

**AUTOREFERAT**

*Studnie kwantowe ZnO w nanosłupkach i strukturach planarnych Zn(Mg,Cd)O otrzymywane na wybranych podłożach*

**Mieczysław A. Pietrzyk**



**Instytut Fizyki PAN**

<b>1. Imię i Nazwisko.....</b>	<b>3</b>
<b>2. Wykształcenie i stopnie naukowe.....</b>	<b>3</b>
<b>3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....</b>	<b>3</b>
<b>4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.....</b>	<b>3</b>
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego .....	3
4.2. Lista publikacji osiągnięcia naukowego.....	3
4.3. Opis osiągnięcia naukowego .....	4
4.4. Bibliografia.....	28
<b>5. Informacja o aktywności naukowej.....</b>	<b>29</b>
5.1. Opis dorobku naukowego nie związanego z tematem habilitacji przed uzyskaniem stopnia doktora.....	29
5.2. Opis dorobku naukowego nie związanego z tematem habilitacji po uzyskaniu stopnia doktora.....	31
5.3. Informacja o wystąpieniach na krajowych lub międzynarodowych konferencjach naukowych lub artystycznych, z wyszczególnieniem przedstawionych wykładów na zaproszenie i wykładów plenarnych.....	34
5.4. Informacja o udziale w komitetach organizacyjnych i naukowych konferencji krajowych lub międzynarodowych.....	35
5.5. Informacja o uczestnictwie w pracach zespołów badawczych realizujących projekty finansowane w drodze konkursów krajowych lub zagranicznych, z podziałem na projekty zrealizowane i będące w toku realizacji, oraz z uwzględnieniem informacji o pełnionej funkcji w ramach prac zespołów .....	35
5.6. Informacja o odbytych stażach w instytucjach naukowych lub artystycznych, w tym zagranicznych, z podaniem miejsca, terminu, czasu trwania stażu i jego charakteru .....	36
5.7. Informacja o recenzowanych pracach naukowych lub artystycznych, w szczególności publikowanych w czasopiśmie międzynarodowych .....	36
5.8. Uzyskane prawa własności przemysłowej, w tym uzyskane patenty, krajowe lub międzynarodowe.....	37
5.9. Informacja o wykonanych ekspertyzach lub innych opracowaniach wykonanych na zamówienie instytucji publicznych lub przedsiębiorców .....	37
<b>6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę .....</b>	<b>37</b>
<b>7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej .....</b>	<b>37</b>

## 1. Imię i Nazwisko

Mieczysław Antoni Pietrzyk

## 2. Wykształcenie i stopnie naukowe

- 2005-2010      Polska Akademia Nauk, Instytut Fizyki w Warszawie  
Uzyskany stopień: **doktor nauk fizycznych**  
Praca doktorska : *Wkład otwartych powłok 3d i 4f do struktury elektronowej  
wybranych półprzewodników IV-VI z Mn, Gd i Eu.*  
Promotor: prof. dr hab. Bogdan Kowalski
- 1999-2004      Politechnika Śląska w Gliwicach  
Uzyskany stopień: **magister inżynier**  
Praca magisterska: *Elektryczne i akustyczne badanie dwuwarstwowych struktur  
sensorowych*  
Promotor: 

prof. dr hab. Marian Urbańczyk
--------------------------------

## 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 01.04.2018 do dziś              Instytut Fizyki Polska Akademia Nauk  
Stanowisko: adiunkt
- 01.01.2010-31.03.2018        Instytut Fizyki Polska Akademia Nauk  
Stanowisko: fizyk
- 01.01.2005 – 31.12.2009      Instytut Fizyki Polska Akademia Nauk  
Stanowisko: doktorant

## 4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce

### 4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego:

**Studnie kwantowe ZnO w nanosłupkach i strukturach planarnych  
Zn(Mg,Cd)O otrzymywane na wybranych podłożach**

### 4.2 Lista publikacji osiągnięcia naukowego

[H1] M.A. Pietrzyk, M. Stachowicz, A. Wierzbicka, P. Dłuzewski, D. Jarosz, E. Przędziecka A. Kozanecki, *Growth conditions and structural properties of ZnMgO nanocolumns on Si(111)*, J. Cryst. Growth 408 (2014) 102-106

- [H2] M.A. Pietrzyk, M. Stachowicz, A. Reszka, A. Kozanecki, *Optical investigations of ZnO/ZnMgO quantum wells in self-assembled ZnMgO nanocolumns grown on Si (111) by MBE*, J. Lumin. 179 (2016) 610-615
- [H3] M.A. Pietrzyk, M. Stachowicz, D. Jarosz, R. Minikayev, M. Zielinski, P. Dłuzewski, A. Kozanecki, *Properties of ZnO/ZnMgO nanostructures grown on r-plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by molecular beam epitaxy*, J. Alloys Compd. 650 256-261 (2015)
- [H4] M.A. Pietrzyk, M. Stachowicz, A. Wierzbicka, A. Reszka, E. Przeddziecka, A. Kozanecki, *Properties of ZnO single quantum wells in ZnMgO nanocolumns grown on Si (111)*, Opt. Mater. 42 406–410 (2015)
- [H5] M. A. Pietrzyk, M. Stachowicz, P. Dłuzewski, A. Wierzbicka, A. Kozanecki, *Self-organized ZnMgO nanocolumns with ZnO/ZnMgO quantum wells on c-plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by MBE: growth conditions and properties*, J. Alloys Compd. 737, 748-751 (2018)
- [H6] M.A. Pietrzyk, A. Wierzbicka, M. Stachowicz, D. Jarosz, A. Kozanecki, *Fabrication and characterization of ZnMgO nanowalls on 4H-SiC by MBE method*, J. Appl. Crystallogr. 52, 168-170 (2019)
- [H7] M.A. Pietrzyk, A. Wierzbicka, E. Zielony, A. Pieniazek, R. Szymon, E. Placzek-Popko, *Fundamental studies of ZnO nanowires with ZnCdO/ZnO multiple quantum wells grown for tunable light emitters*, Sensor. Actuator. A- Phys. 315, 112305 (2020)
- [H8] M.A. Pietrzyk, E. Płaczek-Popko, K.M. Paradowska, E. Zielony, M. Stachowicz, A. Reszka, A. Kozanecki, *Optoelectronic properties of ZnO/ZnMgO multiple quantum wells in ZnMgO nanocolumns grown on Si (111)*, J. Alloys Compd. 717, 41-47 (2017)
- [H9] M. Stachowicz, M.A. Pietrzyk, J.M. Sajkowski, E. Przeddziecka, H. Teisseyre, B. Witkowski, E. Alves, A. Kozanecki, *Asymmetric ZnO/ZnMgO double quantum well structures grown on m-plane ZnO substrates by MBE*, J. Lumin. 186, 262-267 (2017)
- [H10] J. Andrzejewski, M. A. Pietrzyk, D. Jarosz, A. Kozanecki, *Optical measurements and theoretical modelling of excitons in double ZnO/ZnMgO quantum wells in an internal electric field*, Materials, 14, 7222 (2021)

### 4.3 Opis osiągnięcia naukowego

#### Wprowadzenie – tło naukowe badań

W ostatniej dekadzie możemy zaobserwować gwałtowny rozwój badań nad półprzewodnikami szeroko-przerwowymi. Ze względu na swoje unikalne własności fizyczne szczególnie ważny jest tlenek cynku (ZnO). Wysoka ruchliwość elektronów, wysoka przewodność cieplna, energia wiązania ekscytonu rzędu 60 meV [1] w temperaturze pokojowej (podczas gdy dla wynosi ona GaN = 25 meV), to tylko niektóre właściwości, które można wykorzystać w optoelektronice, w urządzeniach piezoelektrycznych, w przezroczystej i spinowej elektronice oraz w sensorach chemicznych [2,3]. Oprócz szerokiej przerwy energetycznej (3.3 eV) [4], ZnO charakteryzuje się także wysoką transmisją optyczną w obszarze widzialnym, jak również parametrami elektrycznymi kontrolowanymi, w zależności od warunków osadzania, w szerokim zakresie koncentracji swobodnych elektronów oraz ich

ruchliwości [5]. ZnO jest materiałem szeroko dostępnym, bio-kompatybilnym, bezpiecznym dla organizmów żywych i nietoksycznym, dlatego stosuje się go m.in. w medycynie, kosmetyce czy stomatologii. O szerokich zastosowaniach świadczy fakt, że w ciągu ostatniej dekady ZnO stał się jednym z najbardziej intensywnie badanych, po krzemie, arsenku galu i azotku galu, półprzewodnikiem.

Jedną z ciekawych i niewątpliwie aplikacyjnych cech tego materiału jest możliwość zmiany przerwy energetycznej poprzez wprowadzenie do podsiatki kationowej Mg lub Cd. Dzięki temu możemy projektować trójskładnikowe materiały ZnMgO lub ZnCdO o wyższej lub niższej wartości przerwy energetycznej, które są niezbędne do tworzenia studni kwantowych czy struktur laserowych. Struktury ze studniami kwantowymi ZnO/Zn(Mg,Cd)O umożliwiają zwiększenie wydajności świecenia co jest niezwykle istotne dla zastosowań w wydajnych źródłach światła oraz są niezwykle interesujące z punktu widzenia ich zastosowania w tzw. przezroczystej elektronice. Trójskładnikowy związek ZnCdO może pokrywać zakres widmowy rozciągający się od ultrafioletu do światła niebieskiego, a nawet zielonego, co jest niezbędne do skonstruowania odpowiednich diod elektroluminescencyjnych opartych na heterostrukturach lub studniach kwantowych związanych z ZnCdO [6]. Wprowadzenie Mg czy Cd do kryształu ZnO wpływa nie tylko na wartość przerwy energetycznej, ale i na parametry sieci krystalicznej, które ulegają zmianie wraz ze zwiększaniem zawartości danego pierwiastka. ZnMgO ma przewagę nad innymi materiałami ze względu na jego małe niedopasowanie sieciowe około 1% w stosunku do ZnO. Także duża nieciągłość pasm (około 1 eV) [7] sprawia, iż możliwe jest utworzenie struktur kwantowych ZnMgO/ZnO/ZnMgO.

W swojej pracy skupiłem się nad zastosowaniem Mg oraz Cd w ZnO. W pracach należących do cyklu habilitacyjnego modyfikowałem przerwę energetyczną związków trójskładnikowych poprzez zmianę koncentracji domieszek, co pozwoliło mi na badanie studni kwantowych, wielostudni i supersieci, ich charakterystykę oraz zbadanie procesów rekombinacji promienistej w celu uzyskania wydajnej i stabilnej temperaturowo niebieskiej i zielonej luminescencji. W strukturach kwantowych ZnO/Zn(Mg,Cd)O energia wiązania ekscytynu może wzrosnąć do 100 meV, dzięki czemu emisja promieniowania z takich struktur może być wydajna powyżej temperatury pokojowej. Przykładem mogą być pomiary katodoluminescencji wykonane w temperaturze pokojowej prezentowane w pracach z cyklu habilitacyjnego.

Jednowymiarowe nanostruktury (1D) Zn(Mg,Cd)O, takie jak nanorurki, nanodruty, nanopaski i nanowstążki [np. 8,9] wzbudzają ogromne zainteresowanie ze względu na ich duże znaczenie w podstawowych badaniach fizycznych i ich potencjalne zastosowania w nanoelektronice i nanomechanice. W szczególności zastosowanie nanostruktur 1D Zn(Mg,Cd)O w urządzeniach optoelektronicznych staje się jednym z głównych kierunków najnowszych badań. Ważną kwestią w samoorganizującym się wzroście nanostruktur 1D jest sposób kontrolowania ich morfologii, położenia, orientacji i jakości krystalograficznej. Te zagadnienia stały się obiektem moich zainteresowań naukowych po uzyskaniu stopnia doktora.

Cena przyrządów półprzewodnikowych w dużej mierze zależy od wielkości i jakości krystalicznego podłoża, na którym osadza się strukturę stanowiącą obszar aktywny. Dlatego też dobór podłoża stosowanych przeze mnie nie był przypadkowy. Najczęstszym kierunkiem krystalograficznym w jakim wzrastają struktury tlenkowe, jest kierunek polarny  $c$  (0001) (struktury posiadają wbudowane pole elektryczne wzdłuż kierunku  $c$ ). Dzieje się tak w przypadku wzrostu na podłożach krzemowych oraz na podłożach szafirowych o orientacji  $a$  (11-20) oraz  $c$  (0001).

Bardzo ciekawy jest wzrost na podłożu szafirowym o orientacji  $c$  (0001). Z tym kierunkiem wzrostu związane jest bowiem występowanie silnych wewnętrznych pól elektrycznych, mających swe źródło w polaryzacji spontanicznej i piezoelektrycznej w ZnO. W przypadku studni kwantowych ZnMgO/ZnO/ZnMgO ze względu na istnienie polaryzacji po obu stronach studni istnieje wbudowany ładunek polaryzacyjny o przeciwnym znaku. W związku z tym, w studni kwantowej obecne jest pole elektryczne z liniowym przestrzennym rozkładem potencjału i w efekcie obniżona zostaje energia stanów kwantowych w studni, a elektrony zostają przestrzennie oddzielone od dziur.

Jedną z konsekwencji istnienia tych pól elektrycznych w studniach kwantowych jest kwantowy rozmiarowy efekt Starka (ang. QCSE), który powoduje separację przestrzenną funkcji falowych elektronów i dziur w studniach kwantowych oraz zmniejszenie prawdopodobieństwa przejść promienistych. Zmniejszenie to jest bardzo niekorzystne z punktu widzenia potencjalnych zastosowań optoelektronicznych. Pasma energetyczne ulegają bowiem wygięciu i tworzy się trójkątna studnia kwantowa, a energia emisji z takiej studni może być mniejsza niż przerwa wzbroniona w materiale objętościowym.

Wbudowane pole elektryczne, może być ekranowane przez dużą gęstość swobodnych nośników. Można tego dokonać albo przez wstrzykiwanie nośników z zewnątrz (elektroluminescencja), albo generowanie ich przez pompowanie optyczne (fotoluminescencja). Ekranowanie to prowadzi do minimalizacji efektu Starka i przesunięcia widma w stronę dłuższych fal. O ile problem ekranowania jest dobrze opisany dla azotków [10-13] o tyle dla tlenków takich badań jest bardzo mało. Na przykładzie studni InGaN/GaN stwierdzono, iż mechanizm oparty na indukowanym piezoelektrycznie efekcie Starka dominuje w studniach grubszych niż ok. 3 nm o niskiej zawartości In, mniejszej od ok 15-20% [14].

Aby uniknąć „działania” pól elektrycznych należy zminimalizować polaryzację piezoelektryczną poprzez zastosowanie dopasowanych sieciowo studni i barier. Jest to możliwe poprzez optymalizację procesów wzrostu struktur ZnO/ZnMgO. Ponadto dopasowanie sieciowe studni i barier pozwala na uniknięcie naprężeń (powodujących pękanie i/lub powstawanie dyslokacji w materiale).

Ponieważ, jak wspomniano wcześniej, struktury były krystalizowane na różnych podłożach o różnych stałych sieciowych i różnych orientacjach, przeprowadzone zostały także badania relaksacji naprężeń w zależności od ilości Mg oraz otrzymanych nanostruktur (nanodruty, nanokolumny). Obecne tam naprężenia mogą prowadzić do zmiany własności fizycznych badanych struktur.

Prezentowana rozprawa habilitacyjna obejmuje zarówno badania podstawowe, dotyczące własności optycznych i strukturalnych struktur kwantowych w nanokolumnach i warstwach planarnych wraz z opracowaniem metod wzrostu.

Niniejsza rozprawa habilitacyjna została więc podzielona na dwie części: w pierwszej przedstawione zostaną warunki wzrostu dla struktur planarnych oraz nanokolumn wzrastających na różnych podłożach oraz ich właściwości strukturalne. W drugiej części przedstawię wyniki badań optycznych studni kwantowych osadzonych w tych nanostrukturach. Badania strukturalne wykonane zostały przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) oraz mikroskopu sił atomowych (AFM). Pomiary przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) potwierdziły istnienie studni kwantowych ZnO, oraz określiły szerokość otrzymanych studni.

Zasadnicze znaczenie miały pomiary optyczne. Pomiary luminescencyjne (foto- i katodoluminescencja) w różnych temperaturach wykazały jakie własności emisyjne posiada otrzymana struktura.

## **Wyniki badawcze**

Aby badać i opisać zjawiska kwantowe, a jednocześnie w pełni wykorzystać potencjał aplikacyjny nanostruktur bazujących na ZnO w opto- i mikro-elektronice, konieczne jest uzyskiwanie dobrej jakości struktur zarówno pod względem strukturalnym jak i optycznym. Jednym z celów mojej pracy było więc opracowanie parametrów wzrostu dla nanokolumn oraz struktur planarnych Zn(Mg,Cd)O na różnych podłożach, o różnych stałych sieciowych, różnych orientacjach i polarnościach wytwarzanych metodą MBE. Należy nadmienić, iż gdy zaczynałem pracę nad tym zagadnieniem, nie było prawie żadnych doniesień o spontanicznym wzroście nanosłupków ZnO bez katalizatora. Aktualnie nadal nie ma ich zbyt wiele. Problem ten zauważa i opisuje Sallet i wsp. [15].

Opracowanie wzrostu kolumnowego, ma ogromne znaczenie aplikacyjne. W nanodrutach stosunek powierzchni do objętości materiału jest bardzo duży, dzięki czemu możemy wykorzystać je do zastosowań w sensorach, fotodetektorach lub emiterach światła. W wąskich strukturach łatwiejsze jest zrelaksowanie naprężeń wynikających z niedopasowania sieci krystalicznych względem podłoża i uniknięcie powstawania defektów.

