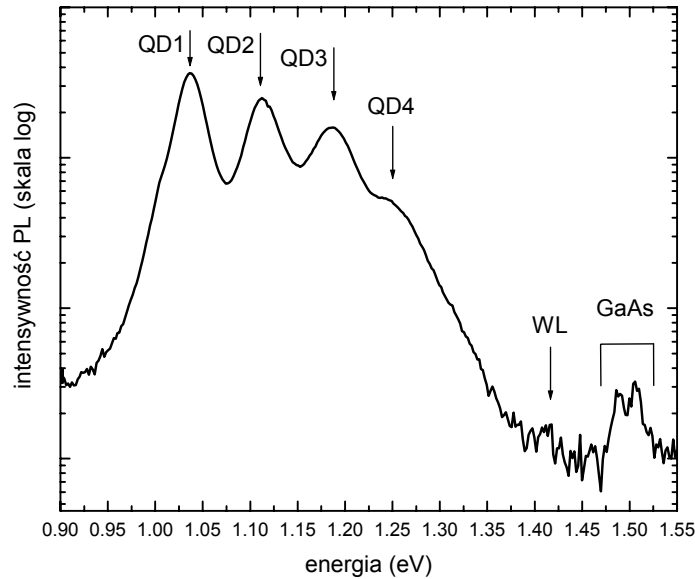
Rysunek 4.2 pokazuje widmo fotoodbicia zmierzone w temperaturze pokojowej dla struktury Ga1. Widoczne są charakterystyczne kształty linii fotoodbiciowej, odzwierciedlające jej różniczkowy charakter i odpowiadające przejściom optycznym. Główny rezonans fotoodbiciowy widoczny przy energii 1.42 eV odpowiada przejściu w litej warstwie GaAs. Co najmniej dwa rezonanse po jego niskoenergetycznej stronie można przypisać przejściom w warstwie zwilżającej, które będą przedyskutowane w rozdziale 4.2. Widmo PR w przedziale energii, w którym spodziewane są odpowiedzi od kropek kwantowych, jest zdominowane przez szeroką oscylację. Jest ona wynikiem interferencji, wynikającej z występowania w układzie nieintencjonalnego domieszkowania podłoża<sup>64,65</sup>. Światło padając na domieszkowaną warstwę generuje dużą ilość nośników, które zmieniają jej współczynnik załamania. Zaburzenie to jest modulowane z częstotliwością odpowiadającą częstotliwości pomiarowej i przejawia się oscylacją, która przesłania oczekiwaną odpowiedź od układu kropek, utrudniając badania fotoodbiciowe tej próbki. Również wykonanie pomiaru w niskiej temperaturze nie pozwoliło pozbyć się tego efektu.



**Rysunek 4.3.** Widma fotoluminescencji struktury Ga2 zmierzone w temperaturze pokojowej, w funkcji mocy pobudzenia, przedstawione w skali logarytmicznej. Strzałki wskazują przejścia optyczne.

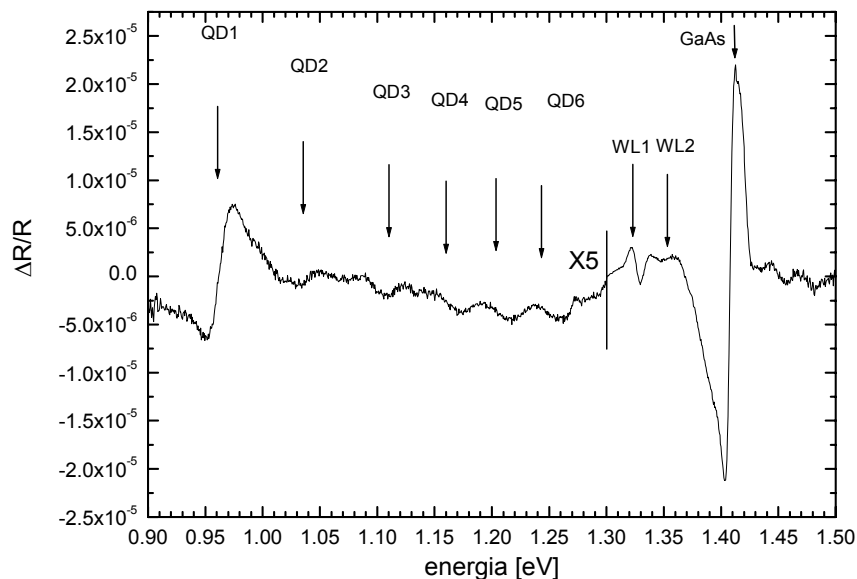
Następnie wykonano pomiary optyczne na strukturze Ga2. Widma luminescencji zmierzonej w temperaturze pokojowej, w funkcji mocy pobudzenia, przedstawiono w skali logarytmicznej na rys. 4.3. Widoczny jest typowy dla kropek kwantowych efekt zapełniania stanów. Przy najmniejszej mocy pobudzenia widoczna jest jedynie emisja ze stanu podstawowego, o energii około 0.96 eV (1.29  $\mu\text{m}$ ), co odpowiada planowanej emisji w obszarze drugiego okna telekomunikacyjnego. Wraz ze wzrostem mocy pobudzenia, gdy nasycona zostaje emisja ze stanu podstawowego, pojawia się emisja ze stanów wzbudzonych. Dla największej gęstości mocy pobudzenia (500  $\text{W}/\text{cm}^2$ ), można obserwować trzy piki PL. Widmo z temperatury pokojowej nie zawiera śladu odpowiedzi optycznej z warstwy zwilżającej. Wynika to z emisyjnego charakteru eksperymentu fotoluminescencyjnego, obserwowana emisja zależy od kinetyki procesów rekombinacyjnych, w temperaturze pokojowej prawdopodobieństwo rekombinacji niepromienistej, w wyniku zderzeń z fononami, jest duże i nośniki związane na stanach wzbudzonych mogą uciekać z potencjału kropki, nie dając wkładu do procesów rekombinacji promienistej. W celu obserwacji przejść optycznych z możliwych wyższych stanów lub warstwy zwilżającej obniżono temperaturę pomiaru.





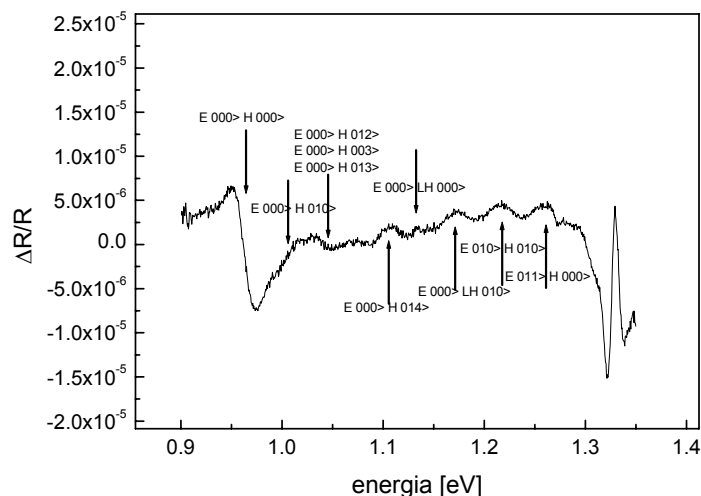
**Rysunek 4.4.** Widma fotoluminescencji przy dużej mocy pobudzenia, zmierzone na strukturze Ga<sub>2</sub>, w temperaturze 10 K, przedstawione w skali logarytmicznej. Strzałki wskazują przejścia optyczne.

Rysunek 4.4 pokazuje widmo fotoluminescencji dla dużej mocy pobudzenia, zmierzone w 10 K, dla struktury Ga<sub>2</sub>. Widoczny są piki odpowiadające emisji ze wszystkich warstw struktury, świadczące o tym, że gęstość mocy wykorzystana przy pomiarze ( $500 \text{ W/cm}^2$ , co odpowiada maksymalnej mocy użytej przy pomiarach w temperaturze pokojowej) jest wystarczająca do zapełnienia gęstości stanów związanych w kropkach kwantowych. Dwa maksima, oznaczone GaAs, można przypisać emisji z litej warstwy GaAs (przejście będące złożeniem emisji ekscytonów swobodnych i związanych oraz przejście donor-akceptor). Słabo widoczny pik przy energii około 1.42 eV odpowiada emisji z warstwy zwilżającej. Cztery silne, gaussowsko poszerzone piki, widoczne w obszarze energii poniżej warstwy zwilżającej, można przypisać emisji między stanami związanymi w kropkach kwantowych.



**Rysunek 4.5.** Widmo fotoodbicia zmierzone w temperaturze pokojowej dla struktury Ga2. Strzałki wskazują przejścia optyczne.

Kolejnym krokiem w badaniu struktury Ga2 było przeprowadzenie eksperymentu fotoodbiciowego w temperaturze pokojowej. Na rys. 4.5 przedstawiono uzyskane widmo. Jest ono bardzo bogate w szczegóły i doskonale prezentuje zalety spektroskopii PR. Najsilniejszy rezonans, widoczny przy energii 1.42 eV, odpowiada przejściu optycznemu w litej warstwie GaAs. Widoczny jest tylko jedna linia PR, w przeciwieństwie do podwójnego piku widocznego w niskotemperaturowej PL, gdyż PR nie jest czułe na stany defektowe, a ekscyton rozpada się w temperaturze pokojowej w litym GaAs. Dwa przejścia widoczne przy energiach około 1.335 eV i 1.37 eV, oznaczone WL1 i WL2, odpowiadają przejściom w warstwie zwilżającej i są dyskutowane w rozdziale 4.2. W obszarze energii poniżej WL widoczne jest co najmniej sześć przejść optycznych. Najsilniejszy rezonans (QD1), przy energii 0.96 eV, odpowiada podstawowemu przejściu optycznemu w warstwie kropek kwantowych, rezonanse QD2-QD6 można przypisać przejściom między wyższymi stanami związanymi układu kropek kwantowych.

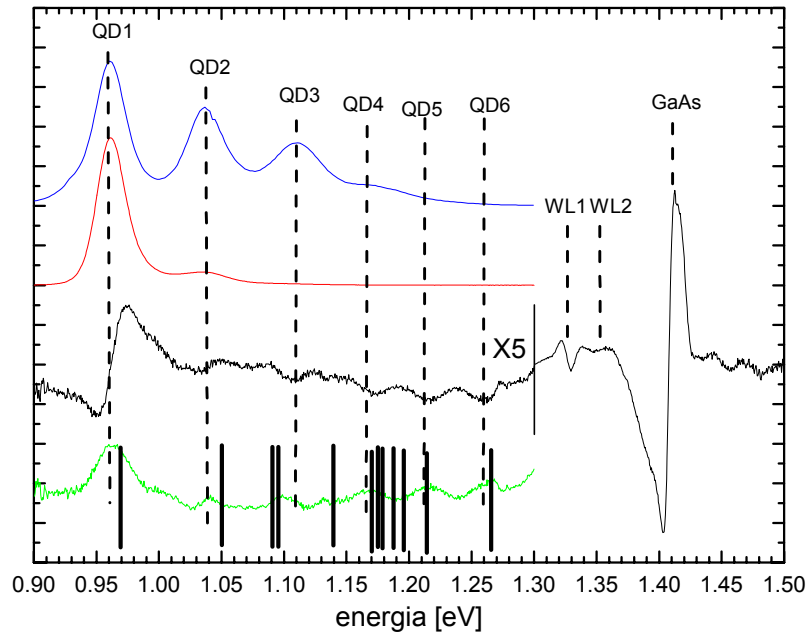


**Rysunek 4.6.** Widmo PR zmierzone w temperaturze pokojowej dla struktury Ga2. Strzałki wskazują przejścia optyczne, oznaczone wg wartości własnych operatorów momentu pędu we współrzędnych cylindrycznych (w kierunku wzrostu, osiowym i radialnym). Oznaczenia przejść wg Wójs et al. [36].

W celu oszacowania rzeczywistych rozmiarów kropek kwantowych oraz przyporządkowania obserwowanych rezonansów fotoodbiwowych do przejść optycznych między stanami związanymi w strukturze, wyniki pomiarów zestawiono z wynikami obliczeń teoretycznych<sup>\*36</sup> dla kropek w kształcie czaszy sferycznej. Parametry materiałowe przyjęto za [32, 33] (patrz Dodatek A). Rzeczywisty rozmiar średni kropek kwantowych (wysokość i średnica podstawy) może się różnić od nominalnego, uzyskanego z mikroskopu AFM, co wynika z niedokładności oceny średnicy podstawy na bazie obrazów z AFM, oraz obniżania wysokości kropek związanego z nakładaniem wierzchniej warstwy GaAs pod wpływem segregacji atomów In oraz interdyfuzji atomów In-Ga. Obliczenia energii przejść optycznych przeprowadzono więc w funkcji wysokości i średnicy podstawy kropki, zaczynając od nominalnych wartości uzyskanych z pomiarów AFM (5 nm wysokości i 10 nm promień) i następnie traktując je jako parametry półswobodne, zmieniane w zakresie 20 %. Najlepszą zgodność z wynikami eksperymentalnymi uzyskano dla średniej wysokości równej 4.5 nm i średniego promienia podstawy równego 8.5 nm. Znalezione energie przejść optycznych pomiędzy stanami związanymi, oznaczone wartościami własnymi operatorów momentu pędu

\* obliczenia przeprowadził dr Krzysztof Ryczko z Instytutu Fizyki PWr

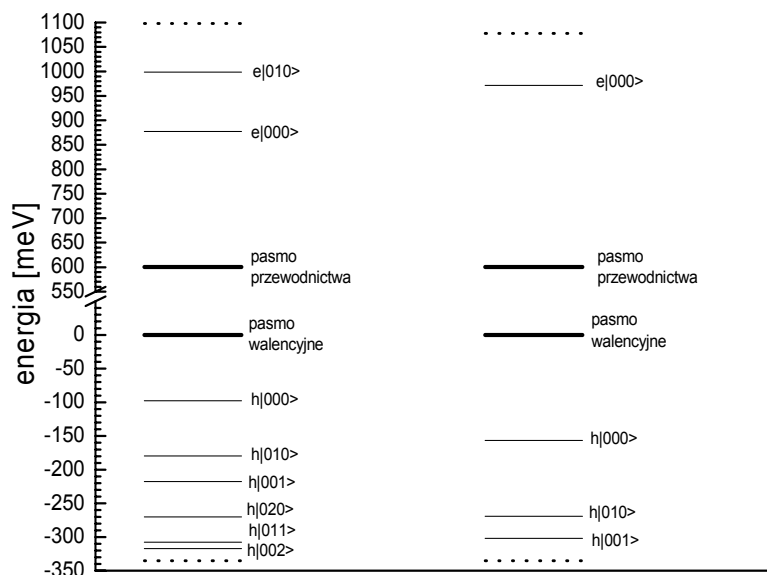
we współrzędnych cylindrycznych (w kierunku wzrostu, osiowym i radialnym), pokazano na rys 4.6.



**Rysunek 4.7.** Widma PL z 10 K (linia niebieska), PL z temperatury pokojowej (linia czerwona), PR (linia czarna), i widmo uzyskane analizą Kramersa-Kroniga (linia zielona) dla struktury Ga2. PL z 10 K jest przesunięta w energii w celu ułatwienia porównania. Pionowe przerywane linie wskazują przejścia optyczne. Pionowe linie pokazują wyliczone energie przejść optycznych.

Na rysunku 4.7 zebrano uzyskane wyniki pomiarów optycznych dla struktury Ga2, widmo uzyskane poprzez wykorzystanie relacji Kramersa-Kroniga (patrz Dodatek B), oraz obliczone teoretycznie energie przejść optycznych. Widmo fotoluminescencji z temperatury 10 K zostało przesunięte w energii tak, żeby skompensować temperaturową zmianę szerokości przerwy wzbronionej materiału kropek. Wyniki uzyskane metodą emisyjną (PL) i metodą absorpcyjną (PR i widmo K-K) doskonale zgadzają się ze sobą, potwierdzając istnienie przejść optycznych związanych z emisją/absorpcją między stanami związanymi w badanym układzie kropek kwantowych. Najwięcej informacji niesie widmo PR, na którym widać wszystkie przejścia optyczne. Ponieważ bezpośrednio odzwierciedla ono gęstość stanów, intensywności przejść uzyskane drogą analizy Kramersa-Kroniga są proporcjonalne do siły oscylatora danego przejścia. Położenia pików K-K są w dobrej

zgodności z energiami obliczonymi numerycznie, oznaczonymi pionowymi liniami, co przy znacznej ilości obserwowanych przejść świadczy o poprawności wykonanych obliczeń i doborze właściwych parametrów kształtu i rozmiaru kropek.



**Rysunek 4.8.** Struktura poziomów elektronowych i dziur ciężkich w kropkach InAs/GaAs emitujących przy 1.3  $\mu\text{m}$  (po lewej) i 1.1  $\mu\text{m}$  (po prawej). Zerowy poziom energii przyjęto przy krawędzi pasma walencyjnego. Poziomy energetyczne są ponumerowane jak na rys. 4.6. Linia przerywana oznacza dno studni WL.

Wykorzystana metoda obliczeniowa nie uwzględnia wielu czynników wpływających na strukturę energetyczną, takich jak np. rzeczywisty rozkład naprężeń. Pozwala jednak określić jakościowo strukturę energetyczną badanego układu kropek InAs/GaAs, zaprojektowanego do emisji światła przy 1.3  $\mu\text{m}$ . Na rys. 4.8 przedstawiono porównanie wyznaczonych energii stanów związanych struktury ze strukturą energetyczną dla standardowych, mniejszych kropek InAs (o średniej wysokości 2.5 nm i promieniu podstawy 6 nm), emitujących przy 1.1  $\mu\text{m}$ . Są to wyniki badań tego typu kropek prowadzonych uprzednio w Zespole Spektroskopii Struktur Półprzewodnikowych Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej. Dla przejrzystości obrazu zaznaczono jedynie poziomy elektronowe i poziomy ciężkodziurowe. Przejścia optyczne pomiędzy nimi a poziomami elektronowymi mają zwykle dużo mniejsze siły oscylatora, są więc słabiej widoczne

w eksperymencie (przekryte przez silniejsze przejścia ciężkodziurowe). Obliczone rozszczepienie między przejściami podstawowymi z poziomów dziur lekkich i ciężkich wynosi około 200 meV. Dla kropek mniejszych obserwowano jedynie trzy przejścia optyczne, podczas gdy w badanych, większych kropkach, można wskazać co najmniej sześć przejść w obszarze stanów związanych w układzie kropek, czyli ich drabina stanów powinna być gęstsza. Obliczenia teoretyczne prowadzą do podobnych wyników, ilość stanów w badanych kropkach kwantowych jest większa od ilości stanów w kropkach standardowych. Istnienie dodatkowego stanu związanego w paśmie przewodnictwa jest niekorzystne dla zastosowań praktycznych badanej struktury, gdyż stanowi dodatkowy kanał (stopień) ucieczki nośników. Wpływ tego stanu jest jednak osłabiony dzięki odpowiednio dużej różnicy energii między poziomami elektronowymi, większej od energii  $kT$  w temperaturze pokojowej (typowej temperaturze pracy przyrządów laserowych). Zmniejsza to znacząco prawdopodobieństwo ucieczki nośników (wymaga ona wielu pośredników). Dodatkowo, stan podstawowy jest związany głębiej w paśmie przewodnictwa, co zmniejsza prawdopodobieństwo innych dróg ucieczki nośników. Jeszcze korzystniej wygląda sytuacja w paśmie walencyjnym, co prawda więcej poziomów jest związanych w kropkach większych, ale odległość między dwoma pierwszymi jest ciągle znacznie większa od  $kT$ , a stan podstawowy głębiej związany.

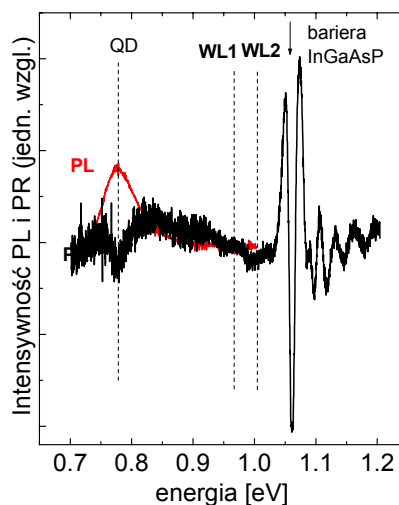
Analiza struktury energetycznej potwierdza więc, że pomimo pozornie niekorzystnych zmian, koniecznych do przesunięcia emisji do drugiego okna telekomunikacyjnego, duże kropki InAs/GaAs są doskonałymi materiałami na warstwy czynne laserów na zakres 1.3  $\mu\text{m}$ .

#### **4.1.2 Kropki kwantowe InAs/InP**

Następnym zbadanym układem materiałów, pozwalającym przesunąć emisję stanu podstawowego układu w stronę dalszej podczerwieni, były kropki kwantowe InAs wyhodowane na podłożu InP. Układ ten charakteryzuje się mniejszym niedopasowaniem sieciowym, czyli mniejszymi naprężeniami, co prowadzi do przesunięcia emisji w dalszą podczerwień, do trzeciego okna telekomunikacyjnego przy 1.55  $\mu\text{m}$  lub dalej. Czyni to

kropki kwantowe InAs/InP obiecującym kandydatem na warstwy aktywne laserów, detektorów i wzmacniaczy operujących w tym obszarze spektralnym. Jednak technologia wzrostu kropek w tym układzie materiałowym nie jest jeszcze tak dobrze opanowana, niezbędne są również szczegółowe badania własności optycznych kropek InAs na podłożu InP.

Strukturę, na której wykonano pomiary optyczne, otrzymano metodą epitaksji z wiązki molekularnej\*, na domieszkowanym żelazem półizolującym podłożu InP, przykrytym następnie grubą warstwą bufora InP. Na to nałożono 80 nm, lekko naprężoną (0.05 %), warstwę materiału  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.4}\text{As}_{0.4}\text{P}$ , na której nałożono następnie warstwę InAs, w której powstały kropki kwantowe. Sekwencję warstwa czteroskładnikowa – warstwa InAs powtórzono sześciokrotnie, grubość barier rozdzielających warstwy kropek kwantowych wynosiła 40 nm, co wystarczy do całkowitego rozdzielenia przestrzennego funkcji falowych stanów związanych w kropkach kwantowych i wyklucza sprzężenie pomiędzy kolejnymi warstwami. Całą strukturę przykryto warstwą InP o grubości 200 nm. Warunki wzrostu doprowadziły do utworzenia lekko wydłużonych kropek kwantowych, o średnich rozmiarach 23 nm na 15 nm w płaszczyźnie wzrostu i 2 nm wysokości.

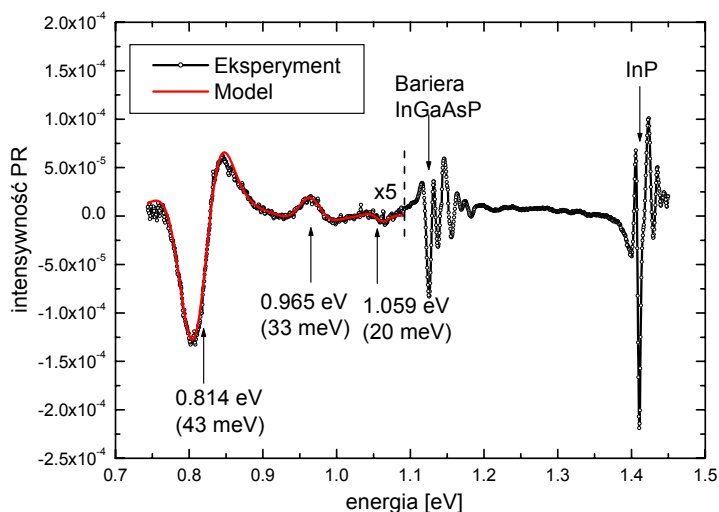


**Rysunek 4.9.** Widma PR (linia czarna) i PL (linia czerwona) zmierzone w temperaturze pokojowej dla struktury z kropkami kwantowymi InAs/InP. Przerywane linie pionowe pokazują przejścia optyczne.

