



POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
WYDZIAŁ PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI

Rozprawa doktorska

**Optyczne właściwości półprzewodnikowych
układów niskowymiarowych przeznaczonych do
zastosowań w emiterach promieniowania z
zakresu średniej podczerwieni.**

Autor: mgr inż. Tristan Smółka

Opiekun: dr hab. inż. Marcin Motyka

Wrocław 2025

Streszczenie polskie

Niniejsza rozprawa prezentuje rozległe badania własności optycznych półprzewodnikowych struktur niskowymiarowych przeznaczonych do emisji promieniowania w zakresie średniej podczerwieni, odgrywającego kluczową rolę w optycznej detekcji gazów, monitoringu zanieczyszczenia środowiska oraz kontroli procesów przemysłowych.

Badania zrealizowano stosując szeroką gamę technik spektroskopowych w tym fotoluminescencję, fotoodbicie, czasowo-rozdzielczą fotoluminescencję oraz ultraszybkie eksperymenty typu 'pump-probe'.

Analizowane zostały układy materiałowe takie jak GaSbBi i InSbBi, które poprzez wprowadzenie atomów bizmutu do tradycyjnych półprzewodników antymonkowych oferują możliwość zwiększenia długości fali emisji poprzez redukcję wartości przerwy energetycznej. Przeanalizowany został wpływ zmiany składu, naprężeń oraz warunków wzrostu na strukturę pasmową, sprzężenie spin-orbita, generację defektów i ostatecznie na dynamikę nośników ładunku.

Badania zrealizowano także dla heterozłączy InAsSbP/InAsSb oraz studni kwantowych InAsSb/GaAsSb/InAsSb. W pierwszej grupie zbadane zostały zależności między procesami promienistymi i niepromienistymi. Poprzez analizę wyznaczonych eksperymentalnie zależności dla wartości przerwy energetycznej i wartości rozszczepionego poziomu spin-orbita, wyznaczono zakres spektralny stosowalności InAsSb w temperaturze pokojowej, dla którego wykazano redukcję niepożądanych procesów Augera.

W przypadku studni kwantowych skupiono się na zbadaniu wpływu tzw. czasu 'soakingu antymonowego' podczas procesu wzrostu na jakość międzypowierzchni studnia/bariera. Tu, rosnące charakterystyczne czasy zaniku sygnałów pump-probe (dla studni wzrastających z dłuższym soaking time) powiązane zostały z faktem redukcji procesów dyfuzji atomowej między warstwami i poprawą jakości międzypowierzchni.

Otrzymane w pracy wyniki dostarczają nowych informacji o właściwościach optycznych badanych układów materiałowych, zapewniając wskazówki do optymalizacji już istniejących oraz projektowania nowej generacji obszarów aktywnych emiterów w zakresie średniej podczerwieni.

Abstract (ENG)

This dissertation presents extensive research on the optical properties of low-dimensional semiconductor structures designed for emission in the mid-infrared range, which plays a key role in optical gas detection, environmental pollution monitoring, and industrial process control.

The research was conducted using a wide range of spectroscopic techniques, including photoluminescence, photorefectance, time-resolved photoluminescence, and ultrafast pump-probe experiments.

Material systems such as GaSbBi and InSbBi were analyzed. By introducing bismuth atoms into traditional antimonide semiconductors, these systems offer the possibility of increasing the emission wavelength by reducing the bandgap energy. The influence of composition changes, strain, and growth conditions on the band structure, spin-orbit coupling, defect generation, and ultimately charge carrier dynamics was examined.

Research was also carried out on InAsSbP/InAsSb heterojunctions and InAsSb/GaAsSb/InAsSb quantum wells. In the first group, the relationships between radiative and non-radiative processes were investigated. Through analysis of experimentally determined dependencies for the bandgap energy and the spin-orbit split-off level, the spectral applicability range of InAsSb at room temperature was determined, showing a reduction in undesirable Auger processes.

In the case of quantum wells, the focus was on studying the impact of the so-called "antimony soaking time" during the growth process on the quality of the well/barrier interfaces. Here, the increasing characteristic decay times of pump-probe signals (for wells grown with longer soak times) were linked to a reduction in atomic diffusion processes between layers and an improvement in interface quality.

The results obtained in this work provide new insights into the optical properties of the studied material systems, offering guidance for the optimization of existing structures and the design of a new generation of active regions for mid-infrared emitters.

*Rodzicom – za nieustające wsparcie, poświęcenie i wiarę, dzięki którym mogłem
znaleźć się w miejscu, w którym dziś jestem.*

*Żonie i córce – za cierpliwość i wyrozumiałość w chwilach, gdy obowiązki
naukowe oddalały mnie od domu.*

*Promotorowi, Marcinowi Motyce – za zaufanie, cenny czas, inspirujące
wskazówki i podnoszące na duchu słowa w najtrudniejszych momentach pracy
badawczej.*

*Michałowi – za lata wspólnej pracy w laboratorium i przyjaźń wykraczającą
daleko poza mury uczelni.*

Mikołajowi – za bezcenne wsparcie i otuchę w chwilach zwątpienia.

*Przyjaciółom z K66 – za radosne chwile i niepowtarzalną atmosferę, którą
tworzyliśmy razem zarówno na uczelni, jak i poza nią*

Rozwinięcia skrótów

PL - ang. *photoluminescence* - fotoluminescencja

PR - ang. *photoreflectance* - fotoodbicie

TRPL - ang. *time-resolved photoluminescence* - czasowo-rozdzielcza fotoluminescencja

TRPP - ang. *transient reflection pump-probe* - przejściowa absorpcja metodą pompa-sonda

QCL - ang. *quantum cascade laser* - kwantowy laser kaskadowy

ICL - ang. *interband cascade laser* - międzypasmowy laser kaskadowy

MIR - ang. *mid-infrared* - średnia podczerwień

DOS - ang. *density of states* - gęstość stanów

HH - ang. *heavy hole* - ciężka dziura

LH - ang. *light hole* - lekka dziura

SO - ang. *spin-orbit split-off band* - pasmo odszczepione spin-orbita

FTIR - ang. *Fourier-transform infrared spectroscopy* - spektroskopia Fouriera w podczerwieni

MCT - ang. *mercury cadmium telluride detector* - detektor z tellurku kadmu-rtęci (HgCdTe)

SSPD - ang. *superconducting single-photon detector* - nadprzewodzący detektor pojedynczych fotonów

BAC - ang. *band anticrossing model* - model nieprzenikalności pasm

k·p - ang. *k dot p perturbation theory* - teoria zaburzeń k·p

DFB - ang. *distributed feedback* - sprzężenie rozproszone

WQW - ang. *W-quantum well* - studnia kwantowa typu W

TA - ang. *transient absorption* - absorpcja przejściowa

CW - ang. *continuous wave* - fala ciągła

Spis treści

1	Wprowadzenie	1
1.1	Motywacja i zasady optycznego wykrywania gazów	1
1.1.1	Znaczenie zakresu średniej podczerwieni	1
1.2	Hipotezy badawcze	3
2	Związki półprzewodnikowe - teoria	5
2.1	Struktura pasmowa półprzewodników	5
2.1.1	Półprzewodniki objętościowe i przybliżenie masy efektywnej	6
2.1.2	Twierdzenie Blocha	8
2.1.3	Struktura pasma walencyjnego i rozszczepienie spin-orbita	9
2.1.4	Heterostrukтуры półprzewodnikowe i typy nieciągłości pasm energetycznych	9
2.2	Kwantowe ograniczenie w strukturach niskowymiarowych	10
2.2.1	Studnie, druty i kropki kwantowe	10
2.3	Przejścia optyczne w heterostrukturach półprzewodnikowych . . .	12
2.3.1	Przejścia między- i wewnątrzpasemowe	13
2.3.2	Element macierzowy dipola w studniach kwantowych . . .	13
2.3.3	Efekty ekscytonowe w półprzewodnikach	14
2.3.4	Podstawy działania laserów i ich znaczenie w spektroskopii	20
2.3.5	Lasery półprzewodnikowe i ich wykorzystanie w optycznej detekcji gazów	21
2.3.6	Kwantowe lasery kaskadowe (QCL)	23
2.3.7	Międypasemowe lasery kaskadowe (ICL)	25
3	Materiały silnie niedopasowane sieciowo	29
3.1	Stopy półprzewodnikowe z atomami azotu i bizutu	29
3.2	Model niekrzyżujących się Pasm (BAC)	31
3.3	Właściwości optyczne: przejścia optyczne i siła oscylatora	32
3.3.1	Energie przejść optycznych między pasmem przewodnictwa a walencyjnym	32
3.3.2	Siła oscylatora przejść optycznych	32
3.4	Znaczenie dla emiterów w zakresie średniej podczerwieni	33

4	Techniki pomiarowe	35
4.1	Spektroskopia Fouriera	36
4.1.1	Szczegóły aparaturowe	37
4.1.2	Pomiary fotoodbicia (PR)	38
4.2	Fotoluminescencja oraz czasowo-rozdzielcza fotoluminescencja . .	40
4.2.1	Pomiary czasowo-rozdzielczej fotoluminescencji	40
4.2.2	Nadprzewodzący detektor pojedynczych fotonów	41
4.2.3	Konfiguracja eksperymentalna	42
4.3	Spektroskopia absorpcji przejściowej w układzie pump-probe . . .	42
4.3.1	Opis układu	44
5	Otrzymane wyniki i analiza danych	47
5.1	Warstwy GaSbBi	47
5.1.1	Motywacja oraz schemat badanych struktur	47
5.1.2	Badania fotoluminescencji w funkcji temperatury	49
5.1.3	Badania fotoluminescencji w funkcji mocy wiązki pobudzającej	52
5.1.4	Badania procesów dynamiki nośników ładunku	54
5.1.5	Podsumowanie	56
5.2	Warstwy In(As)SbBi	58
5.2.1	Wprowadzenie	58
5.2.2	Badane struktury	59
5.2.3	Wyniki i dyskusja	60
5.2.4	Podsumowanie	68
5.3	Heterostruktury InAsSbP/InAsSb	70
5.3.1	Motywacja badań oraz schemat badanych struktur	70
5.3.2	Wyniki badań oraz obliczenia numeryczne	73
5.3.3	Podsumowanie	82
5.4	Studnie kwantowe typu drugiego	83
5.4.1	Schemat badanych studni kwantowych	83
5.4.2	Wyniki i dyskusja	84
5.4.3	Wnioski	94
6	Podsumowanie	97
	Bibliografia	107
	Spis rysunków	119
	Spis tabel	121
	Prawa autorskie oraz pozwolenie na wykorzystanie artykułów	123

Rozdział 1

Wprowadzenie

1.1 Motywacja i zasady optycznego wykrywania gazów

Optyczna detekcja gazów ma kluczowe znaczenie dla wielu zastosowań, w tym monitoringu zanieczyszczenia środowiska, kontroli procesów przemysłowych, ochrony zdrowia oraz bezpieczeństwa. Dokładny i szybki pomiar stężenia gazów umożliwia optymalizację procesów przemysłowych, zapobieganie niebezpiecznym wyciekom toksycznych substancji oraz ocenę jakości powietrza i emisji spalin.

Tradycyjne metody detekcji gazów często opierają się na czujnikach elektrochemicznych lub chemicznych, które mogą wykazywać dryf mierzonej wartości stężenia oraz wymagać częstej kalibracji. W przeciwieństwie do nich, optyczne metody wykrywania gazów wykorzystują unikalne częstotliwości drgań cząsteczek gazu. Poprzez dostrojenie źródła światła do konkretnych przejść wibracyjnych lub rotacyjnych można uzyskać dużą czułość takiego czujnika oraz jego wysoką selektywność. Ponadto detekcja optyczna jest bezkontaktowa i może być przeprowadzana zdalnie, co czyni ją odporną na niekorzystne warunki zewnętrzne.

1.1.1 Znaczenie zakresu średniej podczerwieni

Zakres szeroko rozumianej średniej podczerwieni (ang. mid-IR), zawierający długości fal od 2 do 15 μm , obejmuje podstawowe pasma absorpcyjne cząsteczek wielu istotnych gazów i substancji. Z tego powodu stanowi szczególnie atrakcyjny obszar dla systemów optycznej detekcji. W tym przedziale długości fal występują silne pasma absorpcyjne związane z podstawowymi modami drgań wibracyjnych wielu cząsteczek. Ponieważ każdy związek chemiczny posiada unikalny zestaw takich drgań, widma absorpcyjne w tym zakresie tworzą charakterystyczne wzorce, określane mianem *odcisków palca* (ang. fingerprints) cząsteczek. Analiza tych

wzorców umożliwia precyzyjną identyfikację substancji oraz określanie ich stężeń w badanych obszarach.

Mimo dużego znaczenia zakresu średniej podczerwieni, uzyskanie niezawodnych, kompaktowych i wydajnych źródeł światła w tym zakresie wiąże się z wyzwaniami. Tradycyjne materiały półprzewodnikowe, takie jak GaAs czy InP, ze względu na dużą wartość przerwy energetycznej, najlepiej nadają się do emisji przy długościach fali krótszych niż $2\mu\text{m}$. Poszerzenie zakresu ich stosowalności do średniej podczerwieni wymaga zastosowania stopów materiałów z precyzyjnie zaprojektowanymi heterostrukturami czy wielo-studniami kwantowymi. Alternatywną technologią jest również wzrost układów materiałowych bazujących na antymonkach, będących przedmiotem licznych badań zrealizowanych w niniejszej pracy. Przedstawione w pracy badania nastawione na badania właściwości optycznych i wyznaczenie kluczowych parametrów, takich jak (między innymi) energie pasma wzbronionego czy spin-orbita, mają w konsekwencji dostarczyć wiedzy, dzięki której możliwe będzie poprawianie takich parametrów, jak moc wyjściowa, temperatura pracy czy prąd progowy finalnych urządzeń.

1.2 Hipotezy badawcze

Głównym celem rozprawy jest zbadanie optycznych właściwości nowych materiałów półprzewodnikowych mogących znaleźć zastosowanie jako obszary aktywne w emiterach na zakres średniej podczerwieni, wykorzystywanych na przykład do optycznej detekcji gazów.

Realizacja tego celu wiąże się z następującymi zadaniami badawczymi, wykonanymi w obrębie czterech grup materiałów:

- **Warstwy GaSbBi:** Zbadanie właściwości emisyjnych, poprzez analizę otrzymanych widm fotoluminescencyjnych i w konsekwencji sprawdzenie jak prawdopodobny proces klasteryzacji atomów bizmutu wpływa na dynamikę nośników, w stopach o dużej zawartości atomów bizmutu.
- **Warstwy In(As)SbBi:** Realizacja eksperymentów fotoodbiciowych, celem sprawdzenia wpływu dodania atomów bizmutu oraz arsenu do warstw InSb na szerokość przerwy energetycznej i rozszczepionego pasma spin-orbita. Zbadanie procesów dynamiki nośników ładunku.
- **Heterostruktury p-i-n InAsSb/InAsSbP:** Eksperymentalne wykazanie wpływu interakcji energii przerwy energetycznej i pasma spin-orbita w warstwie InAsSb na radiacyjne procesy emisyjne w badanych heterostrukturach. Wyznaczenie zakresu stosowalności InAsSb w średniej podczerwieni.
- **Studnie kwantowe II typu InAsSb/GaAsSb/InAsSb:** Weryfikacja zastosowanego w procesie wzrostu tzw. czasu "przedmuchu" atomów antymonu (ang. soaking time) na jakość interfejsu w tych strukturach dzięki analizie wyznaczonych charakterystycznych czasów zaników widm absorpcji przejściowej.

Badane próbki zostały przygotowane i dostarczone przez zespoły współpracujące, wymienione we wstępach do poszczególnych rozdziałów. Obliczenia teoretyczne oraz modelowanie parametrów strukturalnych, oraz optycznych właściwości badanych materiałów zostały wykonane przez dr. hab. inż. Krzysztofa Ryczko, których wyniki, za zgodą autora, uzupełniły interpretację eksperymentalną przeprowadzonych badań.

Rozdział 2

Związki półprzewodnikowe - teoria

Postęp w rozwoju źródeł promieniowania w zakresie średniej podczerwieni nabrał w ostatnich latach tempa dzięki szerokiej gamie zastosowań, takich jak spektroskopia molekularna, optyczna detekcja gazów, diagnostyka medyczna, łączność w wolnej przestrzeni, telekomunikacja oraz zastosowania militarne [1, 2, 3]. Kluczową rolę w tej dziedzinie odgrywają niskowymiarowe nanostruktury półprzewodnikowe — w szczególności studnie kwantowe (ang. quantum well - QW), druty kwantowe oraz kropki kwantowe — w których własności elektronowe i optyczne można kształtować dzięki tzw. efektom rozmiarowym.

W niniejszym rozdziale przedstawione zostaną wybrane zagadnienia fizyki ciała stałego, które są niezbędne do opisu i zrozumienia działania przyrządów opartych o nanostruktury półprzewodnikowe, ze szczególnym uwzględnieniem tworzenia stanów związanych, zmian gęstości stanów (ang. density of states - DOS) oraz reguł wyboru dla przejść optycznych. Rozdział rozpocznie się od omówienia struktury pasmowej półprzewodników objętościowych (ang. bulk), a następnie przejdzie do zagadnień związanych z heterostrukturami i studniami kwantowymi. Omówiona zostanie również teoria przejść optycznych (między- i wewnątrzpasmo- wych) oraz efektów ekscytonowych.

2.1 Struktura pasmowa półprzewodników

W półprzewodnikach struktura energetyczna jest bezpośrednim następstwem periodycznego potencjału krystalicznego oraz twierdzenia Blocha (omówionego w dalszej części pracy). Energetyczne poziomy dyskretnie pojedynczych atomów rozszerzają się w ciągłe pasma energetyczne.

