

Warszawa 20 sierpnia 2012 r.

Dr Henryk Grzegorz Teisseyre
Oddział Fizyki i Technologii Nanostruktur
Półprzewodników Szerokoprzerwowych
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

e-mail: teiss@ifpan.edu.pl
tel. (+4822) 8436601 w3495
fax (+4822) 8430926

AUTOREFERAT

Spis treści

1. Dane personalne
2. Wykształcenie i stopnie naukowe
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu
4. Informacje o opublikowanych pracach naukowych i twórczych pracach zawodowych
5. Wykaz opublikowanego cyklu artykułów stanowiących osiągnięcie naukowe, zgodnie z (art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późn. zm.)
6. Przebieg pracy naukowej
7. Osiągnięcie naukowe stanowiące przedmiot habilitacji - cykl publikacji pt.:
Badania wbudowanych pól elektrycznych w niskowymiarowych strukturach azotkowych dla różnych kierunków krystalograficznych.
Omówienie celu naukowego wybranego cyklu publikacji i osiągniętych rezultatów
8. Działalność w innych tematykach badawczych

1. Dane personalne

Henryk Grzegorz Teisseyre

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

- Doktorat 2001 – doktor nauk fizycznych, Instytut Fizyki PAN w Warszawie,
specjalność: Fizyka Ciała Stałego,
praca doktorska pt.
*Spektroskopia optyczna domieszek i defektów w azotku galu pod
wysokim ciśnieniem*

promotor prof. dr hab. Tadeusz Suski
- Wyższe 1990 – magister fizyki, Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego
praca magisterska pt.
*Indukowany światłem powrót defektu EL2 w GaAs ze stanu
metastabilnego.*
promotor prof. dr hab. Jacek Baranowski
- Średnie 1985 – XXVII Liceum Ogólnokształcące im. T.Czackiego w Warszawie,
profil matematyczno-fizyczny

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

- 2008 do dziś: adiunkt, ON-4, Instytut Fizyki PAN, Warszawa
- 2008 – 2003: adiunkt, Instytut Wysokich Ciśnień PAN, Warszawa
- 1990 – 2003: asystent, Instytut Wysokich Ciśnień PAN, Warszawa
wcześniej studia doktoranckie, Centrum Badań
Wysokociśnieniowych PAN, Warszawa

4. Informacje o opublikowanych pracach naukowych i twórczych pracach zawodowych

Całkowita liczba publikacji = **85**, w tym **47** po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych. Prace, w znakomitej większości, publikowane były w recenzowanych czasopismach o wysokiej renomie międzynarodowej, takich jak:

- **Physical Review Letter i Physical Review B** – 6 artykułów, w tym 3 opublikowane po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych (1 PRL, 5 PRB),
- **Applied Physics Letters** – 13 artykułów, w tym 11 opublikowane po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych,
- **Journal of Applied Physics** – 7 artykułów, w tym 4 opublikowane po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych.
- **Applied Physics Express** – 1 artykuł, opublikowany po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych

W bazie Web of Science (WoS) uwzględnionych jest **85** publikacji.

- 4.2. Sumaryczny *Impact Factor* publikacji według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania = **118,936**.
- 4.3. Liczba cytowań tych publikacji według bazy WoS z dn. 20.VIII.2012 = **1603**. Indeks Hirscha opublikowanych prac według bazy WoS z dn. 20.VIII.2012 = **19**.

5. Wykaz opublikowanego cyklu artykułów stanowiących osiągnięcie naukowe, zgodnie z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późn. zm.)

Tematyka publikacji:

Badania wbudowanych pól elektrycznych w niskowymiarowych strukturach azotkowych dla różnych kierunków krystalograficznych.

- A1. H. Teisseyre, T. Suski, S. P. Łepkowski, S. Anceau, P. Perlin, P. Lefebvre, L. Kończewicz, H. Hirayama and Y. Aoyagi, “**Determination of built-in electric fields in quaternary InAlGaN heterostructures**” APPLIED PHYSICS LETTERS **82**, 1541 (2003).
- A2. H. Teisseyre, T. Suski, S. P. Łepkowski, P. Perlin, G. Jurezak, P. Dłużewski, B. Daudin, N. Grandjean, “**Strong electric field and nonuniformity effects in GaN/AlN quantum dots revealed by high pressure studies**” APPLIED PHYSICS LETTERS **89**, 051902 (2006).
- A3. H. Teisseyre, A. Kamińska, G. Franssen, A. Dussaigne, N. Grandjean, I. Grzegory, B. Łuczniak, and T. Suski, “**Different pressure behavior of GaN/AlGaN quantum structures grown along polar and**

nonpolar crystallographic directions” JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 105, 063104 (2009).

- A4. H. Teisseyre, C. Skierbiszewski, B. Łuczniak, G. Kamler, A. Feduniewicz, M. Siekacz, T. Suski, P. Perlin, I. Grzegory, and S. Porowski, “Free and bound excitons in GaN/AlGaN homoepitaxial quantum wells grown on bulk GaN substrate along the nonpolar (11-20) direction” APPLIED PHYSICS LETTERS 86, 162112 (2005).**
- A5. H. Teisseyre, C. Skierbiszewski, A. Khachapuridze, A. Feduniewicz-Żmuda, M. Siekacz, B. Łuczniak, G. Kamler, M. Kryśko, T. Suski, P. Perlin, I. Grzegory, and S. Porowski, “Optically pumped GaN/AlGaN separate-confinement heterostructure laser grown along the (11-20) nonpolar direction” APPLIED PHYSICS LETTERS 90, 081104 (2007).**
- A6. H. Teisseyre, M. Szymański, A. Khachapuridze, T. Świetlik, C. Skierbiszewski, A. Feduniewicz-Żmuda, M. Siekacz, B. Łuczniak, G. Kamler, M. Kryśko, T. Suski, P. Perlin, I. Grzegory and S. Porowski, “Optically pumped lasing of GaN/AlGaN structures grown along a non-polar crystallographic direction” Phys. Stat. Sol. (c) 5, 2173 (2008).**
- A7. H. Teisseyre, J. Z. Domagała, B. Łuczniak, A. Reszka, B. J. Kowalski, M. Boćkowski, G. Kamler, and I. Grzegory, ‘Characterization of the Nonpolar GaN Substrate Obtained by Multistep Regrowth by Hydride Vapor Phase Epitaxy” Applied Physics Express 5 011001 (2012).**
- A8. I. Grzegory, H. Teisseyre, B. Łuczniak, B. Pastuszka, M. Boćkowski and S. Porowski “Nonpolar GaN Quasi-Wafers Sliced from bulk GaN crystals grown by High Pressure Solution and HVPE methods” in Nitride with Nonpolar Surfaces, ed. Paskova (Wiley-VCH, Weinheim, 2007) p. 53-71.**
- A9. G. Rossbach, J. Levrat, A. Dussaigne, G. Cosendey, M. Glauser, M. Cobet, R. Butte, and N. Grandjean, H. Teisseyre, M. Boćkowski, I. Grzegory, and T. Suski “Tailoring the light-matter coupling in anisotropic microcavities: Redistribution of oscillator strength in strained *m*-plane GaN/AlGaN quantum wells” PHYSICAL REVIEW B 84, 115315 (2011).**
- A10. P. Corfdir, A. Dussaigne, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, P. Lefebvre, E. Giraud, J.-D. Ganiere, N. Grandjean, and B. Deveaud-Pledran “Thermal carrier emission and nonradiative recombinations in nonpolar (Al,Ga)N/GaN quantum wells grown on bulk GaN” JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 111, 033517 (2012).**

Oświadczenia współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie w/w publikacji, załączone są w porządku alfabetycznym w załączniku nr 8 pt. „Oświadczenia współautorów”. Nie zostało załączone oświadczenie mgr inż. Bogdana Pastuszka ze względu na jego śmierć w 2011 roku.

6. Przebieg pracy naukowej.

Po ukończeniu wydziału fizyki Uniwersytetu Warszawskiego i obronieniu pracy magisterskiej pod tytułem „Indukowany światłem powrót defektu EL2 w GaAs ze stanu metastabilnego”, której promotorem był prof. dr hab. Jacek Baranowski, zostałem zatrudniony w Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN w Warszawie. Od początku mojej pracy w CBW PAN zajmowałem się pomiarami wysokociśnieniowymi z zastosowaniem kowadeł diamentowych, a głównym półprzewodnikiem, który mierzyłem, był azotek galu. W okresie tym pracowałem razem z doktorem Piotrem Perlinem, który nauczył mnie nie tylko skomplikowanej techniki obsługi kowadeł diamentowych, ale także przekazał mi wiedzę dotyczącą podstaw interpretacji wyników pomiarowych oraz zjawisk fizycznych stojących za obserwowanymi wynikami eksperymentalnymi. Należy podkreślić, że w tym czasie azotek galu był materiałem słabo poznanym i wiele podstawowych zagadnień związanych z fizyką tego materiału wzbudzało szereg kontrowersji. Centrum Badań Wysokociśnieniowych już wtedy dysponowało unikalną technologią wzrostu objętościowych kryształów azotku galu pod wysokim ciśnieniem. Były to pod wieloma względami pionierskie czasy w fizyce i technologii azotku galu i jako młody naukowiec miałem niezwykle szczęście być autorem i współautorem szeregu podstawowych prac dotyczących tego materiału, często bardzo dobrze cytowanych (sześć z nich ma ponad sto cytowań). W okresie tym, przez sześć miesięcy pracowałem również na uniwersytecie w Montpellier (prof. Jean-Claude Tedenac), oraz współpracowałem z Uniwersytetem w Ulm (prof. Karl Joachim Ebeling) i z profesorem Nicolas Grandjean (CNRS Valbonne). Rozprawę doktorską pt. Spektroskopia optyczna domieszek i defektów w azotku galu pod wysokim ciśnieniem, której promotorem był prof. dr hab. Tadeusz Suski obroniłem w 2001.

Oprócz tematyki bezpośrednio związanej z moją rozprawą doktorską, brałem również udział w pracach związanych z budową niebieskiego lasera opartego na azotku galu (byłem odpowiedzialny za budowę zwierciadeł laserowych) - akcję laserową uzyskano w CBW PAN pod koniec 2001 roku.

W latach 2005-2007 byłem kierownikiem projektu badawczego KBN 1 P03B 053 29 „Badania własności ekscytonów w studniach kwantowych GaN/Al_xGa_{1-x}N krystalizowanych na podłożach zorientowanych w niepolarnym kierunku wzrostu”, w ramach którego powstała większość prac prezentowanych w niniejszej rozprawie habilitacyjnej - dotyczących zarówno obserwacji ekscytonów, jak i pompowanych optycznie struktur laserowych GaN/Al_xGa_{1-x}N wykonanych na niepolarnych kierunkach krystalograficznych. W latach 2008-2011 byłem kierownikiem grantu MNiSW nr N202 010134 „Badania własność struktur kwantowych GaN/Al_xGa_{1-x}N i GaN/In_xGa_{1-x}N krystalizowanych na

podłożach zorientowanych w niepolarnym kierunku wzrostu”. Do najważniejszych osiągnięć otrzymanych w ramach realizacji tego grantu należy otrzymanie (we współpracy z Politechniką w Lozannie) niepolarnego lasera polarytonowego.

W 2008 roku, dążąc do bardziej wszechstronnego rozwoju zawodowego, przystąpiłem do konkursu na stanowisko adiunkta w Instytucie Fizyki PAN, by rozpocząć pracę w nowej grupie, która miała specjalizować się we wzroście techniką MBE, zarówno struktur azotkowych, jak i tlenkowych (struktury ZnO/ZnMgO). Obecnie jestem zatrudniony w grupie prof. Adriana Kozaneckiego, gdzie kontynuuję tematykę związaną z niepolarnymi strukturami azotkowymi oraz zajmuję się wzrostem struktur tlenkowych techniką MBE. Aktualnie zajmuję się również procesami rekombinacji promienistej związanymi z domieszką berylu w GaN oraz wykorzystaniem tych procesów do konwerterów światła w białych diodach luminescencyjnych. Na ten temat wygłaszałem już dwa referaty zaproszone (Fraunhofer Institute for Applied Solid State Physics w Freiburgu (październik 2011) oraz w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki (październik 2011)) oraz dwa referaty konferencyjne (E-MRS Spring Meeting – Strasburg (wstawiłem rok), International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices ISSLED – Berlin (lipiec 2012)). Ostatnio otrzymałem również grant Narodowego Centrum Nauki pt. „Azotek galu domieszkowany berylem - w kierunku nowej generacji konwerterów optycznych”. Głównym celem grantu jest dokładne zbadanie procesów rekombinacji promienistej, związanej z żółtą luminescencją pochodzącą od stanów zlokalizowanych domieszki berylu w GaN.

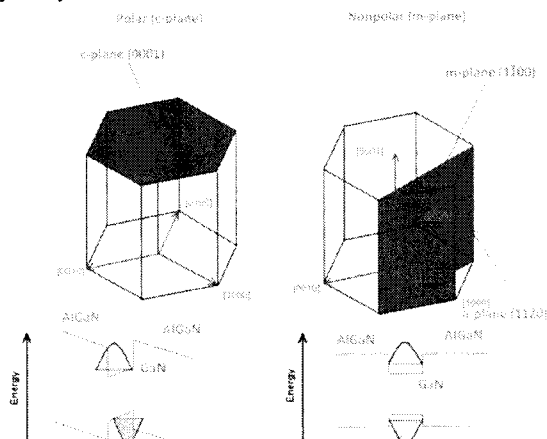
Lista opublikowanych przez ze mnie prac naukowych została zamieszczona w części piątej rozprawy habilitacyjnej – „Wykaz opublikowanych prac naukowych i twórczych prac zawodowych”, liczba cytowań według bazy Web of Science została zamieszczona w części siódmej, a wykaz prezentacji konferencyjnych z ostatnich trzech lat w części ósmej.