\* W firmie Alcatel Thales III-VI Lab, Marcoussis, Francja

Na rys. 4.9 pokazano widmo fotoluminescencji i fotoodbicia, zmierzone w temperaturze pokojowej dla obszaru poniżej energii przerwy wzbronionej materiału bariery. Na widmie PL widać jeden gaussowsko poszerzony pik przy energii 0.779 eV (1.59  $\mu\text{m}$ ). Jak widać, pomimo mniejszych rozmiarów kropek niż w przypadku wyżej omawianych struktur na podłożu GaAs, zmiana układu materiałowego przesuwa emisję podstawową do pożądanego obszaru trzeciego okna telekomunikacyjnego.

Na widmie PR widać przede wszystkim silny rezonans przy energii 1.05 eV, związany z przejściem optycznym w litej warstwie bariery InGaAsP. Dwie słabe linie PR, widoczne poniżej bariery, oznaczone WL1 i WL2, można przypisać przejściom optycznym w studni kwantowej stanowiącej warstwę zwilżającą i będą omówione dalej. Rezonans fotoodbiciowy, widoczny przy energii odpowiadającej położeniu piku emisyjnego, jest efektem podstawowego przejścia optycznego pomiędzy stanami w układzie kropek kwantowych. Pokazane widmo PR z temperatury pokojowej charakteryzuje się słabym stosunkiem sygnał/szum. W celu wyciągnięcia pewniejszych wniosków ilościowych zmierzono strukturę również w temperaturze azotowej 77 K. Uzyskane widmo, wraz z krzywą będącą wynikiem użycia modelu elektromodulacji (zgodnie z rozdz. 3.2.3), pokazano na rys. 4.10.



**Rysunek 4.10.** Widma PR (linia czarna) zmierzone w temperaturze 77 K oraz wyniki modelowania (linia czerwona) dla struktury z kropkami kwantowymi InAs/InP. Strzałki pokazują zmierzone energie przejść optycznych, liczby w nawiasach to wyznaczone poszerzenia przejść optycznych.



Widoczne są rezonanse odpowiadające przejściom optycznym w całej strukturze. Linie przy 1.42 eV można przypisać przejściu optycznemu w warstwie wierzchniej InP. Linie przy 1.12 eV odpowiadają energii przerwy wzbronionej czterokładnikowego materiału bariery, z oscylacjami Franza-Kiełdysza pochodzącymi od różnych warstw. Poniżej energii bariery można zaobserwować dwa przejścia, utożsamiane z absorpcją między stanami związanymi w warstwie zwilżającej, omawiane dalej. Rezonans przy 0.814 eV odpowiada przejściu optycznemu w warstwie kropek kwantowych. Jego znaczne, jak na niską temperaturę pomiaru, poszerzenie (43 meV) wynika z gorszego opanowania technologii wytwarzania kropek InAs/InP, czyli większego rozrzutu ich rozmiarów i składów, oraz z występowania w strukturze sześciu warstw kropek. Ponieważ podstawowym czynnikiem wpływającym na wzrost kropek jest naprężenie, a rozkład naprężeń w strukturze zmienia się po nałożeniu każdej warstwy kropek, zmiany naprężeń pomiędzy poszczególnymi warstwami kropek zmieniają lekko ich średnie rozmiary, co dodatkowo zwiększa poszerzenie niejednorodne badanego układu kropek. Brak drugiego przejścia optycznego z kropek kwantowych oznacza, że w ich potencjale wiąże się tylko jeden stan elektronowy. W połączeniu z dużą różnicą energii pomiędzy przejściem podstawowym z kropek, a przejściem w warstwie zwilżającej, stanowi to korzystną własność układu z punktu widzenia zastosowań laserowych, gdyż najmniejsza różnica energii między poziomami określa prawdopodobieństwo ucieczki nośników (szczególnie istotnej dla elektronów), co znacząco wpływa na parametry pracy lasera. Widać więc, że przy poprawieniu parametrów wzrostu kropek, a zwłaszcza ich jednorodności, struktury zawierające kropki InAs na podłożu InP są doskonałymi kandydatami na warstwy aktywne laserów operujących w trzecim oknie telekomunikacyjnym.

### **4.1.3 Kreski kwantowe InAs/InP**

Prace nad technologią wzrostu kropek kwantowych InAs na podłożu InP, motywowane potrzebami telekomunikacyjnymi, doprowadziły do odkrycia warunków wzrostu prowadzących do powstania samoorganizujących się obiektów kwantowych, nazwanych kreskami kwantowymi. Mają one kształty skończonej długości drutu, bądź

znacznie wydłużonej kropki i charakteryzują się obiecującymi własnościami z punktu widzenia zastosowań w optoelektronice, zwłaszcza w obszarze spektralnym trzeciego okna telekomunikacyjnego (1.55  $\mu\text{m}$ ) i dalszej podczerwieni. Ich własności były badane dotychczas głównie w aspekcie laserowania<sup>66,67,68,69,70</sup>. Istnieją też nieliczne prace dotyczące podstawowych własności fizycznych, jak funkcje falowe, siły oscylatora czy reguły wyboru<sup>71,72</sup>.

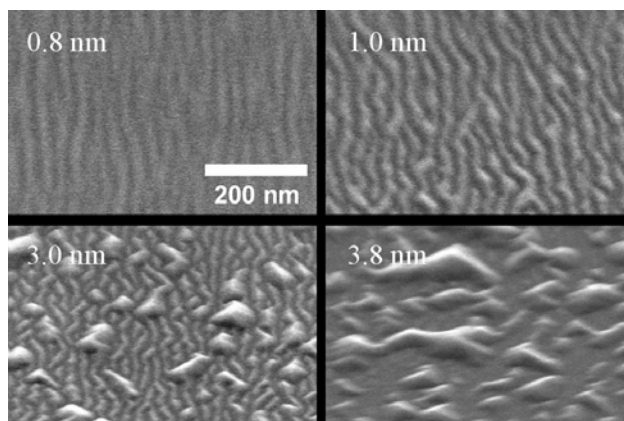
W prezentowanej rozprawie zastosowano metody optyczne do zbadania stanów związanych w takich strukturach. Zbadano własności struktur zawierających kreski kwantowe InAs/InGaAlAs/InP, wykorzystując spektroskopie fotoluminescencyjną i fotoodbiciową. Badane struktury zostały wykonane na Uniwersytecie w Würzburgu. Otrzymano je metodą epitaksji z wiązki molekularnej MBE, na domieszkowanym siarką podłożu InP, o orientacji (001). Warstwę kresk InAs nałożono na grubą na 200 nm warstwę  $\text{In}_{0.528}\text{Ga}_{0.234}\text{Al}_{0.238}\text{As}$  (o stałej sieci równej stałej sieci podłoża InP) i przykryto analogiczną warstwą o grubości 100 nm. Całość została przykryta ochronną warstwą 10 nm  $\text{In}_{0.532}\text{Ga}_{0.468}\text{As}$ , aby uniknąć kontaktu glinu z powietrzem. Pośrednia warstwa czteroskładnikowa została nałożona z przyczyn technologicznych, w celu przygotowania struktury pod przyszłe zastosowania, gdzie wykorzystana będzie do konstrukcji falowodu, jako układ GRINSCH (ang. Graded Index Separate Confining Heterostructure – heterostruktura z ograniczeniem elektrycznym i optycznym uzyskanym za pomocą warstw z gradientową zmianą składu). Zbadano kilka struktur, różniących się nominalną grubością  $L_N$  warstwy InAs (ilością osadzanego materiału), zmienianą w zakresie od 0.62 nm do 2.58 nm.

Obraz ze skaningowego mikroskopu elektronowego SEM\* dla struktury bez warstwy wierzchniej (rys. 4.11) pokazuje układ obiektów podobnych do kresk, ułożonych wzdłuż kierunku [0-11]. Na podstawie badań transmisyjnym mikroskopem elektronowym\*\* TEM<sup>73</sup> wiemy, że szerokość i wysokość kresk rosną liniowo wraz ze wzrostem ilości nanoszonego materiału InAs, natomiast ich gęstość powierzchniowa, określona jako ilość kresk na jednostkę powierzchni, maleje, gdyż sąsiadujące kreski łączą się ze sobą. Gęstość kresk rozumiana jako procent pokrycia powierzchni próbki nie zmienia się.

---

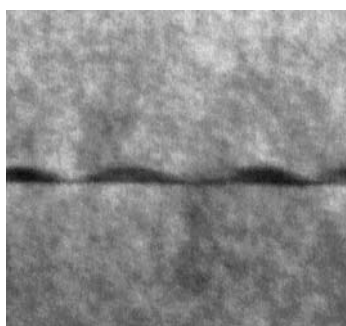
\* wykonany na Uniwersytecie w Würzburgu

\*\* wykonane na Uniwersytecie Duisburg-Essen, udostępniony dzięki uprzejmości A. Sauerwalda



**Rysunek 4.11** . Obraz z mikroskopu SEM struktur z kreskami kwantowymi InAs/InGaAlAs/InP dla różnej nominalnej grubości  $L_N$  warstwy InAs, wykonany na Uniwersytecie w Würzburgu.

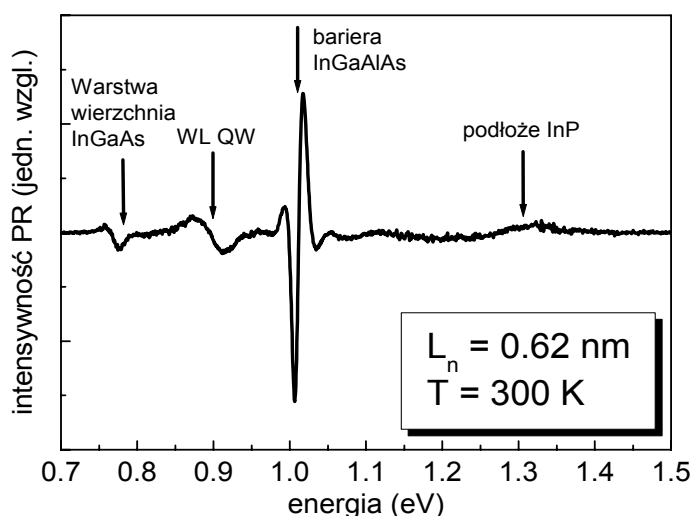
Przykładowy obraz przekroju TEM dla  $L_N=0.62$  nm pokazano na rys. 4.12. Widać na nim obiekty w kształcie fragmentu cylindra, umieszczone na bardzo cienkiej warstwie zwilżającej. Dla tej struktury wysokość kreski określono jako 3 nm, szerokość WL oszacowano na około pięć razy mniejszą. Szerokość i wysokość kresek struktur z inną grubością nominalną warstwy InAs przyjęto za [73]. Badane struktury zawierają kreski o rozmiarze z przedziału od 2 nm do 12 nm szerokości i od 6 nm do 33 nm wysokości. Długość kresek oszacowano na około 150 nm.



**Rysunek 4.12.** Obraz przekroju TEM struktury z kreskami kwantowymi InAs/InGaAlAs/InP z nominalną grubością warstwy InAs  $L_n = 1.62$  nm. Wykonany na Uniwersytecie Duisburg-Essen, udostępniony dzięki uprzejmości A. Sauerwalda

Na rysunku 4.13 pokazano przykładowe widmo fotoodbicia struktury z nominalną grubością warstwy InAs  $L_N=0.62$  nm, zmierzone w temperaturze pokojowej. Widma dla

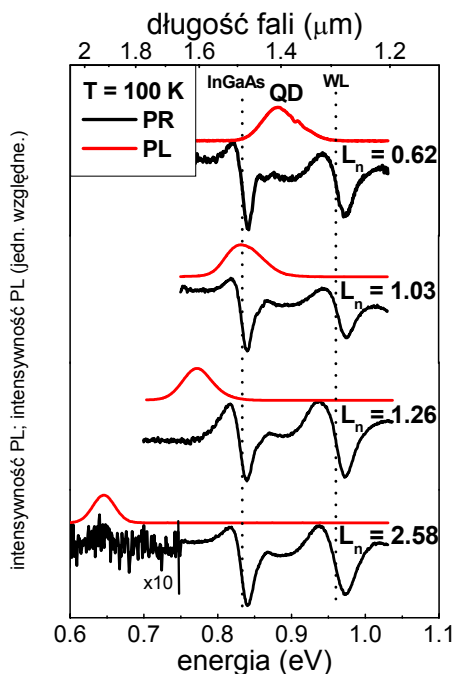
pozostałych struktur wyglądają identycznie. Widoczne są cztery rezonanse, które można przypisać przejściom optycznym w różnych warstwach struktury. Najsilniejszy rezonans, przy energii około 1.03 eV, odpowiada przejściu pasmo-pasmo w czteroskładnikowej litej warstwie  $\text{In}_{0.528}\text{Ga}_{0.234}\text{Al}_{0.238}\text{As}$ . Linie PR leżącą poniżej, przy energii 0.9 eV, można przypisać przejściu w studni kwantowej stanowiącej warstwę zwilżającą, co będzie dalej dyskutowane w rozdziale 5.2. Mniej intensywny rezonans, widoczny przy energii 0.77 eV, odpowiada przejściu w warstwie ochronnej  $\text{In}_{0.532}\text{Ga}_{0.468}\text{As}$ . Ponieważ warstwa ta jest cienka (10 nm), przejście optyczne nie musi odpowiadać przejściu pasmo-pasmo o energii przerwy wzbronionej materiału trójskładnikowego, lecz może być powiązane z istnieniem stanów związanych w układzie powierzchnia-warstwa ochronna. Ostatnią linię PR, widoczną przy energii 1.33 eV, przypisano przejściu w warstwie podłoża InP. Znaczne poszerzenie tego rezonansu wynika z gorszej jakości optycznej materiału podłoża (uzyskiwanego zwykle metodą Czochralskiego), w stosunku do jakości warstw epitaksjalnych.



**Rysunek 4.13.** Widmo fotoodbicia zmierzone w temperaturze pokojowej na strukturze z nominalną grubością warstwy InAs  $L_N=0.62 \text{ nm}$ . Strzałki wskazują przejścia optyczne.

W celu otrzymania silnego sygnału emisyjnego pomiary PL musiały być wykonane w niższych temperaturach. Intensywność rezonansów widocznych na widmach PR zmieniała się nieznacznie w funkcji temperatury, jednak dla temperatur bardzo niskich

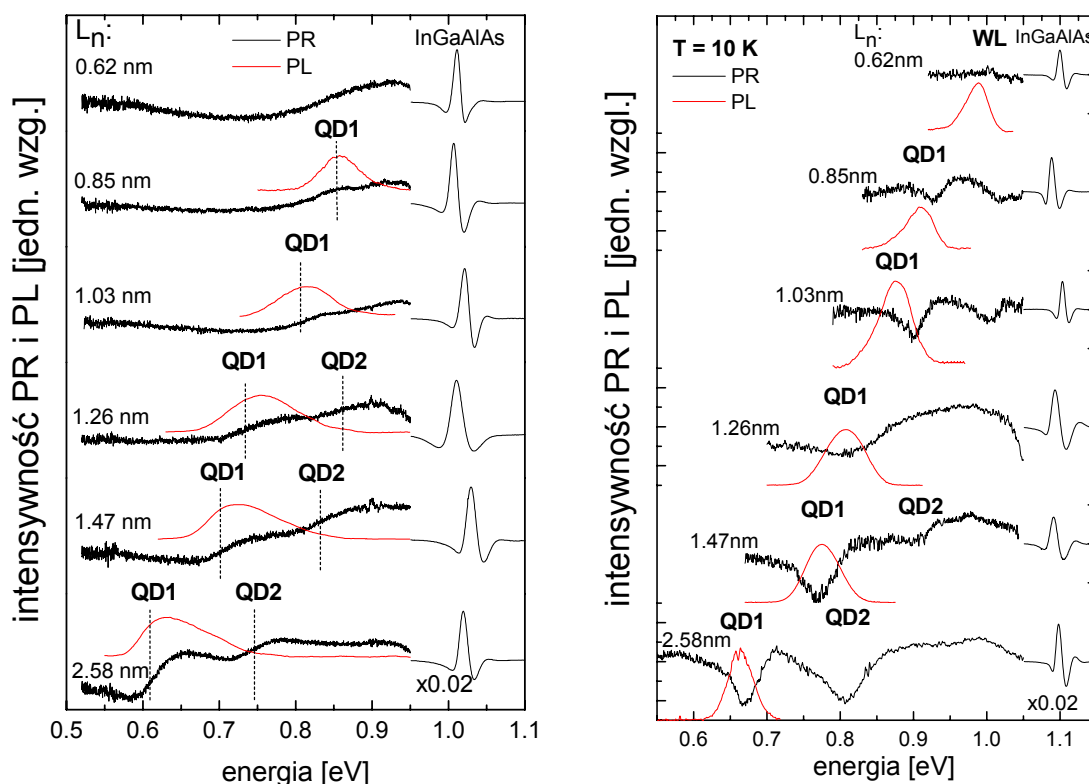
(w granicach 10 K), bardzo silne tło luminescencyjne jest trudne do wyeliminowania. Aby uwzględnić obydwie warunki, czyli uzyskać silną luminescencję, nie przesłaniającą jednak całkowicie odpowiedzi foteodbićowej, do pomiarów PL wybrano temperaturę 100 K, dla której powtórzono również pomiary PR. Otrzymane wyniki dla obszaru spektralnego poniżej energii przerwy wzbronionej warstwy InGaAlAs przedstawiono na rys. 4.14.



**Rysunek 4.14.** Widma PL (linia czerwone) i PR (linia czarna) zmierzone w 100 K dla struktur zawierających kreski kwantowe InAs/InGaAlAs o różnych nominalnych grubościach  $L_N$  warstwy InAs. Przerywane linie pionowe wskazują przejścia optyczne.

Na widmach PL dla wszystkich struktur widać pik będący wynikiem emisji ze stanów związanych w kreskach kwantowych i przesuwający się w stronę podczerwieni z rosnącą grubością nominalną warstwy InAs (rosnącym średnim rozmiarem kresek kwantowych). Na widmach foteodbićowych widać tylko dwa rezonanse, które nie zmieniają swojego położenia ze wzrostem rozmiarów kresek. Odpowiadają one przejściom optycznym w warstwie zwilżającej i w warstwie ochronnej InGaAs. Jedynie dla struktury z największą grubością warstwy InAs  $L_N=2.58$  nm widoczny jest dodatkowy bardzo słaby rezonans, który można powiązać z istnieniem kresek kwantowych (jego położenie

odpowiada energii piku PL). Mała intensywność przejścia z warstwy kresek może być spowodowane dużą niejednorodnością rozmiarów i/lub składów (większą niż w przypadku kropek kwantowych), gdy badana jest jednocześnie ich duża ilość. Prowadzi to do znacznego poszerzenia linii, które skutkuje zmniejszeniem stosunku wartości maksymalnej do minimalnej rezonansu, przy zachowanej całkowitej intensywności przejścia. Dodatkowo, dla struktur z mniejszą grubością warstwy InAs, przejścia optyczne z warstwy kresek leżą w pobliżu przejścia z warstwy ochronnej InGaAs.



**Rysunek 4.15.** Widma PL (linia czerwone) i PR (linia czarna) zmierzone w temperaturze pokojowej (po lewej) i w 10 K (po prawej) dla struktur zawierających kreski kwantowe InAs/InGaAlAs o różnych nominalnych grubościach  $L_N$  warstwy InAs. Przerywane linie pionowe wskazują przejścia optyczne.

Ponieważ warstwa ochronna InGaAs utrudniała uzyskanie odpowiedzi PR z warstwy kresek, zbadano analogiczne struktury, ze strawioną warstwą zewnętrzną. Widma PR i PL, zmierzone w temperaturze pokojowej oraz w 10 K, na sześciu strukturach

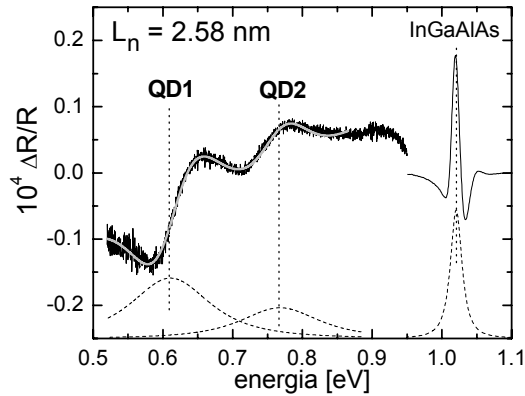
z kreskami kwantowymi InAs/InGaAlAs, o różnych grubościach nominalnych warstwy InAs, przedstawiono na rys. 4.15.

Pojedynczy asymetryczne maksimum jest widoczne na wszystkich widmach PL, oprócz struktury z najmniejszymi kreskami, z temperatury pokojowej. Dla tej struktury bariera potencjału jest tak mała, że termiczna ucieczka nośników silnie osłabia emisję, widoczną jednak w niskiej temperaturze. Asymetryczność kształtu linii emisyjnej zmierzonej w temperaturze pokojowej (występowanie zbocza po wysokoenergetycznej stronie) można utożsamić z podobnym efektem typowym dla emisji ze studni kwantowej<sup>74,75</sup>, wynikającym z dyspersji wektora falowego  $\mathbf{k}$ . Kwantowy potencjał wiążący kreski w jednym z kierunków (długości) jest na tyle słaby, że odległości między kolejnymi stanami są znacznie mniejsze od temperaturowego poszerzenia, co powoduje utworzenia quasi-ciągłego podpasma. Prowadzi to do dyspersji wektora falowego podobnej jak w przypadku drutów kwantowych i w efekcie na gaussowsko poszerzonym piku emisyjnym, po stronie wysokich energii, widoczny jest ogon związany z czynnikiem  $kT$  (termiczną dystrybucją nośników wewnątrz pasma). Tłumaczy to również brak obserwowanej emisji z wyższych stanów związanych w kreskach, gdyż gęstość stanów poziomu podstawowego jest zbyt duża, by możliwe było jej zapelnienie przy gęstościach mocy pobudzania, nie zmieniających własności badanej struktury. Asymetria pików emisyjnych zmierzonych w temperaturze 10 K jest dużo mniejsza, co dodatkowo potwierdza przedstawioną interpretację, gdyż energia  $kT$  w 10 K jest znacznie niższa niż w temperaturze pokojowej.

Widma PR dla wszystkich struktur pokazują przejście związane z poczwórną warstwą bariery InGaAlAs przy energii około 1.02 eV, zmieniającej się nieznacznie na skutek różnic w składzie. Nie zaobserwowano sygnału związanego z warstwą zwilżającą w temperaturze pokojowej, ale widma z niskiej temperatury potwierdzają jej istnienie. Będzie to przedyskutowane w rozdziale 4.2.2.

Najciekawszą częścią widma PR są linie leżące poniżej energii WL, związane z przejściami optycznymi w stanach związanych kresek kwantowych. Tylko widmo dla struktury z najmniejszą zawartością InAs nie zawiera odpowiedzi od warstwy kresek. Wynika to z małych rozmiarów i gęstości kresek dla  $L_N = 0.68$  nm, odpowiadających za słabą absorpcję warstwy. Wraz ze wzrostem grubości nominalnej warstwy InAs

zwiększają się rozmiary i gęstości kresek, co prowadzi do wzrostu absorpcji w ich warstwie. Zwiększa to intensywność obserwowanych rezonansów fotoodbiciowych.



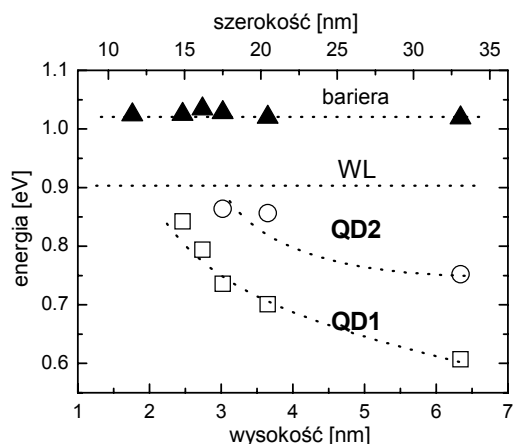
**Rysunek 4.16.** Widmo PR (linia czarna) zmierzone w temperaturze pokojowej dla struktury z kreskami kwantowymi InAs dla  $L_N=2.58$  nm. Linia szara pokazuje wynik zastosowanego modelu. Linie przerywane pokazują moduły poszczególnych przejść. Przerywane linie pionowe wskazują przejścia optyczne.