Proces formowania się nanosłupków bez katalizatora przebiega w sposób spontaniczny i wywołany jest tylko poprzez naprężenia związane z niedopasowaniem sieciowym między materiałem podłoża, a materiałem nanosłupków. Zaletą takiego wzrostu jest brak dodatkowych czynności technologicznych takich jak nanoszenie cienkiej warstwy złota lub np. procesów litograficznych. Taki rodzaj wzrostu umożliwia uzyskanie nowatorskich, struktur ZnO/Zn(Mg,Cd)O w jednym procesie technologicznym. Wadą natomiast jest brak kontroli nad położeniem samoorganizujących się słupków oraz rozrzut ich rozmiarów. Omawiane niżej prace pokazują, że uzyskanie struktury planarnej lub kolumnowej silnie zależy od początkowych parametrów wzrostu, temperatury wzrostu warstwy buforowej, temperatury wzrostu struktury oraz stosunku strumienia tlenu do cynku [H1-H4]. Należy oczywiście pamiętać, iż dla każdego rodzaju podłoża trzeba dobrać optymalne warunki wzrostu. Wybór i przygotowanie powierzchni wpływają na koncentrację defektów i naprężeń, a w konsekwencji na własności optyczne i strukturalne.

Mając opracowaną procedurę wzrostu nanostruktur i znając ich własności strukturalne kolejnym krokiem było zbadanie własności optycznych struktur kwantowych (pojedynczych i wielokrotnych studni kwantowych oraz supersieci) zlokalizowanych w tych nanostrukturach.

Większość prac cyklu habilitacyjnego została opublikowana w ramach projektu SONATA finansowanego ze środków NCN pt. "Studnie kwantowe ZnO w nanosłupkach ZnMgO hodowanych metodą MBE na wybranych podłożach", którego byłem kierownikiem.

### **Mechanizmy wzrostu nanokolumn ZnO/ZnMgO na podłożu krzemowym o kierunku krystalograficznym (111)**

Wzrost Zn(Mg)O na krzemie jest bardzo trudny ze względu na duże niedopasowanie sieciowe (40%) i szybkie utlenianie się podłoża, ale jednocześnie jest bardzo istotny. Krzem jest

bowiem kluczowy dla rozwoju opto- i nanoelektroniki, dlatego niezwykle ważne było opracowanie warunków wzrostu nanokolumn ZnMgO na podłożach krzemowych.

W pracy [H1] przedyskutowano wzrost nanokolumn bez bufora i z buforem ZnO. Była to prawdopodobnie pierwsza praca na świecie, gdzie zaprezentowano wzrost nanokolumn ZnMgO bez katalizatora. Wzrost nanostruktur bez bufora odbywał się w temperaturze 550°C w warunkach bogatych w tlen. Średnica nanokolumn uzyskana podczas tego wzrostu wynosiła ok. 30 nm. W przypadku wzrostu z buforem ZnO o grubości 400 nm temperatura podłoża podczas wzrostu bufora wynosiła 450°C natomiast struktury kolumnowe wzrastane były w temperaturze 840°C. Średnica nanokolumn wynosiła ok. 50 nm. Jeżeli natomiast podniesiono temperaturę wzrostu bufora ZnO do 550°C wówczas średnica nanokolumn zmniejszyła się do ok. 35 nm. Wynika więc z tego, iż temperatura wzrostu bufora wpływa na średnicę nanokolumn.

Podczas badań TEM zaobserwowano, iż podczas wzrostu na podłożu krzemowym tworzy się cienka (3-4 nm) warstwa SiO<sub>2</sub>, na której wzrastają nanokolumny ZnMgO [H1]. Wiąże się to z bardzo silnym utlenianiem podłoża krzemowych. Z podobną sytuacją mamy do czynienia podczas wzrostu GaN na Si. Tam tworzy się warstwa Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> [16]. Z pomiarów XRD wynika, że struktury wzrastane na podłożu Si mają strukturę heksagonalną i rosną zawsze w kierunku *c*.

W pracy [H2] zmodyfikowano nieco temperatury wzrostu: bufor ZnO wzrastano w temperaturze 450°C natomiast nanodrut z strukturami kwantowymi ZnO/ZnMgO wzrastano w bardzo wysokiej temperaturze 940°C. Pozwoliło to na uzyskanie nanodrutów o średnicy około 30 nm.

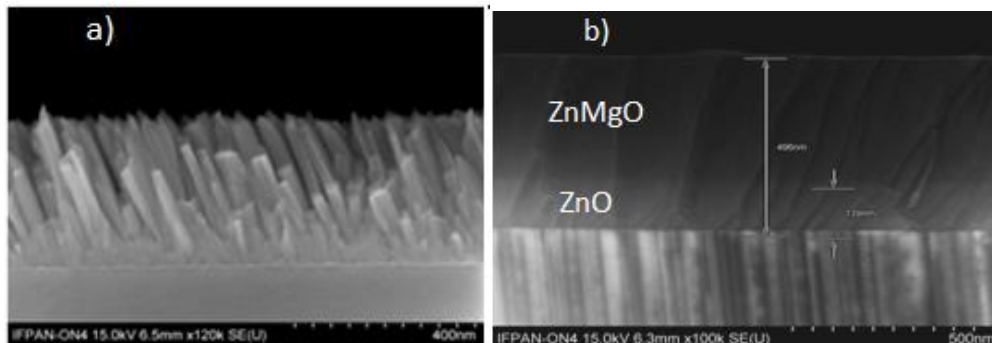
Oprócz niwelowania różnic pomiędzy podłożem, a strukturą kwantową, niskotemperaturowa warstwa buforowa poprawia również adhezję warstwy epitaksjalnej Zn(Mg)O do podłoża Si, co zapobiega "odklejaniu się" warstwy epitaksjalnej od podłoża. Zatem, jak pokazano powyżej, dobór temperatury wzrostu warstwy buforowej jest niezwykle istotny ma bowiem wpływ na rozmiar nanodrutów.

### **Mechanizmy wzrostu nanokolumn i struktur planarnych ZnO/ZnMgO na podłożu szafirowym o semi-polarnym kierunku krystalograficznym *r***

Kolejnym zagadnieniem, którym się zajmowałem było opracowanie mechanizmu wzrostu na semi-polarnym podłożu szafirowym o orientacji *r* [H3]. Jest to bardzo ważne podłoże z punktu widzenia badań optycznych, ponieważ, jak zobaczymy później, na tym podłożu, struktura ZnMgO rośnie w niepolarnym kierunku *a*. Udało się znaleźć takie parametry wzrostu, dzięki którym możemy otrzymywać albo wzrost kolumnowy (rys.1a) albo wzrost planarny (rys.1b). Aby otrzymać wzrost planarny najpierw zastosowaliśmy niskotemperaturowy bufor ZnO, a następnie wzrastaliśmy zasadniczą warstwę ZnMgO w wyższej temperaturze (550°C). Jeśli nie zastosujemy warstwy buforowej, wówczas podczas wzrostu w warunkach bogatych w tlen otrzymamy nanokolumny nachylone pod kątem 62° do podłoża. Pomiary rentgenowskie wykazały, iż na podłożu szafirowym o orientacji *r* struktura planarna rośnie w kierunku niepolarnym *a*, natomiast w strukturze z nanokolumnami zaobserwowano dwa kierunki wzrostu: *a* oraz *c*. Związane jest to z tym, że aby otrzymać nanokolumny, najpierw wzrastaliśmy cienką warstwę (ok. 10 nm) ZnO w warunkach bogatych w cynk, a potem nastąpiła nagła zmiana warunków wzrostu na warunki bogate w tlen i dzięki temu otrzymaliśmy nanokolumny. Tak więc cienka warstwa ZnO rośnie w kierunku *a*, natomiast nanokolumny rosną w polarnym kierunku *c*. W badaniach rentgenowskich nie stwierdzono innych faz ZnO oraz ZnMgO [H3]. Nasze wyniki są zgodne z wynikami przedstawionymi przez Aschenbrenner i wsp. [17] dla azotków. Grupa ta opisuje samoorganizujący się wzrost nanodrutów GaN bez katalizatora na podłożach szafirowych o



orientacji  $r$  przy użyciu kombinacji epitaksji z wiązek molekularnych i metaloorganicznej epitaksji z fazy gazowej. Zaobserwowali oni, że nanodruły są nachylone o  $62^\circ$  w kierunku  $\pm [1100]$ . W odróżnieniu od pracy Aschenbrennera nam udało się otrzymać nanokolumny w jednym procesie technologicznym.

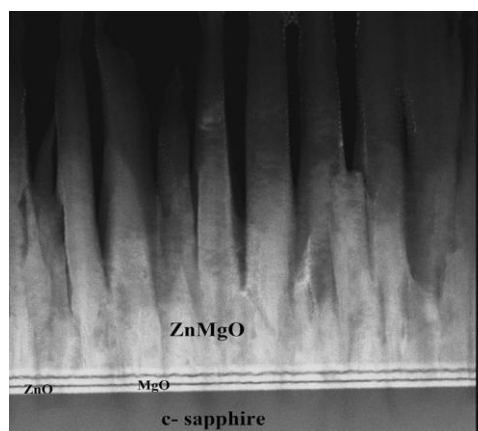


Rys. 1. Nanostruktury ZnMgO na podłożu szafirowym o orientacji  $r$  a) bez warstwy buforowej b) z niskotemperaturową warstwą buforową ZnO [H3]

### Wpływ warunków wzrostu na własności nanokolumn ZnO/ZnMgO wzrastanych na podłożu szafirowym o polarnym kierunku krystalograficznym $c$

Praca [H5] opisuje wzrost na komercyjnym podłożu szafirowym o polarnym kierunku  $c$ . W przeciwieństwie do struktur azotkowych, polarny kierunek szafiru  $c$  jest stosowany stosunkowo rzadko dla struktur ZnO/ZnMgO, między innymi ze względu na duże niedopasowanie sieciowe (ok 15%). Jak już wspomniano wcześniej z kierunkiem tym związane jest występowanie silnych wewnętrznych pól elektrycznych. Mając doświadczenie we wzrostach struktur na krzemie udało mi się także opanować technologię wzrostu nanokolumn na tym podłożu.

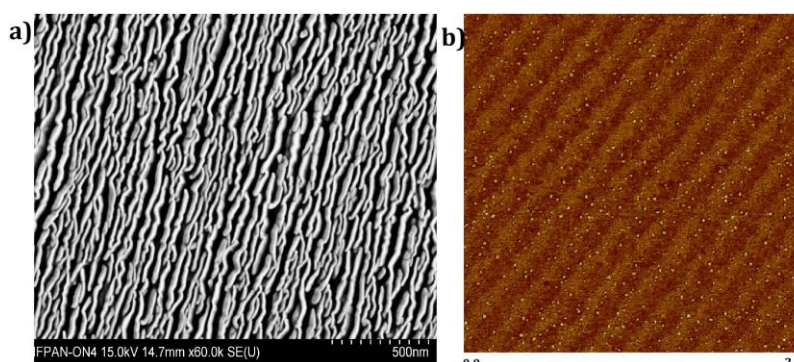
Moim oryginalnym pomysłem było zastosowanie bufora  $3 \times \text{ZnO} + 2 \times \text{MgO}$  widocznego na zdjęciu TEM (rys.2.) na polarnym podłożu szafirowym o orientacji  $c$ . Dzięki temu otrzymaliśmy wzrost kolumnowy. Otrzymane nanosłupki mają średnicę ok. 30 nm i były wzrastane w temperaturze  $550^\circ\text{C}$  w warunkach bogatych w tlen [H5]. Zastosowanie bufora MgO prowadzi do uzyskania warstwy monolitycznej ZnO o czym donosi literatura [18, 19].



Rys.2 Wzrost kolumnowy ZnMgO na podłożu szafirowym o orientacji  $c$  z zastosowaniem bufora  $3 \times \text{ZnO} + 2 \times \text{MgO}$  [H5].

## Badanie wpływu podłoża 4H-SiC na wzrost nanostruktur ZnO/ZnMgO

Węglik krzemu (SiC) to materiał półprzewodnikowy z szeroką przerwą energetyczną (do 3.26 eV) charakteryzujący się wysoką przewodnością cieplną, wysokim napięciem przebicia i dużą prędkością przełączania, co czyni go atrakcyjnym kandydatem do zastosowań w urządzeniach dużej mocy i wysokiej częstotliwości [20, 21]. SiC jest również znany z doskonałych właściwości mechanicznych i dobrej stabilności chemicznej [22, 23]. Większość z tych właściwości jest związana ze strukturą krystaliczną i występowaniem wielu politypów (najbardziej znane to 3C-SiC, 4H-SiC i 6H-SiC). Dobre dopasowanie sieciowe pomiędzy ZnO i SiC umożliwiają tworzenie nanostruktur o doskonałych właściwościach elektrycznych i optycznych. Mimo tego wzrost nanokolumn ZnMgO na SiC nie był dobrze opisany w literaturze. Poważnym ograniczeniem jest bardzo wysoka cena dobrej jakości kryształów SiC. W moich badaniach wykorzystałem polityp 4H-SiC, a wzrost był prowadzony na stronie Si bez katalizatora ze złota lub srebra.



Rys.3. a) Zdjęcie SEM powierzchni ZnMgO wzrastających na podłożu 4H-SiC b) zdjęcie AFM czystego podłoża 4H-SiC

Pomiary SEM powierzchni ZnMgO / 4H-SiC pokazały, iż struktura składa się z nanościan regularnie ułożonych w równoległe rzędy (rys. 3a) [H6]. Wysokość nanościan wynosi około 460 nm (szacunkowo wg warunków wzrostu), a ich szerokość około 15-20 nm. Nanościany są prostopadłe do powierzchni podłoża 4H-SiC. Za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) zbadano czyste podłoże SiC, którego użyto do wzrostu (rys. 3b). Pomiar pokazał, iż powierzchnia SiC składa się z nanopasków, które są równoległe do siebie. Nanościany ZnMgO są zorientowane wzdłuż tych nanopasków. Możemy więc wnioskować, iż podłoże wymusza morfologię otrzymywanych nanostruktur. Wzrost odbywał się w temperaturze 550°C w warunkach bogatych w tlen bez warstwy buforowej, bezpośrednio na czystej powierzchni 4H-SiC. Jakość krystaliczna była badana za pomocą HR-XRD i jest dokładnie opisana w pracy [H6].

### Badania nanostruktur kwantowych ZnO/ZnCdO wytwarzanych na podłożach krzemowych w bardzo niskiej temperaturze osadzania

Interesującym zagadnieniem było uzyskanie struktur kwantowych ZnO/ZnCdO na podłożu krzemowym z warstwą buforową ZnO. W tym przypadku temperatura wzrostu musiała być niska (170°C) ze względu na desorpcję kadmu. W pracy [H7] przedstawiamy właściwości strukturalne i luminescencyjne nanodrutów ZnO z 30-okresowymi wielostudniami kwantowymi ZnCdO / ZnO (szerokości studni kwantowych i barier wynosiły 2 nm) wytworzone bez stosowania katalizatora bezpośrednio na powierzchni Si (111). Średnica nanodrutów wynosi 40-45 nm.

Z pomiarów XRD wynika iż struktury są heksagonalne i polarne. Średni okres supersieci wynosi  $(52.5 \pm 0.1)$  Å. Otrzymany na podstawie skanów  $2\theta / \omega$  uśredniony parametr sieci  $c$  w SL wynosi  $c_{SL} = 5.2115$  Å. Średni okres obliczony z pomiarów XRD wynosi  $(40 \pm 10)$  Å. Ponadto eksperymenty XRD pokazują poszerzenie sygnału XRD w mapie sieci odwrotnej. Może to być spowodowane mikro-odkształceniem generowanym w strukturze nanokolumn spowodowanym koalescencją widoczną na obrazach SEM. Widma mikro-Ramana otrzymane przy długości fali wzbudzenia 514.5 nm pokazują mody fononowe pochodzące z podłoża Si oraz warstwy ZnO heterostruktur ZnCdO/ZnO. Pozycje poszczególnych modów fononowych są przesunięte o około  $2-3 \text{ cm}^{-1}$  w kierunku niższych częstotliwości w stosunku do pozycji tych samych modów fononowych w widmie rozpraszania Ramana czystego ZnO. Przesunięcie ku czerwieni modów fononopodobnych ZnO może wskazywać na rozciągający typ odkształcenia w strukturach ZnCdO/ZnO, które może być spowodowane obecnością Cd w ZnCdO lub koalescencją nanodrutów ZnCdO/ZnO.

### **Właściwości optyczne nanokolumn ze studniami kwantowymi ZnO/ZnMgO**

Oprócz rozwoju technologii wytwarzania nanosłupków ZnMgO równolegle prowadzone były badania pojedynczych i wielokrotnych struktur kwantowych o różnych szerokościach zlokalizowane w tych nanostrukturach. Podjęta została próba opisanie mechanizmu procesu rekombinacji w zależności od szerokości studni oraz odległości między nimi w pojedynczych nanokolumnach (tzw. studnie sprzężone). Badano także kwantowy rozmiarowy efekt Starka w podwójnych asymetrycznych studniach kwantowych na podłożach, na których struktury ZnO/ZnMgO wzrastały w kierunku polarnym.

### **Analiza optyczna nanokolumn ZnMgO oraz studni kwantowych ZnO/ZnMgO zlokalizowanych w tych nanokolumnach wzrastających na podłożu krzemowym o kierunku krystalograficznym (111)**

W pracy [H1] oprócz opisanych wyżej warunków wzrostu dla nanosłupków ZnMgO na Si przedstawiono wyniki badań optycznych nanostruktur ZnMgO bez studni kwantowych. Analizę optyczną przeprowadzono wykorzystując foto- (PL) i katodo-luminescencję (CL). Widma PL zmierzono w zakresie temperatur 11.5–300 K, natomiast CL w temperaturze pokojowej. Oba widma potwierdzają (szczególnie bardzo dobrze widoczne na widmie CL) świecenie ze struktury ZnMgO przy około 3.52 eV natomiast szeroki sygnał 3.385 eV można przypisać emisji ekscytonów związanych na neutralnym donorze ( $D^0X$ ).