7. Osiągnięcie naukowe stanowiące przedmiot habilitacji - cykl publikacji pt.:
Badania wbudowanych pól elektrycznych w niskowymiarowych strukturach azotkowych dla różnych kierunków krystalograficznych.
- omówienie celu naukowego wybranego cyklu publikacji i osiągniętych rezultatów.

W ostatnich dwudziestu latach w fizyce półprzewodników obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania azotkami grupy trzeciej. Rozwój ten jest spektakularny, a materiały półprzewodnikowe z tej grupy należą aktualnie do najważniejszych, po krzemie, półprzewodników. Trzeba podkreślić, że tak dynamiczny rozwój elektroniki i optoelektroniki opartej o azotki grupy trzeciej dokonał się pomimo braku odpowiedniej jakości kryształów tego półprzewodnika, spełniających wymagania przemysłu elektronicznego stawiane podłożom do epitaksji. Rozwój elektroniki i optoelektroniki azotków grupy trzeciej oparty był o struktury heteroepitaksjalne wykonane na szafirze, węgliku krzemu, a ostatnio również na krzemie. Brak dobrej jakości dużych podłoży z azotku galu związany jest z faktem, że wzrost kryształów tego związku jest skomplikowanym problemem, a tradycyjny wzrost metodami Czochralskiego, Bridgmana czy Verneuillego nie może być w tym wypadku stosowany ze względu na ekstremalne warunki topnienia (ciśnienie azotu 6 GPa oraz temperatura 2497 K).¹ W swojej pracy naukowej miałem możliwość pracować w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN w grupie, która przez wiele lat posiadała praktycznie monopol na objętościowe kryształy azotku galu wytwarzane techniką wzrostu w wysokim ciśnieniu azotu. Na bazie tych kryształów powstał również pierwszy polski niebieski laser, a publikacji opisujących ten niewątpliwie sukces polskiej nauki jestem współautorem.^{2,3}

Większość dostępnych struktur epitaksjalnych azotków grupy trzeciej, zarówno do zastosowań komercyjnych jak i badawczych, wytwarzana jest na podłożach o orientacji c (0001). Z tym kierunkiem wzrostu związane jest występowanie silnych wewnętrznych pól elektrycznych, pochodzących od polaryzacji spontanicznej i piezoelektrycznej. Polaryzacja spontaniczna związana jest z brakiem symetrii inwersyjnej w strukturze wurecytu, podczas gdy polaryzacja piezoelektryczna, jest efektem naprężeń powstających między kolejnymi warstwami półprzewodników. Konsekwencją bardzo dużych pól elektrycznych występujących w strukturach kwantowych azotków grupy III-V jest znaczne przesunięcie widm emisji w kierunku niższych energii oraz silna redukcja wydajności kwantowej. Spadek wydajności fotoluminescencji jest efektem przestrzennej separacji funkcji falowych elektronów i dziur w strukturach kwantowych pod wpływem pola elektrycznego. Efekt ten, który prowadzi także do wydłużenia czasu rekombinacji, jest powszechnie znany w literaturze pod nazwą kwantowego efektu Starka (Quantum Confined Stark Effect- QCSE).⁴ Jedną z metod uniknięcia problemu wewnętrznych pól elektrycznych jest zastosowanie struktur niepolarnych, krystalizowanych wzdłuż kierunków niepolarnych (kierunki $(1\bar{1}00)$ lub $(11\bar{2}0)$ rys. 1) lub obniżenie wartości pola, przy zastosowaniu tzw. kierunków semipolarnych.^{5,6} Występowanie silnych pól elektrycznych w azotkach wpływa niekorzystnie na wydajności kwantowe diod luminescencyjnych i ma przypuszczalnie również negatywny wpływ na parametry pracy diod laserowych. Z pomiarów akcji laserowej na strukturach niepolarnych GaN/AlGaIn (będących przedmiotem prezentowanej przez ze mnie rozprawy habilitacyjnej) wynika, że podczas emisji spontanicznej wbudowane pola elektryczne nie są do końca ekranowane. Pola elektryczne pochodzące od tzw. polaryzacji spontanicznej i piezoelektrycznej są bardzo silne (dla struktur GaN/AlN są to pola rzędu kilku MV/cm), a w układach kwantowych GaN/AlGaIn efekt ten jest silniejszy niż w układach InGaIn/GaN. Badania związane z wyznaczaniem wartości wbudowanych pól elektrycznych oraz z metodami minimalizacji ich wpływu na właściwości optyczne, były przez ostatnie dziesięć lat jednym z głównych kierunków badania azotków grupy trzeciej. Moje zainteresowania tą tematyką wynikały z faktu pojawienia się nowej generacji niepolarnych podłoży oraz przekonania, że Polska w tej tematyce jest w stanie konkurować z najlepszymi grupami na świecie. Wraz z postępem badań, z jednej strony potwierdzono przewidywania teoretyczne o braku wbudowanego pola, z drugiej odkrywano istotne

problemy ograniczające rozwój struktur niepolarnych, jak na przykład bardzo wysoka gęstość dyslokacji dla struktur niepolarnych wykonywanych na szafirze.



Rys. 1. W przypadku azotków grupy trzeciej większość układów kwantowych realizowana jest na kierunku polarnym (powierzchni c). Struktury kwantowe na kierunku m i a pozbawione są wbudowanego pola elektrycznego. Schemat struktury pasmowej przedstawiono na dwóch rysunkach poniżej.

Prace wchodzące w skład prezentowanego przez ze mnie autoreferatu, można podzielić na dwie części:

- pierwszą, do której należą prace wyznaczające lub szacujące wartość wbudowanych pól elektrycznych, głównie z zastosowaniem metod spektroskopii optycznej w ciśnieniach hydrostatycznych [A1,A2,A3]
- drugą, do której należą zagadnienia związane ze wzrostem struktur azotkowych na kierunkach niepolarnych, badaniem ekscytonów w niepolarnych studniach kwantowych, emisji spontanicznej i wymuszonej z niepolarnych struktur laserowych, a ostatnio także niepolarnych strukturach z mikrowękami zwiększającymi sprzężenie ekscyton – foton (na strukturach tych otrzymano po raz pierwszy kondensat polarytonów w niepolarnych układach azotkowych).[A4,A5,A6,A7,A8,A9,A10]

Pierwsza grupa prac wykonana była głównie na próbkach pochodzących z laboratoriów zagranicznych. Druga grupa publikacji w większości oparta była na eksperymentach optycznych z wykorzystaniem próbek otrzymanych we współpracy z grupą profesora Czesława Skierbieszowskiego. Możliwość powstania struktur niepolarnych była związana z pojawieniem się wysokiej klasy podłoży wykonywanych techniką wielokrotnego wzrostu HVPE (metoda wodorkowej epitaksji z fazy gazowej) wykonanych w grupie profesor Izabelli Grzegory. Podkreślam jednocześnie, że byłem pomysłodawcą idei wykonania najpierw studni kwantowych a potem struktur laserowych wykonywanych techniką MBE (epitaksja z wiązek molekularnych) na niepolarnych podłożach.

Jak wspominałem powyżej, jednym z pierwszych zagadnień naukowych, którym zacząłem się zajmować po otrzymaniu tytułu doktora, było użycie metod spektroskopii ciśnieniowej (fotoluminescencji w kowadłach diamentowych) do porównania współczynników ciśnieniowych studni kwantowych InGaN/GaN o strukturze wurcytu (z wbudowanym polem) i podobnych struktur na podłożach krzemowych o strukturze kubicznej (bez pola).⁷ Wyniki te, pomimo iż nie są włączone do rozprawy habilitacyjnej, stały się jednym z pierwszych z szeregu eksperymentów, w których zastosowano analogiczne metody badawcze. Wyznaczane w eksperymentach optycznych współczynniki ciśnieniowe dawały się, za pomocą modeli teoretycznych, przełożyć na wartość wbudowanego pola elektrycznego oraz jego zmianę wraz z ciśnieniem. Generalną tendencją obserwowaną w tego typu eksperymentach była zależność: duża wartość współczynnika ciśnieniowego (40-30 meV/GPa) - brak pola lub małe wbudowane pole elektryczne, niski

współczynnik ciśnieniowy (mniejszy niż 30 meV/GPa nawet do wartości ujemnych) - duża wartość wbudowanego pola elektrycznego, wzrastająca wraz z ciśnieniem hydrostatycznym.

Metodę spektroskopii wysokociśnieniowej zastosowałem do wyznaczenia wartości wbudowanych pól elektrycznych w czteroskładnikowych związkach azotu (AlInGaN). W momencie rozpoczęcia tych prac (2002 rok), czteroskładnikowe związki azotu były tematyką nową, więc kwestia wyznaczenia w nich wartości wbudowanych pól elektrycznych była ważna i istotna. Zalety czteroskładnikowych związków AlInGaN w porównaniu z trójskładnikowymi (AlGaN, InGaN i InAlN), polegają na możliwości niezależnej zmiany stałych sieci i przerwy energetycznej. Dają na przykład możliwość wzrostu struktur kwantowych dopasowanych do podłoża GaN o przerwie energetycznej od wartości 3.45eV (GaN) do 4.77eV dla $\text{In}_{0.17}\text{Al}_{0.83}\text{N}$, jak również możliwość dobrania takiego składu barier w studniach kwantowych, żeby polaryzacja piezoelektryczna zniosła wkład od polaryzacji spontanicznej wewnątrz studni kwantowych. Tego typu studnie powinny posiadać wysoką wydajność kwantową związaną z obniżoną wartością wbudowanych pól elektrycznych lub ich brakiem. W przeprowadzonych eksperymentach w ciśnieniach hydrostatycznych użyłem struktur studni kwantowych o różnej szerokości, zawierających czteroskładnikowe związki, zarówno w barierze, jak i w obszarze studni kwantowych. Pomiar w ciśnieniach hydrostatycznych wykazały współczynniki ciśnieniowe (34-36 meV/GPa) zbliżone wartością do indukowanej ciśnieniem zmiany przerwy energetycznej w GaN. Tego typu zachowanie ciśnieniowe jest charakterystyczne dla struktur o niskiej wartości wbudowanego pola elektrycznego, co zostało potwierdzone również w eksperymentach czasowo rozdzielonej fotoluminescencji, wykonanych na tych samych próbkach, przez grupę z Uniwersytetu w Montpellier. W eksperymentach tych, czas zaniku fotoluminescencji był w przedziale od 1 do 2 ns i nie wykazywał zależności od szerokości studni. Zachowanie to było zasadniczo różne od zachowania studni kwantowych $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$, gdzie silne pola elektryczne powodują wzrost czasu rekombinacji, a wartość czasu zaniku fotoluminescencji dla studni o szerokości 5 nm wynosi 10 μs . Należy również podkreślić, że pomiary te były pierwszą udaną próbą eksperymentalnego wyznaczenia wbudowanych pól elektrycznych w czteroskładnikowych związkach (AlInGaN), a ich wyniki zostały opublikowane w Applied Physics Letters.[A1]

W okresie tym zajmowałem się także badaniem kropek kwantowych GaN/AlN. Kropki tego typu są ciekawe pod względem naukowym jako układ, w którym występują wbudowane pola elektryczne o najwyższej wartości, oraz w którym nie ma fluktuacji składu często występującej w trójskładnikowych związkach np. w InGaN. Jeśli chodzi o ewentualne możliwości zastosowań praktycznych, układy kropek kwantowych GaN/AlN są perspektywicznym układami do budowy ultrafioletowych laserów półprzewodnikowych. Trójwymiarowy charakter potencjału i związane z tym obniżenie gęstości stanów dla tego typu układu powinny znacznie obniżyć wartość prądu progowego w laserach zbudowanych na kropkach kwantowych. Przypuszcza się również, że układy kropek kwantowych, wzrastane nawet na niedopasowanych podłożach, powinny mieć wysoką sprawność kwantową. Sytuacja powinna być analogiczna do struktur zawierających InGaN, gdzie obszary o wyższej zawartości indu są obszarami efektywnej rekombinacji, wyłapując nośniki i uniemożliwiając rekombinację bezpromienistą na defektach. Podobna sytuacja powinna mieć miejsce w kropkach kwantowych, gdzie nośniki mają szanse rekombinować bezpośrednio w samej kropce, a nie przenieść się w kierunku centrów rekombinacji niepromienistej, dyslokacji i błędów ułożenia znajdujących się poza kropką. Układ GaN/AlN posiada najwyższą wśród półprzewodników wartość wbudowanego pola elektrycznego, której oszacowania w różnych publikacjach wynoszą od 4 do 9 MV/cm. W momencie powstawania wyżej wymienionej pracy, wartości wbudowanych pól elektrycznych oraz ich ewentualna modyfikacja przy obniżeniu wymiarowości struktur kwantowych były zagadnieniem ważnym i aktualnym.

Kropki kwantowe w układzie, w którym GaN jest materiałem kropki, a AlN materiałem barier, mają kształt sześciokątnych ściętych piramid. Przy wzroście w kierunku polarnym (w polaryzacji galowej), wbudowane pola elektryczne lokalizują elektrony na czubku kropki, a dziury w okolicy podstawy i warstwy zwilżającej. W eksperymentach dotyczących kropek kwantowych GaN/AlN badano w wysokim ciśnieniu hydrostatycznym dwa typy próbek:

- wykonane w laboratorium CNRS w Valbonne przez Nicola Grandjeana techniką MBE z plazmy azotowej,

- wykonane przez Bruno Daudina w CNRS Grenoble, także techniką MBE, lecz ze źródłem amoniakalnym.