W celu określenia dokładnych energii przejść optycznych, przeprowadzono procedurę modelowania widm krzywymi, odpowiadającymi słabej elektromodulacji, opisanymi w rozdziale 3.2.3, równaniem 4.5. W celu zasymulowania poszerzenia typu Gaussa, najbardziej odpowiedniego dla poszerzenia niejednorodnego układu kropek kwantowych w temperaturze pokojowej, przyjęto  $m=3$  [61]. Przykładowe krzywe dla struktury z największymi kreskami, przestawiono na rys. 4.16. Pokazuje on również obliczone moduły poszczególnych rezonansów (patrz Dodatek C).

Otrzymane energie przejść pokazano na rys. 4.17, w funkcji średniego rozmiaru kresek, który wyznaczono na podstawie grubości nominalnej  $L_N$  warstwy InAs bazując na pracy [73]. Pierwsze przejście, oznaczone QD1, którego energia odpowiada energii pików fotoluminescencyjnego, można przypisać przejściu optycznemu pomiędzy stanami elektronowym i ciężkodziurowym w kreskach kwantowych. Jego położenie przesuwają się w stronę podczerwieni ze wzrostem ilości materiału InAs. Ponieważ wysokość kreski jest jej najmniejszym wymiarem, najsilniejszy potencjał kwantujący powinien działać w tym kierunku (kierunku wzrostu). Przesunięcie energii stanu podstawowego będzie głównie spowodowane zwiększeniem wysokości kresek. Powiększenie kresek od 2 nm do 12 nm



proceedzi do przesunięcia energii stanu podstawowego o 300 meV, do prawie 2  $\mu\text{m}$ . Pokazuje to, że emisja z kresk kwantowych silnie zależy od ich rozmiarów i może być wykorzystywana dla dowolnej długości fali z zakresu 1.5  $\mu\text{m}$  do prawie 2  $\mu\text{m}$ .



**Rysunek 4.17.** Energie otrzymane z modelu, dla przejść optycznych barier (pełne trójkąty), stanu podstawowego w kreskach (puste kwadraty) i stanu wzbudzonego (okręgi). Pokazano energię stanu podstawowego warstwy zwilżającej. Linie przerywane są pomocą dla oka.

Dodatkowo, dla większych kresk, pojawia się przejście ze stanu wzbudzonego, związane ze wzrostem objętości kreski. Znajomość energii stanów wzbudzonych jest bardzo istotna z punktu widzenia zastosowań, stanowią one bowiem możliwe kanały ucieczki nośników w strukturach laserowych. Wyznaczona różnica energii między przejściami ze stanu podstawowego i stanu wzbudzonego wynosi około 150 meV. Oznacza to, że dla kresk o wysokości co najmniej 4 nm (szerokości większej niż 20 nm), istnieją stany wzbudzone dla elektronów i dziur. Dokładny podział różnicy energii między przejściami optycznymi na separacje poziomów elektronowych i dziurowych wymaga szczegółowych obliczeń. Można dokonać oszacowania tej wielkości, bazując na prostym modelu wiązania jednowymiarowego w wąskiej studni kwantowej i zakładając, że masa efektywna dziur jest zazwyczaj 10 razy większa od masy elektronów w kierunku wzrostu. Prowadzi to do wniosku, że odległość między poziomami dziurowymi powinna być cztery razy mniejsza od odległości między poziomami elektronowymi, czyli w badanym układzie ok. 30 meV. Jest to ważna liczba, gdyż najmniejsza odległość między poziomami decyduje

o prawdopodobieństwie ucieczki. Liczba ta w rzeczywistym układzie jest powiększona przez potencjały kwantujące w pozostałych kierunkach. Znaleziona minimalna odległość między poziomami jest obiecująca dla zastosowań laserowych w temperaturze pokojowej. Z punktu widzenia struktury poziomów energetycznych, kreski InAs/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.23</sub>Al<sub>0.24</sub>As nadają się na warstwy aktywne w laserach dla obszaru podczerwieni około 2 μm.

#### 4.1.4 Kreski kwantowe InAs w studni InGaAs/InGaAlAs

Skomplikowane układy materiałów, prowadzące do zamknięcia warstwy kresek kwantowych w potencjale studni kwantowej, pozwalają uzyskać dodatkową możliwość wpływania na strukturę energetyczną warstw aktywnych przyrządów półprzewodnikowych. Można dzięki temu przesunąć emisję do obszaru dalszej podczerwieni, około 2 μm. Wyniki uzyskane w eksperymencie fotoodbiciowym, wsparte obliczeniami teoretycznymi w prostym modelu studni kwantowej, pozwala szczegółowo prześledzić stany związane w takim układzie. Ten rozdział pracy przedstawia analizę struktury energetycznej trzech struktur, zawierających różniące się rozmiarem kreski kwantowe InAs, otoczone studnią kwantową InGaAs/InGaAlAs.\*

Struktury wyprodukowano metodą epitaksji z wiązki molekularnej MBE, na domieszkowanym siarką podłożu, zorientowanym w kierunku [001]. Schemat ułożenia warstw w strukturze przedstawiono na rys. 4.18. Podłoże InP przykryto 200 nm warstwą In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.23</sub>Al<sub>0.24</sub>As, na której ułożono z kolej 5 nm materiału In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As (obie warstwy dopasowane sieciowo do InP). Grubość nominalna warstwy InAs, z której utworzyły się kreski kwantowe i warstwa zwilżająca, różniła się między strukturami i wynosiła 0.7 nm, 1.1 nm i 1.7 nm, co zgodnie z pracą [73] odpowiada kreskom o rozmiarach odpowiednio 2 nm, 3 nm i 4 nm wysokości i 12 nm, 17 nm oraz 23 nm szerokości. Na warstwę InAs nałożono kolejną, 5 nm warstwę In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As oraz 100 nm warstwę In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.23</sub>Al<sub>0.24</sub>As. Całość struktury przykryto warstwą wierzchnią In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As, o grubości 10 nm. Pomiary optyczne przeprowadzono na strukturach, w których strawiono warstwę zewnętrzną, pozostawiając około 70 nm materiału poczwórnego.

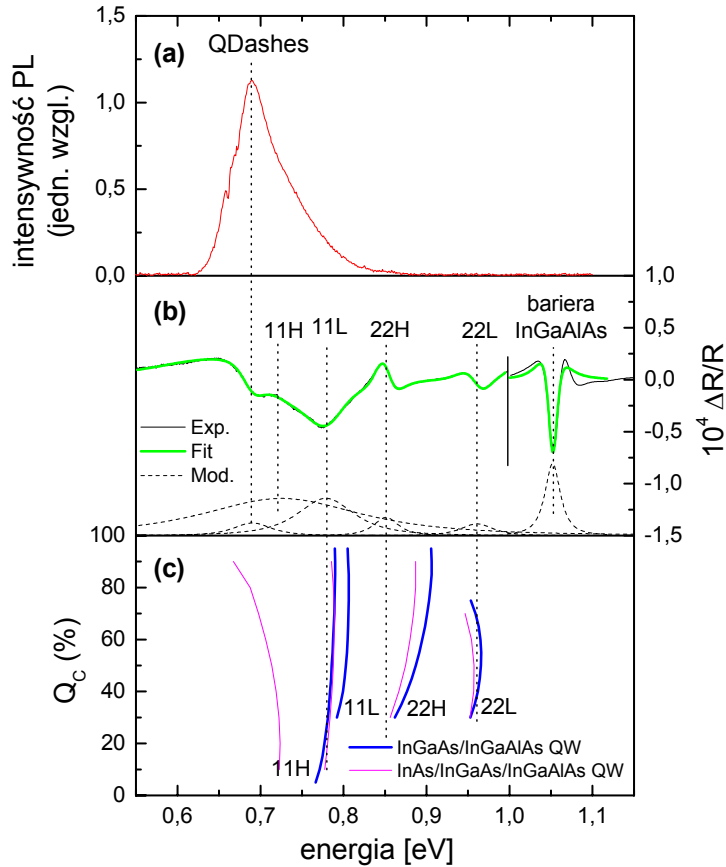
---

\* otrzymanych na Uniwersytecie w Würzburgu

In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.47</sub> As 5nm
In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.23</sub> Al <sub>0.24</sub> As 100nm
In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.47</sub> As 5nm
InAs L <sub>N</sub> nm
In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.47</sub> As 5nm
In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.23</sub> Al <sub>0.24</sub> As 200nm
podłoże InP

**Rysunek 4.18.** Schematyczne przedstawienie układu warstw dla struktur zawierających kreski kwantowe InAs, otoczone studnią kwantową InGaAs/InGaAlAs, o różnej grubości nominalnej L<sub>N</sub> warstwy InAs.

Rysunek 4.19 przedstawia widma PL (a) i PR (b) (linia czarna), zmierzone w temperaturze pokojowej, dla struktury o grubości L<sub>N</sub> warstwy InAs równej 1.1 nm. Na widmie PL, podobnie jak w przypadku struktur z kreskami kwantowymi omawianych w poprzednim rozdziale, widać jeden asymetryczny pik przy energii około 0.68 eV. Odpowiada on przejściu optycznemu pomiędzy stanem podstawowym elektronu i ciężkiej dziury całego układu InAs/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.23</sub>Al<sub>0.24</sub>As. Jeśli nieciągłość pasm dla interfejsu InAs/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As jest typu I<sup>76</sup>, to w symetrycznym potencjale kresek kwantowych powinien wiązać się przynajmniej jeden stan elektronowy oraz ciężkodziurowy. Obserwowana emisja będzie wtedy wynikiem rekombinacji między nośnikami na tych stanach. Analogicznie jak w przypadku poprzednio omawianych kresek, obserwowany pik jest asymetryczny, co wynika z pomijalnie małego kwantowania w kierunku długości kresek. Podobną asymetrią charakteryzuje się jednak również emisja ze studni kwantowych, nie można więc wykluczyć na podstawie widma PL, że przynajmniej jeden ze stanów, pomiędzy którymi zachodzi rekombinacja, jest związany w potencjale studni kwantowych InAs/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.23</sub>Al<sub>0.24</sub>As. Aby zwiększyć wiarygodność przedstawionego wniosku i zbadać całość struktury energetycznej układu, wykorzystano spektroskopię fotoodbiciową.



**Rysunek 4.19.** Zmierzone w temperaturze pokojowej widma PL (a) i PR (b) (linia czarna), wynik opisu modelem elektromodulacji (b) (linia zielona) oraz obliczone moduły rezonansów (b) (linia przerywana). Energie przejść optycznych w studni InGaAs/InGaAlAs (c) (linia niebieska) oraz InAs/InGaAs/InGaAlAs (c) (linia fioletowa) w funkcji wartości nieciągłości pasm  $Q_C$ . Pionowe linie przerywane pokazują eksperymentalnie wyznaczone energie przejść optycznych.

W widmie PR, pokazanym na rys. 4.19 (b), poniżej linii pochodzącej z przejścia optycznego w warstwie czteroskładnikowej bariery przy energii 1.05 eV, można wyróżnić pięć rezonansów. W celu uzyskania dokładnych energii i poszerzeń przejść optycznych przeprowadzono procedurę modelowania linii PR krzywymi odpowiadającymi elektromodulacji, z parametrem  $m = 3$  (patrz rozdział 3.2.3). Wyniki dopasowania modelu i danych eksperymentalnych oraz wyznaczone na ich podstawie moduły przejść (patrz Dodatek C) pokazano na rys. 4.19 (b).

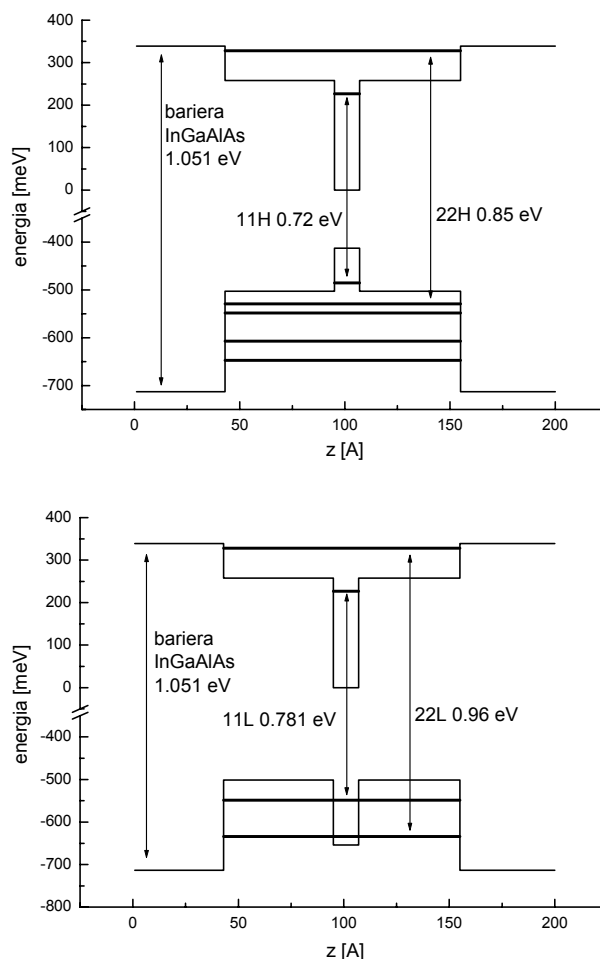
Aby zidentyfikować obserwowane przejścia optyczne wykonano obliczenia numeryczne w przybliżeniu masy efektywnej, z parametrami materiałowymi

wziętymi z [34] (patrz Dodatek A). W pierwszym przybliżeniu pominięto warstwę InAs i obliczono energię poziomów w studni  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.23}\text{Al}_{0.24}\text{As}$ , o szerokości 11.1 nm (linie niebieskie na rys 4.19 (c)). Następnie obliczono strukturę energetyczną całego układu  $\text{InAs}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.23}\text{Al}_{0.24}\text{As}$ , pomijając tworzenie się kresek kwantowych i przyjmując, że warstwa InAs jest naprężona koherentnie i ma grubość nominalną, tj. 1.1 nm. Ponieważ wartość nieciągłości pasma przewodnictwa  $Q_C$ , niezbędna do poprawnego wyznaczenia energii stanów związanych w studni kwantowej, nie jest dobrze znana dla interfejsów pomiędzy materiałami potrójnymi i poczwórnymi, obliczenia wykonano w funkcji  $Q_C$  dla obydwu interfejsów. Krzywe przedstawione na rys 4.19 (c) otrzymano dla  $Q_C=0.3$  dla interfejsu  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.23}\text{Al}_{0.24}\text{As}$  i różnych wartości  $Q_C$  dla interfejsu  $\text{InAs}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Wyznaczone energie przejść optycznych pokazuje fioletowa linia na rys. 4.19 (c). Jak widać uwzględnienie w obliczeniach warstwy InAs przesuwają energię przejść optycznych w stronę podczerwieni. Przesunięcie to jest zdecydowanie najsilniejsze dla przejścia 11H i nieznaczne dla przejść pomiędzy wyższymi stanami. Najlepszą zgodność między wynikami a eksperymentem uzyskano dla  $Q_C=0.3$  pomiędzy warstwą InAs, a warstwą  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Na podstawie wyników pomiarów oraz obliczeń teoretycznych ustalono, że struktura energetyczna badanego układu powinna być taka, jak przedstawiono na rys. 4.20.

W studni kwantowej w paśmie przewodnictwa istnieją dwa stany elektronowe, pierwszy w wąskiej studni InAs i drugi przy energii prawie równej energii zewnętrznej bariery. Ponieważ struktura jest silnie naprężona, istnieje duża różnica między potencjałami dla dziur ciężkich i dziur lekkich. Studnia kwantowa w paśmie walencyjnym dla dziur lekkich jest typu II. Dziury ciężkie są związane w potencjale typu I, najniższy poziom mieści się w wąskiej studni InAs, pozostałe cztery w studni trójskładnikowej InGaAs. Obliczona teoretycznie struktura dobrze zgadza się z wynikami eksperymentalnymi, wszystkie wyznaczone teoretycznie przejścia dozwolone (o dużych siłach oscylatora) odpowiadają przejściom widocznym w widmie fotoodbiciowym.

Również nietypowe poszerzenia obserwowanych przejść można wyjaśnić opierając się na zaproponowanym schemacie struktury energetycznej. Duża wartość poszerzenia przejścia 11H wynika z faktu, że zarówno poziom dziur, jak i elektronów, biorące w nim udział są związane w bardzo wąskiej studni InAs. Przy tak wąskich jamach potencjału

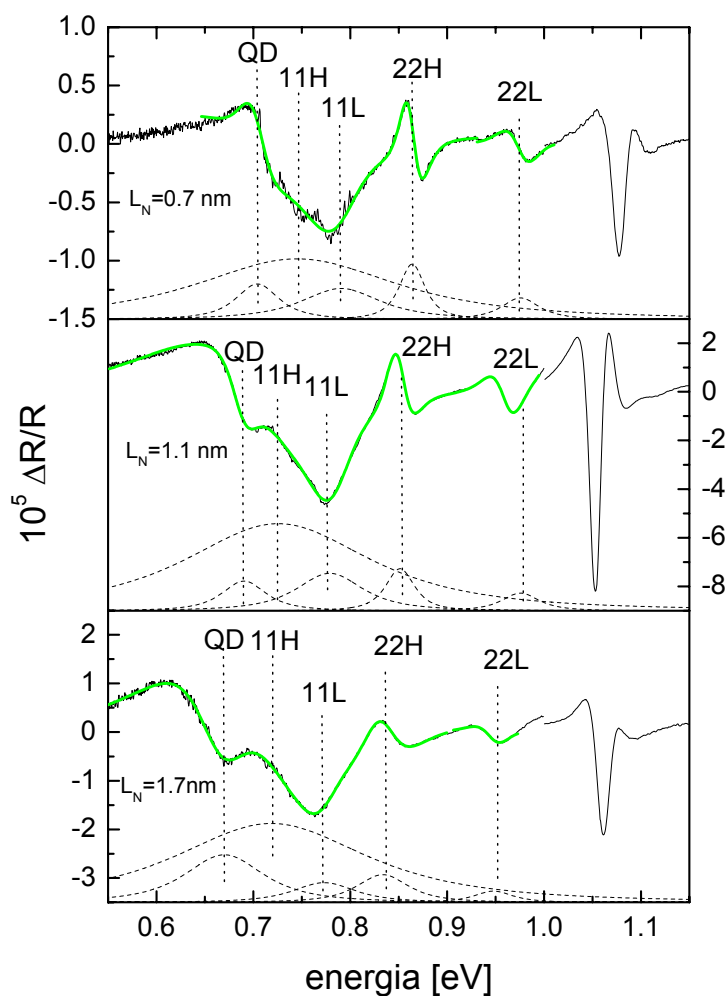
nawet niewielkie fluktuacje składu lub szerokości (związane z istnieniem kresek kwantowych) prowadzą do znacznych przesunięć poziomów, co prowadzi do poszerzenia obserwowanych rezonansów PR. (Już zmiana szerokości najwęższej studni o 3 Å przesuwa energię przejścia podstawowego o 26 meV). Przejście 11L jest mniej poszerzone od 11H, gdyż jedynie poziom elektronowy jest związany w wąskiej warstwie InAs. Przejścia pomiędzy wyższymi stanami, 22H i 22L, mają znacznie mniejsze poszerzenia, typowe dla dobrej jakości studni kwantowych, gdyż drugi poziom elektronowy, oraz lekko i ciężko dziurowy leżą w szerokich jamach potencjału i są mało czułe na niewielkie fluktuacje ich szerokości.



**Rysunek 4.20.** Struktura energetyczna układu studni kwantowych  $\text{InAs}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.23}\text{Al}_{0.24}\text{As}$  dla dziur ciężkich (powyżej) i dziur lekkich (poniżej). Strzałki pokazują przejścia optyczne obserwowane w widmach PR.

Obliczone energie stanów w układzie studni kwantowych InAs/InGaAs/InGaAlAs nie tłumaczą istnienia rezonansu PR przy energii 0.68 eV, odpowiadającego pikowi fotoluminescencji. Jest on więc wynikiem absorpcji pomiędzy stanami w potencjale kresek kwantowych, nieuwzględnionych w obliczeniach, a emisja jest wynikiem rekombinacji ekscytonów w kreskach kwantowych InAs/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As.

Analogiczne pomiary oraz obliczenia wykonano dla pozostałych dwóch struktur. Widma PR, wyniki modelowania oraz moduły rezonansów zebrano na rys. 4.21.



**Rysunek 4.21.** Widma PR (linie czarne), wyniki modelowania funkcją odpowiadającą elektromodulacji (linie zielone) oraz moduły rezonansów PR (linie przerywane) dla struktur InAs/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.23</sub>Al<sub>0.24</sub>As zawierających kreski kwantowe o różnym rozmiarze. Pionowe linie przerywane pokazują eksperymentalnie wyznaczone energie przejść optycznych

Widma PR dla wszystkich trzech struktur są podobne, widoczne są te same przejścia optyczne, różniące się energiami. Wraz ze wzrostem nominalnej grubości warstwy InAs przejścia w układzie studni kwantowych przesuwają się nieznacznie w stronę niższych energii, co wynika ze zwiększenia się efektywnej szerokości wewnętrznej studni kwantowej, na którą składają się warstwa zwilżająca o stałej grubości (przedyskutowana w następnym rozdziale) oraz warstwa kresek o zwiększających się rozmiarach. O energii przejść w studni decyduje uśredniona grubość jej warstwy. Fluktuacje rozmiarów, wynikające z istnienia kresek kwantowych, przekładają się jedynie na znaczne poszerzenie obserwowanych przejść. Przesunięcie energii jest większe dla przejścia optycznego pomiędzy stanami w kreskach kwantowych, co jest wynikiem trójwymiarowego potencjału wiążącego kreski, który zależy silniej od rozmiaru niż w przypadku jednowymiarowego potencjału studni kwantowej. Dodatkowo, najmniejszy rozmiar kreski (wysokość) jest mniejszy niż efektywna szerokość warstwy InAs, ta sama zmiana będzie więc miała większy wpływ na energie poziomów związanych w kreskach niż w studni.

Dzięki połączeniu wyników spektroskopii fotoodbiwowej z modelem teoretycznym zbadano strukturę energetyczną skomplikowanego układu kreski kwantowych zamkniętych w potencjale studni. Pokazano, że można łatwo sterować układem poziomów w takich strukturach dobierając odpowiednio materiały studni i bariery oraz grubość nominalną warstwy InAs, czyli rozmiar kreski kwantowych oraz efektywną szerokość studni.

## **4.2 Warstwa zwilżająca i grubość krytyczna**

Poza stanami związanymi w kropkach lub kreskach kwantowych, które zależą silnie od warunków wzrostu i decydują o energii stanu podstawowego całej struktury, istotną rolę dla własności optycznych odgrywa studnia kwantowa powstała z warstwy zwilżającej. W rozdziale tym prześledzone będzie tworzenie się warstwy zwilżającej w układzie InAs/GaAs oraz zbadane zostaną grubości krytyczne tworzenia się warstwy zwilżającej w układach InAs/GaAs oraz InAs/InP. Wnioski uzyskane z pomiarów spektroskopowych



wsparte będą obliczeniami teoretycznymi w modelu studni kwantowej i przybliżeniu masy efektywnej\*.