Pasmo walencyjne

Pasmo walencyjne (ang. *valence band*) to najwyżej obsadzone pasmo energetyczne w temperaturze zera absolutnego. Elektrony w paśmie walencyjnym są ściśle związane z atomami i uczestniczą w tworzeniu wiązań chemicznych w kryształach. Z powodu całkowitego wypełnienia stanów kwantowych, elektron w paśmie walencyjnym nie może przyczynić się do przewodnictwa elektrycznego, chyba że zostanie wzbudzony do wyższych poziomów energetycznych.

Pasmo przewodnictwa

Pasmo przewodnictwa (ang. *conduction band*) to pasmo energetyczne, które leży powyżej pasma walencyjnego. Elektrony, które zostały wzbudzone do pasma przewodnictwa (np. poprzez absorpcję energii cieplnej lub fotonów), mogą swobodnie poruszać się w kryształach i przyczyniać się do przewodzenia prądu elektrycznego. W półprzewodnikach pasmo przewodnictwa jest w stanie częściowo pustym w temperaturze pokojowej.

Przerwa energetyczna

Pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa są oddzielone od siebie przerwą energetyczną (*band gap*) o szerokości E_g . Wartość E_g definiuje minimalną energię wymaganą do przeniesienia elektronu z najwyższego obsadzonego stanu pasma walencyjnego do najniższego dostępnego stanu pasma przewodnictwa:

$$E_g = E_c - E_v, \quad (2.1)$$

gdzie E_c i E_v oznaczają odpowiednio energie krawędzi pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego.

W zależności od wartości E_g oraz charakteru punktów w przestrzeni $\mathbf{k}$, w których występują minima i maksima tych pasm, materiały klasyfikuje się jako półprzewodniki, izolatory lub przewodniki. W szczególności, półprzewodniki o bezpośredniej przerwie energetycznej (np. GaSb) są szczególnie istotne w optoelektronice.

2.1.1 Półprzewodniki objętościowe i przybliżenie masy efektywnej

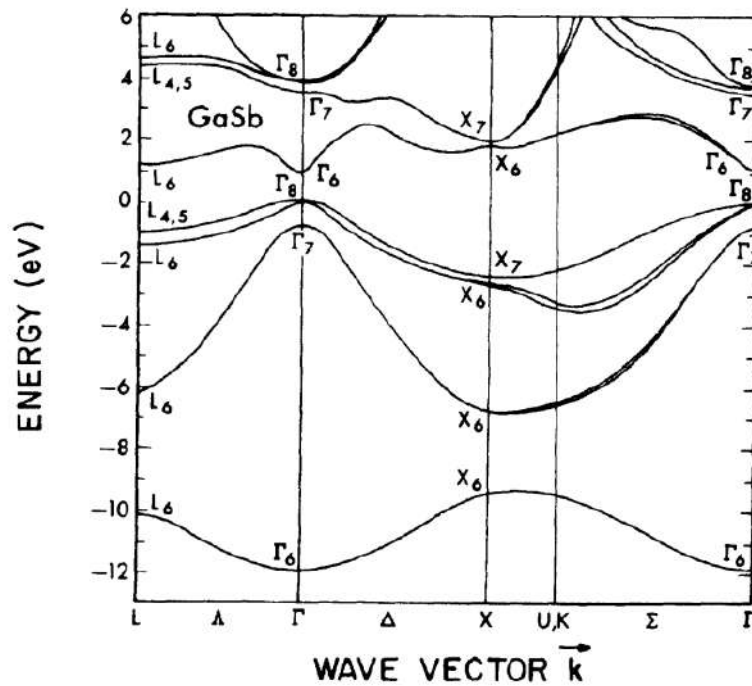
W trójwymiarowym (objętościowym) kryształach półprzewodnikowych elektrony zajmują stany w paśmie przewodnictwa i walencyjnym, opisane twierdzeniem Blocha (omówionym szczegółowo w dalszej części tekstu). W pobliżu minimum pasma przewodnictwa (często w punkcie Γ w półprzewodnikach z prostą przerwą energetyczną, takich jak GaSb (struktura pasmowa przedstawiona została

na Rysunku 2.1) zależność dyspersji można przybliżyć wzorem

$$E(\mathbf{k}) \approx E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (2.2)$$

gdzie E_c jest brzegiem pasma przewodnictwa, $\mathbf{k}$ — wektorem falowym, a m^* — (skalarną) masą efektywną. Takie przybliżenie będzie prawdziwe, gdy $\mathbf{k}$ jest bliskie minimum pasma i struktura pasmowa w tym rejonie ma charakter paraboliczny [4, 5].

W przypadku pasma walencyjnego sytuacja jest zazwyczaj bardziej złożona. W wielu półprzewodnikach z grupy III-V (np. GaAs, InAs) pasmo walencyjne ulega podziałowi na pasmo ciężkich dziur (HH ang. heavy holes) oraz lekkich dziur (LH ang. light holes), co jest konsekwencją sprzężenia spin-orbita i orbitalnego charakteru stanów walencyjnych (p). Powoduje to różnicę w masach efektywnych nośników w podpasmach HH i LH.



Rysunek 2.1: Rysunek przedstawiający obliczoną strukturę pasmową GaSb z pracy [6]

W półprzewodnikach o prostej przerwie energetycznej przejścia optyczne (pomiędzy pasmem przewodnictwa a walencyjnym) są dozwolone, ponieważ nie wymagają oddziaływania z fononami (kwanty drgań sieci krystalicznej) do spełnienia zasady zachowania momentu pędu dla przejść optycznych. Natomiast w półprzewodnikach z przerwą skośną (np. Si, Ge) przejścia elektronowe między minimum pasma przewodnictwa a maksimum pasma walencyjnego wymagają asysty fo-

nonowej, co znacznie zmniejsza prawdopodobieństwo bezpośredniej rekombinacji promienistej.

2.1.2 Twierdzenie Blocha

Twierdzenie Blocha stanowi fundament opisu elektronów w periodycznych potencjałach krystalicznych. Zostało ono sformułowane przez Feliksa Blocha w 1928 roku i odgrywa kluczową rolę w teorii pasmowej ciał stałych, w szczególności w zrozumieniu struktury energetycznej półprzewodników.

Rozważmy elektron poruszający się w periodycznym potencjale $V(\mathbf{r})$, który spełnia warunek:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

gdzie $\mathbf{R}$ jest wektorem sieci Bravais'ego.

Równanie Schrödingera dla takiego układu ma postać:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.4)$$

Twierdzenie Blocha stwierdza, że rozwiązania tego równania można wyrazić w postaci:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

gdzie:

- n — indeks pasma,
- $\mathbf{k}$ — wektor falowy (wewnątrz pierwszej strefy Brillouina),
- $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — funkcja periodyczna o okresowości sieci: $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Forma funkcji falowej wynikająca z twierdzenia Blocha prowadzi bezpośrednio do pojęcia struktury pasmowej, w której dozwolone stany energetyczne tworzą ciągłe pasma, oddzielone zakazanymi dla nośników przerwami energetycznymi (ang. *energy gap*). Struktura ta decyduje o własnościach elektrycznych i optycznych półprzewodników. Ważnym następstwem jest także fakt, że wektor falowy $\mathbf{k}$ traktuje się jak quasi-pęd elektronu w kryształach.

Ważnym aspektem rozważań twierdzenia Blocha w kryształach jest również wykorzystanie tzw. *masy efektywnej*, która zastępuje masę w równaniach. Poprzez oddziaływanie cząstki z materiałem, w którym jest opisywana, jej wartość ulega zmianie.

W takich ośrodkach $\varepsilon(\mathbf{k})$ ulega zmianie z postaci parabolicznej, jak w próżni (dla cząstki nierelatywistycznej), na postać:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow \varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (2.6)$$

Formalnie, masa efektywna jest również reprezentowana poprzez tensor jej odwrotności:

$$\left[\frac{1}{m^*} \right]_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j}. \quad (2.7)$$

2.1.3 Struktura pasma walencyjnego i rozszczepienie spin-orbita

Całkowite pasmo walencyjne zazwyczaj składa się z trzech podpasem w punkcie Γ : pasma ciężkich dziur (ang. heavy hole - HH), lekkich dziur (ang. light hole - LH) oraz odszczepionego pasma spin-orbitalnego (SO) o wartości Δ_{SO} . Przy $k = 0$ pasma HH i LH mogą być zdegenerowane (w przypadku braku naprężeń), a pasmo SO leży niżej energetycznie o wartość Δ_{SO} [5]. (co przykładowo ilustruje rysunek struktury pasmowej GaSb przedstawiony wcześniej 2.1).

Wprowadzenie ograniczenia kwantowego (np. w studniach kwantowych) powoduje kwantyzację każdego z pasm. Jednakże silne sprzężenie (mieszanie się) stanów HH i LH może wystąpić w cienkich warstwach lub przy silnym potencjale ograniczającym. Takie mieszanie pasm może znacząco wpływać na reguły wyboru związane z polaryzacją światła oraz na tzw. siłę oscylatora przejść optycznych [7].

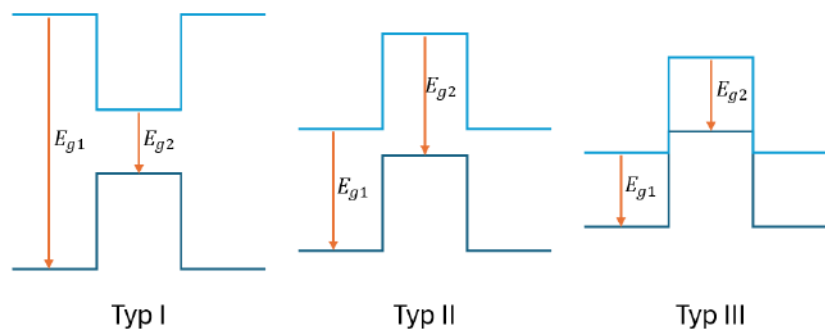
2.1.4 Heterostruktury półprzewodnikowe i typy nieciągłości pasm energetycznych

Heterostruktura półprzewodnikowa powstaje w wyniku połączenia co najmniej dwóch różnych materiałów półprzewodnikowych o zbliżonych stałych sieciowych (w celu minimalizacji naprężeń), lecz odmiennych szerokościach przerwy energetycznej i powinowactwie elektronowym. Różnica poziomów pasma przewodnictwa ΔE_c oraz pasma walencyjnego ΔE_v decyduje o tym, jak elektrony i dziury są rozmieszczone w strukturze i jest nazywana nieciągłością pasm [8, 9].

Ze względu na ułożenie krawędzi pasm w heterozłączu rozróżniamy (zobacz rysunek 2.2):

- **Układ typu I:** Zarówno elektrony (w paśmie przewodnictwa), jak i dziury (w paśmie walencyjnym) są pułapkowane w tej samej warstwie (o mniejszej przerwie).
- **Układ typu II:** Elektrony i dziury znajdują się w różnych warstwach; funkcja falowa elektronów jest skoncentrowana w innym obszarze niż funkcja falowa dziur.

- **Układ typu III:** Bardziej skrajna sytuacja, w której krawędź pasma materiału wąskoprzerwowego leży powyżej (lub poniżej) obu krawędzi pasm szerokoprzerwowego materiału.



Rysunek 2.2: Rysunek przedstawiający typy nieciągłości pasm. E_{g1} oznacza energię przerwy energetycznej materiału szerokoprzerwowego (bariery) a E_{g2} materiału wąskoprzerwowego.

Większość laserów kwantowych pracujących w zakresie średniej podczerwieni wykorzystuje układ typu I lub II, z precyzyjnie dobranymi grubościami studni i barier, aby zoptymalizować energie przejść oraz wartość całki przekrycia funkcji falowych.

2.2 Kwantowe ograniczenie w strukturach niskowymiarowych

W strukturach niskowymiarowych, takich jak studnie, druty i kropki kwantowe, kluczową rolę odgrywa zjawisko kwantowego ograniczenia. Polega ono na ograniczeniu swobody ruchu nośników ładunku w jednym lub kilku wymiarach przestrzennych, co prowadzi do kwantyzacji ich stanów energetycznych. Efekt ten staje się istotny, gdy rozmiary układu są porównywalne z długością fali de Broglie'a elektronów lub dziur. Kwantowe ograniczenie wpływa znacząco na strukturę pasmową, gęstość stanów i właściwości transportowe materiału, stanowiąc podstawę działania wielu współczesnych urządzeń nanotechnologicznych i optoelektronicznych.

2.2.1 Studnie, druty i kropki kwantowe

Studnia kwantowa (QW) jest szczególnym przypadkiem heterostruktury. Powstaje, gdy cienka (kilkunanometrowa) warstwa materiału o mniejszej przerwie

energetycznej zostanie umieszczona między warstwami o większej przerwie. Przyjmując pojedynczą studnię kwantową o grubości L_z wzdłuż osi z , z ruchem swobodnym w kierunkach x i y , równanie Schrödingera dla cząstki (elektron/dziura) z funkcją obwiedni przyjmuje postać:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{m^*(z)} \frac{d}{dz} \right) + V(z) \right] \phi_n(z) = E_n \phi_n(z). \quad (2.8)$$

W modelu studni o nieskończonych barierach przyjmuje się, że $V(z) = 0$ dla $0 < z < L_z$ i $V(z) = V_0$ (duża wartość) poza tym obszarem. Funkcje obwiedni wewnątrz studni można przybliżyć w postaci

$$\phi_n(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin\left(\frac{n\pi z}{L_z}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.9)$$

a energie kwantują się według wzoru:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2 m^* L_z^2}. \quad (2.10)$$

W rzeczywistych studniach o skończonych barierach obliczeń dokonuje się metodą macierzy transferu lub metodami różnic skończonych, aby uzyskać dokładniejsze wartości E_n oraz kształt funkcji $\phi_n(z)$ [9].

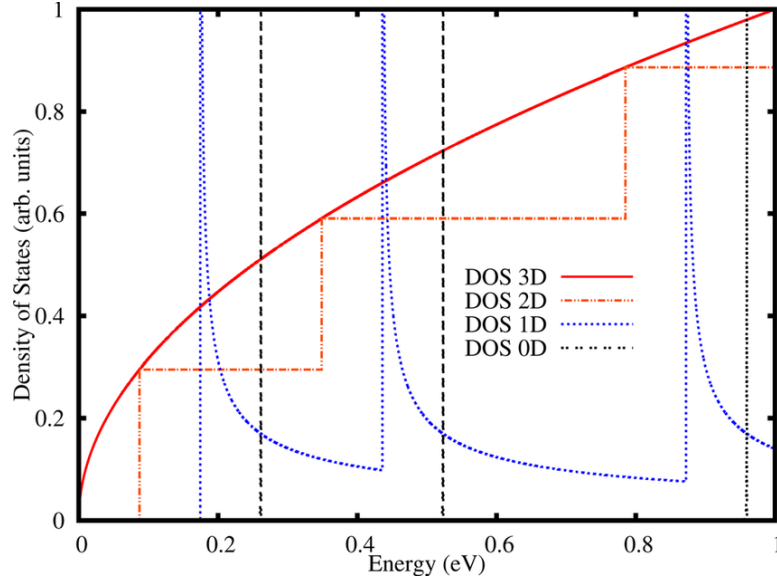
Dalsze ograniczenie ruchu nośników w dwóch kierunkach (druć kwantowy) lub w trzech (kropka kwantowa) prowadzi do jeszcze silniejszej dyskretyzacji poziomów energetycznych. W drucie kwantowym nośniki zachowują się w praktyce jako gaz 1D (jednowymiarowy) wzdłuż osi drutu, natomiast w kropce kwantowej stają się 0D (zerowymiarowe), co powoduje niemal atomową dyskretyzację poziomów energetycznych.

Struktury takie charakteryzują się wyraźnie ostrymi funkcjami gęstości stanów i mogą generować wąskie pasma emisji przy sprzyjających warunkach [2].

Jedną z głównych konsekwencji kwantowego ograniczenia jest modyfikacja gęstości stanów (ang. density of states - DOS) (rysunek 2.3). Dla półprzewodników objętościowych (3D) gęstość stanów w pobliżu brzegu pasma E_b rośnie jak $(E - E_b)^{1/2}$. Dla układu 2D (studnia kwantowa) DOS przyjmuje postać funkcji schodkowej:

$$D_{2D}(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \Theta(E - E_n), \quad (2.11)$$

gdzie E_n to energia krawędzi podpasma, a Θ jest funkcją Heaviside'a. W drucie kwantowym (1D) DOS ma osobliwości typu $(E - E_n)^{-1/2}$, a w kropce kwantowej (0D) sprowadza się do sumy maksimów zbliżonych do funkcji δ (w idealnym przypadku przy braku poszerzenia) [10].



Rysunek 2.3: Rysunek przedstawiający schemat gęstości stanów dla poszczególnych typów ograniczenia kwantowego (3D, 2D, 1D oraz 0D) [11].

2.3 Przejścia optyczne w heterostrukturach półprzewodnikowych

W półprzewodnikowych heterozłączach, ze względu na nieciągłość pasm energetycznych na granicach materiałów, stany elektronowe i dziurowe ulegają modyfikacji i kwantyzacji. Przejścia optyczne w takich układach zachodzą pomiędzy zdyskretyzowanymi poziomami energetycznymi i są determinowane przez strukturę funkcji falowych oraz profil potencjału wzdłuż kierunku wzrostu heterostruktury. Teoretyczny opis przejść optycznych opiera się na analizie sprzężenia funkcji falowych z polem elektromagnetycznym, z uwzględnieniem symetrii oraz tzw. reguł wyboru. Jednym z ważnych aspektów analizy zjawisk optycznych jest formalizm związany ze złotą regułą Fermiego.

Prawdopodobieństwo przejścia optycznego między stanem początkowym $|i\rangle$ a końcowym $|f\rangle$ w polu elektromagnetycznym (o częstotliwości ω) opisuje się zwykle Złotą Regułą Fermiego:

$$R_{fi} \propto \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{H}_{\text{int}} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f), \quad (2.12)$$

gdzie $\hat{H}_{\text{int}}$ to Hamiltonian oddziaływania, najczęściej mający postać

$$\hat{H}_{\text{int}} = -e \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} E_0, \quad (2.13)$$

dla przejść dipolowych. W powyższym wyrażeniu $-e$ to ładunek elektronu, $\hat{e}$ — wektor polaryzacji, $\mathbf{r}$ — operator położenia, a E_0 — amplituda pola elektrycznego.