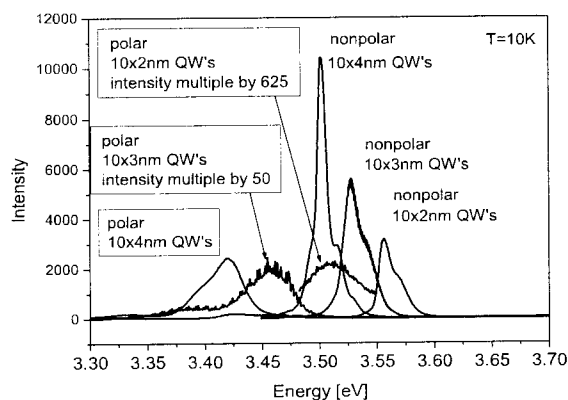
Pomimo faktu, że próbki wykonane były na różnych podłożach (Al_2O_3 i SiC) oraz różniły się szczegółami budowy, ich zachowanie w wysokich ciśnieniach było podobne: emisja pochodząca od kropek posiadała ujemny współczynnik ciśnieniowy, intensywność emisji malała, a jej szerokość połówkowa rosła wraz ze wzrostem ciśnienia. Należy również podkreślić, że współczynniki ciśnieniowe, zarówno GaN i AlN są dodatnie i wynoszą odpowiednio 41.4 ± 0.2 meV/GPa i 49 ± 1 meV/GPa.

Ujemny współczynnik ciśnieniowy obserwowany dla emisji z kropek kwantowych jest efektem wzrostu wbudowywanego pola elektrycznego, co jest związane ze wzrostem pola piezoelektrycznego i nieliniowym zachowaniem współczynników piezoelektrycznych przewidzianym w pracach teoretycznych przez Schimade.^{8,9} W rozpatrywanych eksperymentach luminescencję z próbek należy traktować jako całkowitą emisję od pewnego statystycznego zbioru kropek, gdzie energia emisji jest funkcją rozmiaru, a tym samym naprężenia i wbudowanych pól elektrycznych. Duże rozmiarowo kropki, dla których QCSE jest większy, dają wkład głównie do niskoenergetycznej części emisji, a kropki o małych rozmiarach, dla których QCSE jest mniejszy, do wysokoenergetycznej części emisji. W ciśnieniach hydrostatycznych dla kropek o większych rozmiarach, gdzie wpływ pól elektrycznych powoduje przesunięcie energii emisji w kierunku niższych energii (większy QCSE), indukowany ciśnieniowo wzrost pola elektrycznego jest efektem większym niż dla kropek o mniejszych rozmiarach. To powoduje efekt wzrostu szerokości połówkowej emisji wraz z przyłożonym ciśnieniem. Widoczny był również efekt spadku intensywności emisji wraz z ciśnieniem, co wynika ze wzrostu wbudowanego pola elektrycznego i związanego z tym efektu wzrastającej separacji przestrzennej nośników w kropce kwantowej oraz spadku wartości elementów macierzowych przejść optycznych. Otrzymane wyniki eksperymentalne porównano z obliczeniami wykonanymi w modelu $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ (Hamiltonian 8×8) z użyciem nieliniowych współczynników piezoelektrycznych. Obliczenia wykonano w sposób samouzdogniony, rozwiązując równanie Schrödingera i Poissona dla każdej wartości ciśnienia hydrostatycznego - część teoretyczna tej pracy była wykonana przez dr hab. Sławomira Łepkowskiego, prof. Piotra Dłużewskiego i dr. Grzegorza Jurczaka. W tak użytym modelu otrzymano dobrą zgodność wyników eksperymentalnych z modelem teoretycznym, a średnia wartość indukowanej ciśnieniem zmiany wbudowanego pola wzdłuż kierunku c wynosiła $d|E_{z,av}|/dP = 0.12$ MV/(cm GPa) dla próbki wykonanej w Grenoble oraz 0.14 MV/(cm GPa) dla próbki wykonanej w Valbonne. Praca dotycząca wysokociśnieniowych pomiarów kropek GaN/AlN została opublikowana w Applied Physics Letters. [A2]

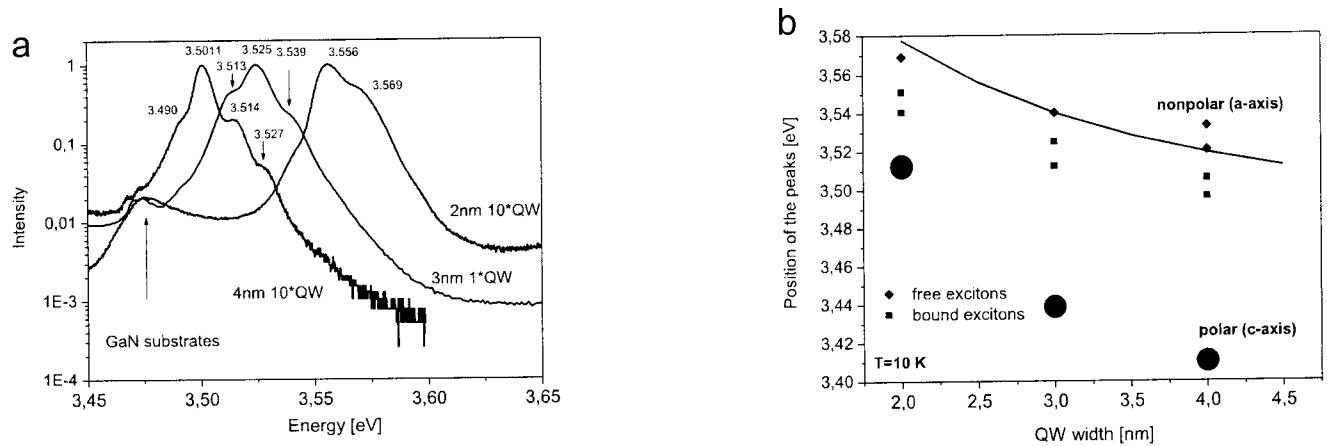
Kolejną opublikowaną pracą będącą przedmiotem prezentowanej rozprawy habilitacyjnej, dotyczącą podobnych zagadnień, była praca porównująca bezpośrednio zachowanie ciśnieniowe studni kwantowych polarnych i niepolarnych.[A3] Praca ta była efektem mojej współpracy z grupą prof. Nicola Grandjeana École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL). Struktury do tych pomiarów zostały wykonane metodą MBE (wzrost ze źródła amoniakalnego) podczas mojego pobytu w EPFL, gdzie brałem udział w procesach wzrostu, ucząc się jednocześnie tej techniki. W eksperymentach wysokociśnieniowych użyto dwóch próbek polarnych i niepolarnych o szerokościach studni 2,3 i 4 nm i barierach zawierających 30% aluminium, próbka niepolarna wykonana była na kierunku (11 $\bar{2}$ 0). Dla obu typów próbek zaobserwowano zasadniczo różne współczynniki ciśnieniowe - o ile linie widm emisji związane ze studniami w strukturze niepolarnej posiadały współczynnik ciśnieniowy równy lub minimalnie wyższy niż ciśnieniowy współczynnik GaN, o tyle w strukturach kwantowych krystalizowanych na kierunkach polarnych zaobserwowano redukcję współczynników ciśnieniowych związaną ze wzrostem pola elektrycznego. Pole w próbkach polarnych wzrastało od wartości 2.1 MV/cm do wartości 3.2 MV/cm w ciśnieniu 13.5 GPa, powodując redukcje współczynników ciśnieniowych do wartości 28.1 ± 1 , 20.6 ± 1 i 11.7 ± 1 meV/GPa dla studni odpowiednio 2,3 i 4 nm. Wzrost pola w obszarze studni prowadzi do obniżenia energii emisji związanej z kwantowym efektem Starka i tym samym do obniżenia współczynników ciśnieniowych związanych z nieliniowym charakterem zmiany stałych piezoelektrycznych i polaryzacji spontanicznej od deformacji.^{8,9} Niska wartość współczynników ciśnieniowych była poprzednio obserwowana w wypadku próbek polarnych, jednak przeprowadzony eksperyment ciśnieniowy był pierwszym bezpośrednim porównaniem właściwości luminescencyjnych

struktur polarnych i niepolarnych pod ciśnieniem hydrostatycznym. Bardzo istotnym wynikiem było sprawdzenie, że wyniki eksperymentu nie do końca zgadzają się ze stałymi piezoelektrycznymi otrzymanymi przez Schimade, a znacznie lepsze wyniki otrzymuje się z użyciem nieliniowości Schimady i stałych piezoelektrycznych nie przewidzianych teoretycznie ale otrzymanych eksperymentalnie.

Drugą grupą zagadnień, którą się zajmowałem, było badanie właściwości fizycznych struktur niepolarnych. Wraz z rozwojem technik wzrostu azotku galu w IWC PAN pojawiła się możliwość pogrubiania wysokociśnieniowych podłoży GaN techniką HVPE. Powstanie relatywnie grubych kryształów objętościowych (kilka milimetrów grubości) dawało możliwość ich cięcia wzdłuż dowolnego kierunku i otrzymywania w ten sposób podłoży o dowolnej orientacji krystalograficznej. Otworzyło to drogę do powstania struktur na kierunkach niepolarnych i semipolarnych o bardzo wysokiej jakości krystalograficznej. Wpływ wielokrotnego wzrostu na właściwości fizyczne tego typu kryształów został zbadany dość późno i omówiony będzie w dalszej części autoreferatu. Znacznie szybciej, niż dokonano szczegółowej charakteryzacji podłoży niepolarnych, użyto ich jako podłoża do epitaksji. Jednym z pierwszych tego typu eksperymentów była seria próbek wielostudni kwantowych wykonana w IWC PAN przez prof. Skierbiszewskiego techniką PA-MBE w latach 2004-2005. Wykonane przeze mnie pomiary fotoluminescencji tych próbek wykazywały silne przesunięcie położenia linii emisyjnych dla próbek niepolarnych w kierunku wyższych energii (rys. 2 i rys. 3). Wszystkie linie dla próbek niepolarnych położone były powyżej energii przerwy wzbronionej w GaN. W odróżnieniu, dla struktur polarnych, wyniki pomiarów fotoluminescencji były przesunięte w kierunku niższych energii, co jest związane z działaniem wbudowanych pól elektrycznych (QCSE). Położenie maksimów linii emisyjnych dla próbek niepolarnych ściśle zgadza się z obliczeniami w modelu płaskiego pasma, wraz z policzoną metodą wariacyjną korekcją energii wiązania ekscytonów. Otrzymane wyniki były jednymi z pierwszych eksperymentalnych dowodów braku wbudowanych pól elektrycznych dla próbek otrzymanych wzdłuż niepolarnego kierunku wzrostu i zostały opublikowane w Applied Physics Letters.[A4] W niskiej temperaturze, w widmach fotoluminescencji z niepolarnych studni kwantowych GaN/AlGaIn zaobserwowano wyraźne linie przejść ekscytonowych (rys. 3a). Aby jednak je zinterpretować konieczna była dokładna analiza struktury pasma walencyjnego. W wypadku objętościowych kryształów GaN w niskiej temperaturze widać ekscytony oznaczone jako **A**, **B** i **C**. Ekscytony te były związane z różnymi podpasmami rozszczepionego pasma walencyjnego (Γ_{9v} , Γ_{7v}^1 i Γ_{7v}^2). Sytuacja ta komplikuje się bardziej dla układu studni kwantowych GaN/AlGaIn. Układ tego typu został policzony programem NextNano³. Program liczył dyspersję pasma walencyjnego metodą $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$. W wypadku naszych próbek, gdzie podłożem był GaN, założyliśmy że bariery AlGaIn były naprężone w stosunku do podłoża. Obliczenia programem NextNano³ są wykonywane w sposób samouzgodniony, poprzez rozwiązanie równania Schrödingera dla Hamiltonianu 6×6 . Program wykonuje obliczenia dla dowolnego kierunku krystalograficznego, w naszym wypadku była to orientacja wzdłuż kierunku $(11\bar{2}0)$.



Rys. 2. Widma fotoluminescencji dla wielostudni $\text{GaN}/\text{Al}_{11}\text{Ga}_{89}\text{N}$ o różnych grubościach studni dla podłoży polarnych (0001) i niepolarnych (11 $\bar{2}$ 0).

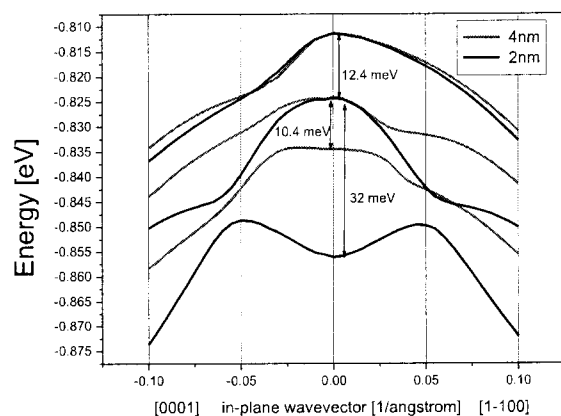


Rys. 3a. Niskotemperaturowe widma emisji dla 10 studni 4 i 2 nm oraz pojedynczej studni 3 nm $\text{GaN}/\text{Al}_{11}\text{Ga}_{89}\text{N}$ wykonane na podłożu o orientacji **a**. Rys. 3b. Porównanie położenia emisji ze struktury polarnych i niepolarnych. Niższa wartość emisji ze struktur polarnych związana jest z obecnością QCSE.