#### 4.2.1 Struktury na podłożu GaAs

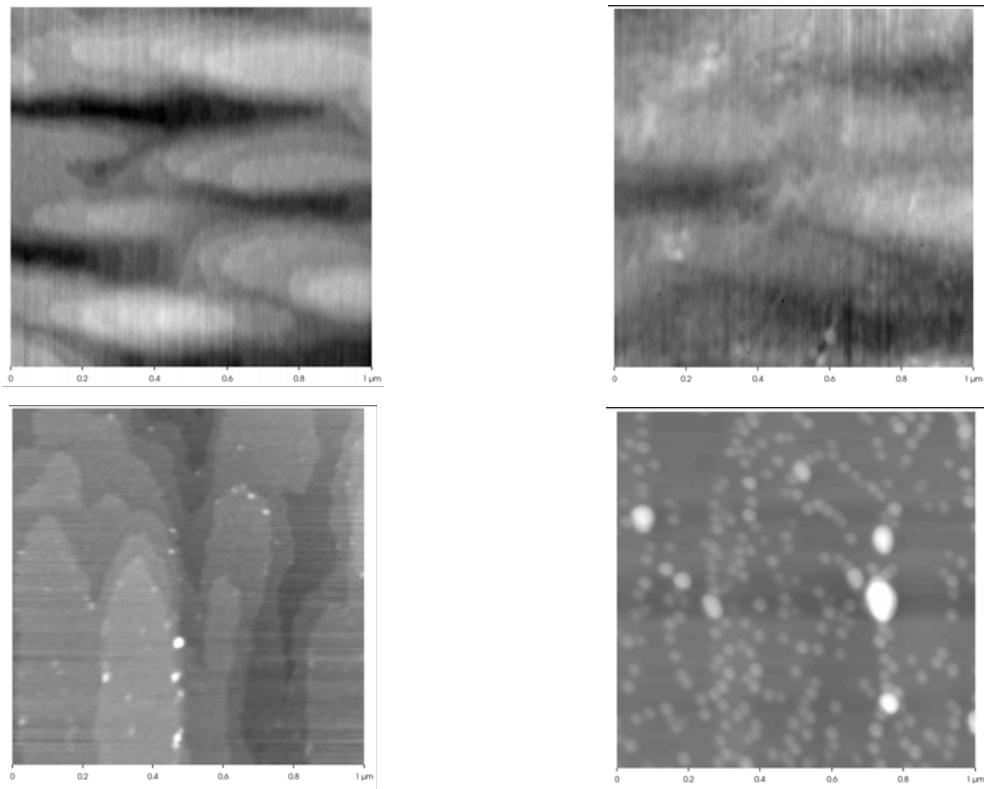
W celu prześledzenia zmian własności optycznych związanych ze zmianą trybu wzrostu z epitaksjalnego (dwuwymiarowego) na trójwymiarowy, związany z nukleacją kropek kwantowych na warstwie zwilżającej, zbadano siedem struktur zawierających warstwy InAs na podłożu GaAs. Grubość warstwy InAs zmieniano w zakresie od 1 ML (zdecydowanie poniżej grubości krytycznej tworzenia się kropek kwantowych) do 3.5 ML (w pełni utworzone kropki kwantowe). Grubość warstwy wyrażana niecałkowitymi ilościami monowarstw oznacza uśrednioną wartość.

Badane struktury zostały wyprodukowane w Instytucie Fizyki Uniwersytetu w São Paulo, metodą epitaksji z wiązki molekularnej. Na niedomieszkowane podłoże GaAs o orientacji (100), nałożono warstwę bufora GaAs o grubości 200 nm. Następnie nałożono warstwę InAs o zmiennej grubości, a całość struktury zakończono 30 nm warstwy ochronnej GaAs. Obrazy powierzchni struktur nie pokrytych warstwą GaAs, uzyskane z mikroskopu sił atomowych (AFM)\*\* , przedstawiono na rys. 4.22. Na pierwszych dwóch obrazach, odpowiadających grubości warstwy InAs 1 ML oraz 1.5 ML, powierzchnia struktury składa się z szerokich tarasów, nie widać tworzenia się kropek kwantowych. Na obraz trzecim, odpowiadającym 1.7 ML InAs, czyli grubości bliskiej grubości krytycznej tworzenia się kropek kwantowych podawanej w literaturze<sup>39,76,77,78,79,80</sup>, widać pojawianie się pierwszych kropek kwantowych na granicach tarasów. Obraz czwarty, dla 2.4 ML InAs, wyraźnie pokazuje w pełni utworzone kropki kwantowe. Oprócz dużej i jednorodnej populacji kropek kwantowych można też wyróżnić kilka obiektów o znacznie większych rozmiarach. Większościowa populacja kropek ma rozmiary podobne do kropek w strukturze Ga<sub>2</sub>, czyli średnią nominalną wysokości około 5 nm, średnią średnicę podstawy 20 nm i gęstość powierzchniową około 200/μm<sup>2</sup>.

---

\* z wykorzystaniem programu dra Roberta Kudrawca z Instytutu Fizyki PWr

\*\* wykonane w Instytucie Fizyki Uniwersytetu w São Paulo

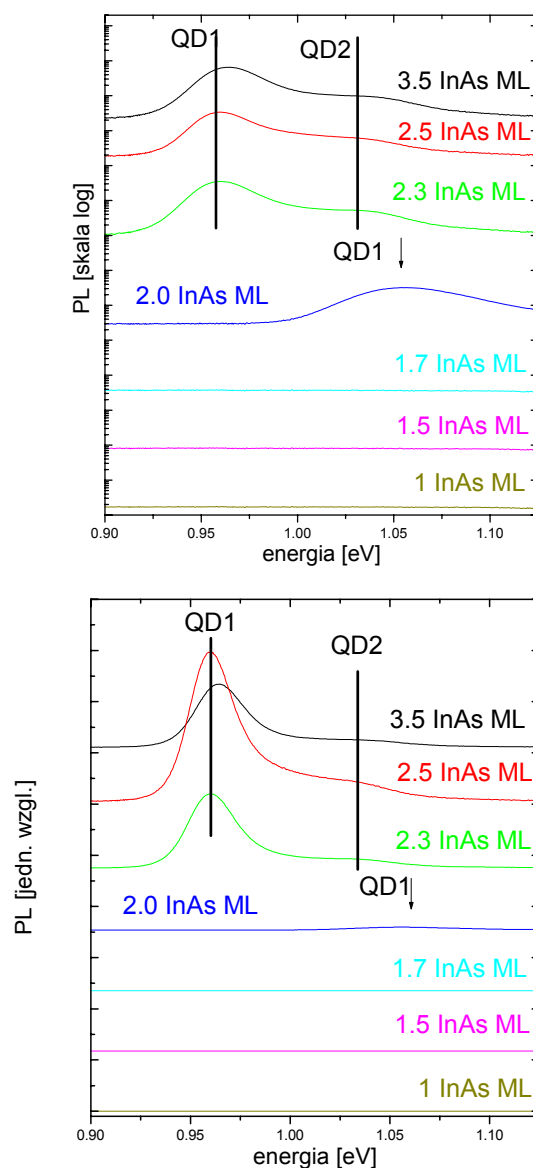


**Rysunek 4.22.** Obrazy z mikroskopu AFM powierzchni struktur InAs/GaAs różniących się grubością warstwy InAs (Od lewego górnego do prawego dolnego: 1, 1.5, 1.7 i 2.4 monowarstwy).

Pierwszą zastosowaną metodą badawczą była spektroskopia fotoluminescencyjna. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Na rys. 4.23 pokazano widma PL dla wszystkich struktur, w obszarze spektralnym przejść optycznych w kropkach kwantowych. Ponieważ pomiarów dokonano w jednakowych warunkach, wyniki w skali liniowej oddają stosunki intensywności emisji poszczególnych struktur. Dodatkowo zaprezentowano wyniki w skali logarytmicznej, gdyż pozwala ona zademonstrować nawet bardzo słabą emisję.

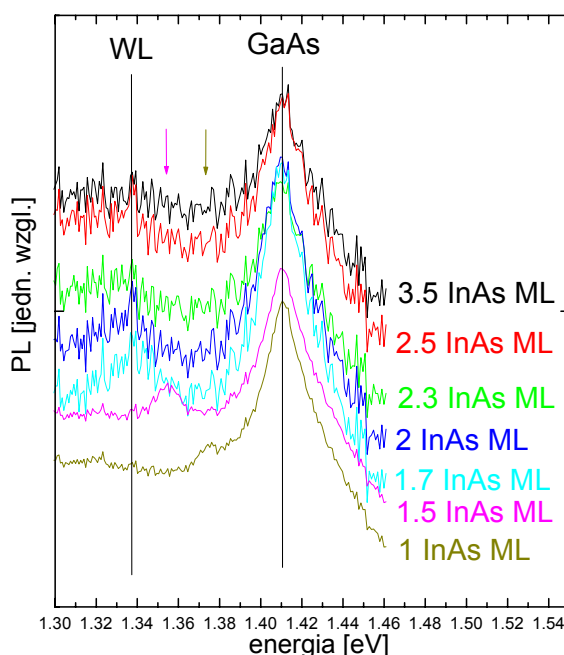
Dla pierwszych trzech struktur, o grubościach warstwy InAs 1, 1.5 i 1.7 monowarstwy, nie widać emisji z kropek kwantowych. Wynika to z ich nieobecności bądź bardzo niewielkiej gęstości. Na widmie dla struktury z 2 ML InAs można zaobserwować pik emisyjny przy energii 1.54 eV. Dla struktur z większym pokryciem materiałem InAs maksimum to przesuwają się do energii 0.96 eV (około 1.3  $\mu\text{m}$ ) i dodatkowo pojawia się emisja ze stanu wyższego. Położenie dwóch pików emisyjnych nie zmienia się dla struktur

o grubości powyżej 2 ML, co świadczy o istnieniu mechanizmu ograniczającego maksymalny rozmiar samorosnących kropek<sup>81</sup>. Istnieją dwie możliwe realizacje tego procesu: gdy utworzą się kropki o maksymalnym rozmiarze, dodatkowy materiał jest wykorzystywany do wzrostu nowych kropek (czyli zwiększania gęstości) albo kropki rosną ciągle, jednak powyżej pewnego rozmiaru relaksują w wyniku nadmiernych naprężeń i przestają być czynne optycznie.



**Rysunek 4.23.** Widma PL z temperatury pokojowej dla struktur InAs/GaAs, o różnej grubości warstwy InAs, dla obszaru spektralnego przejść optycznych w kropkach kwantowych.

Porównanie intensywności emisji pozwala wzmocnić argumentację przedstawioną powyżej. Struktura z 2 ML InAs emituje światło bardzo słabo, gdyż zawiera mało kropek niewielkich rozmiarów, w których słabo wiążą się nośniki w temperaturze pokojowej. Emisja struktury z 2.5 ML InAs jest silniejsza niż dla 2.3 ML InAs, gdyż w pierwszym etapie, po osiągnięciu optymalnych rozmiarów kropek dla danych warunków wzrostu, dodatkowy materiał powoduje zwiększenie gęstości powierzchniowej kropek, co zwiększa emisję ich układu. Po przejściu do 3.5 ML materiału InAs emisja słabnie, gdyż nadmiar materiału zwiększa rozmiar części kropek powyżej optymalnego, niszczą ich jakość optyczną i wyłączając z populacji kropek świecących.

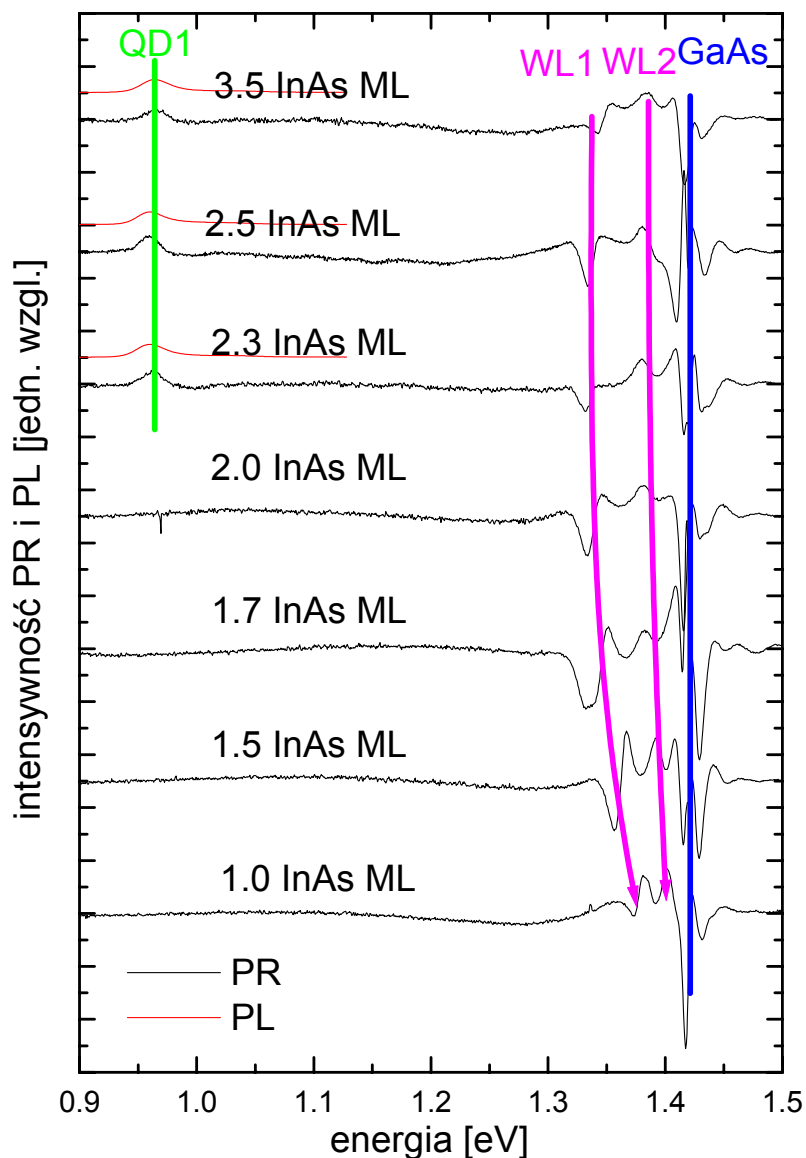


**Rysunek 4.24.** Widma PL z temperatury pokojowej dla struktur InAs/GaAs, o różnej grubości warstwy InAs, dla obszaru spektralnego przejść optycznych w warstwie zwilżającej i GaAs.

Na rys. 4.24 pokazano zebrane widma PL z temperatury pokojowej dla obszaru przejść optycznych w warstwie zwilżającej i warstwie GaAs. Widma te doskonale uzupełniają się z informacjami uzyskanymi w obszarze kropek kwantowych. Na widmach PL dla wszystkich struktur widoczna jest emisja z warstwy GaAs, wynikająca z faktu, że nośniki w niej generowane są rozdzielone przestrzennie od kropek kwantowych i duża ich

część rekombinuje, zanim zostanie przechwycona przez potencjał kropek. Dodatkowo, dla struktur o najmniejszej grubości warstwy InAs, widoczny jest pik emisyjny poniżej energii przerwy wzbronionej GaAs, przy energii 1.373 eV i 1.355 eV. Odpowiada on luminescencji z cienkiej studni kwantowej InAs/GaAs, która istnieje w strukturze dla grubości InAs poniżej grubości krytycznej. Dla struktur o grubości warstwy InAs powyżej 2 ML nie widać emisji w obszarze spektralnym przejść w warstwie zwilżającej. Jest to zrozumiałe, gdyż w strukturach tych istnieją w pełni wytworzone kropki kwantowe, i w takim przypadku emisja w temperaturze pokojowej z WL jest zazwyczaj niewidoczna (gęstość powierzchniowa kropek jest wystarczająco duża, by fotogenerowane nośniki były wychwytywane przez ich potencjały i zdecydowana większość rekombinacji promienistej zachodziła w kropkach). Dla struktury z 1.7 ML InAs, czyli bliskiej grubości krytycznej, widać, że emisję z WL można obserwować (kropki dopiero zaczynają się tworzyć i mają małą gęstość powierzchniową) i leży ono przy energii 1.337 eV. Dla struktury z dwoma monowarstwami materiału InAs również można obserwować pik przy tej samej energii (czyli szerokość studni nie zmieniła się), jedynie jego intensywność zmalała, gdyż kropki kwantowe zwiększyły swoje rozmiary i wzrosła ich gęstość powierzchniowa, tak że większa część nośników rekombinuje z ich udziałem.

Ponieważ sama natura emisji uniemożliwia jednoczesną obserwację odpowiedzi z warstwy zwilżającej i warstwy kropek kwantowych przy umiarkowanych mocach pobudzania, w celu dokładniejszego zbadania własności optycznych układów w okolicach grubości krytycznej zastosowano spektroskopię fotoodbiciową. Widma PR zmierzone w temperaturze pokojowej na wszystkich strukturach pokazano na rys. 4.25. (wraz z widmami PL dla struktur, w których obserwowano emisję z warstwy kropek).

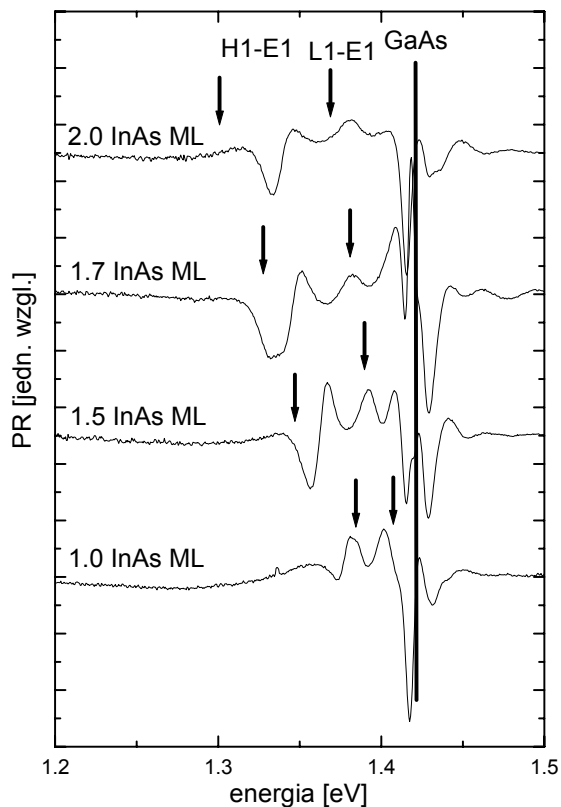


**Rysunek 4.25.** Widma PR (linie czarne) i PL (linie czerwone) z temperatury pokojowej dla struktur InAs/GaAs, o różnej grubości warstwy InAs. Linie pionowe i strzałki pokazują eksperymentalnie wyznaczone energie przejść optycznych.

Można na nich wydzielić trzy obszary przejść optycznych. Najsilniejszy rezonans, przy 1.42 eV, odpowiada przejściu pasmo-pasmo w grubych warstwach GaAs, stanowiących bufor oraz warstwę zewnętrzną. Dla mniejszych energii można zobaczyć dwie linie fotoodbiciowe, których położenie przesuwają się w stronę podczerwieni dla struktur z 1, 1.5 i 1.7 ML materiału InAs i jest stałe dla grubszych warstw InAs. Można je

utożsamiać z przejściami optycznymi pomiędzy poziomami ciężko i lekko dziurowym, a poziomem elektronowym w cienkiej studni InAs/GaAs. Duże rozszczepienie energii przejść wynika ze znacznych naprężeń naturalnie występujących w strukturach z samorosnącymi kropkami kwantowymi. Energia przejść przesuwana się w stronę podczerwieni, gdy rośnie szerokość studni (dzięki dodawaniu materiału InAs). Powyżej pewnej ilości materiału wzrost zmienia się z dwuwymiarowego, epitaksjalnego, na trójwymiarowy i dalsze dokładanie materiału InAs nie zwiększa szerokości studni. Od tej grubości można mówić o powstaniu warstwy zwilżającej i nazywa się ją grubością krytyczną tworzenia kropek kwantowych. Znajduje to również potwierdzenie na widmach PR i PL, gdyż od grubości 2 ML materiału InAs pokazują one przejście optyczne w kropkach kwantowych.

W celu dodatkowego potwierdzenia wyznaczonej grubości krytycznej (podawane grubości warstwy InAs są wartościami nominalnymi i mogą zależeć od kalibracji maszyny MBE) wykonano obliczenia przejść optycznych w cienkiej studni kwantowej, dla grubości warstwy InAs od 1 ML do 2 ML. Wyniki zaprezentowano na rys. 4.26, razem z widmami PR dla obszaru przejść poniżej energii przerwy wzbronionej GaAs. Jak widać obliczone energie zgadzają się dosyć dobrze z energiami zmierzonymi eksperymentalnie dla trzech najmniejszych grubości warstwy InAs (niewielkie rozbieżności wynikają z ograniczeń poprawności modelu przy tak cienkiej studni kwantowej). Dużą rozbieżność widać dopiero dla struktury z 2 ML materiału InAs. Wartości obliczone są zdecydowanie niższe od eksperymentalnych, czyli grubość ta musi być powyżej grubości krytycznej (rzeczywista szerokość studni jest równa grubości krytycznej tworzenia się kropek kwantowych). Z porównania energii teoretycznych z eksperymentalnymi wynika, że grubość krytyczna powinna być pomiędzy 1.5 a 1.7 ML. Obliczenia dla studni o tej szerokości (przejście H1-E1 przy 1.337 eV i L1-E1 przy 1.375 eV) doskonale zgadzają się z energiami uzyskanymi z widm PR dla struktur o grubości nominalnej warstwy InAs powyżej 1.6 ML.

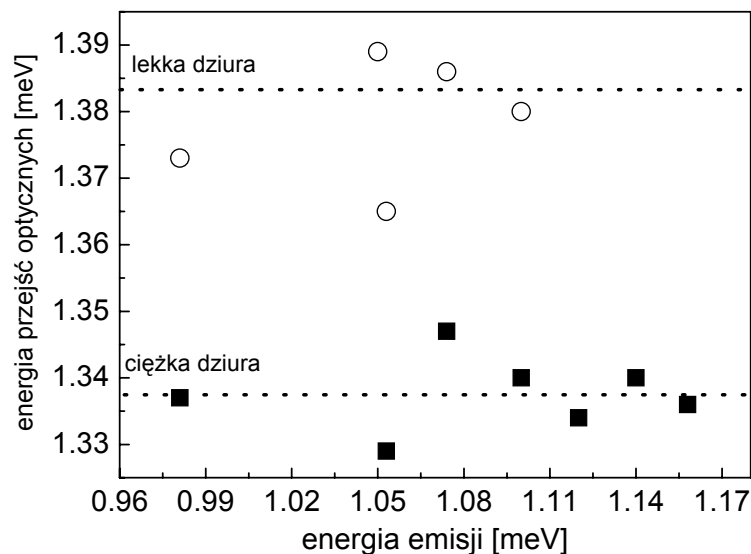


**Rysunek 4.26.** Widma PR zmierzone w temperaturze pokojowej dla struktur InAs/GaAs, o różnej grubości warstwy InAs. Strzałkami zaznaczono obliczone energie przejść optycznych w cienkiej studni kwantowej InAs/GaAs

Przedstawiona powyżej analiza wyników eksperymentalnych, wsparta obliczeniami w prostym modelu studni kwantowej, pozwoliła ustalić, że dla badanych struktur InAs/GaAs, w których emisja ze stanu podstawowego kropek kwantowych zachodzi przy  $1.3 \mu\text{m}$ , warstwa zwilżająca ma grubość 1.6 monowarstwy InAs (około  $4.8 \text{ \AA}$ ). W pomiarach optycznych można zaobserwować dwa przejścia pomiędzy stanami w niej związanymi, przy energii  $1.337 \text{ eV}$  (pierwszy poziom ciężkodziurowy – pierwszy poziom elektronowy) i  $1.382 \text{ eV}$  (pierwszy poziom lekkodziurowy – pierwszy poziom elektronowy).

Na rys. 4.27 zebrano wyniki literaturowe energii przejść optycznych dla standardowych kropek InAs/GaAs, emitujących przy energii powyżej  $1 \text{ eV}$ . Wyniki zaprezentowano w funkcji energii emisji stanu podstawowego układu.