2.3.1 Przejścia między- i wewnątrzpasmowe

W związkach półprzewodnikowych mogą zachodzić różne typy przejść optycznych, związane z oddziaływaniem elektronów i dziur z polem elektromagnetycznym. Wśród nich szczególnie istotne ze względu na energię tych przejść oraz ich wykorzystanie w urządzeniach optycznych wyróżnia się przejścia międzypasmowe, oraz przejścia wewnątrzpasmowe.

Przejścia między pasmami (ang. interband) obejmują przejścia elektronu z pasma przewodnictwa do pasma walencyjnego. W półprzewodnikach o bezpośredniej przerwie zachodzą one w pobliżu $\mathbf{k} = 0$ i generują fotony o energiach zbliżonych do energii przerwy (modyfikowanych ewentualnie przez ograniczenie kwantowe). Aby uzyskać emisję/absorpcję w zakresie mid-IR, można stosować materiały o wąskiej przerwie (np. InAs, InSb) lub struktury typu II, w których funkcja falowa elektronu w jednej warstwie i dziury w innej mają odpowiednio dużą wartość całki przekrycia. **Przejścia wewnątrzpasmowe (ang. intersub-band)** zachodzą między różnymi podpasмами *w obrębie* jednego pasma, zazwyczaj pasma przewodnictwa w przypadku struktur typu n. Zwykle przypadają one na zakresie średniej lub długofalowej podczerwieni, zależnie od różnicy energetycznej ΔE_{fi} między podpasmami. Z uwagi na zasady zachowania pędu oraz reguły wyboru, wynikające ze zmiany charakteru orbitali w przejściach podpasmowych, takie przejścia mogą zachodzić głównie dla światła spolaryzowanego wzdłuż osi wzrostu (np. z), co oznacza, że międzypodpasmowa absorpcja i emisja obserwowana jest głównie dla polaryzacji TM (ang. Transverse Magnetic), gdzie wektor pola elektrycznego jest skierowany wzdłuż osi z [12].

2.3.2 Element macierzowy dipola w studniach kwantowych

Dla przejść wewnątrzpasmowych w studni kwantowej element macierzowy w przybliżeniu funkcji obwiedni sprowadza się do całki

$$M_{fi}^{(\text{ISB})} \propto \int_0^{L_z} \phi_f^*(z) z \phi_i(z) dz, \quad (2.14)$$

gdzie $\phi_i(z)$ i $\phi_f(z)$ to funkcje obwiedni stanu początkowego i końcowego. Całka ta musi być niezerowa, by przejście było dozwolone. W prostym modelu studni potencjału z nieskończonymi barierami, gdzie $\phi_n(z) \propto \sin\left(\frac{n\pi z}{L_z}\right)$, ważną rolę odgrywa parzystość funkcji falowych. Na przykład przejście pomiędzy stanami

$n = 1$ a $n = 2$ jest zazwyczaj dozwolone (przez to, że funkcje falowe mają różną parzystość), podczas gdy $n = 1 \rightarrow n = 3$ może wymagać bardziej szczegółowej analizy parzystości i kształtu studni, ze względu na to, że w czysto dipolowym modelu moment dipolowy takiego przejścia będzie równy 0.

2.3.3 Efekty ekscytonowe w półprzewodnikach

Model Bohra ekscytonu i energia wiązania

Ekscyton w półprzewodniku jest związanym stanem elektronu i dziury utrzymywanych razem przez siłę przyciągającą Coulomba, analogicznie do układu atomu wodoru. W modelu Wanniera-Motta przyjmuje się, że elektron i dziura w kryształach poruszają się w efektywnym środowisku dielektrycznym o przenikalności ε_r , a ich masy zastępuje się efektywnymi masami (masa efektywna elektronu m_e^* , dziury m_h^*). W rezultacie można zdefiniować zredukowaną masę układu jako $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$. Przy tych założeniach energia ekscytonu przyjmuje postać dyskretnych poziomów energetycznych opisywanych równaniem, analogicznym do modelu Bohra dla wodoru:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r)^2\hbar^2 n^2}, \quad (2.15)$$

gdzie $n = 1, 2, \dots$ jest główną liczbą kwantową odpowiadającą kolejnym stanom ekscytonowym (analogicznym do serii wodoru) [5]. Energia wiązania podstawowego stanu ekscytonu ($n = 1$) wynosi zatem:

$$E_B^{(1)} = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r)^2\hbar^2}, \quad (2.16)$$

co często wygodnie wyraża się w jednostkach energii Rydberga z poprawką na przenikalność i masę efektywną: $E_B^{(1)} = \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\varepsilon_r^2} R_y$, gdzie $R_y \approx 13,6$ eV jest stałą Rydberga atomu wodoru [13]. Z powyższego wynika, że energia wiązania ekscytonu jest tym mniejsza, im większa jest przenikalność dielektryczna kryształu (silniejsze ekranowanie kulombowskie) oraz im mniejsza jest zredukowana masa efektywna (lżejsze nośniki łatwiej tworzą stan związany).

Analogicznie definiuje się promień Bohra ekscytonu, czyli średnią odległość elektronu od dziury w stanie podstawowym:

$$a_{\text{ex}} = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\hbar^2}{\mu e^2} \quad (2.17)$$

Widać stąd, że ekscyton Wanniera-Motta w półprzewodniku o dużej ε_r będzie "rozmyty" na wiele stałych sieci krystalicznej (tzw. *ekscyton Wanniera*, o promieniu znacznie większym niż odległość międzyatomowa) [14]. Jest to przypadek typowy dla klasycznych półprzewodników o wiązaniu kowalencyjnym, takich

jak krzem czy arsenek galu. Dla porównania, w kryształach molekularnych lub o silnym wiązaniu jonowym, gdzie przenikalność jest mała a oddziaływanie kulombowskie niemal nieekranowane, występują tzw. *eksycytony Frenkla* o znacznie mniejszym promieniu (rzędu stałej sieci) i większej energii wiązania [15].

Energia wiązania eksycytonu Wanniera w półprzewodniku bywa rzędu kilku do kilkudziesięciu meV, zależnie od materiału. Przykładowo w GaAs energia wiązania eksycytonu wynosi ok. 4 meV [5], podczas gdy w półprzewodniku szerokoprzewodowym ZnO sięga 60 meV [16]. Tak niewielka energia wiązania oznacza, że w temperaturze pokojowej (kiedy $k_B T \approx 25$ meV) eksycytony (np. w GaAs) ulegają niemal całkowitej jonizacji termicznej (zanikają jako stan związany), natomiast w ZnO czy GaN (o większych E_B rzędu kilkudziesięciu meV) eksycytony mogą nadal istnieć i wpływać na właściwości optyczne nawet w 300 K. Wraz z ograniczeniem kwantowym (np. w studniach kwantowych lub kropkach kwantowych) efektywna przenikalność może maleć, a funkcje falowe nośników ulegają lokalizacji w mniejszej objętości przestrzeni, co prowadzi do wzrostu energii wiązania eksycytonu. W strukturach dwuwymiarowych (2D) teoretycznie energia eksycytonu w stanie podstawowym jest czterokrotnie wyższa niż w 3D przy tych samych parametrach μ i ε_r [13], zaś w kropkach kwantowych (0D) również obserwuje się wzmocnienie wiązania eksycytonów z powodu silnej lokalizacji przestrzennej obu nośników.

Defekty płytkie i głębokie w półprzewodnikach

Krystaliczny półprzewodnik prawie nigdy nie jest pozbawiony defektów. Defekty sieci krystalicznej mogą być własne (tzw. defekty macierzyste, ang. *native defects*) lub wprowadzone celowo bądź niecelowo przez domieszkowanie czy procesy wzrostu. W kontekście energetycznym wyróżnia się defekty *płytkie* i defekty *głębokie*, w zależności od położenia poziomu energetycznego związanego z defektem względem pasm dozwolonych.

Defekty płytkie to takie, których poziomy energetyczne leżą blisko dna pasma przewodnictwa lub blisko szczytu pasma walencyjnego. Oznacza to, że elektrony (dla defektu donorowego) lub dziury (dla defektu akceptorowego) związane z takim defektem są słabo związane i mogą zostać łatwo termicznie zjonizowane w temperaturze pokojowej, dostarczając nośników swobodnych do pasm przewodnictwa lub walencyjnego. Typowym przykładem defektu płytkiego jest substytucyjna domieszka donorowa (dodająca elektron) w półprzewodniku, np. atom fosforu zastępujący krzem w sieci krzemu (donor w Si) lub atom siarki zastępujący selen w CdSe (donor w półprzewodniku II-VI). Energia jonizacji takiego płytkiego defektu (równoważna energii wiązania elektronu na domieszce donorowej) jest zwykle rzędu kilkudziesięciu meV lub mniejsza [5], co pozwala elektronom termicznie obsadzać pasmo przewodnictwa już w niskich temperaturach. Analogicznie, płytkie akceptory (np. atomy boru wprowadzone do krzemu) dys-

ponują poziomami energetycznymi niewiele powyżej pasma walencyjnego, łatwo termicznie obsadzonymi dziurami.

Defekty głębokie to defekty tworzące poziomy energetyczne w głębi przerwy energetycznej, z dala od krawędzi pasm. Elektrony lub dziury związane z takimi defektami są silnie związane (energii jonizacji rzędu setek meV lub nawet eV) i pozostają związane aż do stosunkowo wysokich temperatur. Przykładami głębokich defektów mogą być pewne defekty własne krystaliczne jak wakanse lub atomy międzywęzłowe, a także domieszki o znacząco różnej walencyjności lub większe kompleksy defektowe. Takie defekty często pełnią rolę centrów rekombinacyjnych lub pułapek nośników, wpływając na własności elektryczne i optyczne materiału w odmienny sposób niż defekty płytkie [17]. Do podstawowych defektów punktowych sieci należą m.in.:

- **Wakans** – brak atomu w węźle sieci krystalicznej. Powstanie wakanu pozostawia "lukę" w sieci, co skutkuje obecnością nieskoordynowanych (wiszących) wiązań sąsiednich atomów. Taka konfiguracja często generuje stan energetyczny głęboko w przerwie wzbronionej, ponieważ niesparowane elektrony na wiszących wiązaniach silnie oddziałują ze sobą. Wakanse w półprzewodnikach kowalencyjnych (np. wakans krzemu w Si) znane są jako centra głębokie, które mogą skutecznie przechwytywać zarówno elektrony, jak i dziury, prowadząc do rekombinacji niepromienistej [17] lub emisji o niższej energii (jeśli rekombinacja zachodzi promieniście z udziałem wakanu).
- **Atom międzywęzłowy (defekt międzywęzłowy)** – obcy lub własny atom ulokowany w międzywęźlu, czyli poza regularnym węzłem sieci krystalicznej. Atom międzywęzłowy zaburza lokalnie sieć i również może wprowadzać stany pułapkowe. Często atomy międzywęzłowe w półprzewodnikach generują poziomy głębokie, ponieważ ich dodatkowa obecność silnie deformuje otoczenie krystaliczne i zmienia lokalny potencjał dla elektronów. Przykładowo, międzywęzłowy atom krzemu w kryształ Si tworzy głęboki donor, a międzywęzłowy atom metalu przejściowego może tworzyć poziomy w środku przerwy zabronionej.
- **Defekt substytucyjny (domieszka)** – obcy atom zastępujący atom sieciowy. W zależności od elektroujemności i konfiguracji elektronowej może pełnić rolę płytkiego donora, akceptora albo wprowadzać poziom głęboki. Domieszkowanie półprzewodników opiera się głównie na defektach substytucyjnych płytkich (np. donorach typu n, akceptorach typu p). Niemniej, niektóre defekty substytucyjne mogą tworzyć głębokie poziomy (np. miedź w GaAs jako głęboki akceptor).

- **Kompleksy defektowe** – złożone defekty zbudowane z kombinacji powyższych, np. para Frenkla (wakans + atom międzywęzłowy), kompleksy domieszka-wakans itp. Mogą one tworzyć zarówno płytkie, jak i głębokie poziomy, w zależności od charakteru i wzajemnej kompensacji efektów składowych defektów.

Kluczową różnicą między defektami płytkimi a głębokimi jest wpływ na nośniki i rekombinację: defekty płytkie jonizują się, dostarczając nośniki swobodne (stąd służą do domieszkowania typu n lub p), podczas gdy defekty głębokie zwykle nie jonizują się całkowicie w niższych temperaturach, lecz raczej przechwytyują nośniki i mogą działać jako centra rekombinacji. W dalszej części omówione zostanie, jak defekty te wpływają na stany ekscytonowe i zjawiska optyczne w półprzewodnikach.

Ekscytony związane na defektach

W czystym (niedomieszkowanym) półprzewodniku ekscyton jest w stanie przemieszczać się swobodnie w kryształ (ekscyton *swobodny*), będąc niezlokalizowanym na obszarze wielu komórek elementarnych. Jednak obecność defektów lub domieszek może spowodować lokalizację ekscytonu – zjawisko powstania ekscytonu związanego na defekcie. Taki *ekscyton związany (lokalizowany) na defekcie* to stan, w którym albo elektron, albo dziura (bądź obydwa) zostają przyciągnięte do centrum defektowego, tworząc stan o nieco innej energii niż ekscyton swobodny.

Najlepiej poznanymi przypadkami są ekscytony związane z płytkimi domieszkami donorowymi lub akceptorowymi. Na przykład neutralny donor (D^0) w półprzewodniku może przyciągnąć dziurę, tworząc kompleks ekscytonowy D^0X (dziura związana z neutralnym atomem donorowym, do którego przyłączony jest też elektron donorowy) [18]. Analogicznie neutralny akceptor (A^0) może związać elektron, tworząc kompleks A^0X . Energia takiego ekscytonu związanego jest nieco niższa niż energia ekscytonu swobodnego, ponieważ dodatkowo część energii potencjalnej zostaje uwolniona przy związaniu nośnika do centrum domieszkowego. W widmach luminescencji obserwuje się wówczas ostre linie emisji pochodzące od rekombinacji ekscytonu związanego (np. linie donorowego lub akceptorowego ekscytonu związanego), zazwyczaj przesunięte o kilka do kilkunastu meV poniżej odpowiadającej im linii ekscytonu swobodnego [18, 16].

Ekscyton związany na płytkiej domieszce można traktować jako analogię stanu wodorowego z dodatkowym potencjałem od domieszki. W przypadku donora neutralnego (np. atomu z dodatkowym elektronem) dziura w ekscytonie odczuwa kulombowskie przyciąganie zarówno do elektronu (jak w ekscytonie swobodnym), jak i do dodatniego jądra domieszki. Rezultatem jest nieco silniejsze związanie dziury i zmniejszony promień kompleksu ekscytonowego, choć wciąż rzędu typowego promienia ekscytonu Wanniera. Warto zauważyć, że jeśli domieszka jest

plytka (energia jonizacji mała), to związanie ekscytonu na niej jest stosunkowo słabe – położenie linii emisji D^0X jest bardzo blisko linii ekscytonu swobodnego. Im głębszy defekt, tym potencjalnie silniej mógłby związać ekscyton, ale jednocześnie rośnie tendencja do przechwycenia tylko jednego z nośników zamiast utworzenia prawdziwego ekscytonu.

W przypadku defektów głębokich zazwyczaj mówi się już nie tyle o ekscytonie związanym, ile o rekombinacji z udziałem centrum defektowego. Jeżeli defekt (np. wakans lub inny głęboki defekt) silnie wiąże elektron, to dziura z pasma walencyjnego może zrekombinować z tym elektronem – jest to rekombinacja typu *pasmo-defekt* (ang. free-to-bound), która emituje foton o energii mniejszej niż energia przerwy, odpowiadający różnicy energii między pasmem a poziomem defektu. W takim procesie nie tworzy się trwały ekscyton jako odrębna cząstka, zamiast tego rekombinacja zachodzi natychmiast przy wychwyceniu drugiego nośnika przez defekt. Z kolei dla defektu głębokiego działającego jak akceptor (wiązanie dziury), rekombinacja może zachodzić, gdy elektron z pasma przewodnictwa zostanie przechwycony i zrekombinuje z dziurą na defekcie (emisja fotonu o energii niższej o energię defektu). W obu przypadkach defekt pełni rolę centrum rekombinacji, a powstała emisja nie jest już ściśle ekscytonowa, lecz ma naturę emisji *defektowej*.

Istnieją również defekty izoelektronowe, które nie wprowadzają dodatkowych nośników, ale mogą lokalizować ekscyton dzięki lokalnej deformacji sieci i powstaniu pułapki potencjału. Klasycznym przykładem jest atom azotu wbudowany w miejsce fosforu w GaP. tworzy on centrum izoelektronowe, które może związać ekscyton mimo braku zmiany ładunku elektrycznego, co skutkuje charakterystyczną emisją związanego ekscytonu [16]. Takie centra również zaliczają się do defektów, na których obserwuje się ekscytony związane, choć mechanizm wiązania ma inną naturę (deformacja sieci zamiast przyciągania kulombowskiego jądro-domieszka).

Podsumowując, ekscytony mogą ulegać lokalizacji na defektach, szczególnie na tych płytkich, tworząc stany ekscytonowe związane z defektem. W materiałach półprzewodnikowych wysokiej czystości obserwacja wąskich linii emisji ekscytonów związanych (np. D^0X , A^0X) świadczy o obecności kontrolowanych domieszek płytkich i jest często wyznacznikiem wysokiej jakości krystalicznej próbki. Gdy domieszek lub defektów jest bardzo mało, dominują linie ekscytonu swobodnego, natomiast obecność choćby niewielkich stężeń domieszek ujawnia się poprzez pojawienie się linii ekscytonów związanych z tymi centrami.