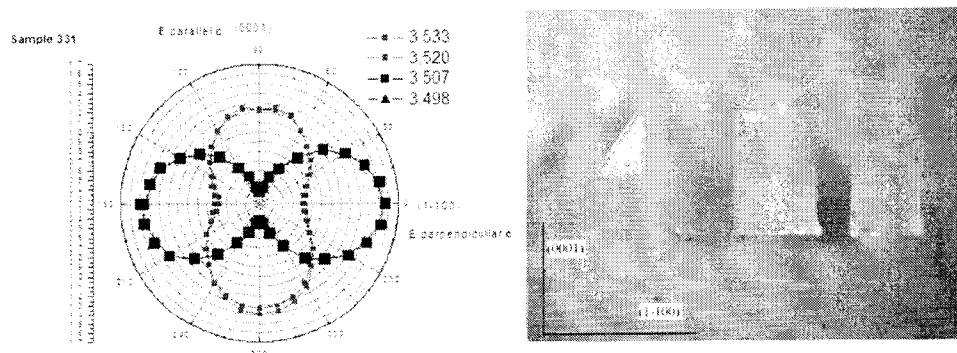
Z obliczeń przedstawionych na rys. 4. wynika, że odległość między dwoma najwyższymi podpasмами pasma przewodnictwa nie zmienia się wraz ze zmianą szerokości studni kwantowych (między 2 i 4 nm). Radykalna zmiana zachodzi w tym czasie w trzecim podpasmie, które dla najcieńszych studni przesuwa się w kierunku niższych energii (o około 20 meV). Następuje też zmiana znaku masy efektywnej, z dodatniej dla studni 4 nm, na ujemną w wypadku studni 2 nm. Biorąc pod uwagę wyniki obliczeń można założyć, że dla cienkich studni tylko dwa ekscytyny związane z dwoma najwyższymi pasmami będą widoczne. Na próbkach tych zrealizowano także pomiary polaryzacyjne, których celem była identyfikacja linii ekscytonowych. Prace rozpoczęto od pomiarów, prostszego niż w studniach kwantowych, układu ekscytonów w warstwie homoepitaksjalnej. Zgodnie z teorią grup, dla warstwy azotku galu, ekscyton **A** powinien być widoczny w konfiguracji **E** prostopadle do **c** (oś krystalograficzna {0001}), powinien jednak zniknąć w konfiguracji **E** równoległe do **c**. Linie od ekscytonów **B** i **C** powinny być widoczne dla obu konfiguracji. Reguły wyboru dla struktury wurecytu zostały szczegółowo opisane w literaturze.¹⁰ W wypadku studni kwantowych sytuacja jest jednak bardziej skomplikowana. W tym przypadku, reguły wyboru obowiązujące dla objętościowego materiału są złamane. W studniach kwantowych trudno dalej mówić o ekscytonach **A B** i **C** - raczej o przejściach oznaczanych w literaturze jako E_1, E_2 i E_3 . Dla 4nm studni kwantowej obserwowaliśmy cztery linie, z których dwie, o najniższej energii, posiadały zależność polaryzacyjną taką jak ekscyton **A** i pochodziły od najwyższego podpasma pasma walencyjnego. Natomiast linie o wyższych energiach były spolaryzowane w drugim kierunku i pochodziły prawdopodobnie od podpasma E_2 i E_3 . W wypadku studni 3 i 2 nm, dwie linie o najniższej energii zachowywały się podobnie jak w studni 4nm (podążały za regułami wyboru dla ekscytonu **A**). Natomiast dla studni 3 i 2 nm pozostawała tylko jedna linia o polaryzacji przeciwnej. Zanik linii o najwyższej energii dla tych studni, pochodzącej od ekscytonu E_3 , związany jest przypuszczalnie z wynikającym z naszych obliczeń silnym przesunięciem najniższego pasma w kierunku niższych energii i otrzymaną dla tego pasma negatywną masą efektywną.

Wyniki moich pomiarów polaryzacyjnych dla studni kwantowych GaN/AlGaIn zostały opublikowane w rozdziale książki "Nitride with Nonpolar Surfaces".[A8] Istotne były również pomiary reguł wyboru wykonane dla objętościowej warstwy epitaksjalnej. Warstwa, tego typu wykonana na sieciowo dopasowanym podłożu, dawała unikalną możliwość wykonania eksperymentów

polaryzacyjnych, gdyż warstwy niepolarne na innych niż GaN podłożach posiadają wbudowane naprężenia, które silnie zmieniają reguły wyboru. Pomiary te zostały wykonane w Berlinie techniką odbiciową, a wyniki publikowano w Applied Physics Letters.¹¹



Rys. 4. Obliczona struktura pasma walencyjnego dla studni GaN (o grubościach 4 i 2 nm) z barierami $Al_{11}Ga_{89}N$ dla próbek otrzymanych przez wzrost na kierunku polarnym $(11\bar{2}0)$.



Rys. 5. Wyniki pomiarów spolaryzowanej fotoluminescencji - widoczna silna polaryzacja ekscytomu A. Na zdjęciu obok zaznaczono sposób wylupywania pasków laserowych z niepolarnej struktury krystalizowanej wzdłuż kierunku $(11\bar{2}0)$.

Pomiary polaryzacyjne miały także ważne znaczenie praktyczne: mogą być stosowane w czułych na polaryzację światła detektorach lub niepolarnych laserach. Ponieważ akcja laserowa zachodzi z udziałem najniższego podpasma pasma przewodnictwa i najwyższego podpasma pasma walencyjnego (ekscyton A), bardzo istotna jest geometria rezonatora laserowego. Emisja z najwyższego podpasma pasma walencyjnego jest dozwolona w kierunku $(1\bar{1}00)$ a zabroniona w kierunku (0001) (rys. 5), co narzucało warunek aby zwierciadła laserowe były pod kątem prostym do kierunku $(1\bar{1}00)$, czyli wzdłuż kierunku (0001) .

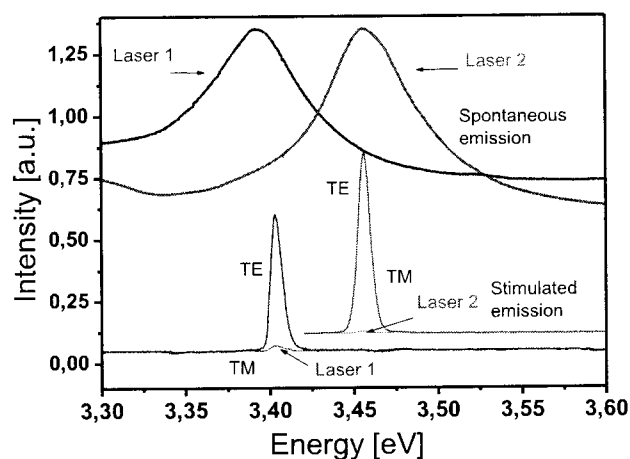
Po opublikowaniu w 2005 roku wyników otrzymanych na niepolarnych studniach kwantowych, kolejnym celem moich badań było otrzymanie struktur laserowych wzdłuż niepolarnych kierunków wzrostu. Pierwsza azotkowa dioda laserowa powstała w 1996 i wysiłki kolejnych grup badawczych koncentrowały się na poprawieniu jakości struktur epitaksjalnych, redukcji gęstości dyslokacji i

osiągnięciu lepszych parametrów pracy diod laserowych (w pierwszych strukturach LED gęstość dyslokacji niedopasowania wynosiła 10^{10} cm^{-2}).^{4,12} Jednocześnie spodziewano się, że niepolarne lasery oparte na strukturach bez wbudowanego pola elektrycznego będą miały niższe prądy progowe oraz będą dawały możliwość przesunięcia emisji laserowej w kierunku zielonego zakresu widma w strukturach o dużym składzie indu w warstwach InGa_N. W 2006 roku powstały w IWC PAN, techniką PA-MBE, struktury laserowe wzrastane wzdłuż kierunku (11 $\bar{2}$ 0). Struktury te były przeznaczone do eksperymentów techniką pompowania optycznego, z użyciem czwartej harmonicznej lasera YAG:Nd (263 nm). Wyniki tych prac zostały przeze mnie opublikowane w Applied Physics Letters w 2007 roku [A5]. Praca ta ukazała się miesiąc wcześniej niż dwa artykuły opublikowane niezależnie przez grupę naukowców z UCSB (University of California, Santa Barbara) oraz z japońskiej firmy ROHM.^{13,14} Dioda laserowa z UCSB pracowała w trybie impulsowym z prądem progowym 7.5 kA/cm^2 . Grupa z ROHM opublikowała dane dla diody o pracy ciągłej o mocy wyjściowej 10 mW i prądzie progowym 4.0 kA/cm^2 . Obie grupy używały podłoży o orientacji m (1 $\bar{1}$ 00) dostarczanych przez Mitsubishi Chemical.

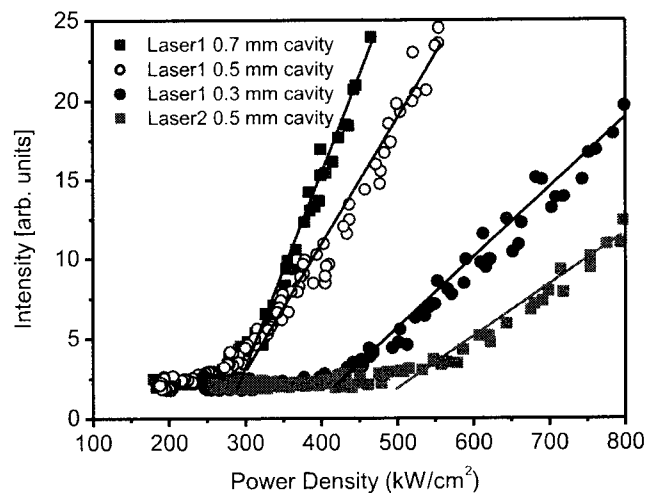
Trzeba jednak podkreślić, że nasze opublikowane wcześniej wyniki dotyczyły struktur pompowanych optycznie a nie diod laserowych pompowanych elektrycznie. Niemniej jednak, to właśnie nasza publikacja jest pierwszym doniesieniem o otrzymaniu akcji laserowej na niepolarnych strukturach kwantowych w azotkach grupy trzeciej. W badanych przez nas strukturach zachowanie widm emisyjnych miały wybitnie progowy charakter, obie górne krzywe na rys. 6 reprezentują emisje spontaniczną, która wraz ze wzrostem mocy przechodziła w silnie spolaryzowaną optycznie emisję stymulowaną - reprezentowaną przez dwa dolne widma.

Obserwowana, w procesach pompowania optycznego, emisja wymuszona miała następujące cechy:

- dla niskich mocy pompowania (jednak powyżej progu akcji laserowej) zaobserwowano wielomodową strukturę emisji laserowej;
- emisja laserowa była w pełni spolaryzowana - posiadała polaryzację TE;
- wraz ze wzrostem mocy pobudzenia obserwowano charakterystyczną progową zależność emitowanego przez próbkę światła (rys. 7);
- obserwowano zawężenie linii emisyjnej, związane z przejściem od emisji spontanicznej do stymulowanej;
- dla różnych długości rezonatora laserowego obserwowano zmianę długości emisji światła laserowego - efekt ten jest związany z faktem, że dla różnych długości lasera, akcja laserowa zaczyna się dla różnych wartości wzmocnienia progowego, a maksima krzywych wzmocnienia w funkcji mocy pompowania przesuwają się w kierunku wyższych energii (podobny efekt był obserwowany dla laserów CdTe/CdMnTe).¹⁵



Rys. 6. Widma emisji stymulowanej w temperaturze pokojowej dla polaryzacji TE i TM, dla dwóch typów próbek o grubościach studni w warstwie aktywnej lasera 2 i 5 nm. Dwa pozostałe widma (w górnej części rysunku) reprezentują emisję spontaniczną z obydwu struktur laserowych.



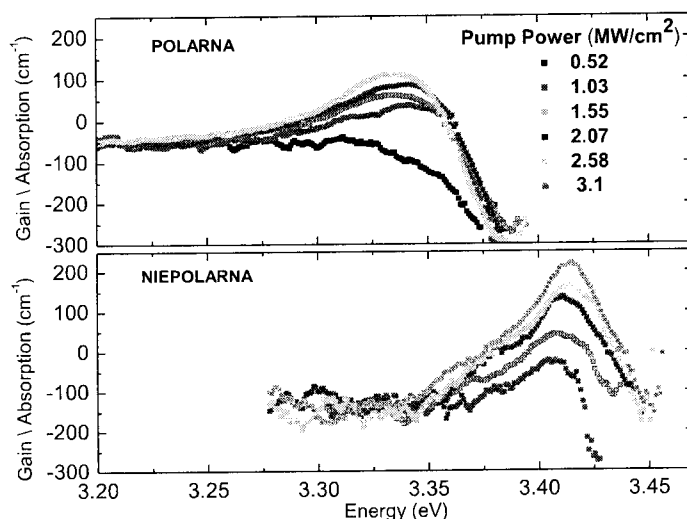
Rys. 7. Zależność intensywności emisji wymuszonej od gęstości mocy pobudzenia w temperaturze pokojowej dla laserów o grubościach studni w warstwie aktywnej 2 i 5 nm. Laser 5nm został przelupany na paski 300, 500 i 700 μm . Laser o grubościach studni 2 nm przelupano na pasek 500 μm

Do istotnych wyników eksperymentalnych związanych z fizyką laserów niepolarnych należy również zaliczyć porównawcze pomiary wzmocnienia optycznego dla struktur polarnych i niepolarnych. Pomiary te zostały dokonane metodą przesuwanego paska pompującego (variable length stripe method). Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi, zaprezentowanymi w pracy Park'a,¹⁶ otrzymano wyższe wzmocnienie optyczne dla struktury niepolarnej (rys. 8). Było to pierwsze eksperymentalne potwierdzenie, ważnych z punktu widzenia aplikacyjnego, przewidywań teoretycznych dotyczących laserów niepolarnych.