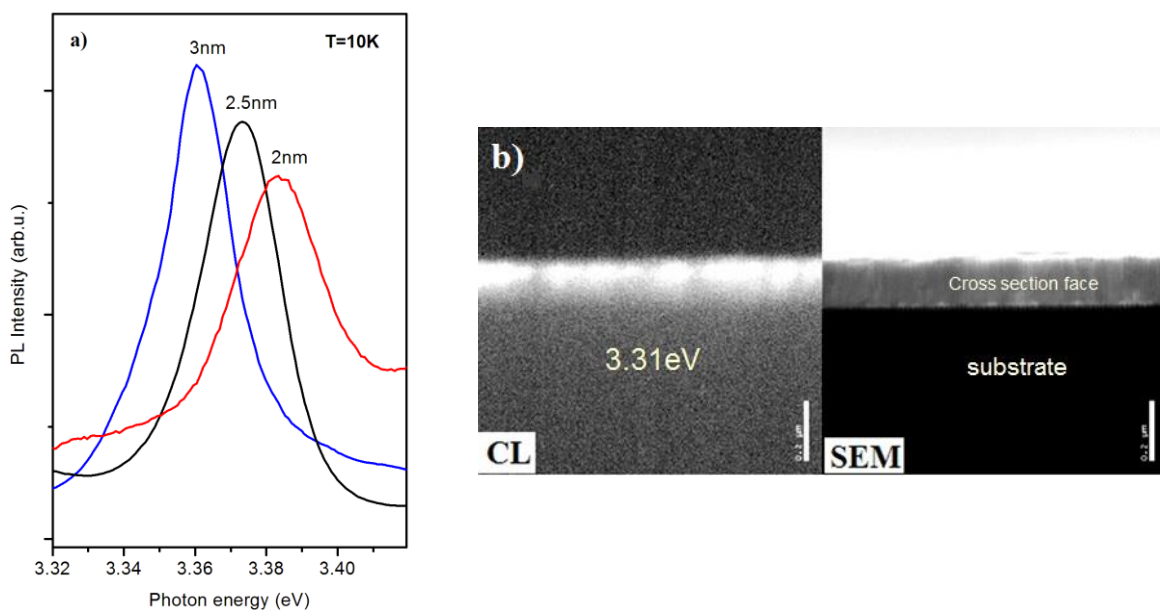
Zaobserwowano, iż wraz ze wzrostem temperatury próbki linia  $D^0X$  przesuwa się stopniowo w kierunku niższych energii, od 3.520 eV przy 11.5 K do około 3.344 eV przy 300 K. Emisja związana ze swobodnymi ekscytonami (FX) pojawia się po stronie wyższej energii piku  $D^0X$  (3.4 eV przy 11.5 K). Emisja FX staje się dominującą wraz z dalszym wzrostem temperatury. Oddziaływanie ekscytonów  $D^0X$  z FX jest typowe dla struktur tlenkowych. Zaobserwowaliśmy także powtórzenia fononowe 1LO, 2LO i 3LO odpowiednio przy 3.314 eV, 3.240 eV i 3.168 eV.

Kolejny krok to charakteryzacja optyczna pojedynczych studni kwantowych ZnO/ZnMgO ze zmienną szerokością zlokalizowanych w nanosłupkach ZnMgO na podłożu krzemowym [H4]. W tym przypadku bardzo istotny jest dobór parametrów wzrostu, w szczególności stosunek strumieni Zn/Mg ponieważ zbyt mała zawartość Mg może być niewystarczająca do otrzymania odpowiedniej wysokości bariery.

Przeanalizowaliśmy w widmach PL położenia studni kwantowej ZnMgO/ZnO/ZnMgO w zależności od szerokości studni dla tej samej wysokości bariery ZnMgO w temperaturze 10K.

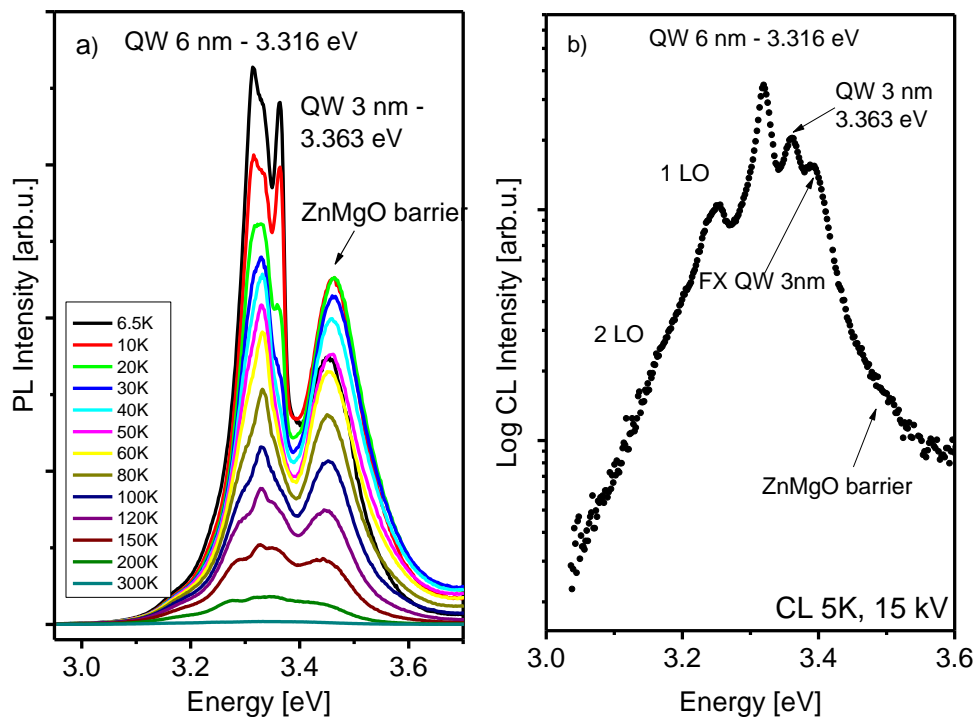
Na rysunku 4a widzimy widma PL dla studni o szerokościach 2 nm, 2.5 nm i 3 nm. Widzimy przesunięcie w kierunku niższych energii ekscytynu w studni w porównaniu do ekscytynu w objętościowym ZnO. Należy jednak pamiętać, iż wysoka wartość energii wiązania ekscytynu (60 meV) wiąże się bezpośrednio z małym promieniem bohrowskim ( $a_B$ ), wynoszącym ok. 1.8-2.0 nm. Szerokość połówkowa (ang. FWHM) pików PL rośnie wraz z malejącą szerokością studni kwantowych co jest spowodowane rosnącymi niejednorodnościami strukturalnymi na interfejsie. Nasze wyniki dobrze zgadzają się z wynikami autorstwa He, et al [24].

Na rysunku 4b przedstawiono monochromatyczną mapę katodoluminescencji z przekroju oraz obraz SEM przekroju struktury. Na mapie obserwujemy wyraźną emisję przy 3.31 eV pochodzącą z pojedynczej studni kwantowej. Tak więc wyniki mapowania CL potwierdzają istnienie pojedynczych studni kwantowych w nanokolumnach. Możliwość rozróżniania emisji ze studni 2, 2.5 oraz 3 nm potwierdza bardzo dobrą jakość naszych struktur.



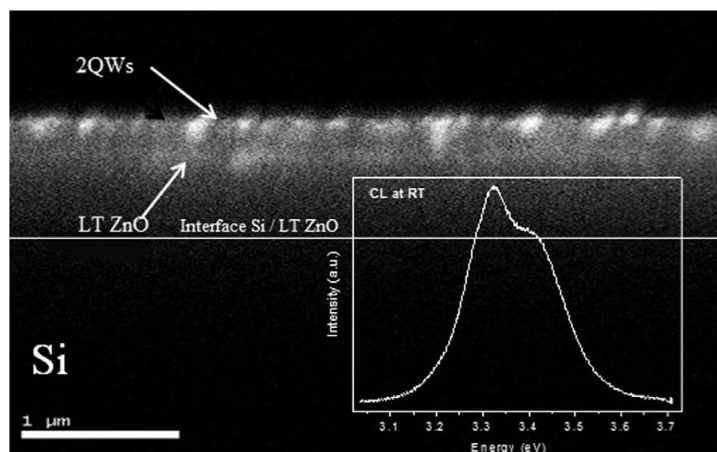
Rys. 4 a) Widmo PL dla pojedynczych studni kwantowych o różnej szerokości b) mapa CL i przekrój struktury [H4]

Kolejny etap to wytworzenie w nanokolumnach i badanie podwójnych asymetrycznych studni kwantowych ZnO oddzielonych barierami ZnMgO o różnej grubości (100 nm i 3 nm) wzrastanymi w bardzo wysokiej temperaturze (940°C) bez katalizatora. Celem podjętych badań była obserwacja sprzężenia pomiędzy dwiema asymetrycznymi studniami kwantowymi. Struktura z barierą ZnMgO o grubości 100 nm była traktowana jako struktura odniesienia. Wyniki szczegółowo opisano w pracy [H2].



Rys. 5 a) Zależność temperaturowa fotoluminescencji oraz b) widmo CL w 5K dla struktury ZnO/ZnMgO z barierą 100 nm [H2]

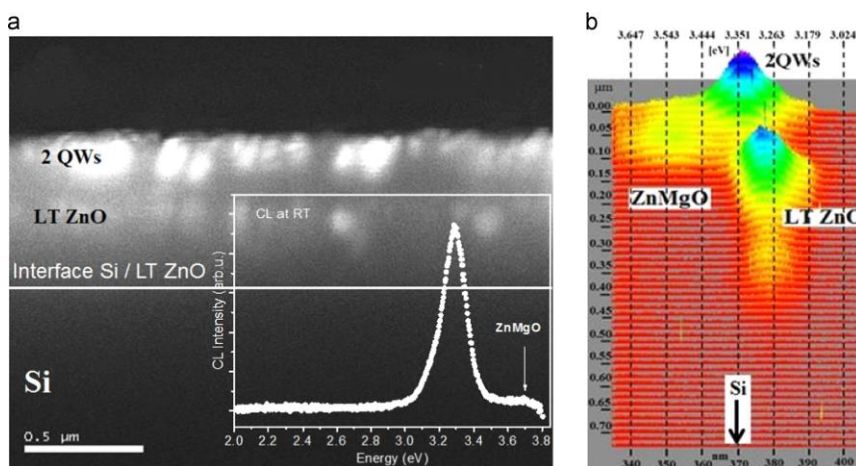
Rysunek 5a przedstawia widma fotoluminescencji struktury ze studniami kwantowymi (3 i 6 nm) oddzielonymi barierą 100 nm. Widma PL wykazują trzy główne linie emisyjne. Linie emisyjną obserwowaną przy 3.363 eV przypisaliśmy do studni kwantowej o szerokości 3 nm, a przy 3.316 eV do studni kwantowej o szerokości 6 nm. Emisja 3.47 eV pochodzi od rekombinacji ekscytonu w barierze ZnMgO. Na podstawie widma PL zawartość Mg oszacowano na około 12%. Kolejny pik, który pojawił się przy 3.333 eV, naszym zdaniem jest związany z przejściem  $1e \rightarrow 1hh$  - z pierwszego poziomu kwantowego elektronów do pierwszego poziomu ciężkich dziur w 6 nm QW. Jego intensywność spada powoli wraz ze wzrostem temperatury, nadal jednak można go odróżnić w RT. Fakt ten, wraz z wynikami obliczeń teoretycznych, potwierdzają tę tezę. Obliczenia wykonano z wykorzystaniem oprogramowania projektu EPITAXY [25] dla ustalonych parametrów masy efektywnej elektronu  $m_e^* = 0,28 m_0$  [26] oraz masy efektywnej dziury  $m_h^* = 0,59 m_0$  [27]. Uzyskana wartość  $3.334 \pm 0.0171$  eV dobrze zgadza się z wartością eksperymentalną wskazującą na przejście ekscytonu od pierwszego stanu elektronowego do poziomu pierwszej lekkiej dziury. Bardzo podobne widmo otrzymaliśmy w pomiarach katodoluminescencji w temperaturze 5 K. Położenia pików od studni kwantowych są zgodne z tymi w widmach PL (rysunek 5b). Dodatkowe struktury w widmie CL przy 3.249 eV i 3.162 eV przypisujemy replikom fononowym odpowiednio 1 LO i 2 LO.



Rys. 6. Monochromatyczny obraz CL przekroju poprzecznego próbki z podwójną studnią kwantową z warstwą buforową ZnO zmierzona w temperaturze pokojowej (wewnątrz - widmo CL przy 15 kV) [H2].

Na rysunku 6 przedstawiono emisję z przekroju struktury SEM-CL. Monochromatyczne odwzorowanie CL próbki w temperaturze pokojowej wyraźnie pokazuje dwa jasne obszary. Możemy zobaczyć emisję ze studni kwantowych ZnO/ZnMgO w górnej części struktury oraz z LT ZnO. Przedstawione zostało również widmo CL mierzone w RT. Obserwuje się dwa szerokie piki: przy około 3.416 eV pochodzący z bariery / warstwy przykrywającej ZnMgO oraz przy 3.325 eV pochodzący ze studni kwantowych ZnO.

Na rysunku 7a przedstawiono monochromatyczną mapę CL dla dwóch studni kwantowych (3 i 6 nm) z 3 nm barierą ZnMgO między studniami zmierzona w temperaturze pokojowej, która ujawnia zlokalizowaną rekombinację ekscytonów z obu QWs w górnej części obrazu oraz LT bufor ZnO.



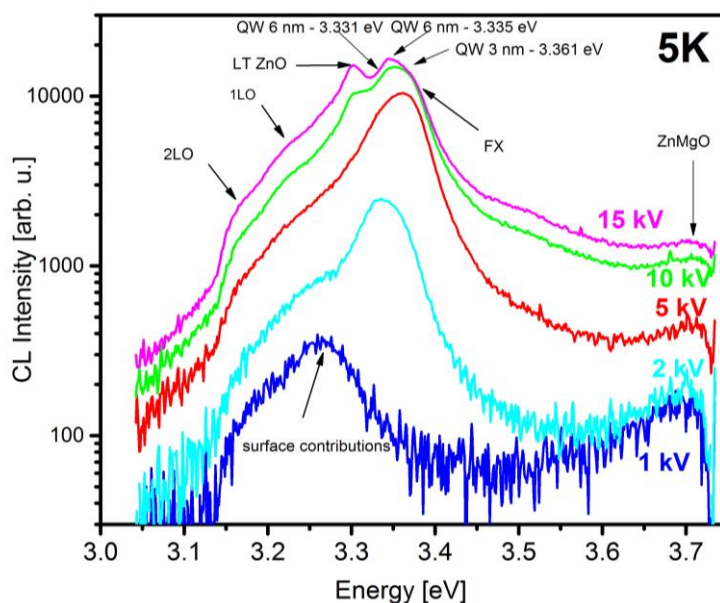
Rys 7. Pomiary katodoluminescencji w temperaturze pokojowej: a) mapa CL i widmo CL z powierzchni (wstawka), przyłożone napięcie przyspieszenia AV=15 kV b) przekrojowy skan liniowy widm CL, AV = 5 kV [H2].

Na zamieszczonym zdjęciu widzimy widmo CL wzbudzone wiązką elektronów prostopadłą do powierzchni przy napięciu przyspieszającym 15 kV. Widmo CL ujawnia dwa piki przy 3.293 eV (QWs) i 3.73 eV (bariera ZnMgO). Obserwacja oddzielnych emisji z poszczególnych QW w temperaturze pokojowej nie jest możliwa ze względu na zbyt małą odległość spektralną między nimi (3 nm) oraz z powodu temperaturowego poszerzenia linii

emisyjnych. Idąc w kierunku podłoża Si, sygnał katodoluminescencji ze studni kwantowej stopniowo zmniejsza się. Tuż pod emisją ze struktury asymetrycznych podwójnych studni kwantowych można zobaczyć emisję w pobliżu granicy między warstwą barierową ZnMgO a warstwą buforową LT ZnO. Duże niedopasowanie sieci krystalicznych podłoża Si i warstwy buforowej LT ZnO jest źródłem defektów, co jest głównym powodem, dla którego nie widzimy emisji z dolnej części warstwy ZnO.

Rysunek 7b przedstawia przekrojowe skany liniowe widm CL struktury ZnMgO / ZnO wzdłuż osi *c* w temperaturze 5K. Napięcie przyspieszające wiązkę elektronów wynosiło 5 kV. Kierunek skanowania CL był od powierzchni w kierunku podłoża. Obraz składa się z 47 widm i jest przedstawiony jako dwuwymiarowe widmo, na którym intensywność jest zaznaczona kolorami. Widoczne są bufor LT ZnO, dwie studnie kwantowe ZnO / ZnMgO i emisja z bariery ZnMgO. Można zauważyć, że stosunkowo intensywny pik CL pochodzący z bufora ZnO jest obserwowany w odległości ponad 200 nm nad podłożem.