Wpływ defektów na własności optyczne

Obecność defektów w półprzewodniku silnie wpływa na jego widma optyczne, zwłaszcza fotoluminescencję i absorpcję w pobliżu krawędzi pasma. Defekty płytkie i głębokie oddziałują jednak w odmienny sposób.

W przypadku defektów płytkich (np. domieszek donorowych i akceptorowych) głównym efektem optycznym są dodatkowe linie emisji lub absorpcji związane z przejściami z udziałem tych defektów bądź z ekscytonami na nich związanymi. Jak wspomniano wyżej, w fotoluminescencji obserwuje się ostre linie rekombinacji ekscytonów związanych na domieszkach (D^0X , A^0X), których energie są nieco niższe od energii ekscytonu swobodnego. Ponadto mogą pojawiać się linie tzw. *par donor-akceptor* (DAP - ang. donor-acceptor pair), pochodzące od rekombinacji elektronu z donora i dziury z akceptora znajdujących się w pewnej odległości w sieci krystalicznej [19]. Energię fotonu w takim przejściu wyznacza różnica energii poziomu donora i akceptora, pomniejszona o energię kulombowskiego oddziaływania między tymi zlokalizowanymi ładunkami (wartość tego oddziaływania zależy od odległości przestrzennej pary w sieci). Przejścia DAP również świadczą o obecności płytkich domieszek obu typów, a ich charakterystyczną cechą jest często seria linii odpowiadających różnym odległościom par (różnym energiom oddziaływania kulombowskiego).

Defekty głębokie natomiast często objawiają się jako centra emisji o znacznie obniżonej energii (tzw. pasma defektowe w luminescencji) lub powodują gaszenie emisji wzbudzonej (poprzez rekombinację niepromienistą). Jeśli rekombinacja promienista następuje z udziałem głębokiego defektu (np. elektron z pasma rekombinuje z dziurą uwięzioną na głębokim defekcie), emitowany foton ma energię odpowiadającą różnicy między pasmem a poziomem defektowym. Taka emisja zwykle tworzy szerokie pasmo luminescencji (ze względu na silną lokalizację i często sprzężenie z fononami, co prowadzi do rozmycia spektralnego). Przykładowo, w GaAs domieszka głęboka Cu powoduje szeroką emisję około 1 eV (znacznie poniżej przerwy 1,42 eV), związaną z przejściem z pasma przewodnictwa na poziom akceptorowy Cu. Z kolei wiele defektów własnych w półprzewodnikach szerokoprzerwowych (np. wakans azotu w GaN) generuje charakterystyczne pasma luminescencyjne w zakresie widzialnym, znacznie poniżej energii ekscytonowych i krawędzi pasma.

Jeszcze bardziej niepożądanym efektem głębokich defektów jest rekombinacja *niepromienista*. Jeśli defekt wprowadza poziom pośredni, który umożliwia tzw. dwustopniową rekombinację Shockleya-Reada-Halla (SRH) [17], to fotony mogą w ogóle nie być emitowane mimo rekombinacji elektronów i dziur. Dzieje się tak, gdy jeden nośnik zostaje najpierw pochłonięty przez defekt (przejście nieemitujące fotonu), a następnie drugi nośnik rekombinuje z nim również bez emisji światła (cała energia rekombinacji rozprasza się na fonony sieciowe). Defekty głębokie

często mają duże przekroje czynne na przechwytywanie nośników, przez co skutecznie konkurują z rekombinacją promienistą ekscytonów lub defektów płytkich. W materiałach optoelektronicznych, takich jak diody laserowe czy LED, obecność głębokich centrów rekombinacyjnych znacząco obniża wydajność kwantową poprzez tłumienie pożądaney emisji światła.

Reasumując, defekty płytkie dodają nowe dyskretne linie w widmie optycznym związane z rekombinacją ekscytonów związanych lub przejściami donor-akceptor, natomiast defekty głębokie skutkują powstawaniem szerokich pasm emisyjnych daleko od krawędzi pasma lub nawet całkowitym wygaszeniem emisji wskutek rekombinacji niepromienistej. Wysoka czystość materiału (brak lub znikoma liczba defektów głębokich) sprzyja dominacji w widmie linii ekscytonowych, które są bardzo wrażliwe na obecność nawet śladowych domieszek i defektów. Z tego względu badanie linii ekscytonowych bywa używane jako narzędzie diagnostyczne czystości i jakości kryształów półprzewodnikowych.

2.3.4 Podstawy działania laserów i ich znaczenie w spektroskopii

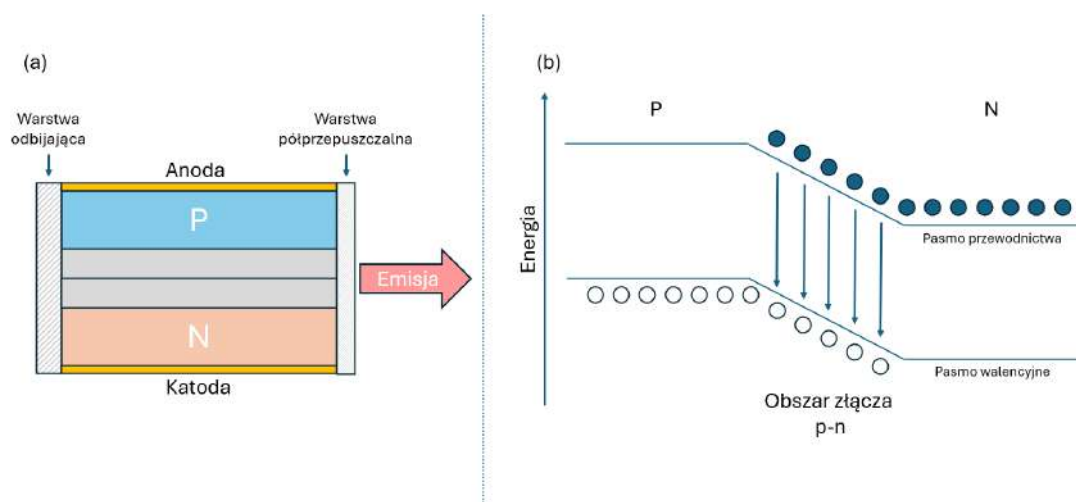
Podstawowe zasady działania lasera można streścić w trzech kluczowych procesach: absorpcji, emisji spontanicznej i emisji wymuszonej. Absorpcja zachodzi, gdy foton o odpowiedniej energii wzbudza atom lub elektron w półprzewodniku z niższego poziomu energetycznego na wyższy. Emisja spontaniczna to przypadkowy rozpad stanu wzbudzonego do niższego stanu energetycznego, w wyniku którego emitowany jest foton o częstotliwości ν odpowiadającej różnicy energii ($E = h\nu$). Natomiast emisja wymuszona (przewidziana przez Einsteina) ma miejsce, gdy padający foton skłania nośnik wzbudzony do przejścia na niższy poziom energetyczny, emitując przy tym drugi foton identyczny co do energii, fazy i kierunku [20]. Jeśli uda się uzyskać w materiale taką sytuację, że więcej atomów/elektronów znajduje się w stanie wzbudzonym niż w stanie podstawowym (zwaną inwersją obsadzeń), emisja wymuszona będzie dominować nad absorpcją. Umieszczając taki ośrodek we wnęce optycznej z odpowiednim sprzężeniem zwrotnym, emitowane fotony będą wielokrotnie odbijać się i wzmacniać, co doprowadzi do reakcji łańcuchowej i zwiększonego natężenia światła. Rezultatem, po przekroczeniu progu laserowego, jest uzyskanie wiązki spójnego promieniowania. Dzięki odpowiedniemu doborowi modów wnęki oraz naturze emisji wymuszonej wiązka lasera charakteryzuje się wspomnianą wcześniej spójnością, monochromatycznością i kierunkowością [21].

Od czasu pierwszej demonstracji lasera w 1960 roku przez Maimana (laser rubinowy) [22], lasery stały się powszechne w badaniach naukowych i technologii. W spektroskopii w szczególności umożliwiły osiągnięcie niespotykanej wcześniej rozdzielczości i czułości. Tradycyjne techniki spektroskopowe wykorzystujące lampy

szerokopasmowe czy źródła termiczne były ograniczone przez niską jasność i szerokie pasmo promieniowania. Natomiast wysoka intensywność i wąska linia emisyjna lasera pozwala na sondowanie konkretnych przejść kwantowych w atomach i cząsteczkach przy minimalnym poziomie tła. Na przykład, w laserowej spektroskopii absorpcyjnej można wykrywać śladowe stężenia gazów poprzez dostrojenie wąskopasmowego lasera do dokładnej długości fali linii absorpcyjnej cząsteczki, co daje wysoką selektywność. W rezultacie **laserowa spektroskopia stała się podstawowym narzędziem w wielu dziedzinach nauki i techniki**, od chemii analitycznej i monitoringu środowiska po astrofizykę i biomedycynę. Metody spektroskopowe oparte na laserach są wykorzystywane m.in. do monitorowania jakości powietrza i gazów cieplarnianych, kontroli procesów przemysłowych, diagnostyki medycznej (np. analiza składu wydychanego powietrza), bezpieczeństwa narodowego (wykrywanie materiałów wybuchowych i środków chemicznych), a nawet ochrony dziedzictwa kulturowego (autentyka dzieł sztuki) [21].

2.3.5 Lasery półprzewodnikowe i ich wykorzystanie w optycznej detekcji gazów

Choć wczesne lasery były często masywnymi urządzeniami jak laser rubinowy Maimana czy laser helowo-neonowy, rozwój diod laserowych wykorzystujących materiały półprzewodnikowe zasadniczo zwiększył ich praktyczność i stosowność w spektroskopii. Lasery półprzewodnikowe są zbudowane ze złączy p-n (podobnie jak diody elektroluminescencyjne), lecz posiadają wnękę optyczną zapewniającą warunki do powstania emisji wymuszonej (rys. 2.4).



Rysunek 2.4: Rysunek przedstawiający schemat półprzewodnikowego lasera na bazie złącza p-n (panel a) oraz schemat pasmowy struktury złącza p-n (panel b).

Po odkryciu zjawiska laserowego uwaga badaczy skupiła się szybko na materiałach półprzewodnikowych: w 1962 roku kilka zespołów niemal jednocześnie ogłosiło pierwsze uzyskanie akcji laserowej w złączach GaAs [23, 24]. Te pierwsze diody laserowe działały w temperaturach kriogenicznych i emitowały światło w impulsach w podczerwieni (850 nm). W ciągu kilku lat wprowadzenie konstrukcji z podwójnym heterozłączem (double-heterostructure) [23] umożliwiło otrzymanie pracy ciągłej (CW) laserów półprzewodnikowych w temperaturze pokojowej, co ugruntowało ich pozycję jako praktycznych źródeł światła. Znaczenie tego osiągnięcia trudno przecenić: lasery półprzewodnikowe zapoczątkowały ścieżkę do miniaturyzacji, minimalizacji kosztów produkcji i zasilania elektrycznego, dzięki czemu można je było produkować na masową skalę – w odróżnieniu od większych, bardziej skomplikowanych laserów gazowych.

W kontekście wykorzystania laserów półprzewodnikowych w optycznej detekcji gazów trzeba podkreślić, iż oferują one wiele możliwości. Pozwalają zmieniać długość fali emisji poprzez regulację prądu zasilającego lub temperatury, co pozwala na precyzyjne skanowanie wokół linii absorpcyjnych badanego związku. Dysponują też stosunkowo wąską linią emisji (możliwą do dalszego zawężenia przez techniki stabilizacji częstotliwości bądź przez wykorzystanie wnęk zewnętrznych), co ułatwia badania spektroskopowe wymagające wysokiej rozdzielczości. Diodowe lasery emitujące w bliskiej (zakresie 1–2 μm podczerwieni (opracowane głównie w układach GaAs, InP i ich stopach) są szeroko stosowane do detekcji cząsteczek, wykorzystując pasma drgań wyższych harmonicznnych. Przykładem zastosowani wspomnianych diod jest technika *tunable diode laser absorption spectroscopy* (TDLAS), w której diodowy laser przestrasza się, skanując linię absorpcyjną gazu (np. pasmo metanu wokół 1.65 μm), aby móc mierzyć śladowe stężenia na podstawie zmian intensywności linii laserowej w wyniku absorpcji. Takie techniki pozwoliły osiągnąć wykrywalność na poziomie ppb (ang. particle per billion) dla wielu związków chemicznych i znalazły zastosowanie np. w monitoringu środowiska i detekcji wycieków przemysłowych [25]. Lasery półprzewodnikowe pozwalają również na wprowadzenie metod modulacji (spektroskopia modulacji długości fali lub częstotliwości), które dodatkowo zwiększają czułość, przenosząc detekcję w obszary widma o niższym poziomie szumów [25]. Ponadto, lasery diodowe można łatwo sprzęgnąć z włóknami światłowodowymi i zintegrować w przenośnych urządzeniach pomiarowych, co czyni je idealnym wyborem do zastosowań *in situ* i detekcji zdalnej.

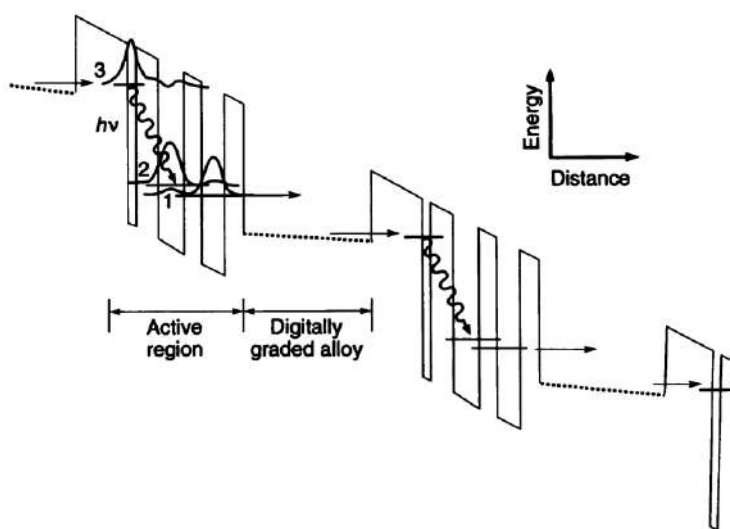
Mimo wielu zalet konwencjonalne diody laserowe (oparte na bezpośredniej rekombinacji nośników ładunku między pasmem przewodnictwa a walencyjnym w pojedynczym obszarze aktywnym) mają ograniczenia materiałowe (przerwa wzbroniona, nieciągłość pasm energetycznych), co powoduje, iż niemożliwym staje się osiągnięcie fal emisji z długofalowych zakresów widmowych. W szczególności zakres średniej podczerwieni (2–15 μm), zwany *mid-IR*, jest niezwykle ważny dla

spektroskopii molekularnej, gdyż obejmuje silne pasma fundamentalnych drgań wielu cząsteczek. Na przykład gazy takie jak CO_2 , CO , CH_4 , N_2O czy liczne zanieczyszczenia i biomarkery mają najintensywniejsze linie absorpcyjne w obszarze 3–8 μm . Typowe diody laserowe z GaAs lub InP dobrze sprawdzają się jedynie do około 2 μm , a diody GaSb mogą sięgać 2–4 μm dzięki wąskopasmowym stopom antymonkowym. Jednak przesunięcie emisji powyżej 3 μm napotyka istotne trudności: w miarę zmniejszania szerokości przerwy energetycznej w materiale nasilają się procesy rekombinacji niepromienistej (np. procesy Augera) oraz ucieczka nośników z obszaru aktywnego pod wpływem temperatury, co uniemożliwia wydajną pracę w temperaturze pokojowej [26]. Przez wiele lat jedynymi półprzewodnikowymi laserami dostępnymi w średniej podczerwieni były diody wykonane ze związków ołowiu (np. PbSnTe), które mogły emitować m.in. w zakresie 3–20 μm , ale wymagały chłodzenia kriogenicznego, miały bardzo małą moc wyjściową [27]. Dlatego pojawiła się „luka w średniej podczerwieni” (mid-IR gap), ograniczająca pewne zastosowania spektroskopowe lub wymuszająca użycie dużych układów optyki nieliniowej (np. oscylatory parametryczne) albo dużych laserów gazowych. Na przestrzeni kolejnych lat rozwoju laserów luka ta została wypełniona najpierw za pomocą kwantowych laserów kaskadowych potem międzypasmowych laserów kaskadowych.

2.3.6 Kwantowe lasery kaskadowe (QCL)

Kluczowy przełom w wypełnieniu wspomnianej luki w zakresie średniej podczerwieni przyniosło wynalezienie **kwantowych laserów kaskadowych** (**ang. Quantum Cascade Lasers**) w połowie lat 90. XX wieku. Laser QCL, po raz pierwszy zademonstrowany w 1994 roku przez Faista i współpracowników [1], jest półprzewodnikowym laserem unipolarnym, który nie opiera się na rekombinacji elektron-dziura, lecz wykorzystuje zjawisko przejść elektronowych *między podpasmami* w szeregu studni kwantowych. Wstrzyknięty elektron może przechodzić (tunelując) kaskadowo przez kolejne poziomy energetyczne, emitując na każdym stopniu foton o energii będącej różnicą energetyczną między tymi poziomami. Dzięki temu każdy elektron może wyemitować wiele fotonów podczas przejścia przez strukturę kaskadową, zapewniając otrzymanie wysokich mocy i wysoką wydajność kwantową. Co ważne, w wykorzystywanych segmentach supersieci (wielokrotnych studni kwantowych) można, poprzez modyfikację grubości warstw studni, precyzyjnie przestrajać długość fali promieniowania w szerokim zakresie średniej podczerwieni (a nawet w zakresie tzw. teraherców) [1]. Ponieważ pojedynczy elektron może wygenerować wiele fotonów podczas przechodzenia przez kolejne kaskady (co przedstawiono na rysunku 2.5), QCL osiąga wzmocnienie ze stosunkowo długim efektywnym czasem życia stanu górnego; cena za to jest jednak wysoka – konieczne są duże gęstości prądu i wysokie napięcia, by

osiągnąć próg laserowania. Pierwsze QCL wymagały niskich temperatur pracy i działały jedynie w trybie impulsowym. Dzięki dalszym pracom rozwojowym i w konsekwencji usprawnieniom technologicznym, w roku 2009 wytworzono laser działający w temperaturze pokojowej z mocą wyjściową przekraczającą 1 W [28, 26], działający w trybie pracy ciągłej. Obecnie lasery QCL są niemal idealnymi źródłami wykorzystywanymi w zakresie średniej podczerwieni dla wielu zastosowań spektroskopowych – pokrywając zakres od 4 do ponad 10 μm i z powodzeniem stosuje się je w urządzeniach do wykrywania śladowych ilości gazów, w przemyśle czy do detekcji zdalnej [25].