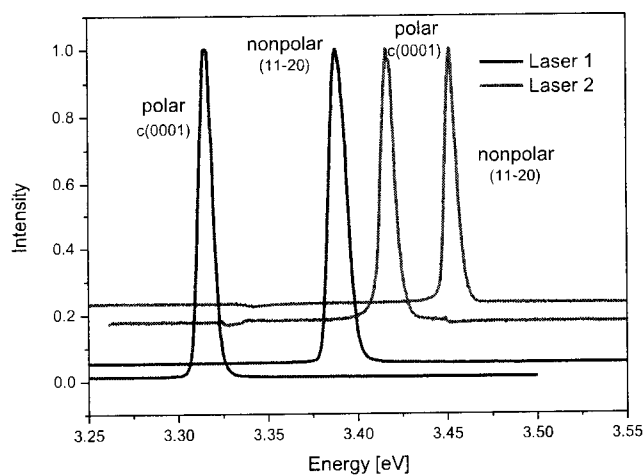
Kolejnym bardzo ciekawym zjawiskiem, które zaobserwowałem podczas eksperymentów pompowania optycznego był brak efektów ekranowania pól elektrycznych przy silnym pompowaniu struktur polarnych. Przy silnym optycznym pompowaniu generowana jest duża ilość nośników które powinny zaekranować wbudowane pola elektryczne w strukturach polarnych. Spodziewaliśmy się, że emisja laserowa dla struktur polarnych i niepolarnych posiadających podobną szerokość studni kwantowych zajdzie dla tych samych długości fali. Zaobserwowaliśmy jednak efekt odwrotny, w postaci silnego przesunięcia linii laserowej próbki polarnej w stosunku do próbki niepolarnej - rys. 9. Zjawisko to zachodzi przypuszczalnie w polarnych strukturach laserowych, wtedy gdy wartość progowa gęstości nośników potrzebnych do zajścia zjawiska emisji spontanicznej jest niższa niż wartość gęstości nośników potrzebnych do zaekranowania wbudowanego pola elektrycznego.

Porównałem również wyniki eksperymentów zależności intensywności emisji spontanicznej od gęstości mocy lasera pompującego z obliczeniami podstawowych właściwości optycznych (obliczenia zostały wykonane przez dr. Michała Szymańskiego z ITE). W eksperymencie dla tej samej długości wylupanego rezonatora otrzymano niższą wartość progową gęstości mocy dla struktury o grubościach studni w warstwie aktywnej 5 nm 280 kW/cm², niż dla struktury o szerokości studni 2 nm 500 kW/cm². Wydaje się, że głównym powodem znacznie wyższego progu generacji dla drugiego lasera jest mniejszy w tym wypadku parametr Γ (optical confinement factor). W niepolarnej strukturze o szerokości studni 5

nm (laser1) zmierzone zostały także straty optyczne 20 cm^{-1} . Wyniki obliczeń teoretycznych i porównanie z eksperymentem zamieściliśmy w *Physica Status Solidi*. [A7]



Rys. 8. Widma wzmocnienia optycznego otrzymane metodą przesuwającego paska pompującego dla polarnych i niepolarnych struktur lasera nr 1 (5nm szerokość studni w obszarze aktywnym). Dla najwyższych mocy pompowania wzmocnienie przyjmuje wyższe wartości dla struktury niepolarnej, silne przesunięcie widm wzmocnienia może świadczyć o braku ekranowania pól elektrycznych.

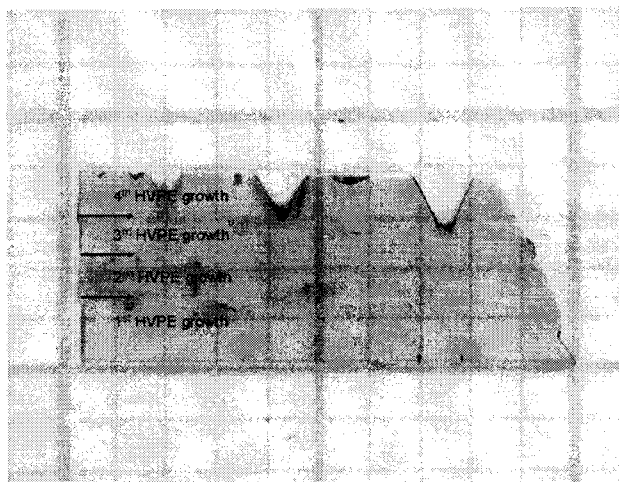


Rys.9. Widma emisji laserowej otrzymane w temperaturze pokojowej dla próbek polarnych i niepolarnych laserów 1 i 2. Silne przesunięcie laserów polarnych w kierunku niższych energii świadczyć może o braku ekranowania pól elektrycznych i bardzo niskiej progowej koncentracji nośników rzędu 10^{18} cm^{-3} .

W 2008 roku, realizując cel, którym była dywersyfikacja umiejętności i technik pomiarowych, przystąpiłem do konkursu na stanowisko adiunkta w Instytucie Fizyki PAN. Praca w nowej grupie, która miała specjalizować się we wzroście techniką MBE, zarówno struktur azotkowych jak i tlenkowych

(struktury ZnO/ZnMgO) była zbiczna z obraną przeze mnie ścieżką rozwoju naukowego. Stwarzało mi to bowiem możliwość bliższego poznania procesu wzrostu techniką MBE, która będąc dla mnie tematyką nową i interesującą, była jednocześnie dość odległa od technik optycznych, których do tej pory używałem w eksperymentach optycznych pod wysokim ciśnieniem, często z wykorzystaniem kowadeł diamentowych. W tym samym celu nawiązałem też bliższą współpracę z dwiema osobami, będącymi wysokiej klasy specjalistami w technikach wzrostu metodą MBE struktur azotkowych: dr. Amelią Dussaigne i dr. Benjaminem Damilano. Szczególnie ta pierwsza współpraca okazała się wyjątkowo owocna: podczas moich parokrotnych pobytów w EPFL (*École Polytechnique Fédérale de Lausanne*) wykonaliśmy wspólnie szereg próbek techniką MBE (wzrost ze źródła amoniakalnego). W procesach wzrostu używaliśmy podłoży niepolarnych wykonanych w IWC PAN.

Wraz z rozwojem współpracy z grupą w Lozannie pojawiła się potrzeba bardziej wnikliwego przyjrzenia się właściwościom fizycznym i strukturalnym niepolarnych podłoży GaN. Metoda wodorkowej epitaksji z fazy gazowej jest jedną z nielicznych technik wzrostu łączących możliwość wzrostu grubych kryształów o dużej powierzchni z relatywnie szybkim wzrostem (70-130 $\mu\text{m/h}$) [A7.A8]. Procesy wzrastania tego typu podłoży były przeprowadzane w horyzontalnym reaktorze HVPE w temperaturze 1050 °C. Aby otrzymać niepolarne podłoże, użyto wielokrotnego wzrostu warstw GaN. Pojedynczy wzrost grubych kryształów był niemożliwy z powodu osadzania się kryształów GaN na rurkach dostarczających reagenty do obszaru wzrostu (susceptora) i zatykaniu przepływów gazu. W początkowym etapie kryształ azotku galu o grubości 1 mm został osadzony na podłożu GaN/Al₂O₃ otrzymanym metodą MOCVD, a następnie odseparowany od niego metodą lift-off. W kolejnych etapach eksperymentu kryształ ten (już bez szafiru) stał się podłożem do wielokrotnego wzrostu HVPE. Pomiędzy etapami kolejnych wzrostów powierzchnia kryształu była szlifowana, w rezultacie czego otrzymano objęściowy kryształ (grubości około 5 mm), który następnie był cięty na plastry wzdłuż niepolarnych kierunków (11 $\bar{2}$ 0) lub (10 $\bar{1}$ 0), a przed procesem epitaksji polerowany mechano-chemicznie (rys.10).



Rys. 10. Niepolarne podłoże wycięte z objęściowego kryształu GaN po czterokrotnym procesie wzrostu HVPE. Defekty w kształcie odwróconych piramid związane są z niestabilnym wzrostem i propagują się w każdym następnym wzroście. Odległość między liniami w tle zdjęcia wynosi 1 mm.

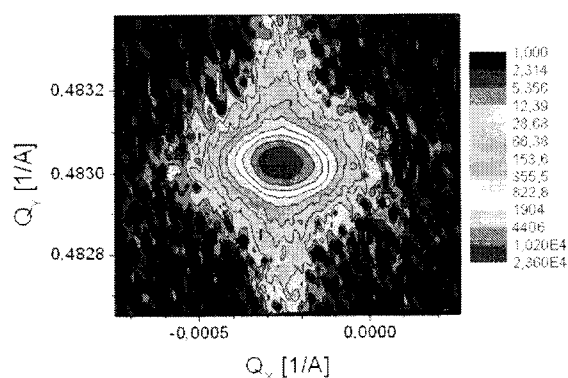
Charakteryzację otrzymanych podłoży przeprowadził dr Jarosław Domagała metodami rentgenowskimi oraz mgr Anna Reszka katodoluminescencją, a do najważniejszych rezultatów można zaliczyć:

- Otrzymanie bardzo niskich (27 arcsec - rys. 11) szerokości połówkowych krzywych odbić (FWHM) dla refleksu 11 $\bar{2}$ 0. Wartość ta jest równa wartości otrzymanej z symulacji przeprowadzonych dla idealnego kryształu przy uwzględnieniu wpływu monochromatora

na pomiar. Otrzymane rezultaty potwierdzają bardzo dobre strukturalne właściwości omawianych podłoży oraz niewielkie wygięcie kryształu o promieniu około 22 metrów.

- W rentgenowskim mapowaniu właściwości strukturalnych niepolarnych podłoży wzdłuż wybranych kierunków krystalograficznych stwierdzono istnienie dwóch obszarów kryształu. W początkowym etapie wzrostu jakość kryształu jest bardzo wysoka, co odpowiada bardzo niskim wartościom 27 arcsec szerokości połówkowych krzywych odbić. Jednak w dalszym procesie wzrostu, gdy staje się on niestabilny, jakość kryształu nieznacznie się pogarsza - jest to obszar odpowiadający gorszej jakości strukturalnej.
- Wpływ wielokrotnego wzrostu był również widoczny w eksperymentach katodoluminescencyjnych. W eksperymentach tych widoczne były różnice we właściwościach optycznych miejsc na próbce, obejmujących granice pomiędzy dwoma obszarami kryształu, otrzymanymi w dwóch kolejnych procesach wielokrotnego wzrostu. Dokładna analiza emisji z próbki wykazała wzrost intensywności ekscytonów swobodnych dla obszaru próbki powstałej po przerwanej krystalizacji. Na odmiannę, luminescencje domieszkowe, typu donor akceptor (DAP) i „żółta luminescencja” są silniejsze w obszarze próbki powstałym tuż przed przerwaniem procesu wzrostu. Zjawisko to przypuszczalnie jest związane z parazytyczną nukleacją kryształów GaN na kwarcowych dyszach doprowadzających gazy do obrotowego susceptoru w reaktorze HVPE.

Otrzymane wyniki, opublikowane w *Applied Physics Express*, [A7] są jednymi z nielicznych prac poświęconych wielokrotnemu wzrostowi HVPE. Niepolarne podłoża tego typu były wykorzystywane również w dwóch następnych pracach, które omówię. Prace te były efektem wspomianej już współpracy z grupą prof. Nicola Grandjean z EPFL - wzrost próbek wykonywano podczas mojego pobytu w Losannie.

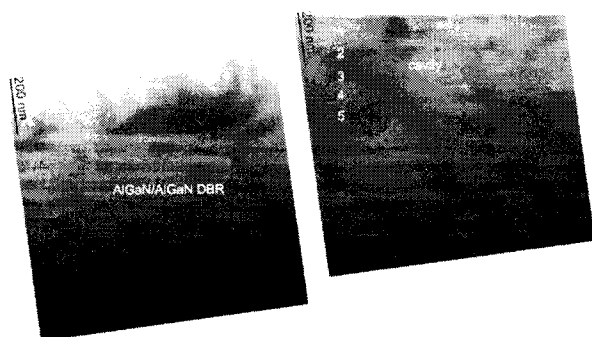


Rys. 11. Mapa sieci odwrotnej zmierzona dla refleksu $11\bar{2}0$ w obszarze próbki o dobrych właściwościach strukturalnych. Pomiar wykonany przy użyciu szczeliny 0.05 mm, otrzymana szerokość połówkowa krzywych odbić to 27 arcsec.