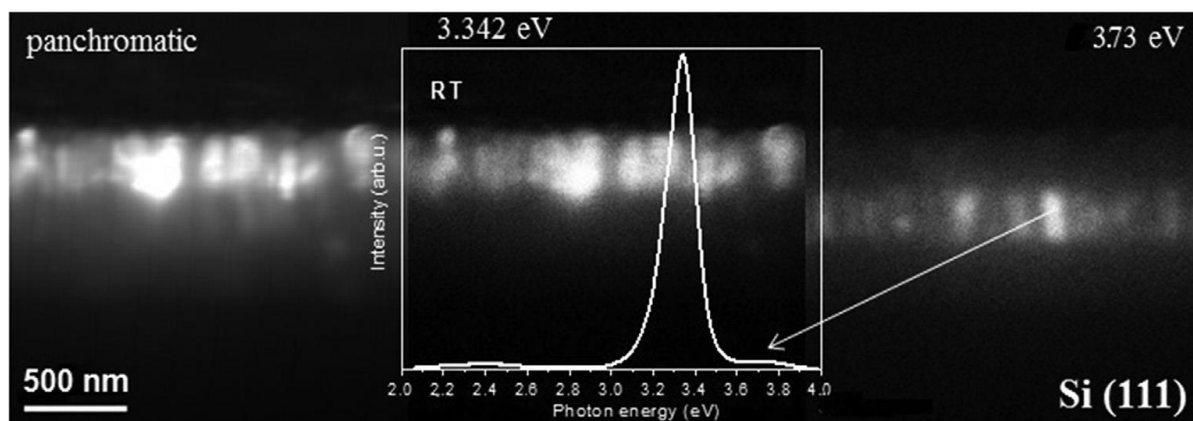
Na rysunku 8 przedstawiono widma CL struktur ZnO/ZnMgO w temperaturze 5K wzbudzone elektronami o różnej energii. Wiązka 1 kV może próbować strukturę do głębokości około 20 nm od powierzchni. Przy tej energii można zaobserwować tylko pik przy około 3.267 eV. Według Wu i et al. [28] możliwym źródłem tej luminescencji mogą być stany powierzchniowe, zanieczyszczenia akceptorowe lub ekscytony związane z defektami strukturalnymi. Wiązka elektronów 2 kV (maksymalna głębokość generowania par e-h przy 20-30 nm) pozwala na obserwację pików przy 3.331 eV pochodzącego głównie z rekombinacji ekscytonowej ( $1e \rightarrow 1hh$ ) z pierwszego poziomu elektronów do pierwszego poziomu ciężkich dziur w 6 nm QW. Wiązka elektronów przy 5 keV wnika w strukturę głębiej (50-150 nm), przesuując maksimum emisji w kierunku wyższych energii do 3.361 eV, co koreluje się z rekombinacją ekscytonu w 3nm QW. Wiązka elektronów o energiach powyżej 10 kV wzbudza emisję w całej strukturze kwantowej i dociera w głąb niskotemperaturowego bufora, dlatego też obserwujemy jego emisję (3.305 eV). Wysoka energia wiązki elektronów ujawnia przejście z poziomów  $1e \rightarrow 1lh$  (3.335 eV) w 6 nm QW. Struktury te trudno rozdzielić najprawdopodobniej z powodu nakładania się QWs (Zippel i wsp. [29]). Emisja swobodnego ekscytonu (FX) QW o szerokości 3nm znajduje się przy 3.387 eV natomiast emisja z warstwy barierowej ZnMgO jest obserwowana przy 3.750 eV.



Rys. 8. Widma CL zmierzone w temperaturze 5K dla różnych energii elektronów [H2]

Kolejnym bardzo ważnym krokiem jest zbadanie wielostudni kwantowych (ang. multiple quantum wells MQWs) ZnO/ZnMgO zlokalizowanych w nanosłupkach ZnMgO [H8]. W tym celu wykonano pomiary PL 10-okresowych studni kwantowych (3nm) ZnO/ZnMgO z barierą ZnMgO (15 nm). Maksimum obserwowane w temperaturze 6K przy około 3.381 eV odpowiada strukturze MQW. W części widm o wyższej energii rejestrowany jest szeroki pik z maksimum przy około 3.60 eV. Jest to emisja z bariery ZnMgO. Dominująca emisja w temperaturze 150 K przy 3.383 eV jest najprawdopodobniej związana z superpozycją zlokalizowanych i wolnych ekscytonów w MQWs.

W celu potwierdzenia pochodzenia widma PL wykonano obrazowanie SEM-CL (panchromatyczne i monochromatyczne) w temperaturze pokojowej (rysunek 9). Analiza obrazu panchromatycznego i monochromatycznego ujawnia silną emisję z MQWs przy 3.342 eV i z bariery ZnMgO przy 3.373 eV. Analiza widma CL sugeruje, że w temperaturze pokojowej dominuje emisja ekscytonu z MQWs. Na zdjęciach widać wyraźnie silne świecenie z pojedynczych nanosłupków.

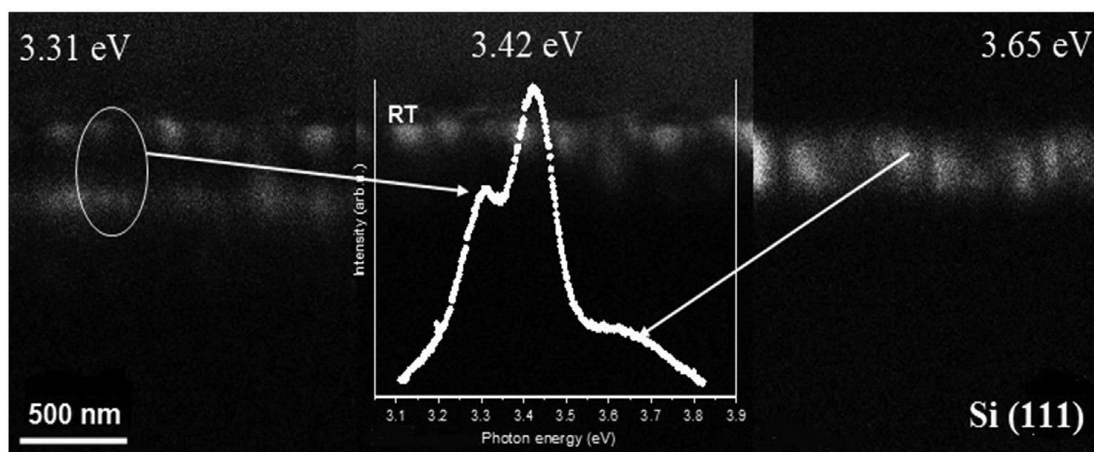


Rys. 9. Zdjęcia przekroju CL 10-okresowej próbki MQW zmierzone w temperaturze pokojowej (wewnątrz - widmo CL zmierzone przy 15 kV).

Przeanalizowano także widma luminescencji dla studni z węższą barierą. W nanokolumnach zlokalizowano 10-okresowe studnie kwantowe ZnO o szerokości 1.7 nm z 2 nm barierą ZnMgO. Pomiary temperaturowe PL pokazują słabą emisję obserwowaną przy 3.725 eV, która pochodzi z warstw przykrywających / barierowych ZnMgO. Na tej podstawie oszacowano zawartość Mg w strukturze na około 15%. Silną emisję przy 3.455 eV można przypisać rekombinacji zlokalizowanego ekscytonu w MQW ZnMgO / ZnO / ZnMgO. Dwa przejścia oznaczone symbolami 1LO i 2LO są replikami fononów podłużnych (LO), ponieważ ich położenie i odległości energetyczne odpowiadają interwałom 71 meV licząc od pozycji MQWs. Słaby pik przy 3.363 eV w 8 K można przypisać emisji ekscytonów  $D^0X$  z niskotemperaturowego bufora ZnO.

Rysunek 10 przedstawia przekrój CL dla 10-okresowej struktury MQWs zmierzonej w temperaturze pokojowej. Panchromatyczny obraz CL (po lewej stronie) można rozłożyć na obrazy monochromatyczne co pokazuje, że emisja przy 3.65 eV pochodzi z bufora ZnMgO, podczas gdy emisja przy 3.42 eV odpowiada MQWs. Emisja przy 3.31 eV pochodzi z dwóch obszarów - w pobliżu granicy faz ZnO / ZnMgO oraz z powierzchni, na której znajduje się struktura MQW. Wydaje się, że jest to emisja związana z interfejsem i stanami powierzchni struktury.



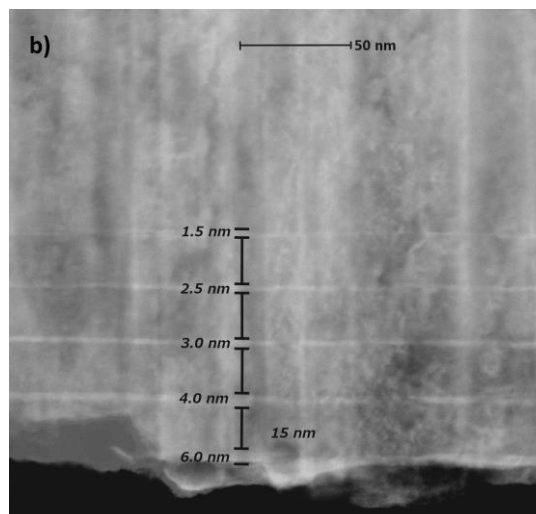
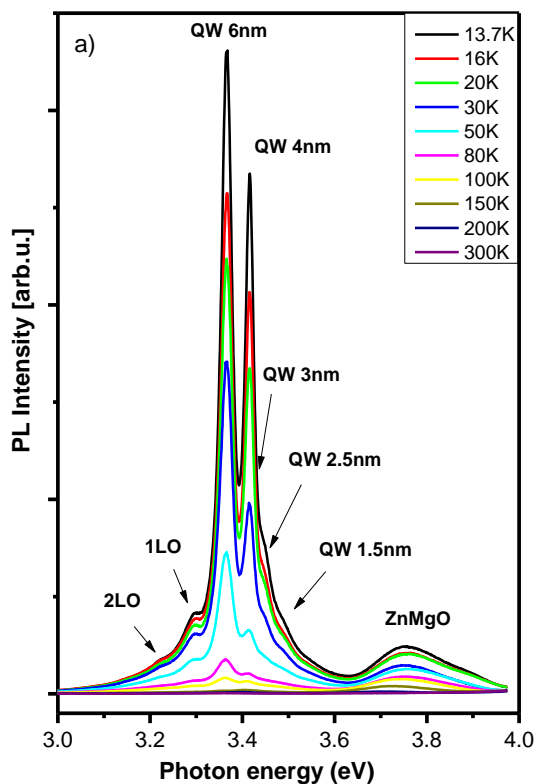


Rys. 10. Przekrojowe zdjęcia CL dla 10-okresowej struktury MQW zmierzone w RT [H8]

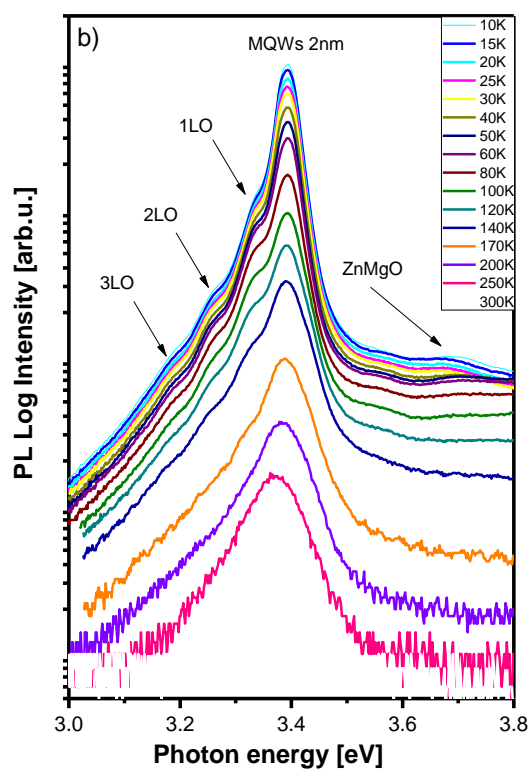
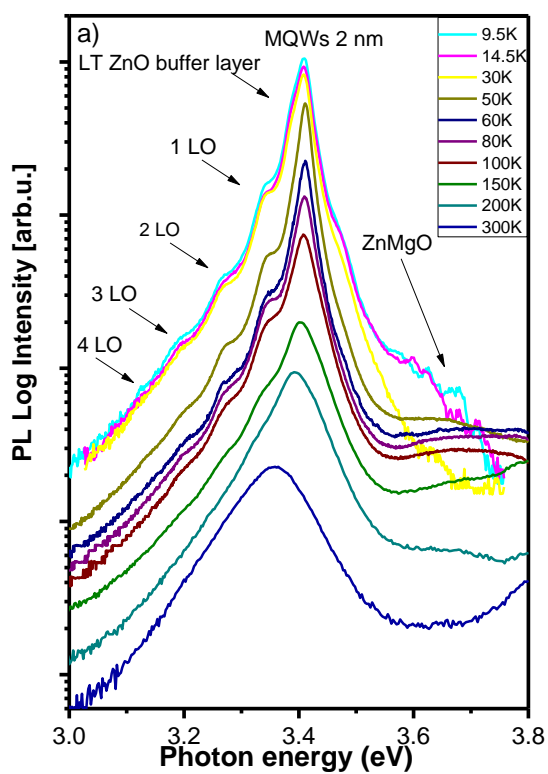
Mając opanowane procedury wzrostu na krzemie dla nanokolumn z pojedynczymi i wielokrotnymi studniami kwantowymi, możemy badać przesunięcie emisji ze studni kwantowych spowodowane kwantowym rozmiarowym efektem Starka bowiem, jak już wspomniano wcześniej, struktura kwantowa ZnMgO/ZnO/ZnMgO rośnie w kierunku polarnym  $c$ .

#### **Właściwości optyczne nanokolumn i struktur planarnych oraz wytworzonych w nich studni kwantowych wzrastających na podłożu szafirowym o semi-polarnym kierunku krystalograficznym $r$**

Chcąc badać efekt Starka najpierw wytworzyłem struktury, wzrastające w kierunku niepolarnym  $a$  jako struktury odniesienia. Jak wspomniano wyżej, tylko na semi-polarnym podłożu szafirowym o orientacji  $r$  wzrastają struktury niepolarne. Wyhodowałem więc strukturę z pięcioma studniami kwantowymi ZnO (1.5 nm - 3.483 eV, 2.5 nm - 3.449 eV, 3 nm - 3.426 eV, 4 nm - 3.416 eV oraz 6 nm - 3.360 eV) z barierą ZnMgO 15 nm. Na rysunku 11a widzimy świecenie z tych studni kwantowych. Położenia pików fotoluminescencyjnych od studni mogą posłużyć nam jako odniesienie podczas badania efektu Starka ponieważ nie istnieje tutaj żadne wewnętrzne pole elektryczne. Na widmie widzimy także wyraźne świecenie z bariery ZnMgO (3.75 eV) oraz dwie repliki fononowe (1LO, 2LO) [H5]. Strukturę próbek zbadaliśmy za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Na rysunku 11b widzimy przekrój struktury TEM, na którym studnie ZnO i warstwy barierowe ZnMgO można wyraźnie zidentyfikować. Grubości nominalne oszacowane na podstawie współczynnika odbicia promieniowania laserowego podczas wzrostu dobrze zgadzają się z wartościami obliczonymi na podstawie obrazu TEM. Obraz TEM ukazuje jednorodność całej struktury.



Rys.11. a) Widmo PL układu wielostudni o różnej szerokości b) obraz TEM przekroju struktury wzrastanej na podłożu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o orientacji  $r$  [H8]



Rys. 12 Zależność temperaturowa MQWs na szafirze o orientacji  $r$  a) struktury planarnej z warstwą buforową b) nanokolumn bez warstwy buforowej

Kolejny krok to badanie studni kwantowych zlokalizowanych w strukturze planarnej i w nanokolumnach. Wytworzone wielostudnie ZnO/ZnMgO składają się z 10 par studni o szerokości 2 nm ZnO QWs oddzielonych 3 nm barierami ZnMgO z tą różnicą, iż w jednym przypadku mamy do czynienia ze strukturą planarną (por. rys. 1b) a w drugim z nanokolumnami (por. rys. 1a).

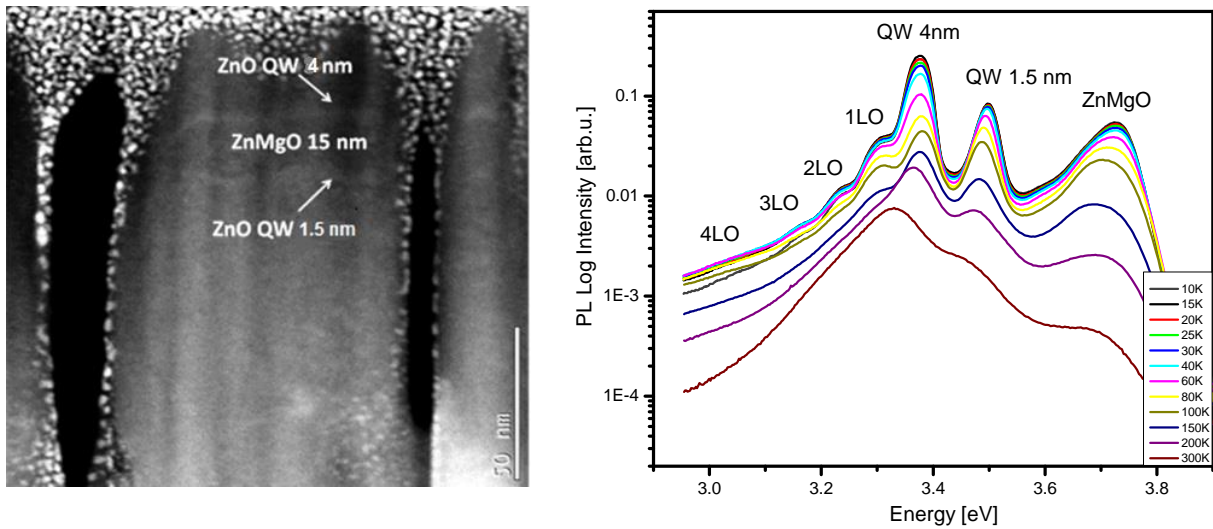
Na rysunku 12a przedstawiono widma PL struktury planarnej zmierzone w zakresie temperatur 10-300K. Ostry, dominujący pik, zlokalizowany przy 3.406 eV pochodzi od wielostudni ZnO/ZnMgO w wyniku rekombinacji ekscytonów związanych (BE) na neutralnych donorach ( $D^0X$ ). Bardzo słaby pik przy 3.383 eV, nałożony na intensywną emisję z MQW to emisja z bufora ZnO. Ponadto zaobserwowano emisję przy 3.336 eV, 3.266 eV, 3.196 eV i 3.126 eV, które interpretujemy jako repliki fononowe 1 LO, 2 LO, 3 LO i 4 LO od MQWs. Szerokość połówkowa dla MQWs wynosiła  $\sim 39$  meV w temperaturze 7 K. W części o wyższej energii widma to szeroki i słaby pik z maksimum zarejestrowanym przy około 3.650 eV, co jest emisją z bariery ZnMgO. Intensywność tego piku malała bardzo szybko wraz ze wzrostem temperatury, więc od  $T = 50$ K widmo mierzono z niższą rozdzielczością, która znacząco wpłynęła na kształt widm PL bariery ZnMgO. Luminescencja z bufora ZnO zanika powyżej 50K, podczas gdy emisja z MQWs zanika znacznie wolniej i jest widoczna w temperaturze pokojowej.