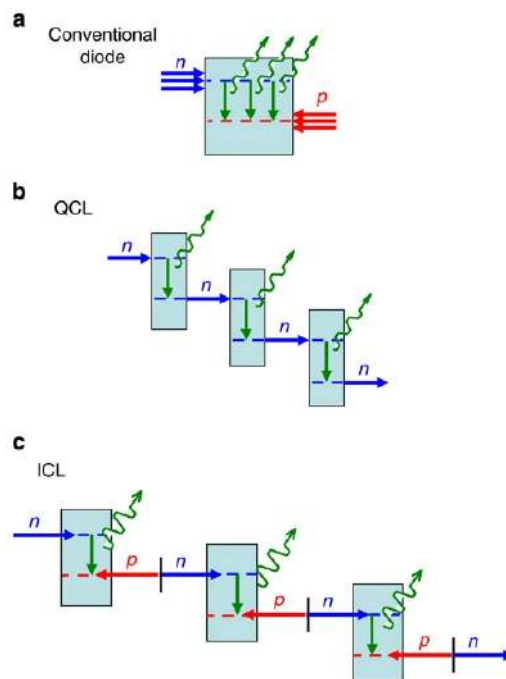
Rysunek 2.5: Rysunek przedstawiający schemat działania kwantowego lasera kaskadowego. Elektron wchodzi do wyższego podpasmowego stanu w obszarze aktywnym. Przechodzi promieniście do niższego stanu podpasmowego, emitując foton o energii zbliżonej do różnicy energii podpasm. Ostatecznie elektron tuneluje przez odpowiedni obszar iniekcji/relaksacji do kolejnego regionu aktywnego, gdzie cykl się powtarza [1].

Podsumowując, warto podkreślić, iż w laserach QC długość fali emitowanego promieniowania nie zależy od przerwy energetycznej materiału, lecz od *zaprojektowanego* odstęp energetyczny między podpasami (i jest limitowana nieciągłością pasm) co daje jednak możliwość szerokiego strojenia w zakresie od ok. 3 μm do nawet 300 μm , w zależności od doboru grubości i składu warstw [29].

Sukces QCL nie wykluczył jednak poszukiwania alternatywnych rozwiązań półprzewodnikowych, które w niektórych sytuacjach mogłyby się okazać korzystniejsze. Jednym z takich urządzeń jest międzypasmowy laser kaskadowy, któremu poświęcony jest następny podrozdział.

2.3.7 Międzypasmowe lasery kaskadowe (ICL)

Międzypasmowe lasery kaskadowe (ang. Interband Cascade Lasers - ICLs) to klasa laserów półprzewodnikowych, które łączą rekombinację z pasma przewodnictwa do pasma walencyjnego (typową dla diod laserowych) z koncepcją kaskady znaną z laserów QCL. W uproszczeniu ICL to wielostopniowy laser diodowy: elektrony i dziury rekombinują ze sobą w szeregu skaskadowanych studni kwantowych, a każdy etap emituje foton. Ta idea została zaproponowana i po raz pierwszy zademonstrowana przez Yanga i współpracowników w połowie lat 90. [30], niedługo po wprowadzeniu QCL. W przeciwieństwie do QCL, gdzie wykorzystywane są tylko elektrony w paśmie przewodnictwa (przejścia między podpoziomami), w ICL występuje rekombinacja *między pasmami*, czyli elektron-dziura (panel c na rys. 2.6).



Rysunek 2.6: Rysunek przedstawiający schemat działania dla laserów diodowych (panel a), laserów QCL (panel b) oraz ICL (panel c) [31].

W każdym stopniu (kaskadzie) zastosowane są zazwyczaj studnie kwantowe z nieciągłością pasm typu II oraz supersieci kwantowe wykorzystywane do wstrzykiwania nośników (strefa tunelowa). W studni kwantowej typu II pasmo przewodnictwa jednego materiału występuje (energetycznie) niżej niż pasmo walencyjne sąsiedniego materiału, więc elektrony są zlokalizowane głównie w materiale studni, a dziury w sąsiedniej warstwie bariery. Emisja fotonu następuje, gdy elektron i dziura rekombinują na granicy między tymi warstwami. „Kaskada” jest osiągnięta poprzez zaprojektowanie odpowiedniego regionu tunelowego, łączącego pasmo

walencyjne jednego stopnia z pasmem przewodnictwa następnego, tak że po rekombinacji elektron (oraz dziura) może przejść do kolejnego stopnia i ponownie wygenerować foton [30, 26].

Architektura ICL ma pewne istotne zalety. Ze względu na to, że w przejściach między pasmami czas życia stanu górnego jest zwykle dłuższy (rzędu nanosekund) niż w przejściach między podpoziomami jak w QCL (gdzie to tylko kilkaset femtosekund), prąd progowy w ICL może być znacznie niższy. Dodatkowo każdy etap ICL ma większy element macierzowy dipola (a co za tym idzie, wyższe wzmocnienie na stopień) niż w QCL, dzięki czemu do uzyskania wystarczającego wzmocnienia wystarczy mniej stopni [32]. Typowy laser ICL w średniej podczerwieni może zawierać jedynie 5–10 segmentów, zamiast 25–40 jak to ma miejsce w QCL. W efekcie ICLe mogą pracować przy niższym napięciu zasilania (rzędu kilku woltów), co z kolei przekłada się na niższe zużycie energii, będące także skutkiem mniejszych strat cieplnych. Nowoczesne konstrukcje ICL wykazują moc rozpraszania na poziomie kilkuset miliwatów dla warunków progowych, co może być nawet dwa razy mniejszą wartością niż w odpowiednikach QCL [33]. Czyni to ICLe atrakcyjnym rozwiązaniem w zastosowaniach, gdzie oszczędność energii i mała ilość generowanego ciepła mają kluczowe znaczenie (np. laserowe czujniki gazów umieszczane w dronach czy stacjach zdalnych).

Główny obszar widmowy, w którym działają ICLe, obejmuje długości fal 3–6 μm (tzw. zakres mid-wave IR) [26]. Stanowi to uzupełnienie w stosunku do standardowych diod laserowych (obejmujących zakres od światła widzialnego do 2–3 μm) oraz pokrywa się częściowo z obszarem QCL (od 4 μm do 6 μm). ICLe szczególnie dobrze sprawdzają się w zakresie 3–5 μm , istotnym z punktu widzenia optycznej detekcji węglowodorów (z głównymi liniami absorpcyjnymi w okolicach 3,3 μm) oraz gazów atmosferycznych takich jak CO (4,6 μm) czy CO₂ (4,3 μm). W tych zakresach ICLe mogą często zapewniać osiągi porównywalne z QCL, przy znacznie niższym poborze mocy. Pierwsze ICLe, opracowane pod koniec lat 90. i na początku 2000., wymagały chłodzenia kriogenicznego. Jednak postępy w inżynierii materiałowej (zwłaszcza w układzie GaInAsSb/AlSb/InAs) i projektowaniu urządzeń umożliwiły pracę ciągłą w temperaturze pokojowej w 2010 roku. [26]. Współcześnie lasery ICL potrafią pracować w trybie ciągłym w temperaturze pokojowej przy długościach fal rzędu 3–6 μm , generując moc wyjściową rzędu dziesiątek miliwatów. Przykładowo, lasery ICL z siatką dyfrakcyjną (DFB ang. Distributed Feedback), zapewniające emisję jednomodową, są już dostępne komercyjnie i emitują mocą 3–4 mW w okolicach 3,3 μm , co jest wystarczające dla wielu zastosowań w detekcji gazów. Ponadto, w warunkach laboratoryjnych demonstrowano też szersze strojenie ICL oraz generowanie ich jako laserów typu comb (tzw. ICL frequency combs), co świadczy o dużym potencjale tych źródeł [33].

Lasery ICL są interesujące nie tylko z powodu swojego znaczenia praktycznego, lecz również z naukowego punktu widzenia, ze względu na złożoność fizyki działania. W obszarze aktywnym ICL wykorzystuje się typowe dla struktury typu II tzw. „W”- kształtny profil pasm, aby umożliwić wydajną rekombinację elektron-dziura poprzez zwiększenie całki przekrycia między poziomami energetycznymi i ograniczeniu procesów strat. Obecność dziur sprawia, że pewne mechanizmy strat (np. absorpcja między pasmami walencyjnymi, tzw. *intervalence band absorption*) mogą być szczególnie istotne i należy je starannie minimalizować w projekcie struktury. Celem inżynierii materiałowej jest takie zoptymalizowanie składu i grubości warstw, aby uzyskać dostateczne nakładanie się funkcji falowych elektronów i dziur (zapewniające wysokie wzmocnienie) przy jednoczesnym ograniczeniu procesów niepożądanych. W literaturze można znaleźć, iż odpowiednia inżynieria poziomów pozwoliła na opracowanie wersji ICLi emitujących długości fal w zakresie 11–14 μm w trybie impulsowym, przy czym takie urządzenia zwykle wymagają dodatkowego chłodzenia [34]. Z drugiej strony, stosując kaskady ze studniami kwantowymi typu I (gdzie elektron i dziura rezydują w tej samej warstwie), wytworzono działające ICLe emitujące w zakresie 2–3 μm , co ukazuje wysoką elastyczność i praktyczność tego konceptu [35].

Podsumowując, warto zaznaczyć, iż, obecnie ICLe znajdują już szerokie zastosowanie w spektroskopii, zwłaszcza w detekcji śladowych ilości gazów (CO , CO_2 , CH_4 , NO itp.) przy pomocy spektroskopii absorpcyjnej, osiągając czułość wystarczającą do monitoringu środowiska [25]. Stosuje się je również w wieloskładnikowych czujnikach gazów, wykorzystując matryce ICLi emitujące jednocześnie kilka długości fal. Innym obszarem zastosowań tych laserów jest komunikacja optyczna w wolnej przestrzeni (free-space communication) w średniej podczerwieni [36] oraz lotniczych systemach obronnych (tzw. infrared countermeasures - IRCM), gdzie mniejszy pobór mocy ICL stanowi znaczącą korzyść [26]. W najbliższej przyszłości spodziewać się można, że wraz z dalszym rozwojem technologii, ICLe umocnią swoją pozycję jako kluczowe źródła w spektroskopii, obok tradycyjnych diod laserowych i QCL.

Rozdział 3

Materiały silnie niedopasowane sieciowo

Heterostrukтуры półprzewodnikowe zrewolucjonizowały dziedzinę optoelektroniki. Od laserów telekomunikacyjnych pracujących w bliskiej podczerwieni (IR) po lasery kaskadowe w zakresie średniej, a nawet dalekiej podczerwieni. Możliwość precyzyjnego kształtowania przerw energetycznych oraz struktur pasmowych zaowocowała szerokim wachlarzem zastosowań. W ostatnich latach coraz większe zainteresowanie wzbudzają materiały z grupy *wysoko niedopasowanych stopów* (ang. *highly mismatched alloys* - HMAs), takich jak rozcieńczone azotki (np. GaAsN) i rozcieńczone bizmutki (np. GaAsBi), z perspektywą wykorzystania ich w laserach i fotodetektorach działających w zakresie średniej podczerwieni [37, 38].

Nowatorstwo tych materiałów wynika z wprowadzenia niewielkiej (zazwyczaj poniżej 10%) domieszki izoelektronowego atomu (N lub Bi) do konwencjonalnego półprzewodnika III-V (np. GaAs). Powoduje to silne zaburzenia w paśmie przewodnictwa lub walencyjnym, co można opisać za pomocą modelu *niekrzyżujących się pasm* (ang. *band anticrossing*, BAC). W tym modelu zlokalizowane poziomy domieszek oddziałują z pasmami zdelokalizowanymi, prowadząc do znaczących zmian szerokości przerwy energetycznej a w konsekwencji także zmian w dynamiki nośników ładunku.

3.1 Stopy półprzewodnikowe z atomami azotu i bizutu

Wysoko niedopasowane stopy, takie jak GaNAs (rozcieńczone azotki) czy GaAsBi (rozcieńczone bizmutki), budzą zainteresowanie z uwagi na fakt, że nawet niewielkie stężenia (rzędu 1% lub mniej) pierwiastków N albo Bi powodują duże zmiany w strukturze pasm. Konwencjonalne stopy (np. GaAsP, InGaAs) zazwyczaj wykazują dość płynne zmiany E_g zgodne z prawem Vegarda, podczas gdy

w HMAs obserwuje się silne *zaginanie* krzywej odzwierciedlającej zmianę wartości przerwy energetycznej (tzw. *bowing*), spowodowane stanami zlokalizowanymi [39].

Z punktu widzenia praktycznego, efekt ten oznacza, że niewielkie zmiany składu mogą prowadzić do szerokiego zakresu strojenia długości fali emisji. Przykładowo, domieszkując GaAs niewielką ilością Bi, można przesunąć długość fali emisji z bliskiej podczerwieni nawet powyżej 1,3 czy 1,55 μm [38]. Przy wyższych zawartościach Bi (dla np. GaSbBi) możliwe jest wejście w zakres średniej podczerwieni, co jest obiecujące dla czujników, systemów łączności w przestrzeni wolnej oraz innych zastosowań w IR.

Wpływ atomów azotu oraz bizmutu na strukturę pasmową stopów półprzewodnikowych można więc podsumować w następujący sposób:

- **W rozcieńczonych azotkach** (np. GaAsN) azot wprowadza stany zlokalizowane w pobliżu (lub powyżej) krawędzi pasma przewodnictwa materiału macierzystego (GaAs). Model niekrzyżujących się pasm dotyczy wówczas głównie pasma przewodnictwa, prowadząc do jego modyfikacji i w konsekwencji zmniejszenia przerwy energetycznej [37].
- **W rozcieńczonych bizmutkach** (np. GaAsBi) bizmut tworzy stany zlokalizowane w obszarze pasma walencyjnego, powodując jego podniesienie. W efekcie zmniejsza się E_g od strony pasma walencyjnego [40].

Choć mechanizm — sprzężenie stanów domieszki ze stanami pasm przewodnictwa i walencyjnego — jest podobny, różnica polega na tym, gdzie w strukturze pasm pojawiają się stany zlokalizowane (w paśmie przewodnictwa czy walencyjnym) oraz jak silny jest efekt modyfikacji pasm.

W celu opisu zmian wartości przerwy energetycznej w HMAs wykorzystuje się wzór:

$$E_g(x) = (1 - x) E_{g(\text{host})} + x E_{g(\text{binary})} - b x (1 - x), \quad (3.1)$$

gdzie x jest ułamkiem molowym domieszki (N lub Bi), $E_{g(\text{host})}$ to przerwa energetyczna materiału macierzystego (np. GaAs), $E_{g(\text{binary})}$ to przerwa energetyczna binarnego (np. GaN lub hipotetycznego związku GaBi), a b to parametr *zagięcia* (*ang. bowing parameter*), często przyjmujący duże wartości (kilka eV) w rozcieńczonych azotkach i bizmutkach [39].

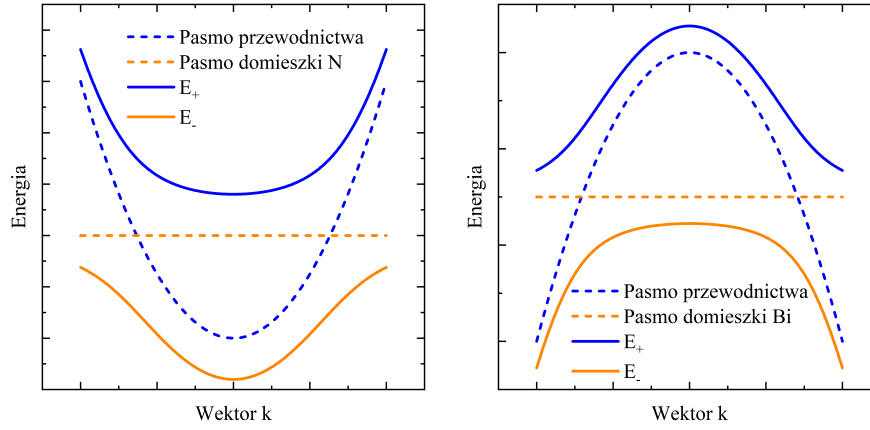
Jednak takie podejście empiryczne nie wyjaśnia dogłębnie przyczyn zmian w strukturze pasm; stanowi raczej narzędzie inżynierskie do szybkiej estymacji energii przerwy. Bardziej wnikliwy wgląd dostarcza natomiast *model niekrzyżujących się pasm*.

3.2 Model niekrzyżujących się Pasm (BAC)

Model niekrzyżujących się pasm (ang. band anticrossing - BAC) zaproponowano w celu opisanie, w jaki sposób wąskie, zlokalizowane pasmo domieszkowe oddziałuje ze zdelokalizowanymi stanami pasma w materiale macierzystym. Rozpatruje się więc prosty hamiltonian 2×2 [37]:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_{\text{band}}(\mathbf{k}) & V \\ V & E_{\text{imp}} \end{pmatrix}, \quad (3.2)$$

gdzie $E_{\text{band}}(\mathbf{k})$ jest energią w pasmie (przewodnictwa bądź walencyjnym), E_{imp} to energia poziomu zlokalizowanego przez domieszkę, a V odpowiada za sprzężenie między tymi stanami (rysunek 3.1).