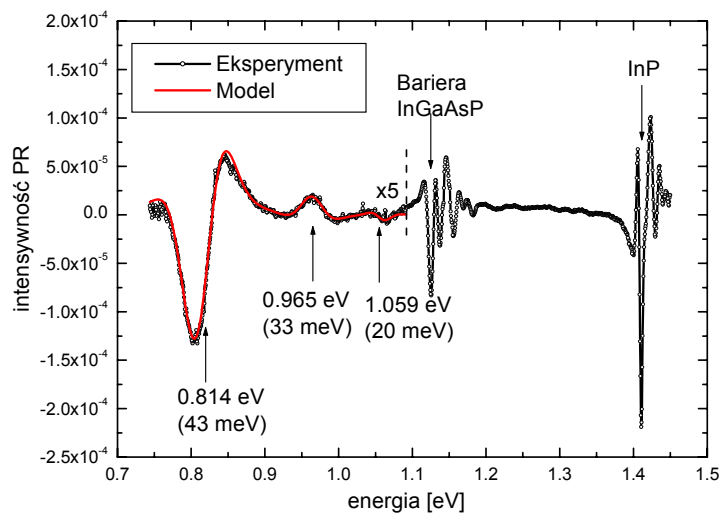
**Rysunek 4.27.** Energie przejść optycznych (pełne kwadraty – ciężka dziura, puste okręgi – lekka dziura) w warstwie zwilżającej kropek kwantowych InAs/GaAs w funkcji energii emisji stanu podstawowego kropek kwantowych. Wyniki pochodzą z prac [26, 27, 82, 83, 84, 85, 86].

Jak widać, pomimo innych warunków wzrostu, niezbędnych do otrzymania mniejszych kropek oraz wynikających z faktu, że struktury otrzymywano w różnych laboratoriach, przejścia optyczne w warstwie zwilżającej mają energie leżące w granicach  $\pm 10$  meV od energii wyznaczonych w tej pracy. Wynika z tego, że szerokość studni stanowiącej warstwę zwilżającą w strukturach InAs/GaAs nie zależy od warunków wzrostu. Parametrem ją określającym jest jedynie naprężenie, będące efektem różnicy stałej sieci pomiędzy podłożem GaAs, a materiałem InAs.

#### 4.2.2 Struktury na podłożu InP

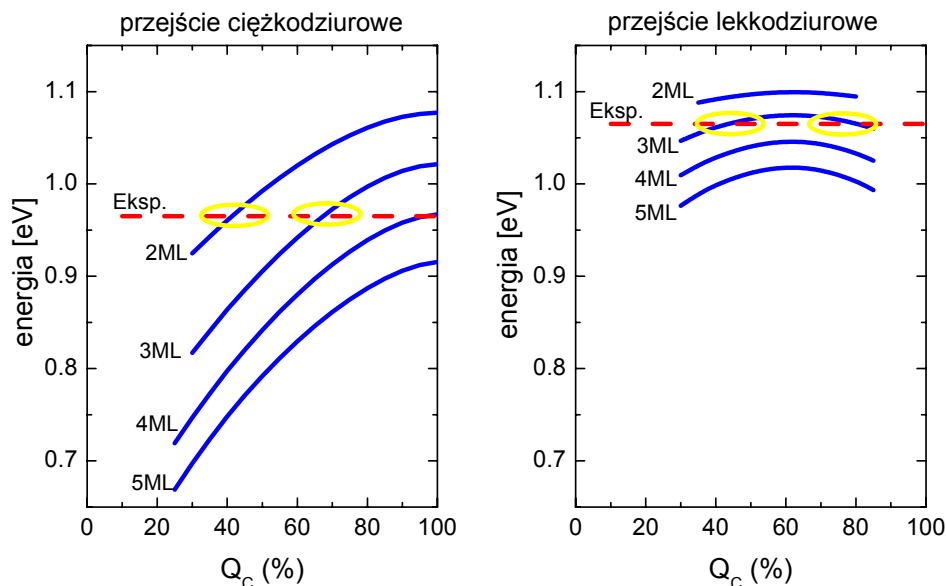
Warstwa zwilżająca w przypadku struktur InAs/InP jest słabo zbadana, zwłaszcza w przypadku struktur z kreskami kwantowymi. Spodziewać się należy, że grubość krytyczna tworzenia się kropek kwantowych w tym układzie materiałowym powinna być większa, gdyż różnica stałych sieci wynosi około 3%, w porównaniu do 7% dla materiałów InAs/GaAs, a jak pokazano, właśnie ta różnica powinna mieć na nią największy wpływ.

Na rys. 4.28 pokazano widma fotoodbicia dla struktury z kropkami kwantowymi InAs/InGaAsP (patrz 4.1.2), zmierzone w temperaturze pokojowej oraz energie uzyskane dzięki analizie danych z wykorzystaniem modelu elektromodulacji. Poza przejściami z warstwy bufora InP, bariery czteroskładnikowej oraz warstwy kropek kwantowych można zaobserwować dwa przejścia, związane z istnieniem warstwy zwilżającej, przy energiach 0.965 eV i 1.059 eV.



**Rysunek 4.28.** Widmo PR zmierzone w temperaturze pokojowej (linia czarna) oraz wynik modelowania (linia czerwona) dla struktury z kropkami kwantowymi InAs/InGaAsP. Strzałki pokazują zmierzone energie przejść optycznych.

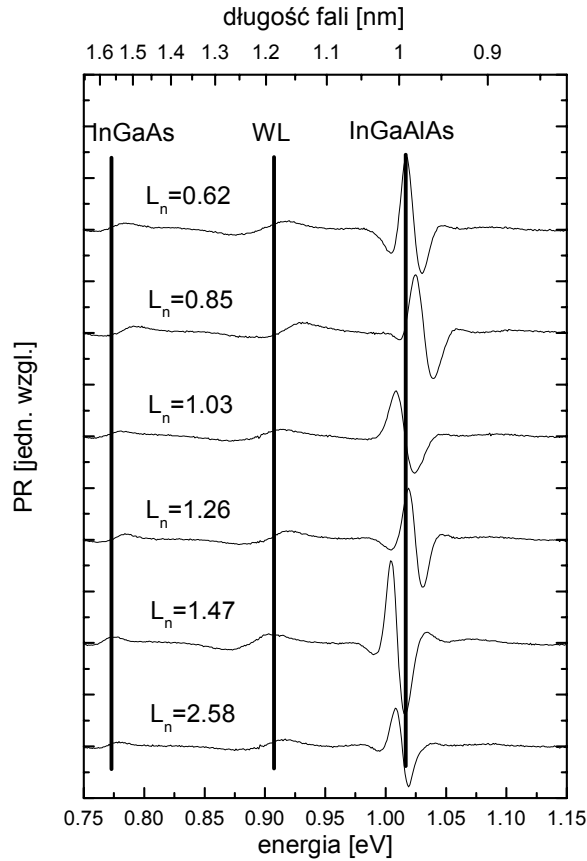
Aby wyznaczyć grubość krytyczną wzrostu kropek kwantowych na podłożu InP, obliczono teoretyczne energie przejść optycznych w studni kwantowej InAs/InGaAsP, w funkcji szerokości studni oraz wartości nieciągłości pasma przewodnictwa  $Q_C$  (parametr  $Q_C$  nie jest dobrze określony dla interfejsów pomiędzy materiałami czteroskładnikowymi). Wyniki obliczeń pokazano na rys. 4.29, osobno dla przejść ciężkodziurowych i lekkodziurowych, rozszczepionych na skutek naprężeń.



**Rysunek 4.29.** Wyniki obliczeń energii przejść optycznych w studni kwantowej InAs/InGaAsP (linie niebieskie) w funkcji nieciągłości pasma przewodnictwa  $Q_c$  i dla różnych grubości (dziury ciężkie po prawej, dziury lekkie po lewej). Przerywana linia czerwona pokazuje wyznaczone eksperymentalnie energie, żółte kółka pokazują obszary zgodności pomiędzy teorią i eksperymentem..

Jak widać, zgodność obliczeń z wynikami eksperymentu znaleziono dla dwóch zestawów parametrów,  $Q_c=42\%$  przy studni 2 ML i  $Q_c=70\%$  przy grubości 3 ML InAs. Grubość krytyczna równa 3 monowarstwom InAs odpowiadałaby temu, że naprężenia w strukturach InAs/InP są około dwa razy mniejsze od naprężeń w układach InAs/GaAs. Wynik ten jest również zgodny z otrzymanym w pracach [87, 88].

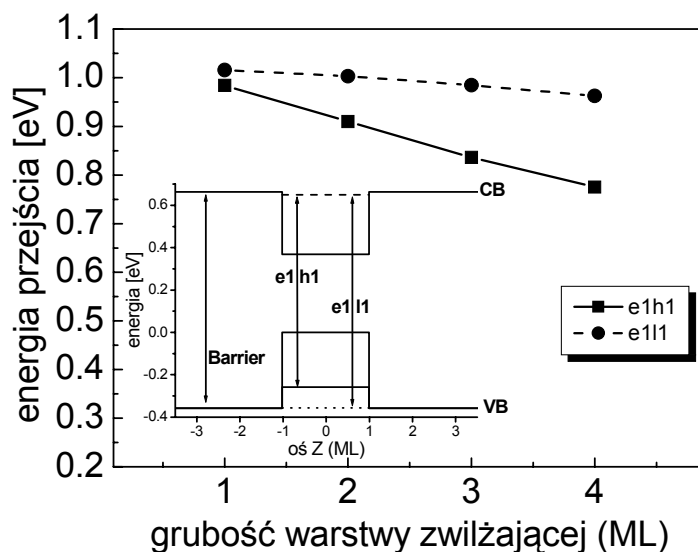
Podobne pomiary przeprowadzono na kreskach kwantowych InAs/InP. Nieliczne badania strukturalne warstwy zwilżającej dla struktur, dla których dobór parametrów wzrostu doprowadził do powstania kresek kwantowych wskazują, że jej rzeczywista szerokość jest trudna do określenia i mocno zależy nie tylko od różnic stałych sieci, ale również od parametrów wzrostu.



**Rysunek 4.30.** Widma PR zmierzone w temperaturze pokojowej dla struktur zawierających kreski kwantowe InAs/InGaAlAs o różnych nominalnych grubościach  $L_n$  warstwy InAs. Linie pionowe wskazują przejścia optyczne.

Na rys. 4.30 pokazano wyniki pomiarów fotoodbicowych wykonanych w temperaturze pokojowej dla struktur z kreskami kwantowymi InAs/InGaAlAs (patrz 4.1.3), o różnych grubościach  $L_n$  warstwy InAs. Poniżej przejścia optycznego z bariery czteroskładnikowej, o energii 1.03 eV, widać dwa przejścia optyczne o stałych energiach (przesunięcie energii dla struktur z  $L_n = 0.85$  i 1.47 nm jest takie samo dla wszystkich trzech przejść i wynika z fluktuacji składu bariery). Przejście przy energii 0.77 eV jest związane ze studnią przypowierzchniową utworzona przez warstwę zewnętrzną InGaAs. Przejście optyczne przy energii 0.905 eV nie może być związane z warstwą kresek, gdyż ma stałe położenie dla różnych  $L_n$ , odpowiadających różnemu rozmiarowi kresek. Jego energia nie odpowiada też energii żadnej z warstw struktury. Musi być ono związane z wąską studnią InAs/InGaAlAs, tworzącą warstwę zwilżającą dla kresek

kwantowych. W celu potwierdzenia tego wniosku i wyznaczenia szerokości tej studni (czyli grubości krytycznej tworzenia się kresiek), przeprowadzono obliczenia w modelu prostokątnej studni kwantowej\*.

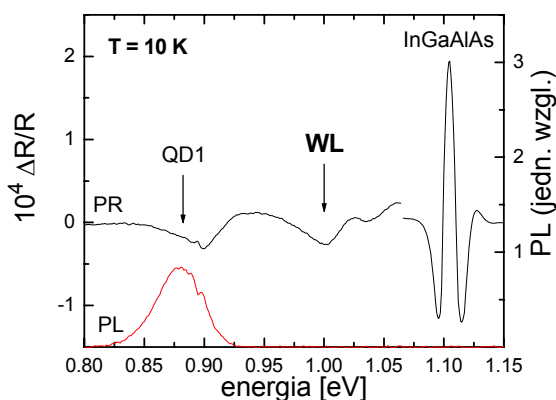


**Rysunek 4.31.** Zależność energii przejść w warstwie zwilżającej od szerokości studni kwantowej. Na wstawce widać szczegółowy układ pasm i stany związane.

Na rys. 4.31 przedstawiono wyniki obliczeń energii przejść optycznych w studni kwantowej, w funkcji szerokości studni. Najlepszą zgodność między wynikiem teoretycznym, a eksperymentalnie zmierzonymi energiami przejść, znaleziono dla 1.8 monowarstwy materiału InAs. Układ pasm w studni przedstawiono na wstawce rys. 4.31. Widać na nim, że poziom dziury lekkiej oraz poziom elektronowy są bardzo słabo związane, co tłumaczy niemożliwość obserwacji przejścia z poziomu lekkodziurowego na poziom elektronowy w eksperymencie fotoodbiiciowym oraz emisji w eksperymencie fotoluminescencyjnym, nawet w niskiej temperaturze (nośniki uciekają ze studni przy bardzo niewielkiej energii termicznej). Rezonans widoczny na widmie PR przy energii 0.905 eV odpowiada więc przejściu pomiędzy poziomem ciężkodziurowym,

\* Obliczenia wykonał dr K. Ryczko z Instytutu Fizyki PWr

a poziomem elektronowym w studni InAs/GaAs. Wyznaczona grubość krytyczna jest zbliżona do najmniejszej nominalnej grubości w badanych strukturach (1.8 ML InAs to około 0.54 nm,  $L_n=0.62$  nm), czyli dla tej struktury jedynie niewielka ilość materiału InAs jest wykorzystana do tworzenia kresek kwantowych. Prowadzi to do ich małych średnich rozmiarów i małej gęstości, co skutkuje niemierzalną luminescencją w temperaturze pokojowej (patrz 4.1.3) i dobrze zgadza się z obrazami SEM tam pokazanymi.



**Rysunek 4.32.** Widma PL (linia czerwona) i PR (linia czarna) z 10 K dla struktury z kreskami kwantowymi InAs/InGaAlAs, o grubości warstwy InAs  $L_n=1.03$  nm. Strzałki wskazują zmierzone energie przejść optycznych.

Dla struktur ze strawioną warstwą zewnętrzną InGaAs nie zaobserwowano przejść w obszarze spektralnym warstwy zwilżającej, w temperaturze pokojowej. Związane jest to ze zmianą zakrzywienia pasm przy powierzchni, decydującą o sile modulacji, a spowodowaną przez proces trawienia, zmieniający stany powierzchniowe i przyczerpienie poziomu Fermiego. Istnienie warstwy zwilżającej zostało jednak potwierdzone przez pomiar w 10 K. Na rys. 4.32 pokazano widma PR i PL dla struktury z  $L_n=1.03$  nm. Na widmie fotoodbiciowym w obszarze spektralnym pomiędzy stanem podstawowym warstwy kresek (potwierdzonym przez PL), a przerwą wzbronioną warstwy bariery, przy energii około 1 eV, można zaobserwować rezonans. Przesunięcie energii w stosunku do energii przejścia w warstwie zwilżającej, wyznaczonej w temperaturze pokojowej, wynika ze zmiany szerokości przerwy wzbronionej materiałów InAs i GaAs pod wpływem zmiany temperatury. Jednak różnica energii między tym przejściem, a przejściem

z materiału czteroskładnikowego InGaAlAs, jest stała w obydwu temperaturach, co potwierdza interpretacje tego przejścia jako związanego z warstwą zwilżającą.

### **4.3 Wnioski**

Zastosowanie spektroskopii fotoodbiłkowej, uzupełnione pomiarami fotoluminescencji oraz wsparte obliczeniami teoretycznymi pozwoliło szczegółowo zbadać strukturę elektronową układów zawierających kropki i kreski kwantowe, przeznaczonych do zastosowań telekomunikacyjnych. Uzyskano informacje dotyczące zarówno samych warstw kropek (kresek), jak i warstwy zwilżającej czy materiału bariery. Wykorzystanie modeli teoretycznych umożliwiło wyznaczenie parametrów materiałowych, takich jak grubość krytyczna lub nieciągłość pasm, trudnych do wyznaczenia innymi metodami.

Pokazano, że struktury zawierające nietypowo duże kropki InAs/GaAs emitują światło w zakresie 1.3  $\mu\text{m}$  i ich układ stanów jest korzystny z punktu widzenia zastosowań laserowych, gdyż minimalizuje szansę termicznej ucieczki nośników. Również kropki InAs/InP mają strukturę energetyczną charakteryzującą się podobnymi zaletami, a zastosowanie innego podłoża przesuwa emisję w obszar trzeciego okna telekomunikacyjnego 1.55  $\mu\text{m}$ . Zbadano nowe układy znacznie wydłużonych kropek kwantowych InAs/InP, nazywanych kreskami kwantowymi. Pokazano istnienie przejść optycznych pomiędzy wyższymi stanami w tych obiektach, powiązano właściwości optyczne kresek z ich rozmiarami. Wykazano przydatność umieszczania kresek kwantowych w studni kwantowej, gdyż umożliwia to precyzyjne sterowanie energią emisji takich struktur (dzięki doborowi rozmiaru kresek oraz szerokości i składu warstwy pośredniej) oraz ich strukturą energetyczną.

Na podstawie badań optycznych stwierdzono, że przejścia optyczne w warstwie zwilżającej w układach InAs/GaAs nie zależą od parametrów wzrostu i leżą przy energiach 1.337 eV i 1.382 eV (z dokładnością do  $\pm 10$  meV). Dzięki prostemu modelowi teoretycznemu wąskiej prostokątnej studni kwantowej ustalono, że odpowiada to grubości

1.6 ML InAs<sup>\*</sup>. Wartość ta jest zgodna z podawaną w literaturze. Chociaż rzeczywisty kształt studni warstwy zwilżającej, na skutek procesów intermixingu, odbiega od prostokątnej, jednak w pracy [89] pokazano teoretycznie, że nawet znaczne modyfikacje rzeczywistej struktury nie zmieniają efektywnej odpowiedzi układu, pozwalającej traktować warstwę zwilżającą jako studnie prostokątną. Ostatecznie, dla struktur na podłożu GaAs czynnikiem decydującym o własnościach studni kwantowej warstwy zwilżającej są jedynie naprężenia.

Bardziej skomplikowana jest sytuacja w przypadku układów na podłożu InP. Dla kropek kwantowych ustalono dwa możliwe zestawy parametrów, dla różnych wartości nieciągłości pasm. Pierwszy, dla grubości krytycznej 3 monowarstw, jest bardziej intuicyjny (mniejsze naprężenia powinny zwiększać grubość krytyczną). Drugi, z 2 monowarstwami materiału InAs, odpowiada z kolei przypadkowi kresek kwantowych, dla których otrzymano grubość krytyczną równą 1.8 ML. Wariant z 3 ML nie jest na pewno dla kresek realizowany, gdyż sygnał PL z warstw kresek jest mierzony już dla grubości warstwy InAs poniżej tej wielkości, a same kreski można obserwować na obrazach z mikroskopu SEM. Uzyskane wyniki nie przesądzają kwestii grubości krytycznej na podłożu InP, mieszczą się jednak w zakresie wyników (1.5 – 3 ML), uzyskiwanych przez innych autorów<sup>71,87,88</sup>. Prawdopodobnie naprężenie nie jest jedynym czynnikiem decydującym o wielkości tego parametru.

---

\* Grubość krytyczna tworzenia się kropek kwantowych może być trochę większa, gdyż kropki kwantowe rosnąc zużywają część materiału warstwy zwilżającej, obniżając jej grubość poniżej grubości krytycznej.

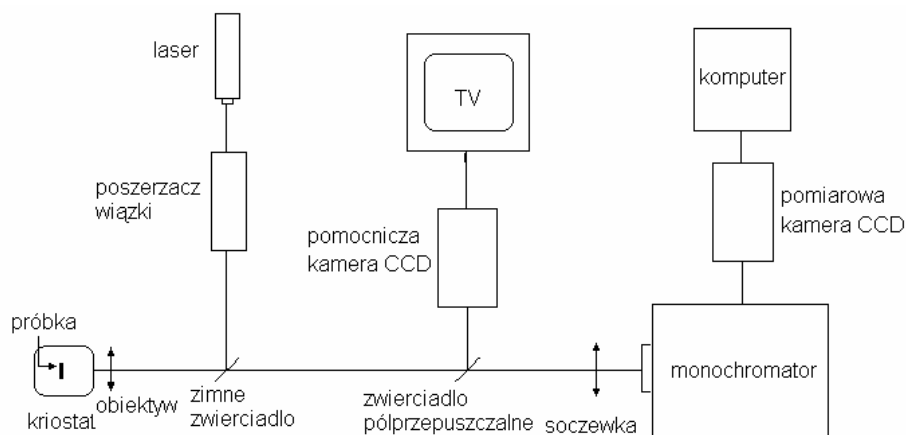


## 5. Układ do pomiarów w skali mikrometrowej. Wyniki badań pojedynczych kropek kwantowych.

### 5.1 Układ pomiarowy

W poprzednim rozdziale pokazano, jakie informacje o układzie kropek kwantowych można uzyskać metodami próbkującymi duże populacje kropek. Podejście takie jest wystarczające do zbadania uśrednionej struktury energetycznej kropek kwantowych, decydującej o własnościach badanego systemu istotnych dla typowych zastosowań optoelektronicznych, wykorzystujących warstwy kropek jako elementy czynne laserów czy wzmacniaczy optycznych, nie pozwala jednak na badanie subtelnych efektów związanych z pojedynczymi kropkami, zwłaszcza z oddziaływaniami między nośnikami związanymi w ich potencjale. W poniższym rozdziale przedstawione zostaną wyniki badań struktur z kropkami kwantowymi, wykorzystujące mikrofotoluminescencję jako technikę wysokiej rozdzielczości przestrzennej, pozwalającą zbadać własności optyczne pojedynczych kropek.

Konstrukcja układu wykorzystanego do pomiarów fotoluminescencji z dużą rozdzielczością przestrzenną była jednym z założonych celów przedstawianej pracy. Schemat powstałego układu prezentowany jest na rys. 5.1.



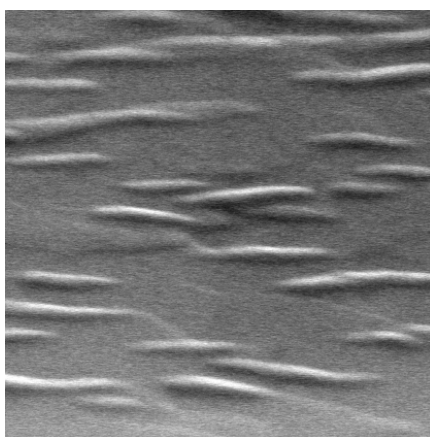
Rysunek 5.1. Schemat układu do pomiarów mikrofotoluminescencji.

Podstawowym warunkiem pomiarów mikrofotoluminescencyjnych jest uzyskanie plamki laserowej o rozmiarze 1-2 mikronów, skupionej na próbce znajdującej się w kriostacie. W tym celu wykorzystano specjalny obiektyw mikroskopowy, o odległości roboczej 20 mm, aperturze numerycznej  $N_A=0.4$  i dwudziestokrotnym powiększeniu, charakteryzujący się również achromatycznością w zakresie długości fali wykorzystywanych w pomiarach (światło widzialne i bliska podczerwień), co pozwala na utrzymanie ogniska w tym samym punkcie zarówno dla wiązki pompującej, jak i światła emitowanego, oraz doskonałą korekcją aberracji, gwarantującą jednorodność plamki i minimalizację efektów dyfrakcyjnych. Najlepsze skupienie wiązki można uzyskać, gdy wykorzystana jest cała powierzchnia obiektywu (pełna apertura), dlatego też rozszerzano wiązkę laserową padającą na obiektyw przy wykorzystaniu prostego układu teleskopu. Jako źródła światła używano lasera  $Ar^+$ , wykorzystując linię 514 nm, o energii ok. 2.5 eV, wystarczającej do pobudzania nierezonansowego badanych obiektów, hodowanych na podłożach z GaAs. Wiązka laserowa jest wprowadzana na główną oś układu dzięki wykorzystaniu selektywnego zwierciadła, tzw. zimnego, które odbija prawie 100 % światła zielonego, wykorzystywanego do pobudzania luminescencji, a przepuszcza prawie całkowicie światło o długościach fali powyżej 700 nm, odpowiadającej bliskiej podczerwień, w której zakresie znajduje się odpowiedź optyczna badanych struktur. Następnie wiązka laserowa skupiana jest przez opisany powyżej obiektyw na próbce umieszczonej w kriostacie (co jest możliwe dzięki zastosowaniu obiektywu o wystarczająco dużej odległości roboczej), który zbiera również sygnał fotoluminescencyjny z próbki. Obiektyw jest umieszczony w uchwycie, sterowanym przez silniki krokowe, umożliwiające sterowanie ogniskiem plamki laserowej w niewielkim zakresie, wystarczającym do precyzyjnego podstrojenia układu. Następnie luminescencja jest skupiana na szczelinie monochromatora przez soczewkę o ogniskowej 50 cm, odpowiadające ogniskowej wykorzystywanego monochromatora. Detektorem sygnału fotoluminescencyjnego jest chłodzona azotem kamera CCD. Akwizycję wyników i sterowanie pomiarem umożliwia komputer do niej podłączony. Na drodze wiązki znajduje się dodatkowe zwierciadło półprzepuszczalne, umieszczone na uchylnym uchwycie, prowadzące wiązkę do układu umożliwiającego podgląd powierzchni próbki. W tym celu wykorzystywany jest układ optyczny odwzorowujący powierzchnię próbki na kamerze

CCD, podłączonej do monitora telewizyjnego. Dzięki temu możliwe jest skupienie wiązki laserowej na pożądanej części badanej struktury, np. na pojedynczej mesie, a także ocenienie rozmiaru skupionej plamki przez porównanie z obiektami o znanych rozmiarach znajdującymi się na powierzchni badanej struktury.