Na rysunku 12b widzimy widma PL nanokolumn zarejestrowane w zakresie temperatur 4.2-300 K. Widmo zmierzone w najniższej temperaturze zawiera ostry, dominujący pik, zlokalizowany przy 3.392 eV. Odpowiada to rekombinacji ekscytonów w supersieci. Wartość szerokości połówkowej MQWs w temperaturze 10 K wynosi  $\sim 40$  meV. Można też zauważyć trzy słabe piki na niskoenergetycznym ogonie głównego przejścia. Odległość między nimi wynosi 70 meV, więc mogą być przypisywane replikom fononowym pierwszego, drugiego i trzeciego rzędu (1LO, 2LO i 3LO), związanym z emisją NBE (ang. near band edge) z supersieci. W części widm, w zakresie wysokich energii obserwujemy bardzo słaby pik przy około 3.700 eV, który przypisujemy emisji z bariery ZnMgO. Przesunięcie około 14 meV między pozycją MQW w warstwie planarnej i nanokolumnach jest prawdopodobnie związane z różną zawartością Mg w barierze ZnMgO. Pozycja energetyczna przejścia ekscytonowego w 2 nm MQW jest niższa niż w przypadku studni kwantowych oddzielonych grubą barierą, tutaj grubość bariery wynosi tylko 3 nm. Praca Zippela, et. al [29] przewiduje, że dla tej szerokości bariery istnieje wysokie prawdopodobieństwo przenikania ekscytonowych funkcji falowych do bariery i oddziałują one z sąsiednimi ekscytonowymi funkcjami falowymi QW. W przypadku MQW prowadzi to do obniżenia energii poziomów w QW. Energie przejścia ekscytonów zlokalizowanych w QW o grubości 2 nm są znacznie wyższe niż w przypadku opisanym powyżej.

### **Właściwości optyczne nanokolumn i wytworzonych w nich studni kwantowych wzrastane na podłożu szafirowym o polarnym kierunku krystalograficznym $c$**

Na rysunku 13a przedstawiono przykładowe zdjęcie z transmisyjnego mikroskopu elektronowego, gdzie widzimy dwie studnie kwantowe ZnO o szerokościach 1.5 oraz 4 nm rozdzielone barierą ZnMgO o szerokości 15 nm w pojedynczym nanosłupku wzrastającym na podłożu szafirowym o orientacji  $c$ . Na rysunku 13b widzimy widmo PL wyżej opisanej struktury. Widzimy silne świecenie dwóch studni kwantowych ZnO/ZnMgO (1.5 nm – 3.415 eV oraz 4 nm – 3.378 eV). Widzimy także wyraźną luminescencję z bariery ZnMgO przy energii 3.75 eV co świadczy o zawartości magnezu na poziomie 20% oraz cztery powtórzenia fononowe [H5]. Widzimy więc emisję ze studni kwantowych zlokalizowanych w

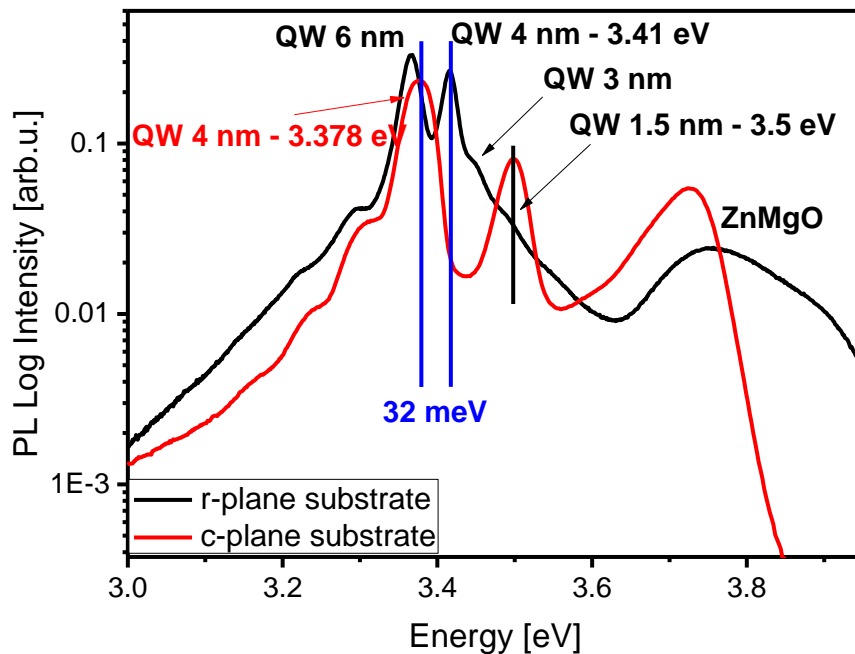
pojedynczym nanosłupku. Z pomiarów XRD wynika, iż struktura ZnMgO rośnie w kierunku polarnym  $c$ .



Rys.13. Studnie kwantowe ZnO/ZnMgO w nanokolumnach ZnMgO a) zdjęcie TEM b) widmo PL zmierzone w różnych temperaturach [H5]

### Obserwacja kwantowego rozmiarowego efektu Starka

Podczas wzrostu na podłożu o kierunku polarnym  $c$ , ze względu na występowanie silnych wewnętrznych pól elektrycznych, spodziewamy się przesuwania się widm luminescencyjnych w kierunku fal krótszych. Badania PL studni ZnO/ZnMgO na podłożach szafirowych potwierdziły występowanie tego efektu [H5].



Rys. 14. Porównanie widm PL studni kwantowych ZnO/ZnMgO wzrastanych na różnych podłożach [H5]

Na rysunku 14 porównano widma PL dla struktur kwantowych ZnO/ZnMgO wzrastanych na semipolarnym podłożu o orientacji  $r$  (czarna krzywa) oraz polarnym podłożu  $c$  (czerwona krzywa). Na podłożu o orientacji  $r$  otrzymano warstwę planarną, a więc wzrastaną w kierunku niepolarnym  $a$  ze studniami kwantowymi o szerokościach 1.5, 3, 4, 6 nm, natomiast na podłożu polarnym  $c$  (nanokolumny rosną w kierunku  $c$ ) zlokalizowano dwie studnie kwantowe o szerokości 1.5 oraz 4 nm. Dzięki tym badaniom porównujemy strukturę niepolarną rosnącą w kierunku  $a$  z polarną  $c$ . Dla studni 1.5 nm nie obserwujemy przesunięcia, ponieważ szerokość studni jest mniejsza niż  $2 \cdot a_B$ . Dla studni 4 nm obserwujemy natomiast przesunięcie o 32 meV w stronę niższych energii spowodowane QCSE. Jest to pierwsza tego typu obserwacja dla struktur ZnO/ZnMgO porównująca QCSE struktur o różnych polarnościach ( $a$  i  $c$ ), które były wzrastane na podłożach  $Al_2O_3$  o różnych kierunkach krystalograficznych ( $r$  i  $c$ ) [H5].

### **Badania sprzężenia asymetrycznych studni kwantowych**

W swoich badaniach zajmowałem się sprzężeniami pomiędzy asymetrycznymi podwójnymi studniami kwantowymi w wewnętrznym polu elektrycznym. Jeśli odległość między studniami jest na tyle mała, iż funkcje falowe elektronów związanych w studniach częściowo przekrywają się, może zachodzić tunelowanie elektronów. System sprzężonych studni kwantowych może składać się z dwóch identycznych lub różnych (asymetrycznych) studni. Efektem tego sprzężenia jest tunelowanie ekscytonów lub elektronów i dziur do studni szerokiej, co jest procesem korzystnym energetycznie dla tego układu, z drugiej jednak strony sprzężenie studni powoduje dramatyczny spadek natężenia luminescencji, jest więc procesem zdecydowanie niekorzystnym dla wydajności luminescencji. Wraz ze wzrostem szerokości bariery następuje ograniczenie tunelowania elektronów przez barierę.

Chcąc zbadać sprzężenie asymetrycznych podwójnych studni kwantowych ZnO/ZnMgO zastosowano krystaliczne podłoże  $m$ -ZnO. Zastosowanie tego podłoża sprawiło, iż otrzymaliśmy strukturę idealnie dopasowaną sieciowo, czyli strukturę planarną o bardzo dobrej jakości krystalograficznej, bez wewnętrznego pola elektrycznego.

Studnie kwantowe o szerokości 2 nm i 5 nm wzrastaliśmy na warstwach buforowych / barierowych ZnMgO o zawartości Mg powyżej 20%. Studnie kwantowe są oddzielone barierami ZnMgO 7 nm oraz 20 nm. PL zależna od temperatury i niskotemperaturowe pomiary CL z przekroju pozwoliły nam zidentyfikować pochodzenie obserwowanych linii widmowych. Obserwuje się dobrze rozdzielone i wąskie linie luminescencji pochodzące od zlokalizowanych i swobodnych ekscytonów, co świadczy o doskonałej jakości struktur. Pomiary PL pozwoliły określić energie wiązania ekscytonów w studniach kwantowych, które wynoszą  $\sim 55$  meV w studni 5 nm i  $\sim 100$  meV w studni 2 nm. Wyniki badań optycznych sugerują, że dla szerokości bariery ZnMgO o szerokości 7 nm sprzężenie między studniami wzmacnia emisję PL swobodnego ekscytonu w studni 5 nm, podczas gdy brak jest śladu sprzężenia w strukturze z barierą 20 nm ZnMgO.

Można więc wysnuć wniosek, iż 7 nm to maksymalna szerokość dla bariery ZnMgO oddzielającej studnie kwantowe ZnO, dla których zaobserwowano sprzężenie. Wszystkie badania oraz dokładny opis można znaleźć w pracy [H9].

W pracy [H2] przedstawiono bezkatalizatorowy wzrost nanokolumn ZnMgO w wysokiej temperaturze z asymetrycznymi podwójnymi studniami kwantowymi ZnO (3 i 6 nm) oddzielonymi barierami ZnMgO o różnej grubości (3 nm i 100 nm) osadzonymi na Si (111). Pokazano, że bariera o szerokości 3 nm zapewnia sprzężenie studni kwantowych.

W strukturach quasi dwuwymiarowych możliwe są dwa rodzaje efektu Starka. Pole elektryczne może być przykładane równoległe do osi wzrostu lub prostopadłe do niej. Jeśli pole elektryczne zostanie przyłożone wzdłuż kierunku wzrostu, elektrony i dziury zostaną wciągnięte do różnych studni kwantowych ze względu na ich przeciwne ładunki i utworzą przestrzennie ekscytony skośne (IX). IX to związana para elektronu i dziury oddzielone cienką barierą. IX w sprzężonych studniach kwantowych tworzy unikalny system do opracowywania nowatorskich urządzeń optoelektronicznych. Bliskie sąsiedztwo studni kwantowych pozwala nośnikom na interakcję i tworzenie stanu związanego. Poziome energetyczne, energia wiązania i promień Bohra ekscytonów skośnych można obliczyć różnymi metodami [30, 31]. Przestrzenna separacja między warstwami elektronowymi i dziurowymi pozwala kontrolować nakładanie się funkcji falowych elektronów i dziur oraz inżynierię struktur z długim czasem życia IX [32]. Energia wiązania IXs jest mniejsza niż ekscytonów w objętościowym ZnO (60 meV), jest jednak wystarczająco duża, aby IXs były stabilne w temperaturze pokojowej [33].

Aby zaobserwować i zbadać IX wyhodowano podwójne asymetryczne studnie kwantowe ZnO/ZnMgO/ZnO na podłożach  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [H10]. Ponieważ, jak wspomniano wyżej, na podłożach tych warstwa rośnie w kierunku polarnym  $c$ , występuje więc wewnętrzne pole elektryczne.

Zbadaliśmy struktury składające się z QWs o różnych szerokościach: (3 i 5 nm) oddzielonych barierą ZnMgO 12 nm (struktura #1), barierą 2.5 nm (struktura #2) oraz strukturę ze studniami 2 i 4 nm z barierą ZnMgO 2.5 nm (struktura #3). QWs były wystarczająco szerokie, aby można było zaobserwować efekt Starka. Wewnętrzne pole elektryczne w tych strukturach skierowane jest w kierunku wzrostu  $c$ , w rezultacie studnie kwantowe są pochylone.

Wszystkie przedstawione tutaj obliczenia wykonał dr Janusz Andrzejewski z Politechniki Wrocławskiej. Do opisu przejść jednocząstkowych – elektronów oraz dziur – zastosowany jest 8-pasmowy model  $k\cdot p$  dla struktury wurcytu, gdzie oprócz potencjału wynikającego z nieciągłości pasm przewodnictwa i walencyjnego spowodowanej różnymi warstwami materiału, uwzględniony został wkład od naprężeń oraz efekt pojawienia się spontanicznej polaryzacji. Do opisu ekscytonów została zastosowana metoda wariacyjna, gdzie dla względnego ruchu elektronu oraz dziury zastosowano tzw. jednoparametryczną 2D wymiarową wodoropodobną funkcję falową oraz wykorzystano jednocząstkowe funkcje falowe z modelu 8  $k\cdot p$  do opisu zachowania się elektronu i dziury. Całkując hamiltonian ekscytonowy przy użyciu tak skonstruowanej funkcji falowej z wyjątkiem jednej zmiennej opisującej ruch albo elektronu albo dziury otrzymujemy równania, które tym się różnią od równań jednocząstkowych – że występuje dodatkowy potencjał kulombowski pochodzący od poprzecznego wzajemnego ruchu elektronu i dziury. Aby tak skomplikowany układ równań rozwiązać stosujemy metodę pola samouzgodnionego – w wyniku którego otrzymujemy odpowiedniki jednocząstkowych funkcji falowych dla elektronów oraz dziur oraz efektywny potencjał który uwzględnia wspomniany wcześniej potencjał Coulombowski.

Jako strukturę odniesienia zbadano strukturę #1. W tym asymetrycznym układzie energie bezpośrednich ekscytonów studni są dobrze rozdzielone, co znacznie ułatwia interpretację widm optycznych. Obliczone pole elektryczne ma wartości 0.0068 MV/cm i 0.25 MV/cm odpowiednio w barierze i w obu QWs.

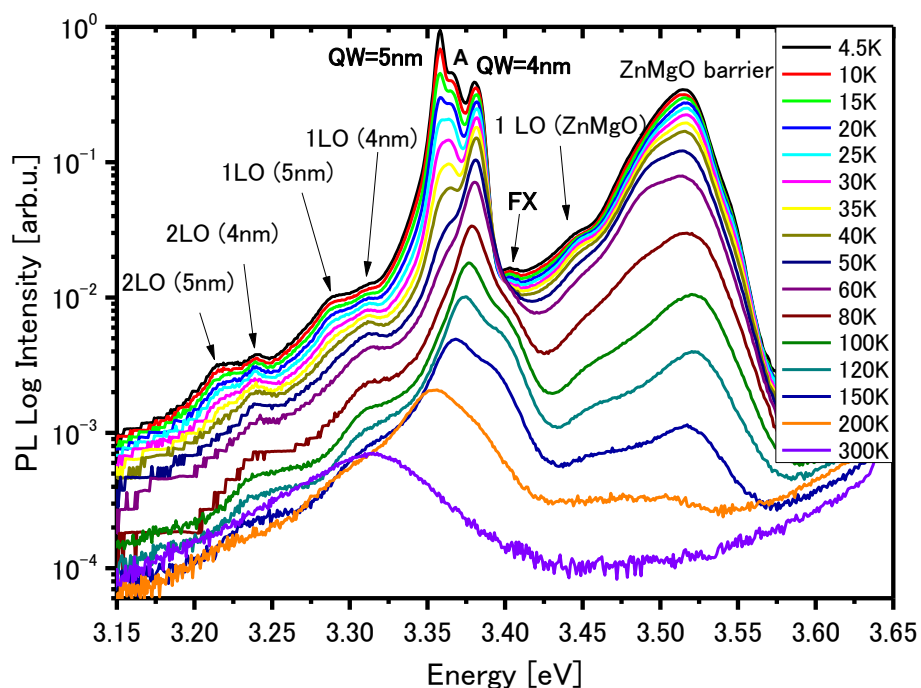
Struktura #2 składa się z dwóch studni kwantowych ZnO o tej samej szerokości, jak struktura poprzednia (4 i 5 nm), ale bariera ZnMgO pomiędzy QWs jest cieńsza i wynosi 2.5 nm. Warstwa barierowa jest więc wystarczająco cienka, aby umożliwić tunelowanie ładunków między warstwami QWs. Pole elektryczne jest w kierunku prostopadłym do QWs więc elektrony z jednej studni mogą przejść do drugiej studni i utworzyć ekscyton skośny. Ponieważ struktura ta ma nieco mniejszą zawartość magnezu (9%) niż poprzednia struktura

#1 (Mg=10%), pole elektryczne w QWs ma nieco niższą wartość 0.0062 MV/cm w barierze oraz 0.23 MV/cm w QWs.

Struktura #3 składa się z podwójnych studni kwantowych (4 nm i 2 nm) i z bariery ZnMgO o grubości 2.5 nm. W tej strukturze pola elektryczne w QWs są bardzo podobne do struktury #2, ale z niższą wartością 0.0042 MV/cm w barierze.