Rysunek 3.1: Rysunek przedstawiający schemat niekrzyżujących się pasm w GaAsN (panel a) oraz GaAsBi (panel b). Przerywane linie pokazują jak zachowywałyby się pasma, gdyby nie zastosowano modelu niekrzyżujących się pasm.

Diagonalizacja powyższego hamiltonianu prowadzi do uzyskania dwóch nowych wartości własnych:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{E_{\text{band}}(\mathbf{k}) + E_{\text{imp}}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_{\text{band}}(\mathbf{k}) - E_{\text{imp}})^2 + 4|V|^2}, \quad (3.3)$$

które nie przecinają się przy zmianie składu oraz w funkcji wektora falowego $\mathbf{k}$. Rozseparowanie tych poziomów w punkcie rezonansu ($k = 0$) wynosi $2|V|$, co doskonale odzwierciedla obserwowane eksperymentalnie duże rozszczenie stanów.

Zarówno E_{imp} , jak i V w modelu BAC zależą od stężenia x . Najczęściej przyjmuje się:

$$E_{\text{imp}}(x) = E_{\text{imp}}^{(0)} + \alpha x, \quad (3.4)$$

$$V(x) = V_0 \sqrt{x}, \quad (3.5)$$

gdzie α oraz V_0 są parametrami dopasowywanymi do danych eksperymentalnych (np. pochodzących z pomiarów fotoluminescencji, absorpcji) lub obliczeń *ab initio*. Czynniki $\sqrt{x}$ odzwierciedla skalowanie sprzężenia z gęstością domieszek [37, 40].

3.3 Właściwości optyczne: przejścia optyczne i siła oscylatora

3.3.1 Energie przejść optycznych między pasmem przewodnictwa a walencyjnym

W strukturach niskowymiarowych, np. studniach kwantowych, energia przejścia optycznego może być przybliżona przez:

$$E_{\text{trans}} = E_g + E_{\text{conf},e} + E_{\text{conf},h} + \Delta E_{\text{strain}}, \quad (3.6)$$

gdzie:

- E_g oznacza przerwę energetyczną stopu w stanie objętościowym (w tym efekty BAC),
- $E_{\text{conf},e}$ i $E_{\text{conf},h}$ to energie ograniczenia kwantowego elektronu i dziury
- ΔE_{strain} uwzględnia przesunięcia energetyczne wywołane naprężeniami.

W rozcieńczonych bizmutkach modyfikacje pasma walencyjnego mogą być silne, co oznacza, że E_g oraz ΔE_{strain} znacząco zależą od zawartości Bi i warunków wzrostu [38]. Zaprojektowanie studni kwantowej emitującej w zakresie średniej podczerwieni wymaga zatem precyzyjnego doboru stężenia Bi, szerokości studni i kontroli naprężeń.

3.3.2 Siła oscylatora przejść optycznych

Siła oscylatora związana z elementem macierzowym pędu dla przejścia między stanem w paśmie przewodnictwa o funkcji falowej ψ_c a stanem w paśmie

walencyjnym z funkcją falową ψ_v wyraża się przez:

$$f_{cv} \propto \left| \int \psi_c^*(\mathbf{r}) \hat{p} \psi_v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right|^2, \quad (3.7)$$

gdzie $\hat{p}$ jest operatorem pędu. W HMAs silne mieszanie się stanów zlokalizowanych z niezlokalizowanymi może powodować deformację funkcji falowych $\psi_c(\mathbf{r})$ i $\psi_v(\mathbf{r})$, a tym samym zmianę (najczęściej zmniejszenie) ich nakładania się w przestrzeni. Prowadzi to do potencjalnego spadku szybkości rekombinacji promienistej. Jednak dzięki odpowiedniej inżynierii studni kwantowych (dobór materiału barrier, szerokości studni czy profilu domieszkowania) można optymalizować proces rekombinacji.

3.4 Znaczenie dla emiterów w zakresie średniej podczerwieni

Poprzez wprowadzenie Bi do typowych półprzewodników takich jak np. GaAs czy GaSb można dość gwałtownie zmniejszyć przerwę energetyczną, co ułatwia uzyskanie emisji spoza zakresu bliskiej podczerwieni. W przypadku GaAsBi stężenia Bi rzędu kilku procent pozwalają przesunąć długość fali do tzw. pierwszego okna telekomunikacyjnego dla $1,3\mu\text{m}$ a przy wyższym udziale Bi można otrzymać nawet dłuższe fale emisji [38].

Ponadto ważną kwestią jest także problematyka oddziaływania spin-orbita. Bizmut, ze względu na dużą liczbę atomową, silnie zwiększa efekt rozszczepienia spin-orbita, przez co energia Δ_{SO} rośnie. Gdy $\Delta_{\text{SO}} > E_g$, procesy Augera (np. CHSH) stają się mniej prawdopodobne, co ogranicza straty niepromieniste w urządzeniach takich jak między innymi diody laserowe [38]. Rozcieńczone bizmutki wydają się szczególnie obiecujące dla laserów działających w średniej podczerwieni dzięki możliwości silnego zmniejszenia wartości E_g oraz kontrolowania relacji rozszczepienia spin-orbita i wartości przerwy energetycznej, co ogranicza straty Augera. Dużym wyzwaniem pozostaje jednak kontrola jakości materiału w warunkach niskotemperaturowej epitaksji, zwłaszcza przy wyższych stężeniach Bi [41].

Rozdział 4

Techniki pomiarowe

Spektroskopia w zakresie średniej podczerwieni jest potężnym narzędziem do charakteryzowania właściwości optycznych materiałów. Obejmuje ona okno spektralne rozciągające się mniej więcej od 2 do 20 μm (odpowiednio 5000–500 cm^{-1}), choć zakres ten może zostać rozszerzony w stronę bliskiej podczerwieni (ang. near infrared - NIR) i w stronę dalekiej podczerwieni (ang. far infrared- FIR) wliczając nawet zakres teraherców poprzez zastosowanie odpowiednich detektorów i źródeł światła. Wiele materiałów wykazuje w tej dziedzinie charakterystyczne pasma absorpcji, odbicia bądź emisji, co czyni spektroskopię MIR kluczową w badaniach także dynamiki nośników ładunku, drgań fononowych oraz innych fundamentalnych zjawisk optycznych.

W niniejszym rozdziale przedstawiono trzy uzupełniające się metody pomiarowe wykorzystywane do rejestrowania odpowiedzi w zakresie średniej podczerwieni:

1. Spektroskopia Fouriera z użyciem spektrometru Bruker Vertex 80v, umożliwiająca pomiary fotoodbicia (ang. photoreflectance - PR) oraz fotoluminescencji (ang. photoluminescence - PL).
2. Czasowo-rozdzielcza fotoluminescencja (ang. time-resolved photoluminescence - TRPL) z zastosowaniem nadprzewodzącego detektora pojedynczych fotonów, co pozwala na wysoką czułość i rozdzielczość czasową rzędu pikosekund.
3. Absorbancja przejściowa metodą pompa-sonda (ang. Transient Reflection Pump-Probe), umożliwiająca pomiary z rozdzielczością czasową rzędu 200 fs w szerokim zakresie spektralnym 1–16 μm .

Połączenie tych trzech metod spektroskopii Fouriera, spektroskopii czasowo-rozdzielczej fotoluminescencji i metody pump-probe pozwala na dogłębną analizę zjawisk fizycznych w układach materiałowych przeznaczonych do zastosowań

optoelektronicznych w zakresie średniej podczerwieni.. W kolejnych podrozdziałach szczegółowo omówiona zostanie budowa przyrządów, zasady działania oraz standardowe procedury pomiarowe dla każdej z metod.

4.1 Spektroskopia Fouriera

FTIR (ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera) jest techniką spektroskopową umożliwiającą pomiar widm absorpcyjnych lub emisyjnych w podczerwieni z wykorzystaniem interferometru oraz analizy Fouriera. Zasada działania FTIR opiera się na rejestrowaniu tzw. interferogramu, czyli sygnału powstającego w wyniku interferencji promieniowania o różnych długościach fal, a następnie przekształcaniu tego sygnału na klasyczne widmo częstotliwościowe za pomocą transformacji Fouriera. W odróżnieniu od klasycznych spektrometrów dyspersyjnych (siatkowych lub pryzmatycznych), w spektrometrze FTIR wszystkie długości fal są rejestrowane jednocześnie, co zwiększa czułość i skraca czas pomiaru.

Podstawowym elementem spektrometru FTIR jest interferometr Michaelsona z ruchomym zwierciadłem. W interferometrze tym wiązka promieniowania podczerwonego rozdzielana jest na dwa tory optyczne: jeden kierowany do zwierciadła nieruchomego, a drugi do zwierciadła ruchomego. Po odbiciu od obu zwierciadeł promieniowanie ponownie się nakłada (sumuje) i trafia na detektor. Jeśli różnica dróg optycznych (czyli przesunięcie zwierciadła ruchomego) wynosi Δ , fale z obu ramion interferometru będą interferować ze sobą konstruktywnie lub destruktywnie w zależności od wartości Δ i długości fali. Detektor rejestruje natężenie sygnału jako funkcję przesunięcia Δ – ten zarejestrowany sygnał to właśnie interferogram $I(\Delta)$. Dla promieniowania o widmie $B(\tilde{\nu})$ (gdzie $\tilde{\nu}$ jest liczbą falową, odwrotnością długości fali) interferogram można zapisać w uproszczeniu jako:

$$I(\Delta) = \int_0^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta) d\tilde{\nu},$$

pomijając dla prostoty niektóre czynniki. Oznacza to, że $I(\Delta)$ jest sumą wielu nakładających się funkcji okresowych pochodzących od wszystkich składowych widmowych źródła i próbki. Gdy zwierciadło ruchome zmienia swoje położenie, interferogram oscyluje z różnymi częstościami: szybkie oscylacje odpowiadają wyższym częstościom (krótszym długościom fal) promieniowania, natomiast wolne oscylacje pochodzą od składowych o niskiej częstości (długiej fali).

Aby uzyskać konwencjonalne widmo (zależność natężenia od częstości lub liczby falowej), interferogram $I(\Delta)$ poddaje się transformacji Fouriera. W praktyce dokonuje się dyskretnej transformaty Fouriera (FFT) na zarejestrowanych danych. Transformatą Fouriera interferogramu (przy uwzględnieniu odpowiednich

korekcji fazowych) odtwarza widmo $\tilde{B}(\tilde{\nu})$ związane z badaną próbką:

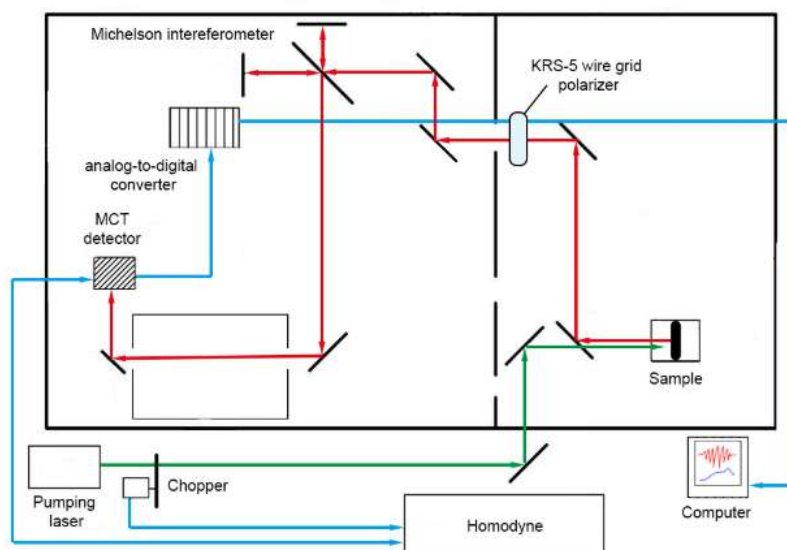
$$\tilde{B}(\tilde{\nu}) = \int_{-L}^L I(\Delta) e^{-2\pi i \tilde{\nu} \Delta} d\Delta,$$

gdzie zakres całkowania ($-L$ do L) jest ograniczony maksymalnym przesunięciem zwierciadła w interferometrze. Skończona wartość L determinuje zdolność rozdzielczą spektrometru (im większe maksymalne przesunięcie, tym lepsza rozdzielczość w widmie, zgodnie z zależnością $\delta\tilde{\nu} \approx 1/L$). Jednakże ucięcie interferogramu (czyli brak sygnału poza $\pm L$) wprowadza artefakty w postaci tzw. oscylacji pobocznych (wynikających z ostrego obcięcia sygnału – efekt Gibbsa). Aby zredukować te oscylacje, stosuje się **apodyzację**, czyli mnożenie interferogramu przez odpowiednią funkcję przed wykonaniem transformaty Fouriera. Funkcja apodyzacji $w(\Delta)$ (np. okno prostokątne, trójkątne, cosinusowe typu Hann czy funkcja Happ–Genzel) jest tak dobrana, by łagodnie zanikała przy $\Delta = \pm L$. Zamiast $I(\Delta)$ wykorzystuje się więc $I'(\Delta) = I(\Delta) w(\Delta)$. Taka operacja skutkuje zmianą kształtu funkcji instrumentalnej spektrometru: minimalizuje intensywność oscylacji pobocznych w widmie, poprawiając czytelność maksimów, choć jednocześnie może nieco poszerzyć główne piki, co skutkuje nieznacznym pogorszeniem rozdzielczości. Wybór funkcji apodyzacji jest kompromisem między rozdzielczością a kontrastem pików widmowych – np. okno prostokątne (brak apodyzacji) daje najwyższą rozdzielczość, ale największe oscylacje poboczne, podczas gdy okno trójkątne silnie tłumi oscylacje, ale zwiększa szerokość linii. W dobrze dobranej apodyzacji (często używa się funkcji Happ–Genzel dla spektroskopii FTIR) uzyskuje się wysoką jakość widma przy akceptowalnej rozdzielczości.

4.1.1 Szczegóły aparaturowe

Bruker Vertex 80v jest spektrometrem Fouriera opartym na interferometrze w próżni, co istotnie redukuje absorpcję przez atmosferę, zwłaszcza w zakresie MIR, gdzie para wodna i dwutlenek węgla mogą silnie wpływać na wynik pomiaru. Na rys. 4.1 przedstawiono schemat wykorzystywanego układu FTIR z interferometrem Michaelsona:

- **Źródło światła:** Dla zakresu średniej podczerwieni zazwyczaj stosuje się źródła szerokopasmowe, np. lampy wolframowo-halogenowe lub tzw. globar.
- **Interferometr:** Ruchome lustro w interferometrze Michaelsona wytwarza obraz interferencyjny (tzw. interferogram) rejestrowany jako funkcja różnicy dróg optycznych wiązek światła.
- **Detektory: InSb lub HgCdTe (MCT):** Zapewniają wysoką czułość w zakresie średniej podczerwieni.



Rysunek 4.1: Schematyczne przedstawienie typowego układu FTIR z interferometrem Michaelsona.

4.1.2 Pomiary fotoodbicia (PR)

Fotoodbicie jest odmianą spektroskopii modulacyjnej, w której mierzy się niewielkie zmiany współczynnika odbicia próbki pod wpływem zewnętrznej periodycznej modulacji. W praktyce realizuje się ją za pomocą układu z dwiema wiązkami: wiązki *pompującej* (modulującej) oraz *próbkującej* (sondującej). Wiązka pompująca – najczęściej laser o modulowanej intensywności – okresowo oświetla próbkę, wywołując w niej zaburzenia (np. fotogenerację nośników i zmianę pola elektrycznego). Druga, słabsza wiązka sondująca służy do pomiaru zmian współczynnika odbicia. Dzięki technice modulacji możliwe jest wykrycie niezwykle małych względnych zmian sygnału ($\Delta R/R$ rzędu 10^{-5} – 10^{-6}), gdyż stała składowa odbicia jest odfiltrowana, a rejestrowany jest jedynie sygnał zmienny związany z modulacją referencyjną.

Ogólna idea spektroskopii modulacyjnej polega na tym, że zamiast mierzyć bezwzględne widmo (np. współczynnik odbicia $R(E)$ jako funkcję energii fotonu E), mierzy się pochodną tego widma względem pewnego parametru, poprzez jego niewielką oscylacyjną zmianę. Innymi słowy, rejestrowana jest odpowiedź układu na małą periodyczną perturbację. W fotoodbiciu zmienianym parametrem jest wewnętrzny stan elektryczny lub optyczny próbki – typowo poprzez pole elektryczne w obszarze złącza lub powierzchni, modyfikowane wskutek fotogeneracji nośników. Taka modulacja sprawia, że uzyskane widmo $\Delta R/R$ jest w przybliżeniu proporcjonalne do pochodnej zwykłego widma odbiciowego: $\Delta R(E) \sim \frac{\partial R(E)}{\partial P} \Delta P$, gdzie P oznacza modulowany parametr (np. natężenie pola elektrycznego, licz-

ba nośników, temperatura etc.). Widma otrzymywane metodami modulacyjnymi cechują się znacznie ostrzejszymi i łatwiejszymi do interpretacji modulacjami w porównaniu z klasycznymi widmami. Dzieje się tak, ponieważ niezależnie od tła (ciągłego widma w odbiciu absolutnym) mierzona jest tylko zmiana związana z pewnymi dyskretnymi zjawiskami (jak przejścia między określonymi poziomami energetycznymi). W efekcie widmo fotoodbicia zawiera zwykle serię wąskich sygnałów wokół energii odpowiadających punktom krytycznym struktury pasmowej półprzewodnika (np. krawędzi pasma podstawowego E_0 , wyższych przejść między pasmami E_1 , E_2 itd.). Techniki modulacyjne umożliwiają wykrycie słabych cech widmowych, które w klasycznym widmie odbicia mogłyby być zdominowane przez tło lub szum aparaturowy.