## 5.2 *Badane struktury*

Pomiary mikrofotoluminescencji były przeprowadzone na dwóch strukturach, wyprodukowanych na Uniwersytecie w Würzburgu, oznaczonych odpowiednio  $\mu$ PL1 i  $\mu$ PL2. Struktura  $\mu$ PL1 była wyhodowana na niedomieszkowanym podłożu GaAs zorientowanym w kierunku (001), pokrytym następnie epitaksjalną warstwą bufora GaAs o grubości 300 nm, kropki kwantowe zostały utworzone z 4.5 nm warstwy  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , całość struktury była następnie przykryta ochronną warstwą 20 nm GaAs. Tak niska zawartość indu, a co za tym idzie stosunkowo niewielkie naprężenia oraz dobór warunków wzrostu doprowadził do wzrostu wydłużonych kropek kwantowych, zorientowanych wzdłuż kierunku [001], o dużym rozrzucie rozmiarów i składów, umożliwiającym spektralne rozdzielenie odpowiedzi od pojedynczych kropek.

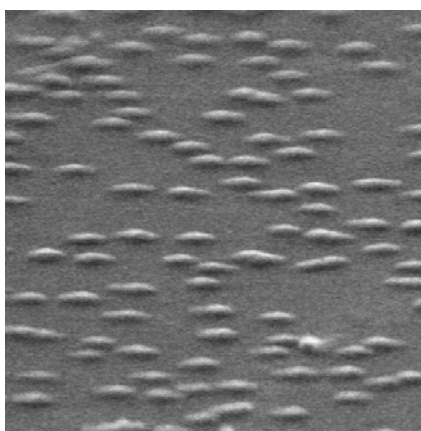


**Rysunek 5.2.** Obraz z mikroskopu SEM struktury  $\mu$ PL1 (Uniwersytet w Würzburgu).

Rysunek 5.2 przedstawia obraz z mikroskopu SEM (wykonany na Uniwersytecie w Würzburgu) analogicznej struktury, bez warstwy ochronnej. Struktura  $\mu$ PL1 nie została

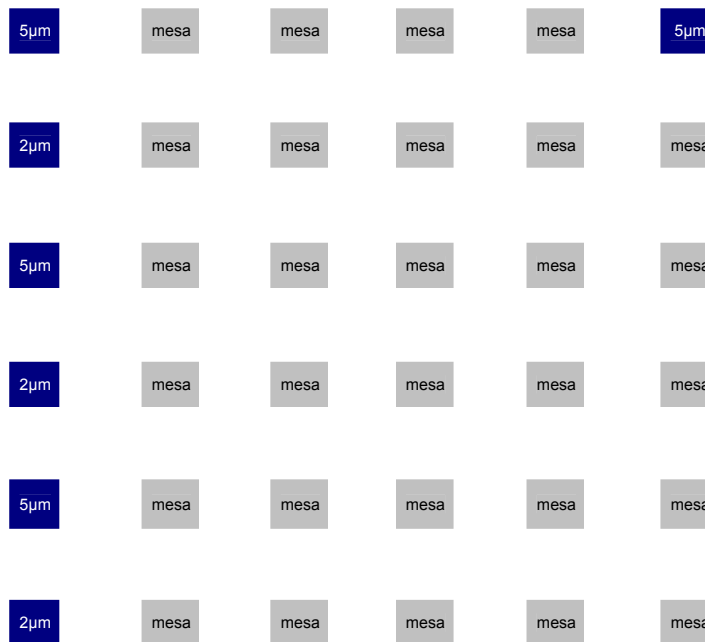
poddana dalszej obróbce, w prezentowanej pracy była więc wykorzystana jedynie do testów układu, gdyż brak mes uniemożliwia systematyczne pomiary (nie ma możliwości powtarzalnego pobudzania tego samego miejsca na próbce, czyli tej samej grupy kropek).

Podstawową strukturą, na której przeprowadzono pomiary zarówno testowe, jak i badawcze, była struktura oznaczona  $\mu\text{PL2}$ . Podobnie jak struktura  $\mu\text{PL1}$ , została ona wyhodowana na niedomieszkowanym podłożu GaAs, pokrytym następnie epitaksjalną warstwą bufora GaAs o grubości 50 nm, kropki kwantowe zostały natomiast utworzone z 2.075 nm warstwy  $\text{In}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{As}$ , całość struktury była przykryta ochronną warstwą 50 nm GaAs. Dobór warunków wzrostu doprowadził do powstania populacji kropek o małym rozrzucie parametrów, widocznych na rys. 5.3 (obraz uzyskany na Uniwersytecie w Würzburgu).



**Rysunek 5.3.** Obraz z mikroskopu SEM struktury  $\mu\text{PL2}$ , widoczny obszar o rozmiarze 400x400 nm (Uniwersytet w Würzburgu).

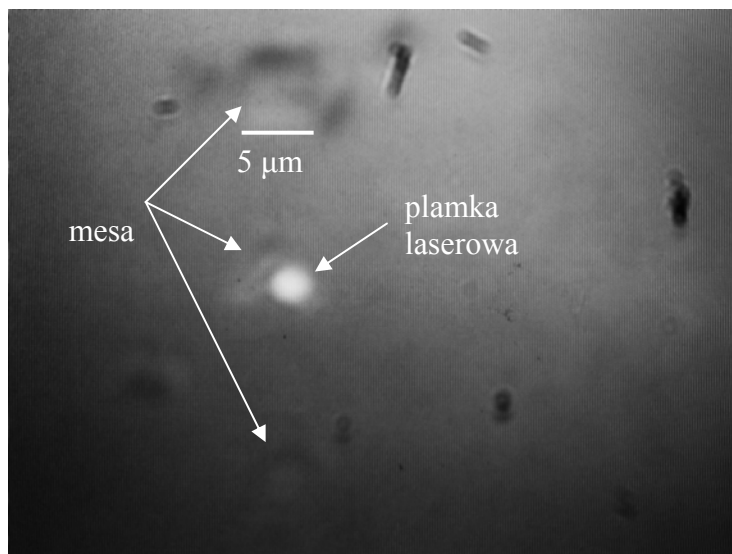
Następnie metodami litograficznymi zostały w strukturze wytworzone mesy, tzn. struktura została wytrawiona do warstwy podłoża, pozostawione zostały jedynie słupki zawierające kropki kwantowe, o kwadratowym przekroju i różnych rozmiarach, zebrane w matryce o kształcie jak na rys. 5.4. Wszystkie mesy w danej matrycy mają jednakowe rozmiary. Pierwszy wiersz, zawierający mesy o rozmiarach 2  $\mu\text{m}$  oraz 5  $\mu\text{m}$ , służy jako referencja i dodatkowo pomaga znaleźć daną matrycę na powierzchni struktury, gdyż mniejsze mesy są trudne do obserwacji metodami optycznymi. Badana struktura zawierała matryce mes o rozmiarach od 1800 do 112 nm. Odstęp między mesami jest stały i wynosi 30  $\mu\text{m}$ .



**Rysunek 5.4.** Usytuowanie mes w poszczególnych matrycach dla struktury  $\mu\text{PL2}$ .

### 5.3 Testy układu

Układ pomiarowy zaprezentowany w rozdziale 4.1 był testowany na strukturach  $\mu\text{PL1}$  i  $\mu\text{PL2}$ . Podstawowe założenie układu, czyli rozdzielczość przestrzenną rzędu pojedynczych mikrometrów, sprawdzono na strukturze z mesami  $\mu\text{PL2}$ . Rysunek 5.5 przedstawia zdjęcie powierzchni struktury uzyskane dzięki wykorzystaniu dodatkowej kamery CCD. Rozmiar plamki oszacowano przez porównanie z obserwowanym na ekranie pozornym rozmiarem mesy (przy znanym rzeczywistym rozmiarze) na około 2  $\mu\text{m}$ . Pozorny rozmiar plamki zależy od mocy użytej wiązki laserowej, ale nie przekracza pojedynczych mikrometrów dla mocy wykorzystywanych w eksperymencie, czyli jest znacznie mniejszy od odległości pomiędzy poszczególnymi mesami.

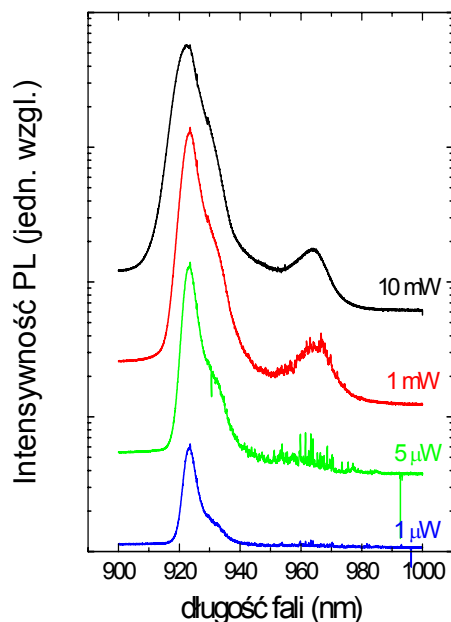


**Rysunek 5.5.** Zdjęcie powierzchni struktury  $\mu\text{PL2}$  z widocznymi mesami referencyjnymi rozmiarach  $5\ \mu\text{m}$  i  $2\ \mu\text{m}$  skupioną plamką laserową o mocy  $100\ \text{nW}$ .

Moce wiązki laserowej wykorzystywanej w eksperymencie mikrofotoluminescencyjnym muszą być małe, gdyż już bardzo niewielkie moce, dzięki dużemu skupieniu, prowadzą do znacznych gęstości mocy (wiązka laserowa o mocy  $1\ \mu\text{W}$ , skupiona na powierzchni  $2\ \mu\text{m}^2$ , ma gęstość mocy  $25\ \text{W}/\text{cm}^2$ ). Wymusza to emisję z wyższych stanów kropki, wysycając emisję ze stanu podstawowego i ewentualnych kompleksów ekscytonowych, co uniemożliwia śledzenie ich ewolucji, będącej podstawowym przedmiotem badań. Najciekawsze efekty zachodzą dla mocy znacznie niższych od  $1\ \mu\text{W}$ , gdy można obserwować zmianę intensywności piku emisyjnego w funkcji mocy zależną od charakteru danego przejścia.

Rysunek 5.6 przedstawia widma fotoluminescencyjne zmierzone dla różnych mocy na próbce  $\mu\text{PL1}$  przy małym skupieniu plamki (regulowany poszerzacz wiązki wykorzystano do rozkupienia plamki laserowej na powierzchni próbki). Zastosowane moce pobudzania są o rzędy większe od typowo wykorzystywanych w eksperymencie mikroPL, ale odpowiadają podobnym gęstościom mocy, czyli w podobny sposób pobudzają emisję. Dla największej mocy widmo ma charakter zwykłej (makroskopowej) fotoluminescencji, widoczne są dwa piki, odpowiadające dwumodowemu rozkładowi rozmiarów kropek kwantowych w badanej strukturze. Zmniejszanie mocy pobudzania nie zmienia znacząco piku przy długości fali  $925\ \text{nm}$ , uwidacznia jedynie jego złożoną naturę, wynikającą z dużej

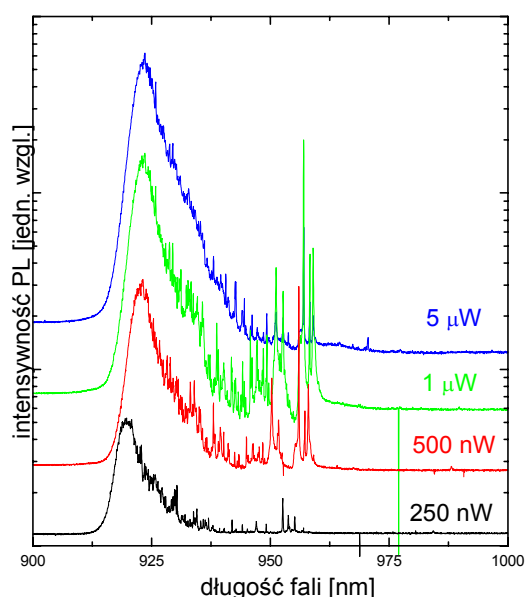
niejednorodności rozkładu kropek. Dużo ciekawsze jest zachowanie pików przy długości fali 963 nm. Zmniejszanie mocy powoduje wydzielenie się z widma wąskich linii, odpowiadających emisji z pojedynczych kropek kwantowych. Możliwość obserwacji takiego efektu przy dużym rozmiarze plamki wynika ze specyfiki badanej struktury, tzn. rozkład rozmiarów kropek jest taki, że gęstość powierzchniowa kropek większych, których energia przejścia ze stanu podstawowego odpowiada emisji w okolicach 960 nm, jest na tyle mała, że pomimo dużego rozmiaru plamki laserowej, pobudzana jest jedynie niewielka ich liczba. W efekcie emisja z poszczególnych kropek rozdzielona jest spektralnie. Potwierdza to przydatność struktury  $\mu\text{PL1}$  jako obiektu badań mikrofotoluminescencyjnych.



**Rysunek 5.6.** Widma fotoluminescencji dla różnych mocy pobudzenia, zmierzone na strukturze  $\mu\text{PL1}$ , przy plamce laserowej skupionej do 150  $\mu\text{m}$ .

Następnie zmierzono widma PL na strukturze  $\mu\text{PL1}$  wykorzystując układ o dużej rozdzielczości powierzchniowej, przy skupieniu plamki około 3  $\mu\text{m}$ . Uzyskane widma zaprezentowano na rys. 5.7. Użyte gęstości mocy odpowiadają gęstościom mocy wykorzystanym w pomiarach z plamką dużą. Również w tym przypadku można wyróżnić dwa obszary. Piki odpowiadające emisji przy długości fali 925 nm, pochodzący od sumy

emisji całego zespołu kropek oraz emisje z pojedynczych większych kropek (o niższej energii stanu podstawowego) na zboczu i po jego niskoenergetycznej stronie. Wraz ze zmniejszaniem mocy pobudzania nawet na podstawowym pikie wydzielają się pojedyncze linie (w formie charakterystycznego „grzebienia”), co nie było obserwowane dla emisji mierzonej makroskopowo. Dodatkowo, linie emisyjne dla obszaru 950-970 nm są dużo lepiej rozdzielone od analogicznych linii w pomiarach z dużą plamką (małym skupieniem). Wyraźnie widać, że dobór odpowiednich mocy i odpowiedniego przedziału spektralnego umożliwia obserwację odpowiedzi od pojedynczej kropki kwantowej.



**Rysunek 5.7.** Widma fotoluminescencji dla różnych mocy pobudzania, zmierzone na strukturze  $\mu\text{PL1}$ , przy plamce laserowej skupionej do  $5 \mu\text{m}$ .

Wykorzystując informacje uzyskane z widm prezentowanych powyżej znaleziono parę linii emisyjnych, odpowiadających emisji ze stanu ekscytonowego i bieksytonowego, przedstawioną na rys. 5.8. Podstawowym kryterium pozwalającym rozróżnić emisję ekscytonową od pochodzącej od bieksytonu jest różna zależność ich intensywności od mocy pobudzania, wynikająca w ogólności z równań kinetycznych, opisujących koncentracje ekscytonów  $n_X$  i bieksytonów  $n_{XX}$  w następujący sposób (5.1-5.2):

$$\frac{dn_X}{dt} = -n_X/\tau_X + n_{XX}/\tau_{XX} + gN, \quad (5.1)$$



$$dn_{XX}/dt = -n_{XX}/\tau_{XX} + gn_X, \quad (5.2)$$

gdzie:  $\tau_X$  – czas życia ekscytonu,  $\tau_{XX}$  – czas życia bieksytonu,  $N$  – koncentracja kropek kwantowych,  $g$  – iloczyn prędkości generacji i przekroju czynnego na wychwyty nośników. Dla stanu równowagi dynamicznej, opisywanej równaniem (5.3)

$$dn_X/dt = dn_{XX}/dt = 0 \quad (5.3)$$

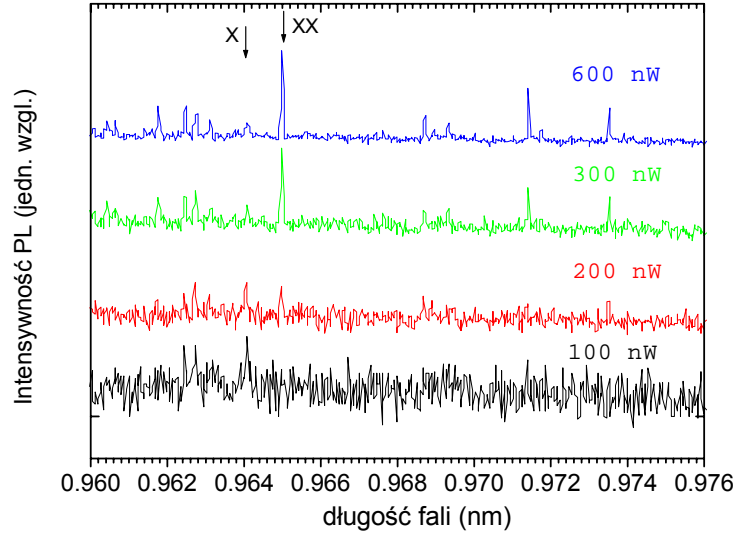
z równania (5.2) wynika

$$n_{XX}/n_X = g \tau_{XX}, \quad (5.4)$$

a z równania (5.1) wynika

$$n_X = gN\tau_X/(1-g\tau_X), \quad (5.5)$$

czyli dla małych mocy pobudzenia ( $g\tau_X \ll 1$ )  $n_X \sim P$ ,  $n_{XX} \sim P^2$ , gdzie  $P$  to moc pobudzenia.

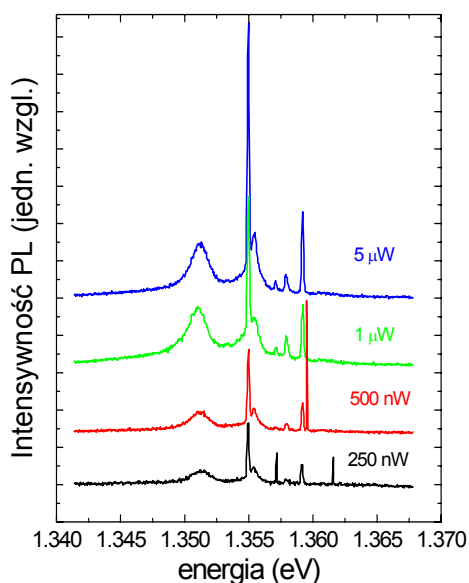


**Rysunek 5.8.** Widma fotoluminescencji dla różnych mocy pobudzenia, zmierzone na strukturze  $\mu$ PL1, strzałki pokazują prawdopodobne przejścia optyczne ze stanu ekscytonowego (X) i bieksytonowego (XX).

Przejście oznaczone jako XX ma kwadratową zależność intensywności od mocy, odpowiadającą bieksytonowi, i również jego energia wiązania równa 1.3 meV jest w przedziale wartości podawanych w literaturze<sup>90,91,92</sup>, gdyby porównywać ją z wartościami dla typowych kropek InAs/GaAs bądź InGaAs/GaAs. Jednak uzyskane wyniki nie są wiarygodne, w celu ich potwierdzenia należałoby przeprowadzić pomiary dla większej ilości mocy i powtórzyć je kilkakrotnie. Nie jest to jednak możliwe na próbce bez

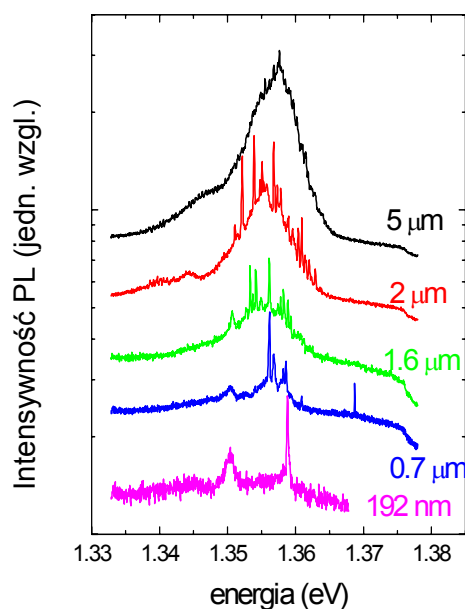
mes, gdyż brak widocznej struktury na powierzchni próbki uniemożliwia powrót do początkowego punktu pomiarowego. Dlatego dalsze badania skoncentrowano na strukturze zawierającej mesy.

Rysunek 5.9 pokazuje widma fotoluminescencji zmierzone na strukturze  $\mu\text{PL2}$ , na mesie o rozmiarze  $0.5 \mu\text{m}$ , przy maksymalnie skupionej plamce laserowej. Widoczne są rozdzielone linie emisyjne pochodzące od różnych kropek kwantowych. Różne poszerzenie linii wynika z różnego usytuowania kropek względem środka mesy. Ponieważ intensywność emisji z pojedynczej kropki jest bardzo mała, konieczne jest wykorzystywanie długich stałych czasowych pomiaru (rzędu kilkudziesięciu sekund przy najmniejszych mocach pobudzenia) w celu zebrania wystarczająco silnego sygnału. Poszerzenie pików luminescencyjnych odpowiadających emisji z kropek znajdujących się na skraju mesy wynikają z oddziaływania nośników w kropce ze stanami powierzchniowymi, których stan elektronowy może zmienić się wielokrotnie w trakcie jednego pomiaru (fluktuacje ładunku powierzchniowego wywołują fluktuacje lokalnego pola elektrycznego), przesuając energię emisji, co po uśrednieniu w czasie skutkuje zwiększonym poszerzeniem linii.



**Rysunek 5.9.** Widma fotoluminescencji dla różnych mocy pobudzenia, zmierzone na strukturze  $\mu\text{PL2}$ , na mesie o rozmiarze  $0.5 \mu\text{m}$ , przy maksymalnym skupieniu plamki.

Ostatnim testem były pomiary fotoluminescencji dla małej mocy pobudzenia, przy maksymalnym skupieniu plamki, dla różnych rozmiarów mes. Wyniki są przedstawione na rys. 5.10. W przypadku mesy największej, jednej z referencyjnych mes o rozmiarze  $5\ \mu\text{m}$ , uzyskano widmo z niewielkim jedynie śladem rozdzielenia linii emisyjnych od poszczególnych kropek. Również dla mniejszych mes, większych jednak od  $1\ \mu\text{m}$ , wynikiem pomiaru jest uśredniony pik z coraz bardziej uwidaczniającym się wkładem od pojedynczych kropek kwantowych. Dopiero mesa o rozmiarze  $0.7\ \mu\text{m}$  pokazuje linie emisyjne odpowiednio rozdzielone. Najmniejszej pokazana tu mesa, mająca rozmiar  $192\ \text{nm}$ , zawiera w sobie prawdopodobnie jedynie dwie kropki kwantowe. Wąska linia należy do kroпки znajdującej się w centrum mesy, poszerzona linia jest wynikiem emisji z kroпки umieszczonej na skraju mesy (źródło poszerzenia przedyskutowane powyżej).