Pierwsza z nich dotyczy kondensatu polarytonów na niepolarnych układach GaN/AlGaIn. Główną motywacją do przeprowadzenia tego typu badań był z jednej strony brak wbudowanych pól elektrycznych w kierunkach niepolarnych (kierunki \mathbf{m} ($10\bar{1}0$) i \mathbf{a} ($11\bar{2}0$)), a z drugiej pojawienie się w ostatnim okresie dwóch doniesień o otrzymaniu lasera polarytonowego w temperaturze pokojowej na kierunkach polarnych z wykorzystaniem azotków grupy III.^{17,18} Prace te są ważne zarówno z przyczyn poznawczych - badanie kondensatu Bosego-Einsteina polarytonów w temperaturach pokojowych, które do tej pory było możliwe

jedynie w ultra-zimnych gazach w pułapkach magnetycznych (nagroda Nobla z Fizyki w 2002), jak również z przyczyn aplikacyjnych, gdyż mogą doprowadzić do znacznego zmniejszenia progu emisji laserowej w laserach azotkowych (co jest związane z ultra niską masą polarytonów - 10^{-4} masy elektronu w ciele stałym). Oba cytowane powyżej artykuły dotyczą struktur polarnych, w których silne pola elektryczne powodują zmniejszenie siły oscylatora i powstanie separacji przestrzennej elektronu oraz dziury wewnątrz studni kwantowej. Są to czynniki, które potencjalnie osłabiają powstanie warunków silnego sprzężenia (strong light-matter coupling regime (SCR)), prowadzącego do uformowania się kondensatu polarytonów.

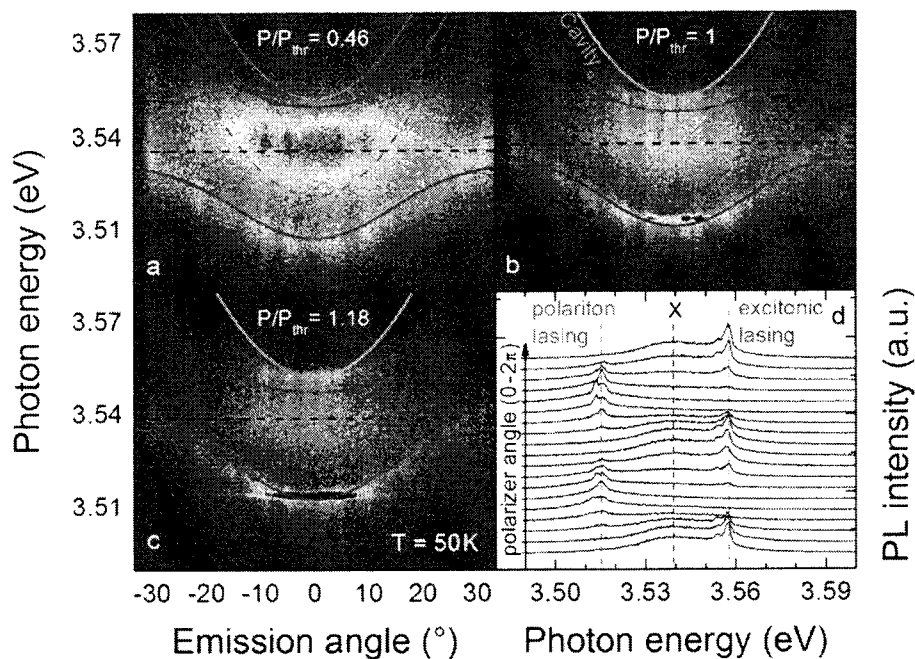
Opisane powyżej niepolarne podłoża, zostały użyte do wzrostu metodą epitaksji z wiązek molekularnych, w której źródłem azotu był amoniak dający wyższe prędkości wzrostu niż metoda z zastosowaniem plazmy azotowej. Pierwszym etapem wzrostu było osadzenie 50 par warstw $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ - warstwy te stanowiły dolny reflektor Bragga (distributed Bragg reflector (DBR)) (rys. 12). Obszar czynny struktury stanowił pięciokrotnie powtórzony układ czterech studni GaN (5nm)/ $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ (5nm). Jako górny DBR użyto zwierciadła dielektrycznego $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$.



Rys. 12: Obraz z mikroskopu elektronowego HRTEM dla próbki zawierającej DBR i obszar aktywny bez górnego zwierciadła dielektrycznego. Widoczna dobra struktura obu obszarów. Uszkodzenia górnego obszaru widoczne na jednym zdjęciu pochodzą z procesów preparatyki próbki.

Pierwszym etapem eksperymentów były pomiary luminescencji i odbicia dla struktury nie przykrytej zwierciadłem dielektrycznym $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$. Wyniki te wskazywały, że zakres odbicia zwierciadła DBR (różny dla różnych polaryzacji), przynajmniej w jednej konfiguracji pokrywa się z energią emisji ekscytonu ze studni, co jest warunkiem koniecznym otrzymania reżimu silnego sprzężenia (SCR).

W kolejnym etapie wykonano polaryzacyjne pomiary odbiciowe dla kompletnej struktury (po nałożeniu zwierciadła dielektrycznego $\text{ZrO}_2/\text{SrO}_2$). Okazało się, że warunek silnego sprzężenia (SCR) został otrzymany wyłącznie dla polaryzacji zgodnej z kierunkiem krystalograficznym c (1000). W pomiarach zaobserwowano dwie gałęzie polarytonowe (LPB i UPB - lower and upper polariton branch). Wyniki te otrzymano przy pompowaniu nierezonansowym laserem o energii 4.66 eV w pomiarach Fourierowsko rozdzielonych pola bliskiego (Fourier plane-near field) rys. 13. Pomiary te przeprowadzono w zakresie od 0.46 do 1.42 mocy progowej potrzebnej do otrzymania kondensatu dla dolnej gałęzi polarytonów. Jak widać z wyników zaprezentowanych na rys. 13, kondensacja BE polarytonów zachodzi tylko dla polaryzacji zgodnej z kierunkiem c (zmiana szerokości emisji z 20 meV do 1 meV). W momencie zmiany polaryzacji o 90° , gałąź LPB zanika i pozostaje emisja ekscytonowa, widoczna w obu kierunkach c i a . Zjawisko to nie jest do końca wyjaśnione i wymaga dalszych badań - szczegółowych obliczeń metodą $k \cdot p$ struktury pasm dla układu czterech studni GaN (5nm)/ $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ (5nm) z uwzględnieniem naprężeń od DBR. Badania tych struktur są nadal prowadzone w grupie prof. Nicola Grandjean'a i będą przedmiotem wspólnej publikacji - przypuszczalnie jeszcze w bieżącym roku.



Rys. 13. Pomiar fourierowsko rozdzielonego pola bliskiego (fourier plane-near field) wykonane w 50K dla różnych mocy pompowania. Na rysunku zaznaczono wyniki dopasowania otrzymanego z obliczeń teoretycznych, czerwoną linią zaznaczono LPB i UPB dla kierunku c, zieloną poziomą linią ekscytonowy związany z modami rezonatora. Pomiar wykonano bez polaryzatorów. Pomiar z polaryzacją zaznaczony na ostatnim rysunku w dwóch różnych konfiguracjach - widoczne są odpowiednio: emisja polarytonowa i ekscytonowa.

Praca podsumowująca te wyniki, której jestem współautorem, ukazała się w *Physical Review B*[A9], a do najistotniejszych można zaliczyć:

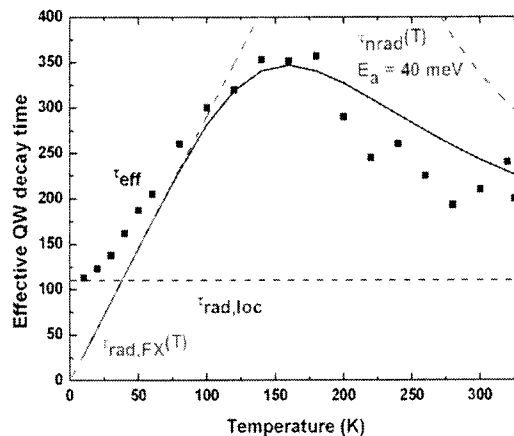
- Otrzymano wysokiej klasy strukturę mikrowęzki na niepolarnym podłożu o kierunku \mathbf{m} ($10\bar{1}0$). Składała się ona z 50 par warstw AlGaIn, stanowiących zwierciadła Bragga oraz tak dopasowanego obszaru aktywnego, aby spełniony był warunek silnego sprzężenia.
- Obszar studni kwantowych był poddany naprężeniem ściskającym, co powodowało, że emisja ze studni kwantowych podlegała innym regułom wyboru niż objętościowa niepolarna warstwa GaN. Wyniki pomiarów fotoluminescencji były zgodne z obliczeniami reguł wyboru policzonymi metodą $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$, przyjmując, że obszar aktywny (warstwa GaN) była nałożona na warstwę AlGaIn o średnim składzie aluminium 28%. Podobne obliczenia dla naprężonych struktur GaN/AlGaIn zostały opublikowane w *Acta Physica Polonica*.¹⁹
- Po raz pierwszy pokazano możliwość otrzymania kondensatu polarytonów w niepolarnych układach azotkowych. Otrzymano również jednocześnie warunki silnego i słabego sprzężenia w układzie półprzewodnikowej mikrowęzki. Układ ten jest tym ciekawszy eksperymentalnie, że przejścia od słabego do silnego sprzężenia można dokonać za pomocą zmiany polaryzacji światła.

Ostatnią pracą omówioną w autoreferacie, jest praca dotycząca mechanizmów rekombinacji w niepolarnych strukturach kwantowych wzrastających na kierunku \mathbf{a} ($11\bar{2}0$).[A10] Podobne struktury były przedmiotem publikacji (której byłem współautorem) w *Physical Review B*, gdzie na bardzo podobnych próbkach za pomocą mapowania katodoluminescencji oszacowano gęstość dyslokacji na poziomie $2 \cdot 10^5$

cm^{-2} .^{20,21} Jest to wartość o cztery rzędy wielkości mniejsza od raportowanych dla niepolarnych struktur otrzymanych na szafirze.^{22,23} W odróżnieniu od struktur otrzymanych na niedopasowanych podłożach, na naszej próbce nie obserwowaliśmy ciemnych linii równoległych do osi c lub m , świadczących o braku planarnych i przyzmatycznych błędów ułożenia.²⁴ Na próbkach tych nie obserwowano także charakterystycznej luminescencji 3.42 eV przypisywanej planarnym i przyzmatycznym błędom ułożenia. Na końcu, na podstawie analizy intensywności obrazu katodoluminescencji w okolicy dyslokacji otrzymaliśmy oszacowanie drogi dyfuzji L_{diff} ekscytonu w studni kwantowej na poniżej 100 nm.²⁵ Droga dyfuzji ekscytonu jest niewielka w porównaniu z odległością między dyslokacjami, co w efekcie powoduje, że tylko niewielka część generowanych ekscytonów rekombinuje nieradiacyjnie na dyslokacjach. Wysoka jakość otrzymanych struktur oraz ograniczony wpływ procesów nieradiacyjnych na właściwości optyczne omawianych struktur, skutkowały pojawieniem się zjawisk niezwykle rzadko obserwowanych w azotkach grupy III. Chodzi o powstawanie modów polarytonowych (interferencji polarytonów) na cienkich warstwach półprzewodników, jednak o grubości większej niż studnie kwantowe, gdzie ekscytony polarytonowe mają czysto dwuwymiarowy charakter. Zjawisko to było raportowane dla szeregu półprzewodników takich jak CdS, CdSe, CdTe czy GaAs.^{26,27,28} Dla azotku galu było raportowane tylko raz – dla struktur polarnych wykonanych na podłożach wysokociśnieniowych wykonanych w IWC PAN.²⁹ Taka różnica właściwości optycznych GaN w porównaniu z innymi materiałami półprzewodnikowymi jest związana z dużą gęstością dyslokacji w normalnych próbkach azotkowych otrzymywanych na niedopasowanych podłożach, takich jak szafir czy węgiel krzemu. W tego typu próbkach duża gęstość dyslokacji jest odpowiedzialna za małą długość koherencji polarytonów – długość jaką przebywają polarytony pomiędzy rozproszeniami zmieniającymi ich fazę. Należy przypuszczać, że w wypadku naszych próbek użycie dopasowanego niepolarnego podłoża z azotku galu i obniżenie gęstości dyslokacji do wartości $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ zwiększyło długość koherencji polarytonów. Obie te obserwacje potwierdziły bardzo dobrą jakość strukturalną próbek na niepolarnych podłożach otrzymanych w IWC PAN.