Kształt linii widmowych w spektroskopii fotoodbicia przyjmuje najczęściej postać charakterystycznych oscylacji o znaku dodatnim i ujemnym po obu stronach energii przejścia, przypominając kształtem pochodną krzywej absorpcji lub odbicia. Analiza takich widm często wykorzystuje tzw. funkcje pseudopochodnych. Przykładowo, w przybliżeniu trzeciej pochodnej funkcji dielektrycznej, względna zmiana odbicia w pobliżu nieosłabionego punktu krytycznego może być opisana wzorem:

$$\frac{\Delta R}{R}(E) = \text{Re}\{C e^{i\phi}[E - E_c + i\Gamma]^{-m}\}, \quad (4.1)$$

gdzie E_c jest energią punktu krytycznego (np. krawędzi pasma), Γ – parametrem poszerzenia (tłumienia), $C e^{i\phi}$ – zespolonym współczynnikiem amplitudy zależnym od elementów macierzowych przejść i szczegółów modulacji, a m jest rzędem pochodnej związanym z charakterem punktu krytycznego (typowo $m \approx 3$ dla przejść między pasmami w półprzewodniku, natomiast dla przejść ekscytacyjnych efektywnie niższy). W rezultacie sygnał $\Delta R/R$ zmienia znak w okolicy E_c i może wykazywać zarówno maksimum, jak i minimum po obu stronach tej energii. Taki różniczkowy kształt sprawia, że maksimum sygnału fotoodbicia pojawia się dokładnie w pobliżu energii odpowiadającej danemu przejściu, co ułatwia wyznaczanie wartości energetycznych przejść między pasmami oraz innych parametrów (np. wielkości wbudowanego pola elektrycznego z analizy oscylacji typu Franz–Keldysh powyżej E_g). Spektroskopia fotoodbicia jest zatem wydajnym narzędziem do badania struktury pasmowej i zjawisk elektrooptycznych w półprzewodnikach, pozwalając uzyskać bogatą informację bez konieczności przyłączania elektrod do próbki.

4.2 Fotoluminescencja oraz czasowo-rozdzielcza fotoluminescencja

Fotoluminescencja jest zjawiskiem emisji promieniowania przez materiał półprzewodnikowy w wyniku uprzedniego wzbudzenia go światłem. W półprzewodniku zaabsorbowany foton o energii większej od przerwy energetycznej (E_g) może wzbudzić elektron z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, pozostawiając w paśmie walencyjnym dziurę. Następnie następuje rekombinacja – elektron powraca na niższy poziom energetyczny, rekombinując z dziurą, czemu towarzyszy emisja fotonu o energii zbliżonej do E_g (jeśli rekombinacja zachodzi bezpośrednio między pasmem przewodnictwa a walencyjnym). Tego rodzaju przejście optyczne, prowadzącą do emisji fotonu, nazywamy rekombinacją promienistą i stanowi ona podstawę fotoluminescencji. W praktyce rekombinacja może zachodzić również poprzez stany pośrednie, na przykład z udziałem centrów domieszkowych lub poprzez tworzenie ekscytonów (wiązanymi par elektron-dziura) w kryształach. Emisja fotonów może wtedy następować z nieco inną energią (np. nieco mniejszą od E_g w przypadku rekombinacji ekscytonowej z powodu energii wiązania ekscytonu). Należy zauważyć, że nie wszystkie rekombinacje wzbudzonych nośników ładunku prowadzą do emisji światła – część z nich może zachodzić niepromieniście (np. z udziałem defektów sieci krystalicznej lub emisji fononów).

4.2.1 Pomiary czasowo-rozdzielczej fotoluminescencji

W pomiarach czasowo-rozdzielczej fotoluminescencji (TRPL, ang. *Time-Resolved Photoluminescence*) bada się dynamiczny przebieg emisji fotonów po jednorazowym pobudzeniu próbki krótkim impulsem światła (np. laserowego). Ideą tej techniki jest śledzenie, jak zmienia się natężenie luminescencji w czasie po wzbudzeniu – innymi słowy, mierzy się zależność $I(t)$, gdzie I jest natężeniem emitowanego promieniowania, a t czasem od momentu pobudzenia próbki. Bezpośrednio po impulsie wzbudzającym (czas $t = 0$) natężenie emisji osiąga pewną maksymalną wartość $I(0)$, a następnie maleje w miarę upływu czasu, gdy kolejne wzbudzone elektrony rekombinują. Dla prostego przypadku jednorodnego stanu wzbudzenia i dominującej jednej stałej czasowej rekombinacji przebieg zaniku fotoluminescencji opisuje zależność wykładnicza:

$$I(t) = I(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (4.2)$$

gdzie τ jest charakterystycznym czasem życia stanu wzbudzonego (czasem zaniku fotoluminescencji). Wielkość τ (tzw. czas życia nośników lub czas rekombinacji radiacyjnej, jeśli za emisję odpowiada głównie rekombinacja promienista) odzwierciedla szybkość, z jaką zanika emisja – im krótsza τ , tym szybciej wygasa

sygnał luminescencji. Z mechanizmu rekombinacji wynika zależność między τ a prawdopodobieństwem rekombinacji promienistej i niepromienistej:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{nrad}}}, \quad (4.3)$$

co oznacza, że obecność niepromienistych dróg rekombinacji (o czasie życia τ_{nrad}) skraca obserwowany efektywny czas zaniku τ w porównaniu z własnym czasem rekombinacji radiacyjnej τ_{rad} . Analiza krzywych zaniku $I(t)$ uzyskanych metodą TRPL pozwala zatem na wyznaczenie czasów życia nośników w materiale oraz identyfikację obecności różnych kanałów rekombinacji (np. poprzez dopasowanie wielokrotnych składowych wykładniczych, gdy procesy rekombinacji są wieloetapowe). W praktyce pomiar TRPL realizuje się najczęściej poprzez powtarzalne wzbudzanie próbki szybkimi impulsami laserowymi i rejestrację emitowanych fotonów przy użyciu szybkich układów detekcyjnych. Rejestrowane są odstępy czasowe pomiędzy momentem wzbudzenia a detekcją pojedynczych fotonów luminescencji, co po zebraniu statystycznie istotnej liczby zdarzeń pozwala odtworzyć krzywą zaniku $I(t)$. Aby dokładnie odtworzyć profil czasowy emisji, niezbędna jest odpowiednio wysoka rozdzielczość czasowa układu pomiarowego oraz wysoka czułość, ponieważ sygnał luminescencji (zwłaszcza przy krótkich czasach życia i w przypadku ograniczonej emisji) może być bardzo słaby. Dlatego w pomiarach TRPL wykorzystuje się specjalistyczne detektory takie jak kamery smugowe bądź detektory nadprzewodzące zdolne do zliczania pojedynczych fotonów z wysoką rozdzielczością czasową, takie jak np. nadprzewodzące detektory NbN.

4.2.2 Nadprzewodzący detektor pojedynczych fotonów

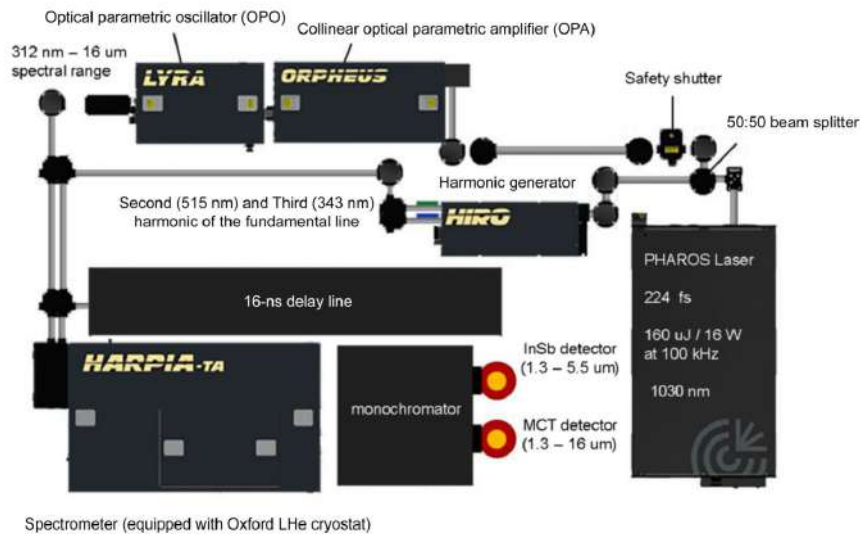
Nadprzewodzący detektor pojedynczych fotonów (SSPD, ang. *Superconducting Single-Photon Detector*) jest rodzajem ultraczułego detektora światła, który umożliwia rejestrację pojedynczych fotonów z wyjątkowo wysoką czułością i szybkością. Zasadę jego działania stanowi wykorzystanie zjawiska przejścia nadprzewodnikowego: detektor wykonany jest z ultra cienkiego paska materiału nadprzewodzącego (np. NbN) uformowanego w nanostrukturę i schłodzonego do temperatury kriogenicznej, poniżej temperatury krytycznej nadprzewodnika. Przez tę nanostrukturę płynie prąd polaryzujący o wartości bliskiej prądowi krytycznemu. Pochłonięcie pojedynczego fotonu przez nadprzewodnik powoduje lokalne przerwanie stanu nadprzewodzącego (utworzenie tzw. gorącej strefy), co skutkuje pojawieniem się niewielkiego stanu oporowego i zaburzeniem przepływu prądu. W rezultacie powstaje krótki impuls napięciowy, który jest odczytywany przez szybki układ elektroniki pomiarowej. Po bardzo krótkim czasie (rzędu nanosekund) obszar ten powraca do stanu nadprzewodzącego, a detektor jest gotowy do zarejestrowania kolejnego fotonu.

4.2.3 Konfiguracja eksperymentalna

Pomiary TRPL wykonano w *klasycznym* układzie wykorzystującym monochromator z odpowiednimi siatkami dyfrakcyjnymi. Do wzbudzenia próbki zastosowano laser impulsowy, o długości fali 806 nm). Częstotliwość repetycji impulsów można dobrać w zależności od potrzeb eksperymentu. Sygnały fotoluminescencyjne z próbki zbiera się za pomocą soczewek, następnie wiązka jest rozdzielona spektralnie za pomocą siatki dyfrakcyjnej i ostatecznie kierowana jest na SSPD, który umożliwia detekcję fotonów do 2,3 μm . Ponieważ zasadnicza część próbek przeznaczona jest do zastosowań w zakresie fal dłuższych niż 2,3 μm , celem przeprowadzenia na nich badań dynamiki nośników, w tym celu wykorzystano dodatkowy układ pomiarowy wykorzystujący technikę pump-probe.

4.3 Spektroskopia absorpcji przejściowej w układzie pump-probe

Spektroskopia absorpcji przejściowej, nazywana także techniką pompa-sonda, stanowi rozwinięcie metod modulacyjnych takich jak fotoodbicie, pozwalając badać dynamiczne zmiany stanów wzbudzonych w materiale w skali czasowej od femtosekund do nanosekund (i dłużej). W przeciwieństwie do fotoodbicia, gdzie modulacja ma charakter ciągły i mierzymy ustalony sygnał $\Delta R/R$ dla jednej częstotliwości modulacji, w metodzie pompa-sonda stosuje się ultrakrótkie impulsy pompujące i opóźnione impulsy sondujące, aby śledzić pełny przebieg czasowy odpowiedzi próbki po jednorazowym pobudzeniu. Dzięki temu otrzymujemy bezpośredni wgląd w przebieg zjawisk relaksacji i rekombinacji nośników w półprzewodniku. Schemat wykorzystywanego układu został przedstawiony na rysunku [4.2](#).



Rysunek 4.2: Schematyczne przedstawienie układu pomiarowego absorpcji przejściowej metodą pump-probe. [42]

W technice pompa-sonda próbka jest najpierw wzbudzana krótkim intensywnym impulsem laserowym (tzw. pompą). Ten impuls generuje w próbce znaczną liczbę nośników (elektronów i dziur) lub innych wzbudzeń (np. fononów, ekscytanów) w jednym, dobrze zdefiniowanym momencie czasowym ($t = 0$). Następnie, po kontrolowanym opóźnieniu Δt , drugi słabszy impuls (tzw. sonda) przechodzi przez próbkę (lub odbija się od niej), a jego transmitancja lub odbicie jest mierzone przez detektor. Poprzez zmianę opóźnienia między pompą a sondą, rejestrowana jest czasowa ewolucja zmian własności optycznych próbki. Typowo mierzy się względną zmianę transmitancji $\Delta T/T$ (lub równoważnie zmianę absorbancji ΔA) sondy w funkcji czasu opóźnienia. ΔA definiuje się jako różnicę absorbancji przed i po wzbudzeniu próbki:

$$\Delta A(t) = A_{po}(t) - A_{przed}, \quad (4.4)$$

gdzie A_{przed} to absorbancja przed przyłożeniem pompy, zaś $A_{po}(t)$ – absorbancja zmierzona przez sondę w czasie t po pobudzeniu. Równoważnie można wyrażać sygnał poprzez zmianę transmitancji: $\Delta T/T = T_{po}/T_{przed} - 1 = -\ln(1 + \Delta A)$ (dla małych zmian $\Delta A \approx -\Delta T/T$). W praktyce, do uzyskania wysokiej rozdzielczości czasowej (rzędu pikosekund lub femtosekund) wykorzystuje się lasery impulsowe. Zmiany sygnału $\Delta T/T$ są zazwyczaj bardzo małe (często 10^{-3} lub mniejsze), dlatego w celu poprawy stosunku sygnał/szum eksperyment powtarza się z wysoką częstotliwością, modulując sygnał pompy i korzystając z technik uśredniających (podobnie jak w fotoodbiciu, z tą różnicą, że dzięki kontrolowanemu opóźnieniu uzyskuje się rozdzielczość czasową).

Krótki impuls pompujący wprowadza półprzewodnik w stan silnie nierównowagowy. W ciągu pierwszych pikosekund od wzbudzenia następuje *relaksacja nośników*: wysokoenergetyczne elektrony i dziury bardzo szybko (kilkadziesiąt femtosekund do kilkuset fs) rozpraszają się między sobą oraz z fononami, osiągając rozkład zbliżony do równowagi termicznej (choć o podwyższonej temperaturze efektywnej) w pobliżu krawędzi pasma przewodnictwa i walencyjnego. W miarę upływu czasu nośniki rekombinują – część rekombinacji zachodzi promieniście (z emisją fotonów, np. luminescencja), część niepromieniście (poprzez pułapki, centra defektów lub oddanie energii sieci krystalicznej w postaci ciepła). Charakterystyczne czasy tych procesów obejmują szeroki zakres: od dziesiątek femtosekund (ultraszybka termalizacja, emisja fononów) przez pikosekundy (rekombinacje pasmowe, wychwyty przez pułapki) aż do nanosekund i dłużej (rekombinacje z udziałem stanów metastabilnych).

Sygnal $\Delta T/T$ lub ΔA rejestrowany w eksperymencie pompa–sonda jest zwykle prezentowany jako funkcja czasu opóźnienia, tworząc tzw. krzywą zaniku (ang. *decay curve*) dla wybranej długości fali sondy. Analiza takiej krzywej polega na dopasowaniu modelu kinetycznego do zmierzonego przebiegu. W prostym przypadku pojedynczego procesu rekombinacji zmiana liczby nośników (a tym samym ΔA) może zanikać wykładniczo: $\Delta A(t) \propto \exp(-t/\tau)$, gdzie τ jest czasem życia wzbudzenia. Często jednak rzeczywista odpowiedź jest sumą kilku procesów o różnych skalach czasowych. Dlatego do opisu $\Delta A(t)$ używa się sumy funkcji wykładniczych (lub bardziej złożonych zależności), np.:

$$\Delta A(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + \dots, \quad (4.5)$$

gdzie τ_1, τ_2 to charakterystyczne czasy różnych procesów, zaś A_1, A_2 – ich względne amplitudy. Jeżeli dysponuje się widmami $\Delta A(\lambda)$ zmierzonymi dla różnych opóźnień czasowych, można również analizować zmiany widmowe sygnału. Porównując czasy zaniku oraz zakresy widmowe tych komponentów, można powiązać je z konkretnymi procesami fizycznymi – na przykład ocenić, czy dominująca jest rekombinacja radiacyjna, czy niepromienista, wyznaczyć czas życia ekscytonów lub wpływ pułapek powierzchniowych.

4.3.1 Opis układu

W prezentowanych badaniach wykorzystano układ transient reflection pump–probe o zakresie pracy 1–16 μm , umożliwiający osiąganie rozdzielczości czasowej rzędu 200 fs oraz opóźnień sięgających 15 ns. Takie parametry pozwalają na jednoczesne śledzenie ultraszybkich zjawisk tuż po wzbudzeniu, jak i wolniejszych procesów relaksacji. W pracy eksperymenty wykonywane były poprzez zastosowanie konfiguracji odbiciowej $\Delta R/R$.

Podstawowe elementy zestawu:

1. **Źródło pompujące:** Laser impulsowy o mocy 16 W w połączeniu z optycznym wzmacniaczem parametrycznym, dostrajany w zakresie od bliskiej do średniej podczerwieni.
2. **Generacja sondy:** Część impulsu jest wydzielana do wytworzenia wiązki sondy, która może być konwertowana do wymaganego zakresu (1–16 μm).
3. **Linia opóźniająca:** Mechaniczna linia opóźniająca, zmieniająca drogę optyczną wiązki sondy, zapewnia regulację opóźnienia nawet do 15 ns. Pozwala to na rejestrację zarówno ultraszybkich, jak i wolniejszych procesów relaksacji.
4. **Detekcja:** Pomiar zmian współczynnika odbicia realizuje się za pomocą detektorów MCT bądź InSb.