**Rysunek 5.10.** Widma fotoluminescencji przy małej mocy pobudzenia, zmierzone na strukturze  $\mu\text{PL2}$ , dla różnych rozmiarów mes, przy maksymalnie skupionej plamce.

Przeprowadzone testy pokazały, że skonstruowany układ pomiarowy może posłużyć do badania własności pojedynczych kropek kwantowych. Największe szanse sukcesu daje wykorzystanie struktury z mesami. Interesujących efektów należy się spodziewać dla

niskich mocy (poniżej 1  $\mu\text{W}$ ) i małych mes (poniżej 1  $\mu\text{m}$ ). W przypadku bardzo małych mes istotne znaczenie ma umiejscowienie kropki względem centrum mesy, gdyż zbytne poszerzenie linii również uniemożliwia obserwację kompleksów ekscytonowych.

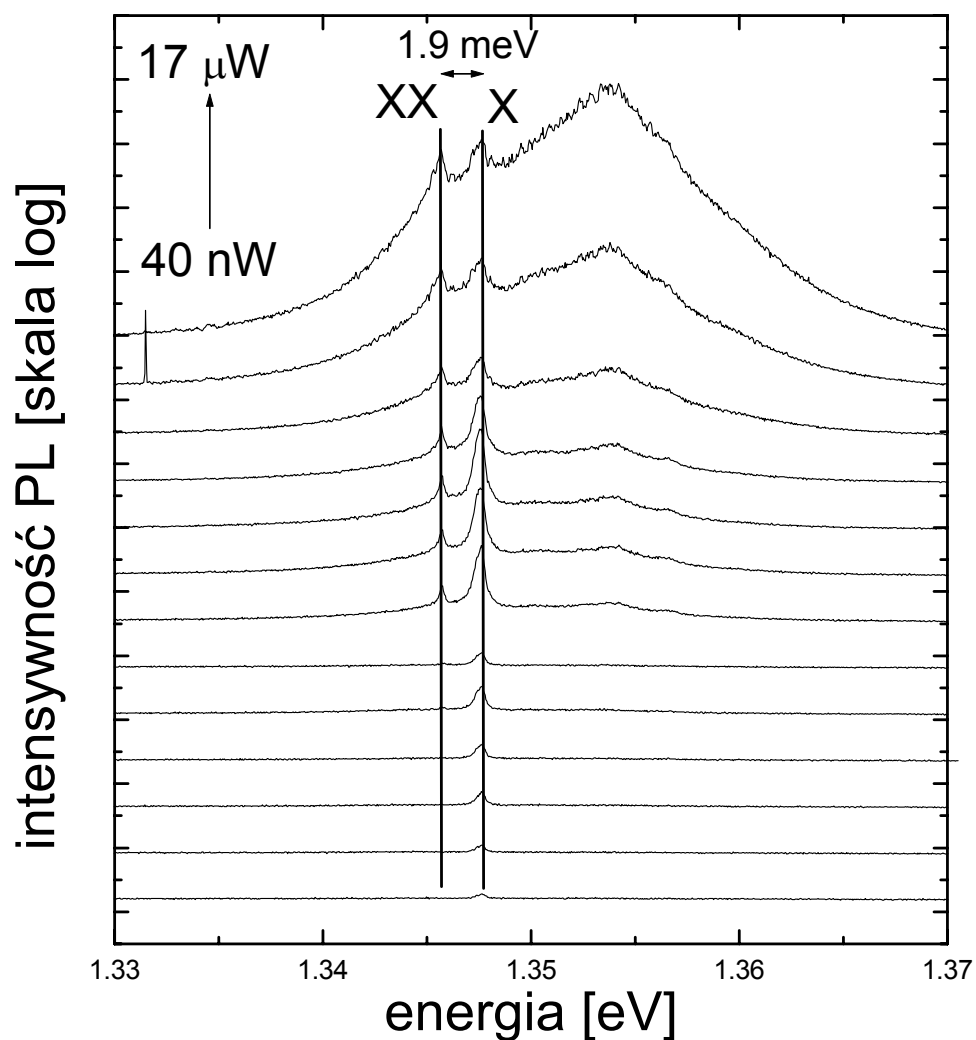
Przeanalizowano również szerokości połówkowe poszczególnych pików pochodzących od pojedynczych kropek kwantowych, co pozwoliło oszacować rozdzielczość spektralną układu na około 60  $\mu\text{eV}$ . Jest to więcej niż naturalna szerokość linii emisyjnej (wynikająca z czasu życia) z pojedynczej kropki (około 3  $\mu\text{eV}$ )<sup>93</sup>, ale jest to rozdzielczość wystarczająca do jednoznacznej obserwacji efektów wielociałowych (charakterystyczne energie wiązań kompleksów ekscytonowych są rzędu pojedynczych  $\text{meV}$ )<sup>90,91,92</sup>.

## **5.4 Kompleksy ekscytonowe**

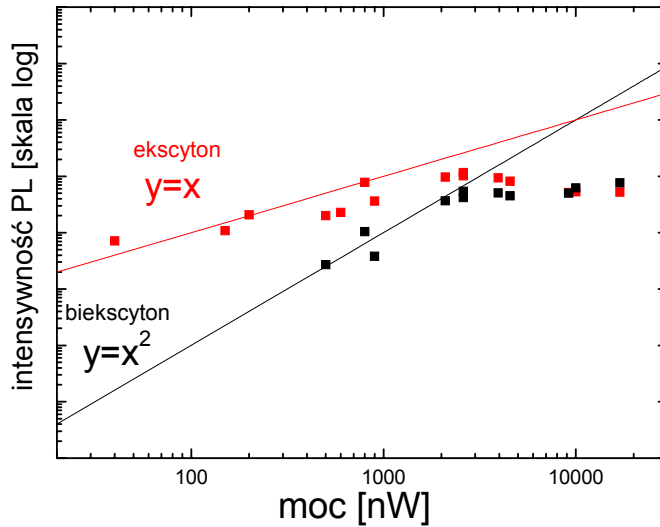
Skonstruowany układ wykorzystano do zbadania zależności luminescencji od mocy pobudzenia, dla różnych mes należących do struktury  $\mu\text{PL2}$ . W tym rozdziale przedstawione zostaną wyniki pomiarów dla dwóch mes, których emisja pokazuje wyraźnie rozdzielone linie pochodzące od pojedynczych kropek, zachowujące się zgodnie z przewidywaniami dla kompleksów ekscytonowych.

Na rys. 5.11 pokazano widma PL, zmierzone w 6 K, dla mesy o rozmiarze 300 nm, w funkcji mocy pobudzenia. Moc zmieniano w zakresie 40 nW – 17  $\mu\text{W}$ , co przy plamce rozmiaru 2  $\mu\text{m}^2$  odpowiada przedziałowi gęstości mocy od 1  $\text{W}/\text{cm}^2$  do 425  $\text{W}/\text{cm}^2$ . Przy najmniejszych mocach pomiaru widać tylko jedną linię, przy energii 1.3475 eV, o obserwowanym poszerzeniu równym rozdzielczości układu pomiarowego. Linię tą przypisano emisji ekscytonowej z pojedynczej kropki kwantowej położonej w centrum mesy. Przy większych mocach pobudzenia po stronie niższych energii (przy 1.3456 eV) pojawia się druga linia emisyjna, której intensywność rośnie szybciej od linii pierwotnej. Różnica energii pomiędzy nimi wynosi 1.9 meV. Dla znacznych mocy pobudzenia pojawia się emisja całego zespołu kropek kwantowych, leżących prawdopodobnie na obrzeżach badanej mesy, skutkująca zmianami tła, na którym wyraźnie widoczne są jednak dalej dwie linie. W celu zbadania zmian intensywności obserwowanych pików emisyjnych w funkcji

mocy pobudzenia, obliczono pola powierzchni pików, przyjmując całkę pod krzywą jako miarę intensywności. Dla większych mocy, gdy ujawnia się tło, odejmowano je stosując przybliżenia wielomianami. Istnienie tła powoduje jednak, że najbardziej wiarygodne są wyniki dla najmniejszych i średnich mocy pobudzenia. Na rys. 5.12 pokazano wyznaczone intensywności.

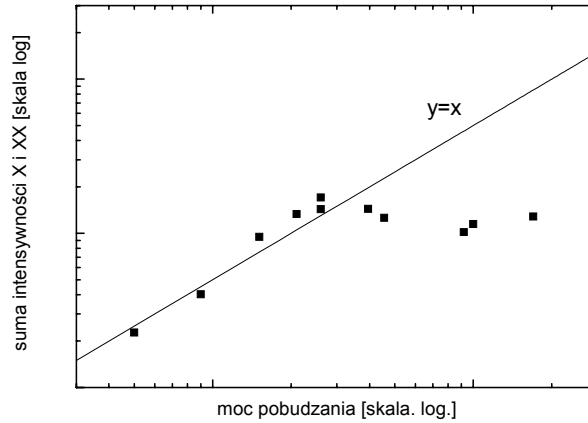


**Rysunek 5.11.** Widma fotoluminescencji, zmierzone na strukturze  $\mu\text{PL}2$ , na mesie o rozmiarze 300 nm, w 6 K, dla różnych mocy pobudzenia, pokazane w skali logarytmicznej. Linie pionowe wskazują energie zmierzonych linii emisyjnych.

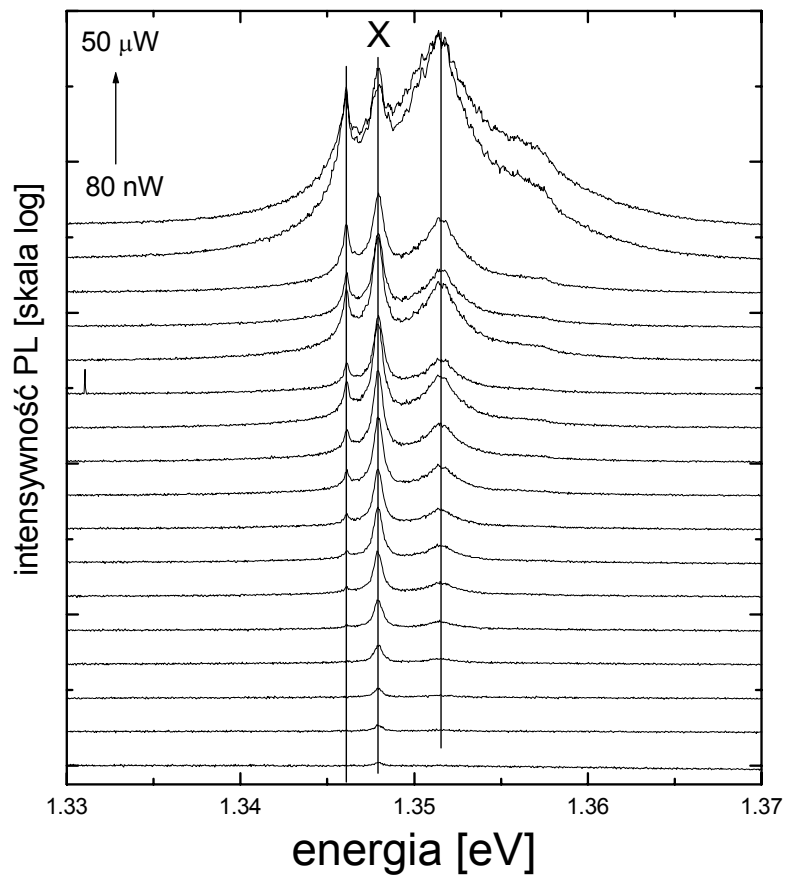


**Rysunek 5.12.** Intensywność luminescencji w funkcji mocy pobudzenia zmierzona w temperaturze 6 K. pełne kwadraty pokazują punkty pomiarowe, linie pokazują zależności funkcyjne opisane na rysunku. Kolor czerwony odpowiada ekscytonowi, kolor czarny biekscytonowi.

Punkty pomiarowe oznaczone czerwonymi kwadratami odpowiadają linii o wyższej energii. Ich zachowanie jest typowe dla emisji ekscytonowej. Dla niższych mocy intensywność jest liniową funkcją mocy pobudzenia, powyżej pewnej mocy następuje nasycenie, związane z wypełnieniem gęstości stanów. Druga linia emisyjna, o niższej energii, pojawia się przy mocach bliskich mocy nasycenia ekscytonu i następnie jej intensywność rośnie kwadratowo z mocą pobudzenia, by osiągnąć również nasycenie. Jest to zachowanie charakterystyczne dla biekscytonu, czyli kompleksu składającego się dwóch ekscytonów. Wyznaczona energia wiązania wynosi 1.9 meV, co jest wartością zgodną z podawanymi w literaturze. Aby dodatkowo potwierdzić, że obserwowana emisja pochodzi z różnych obiektów w jednej kropce na rys. 5.13 wykreślono zależność sumy intensywności w funkcji mocy. W przypadku przejść z ekscytonu i biekscytonu, związanych w tej samej kropce, dla małych mocy pobudzenia, suma ta powinna liniowo zależeć od mocy. Takie też zachowanie zaobserwowano (zobacz rys. 5.13).

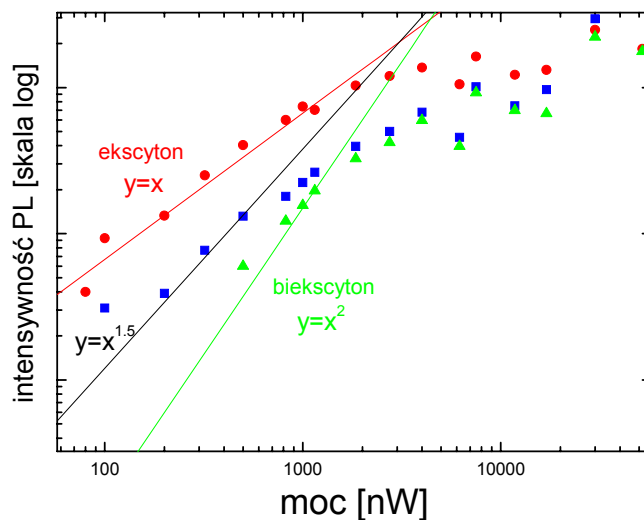


**Rysunek 5.13.** Suma intensywności przejścia ekscytonowego i bieksytonowego w funkcji mocy pobudzenia, pokazana w skali podwójnie logarytmicznej. Linia prosta jest wskazówką dla oka.



**Rysunek 5.14.** Widma fotoluminescencji, zmierzone na strukturze  $\mu\text{PL}2$ , na mesie o rozmiarze 300 nm, w 6 K, dla różnych mocy pobudzenia, pokazane w skali logarytmicznej. Linie pionowe wskazują energie zmierzonych linii emisyjnych.

Analogiczne pomiary przeprowadzono dla innej masy, również o rozmiarze 300 nm, widma fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzenia pokazano na rys. 5.14. Tym razem zaobserwowano trzy linie emisyjne widoczne na rosnącym tle. Linia pojawiająca się przy najmniejszej mocy pobudzenia, przy energii 1.3479 eV (bardzo podobnej do energii poprzednio pokazanego przejścia ekscytonowego, co świadczy o bardzo dużej jednorodności badanych kropek), oraz linia pojawiających się przy wyższych mocach pobudzenia, o energii 1.3461 eV, mają obserwowane poszerzenia równe rozdzielczości układu, czyli mogą pochodzić z tej samej kropki leżącej pośrodku masy. Różnica ich energii wynosi 1.9 meV i podobnie jak położenia energetyczne doskonale zgadza się z pokazaną powyżej parą ekscyton-biekscyton. Trzecia linia ma większą energię (1.3525 eV) i większe poszerzenie, leży więc poza centrum masy. Wykresy zależności intensywności przejść od mocy pobudzenia pokazano na rys. 5.15.

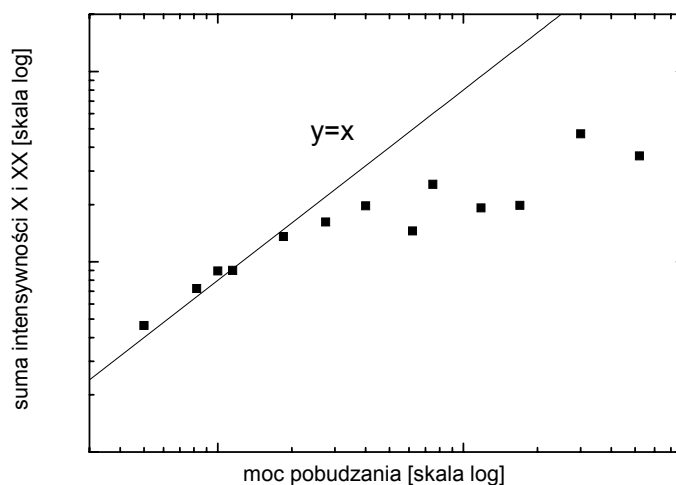


**Rysunek 5.15.** Intensywność luminescencji w funkcji mocy pobudzenia zmierzona w temperaturze 6 K. Pełne figury pokazują punkty pomiarowe, linie pokazują zależności funkcyjne opisane na rysunku. Kolor czerwony odpowiada ekscytonowi, kolor zielony biekscytonowi, niebieskie punktu odpowiadają przejściom z innej kropki.

Trudności analizy intensywności dla wyższych mocy, w których znaczną rolę odgrywa zmieniające się tło, pochodzące od emisji z dodatkowych kropek, każą skoncentrować się na niższych mocach. Dla punktów oznaczonych kolorem czerwonym,



odpowiadające środkowemu pikowi, wyraźnie widać zachowanie typowe dla ekscytonu, czyli liniową zależność od mocy i występowanie nasycenia. Punkty zielone, dla pików o najniższej energii, pokazują kwadratową zależność, typową dla bieksytonu. Punkty niebieskie odpowiadają emisji z innej kropki, ich obserwowana zależność od mocy jest pomiędzy liniową, a kwadratową, może być jednak zafałszowana przez niecentralne położenie. Potwierdza to fakt zaobserwowania kolejnej pary ekscyton-bieksyton, o energii wiązania 1.9 meV.



**Rysunek 5.17.** Suma intensywności przejścia ekscytonowego i bieksytonowego w funkcji mocy pobudzenia, pokazana w skali podwójnie logarytmicznej. Linia prosta jest wskazówką dla oka.

Podobnie jak dla poprzedniego przypadku, prawidłowość interpretacji pochodzenia linii emisyjnych potwierdzono wykreślając zależność sumy intensywności przejścia ekscytonowego i bieksytonowego od mocy pobudzenia. Wyznaczona zależność, pokazana na rys. 5.17, jest zgodna z teorią, czyli jest liniowa dla małych mocy.

Przedstawione wyniki pomiarów pokazały, że skonstruowany układ pozwala badać zjawiska wielociałowe w pojedynczych kropkach kwantowych, dając dodatkowe narzędzie do badania ich własności. Udało się wyznaczyć energię wiązania bieksytonu w układzie nietypowych kropek kwantowych InGaAs/InAs, o 45 % zawartości indu oraz oszacowano energię w układzie dużych, wydłużonych kropek o 30 % zawartości indu.

## 6. Podsumowanie

Dzięki zastosowaniu techniki spektroskopii optycznej, takich jak fotoodbicie, fotoluminescencja oraz fotoluminescencja w wersji o wysokiej rozdzielczości przestrzennej i spektralnej (mikrofotoluminescencja), zbadano właściwości struktur półprzewodnikowych zawierających kropki i kreski kwantowe. Większość pomiarów PR wykonano w temperaturze pokojowej, co jest szczególnie istotne przy badaniach struktur zorientowanych na praktyczne zastosowania.

W części pierwszej wyników eksperymentalnych przedstawiono, jak wykorzystanie zalet spektroskopii fotoodbiciowej, wynikających z jej modulacyjnego i absorpcyjnego charakteru, uzupełnionych pomiarami fotoluminescencji, pozwoliło na określenie struktury energetycznej układów kropek kwantowych, kresek kwantowych oraz kresek w studni.

Pomiary wykonano na strukturach, w których kropki i kreski powstawały z materiału InAs, nakładanego na podłoża z materiałów GaAs oraz InP. Stwierdzono, że układy zawierające kropki kwantowe InAs/GaAs, emitujące w obszarze drugiego okna telekomunikacyjnego, przy  $1.3 \mu\text{m}$ , mają strukturę energetyczną korzystną do zastosowań jako lasery czy wzmacniacze optyczne. Pokazano, że w układach InAs/InP parametry wzrostu mają kluczowe znaczenie, mogą nawet doprowadzić do powstania kresek kwantowych, czyli obiektów o znacznie wydłużonym jednym z wymiarów. Takie kropki i kreski, w zależności od swoich rozmiarów, mogą emitować w obszarze  $1.5 - 1.8 \mu\text{m}$ . Umieszczenie kresek w dodatkowej studni kwantowej pozwala przesunąć emisję aż do  $2 \mu\text{m}$  i dodatkowo pozwala kontrolować układ poziomów związanych.

Następnie określono własności warstw zwilżających, zawsze obecnych w układach samorosnących, powstających metodą Straskiego-Krastanowa. Wykazano, że grubość krytyczna w strukturach InAs/GaAs jest stała (zdeteminowana przez naprężenia), nie zależy od parametrów wzrostu. W układach InAs/InP sytuacja jest bardziej skomplikowana. Zaproponowano dwa warianty parametrów grubości krytycznej oraz wartości nieciągłości pasm, tłumaczące obserwowane widma PR. Na tym etapie badań rozstrzygnięcie na korzyść któregoś z nich (lub przyjęcie, że grubość krytyczna zależy od warunków wzrostu) nie jest możliwe.

Dla obydwu zagadnień pokazano, że bogactwo informacji uzyskiwanych z widm PR, w połączeniu z obliczeniami w prostych modelach teoretycznych, pozwala określać istotne parametry układu, jak np. wartości grubości krytycznych czy nieciągłości pasm.

Użyte metody w zastosowaniu do całych zespołów kropek umożliwiają określenie istotnych właściwości struktur z kropkami kwantowymi. W celu zbadania subtelnych zjawisk występujących w pojedynczych kropkach kwantowych, skonstruowano układ do pomiarów mikrofotoluminescencji. Układ ten posiada rozdzielczość przestrzenną i spektralną wystarczającą do obserwacji linii luminescencyjnych pochodzących od pojedynczych kropek, co potwierdzono odpowiednimi pomiarami testowymi. Zastosowanie go do badania oddziaływań wielociałowych w kropkach kwantowych pozwoliło na zaobserwowanie emisji bieksytonu i wyznaczenie jego energii wiązania w nietypowych układach kropek InGaAs/GaAs, o małych zawartościach indu (niskich naprężeniach), przez co również o nietypowych kształtach i rozmiarach.