Kolejnym etapem tych pomiarów była analiza eksperymentów czasowo rozdzielonych dla pojedynczych studni kwantowych. Pomiar przeprowadzono na próbkach pojedynczych studni o szerokości studni 2,4 i 7 nm i barierach $\text{Al}_{0,06}\text{Ga}_{0,94}\text{N}$ oraz na studni o szerokości 2 nm i barierach $\text{Al}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{N}$. Emisja ze studni miała w 4 K szerokość połówkową od 8 do 15 meV. Wraz ze wzrostem temperatury w zakresie 4 do 30 K, emisja ze studni kwantowych przesunęła się w kierunku wyższych energii dając charakterystyczną zależność typu „S shape”. Zależność tego typu jest charakterystyczna dla przejścia ekscyton zdelokalizowany – dwuwymiarowy ekscyton na pierwszym poziomie studni kwantowej.^{30,31} Wyznaczona z pomiarów energia lokalizacji zmieniała wartość od 3 do 14 meV przy zmianie szerokości studni kwantowych od 7 do 2 nm i dobrze zgadzała się z obliczeniami teoretycznymi przy założeniu, że grubość studni zmienia się o jedną monowarstwę. W wyższych temperaturach zależność temperaturowa emisji ze studni kwantowych podąża za zależnością temperaturową przerwy energetycznej. Tak mała energia lokalizacji dla szerokich studni świadczy o bardzo dobrej jakości otrzymanych próbek. Temperaturowa zależność emisji z barier AlGa_{0,94}N wykazuje energię lokalizacji 16 meV dla 2 nm studni, która jest związana z nierównomiernym rozkładem aluminium w barierach. Dla wszystkich próbek przeprowadzona analiza czasów zaniku z temperaturą obejmowała emisje zarówno ze studni jak i z barier. Na rys. 14 przedstawiono wykres takiej zależności dla jednej z próbek (studnia 4 nm bariera $\text{Al}_{0,06}\text{Ga}_{0,94}\text{N}$). Zależności dla innych próbek miały bardzo podobny charakter. W obszarze temperatur od 10 do 150 K zaobserwowano wzrost efektywnego czasu życia emisji ze studni kwantowej τ_{eff} . Zjawisko tego typu dla układów (Al,Ga)N/GaN QWs było raportowane tylko raz (w zakresie do 60K). Wyniki te można tłumaczyć w następujący sposób: w niskiej temperaturze ekscytony z obszaru studni kwantowej są lokalizowane przez fluktuacje związane z szerokością studni lub efektami stopowymi w barierach zlokalizowanych w studni kwantowej (niebieska linia na rysunku). Oszacowanie tej wielkości (*envelope function calculation*) daje wartość 3meV dla lokalizacji wywołanej zmianą szerokości studni o jedną monowarstwę.³² W wyższej temperaturze ekscytony delokalizują się w całym obszarze studni kwantowej i radiacyjny czas zaniku wydłuża się, jak wykazano w publikacji Andreanigo.³³ Pod nieobecność procesów nieradiacyjnych zależność ta ma charakter liniowy (czerwona linia na wykresie).

W temperaturach powyżej 150K zaobserwowano spadek wartości czasu τ_{eff} , związany z pojawieniem się procesów nieradiacyjnych. Z dopasowania do wyników eksperymentów wyliczono, że wartość energii aktywacji dla niepolarnej studni kwantowej użytej w eksperymencie wynosi 40 meV, co jest wartością zbliżoną do energii wiązania ekscytonu w tego typu układzie. Podsumowując, należy podkreślić bardzo dobrą jakość otrzymanych próbek, niską liczbę dyslokacji oraz brak luminescencji związanych z błędami ułożenia. Jakość użytych w eksperymentach próbek została potwierdzona wzrostem czasu życia emisji z obszaru studni wraz ze wzrostem temperatury do zakresu 150 K. W wyższych temperaturach spadek czasu życia emisji z obszaru studni jest związany ze wzrostem czasu życia emisji z barier - za zjawisko te są odpowiedzialne nieradiacyjne procesy rekombinacji w barierach.



Rys. 14. Ewolucja czasu życia emisji niepolarnej studni kwantowej (τ_{eff}) w funkcji temperatury próbki (T) od 10 do 325 K

Podsumowując autoreferat, chciałbym podkreślić najbardziej istotne osiągnięcia do których zaliczam:

1. Wyznaczenie metodami spektroskopii ciśnieniowej wbudowanych pól elektrycznych pochodzących od polaryzacji spontanicznej i piezoelektrycznej dla wielu związków i struktur kwantowych bazujących na azotkach grupy III [A1,A2,A3]. Pomiarów te przeprowadzono po raz pierwszy dla związków czteroskładnikowych (AlInGaN) i kropek kwantowych GaN/AlN. W wypadku pomiarów polarnych i niepolarnych studni kwantowych GaN/Ga_xAl_{1-x}N istotnym wynikiem było sprawdzenie, że wyniki eksperymentu nie do końca zgadzają się ze stałymi piezoelektrycznymi otrzymanymi przez Schimade, a znacznie lepsze wyniki otrzymuje się z użyciem nieliniowości Schimady i stałych piezoelektrycznych, nie przewidzianych teoretycznie, ale otrzymanych eksperymentalnie
2. Obserwacja linii od ekscytonów związanych z poszczególnymi podpasмами pasma walencyjnego w studniach kwantowych GaN/Ga_xAl_{1-x}N - Potwierdzenie ich struktury obliczeniami $k \cdot p$ oraz wyznaczenie dla reguł wyboru dla przejść optycznych [A4,A8]. Była to pierwsza obserwacja linii ekscytonowych w kwantowych strukturach azotkowych. Podobne wyniki otrzymała później grupa prof. Nicolas Grandjean'a dla polarnych studni kwantowych GaN/Ga_xAl_{1-x}N. Próbki te posiadały bardzo wąskie studnie kwantowe - w związku z tym wpływ wbudowanego pola elektrycznego był stosunkowo niewielki.³⁴
3. Prace związane z niepolarnymi strukturami laserowymi, w tym ich charakterystyka metodami pompowania optycznego - potwierdzenie przewidywanego teoretycznie wyższego wzmocnienia optycznego dla struktur niepolarnych [A5,A6]. Otrzymane wyniki były pierwszą obserwacją akcji laserowej na strukturach niepolarnych.

4. Współdział w pracach dotyczących niepolarnego lasera polarytonowego i kondensacji Bosego-Einsteina polarytonów [A9]. Pomimo faktu, że w pracach tych nie jestem pierwszym autorem, uważam swój wkład za istotny. Struktury te powstały bowiem z mojej inicjatywy, podczas moich wielokrotnych pobytów na Politechnice w Lozannie. Koordynowałem działania strony polskiej, a koszty współpracy były pokrywane z mojego grantu (grant MNiSW nr N202 010134).

Zaznaczam jednocześnie, że tematyka struktur niepolarnych w zastosowaniach do układów mikrowęsk będzie przez ze mnie kontynuowana (współpraca z grupą prof. Nicola Grandjean'a) oraz rozszerzona na polarne i niepolarne układy ZnO/ZnMgO.

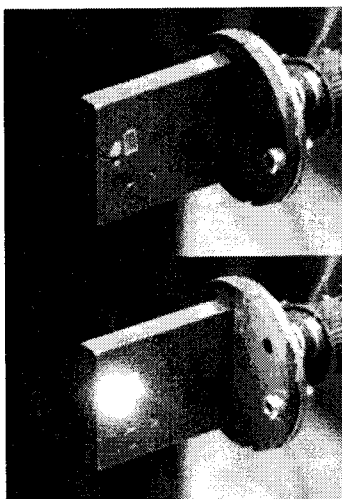
8. Działalność w innych tematykach badawczych

Azotek Galu domieszkowany berylem

Inną tematyką, która interesowała mnie w okresie po otrzymaniu tytułu doktora, było zagadnienie związane z domieszkowaniem azotku galu berylem. Historia badań nad domieszką berylu w GaN sięga końca lat dziewięćdziesiątych, kiedy ukazała się praca teoretyczna Bernardiniego, przewidująca relatywnie płytką wartość energii jonizacji akceptora berylowego w GaN.³⁵ Obliczenia teoretyczne metodą *ab initio* przewidywały położenie poziomego akceptora Be_{Ga} w azotku galu (struktura wurcytu) na 60 meV ponad pasmem walencyjnym. Była to najniższa wartość przewidziana teoretycznie dla domieszki akceptorowej w azotku galu. Obliczenia tych samych autorów dla struktury blendy cynkowej wykazywały rezonansowy charakter tej domieszki z pasmem walencyjnym. Cytowane powyżej obliczenia *ab initio* spowodowały wzrost zainteresowania tematyką domieszki berylu w azotku galu i pojawienie się szeregu prac zarówno teoretycznych,^{35,36} jak i eksperymentalnych.^{37,38,39} Do ważnych wyników eksperymentalnych należy zaliczyć obserwacje linii 3.38 eV w pomiarach fotoluminescencji przypisywanej akceptorowi Be_{Ga} i stanowiącą eksperymentalne potwierdzenie niskiej energii aktywacji tej domieszki. Struktura ta, obserwowana przez wielu autorów składa się z dwóch linii 3.397 eV, linii związanej z bezpośrednim przejściem pasmo przewodnictwa - akceptor berylowy, linii 3.38 przejścia płytki donor - akceptor oraz sekwencji powtórzeń fononowych. Taką identyfikację linii potwierdziłem przez pomiary temperaturowe oraz pomiar w wysokim ciśnieniu. Na podstawie tych wyników eksperymentalnych szacuje się, że poziom płytkiego akceptora związanego z berylem lokuje się 100±10 meV powyżej pasma walencyjnego - jest to wartość znacznie niższa niż przyjęta w literaturze wartość dla Mg_{Ga}. W tym miejscu należy podkreślić, że magnez jest powszechnie stosowany zarówno przez przemysł, jak i w laboratoriach naukowych, jako domieszka umożliwiająca otrzymanie przewodnictwa typu p. Zachowanie ciśnieniowe fotoluminescencji par donor akceptor (zarówno w wypadku berylu jak i magnezu) było tematem, który badałem i opublikowałem w J. Appl. Phys. w 2005 roku.⁴⁰ Współczynnik ciśnieniowy akceptora berylowego 0.8 meV/GPa był zasadniczo mniejszy niż w wypadku magnezu (4.8 meV/GPa). Pomiary ciśnieniowe dla magnezu opublikowałem w Phys. Rev. B.⁴¹ Obie te domieszki są uważane za płytkie akceptory, dla których powinno się stosować przybliżenie masy efektywnej. Znacznie mniejszy współczynnik ciśnieniowy dla berylu jest związany z jego mniejszą energią wiązania oraz silną relaksacją sieci krystalicznej dookoła domieszki, co wykazały obliczenia teoretyczne.⁴⁰

Pomimo faktu, że beryl jest aktualnie najpłytszym znanym akceptorem w GaN, do tej pory nie udało się otrzymać materiału typu p poprzez domieszkowanie berylem - odpowiedzialne są za to nie do końca wyjaśnione procesy auto - kompensacji i związana z nimi żółta luminescencja.⁴² Luminescencja ta jest niezwykle intensywna (rys. 15), a jej pochodzenie związane jest z pojawieniem się głębokiego poziomu odpowiedzialnego za półizolujące własności tego typu próbek. Natura tego poziomu nie jest jednak bliżej znana, a zaprezentowane do tej pory modele głębokiego defektu związanego z domieszką berylową są wzajemnie sprzeczne i nie tłumaczą nielicznych wyników eksperymentalnych. Oryginalnym pomysłem, zaproponowanym przez ze mnie, jest konstrukcja białych monolitycznych diod elektroluminescencyjnych w oparciu o GaN domieszkowany berylem. W Instytucie Fizyki PAN przeprowadzono szereg

eksperymentów, które zaowocowały zgłoszeniem patentowym (nr P.393292) dotyczącym użycia berylu w warstwie konwertera optycznego diody emitującej światło białe.

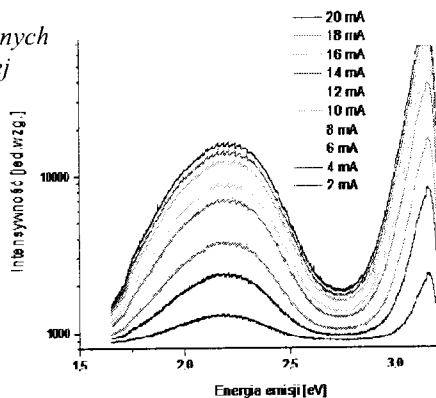


Rys. 15. Emisja białego światła przez konwerter pobudzony lasera 400 nm o mocy 10 mW.

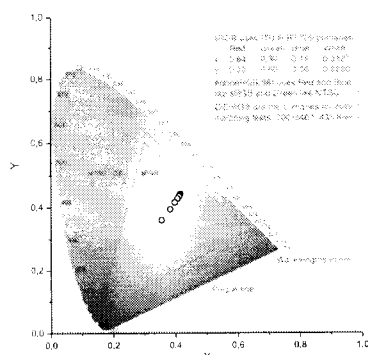
Technologia konwerterów półprzewodnikowych opartych na azotku galu domieszkowanym berylem teoretycznie może pozwolić na osiągnięcie wyższej wydajności, niż w przypadku białych diod LED z luminofores fosforowym.

Badania przeprowadziłem na niewielkich kryształach domieszkowanych berylem, otrzymanych przez dr. Michała Boćkowskiego w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN (IWC PAN) techniką wzrostu w wysokim ciśnieniu. Wykazały one istnienie silnego pasma absorpcyjnego w zakresie 400 nm, które umożliwia zastosowanie przedmiotowego materiału jako konwertera optycznego. Przeprowadziłem również pomiary białej diody, wykonanej przez złożenie konwertera GaN:Be z niebieską diodą pompującą (rys. 16). Pomiary te wykazały dobre odwzorowanie światła białego (rys. 17) w tej konstrukcji i otwierają drogę do budowy monolitycznych diod na podłożach GaN domieszkowanych berylem. Należy również zaznaczyć, że pomysł wykorzystania konwerterów optycznych bazujących na GaN domieszkowanym berylem jest pomysłem nowym i oryginalnym. Planuję kontynuację prac dotyczących tej tematyki w ramach przyznanego w tym roku grantu Narodowego Centrum Nauki.