Geometria struktur #1 i #2 jest bardzo podobna – różnią się jedynie szerokością bariery. Widzimy więc podobieństwo widm PL obu tych struktur, które są potwierdzone obliczeniami. Zaobserwowaliśmy te same przejścia pojedynczych cząstek w obu asymetrycznych studniach kwantowych (3.358 – 5 nm i 3.383 – 4 nm) oraz tę samą energię ekscytonu FX (3.4 eV).

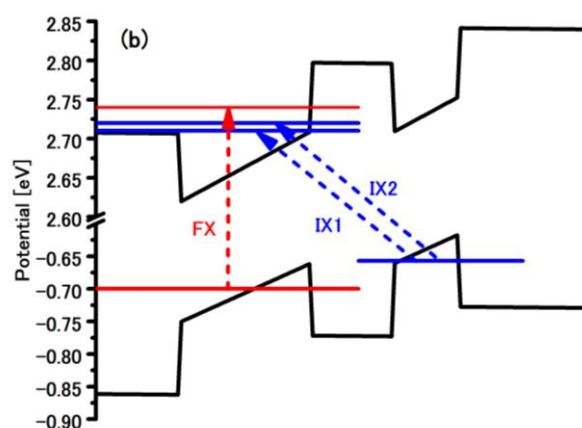
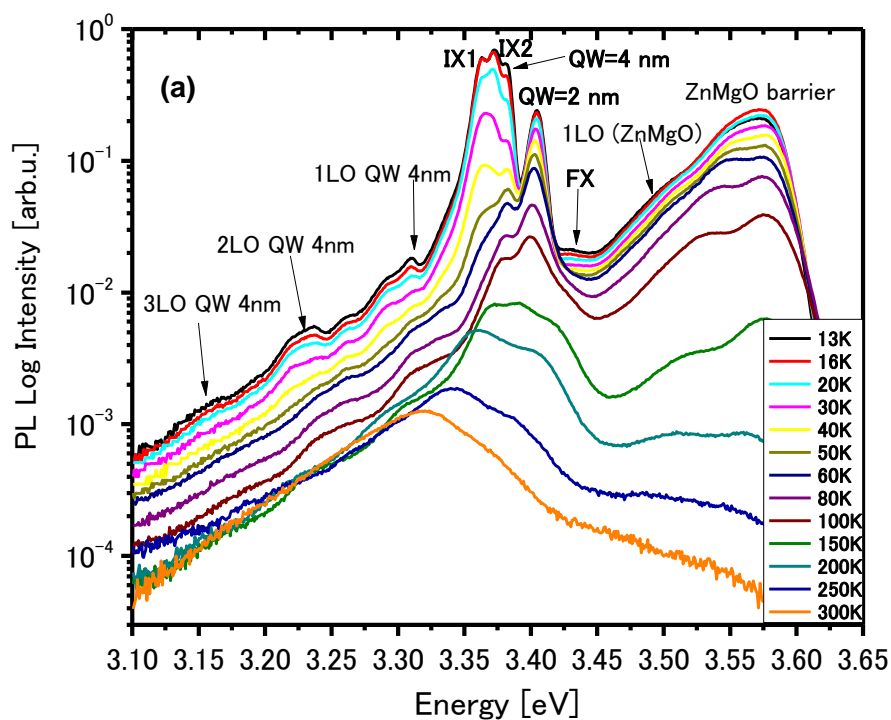
W strukturze #2 obserwuje się dodatkowe przejście oznaczone A i jest to ekscyton bezpośredni EL2 w obszarze QW 4nm, oznaczony przez Direct EL2 w Tabeli 1 (rys.15). Ze względu na wzajemne oddziaływanie pola elektrycznego i szerokości bariery tego typu ekscytonu nie można było zaobserwować w strukturze #1.



Rys. 15. Widmo PL zmierzone w różnych temperaturach dla struktury z dwiema asymetrycznymi studniami kwantowymi (4 nm i 5 nm) oraz barierą ZnMgO o grubości 2.5 nm [H10].

Struktura #3 jest dość podobna do struktury #2 – ma taką samą szerokość bariery ZnMgO (2.5 nm) i ma jedną taką samą studnię kwantową (4 nm). Różnica między tymi strukturami wynika z różnicy w szerokości drugiej studni kwantowej (2 nm).

Emisja przy 3.382 eV, podobnie jak we wszystkich poprzednich przypadkach, jest ponownie przypisywana przejściom stanu podstawowego w QW 4nm. Szczyt przy 3.405 eV może być interpretowany jako przejścia między poziomami energetycznymi pierwszego elektronu i drugiej dziury w QW 2nm. Pik o energii 3.431 eV (oznaczony przez FX), który, podobnie jak w strukturach #1 i #2, przypisujemy rozszerzonemu ekscytonowi EL1 - ekscytonowi, w którym funkcja falowa jest bardzo słabo związana w studni (tabela 1). W strukturze #3 szersza QW ma szerokość 4 nm, podczas gdy w strukturach #1 i #2 ma szerokość 5 nm, więc pik FX jest przesunięty w kierunku wyższych energii (rys 16).



Rys. 16. a) Widmo PL zmierzone w różnych temperaturach dla struktury z dwiema asymetrycznymi studniami kwantowymi (2 nm i 4 nm) oraz barierą ZnMgO 2.5 nm b) schemat ideowy ekscytonów pośrednich (IX1 i IX2 – linia przerywana niebieska) oraz FX (linia przerywana czerwona) [H10].

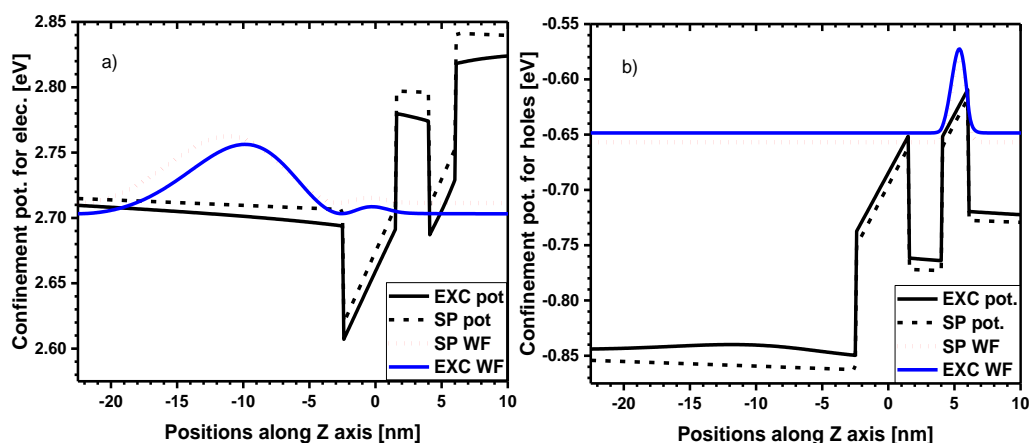
Po stronie niższej energii zaobserwowaliśmy dwa dodatkowe piki przy 3.364 eV (oznaczone przez IX1) oraz 3.372 eV (oznaczone przez IX2) (rys. 16a). Te dwa piki można przypisać ekscytonom pośrednim (tabela 1). Schemat ideowy ekscytonów pośrednich IX1 i IX2 oraz FX w nachylonej asymetrycznej podwójnej studni kwantowej z wąską barierą ZnMgO przedstawiono na rys 16b.



Energia wzbudzenia ekscytonowego [eV]	Energia wiązania [meV]	Siła oscylatora	Opis
3.324	13.45	0.00	Indirect EL1@QW4nm-HH1@QW2nm
3.347	33.10	0.488	Direct EL1@QW4nm-HH1@QW4nm
3.361	6.856	0.001	Indirect EL2@QW4nm-HH1@QW2nm
3.372	6.796	0.001	Indirect EL3@QW4nm-HH1@QW2nm
3.399	15.34	0.397	Direct EL1@QW2nm-HH1@QW2nm
3.413	19.36	0.260	Direct EL2@QW2nm-HH1@QW2nm
3.427	11.18	0.160	Extended EL1 above QW4nm-HH1@QW4nm
3.443	14.10	0.111	Extended EL2 above QW4nm-HH1@QW4nm
3.474	14.88	0.081	Indirect EL1@QW2nm-HH1@QW4nm

Tabela 1. Obliczona energia wzbudzenia ekscytonowego oraz energia wiązania oraz siła oscylatora w modelu 8  $k$ - $p$  dla różnych typów ekscytonów obserwowanych w strukturze #3 [H10].

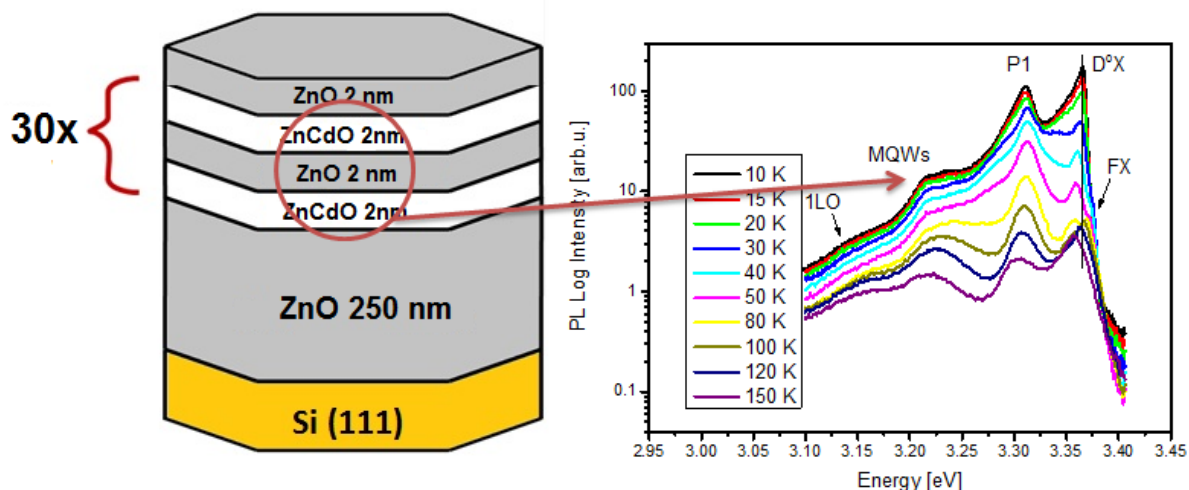
Elektronowe i dziurowe części funkcji falowej dla ekscytonu skośnego EL2 są przedstawione na rysunku 17 (dla skośnego ekscytonu EL3 elektronowe (17a) i dziurowe (17b) części funkcji falowej są bardzo podobne). Elektronowe części funkcji falowej dla skośnego ekscytonu EL2 (rys. 17a) w strukturze #3 oraz dla zdelokalizowanego ekscytonu EL1 w strukturze #1 dla obu tych struktur znacząco wnikają w obszar bariery/warstwy przykrywającej, ale elektronowa część funkcji falowej (ekscytonu) dla poprzedniej struktury #1 dwa razy przechodzi przez zero natomiast dla struktury #3 funkcja falowa ma wiele oscylacji. Oznacza to, że elektronowa część funkcji falowej jest bardziej związana w przypadku ekscytonu skośnego niż prostego. Tak więc pomimo małej siły oscylatora przejście w przypadku skośnego ekscytonu dla struktury #3 może być obserwowane.



Rys. 17. Potencjały pasma przewodnicwa (rys.17 a) oraz walencyjnego (rys. 17b) dla ekscytonu z uwzględnieniem dodatkowego członu kulombowskiego (linia ciągła czarna) oraz potencjały jednocząstkowe (czarna przerywana linia). Niebieską ciągłą linią zaznaczono elektronową (rys. a) oraz dziurową (rys.17 b) część funkcji falowej dla ekscytony skośnego typu EL2. Czerwoną przerywaną linią zaznaczono odpowiednie jednocząstkowe funkcje falowe dla elektronu oraz dziury [H10].

## Własności optyczne wielostudni ZnO/ZnCdO w nanodrutach ZnO na podłożu krzemowym o kierunku krystalograficznym (111)

Struktura opisana w pracy [H7] składa się z 30 okresowych multistudni kwantowych ZnCdO / ZnO. Szerokość studni kwantowych i barier wynosiły 2 nm.



Rys. 18. Schemat próbki i temperaturowa zależność PL dla struktury ZnO/ZnCdO [H7]

W niskich temperaturach obserwowano piki luminescencji w pobliżu krawędzi pasma oraz w obszarze niebieskim. Maksimum o energii 3.365 eV w temperaturze 10 K można przypisać emisji D<sup>0</sup>X (rysunek 18). Wraz ze wzrostem temperatury pik ten stopniowo przesuwają się w kierunku niższych energii, od 3.365 eV przy 10 K do około 3.356 eV przy 100 K, a następnie znika w temperaturach powyżej 120 K. Obserwujemy również emisję FX przy 3.375 eV w temperaturze 10 K. Emisja FX staje się dominująca wraz ze wzrostem temperatury (w temperaturach powyżej 100 K) i stopniowo przesuwają się w stronę niższych energii. Efekt zmiany emisji z D<sup>0</sup>X na FX jest typowy dla struktur tlenkowych, o czym wspominałem wcześniej. Pasma przy 3.31 eV (P1) jest powszechnie obserwowane w widmach emisyjnych różnych próbek ZnO. Tainoff i in. [34] zasugerowali, że emisja ta wynika z przejścia związanego z defektami, a jej pojawienie się zostało przypisane przejściu ze stanu swobodnego do związanego (FB) [34]. Stwierdzono, że energia aktywacji wspomnianego pasma PL jest równa  $122 \text{ meV} \pm 5 \text{ meV}$ . Autorzy tej pracy twierdzą, że odpowiadający jej defekt może mieć pochodzenie krystaliczne, ponieważ jego obecność została zaobserwowana w różnego rodzaju próbkach ZnO: w pojedynczym kryształach (makroskala), w proszku mikrokrystalicznym (mezoskala) i w zespole nanocząstek ZnO (nanoskala) [34]. Emisję przy 3.21 eV można przypisać ekscytonowi w studni ZnCdO / ZnO. Wraz ze wzrostem temperatury od 10 do 50 K, obserwujemy przesunięcie położenia piku w kierunku niebieskim, a od 80 do 150 K przesunięcie ku czerwieni. Jest to prawdopodobnie efekt niewielkiego nieuporządkowania między studnią ZnCdO a barierami ZnO.

### Wnioski i podsumowanie

Do najważniejszych osiągnięć moich badań zaliczam:

1. Wytworzenie wysokiej jakości nanokolumn ZnMgO metodą MBE na podłożach krzemowych (111) oraz szafirowych o różnych orientacjach i różnych polarnościach ( $c$ ,  $r$ ) bezpośrednio na czystej powierzchni z zastosowaniem warstwy buforowej oraz bez niej [H1, H2, H4, H5]

2. Wzrastanie studni kwantowych, wielostudni i supersieci ZnMgO/ZnO/ZnMgO w pojedynczym nanosłupku ZnMgO [H2, H3, H4, H5, H8].
3. Oszacowanie szerokości granicznej bariery ZnMgO, dla której obserwujemy przekrywanie się funkcji falowych elektronów w studniach kwantowych i dla której może zachodzić tunelowanie ładunków [H2, H9].
4. Badania kwantowego rozmiarowego efektu Starka dla studni ZnO/ZnMgO wzrastających na podłożach, w których struktury wzrastają w kierunku polarnym [H5]
5. Badania ekscytonu skośnego (IX) w strukturach ZnO/ZnMgO wzrastających na podłożu  $a\text{-Al}_2\text{O}_3$  [H10].
6. Opis mechanizmu wzrostu nanostruktur (nanościan) bezpośrednio na czystych (bez katalizatora) podłożach 4H SiC [H6].
7. Badania nanostruktur kwantowych ZnO/ZnCdO hodowane na podłożach krzemowych, bez katalizatora, w osadzanych w niskiej temperaturze [H7]

Wyniki przedstawione w zbiorze prac będących podstawą wniosku habilitacyjnego dotyczą optymalizacji wzrostu struktur kwantowych na bazie ZnO metodą epitaksji z wiązek molekularnych oraz zbadania własności strukturalnych i optycznych studni kwantowych zlokalizowanych w tych nanostrukturach.

Zdecydowaną większość struktur wyhodowano na krzemie. Krzem, chociaż łatwo dostępny i tani, ma liczne wady m.in. szybkie utlenianie się czystej powierzchni czy duże niedopasowanie sieciowe w stosunku do tlenku cynku. Udało się rozwiązać te problemy, w wyniku czego (manipulując warunkami wzrostu, temperaturą czy grubością warstwy buforowej) możemy otrzymywać nanokolumny o średnicy 30-50 nm bez katalizatora. Stwierdzono, iż temperatura wzrostu bufora wpływa na średnicę nanokolumn. Wzrosty Zn(Mg, Cd)O MBE na krzemie są o tyle istotne, iż dotychczas bardzo mało grup zajmowało się tym problemem. Istotne trudności wzrostu bez katalizatora przytacza Sallet *et al.* [15] stwierdzając, iż praca [H1] jest jedyną, w której pokazano układ nanokolumn ZnMgO wzrastających metodą MBE bez katalizatora.

Podobne efekty możemy uzyskać na podłożach 4H-SiC oraz szafirowych o różnych orientacjach oraz różnych polarnościach. Także na tych podłożach możemy otrzymywać różne nanostruktury poprzez odpowiednią zmianę warunków wzrostu. Widać wyraźnie, iż wzrost nanokolumn występuje w warunkach niestechiometrycznych.

Wyniki prac nad strukturami kwantowymi ZnO/ZnMgO pokazują, że technologia MBE otrzymywania tych struktur została bardzo dobrze opanowana. Staranna kontrola szerokości barier pomiędzy studniami w układach studni podwójnych oraz wielostudni pozwoliła zaobserwować efekt gaszenia luminescencji studni wąskiej przez sąsiednią studnię szeroką. Efekt ten znajduje odbicie w skróceniu czasu życia ekscytonów w studni wąskiej.