## Lista publikacji autora

### Publikacje w czasopismach:

1. **W. Rudno-Rudziński**, R. Kudrawiec, G. Sęk, J. Misiewicz, A. Somers, R. Schwerberger, J. P. Reithmaier, A. Forchel, „Photoreflectance investigations of energy level structure of InAs quantum dashes embedded in InGaAs/InGaAlAs quantum well grown on InP substrate”, przyjęty do druku w *Phys. Stat. Sol. C*
2. **W. Rudno-Rudziński**, R. Kudrawiec, P. Podemski, G. Sęk, J. Misiewicz, A. Somers, R. Schwerberger, J. P. Reithmaier, A. Forchel, „Photoreflectance-probed excited states in InAs/InGaAlAs quantum dashes grown on InP substrate”, przyjęty do druku w *Appl. Phys. Lett.*
3. **W. Rudno-Rudziński**, G. Sęk, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, A. Somers, R. Schwerberger, J. P. Reithmaier, A. Forchel, “Photoreflectance investigation of InAs quantum dashes embedded in In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.23</sub>Al<sub>0.24</sub>As quantum well grown on InP substrate”, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 141915 (2006)

### Artykuł wybrany do publikacji w Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology

4. **W. Rudno-Rudziński**, K. Ryczko, G. Sek, J. Misiewicz, M. J. da Silva, A.A. Quivy, “Photoreflectance study of energy level structure of self-assembled InAs/GaAs quantum dots emitting at 1.3  $\mu$ ”, *Solid State Commun.*, **135**, 232-236, (2005)
5. **W. Rudno-Rudzinski**, G. Sęk, K. Ryczko, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, A. Somers, R. Schwerberger, J. P. Reithmaier, A. Forchel, “Optically probed wetting layer in InAs/InGaAlAs/InP quantum-dash structures”, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 101904-1-3, (2005)

### Artykuł wybrany do publikacji w Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology

6. **W. Rudno-Rudziński**, R. Kudrawiec, K. Ryczko, P. Sitarek, J. Misiewicz, J. Derluyn, and I. Moerman „Correlation between nitrogen incorporation and optical quality in MOCVD-grown Ga(In)NAs investigated by photoluminescence and modulation spectroscopy”, *Physica Status Solidi C*, **2**, 329-32, (2004)
7. J. Derluyn, I. Moerman, M. R. Leys, G. Sek, R. Kudrawiec, **W. Rudno-Rudziński**, K. Ryczko, J. Misiewicz “Control of nitrogen incorporation in MOCVD-grown Ga(In)NAs” *Journal of Applied Physics*, **94**, no.4, 2752-4 (2003)

8. R. Kudrawiec, G. Sęk, **W. Rudno-Rudziński**, J. Misiewicz, J. Wójcik, B. J. Robinson, D. A. Thompson, P. Mascher, „Photoreflectance study of changes in the QW profile of 1.55 micrometer laser structure induced by SiO<sub>2</sub> cap layers”, *Material Science and Engineering B*, **101**, 232-235 (2003)
9. R. Kudrawiec, G. Sęk, **W. Rudno-Rudziński**, J. Misiewicz, J. Wójcik, B. J. Robinson, D. A. Thompson, P. Mascher, „Investigation of dielectric cap induced intermixing of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub>/InP quantum well laser structures by photoreflectance and photoluminescence spectroscopies”, *Material Science and Engineering B*, **101**, 137-141 (2003)
10. R. Kudrawiec, G. Sęk, **W. Rudno-Rudziński**, J. Misiewicz, J. Wójcik, B. J. Robinson, D. A. Thompson, P. Mascher, „ Investigation of the non-square InGaAsP/InP quantum wells in the electric field by photoreflectance”, *Acta Physica Pol. A*, **102**, 649 (2002)
11. R. Kudrawiec, G. Sęk, K. Ryczko, **W. Rudno-Rudziński**, J. Misiewicz, J. Wójcik, B. J. Robinson, D. A. Thompson, P. Mascher, „Photoreflectance study of the interdiffusion effects in the InGaAsP-based quantum well laser structures”, *Physica E*, **17** (2003) 602

#### **Prezentacje na konferencjach:**

1. E-MRS Fall Meeting, Warszawa 2003

Prezentacja plakatowa:

“Correlation between nitrogen incorporation and optical quality in MOCVD-grown Ga(In)NAs investigated by photoluminescence and modulation spectroscopy.”

2. XXXII International School on the Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec 2003

Prezentacja plakatowa:

“Photoluminescence and Photoreflectance of GaInAsN/GaAs Quantum Wells with Step-like Barriers”.

3. NanoSymposium 2004, PAN, Wrocław

Referat:

„Badanie własności optycznych samorosnących kropek kwantowych metodą fotoodbicia i fotoluminescencji.”

4. SPIE Annual Meeting, Denver, USA

Prezentacja plakatowa:

“Modulation spectroscopy of InAs/GaAs quantum dot structures.”

5. X Seminarium Powierzchnia i Struktury Cienkowarstwowe, Szklarska Poręba 2005

Referat:

„Optyczne własności struktur z kreskami kwantowymi przeznaczonych do zastosowań telekomunikacyjnych”

6. XXXIV International School on the Physics of Semiconducting Compounds “Jaszowiec 2005”, 2005

Prezentacja plakatowa:

“Optical Properties of InAs/InGaAlAs/InP Quantum-Dash Structures”

7. 4th International Conference on Quantum Dots, Chamonix, Francja

Prezentacje plakatowe:

"Photoreflectance investigations of energy level structure in InAs/InGaAlAs quantum dashes grown on InP substrate"

"Photoreflectance investigation of energy level structure of InAs quantum dashes embedded in InGaAs/InGaAlAs quantum well grown on InP substrate"

8. XXXV International School on the Physics of Semiconducting Compounds “Jaszowiec 2006”, 2006

Prezentacja plakatowa:

“2D-3D Growth Transition in Self-assembled InAs/GaAs Quantum Dot Structures Followed by Photoreflectance Spectroscopy”

## Dodatek A – Parametry materiałowe

W tabeli podano parametry materiałowe dla związków podwójnych.

parametr	InAs	GaAs	InP
przerwa wzbroniona [eV]	0.355	1.420	1.35
masa efektywna elektronu $m_e$ [ $m_0$ ]	0.022	0.067	0.009
masa dziury ciężkiej $m_{hh}$ [ $m_0$ ]	0.333	0.350	0.6
masa dziury lekkiej $m_{lh}$ [ $m_0$ ]	0.027	0.090	0.008
stała sieci $a_{lc}$ [Å]	6.0583	5.65325	5.8697
potencjał deformacyjny dla pasma przewodnictwa $a_v$ [eV]	-5.08	-7.17	-5.04
potencjał deformacyjny dla pasma walencyjnego $a_c$ [eV]	1.00	1.16	1.27
stała elastyczności $C_{11}$ [GPa]	832.9	1221	1011
stała elastyczności $C_{12}$ [GPa]	452.6	566	561
wartość sprzężenia spin-orbita $\Delta_{SO}$ [meV]	390	341	108

Dla wyznaczenia parametrów dla związków potrójnych i poczwórnych korzystano z interpolacji według wzorów podanych w pracach [94, 95].

## Dodatek B – Relacje Kramersa-Kroniga

Jeśli weźmiemy funkcję zmiennej zespolonej:

$$f(\omega) = f_1(\omega) + if_2(\omega)$$

spełniającą warunki:

$f(z)$  holomorficzna

$$|f(z)| \xrightarrow{|z| \rightarrow \infty} 0$$

$$\text{Im} z \geq 0$$

To można pokazać, że jej część rzeczywista i urojona są powiązane przez wzory:

$$f_1(\omega) = \frac{2}{\Pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' f_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2},$$

$$f_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\Pi} P \int_0^{\infty} \frac{f_1(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2},$$

gdzie P oznacza całkę w sensie wartości głównej, zwane relacjami Kramersa-Kroniga.

Jeśli teraz zdefiniujemy zespolona funkcję foteodbiciową jako:

$$\Delta \tilde{\rho}(E) = \Delta \rho_R(E) + i\Delta \rho_I(E) = \Delta \rho(E) \exp[i\Theta(E)],$$

gdzie mierzona wartość sygnału PR jest równa:

$$\frac{\Delta R}{R} = \Delta \rho_R = \Delta \rho_R \cos \Theta,$$

to na mocy relacji Kramersa-Kroniga część urojoną  $\Delta \rho_I(E)$  funkcji PR można obliczyć ze wzoru:

$$\Delta \rho_I(E) = \frac{2E_0}{\Pi} P \int_{E_a}^{E_b} \frac{\Delta R}{R} \frac{1}{E_0 - E} dE,$$

gdzie granice całkowania  $E_a$  i  $E_b$  wybiera się tak, by zawierały całą interesującą część widma (w której znajdują się rezonanse odpowiadające przejściom optycznym).

Wtedy moduł rezonansu  $\Delta \rho$  wyraża się prostym wzorem:

$$\Delta \rho = \sqrt{\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \Delta \rho_I^2}.$$



## Dodatek C – Moduły rezonansów fotoodbiciowych dla poszerzenia lorentzowskiego

W przypadku modelowania linii fotoodbiciowej pochodną funkcji dielektrycznej z poszerzeniem lorentzowskim, odpowiedź układu można opisać równaniem:

$$\frac{\Delta R}{R}(E) = \operatorname{Re} \left[ \sum_{j=1}^l C_j \cdot e^{i\vartheta_j} (E - E_j + i \cdot \Gamma_j)^{-m_j} \right],$$

gdzie:  $j$  numeruje kolejne rezonanse,  $l$  jest liczbą rezonansów,  $C$  – amplitudą rezonansu,  $\vartheta$  jest fazą,  $E$  – energią przejścia,  $\Gamma$  – poszerzeniem, a  $m$  zależy od wymiaru punktu krytycznego. Dla takiego przypadku moduł  $\Delta\rho$  przejścia będzie wyrażony wzorem:

$$\Delta\rho_j(E) = \frac{|C_j|}{\left[ (E - E_j)^2 + \Gamma_j^2 \right]^{\frac{m_j}{2}}}$$

## Bibliografia

---

- <sup>1</sup> A. Y. Cho, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **16**, 275 (1979)
- <sup>2</sup> Y.-W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1020 (1990)
- <sup>3</sup> S. Guha, A. Madhukar, K. C. Rajkumar, *Applied Physics Letters*, **57**, 2110 (1990)
- <sup>4</sup> M. Razegi, "The MOCVD Challenge", Vol. 1 i 2, *Adam Hilger*, Bristol
- <sup>5</sup> N. Carlsson, W. Seifert, A. Petersson, P. Castrillo, M. E. Pistol, L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3093 (1994)
- <sup>6</sup> Y. Arakawa, H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 939 (1982)
- <sup>7</sup> R.P. Sarzala, P. Mendla, M. Wasiak, P. Mackowiak, M. Bugajski, W. Nakwaski, *Opt. Quantum Electron.*, 331 (2004)
- <sup>8</sup> N. Kirstaedter, N.N. Ledentsov, M. Grundmann, D. Bimberg, V.M. Ustinov, S.S. Ruvimov, M.V. Maximov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, U. Richter, P. Werner, U. Gosele, J. Heydenreich, *Electron. Lett.*, **30**, 1416 (1994)
- <sup>9</sup> S. Fafard, K. Hinzer, S. Raymond, M. Dion, J. McCaffrey, Y. Feng, S. Charbonneau, *Science*, **274**, 1350 (1996)
- <sup>10</sup> H. Ishikawa, H. Shoji, Y. Nakata, K. Mukai, M. Sugawara, E. Egawa, N. Otsuka, Y. Sugiyama, T. Futatsugi, N. Yokoyama, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 16**, 794 (1998)
- <sup>11</sup> M. Pelton, C. Santori, J. Vuckovic, Z. Bingyang, G.S. Solomon, J. Plant, Y. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 233602 (2004)
- <sup>12</sup> E. Leobandung, G. Lingjie, Y. Wang, S.Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 938 (1995)
- <sup>13</sup> F. Hofmann, T. Heinzel, D.A. Wharam, J.P. Kotthaus, G. Bohm, W. Klein, G. Trankle, G. Weimann, *Phys. Rev. B*, **51**, 13872 (1995)
- <sup>14</sup> P. Zanardi, F. Rossi, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4752 (1998)
- <sup>15</sup> N.J. Craig, J.M. Taylor, E.A. Lester, C.M. Marcus, M.P. Hanson, A.C. Gossard, *Science*, **304**, 565 (2004)
- <sup>16</sup> L. Jacak, P. Hawrylak, A. Wójs, „Quantum dots”, *Springer-Verlag*, Heidelberg, Niemcy, 1998

- 
- <sup>17</sup> “Single Quantum Dots: Fundamentals, Applications and New Concepts”, P. Michler (ed.), *Springer*, 2004
- <sup>18</sup> O. J Glembocki, B. V. Shanabrook, „Photoreflectance spectroscopy of microstructures”, *Semiconductors and Semimetals*, D. G. Seiler (ed.), C. L. Littler (ed.), *Academic Press*, USA, Nowy Jork, **36**, 221 (1992)
- <sup>19</sup> F. H. Pollak, „Modulation spectroscopy of semiconductors and semiconductor microstructures”, *Handbook on Semiconductors*, M. Balkanski (ed.), Elsevier Science, Holandia, Amsterdam, **2**, 527 (1994)
- <sup>20</sup> J. Misiewicz, G. Sęk, P. Sitarek, „Spektroskopia fotoodbiciowa struktur półprzewodnikowych”, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław, 1999
- <sup>21</sup> J. Misiewicz, P. Sitarek, G. Sęk, „Introduction to the photoreflectance spectroscopy of semiconductor structures”, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław, 1999
- <sup>22</sup> J. Misiewicz, G. Sęk, P. Sitarek, *Optica Applicata*, **29**, 327 (1999).
- <sup>23</sup> J. Misiewicz, P. Sitarek, G. Sęk, *Opto-electronics Review*, **8**, 1 (2000)
- <sup>24</sup> G. Sek, J. Misiewicz, K. Ryczko, M. Kubisa, F. Heinrichsdorff, O. Stier, D. Bimberg, *Solid State Commun.*, **110** (1999) 657
- <sup>25</sup> G. Sęk, K. Ryczko, J. Misiewicz, M. Bayer, F. Klopff, J.P. Reithmaier, A. Forchel, *Solid State Commun.*, **117** (2001) 401
- <sup>26</sup> L. Aigouy, T. Holden, F.H. Pollak, N.N. Ledentsov, W.M. Ustinov, P.S. Kopev, D. Bimberg, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 3329
- <sup>27</sup> G.L. Rowland, T.J.C. Hosea, S. Malik, D. Childs, R. Murray, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 3268
- <sup>28</sup> G. Bastard, „Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures”, *John Wiley & Sons*, Anglia 1991
- <sup>29</sup> Ji G., D. Huang, U. K. Reddy, T. S. Henderson, R. Houdre, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, **62**, 3366 (1987)
- <sup>30</sup> G. Arnaud, J. Allegre, P. Lefebvre, H. Mathieu, L. K. Howard, D. J. Dunstan, *Phys. Rev. B*, **46**, 15290 (1992)

- 
- <sup>31</sup> L. C. Andreani, D. De Nova, S. Di Lernia, M. Geddo, G. Guizzetti, M. Patrini, C. Bocchi, A. Bosacchi, C. Ferrari, S. Franchi, *J. Appl. Phys.*, **78**, 6745 (1995)
- <sup>32</sup> J. Brubach, A.Yu. Silov, J.E.M. Haverkort, W. van der Vlieten, J.H. Wolter, *Phys. Rev. B*, **61**, 16833 (2000)
- <sup>33</sup> F. Adler, M. Geiger, A. Bauknecht, F. Scholz, H. Schweizer, M.H. Pilkuhn, B. Ohnesorge, A. Forchel, *J. Appl. Phys.*, **80**, 4019 (1996)
- <sup>34</sup> I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, *Journal of Applied Physics*, **89**, 5815 (2001)
- <sup>35</sup> M. Geddo, M. Capizzi, A. Patane, F. Martelli, *Journal of Applied Physics* **84**, 3374 (1998)
- <sup>36</sup> A. Wójs, P. Hawrylak, S. Fafard, L. Jacak, *Phys. Rev. B*, **54**, 5604 (1996)
- <sup>37</sup> M. Grundmann, O. Stier, D. Bimberg, *Phys. Rev. B*, **52**, 11969 (1995)
- <sup>38</sup> D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, „Quantum dot heterostructures“, *John Wiley & Sons Ltd*, Chichester, Anglia, 1999
- <sup>39</sup> O. Stier, M. Grundmann, D. Bimberg, *Phys. Rev. B*, **59**, 5688 (1999)
- <sup>40</sup> E. J. Midwinter, Y. L. Guo, „Optoelektronika i technika światłowodowa“, *WKiŁ*, Warszawa (1995)
- <sup>41</sup> V. M. Ustinov, A. E. Zhukow, *Semicond. Sci. Technol.*, **15**, R41 (2000)
- <sup>42</sup> “Diluted Nitride Semiconductors”, M. Henini (ed.), *Elsevier Science*, 2005
- <sup>43</sup> Y. Yamamoto, T. Tassone, H. Cao, “Semiconductor Cavity Quantum Electrodynamics”, *Springer*, 2000
- <sup>44</sup> K. J. Vahala, *Nature*, **424**, 839 (2003)
- <sup>45</sup> M. Sugawara (ed.), „Self-assembled InGaAs/GaAs quantum dots”, *Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, San Diego, CA, USA, (1999)
- <sup>46</sup> T. P. Pearsall (ed.), „Quantum semiconductor devices and technologies”, *Kluwer Academic Publishers*, Norwell, Massachusetts, USA, (2000)
- <sup>47</sup> L. N. Stranski, L. Krastanow, *Akad. Wiss., Lit. Mainz Math. Naturwiss.* K1 Iib 146 (1939) 797
- <sup>48</sup> K. Matsuda, T. Matsumoto, H. Saito, K. Niski, T. Saiki, *Physica E*, **7**, 377 (2000)

- 
- <sup>49</sup> M. Motyka, G. Sęk, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, B. Alloing, L. H. Li, A. Fiore, wysłany do *Journal of Applied Physics*
- <sup>50</sup> B. O. Seraphin, N. Bottka, *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 104 (1965)
- <sup>51</sup> B. O. Seraphin, N. Bottka, **145**, 628 (1966)
- <sup>52</sup> K. Jezierski, P. Markiewicz, J. Misiewicz, M. Panek, B. Sciana, R. Korbutowicz, M. Tlaczala, *J. Appl. Phys.*, **77**, 4139 (1995)
- <sup>53</sup> T.J.C. Hosea, *Phys. Status Solidi B*, **189**, 531 (1995)
- <sup>54</sup> D. E. Aspnes, *Surf. Sci.*, **37**, 418 (1973)
- <sup>55</sup> D. E. Aspnes, *Phys. Rev.*, **153**, 972 (1967)
- <sup>56</sup> H. Shen, F. H. Pollak, *Phys. Rev. B*, **42**, 7097 (1990)
- <sup>57</sup> H. Shen, M. Dutta, *J. Appl. Phys.*, **78**, 2151 (1995)
- <sup>58</sup> R. Glosser, N. Bottka, *Proc. SPIE*, **794**, 88 (1987)
- <sup>59</sup> O. J. Glembocki, *Proc. SPIE*, **1286**, 2 (1990)
- <sup>60</sup> F. H. Pollak, O. J. Glembocki, *Proc. SPIE*, **946**, 2 (1988)
- <sup>61</sup> B. V. Shanabrook, O. J. Glembocki, and W. T. Beard, *Phys. Rev. B*, **35**, 2540 (1987)
- <sup>62</sup> M. J. da Silva, A. A. Quivy, S. Martini, T. E. Lamas, E.C.F. da Silva, J. R. Leite, *Applied Physics Letters*, **82**, 2646 (2003)
- <sup>63</sup> Y. Nakata, K. Mukai, M. Sugawara, K. Ohtsubo, H. Ishikawa, N. Yokoyama, *Journal of Crystal Growth*, **208**, 93 (2000)
- <sup>64</sup> N. Kallergi, B. Roughani, J. Aubel, S. Sundaram, *Journal of Applied Physics*, **68**, 4656 (1990)
- <sup>65</sup> S. Ghosh, B. M. Arora, *Journal of Applied Physics*, **81**, 6968 (1997)
- <sup>66</sup> R. H. Wang, A. Stintz, P. M. Varangis, T. C. Newell, H. Li, K. J. Malloy, L. F. Lester, *IEEE Photonics Technology Letters*, **13**, 767 (2001)
- <sup>67</sup> R. Schwertberger, D. Gold, J. P. Reithmaier, A. Forchel, *IEEE Photonics Technology Letters*, **14**, 735 (2002)
- <sup>68</sup> L. Bach, W. Kaiser, R. Schwertberger, J.P. Reithmaier, A. Forchel, *Electronics Letters*, **39**, 985 (2003)
- <sup>69</sup> M. Gioannini, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **40**, 364 (2004)

- 
- <sup>70</sup> H. Dery, E. Benisty, A. Epstein, R. Alizon, V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, R. Schwertberger, D. Gold, J. P. Reithmaier, A. Forchel, *Journal of Applied Physics*, **95**, 6103 (2004)
- <sup>71</sup> B. Salem, T. Benyattou, G. Guillot, C. Bru-Chevallier, G. Bermond, C. Monat, G. Hollinger, M. Gendry, *Physical Review B*, **66**, 193305 (2002)
- <sup>72</sup> P. Miska, J. Even, C. Platz, B. Salem, T. Benyattou, G. Guillot, C. Bru-Chevallier, G. Bremond, K. Moumanis, F. H. Julien, O. Marty, C. Monat, M. Gendry, *Journal of Applied Physics*, **95**, 1074 (2004)
- <sup>73</sup> A. Sauerwald, T. Kummel, and G. Bacher, A. Somers, R. Schwertberger, J.P. Reithmaier, and A. Forchel, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 253112 (2005)
- <sup>74</sup> R. Kudrawiec, L. Bryja, J. Misiewicz, A. Forchel, *Materials Science&Engineering B.*, **110**, 42 (2004)
- <sup>75</sup> M. Colocci, M. Gurioli, A. Vinatteri, *J. Appl. Phys.*, **68**, 2809 (1990)
- <sup>76</sup> S.-H. Wei and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2011 (1998)
- <sup>77</sup> Y. Chen and J. Washburn, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4046 (1996)
- <sup>78</sup> D. Leonard, K. Pond and P. M. Petroff, *Phys. Rev. B*, **50**, 11687 (1994)
- <sup>79</sup> I. Daruka and A.L. Barabasi, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3027 (1997)
- <sup>80</sup> P. Disseix, J. Leymarie, A. Vasson, A. M. Vasson, C. Monier, N. Grandjean, M. Leroux, J. Massis, *Phys. Rev. B*, **55**, 2406 (1997)
- <sup>81</sup> A. Madhukar, Q. Xie, P. Chen, A. Konkar, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2727 (1994)
- <sup>82</sup> M. D. Kim, S. K. Noh, S. C. Hong, T. W. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 553 (2003)
- <sup>83</sup> A. O. Kosogov, P. Werner, U. Gösele, N. N. Ledentsov and D. Bimberg, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, N. A. Bert, and Zh. I. Alferov, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3072 (1996)
- <sup>84</sup> P. Sitarek, H. P. Hsu, H. S. Chen, Y. S. Huang, J. S. Wang, C. M. Lai, L. C. Wei, R. S. Hsiao, S. Y. Lin, J. Y. Chi, *Proc. of 5th IEEE Conference on Nanotechnology, Nagoya, Japan*, vol. 1, p. 324, July 2005
- <sup>85</sup> Y. H. Chen, J. Sun, P. Jin, Z. G. Wang, Z. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 071903 (2006)
- <sup>86</sup> H. Lee, S. M. Kim, Y. J. Park, E. K. Kim, *J. Appl. Phys.*, **90**, 2290 (2001)

- 
- <sup>87</sup> M. Gendry, V. Drouot, C. Satinelli, G. Hollinger, C. Miossi, M. Pitaval, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **10**, 1829 (1992)
- <sup>88</sup> H. Li, Q. Zhuang, X. Kong, Z. Wang, T. Daniels-Race, *Journal of Crystal Growth*, **205**, 613 (1999)
- <sup>89</sup> K. Ryczko, G. Sęk, M. Motyka, J. Andrzejewski, K. Wysocka, J. Misiewicz, B. Alloing, L. H. Li, A. Fiore, G. Patriarche, wysłany do *Journal of Applied Physics*
- <sup>90</sup> G. A. Narvaez, G. Bester, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **72**, 245318 (2005)
- <sup>91</sup> M. Bayer, T. Gutbrod, A. Forchel, V. D. Kulakovskii, A. Gorbunov, M. Michel, R. Steffen, K. H. Wang, *Phys. Rev. B*, **58**, 4740 (1998)
- <sup>92</sup> A. D. Yoffe, *Adv. Phys.*, **50**, 1 (2001)
- <sup>93</sup> M. Bayer, A. Forchel, *Phys Rev B*, **65**, 041308R (2002)
- <sup>94</sup> J. Minch, S. H. Park, T. Keating, S. L. Chuang, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **35**, 771 (1999)
- <sup>95</sup> T. Ishikawa, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **30**, 562 (1994)