Rys. 16. Widma emisji prototypowej diody białej dla różnych wartości prądów pobudzania niebieskiej diody pompującej



21. T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano, and S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 37, L398 (1998).
22. T. Guhne, Z. Bougrioua, P. Vennegues, and M. Leroux, *J. Appl. Phys.* 101, 113101 (2007).
23. M. A. Moram, C. F. Johnston, M. J. Kappers, and C. J. Humphreys, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 055303 (2010).
24. P. Corfdir, J. Ristiic, P. Lefebvre, T. Zhu, D. Martin, A. Dussaigne, J.-D. Ganiere, N. Grandjean, and B. Deveaud-Pledran, *Appl. Phys. Lett.* 94, 201115 (2009).
25. S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, and H. I. Erikson, *Appl. Phys. Lett.* 70, 420 (1997).
26. V. A. Kiselev, B. S. Razbirin, and I. N. Uraltsev, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 18, 504 (1973) [*JETP Lett.* 18, 296 (1973)].
27. H. Tuffigo, R. T. Cox, N. Magnea, Y. Merle d'Aubign'e, and A. Million, *Phys. Rev. B* 37, 4310 (1988).
28. Tredicucci, Y. Chen, F. Bassani, J. Massies, C. DeParis, and G. Neu, *Phys. Rev. B* 47, 10348 (1993).
29. A. Morel, T. Talierco, P. Lefebvre, M. Gallart, B. Gil, N. Grandjean, J. Massies, I. Grzegory, and S. Porowski, *Mater. Sci. Eng. B* 82, 173 (2001).
30. B. Deveaud, J. Y. Emery, A. Chomette, B. Lambert, and M. Baudet, *Appl. Phys. Lett.* 45, 1078 (1984).
31. M. Leroux, N. Grandjean, M. Laugt, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre, and P. Bigenwald, *Phys. Rev. B* 58, R13371 (1998).
32. A. Bellabchara, P. Lefebvre, P. Christol, and H. Mathieu, *Phys. Rev. B* 50, 11840 (1994).
33. L. C. Andreani, F. Tassone, and F. Bassani, *Solid State Commun.* 77, 641 (1991); model poprawiony w L. C. Andreani, *Optical Transitions, Excitons, and Polaritons in Bulk and Low-Dimensional Semiconductor Structures. Confined Electrons and Photons: New Physics and Devices*, p. 57, edited by E. Burstein and C. Weisbuch (Plenum, New York, 1995).
34. E. Feltin, D. Simeonov, J.-F. Carlin, R. Butte and N. Grandjean *Appl. Phys. Lett.* 90, 021905 (2007).
35. F. Bernardini, V. Fiorentini, and A. Bosin, *Appl. Phys. Lett.* 70, 2990 (1997).
36. C. van de Walle, S. Limpijumnong, J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* 63, 245205 (2001)
37. G. J. Dewsnip et al., *Semicond. Sci. Technol.* 13, 500 (1998)
38. F. J. Sánchez et al., *Semicond. Sci. Technol.* 13, 1130 (1998)
39. A. J. Ptak et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 639, G3.3 (2001)
40. H. Teisseyre, I. Gorczyca, N. E. Christensen, A. Svane, F. B. Naranjo and E. Calleja *J. Appl. Phys.* 97, 043704 (2005).
41. H. Teisseyre, T. Suski, P. Perlin, I. Grzegory, M. Leszczynski, M. Bockowski, S. Porowski, J. A. Freitas, Jr., R. L. Henry, A. E. Wickenden, and D. D. Koleske *Phys. Rev. B* 62, 10151 (2000)
42. J. Neugebauer et al, *JAP* 85, 3003 (1999).
43. J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3967 (2002).
44. W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu, Z. Lilienthal-Weber, J. Wu, S. X. Li, R. E. Jones, and J. D. Denlinger, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, R83 (2006).
45. S. L. Morelhao, J. Z. Domagala; *J. Appl. Cryst.* (2007). 40, 546-551



Rys. 17. Emisji prototypowej diody białej zaznaczona na diagramie chromatycznym. W wypadku wysokich prądów pobudzenia więcej niż 14 mA dioda dobrze oddaje kolor biały.

Pomiary Ciśnieniowe InN i InGaN.

W urządzeniach optoelektronicznych opartych na azotkach grupy III, potrójny stop InGaN, jest powszechnie używany jako aktywny obszar emitujący światło. W materiałach tych podstawowym problemem są przestrzenne niejednorodności zawartości indu (In), które niezwykle mocno wpływają na własności optyczne, takie jak długość fali emisji, szerokość linii emisji, moc wyjściowa. Przez dłuższy czas istniały kontrowersje dotyczące prawdziwej wartości przerwy energetycznej InN, ale obecnie wartość 0.7 eV jest powszechnie akceptowana.^{43,44} Wartość przerwy energetycznej dla $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ może się zmieniać od 0.7 eV (dla $x = 1$, co odpowiada długości fali 1770 nm) do 3.4 eV (dla $x = 0$, co odpowiada długości fali 364 nm). Pokrywa to całą widzialną część widma promieniowania elektromagnetycznego.

Po uzyskaniu stopnia doktora uczestniczyłem w wielu pomiarach ciśnieniowych próbek InN i InGaN o różnych składach. Podstawowym problemem w tych związkach były duże różnice we współczynnikach ciśnieniowych otrzymywanych w pomiarach absorpcji i fotoluminescencji. Niskie współczynniki ciśnieniowe dla części próbek pochodziły od rekombinacji na silnie zlokalizowanych stanach domieszkowych, a nie od przejść pasmowych. W miarę postępu technologii wzrostu warstw InN i InGaN okazywało się, że dla lepszych jakościowo próbek współczynniki ciśnieniowe w dużym zakresie składu zgadzają się z przewidywaniami teoretycznymi. W ramach tej tematyki byłem odpowiedzialny za pomiary ciśnieniowe, a wyniki były opublikowane łącznie w siedmiu artykułach (pozycje 59,63,68,70,73,74,75 w spisie publikacji).

Semipolarne kropki kwantowe GaN/AlGaN

Tematyką tą zajmuję się w ramach współpracy z grupą CNRS-CRHEA (Valbonne) z dr Benjaminem Damilano. Początkowo moją ideą był pomiar ciśnieniowy na semipolarnych (11-22) kropkach kwantowych GaN/Al_{0.5}Ga_{0.5}N, jednak szybko okazało się, że próbki te mają emisję z kropek przesuniętą silnie w zakres UV, co powoduje, że zakres pomiarów ciśnieniowych jest stosunkowo niewielki. Jednocześnie prowadzona jest współpraca z grupą prof. Pawła Dłużewskiego z Instytutu Podstawowych Problemów Techniki, mająca na celu stworzenie modelu teoretycznego semipolarnych kropek kwantowych GaN/Al_{0.5}Ga_{0.5}N oraz porównanie otrzymanych wyników z pomiarami fotoluminescencji.

Próbki te wykazują również inne ciekawe właściwości - w pomiarach mikro-fotoluminescencji, przeprowadzonych wspólnie z dr Janem Suffczyńskim na Wydziale Fizyki UW, wykazano istnienie bardzo wąskich spektralnie linii emisyjnych (szerokość linii ~ 0.4 meV) w zakresie od 3.2-3.45 eV. Po głębszej analizie otrzymanych rezultatów okazało się, że linie te pochodzą od użytego do wzrostu kropek

kwantowych podłoża GaN (11-22), wykonanego na szafirze o orientacji (10-10) techniką MOCVD. Dzięki przeprowadzonym przez dr Sławomira Kreta pomiarom techniką wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej, udało się zidentyfikować defekty odpowiedzialne za obserwowane wąskie linie jako pryzmatyczne błędy ułożenia. Do tej pory pojedyncze linie emisyjne pochodzące od dyslokacji lub błędów ułożenia widoczne były jedynie w eksperymentach katodoluminescencji, w fotoluminescencji obserwowano jedynie stosunkowo szerokie linie będące efektem złożenia emisji od wielu defektów.

Wyniki badań omawianych wyżej prezentowane były w postaci dwóch plakatów na 41 konferencji „Jaszowiec” w Krynicy, a podobne prace zostały przyjęte na International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 w Sapporo. Publikacja dotycząca korelacji wyników mikro-fotoluminescencji i wyników otrzymanych techniką wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej jest obecnie w przygotowaniu.

Szerokoprzerwowe materiały tlenkowe.

Tlenek cynku, podobnie jak azotek galu jest półprzewodnikiem szerokoprzerwowym o potencjalnych zastosowaniach w urządzeniach optoelektronicznych, pracujących w zakresach widma niebieskim i ultrafioletowym. Jednocześnie jest materiałem znacznie tańszym, a krystalizacja podłoża techniką hydrotermalną jest prostsza niż wzrost objętościowych kryształów azotków. Podobnie jak GaN, ZnO krystalizuje w strukturze wurcytu, a oba materiały są dość dobrze dopasowane sieciowo. W materiale tym, podobnie jak w GaN, istnieją wbudowane pola elektryczne od polaryzacji spontanicznej i piezoelektrycznej, co podobnie jak w układach GaN/AlGaIn, otwiera możliwości budowy układów z dwuwymiarowym gazem elektronowym, a na bazie tego typu układów sensorów biologicznych.

Od stycznia bieżącego roku zajmowałem się wzrostem ZnO i układów ZnO/ZnMgO techniką MBE z zastosowaniem plazmy tlenowej. Do najciekawszych wyników wykonanych przez ze mnie w tym okresie można zaliczyć wzrost struktur ZnO/ZnMgO na kryształach ZnO otrzymanych techniką hydrotermalną. Wysoka jakość tych struktur została potwierdzona metodami wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej. W eksperymentach tych dr Jarosław Domagała zaobserwował dodatkowe maksima krzywych dyfrakcyjnych, które przypisuje tzw. hybrydowej sieci odwrotnej.⁴⁵

Podobne wyniki otrzymano w 2012 roku dla struktury wurcytu w układach GaN/AlGaIn, jednak tylko dla próbek o bardzo dobrej jakości strukturalnej otrzymanych na podłożach ze wzrostu amnotermalnego. Otrzymane wyniki będą w najbliższym czasie prezentowane na „International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials”(Nicea 2012) (prezentacja ustna).

W wypadku ZnO brałem również udział w pracach dotyczących własności ciśnieniowych tego materiału, między innymi dotycząca poszukiwania fazy pośredniej między strukturą wurcytu i chlorku sodu. Wyniki tych prac zostały zaprezentowane na sześciu konferencjach w formie 3 prezentacji ustnych oraz 4 prezentacji plakatowych, są również przedmiotem publikacji zaakceptowanej do druku w „High Pressure Research”.



.....
Podpis

9. Spis cytowanej literatury

1. W. Utsumi, H. Saitoh, H. Kaneko, T. Watanuki, K. Aoki, and O. Shimomura: *Nat. Mater.* **2** (2003) 735.
2. I. Grzegory, M. Boćkowski, S. Krukowski, B. Łuczniak B, M. Wróblewski M, J.L. Weyher, M. Leszczyński, P. Prystawko, R. Czarnecki, J. Lehnert, G. Nowak, P. Perlin, H. Teisseyre, W. Purgal, W. Krupczynski, T. Suski, L. Dmowski, E. Litwin-Staszewska, C. Skierbiszewski, S. Łepkowski, S. Porowski *Acta Physica Polonica A Supplement vol 100 Dec. 2001 pp.229-32*
3. P. Prystawko, R. Czarnecki, M. Leszczyński P. Perlin, P. Wiśniewski, L. Dmowski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Boćkowski, G. Nowak, and S. Porowski *Phys. Stat. Sol. (a)* **192(2)**:320-3242002.
4. S. Nakamura, S.F Chichibu .Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes., CRC Press (1999).
5. P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H.T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, K.H. Ploog. *Nature*, **406**, 865, (2000).
6. S.H. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 3478 (2000).
7. T. Suski, H. Teisseyre, S.P. Łepkowski, P. Perlin, T. Kitamura, Y. Ishida, H. Okumura, S.F. Chichibu. *Phys. Stat. Sol. B.* **235(2)**, 225 (2003).
8. K. Shimada, T. Sota, K. Suzuki, and H. Okumura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1421 (1998);
9. G. Vaschenko, D. Patel, C.S. Menoni, N.F. Gardner, J. Sun, W. Gotz, C.N. Tome, and B. Clausen, *Phys. Rev. B* **64**, 241308(R) (2001).
10. G. L. Bir, G. E. Pikus: *Symetria i odkształcenia w półprzewodnikach*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe (Warszawa 1977)
11. Pranob Misra, O. Brandt, H. T. Grahn, H. Teisseyre, M. Siekacz, C. Skierbiszewski, and B. Łuczniak *Appl. Phys. Lett.* **91**, 141903 (2007) 5.
12. S. Nakamura, G.Fasol, *The blue Laser Diodes*, Springer-Verlag, Berlin 1997.
13. M. C. Schmidt, K..C. Kim, R. M. Farrell, D. F. Feezell, D. A. Cohen, M. Saito, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 46 L190 (2007).
14. 7. K. Okamoto, H. Ohta, S. F. Chichibu, J. Ichihara and H. Takasu. *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 46 L187 (2007).
15. P.Alleysson, J. Cibert, G. Feuillet, Le Si Dang, *J. Cryst. Growth.* **159**, 672 (1996).
16. S.H. Park, *Jpn.J.Appl.Phys.* **39**, 3478 (2000).
17. S. Christopoulos, G. Baldassarri Hoger von Hogersthal, A. J. D.Grundy, P. G. Lagoudakis, A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Christmann, R. Butte, E. Feltin, J.-F. Carlin, and N. Grandjean, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 126405 (2007).
18. G. Christmann, R. Butte, E. Feltin, J.-F. Carlin, and N. Grandjean, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 051102 (2008).
19. S.P. Łepkowski, W. Bardyszewski,H. Teisseyre, *Acta Physica Polonica A*, **120**, 897 (2011)
20. P. Corfdir, J. Levrat, A. Dussaigne, P. Lefebvre, H. Teisseyre, I. Grzegory, T. Suski, J.-D. Ganiere, N. Grandjean, and B. Deveaud-Pledran, *Phys. Rev. B.* **83**, 245326 (2011).