W nanostrukturach wytworzono studnie kwantowe ZnO/ZnMg(Cd)O (pojedyncze, podwójne oraz multistudnie) o różnej szerokości oraz różnej wysokości bariery ZnMgO. Zbadano oddziaływanie między nimi w zależności od szerokości bariery i dzięki temu określono krytyczną grubość, dla których oddziaływanie między studniami jeszcze występuje.

W tym celu zastosowano krystaliczne podłoże m-ZnO aby uniknąć wewnętrznych pól elektrycznych oraz aby otrzymać strukturę bardzo dobrej jakości krystalograficznej. Wydaje się iż 7 nm jest graniczną szerokością bariery ZnMgO z asymetrycznymi podwójnymi studniami kwantowymi ZnO/ZnMgO zlokalizowanymi w strukturze planarnej.

Opisano także jak wspomniane oddziaływanie między studniami wpływa na widmo luminescencji. Jest to niezwykle istotne gdyż może to zostać wykorzystane np. przy projektowaniu laserów na bazie ZnO/ZnMgO.

Przeprowadzono także badania porównawcze asymetrycznych podwójnych studni kwantowych o różnych szerokościach i z różnymi barierami ZnMgO, wyhodowanymi na podłożach Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przy użyciu PL. Analiza PL została poparta teorią gdzie zastosowano 8-pasmowy model *k-p* struktury wurcytu dla stanów pojedynczych cząstek. Poprzez częściowe całkowanie funkcji falowej ekscytonowej pojawiają się dodatkowe potencjały i w ramach tzw. teorii pola samouzgodnionego ten potencjał był obliczany.

W strukturze ze studniami kwantowymi ZnO o szerokości 2 nm i 4 nm z barierą ZnMgO o szerokości 2.5 nm zaobserwowano ekscytony skośne IX1 oraz IX2.

Ponadto z badań elektrycznych, na wykonanych przez mnie próbkach, powstała część pracy doktorskiej, trzy prace magisterskie, natomiast jedna praca inżynierska jest w trakcie realizacji. Wszystkie te prace powstały na Politechnice Wrocławskiej.

#### 4.4 Bibliografia

- [1] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301
- [2] X. Yu, T. J. Marks, A. Facchetti, *Nat. Mater.* 15 (2016) 383–396.
- [3] Y. Qin, X. Wang, L.Z. Wang, *Nature* 451 (2008) 809–813.
- [4] H. Morkoç, Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, 1st ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA:Weinheim, Germany, 2009.
- [5] M. Borysiewicz, *Crystals* 9 (2019) 505
- [6] A. Singh, D. Kumar, P.K. Khanna, M. Kumar, B. Prasad, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2 (2013) Q136–Q141,
- [7] W.I. Park, G.-C. Yi, H. Jang, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2022
- [8] J.M. All Abbas, P. Narin, E. Kutlu, S.B. Lisesivdin, E. Ozbay, *Phys. B Condens. Matter* 556 (2019) 12–16,
- [9] J. Agrawal, T. Dixit, I.A. Palani, M.S.R. Rao, V. Singh, *J. Phys. D Appl. Phys.* 51 (2018) 185106.
- [10] S. Riyopoulos, *Nanoscale Res. Lett.* 4 (2009) 993-1003
- [11] T. Takeuchi, C. Wetzel, S. Yamaguchi, H. Sakai, H. Amano, I. Akasaki, Y. Kaneko, S. Nakagawa, Y. Yamaoka, N. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 1691
- [12] P. Perlin, C. Kisiklowski, V. Iota, B.A. Weinstein, L. Mattos, N.A. Shapiro, J. Kruger, E. R. Weber, J. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2778
- [13] P. Hille, J. Mussener, P. Becker, M. de la Mata, N. Rosemann, C. Magen, J. Arbiol, J. Teubert, S. Chatterjee, J. Schormann, M. Eickhoff, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 102104.
- [14] N. A. Shapiro, P. Perlin, C. Kisielowski, L.S. Mattos, J. W. Yang, E. R. Weber, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 5 (2000) 1
- [15] V. Sallet, C. Deparis, G. Patriarche, C. Sartel, G. Amiri, J-M. Chauveau, C. Morhain, J. Z. Perez *Nanotechnology* 31 (2020) 385601
- [16] A. Wierzbicka, Z.R. Zytkeiwicz, S. Kret, J. Borysiuk, P. Dłuzewski, M. Sobanska, K. Klosek, A. Reszka, G. Tchutchulashvili, A. Cabaj, E. Lusakowska, *Nanotechnology* 24 (2013) 035703
- [17] T. Aschenbrenner, C. Kruse, G. Kunert, S. Figge, K. Sebald, J. Kalden, T. Voss, J. Gutowski, D. Hommel, *Nanotechnology* 20 (2009) 075604
- [18] Y. Chen, H.-J. Ko, S.-K. Hong, T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 559-561.
- [19] M.W. Cho, A. Setiawan, H.J. Ko, S.K. Hong, T. Yao, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) S13
- [20] D. Look, *Mater. Sci. Eng. B* 80 (2001) 383

- [21] S. Yoshida, Band structure of SiC: overview *Properties of Silicon Carbide* ed Z C Feng and J H Zhao (London: INSPEC, the Institution of Electrical Engineers) (1995) 74–80
- [22] Z.C. Feng, J.H. Zhao, *Silicon Carbide: Materials, Processing, and Devices* 20 (2004) 2–34
- [23] M. Gammon, A. Perez-Tomas, M.R. Jennings, G.J. Roberts, M.C. Davis, V.A. Shah, S.E. Burrows, N.R. Wilson, J.A. Covington, P.A. Mawby, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 112104
- [24] H.P. He, Y.Z. Zhang, Z.Z. Ye, H.H. Huang, X.Q. Gu, L.P. Zhu, B.H. Zhao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 5039.
- [25] <http://www.epitaxyproject.com/>
- [26] K.J. Button, D.R. Cohn, M. von Ortenbert, B. Lax, E. Mollwo, R. Helbig, *Phys. Rev. Lett.* 28 (1972) 1637-1639.
- [27] K. Hummer K, *Phys. Status Solidi B* 56 (1973) 249-260
- [28] K. Wu, H. He, Y. Lu, J. Huang, Z. Ye, *Nanoscale* 4 (2012) 1701-1706.
- [29] J. Zippel, M. Stölzel, A. Müller, G. Benndorf, M. Lorenz, H. Hochmuth, M. Grundmann, *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) 398-404.
- [30] M.H. Szymanska, P.B. Littlewood, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 193305
- [31] S. de-Leon, B. Laikhtman, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 2874
- [32] L.V. Butov, *Superlattices Microst.* 108 (2017) 2-26
- [33] Y.Y. Kuznetsova, F. Fedichkin, P. Andreakou, E.V. Calman, L.V. Butov, P. Lefebvre, T. Bretagnon, T. Guillet, M. Vladimirova, C. Morhain, J.-M. Chauveau, *Opt. Lett.* 40 (2015) 3667
- [34] D. Tainoff, B. Masenelli, P. Mélinon, A. Belsky, G. Ledoux, D. Amans, C. Dujardin, N. Fedorov, P. Martin, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 115304-8.

## 5. Informacja o aktywności naukowej

### 5.1 Opis dorobku naukowego nie związanego z tematem habilitacji przed uzyskaniem stopnia doktora

W ramach pracy magisterskiej, wykonywanej na Wydziale Matematyczno-Fizycznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach pod kierunkiem prof. dr. hab. Mariana Urbańczyka, zajmowałem się pomiarami właściwości sensorowych za pomocą akustycznych fal powierzchniowych. Wyniki pracy magisterskiej zostały częściowo opublikowane w [N1] gdzie zamieszczono wyniki pomiarów zmiany oporności dwuwarstwowych struktur sensorowych składających się z ftalocyjaniny oraz palladu pod wpływem średnich stężeń wodoru (0.5–4%) w azocie i w powietrzu. Tytuł mojej pracy magisterskiej brzmiał: „Elektryczne i akustyczne badanie dwuwarstwowych struktur sensorowych”.

Po obronie pracy magisterskiej rozpocząłem studia doktoranckie w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk. Praca doktorska poświęcona była badaniom, za pomocą rezonansowej spektroskopii fotoemisyjnej, struktury elektronowej związków na bazie GeTe oraz PbTe z manganem oraz/lub z wybranymi ziemiami rzadkimi (Eu, Gd). Badane więc były krysztaly, które dzięki wprowadzeniu pierwiastków grup przejściowych stają się lub, zgodnie z rozważeniami teoretycznymi, mogą stać się półprzewodnikami półmagnetycznymi lub ferromagnetycznymi.

Istotne były informacje na temat wkładu stanów 3d i 4f w pasmo walencyjne tych związków. Badane przeze mnie związki  $A^{IV}B^{VI}$  mają ważne zastosowanie praktycznie m.in. w laserach podczerwonych w optyce światłowodowej czy jako materiały termoelektryczne. Posiadają one także kilka unikalnych własności np. dużą stałą dielektryczną. Wszystkie wyniki zawarte w pracy doktorskiej otrzymałem na synchrotronach w Hamburgu (HASYLAB) oraz w Lund

(Max-Lab). Szczegółowy opis można znaleźć w pracy doktorskiej [N2] oraz w pracach [N3-N21].

We współpracy z Laboratoire de Physique des Matériaux Electroniques w Namur w Belgii wykonano badania nad oddziaływaniem cienkich warstw Mn na powierzchni GaN (000-1) za pomocą skaningowego mikroskopu tunelowego oraz spektrometru mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu. Współpraca zaowocowała pracą [N22].

[N1] W.P. Jakubik, M.W. Urbanczyk, J. Bodzenta, **M.A. Pietrzyk**, *Investigations on the resistance of metal-free phthalocyanine and palladium bilayer sensor structure influenced by hydrogen*, Sensor. Actuator. B-Chem, 105, 340-345 (2005)

[N2] **M. A. Pietrzyk**, *Wkład otwartych powłok 3d i 4f do struktury elektronowej wybranych półprzewodników IV-VI z Mn, Gd i Eu*. Praca doktorska, Warszawa 2010

[N3] B.A. Orlowski, B.J. Kowalski, P. Dziawa, **M. Pietrzyk**, S. Mickievicius, V. Osinniy, B. Taliashvili, I.A. Kowalik, T. Story, R.L. Johnson, *Fano resonance of Eu<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> in (Eu,Gd)Te MBE layers*, Acta Phys. Pol. A 803, 108 (2005)

[N4] B.J. Kowalski, B.A. Orlowski, **M. Pietrzyk**, P. Kaczor, K. Kopalko, S. Mickievicius, R.L. Johnson, *Band Structure of Mn/ZnTe Studied by Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy* – Acta Phys. Pol. A 735, 108 (2005)

[N5] B.A. Orlowski, P. Dziawa, B. Kowalski, I. Kowalik, **M. Pietrzyk**, V. Osinniy, T. Story, S. Mickievicius, R. Johnson, *Resonant photoemission study of Eu<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>Te layers*, Appl. Surf. Sci., 252, 5379 (2006)

[N6] B. J. Kowalski, **M.A. Pietrzyk**, B.A. Orlowski, P. Dziawa, V. Osinniy, J. Pelka, W. Dobrowolski, V.E. Slynko, E.I. Slynko, R.L. Johnson, *Photoemission study Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Eu<sub>y</sub>Te at Mn 3p-3d and Eu 4d-4f resonances*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom, 156, 315 (2007)

[N7] P. Dziawa, B.A. Orlowski, V. Osinniy, **M. Pietrzyk**, B. Taliashvili, T. Story, R. L. Johnson, *Photoemission study of Eu<sup>2+</sup>/<sup>3+</sup> ions In ferromagnetic (Eu, Gd) Te semiconductor layers*, Material Science- Poland 25, 2 (2007)

[N8] B.A. Orlowski, B.J. Kowalski, **M. Pietrzyk**, S. Mickievicius, V. Osinniy, P. Dziawa, T. Story, W. Drube, R.L. Johnson, *Photoemission study of (PbEuGd)Te layers under Gd or Te atoms treatment*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom, 156, 315 (2007)

[N9] **M.A. Pietrzyk**, B.J. Kowalski, B.A. Orlowski, W. Knoff, V. Osinniy, I.A. Kowalik, T. Story, R.L. Johnson, *Photoemission study of Mn 3d electrons in the valence band of Mn/GeMnTe*, Acta Phys. Pol. A, 112, 275 (2007)

[N10] S. Mickevicius, V. Bonderka, S. Grebinskij, A.K. Oginskis, R. Butkute, H. Tvardauskas, B. Vengalis, B.A. Orlowski, V. Osinniy, **M.A. Pietrzyk**, W. Drube, *The metals valence states in La<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> thin films*, Acta Phys. Pol. A 113, 1071 (2008)

[N11] **M. A Pietrzyk**, B. A. Orlowski, B. J Kowalski, P. Dziawa, V. Osinniy, T. Story, B. Taliashvili, R. L. Johnson, *Resonant photoemission studies of Gd/PbGdTe*, J. Phys. Conf. Ser. 100, 072015 (2008)

[N12] B.A. Orlowski, V. Osinniy, P. Dziawa, **M. Pietrzyk**, B.J. Kowalski, B. Taliashvili, T. Story, R. L. Johnson, *Fano resonance investigation of PbTe layers containing Eu and Gd ion*, Acta Phys. Pol. 114, 351-6 (2008)

[N13] B.A. Orlowski, B.J. Kowalski, **M.A. Pietrzyk**, R. Buczko, *Resonant Photoemission Study of 4f Electrons on the Surface of Semiconductors*, Acta Phys. Pol. 114, S-103 (2008)

[N14] **M.A. Pietrzyk**, B.J. Kowalski, B.A. Orlowski, P. Dziawa, W. Knoff, V. Osinniy, I.A. Kowalik, W. Dobrowolski, V.E. Slynko, E.I. Slynko, R.L. Johnson, *Electronic structure of bulk ferromagnetic  $Ge_{0.86}Mn_{0.14}Te$* , Radiat. Phys. Chem. 78, S17-S21 (2009)

[N15] B.A. Orlowski, **M.A. Pietrzyk**, V. Osinniy, M. Szot, E. Lusakowska, K. Graszka R.L. Johnson, *Photoemission study of 6H-SiC (0001) surface with deposited Mn atoms*, Radiat. Phys. Chem. 78, S17-S21 (2009)

[N16] B.A. Orlowski, B.J. Kowalski, E. Guzewicz, E. Lusakowska, V. Osinniy, I.A. Kowalik, **M.A. Pietrzyk**, E. Nossarzewska-Orlowska, R.L. Johnson, *Microscopic (AFM) and resonant photoemission study of Gd/Si (111) interface*, Radiat. Phys. Chem, 78, S22-S24 (2009)

[N17] B.J. Kowalski, **M.A. Pietrzyk**, W. Knoff, A. Łusakowski, J. Sadowski, J. Adell, T. Story, *Angle-resolved photoemission study and pseudopotential calculations of GeTe and  $Ge_{1-x}Mn_xTe$  band structure*, Physcs. Proc. 3, 1357 (2010)

[N18] **M.A. Pietrzyk**, B.J. Kowalski, B.A. Orlowski, W. Knoff, T. Story, W. Dobrowolski, V.E. Slynko, E.I. Slynko, R.L. Johnson, *A comparison of the valence band structure of bulk and epitaxial GeTe-based diluted magnetic semiconductors*, Acta Phys. Pol. 117, 293 (2010)

[N19] B.A. Orlowski, A. Szczerbakow, B.J. Kowalski, **M.A. Pietrzyk**, K. Gas, M. Szot, W. Szuszkiewicz, V. Domukhovski, S. Mickevicius, R.L. Johnson, S. Thiess, W. Drube, *Photoemission spectra of frozen rock salt  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  crystal*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 184,199 (2011)

[N20] **M.A. Pietrzyk**, B.A. Orlowski, B.J. Kowalski, P. Dziawa, V. Osinniy, B. Taliashvili, R.L. Johnson, *Fotoemisyjne badania gadolinu osadzonego na czystej powierzchni PbGdTe*, Biuletyn Polskiego Towarzystwa Promieniowania Synchrotronowego 5, 204 (2006)

[N21] V. Osinniy, B.A. Orlowski, P. Dziawa, B.J. Kowalski, **M.A. Pietrzyk**, B. Taliashvili, S. Mickevicius, T. Story, R.L. Johnson, *Badania fotoemisji rezonansowej warstw (Eu,Gd)Te/Te*, Biuletyn Polskiego Towarzystwa Promieniowania Synchrotronowego 5, 213 (2006)

[N22] J. Dumont, B.J. Kowalski, **M. Pietrzyk**, T. Seldrum, L. Moussiau, B. Douhard, I. Grzegory, S. Porowski, R. Sporken, *Atomically flat GaMnN by diffusion of Mn into GaN (0001)*, Superlattices Microst. 40, 607-611 (2006)

## 5.2 Opis dorobku naukowego nie związanego z tematem habilitacji po uzyskaniu stopnia doktora

Po zakończeniu doktoratu zostałem zatrudniony w zespole wzrostu MBE nanostruktur tlenkowych. Oprócz zagadnień opisanych w rozprawie, brałem udział w badaniach nad

uzyskaniem przewodnictwa dziurowego (p-typu) w warstwach ZnO poprzez intencjonalne domieszkowanie tych warstw atomami grupy V oraz pracowałem nad zastosowaniem złączy zawierających tlenek cynku do uzyskania selektywnej detekcji promieniowania z zakresu UV [D1-D4]. Brałem także udział w badaniu interdyfuzji w pojedynczych i wielostudiach kwantowych ZnO/ZnMg(Cd)O [D5, D6]

Oprócz opisanych w rozprawie habilitacyjnej badań, wyhodowane przeze mnie struktury posłużyły także do innych celów. Wykonano na nich badania relaksacji naprężeń w zależności od ilości Mg dla nanokolumn i struktur planarnych ZnMgO. Struktury wzrastane były na podłożu szafirowym o orientacji  $a$ . Zawartość Mg w strukturach badano metodą RBS, a dokładne wyznaczenie parametrów sieci krystalicznej wykonano techniką HR XRD. Jest to technika nieniszcząca, która w właściwy sposób podaje wartości rozkładu odkształceń. Obserwujemy stopniowy wzrost naprężeń wraz ze wzrostem zawartości Mg w warstwach ZnMgO, w szczególności w kierunku  $c$ . Dla dużej zawartości Mg uzyskano duże wartości kątów pochylenia i skręcenia. Warstwa epitaksjalna  $Mg_xZn_{1-x}O$  zawierająca 32.9% Mg ma gorszą jakość strukturalną, co może wiązać się z gorszym wbudowaniem domieszki w sieć. Otrzymane wyniki pokazują nieliniową zależność pomiędzy parametrami sieciowymi a stężeniem Mg. Zwiększenie zawartości Mg prowadzi do reszkowego wzrostu wartości odkształceń w płaszczyźnie i poza płaszczyzną. Dokładny opis i interpretację można znaleźć w pracy [D7].

Poza tym, we współpracy z Politechniką Wrocławską, uczestniczyłem w badaniach ramanowskich, prowadzonych pod kątem oceny jakości krystalicznej wyhodowanych struktur, czy obecności naprężeń w nanodrutach ZnO/CdO oraz ZnO/ZnCdO wzrastanych metodą MBE na podłożu Si (111). Do badań tych zastosowano dwie długości fali wzbudzenia 514.5 nm i 325 nm. Zarówno nierezonansowe, jak i rezonansowe widma Ramana heterostruktur ZnO/ZnCdO i ZnO/CdO MQW ujawniają przesunięcie ku czerwieni pików Ramana w stosunku do objętościowego ZnO. Ponadto w przypadku próbki ZnO/CdO znaczne poszerzenie linii  $A_1^{LO}$  w stosunku do czystego ZnO.

Oba efekty, przesunięcie ku czerwieni oraz poszerzenie modów fononowych związanych z ZnO ujawniły typ odkształcenia rozciągającego występującego w analizowanych próbkach. Znacznie poszerzone są również sygnały XRD mające swoje źródło w buforze ZnO i MQW. Efekt ten został przypisany mikro-odkształceniom w nanodrutach. Zatem w oparciu o pomiary  $\mu$ -Ramana i HR-XRD oszacowano wartość mikro-odkształceń dla badanych próbek, a uzyskane wyniki były ze sobą spójne. Dokładny opis i interpretację można znaleźć w pracy [D8]

Struktury planarne oraz nanokolumny na krzemie z różnymi buforami, otrzymywane w różnych warunkach wzrostu wykorzystano jako struktury złączowe  $p$ - $n$  do wykonania dodatkowych pomiarów elektrycznych (I-V, C-V, DLTS). Pomiary elektryczne wykonano na Politechnice Wrocławskiej. Wyniki badań opisano w pracach [D9-D13].

Brałem także udział w badaniu kubicznych supersieci CdO/MgO na szafirze o orientacji  $r$  hodowanych metodą MBE [D14].

[D1] E. Przewdziecka, A. Wierzbička, A. Reszka, K. Gościński, A. Droba, R. Jakięła, D. Dobosz, T. A. Krajewski, K. Kopalko, J. M. Sajkowski, M. Stachowicz, **M. A. Pietrzyk**, A. Kozanecki, *Characteristics of ZnO:As/GaN heterojunction diodes obtained by PA-MBE*, Journal of Physics D: Applied Physics 46, 035101 (2013),



- [D2] E. Przedziecka, K. Goscinski, M. Stachowicz, D. Dobosz, E. Zielony, J.M. Sajkowski, **M.A. Pietrzyk**, E. Placzek-Popko, A. Kozanecki, *Spectrum selective UV detectors from an p-ZnO:As/n-GaN diodes grown by Molecular Beam Epitaxy*, Sensor. Actuator. A – Phys. 195, 27 (2013)
- [D3] E. Przedziecka, A. Wierzbicka, P. Dłuzewski, M. Stachowicz, R. Jakiela, K. Goscinski, **M. A. Pietrzyk**, K. Kopalko, and A. Kozanecki, *Dual-acceptor doped p-ZnO:(As,Sb)/n-GaN heterojunctions grown by PA-MBE as a spectrum selective ultraviolet photodetector*, Phys. Status Solidi A 211, 2072-2077 (2014)
- [D4] E. Przedziecka, W. Lisowski, R. Jakiela, J. W. Sobczak, A. Jablonski, **M. A. Pietrzyk**, A. Kozanecki, *Arsenic chemical state in MBE grown epitaxial ZnO layers – doped with As, N and Sb*, J. Alloys Compd. 687, 937-942 (2016)
- [D5] M. Stachowicz, J.M. Sajkowski, S. Kryvyi, A. Pieniazek, A. Reszka, A. Wierzbicka, **M.A. Pietrzyk**, E. Przedziecka, D. Jarosz, K. Gwozdz, E. Placzek-Popko, E. Alves, S. Magalhaes, A. Kozanecki, *Study of structural and optical properties of MBE grown nonpolar (10-10) ZnO/ZnMgO photonic structures*, Opt. Mater. 100, 109709 (2020),
- [D6] M. Stachowicz, J.M. Sajkowski, A. Wierzbicka, E. Przedziecka, **M.A. Pietrzyk**, E. Dynowska, S. Magalhaes, E. Alves, A. Kozanecki, *Nonpolar short-period ZnO/MgO superlattices: Radiative excitons analysis*, J. Lumin. 238, 118288 (2021)
- [D7] A. Wierzbicka, **M.A. Pietrzyk**, A. Reszka, J. Dyczewski, J.M. Sajkowski, A. Kozanecki, *Strain distribution in  $Mg_xZn_{1-x}O$  layers with various content of Mg grown on a-plane sapphire by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, Appl. Surf. Sci. 404, 28-33 (2017)
- [D8] E. Zielony, A. Wierzbicka, R. Szymon, **M.A. Pietrzyk**, E. Placzek-Popko, *Investigation of micro-strain in ZnO/(Cd,Zn)O multiple quantum well nanowires grown on Si by MBE*, Appl. Surf. Sci. 538, 148061 (2021)
- [D9] E. Placzek-Popko, K. M. Paradowska, **M. A. Pietrzyk**, Z. Gumieny, P. Biegański A. Kozanecki, *Deep traps and photo-electric properties of p-Si/MgO/n-Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O heterojunction*, J. Appl. Phys. 118, 074501 (2015)
- [D10] K.M. Paradowska, E. Placzek-Popko, K. Gwóźdź, **M.A. Pietrzyk**, A. Kozanecki, *Current transport and deep levels in p-Si/n-Zn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O/n-ZnO heterojunction*, J. Alloys Compd. 691, 946-951 (2017)
- [D11] **M.A. Pietrzyk**, E. Zielony, M. Stachowicz, A. Reszka, E. Placzek-Popko, A. Wierzbicka, E. Przedziecka, A. Droba, A. Kozanecki, *Electro-optical characterization of ZnO/ZnMgO structure grown on p-type Si (111) by PA-MBE method*, J. Alloys Compd. 587, 724-728 (2014)
- [D12] E. Zielony, **M.A. Pietrzyk**, *Diode characteristics of ZnO/ZnMgO nanowire p-n junctions grown on Si by molecular beam epitaxy*, Mater. Sci. Eng. B-Adv. 268, 115148 (2021)

[D13] E. Płaczek-Popko, K. M. Paradowska, **M. A. Pietrzyk**, A. Kozanecki, *Carrier transport mechanisms in the ZnO based heterojunctions grown by MBE*, Opto-Elektron. Rev. 25, 181-187 (2017)

[D14] E. Przeździecka, A. Wierzbička, P. Dłuzewski, I. Sankowska, P. Sybilski, K. Morawiec, **M. A. Pietrzyk**, A. Kozanecki, *Short-Period CdO/MgO Superlattices as Cubic CdMgO Quasi-Alloys*, Cryst. Growth Des. 20, 5466–5472 (2020)

### **5.3. Informacja o wystąpieniach na krajowych lub międzynarodowych konferencjach naukowych lub artystycznych, z wyszczególnieniem przedstawionych wykładów na zaproszenie i wykładów plenarnych.**

#### **Wykłady zaproszone wygłoszone przez współautorów:**

J1. E. Guzewicz, D. Snigurenko, T.A. Krajewski, E. Przeździecka, D. Jarosz, **M. A. Pietrzyk**, B.S. Witkowski,  
*p-type ZnO and nanostructured ZnO-based homojunction grown at low temperature*,  
Energy Materials Nanotechnology Prague Meeting 2016 (EMN 2016), June 21-24, 2016,  
Prague, Czech Republic.

#### **Inne referaty („orale”) wygłoszone osobiście na konferencjach krajowych i międzynarodowych**

O1. **M. A. Pietrzyk**, M. Stachowicz, A. Reszka, A. Wierzbička, A. Kozanecki,  
*Self-organized ZnMgO nanocolumns with ZnO/ZnMgO quantum wells grown on different substrates by MBE technique*,  
11<sup>th</sup> International conference on Advanced Nanomaterials, Aveiro, Portugalia lipiec 2018

O2. **M.A. Pietrzyk**, M. Stachowicz, A. Reszka, A. Wierzbička, A. Kozanecki,  
*Properties of ZnO/ZnMgO nanocolumns obtained on Si and polar/nonpolar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by MBE technique*,  
International Union of Materials Research Societies- The 15th International Conference on  
Advanced Materials, 27 sierpnia- 1 września 2017, Kioto, Japonia

O3. **M.A. Pietrzyk**, M. Stachowicz, A. Wierzbička, A. Kozanecki,  
*Optical investigations of ZnO/ZnMgO quantum wells in self-assembled ZnMgO nanocolumns grown on different substrates by MBE technique*,  
International Union of Materials Research Societies- International Conference on Advanced  
Materials, 4-8 lipca 2016, Singapur

O4. **M.A. Pietrzyk**, M. Stachowicz, R. Minikayev, A. Kozanecki,  
*Optical and structural properties of ZnO/ZnMgO nanostructures grown on r-plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Si (111) substrates by MBE*,  
14th International Union of Materials Research Societies- International Conference on  
Advanced Materials, 25-29 Październik 2015 Jeju, Korea

O5. **M. A. Pietrzyk**, M. Stachowicz, D. Jarosz, E. Przeździecka, A. Reszka, J. M. Sajkowski,  
A. Kozanecki;  
*Self-assembled ZnMgO nanocolumns grown on Si (111) with ZnO quantum wells – optical and structural properties*;

E-MRS 2014 Fall Meeting Warsaw

O6. **M.A Pietrzyk**, M. Stachowicz, D. Jarosz, E. Przeździecka, A. Reszka, A. Kozanecki, *ZnO quantum wells in ZnMgO nanocolumns grown on Si (111) by MBE-optical and structural properties*, BIT's 3rd Annual World Congress of Advanced materials (2014) Chongqing, Chiny.

O7. **M. A. Pietrzyk**, A. Reszka, M. Stachowicz, A. Droba, A. Wierzbicka, J. M. Sajkowski, E. Przeździecka, A. Kozanecki; *Optical and structural properties of ZnO quantum wells in ZnMgO nanocolumns grown on Si (111) by MBE*; E-MRS 2013 Fall Meeting Warsaw

O8. **M.A. Pietrzyk**, A. Reszka, M. Stachowicz, A. Droba, A. Wierzbicka, E. Przeździecka, A. Kozanecki, *PA-MBE grown ZnMgO/ZnO/ZnMgO heterostructures on p-type Si (111) – optical properties*, BIT's 2nd Annual World Congress of Advanced materials (2013) Suzhou, Chiny

Ponadto byłem współautorem 16 wystąpień ustnych wygłoszonych przez współautorów oraz autorem i współautorem około 80 prezentacji plakatowych na konferencjach międzynarodowych.

### **Wygłoszone seminaria**

Wygłosiłem 4 seminaria związane z tematem habilitacji:

S1. **M. A. Pietrzyk**, *Studnie kwantowe ZnO w nanosłupkach ZnMgO wzrastanych na wybranych podłożach*, Instytut Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktyczne, Politechnika Śląska, 23 maja 2018

S2. **M. A. Pietrzyk**, *Studnie kwantowe ZnO w nanosłupkach ZnMgO wzrastanych na podłożach szafirowych oraz na krzemie*, Seminarium z Fizyki Ciała Stałego, Wydział Fizyki UW, 17 marca 2017

S3. **M. A. Pietrzyk**, *Studnie kwantowe ZnO w nanosłupkach ZnMgO otrzymywane metodą MBE na wybranych podłożach*, Seminarium oddziałowe ON 4, 2016

S4. **M. A. Pietrzyk**, *Badania właściwości optycznych i strukturalnych pojedynczych i wielokrotnych studni kwantowych w nanosłupkach ZnMgO wzrastanych na podłożu Si (111) metodą MBE*, Seminarium oddziałowe ON 4, 2013

### **5.4 Informacja o udziale w komitetach organizacyjnych i naukowych konferencji krajowych lub międzynarodowych.**

Byłem członkiem komitetu organizacyjnego konferencji 10<sup>th</sup> International Workshop on Zinc Oxide and Other Oxide Semiconductors, która odbyła się we wrześniu 2018 w Warszawie.

### **5.5 Informacja o uczestnictwie w pracach zespołów badawczych realizujących projekty finansowane w drodze konkursów krajowych lub**

**zagranicznych, z podziałem na projekty zrealizowane i będące w toku realizacji, oraz z uwzględnieniem informacji o pełnionej funkcji w ramach prac zespołów.**

W latach 2014 - 2018 byłem kierownikiem grantu Narodowego Centrum Nauki Sonata nr. 2013/09/D/ST5/03881 „*Studnie kwantowe ZnO w nanosłupkach ZnMgO hodowanych metodą MBE na wybranych podłożach.*”

Uczestniczyłem w projekcie NanoBiom Nr. POIG.01.01.02-00-008/08 „*Kwantowe nanostruktury do zastosowań w biologii i medycynie – rozwój i komercjalizacja nowej generacji urządzeń diagnostyki molekularnej opartych o nowe polskie przyrządy półprzewodnikowe*” w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka w latach 2007-2013.

## **5.6 Informacja o odbytych stażach w instytucjach naukowych lub artystycznych, w tym zagranicznych, z podaniem miejsca, terminu, czasu trwania stażu i jego charakteru.**

Przed doktoratem:

1. Niemcy (Hamburg) DESY/ HASYLAB synchrotron laboratory, wizyta badawcza, 2005-2010, 1.5 miesiąca/rok.

Osoba przyjmująca: prof. Robert L. Johnson

2. Szwecja (Lund) MAX-lab synchrotron laboratory, wizyta badawcza, 2005-2010, 2 tygodnie/rok.

Osoba przyjmująca: prof. Janusz Kański

3. Belgia (Namur), Laboratory for Electron Spectroscopy, University Notre-Dame de la Paix in Namur, wizyta badawcza, 2005-2010, 2 tygodnie/rok.

Osoba przyjmująca: prof. Jacques Ghijsen.

Po doktoracie:

1. Niemcy (Hamburg) DESY/ HASYLAB synchrotron laboratory, wizyta badawcza, 2011-2012, 2 tygodnie/rok.

Osoba przyjmująca: prof. Robert L. Johnson

2. Belgia (Namur), Laboratory for Electron Spectroscopy, University Notre-Dame de la Paix in Namur, wizyta badawcza, 2011, 2 tygodnie/rok.

Osoba przyjmująca: prof. Jacques Ghijsen.

## **5.7 Informacja o recenzowanych pracach naukowych lub artystycznych, w szczególności publikowanych w czasopismach międzynarodowych.**

Byłem recenzentem dla czasopism naukowych, takich jak:

ACS Applied Nano Materials - 1 recenzja,

Journal of Alloys and Compounds - 5 recenzji,

Acta Phys. Pol. A - 2 recenzje,

Applied Physics A-1 recenzja,  
Optics Communications- 1 recenzja,  
IEEE Transactions on Industrial Electronics- 1 recenzja  
Journal of Crystal Growth - 1 recenzja  
Sensors and Actuators B- Chemical - 1 recenzja  
Materials – 1 recenzja

## **5.8 Uzyskane prawa własności przemysłowej, w tym uzyskane patenty, krajowe lub międzynarodowe**

Uzyskane patenty:

**P. 416263** *Złącza elektryczne na bazie tlenku cynku oraz sposób wykonania tego złącza*  
autorzy: Elżbieta Guziejewicz, **Mieczysław Pietrzyk**, Ewa Przeździecka, Dymitr Snigurenko

**P. 423624** *Sposób wytwarzania struktur z trójskładnikowymi warstwami  $Zn_{1-x}Mg_xO$*   
autorzy: Dawid Jarosz, Henryk Teisseyre, Marcin Stachowicz, **Mieczysław Pietrzyk**, Ewa Przeździecka, Jacek Sajkowski, Adrian Kozanecki

Zgłoszenia patentowe:

**P.416262** *Sposób wytwarzania nanokolumn na bazie ZnO oraz struktura nanokolumnowa utworzona tym sposobem*  
autor: **Mieczysław Pietrzyk**

## **5.9 Informacja o wykonanych ekspertyzach lub innych opracowaniach wykonanych na zamówienie instytucji publicznych lub przedsiębiorców.**

Ocena wniosku grantowego SONATA dla Narodowego Centrum Nauki.

## **6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę.**

**Promotorstwo:**

Promotor pomocniczy magistra Abinasha Adhikari.

**Opiekun praktyk i staży studenckich:**

2018 Maciej Daukso - Politechnika Warszawska  
2016 Wojciech Zduńczyk – Politechnika Warszawska  
2013 Stanisław Sołtan – Uniwersytet Warszawski

## **7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.**

**Nagrody i wyróżnienia**

**2015:** Nagroda za najlepszy plakat na 14th International Union of Materials Research Societies-International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2015), Jeju, Korea

**2009:** Mazovia Scholarship for PhD students - a part of "Regional Innovation Strategy and Transfer of Knowledge" project, partially supported by the European Social Fund within Integrated Regional Development Programme