Rozdział 5

Otrzymane wyniki i analiza danych

5.1 Warstwy GaSbBi

W tym rozdziale zaprezentowane zostały badania warstw GaSbBi osadzonych na podłożu GaSb metodą MBE, otrzymanych w ramach współpracy Politechniki Wrocławskiej z Tampere University w Finlandii. Jest to kontynuacja oraz finalizacja badań przeprowadzonych w ramach mojej pracy magisterskiej pt. "Zbadanie dynamiki nośników ładunku w warstwach GaSbBi". Wyniki przedstawione w tym rozdziale zostały opublikowane w pracy *Influence of the Bismuth Content on the Optical Properties and Photoluminescence Decay Time in GaSbBi Films*, Tristan Smółka, Michał Rygała, Joonas Hilska, Janne Puustinen, Eero Koivusalo, Mircea Guina, and Marcin Motyka, ACS Omega 2023 8 (39), 36355-36360 [43].

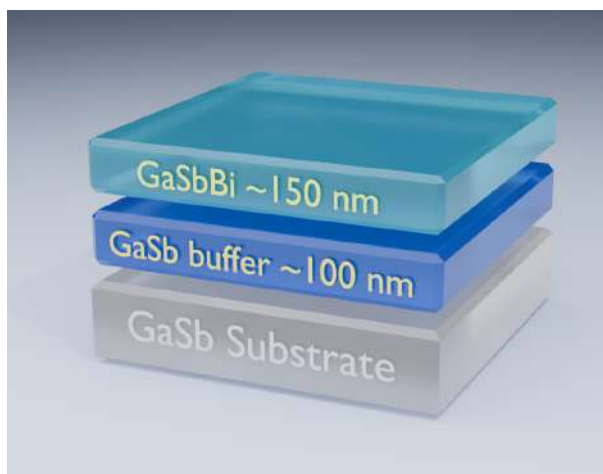
5.1.1 Motywacja oraz schemat badanych struktur

W ostatnich latach znaczną uwagę poświęcono półprzewodnikom z grupy III-V domieszkowanym atomami bizmutu (Bi), które wykazują unikalne właściwości elektroniczne i optyczne. W szczególności, wprowadzenie atomów bizmutu do struktury krystalicznej półprzewodników III-V prowadzi do zmniejszenia szerokości przerwy energetycznej oraz zwiększenia energii rozszczepienia spin-orbita [44, 45]. W porównaniu do materiałów półprzewodnikowych z grup III-V domieszkowanych azotem, materiały zawierające bizmut zachowują wysoką ruchliwość nośników ładunku [46], co czyni je szczególnie atrakcyjnymi w zastosowaniach optoelektronicznych, zwłaszcza w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni.

Jednakże, ze względu na duży rozmiar atomu Bi oraz jego niską energię wiązania z atomami grupy III, efektywne wprowadzenie atomów bizmutu do sieci krystalicznej materiałów III-V napotyka istotne ograniczenia. Bizmut wykazuje skłonność do segregacji na powierzchni wzrostu kryształu [47] oraz do odparowy-

wania podczas wzrostu [48], co utrudnia kontrolowaną syntezę tych materiałów. Pomimo wymienionych trudności jednym z obiecujących stopów należących do tej grupy materiałów jest GaSbBi, który wykazuje potencjalne zastosowania w zakresie średniej podczerwieni. Stop GaSbBi wzbudził szczególne zainteresowanie ze względu na możliwość jego zastosowania w laserach i detektorach podczerwieni, jednak większość dotychczasowych badań koncentrowała się na optymalizacji procesów wzrostu oraz analizie właściwości strukturalnych tego materiału. Wciąż niewiele prac poświęcono jego właściwościom optycznym [49], a dynamika nośników w strukturach opartych na GaSbBi, takich jak studnie kwantowe GaInSbBi/GaSb, dopiero zaczyna być systematycznie badana. W tym rozdziale szczególną uwagę poświęcono badaniom czasów zaniku fotoluminescencji w objętościowych warstwach GaSbBi. Wyniki tych badań mogą mieć istotne znaczenie dla dalszego rozwoju laserów pracujących w zakresie podczerwieni. Dynamika nośników odgrywa również kluczową rolę w konstrukcji półprzewodnikowych zwierciadeł nasycalnych (semiconductor saturable absorber mirrors, SESAM), które znajdują zastosowanie w laserach typu mode-lock [50]. W tych układach krytyczne znaczenie ma dobór parametrów materiału aktywnego, aby uzyskać określone czasy zaniku PL, umożliwiające stabilną pracę układu w trybie pasywnego blokowania modów. Niniejsze badania koncentruje się na zbadaniu warstw GaSbBi pod kątem ich potencjalnego zastosowania w tego typu układach, analizując mechanizmy rekombinacji nośników oraz ich wpływ na parametry optyczne materiału.

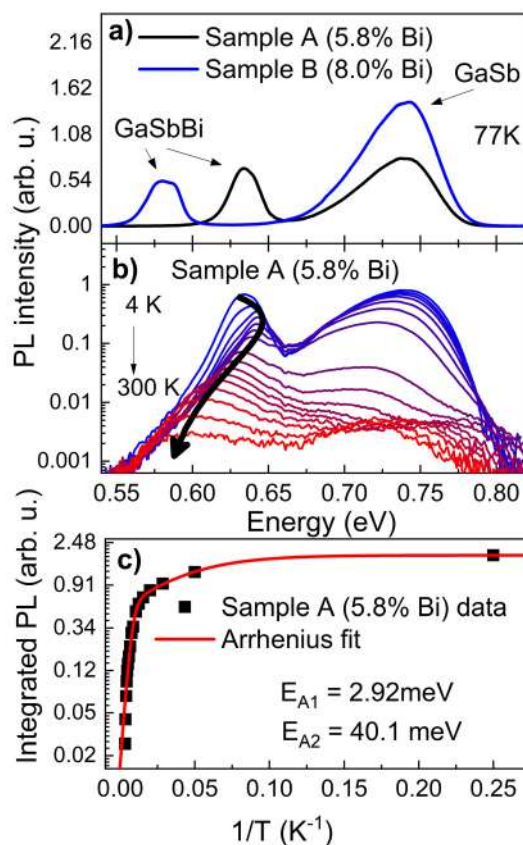
Do badań posłużyły dwie próbki warstw GaSbBi o koncentracjach bizmutu na poziomie 5.8% (próbka A) oraz 8.0% (próbka B), których schemat został przedstawiony na rysunku 5.1. Składały się one z warstwy GaSbBi (o wspomnianym składzie) o grubości 150 nm wzrosniętych na $500\text{ }\mu\text{m}$ (100) podłożach *n*-GaSb oraz rozdzielonych 100 nm warstwą buforującą ze stopu GaSb. Struktury te były wytworzone za pomocą epitaksji z wiązki molekularnej (MBE).



Rysunek 5.1: Rysunek przedstawiający schemat badanej struktury GaSbBi.

5.1.2 Badania fotoluminescencji w funkcji temperatury

Pomiar fotoluminescencji dla obu próbek wykazał obecność dwóch maksimum emisji (rysunek 5.2a). Pierwsze, szerokie maksimum emisji w pobliżu 0,75 eV jest obserwowane w obu próbkach i można go przypisać emisji pochodzącej z przejścia międzypasmowego domieszkowanego na typ n podłoża GaSb. Drugi, znajdujący się przy niższych energiach, odpowiada emisji z krawędzi pasma GaSbBi i osiąga 0,63 eV oraz 0,58 eV odpowiednio dla próbek A i B. Wraz ze wzrostem zawartości bizmutu od próbki A do B, szerokość pasma wzbronionego ulega redukcji, co skutkuje przesunięciem drugiego maksimum ku niższym energiom w próbce B. Jak wykazano w literaturze [51, 52], zmiana szerokości przerwy energetycznej może być oszacowana na około 30 meV na 1% Bi. Analizując wyniki przedstawione na rysunku 5.2(a) otrzymano wartość zbliżoną 27 meV na procent atomów bizmutu.



Rysunek 5.2: (a) Widma PL w niskiej temperaturze dla próbek A (5,8% Bi) i B (8,0% Bi). (b) Widma PL próbki A w funkcji temperatury, z czarną strzałką wskazującą charakterystyczne zachowanie „S” związane z obecnością stanów zlokalizowanych. (c) Wykres Arrheniusa dla maksimum GaSbBi, prezentujący energie aktywacji związane z rekombinacją ekscytonową i pułapkowaniem nośników przez klastry Bi [43].

Pomiar fotoluminescencji w funkcji temperatury (rysunek 5.2b) wykonany dla próbki A wykazał, że energia emisji z warstwy GaSbBi wykazuje charakterystyczny kształt litery „S” w zakresie niskich temperatur, co wskazuje na obecność stanów zlokalizowanych w pasmie wzbronionym GaSbBi. Stany te mogą być związane z defektami powstającymi podczas wzrostu oraz z klasteryzacją bądź agregacją atomów Bi. Analogiczne właściwości zaobserwowano również dla próbki B.

Dalsza analiza została przeprowadzona poprzez dopasowanie danych równaniem Arrheniusa [53]. Intensywności emisji, rozumiana przez całkę pod krzywą sygnału PL, została wyrysowana w funkcji odwrotności temperatury, co umożliwiło określenie energii aktywacji procesów emisyjnych dla sygnału optycznego związanego z krawędzią pasma (0,63 eV) (sytuacja przedstawiona na rysunku 5.2c. Sygnał fotoluminescencji z warstwy GaSbBi został wyodrębniony tylko od strony niskich energii do maksymalnej wartości 0,65 eV dla próbki A oraz 0,62 eV dla próbki B, co wyeliminowało wpływ sygnału emisji pochodzącego z GaSb na analizę. Aby osiągnąć optymalne dopasowanie funkcji do danych, zastosowano model podwójnej funkcji Arrheniusa, opisaney równaniem 5.1:

$$I_{\text{int}}(1/T) = I_0 \left(1 + B_1 e^{-E_{a1}/k_B T} + B_2 e^{-E_{a2}/k_B T} \right) \quad (5.1)$$

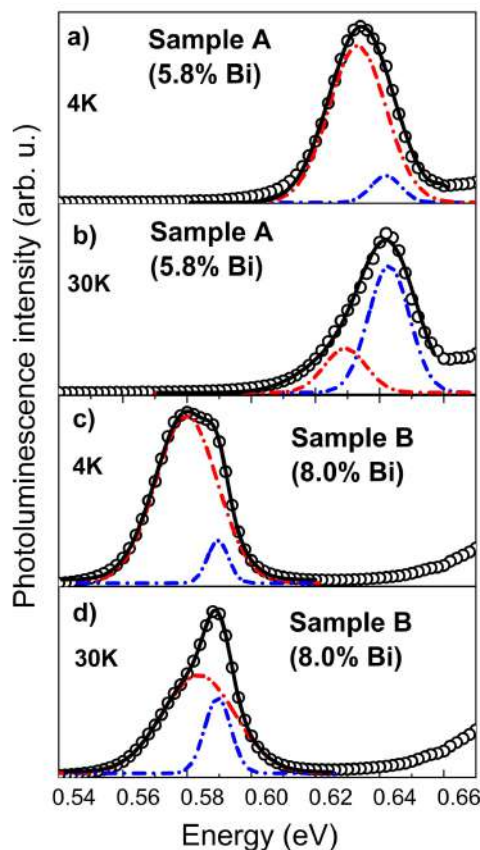
gdzie: I_0 to początkowa intensywność, $E_{a1,2}$ – energie aktywacji, $B_{1,2}$ – współczynniki przedwykładnicze, a k_B – stała Boltzmanna.

Dopasowanie modelu pozwoliło uzyskać energie aktywacji wynoszące 2,92 i 40,10 meV dla próbki A oraz 6,0 i 43,20 meV dla próbki B. Niższe energie aktywacji można powiązać z procesem ucieczki nośników ze stanów pułapkowych indukowanych przez klastery bizmutu w strukturze krystalicznej.

Jak przedstawiono na rysunku 5.3, analizowane maksimum związane z krawędzią pasma GaSbBi składa się z dwóch sygnałów. Kształt zmierzonego sygnału można dopasować przy użyciu podwójnej funkcji Gaussa (czerwone i niebieskie przerywane krzywe). Sygnał o wyższej energii (niebieski) jest związany z rekombinacją ekscytonową, natomiast pik o niższej energii (czerwony) może pochodzić ze stanów zlokalizowanych związanych z klasteryzacją atomów bizmutu.

Dla próbki A, porównując panele a i b na rysunku 5.3, można zaobserwować zmiany w proporcjach obu składowych sygnału w sumarycznym obrysie maksimum. W temperaturze 4 K proces emisji jest w głównej mierze determinowany przez przejścia związane z defektami. Wraz ze wzrostem temperatury dominującym mechanizmem staje się rekombinacja ekscytonowa, a wpływ przejść defektowych maleje. Analogiczna analiza dla próbki B (panele c i d) wykazuje podobną ewolucję sygnału, jednak przy 30 K widmo nadal jest zdominowane przez przejścia związane z defektami zlokalizowanymi. Może to stanowić pierwszą wskazówkę, że

wzrost koncentracji atomów bizmutu prowadzi do zwiększenia liczby centrów lokalizacji przez intensyfikację procesu klasteryzacji.



Rysunek 5.3: Ewolucja temperaturowa widm fotoluminescencji (czarne punkty) dla próbek 5,8%Bi (a, b) i 8,0%Bi (c, d), pokazująca spadek intensywności emisji ze stanów defektowych (czerwona krzywa) i wzrost emisji z krawędzi pasma GaSbBi (niebieska krzywa). Czarna krzywa to suma dopasowanych komponentów [43].

Pierwszym wnioskiem wynikającym zarówno z dopasowania Arrheniusa, jak i analizy widm fotoluminescencji w niskiej temperaturze, jest to, że im większa ilość atomów bizmutu zostaje wprowadzona do sieci krystalicznej, tym większa energia jest wymagana do uwolnienia zlokalizowanych nośników ze stanów pułpkowych. Dla próbki A temperatura odpowiadająca energii aktywacji defektów (2,92 meV) wynosi 34 K, co znajduje odzwierciedlenie w ewolucji temperaturowej widm. W temperaturze 30 K emisja ze stanów związanych z defektami strukturalnymi jest znacznie słabsza (rysunek 5.3).

W przypadku próbki B emisja pochodząca ze zlokalizowanych nośników jest wyraźnie silniejsza niż w próbce A (w temperaturze 30 K) i pozostaje zauważalna nawet do 70 K. Jest to zgodne z temperaturą obliczoną na podstawie energii aktywacji (6,0 meV). Wyższe energie aktywacji (bliskie 40 meV) są istotnie więk-

sze niż energia wiązania ekscytonów (rzędu kilku meV). Wartości te są bliskie wynikowi zaobserwowanemu już wcześniej w pracy [54], gdzie wysokie energie aktywacji (około 55 meV) zostały przypisane temperaturowemu tłumieniu fotoluminescencji z przerwy energetycznej GaSbBi.

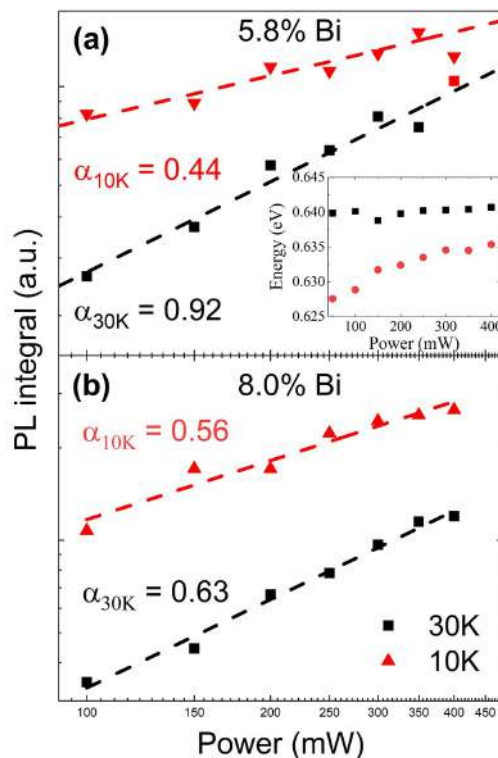
Dodatkowo warto wspomnieć, iż otrzymane wyniki są zgodne z pomiarami spektroskopii Ramana przedstawionymi we wcześniejszych badaniach nad GaSb-Bi, w których zaobserwowano mody drgań związane z klasteryzacją bizmutu w sieci krystalicznej [47]. To zjawisko może mieć istotny wpływ na właściwości optyczne badanych próbek, prowadząc do mechanizmu pułapowania nośników.

5.1.3 Badania fotoluminescencji w funkcji mocy wiązki pobudzającej

W celu dalszej weryfikacji wcześniejszej analizy przeprowadzono pomiary fotoluminescencji w funkcji mocy wzbudzenia laserowego. Analiza widm została przedstawiona na rysunku 5.4 a, b odpowiednio dla próbek A i B. Czarnymi kwadratami oraz dopasowanymi prostymi oznaczono analizę przeprowadzoną dla danych uzyskanych w temperaturze 10 K, natomiast czerwone trójkąty i proste odnoszą się do analizy danych zarejestrowanych w temperaturze 30 K. Dopasowanie przeprowadzono zgodnie ze wzorem:

$$I_{\text{PL}}(P) = \beta P_{\text{exc}}^{\alpha}, \quad (5.2)$$

gdzie I_{PL} to całkowita zintegrowana intensywność fotoluminescencji, P_{exc} to moc wzbudzenia, natomiast β i α są parametrami dopasowania. Współczynnik β odpowiada wydajności emisji. Wartość wykładnika α wskazuje na dominujący mechanizm rekombinacji: $\alpha = 1$ oznacza rekombinację ekscytonową a $\alpha = 2$ odpowiada rekombinacji swobodnych nośników [55]. Przypadek pośredni, w którym występuje zarówno rekombinacja ekscytonowa, jak i rekombinacja swobodnych nośników, zachodzi dla $1 < \alpha < 2$. Natomiast gdy $\alpha < 1$ wskazuje to na emisję związaną z defektami krystalicznymi [56, 57].



Rysunek 5.4: Fotoluminescencja w funkcji mocy dla próbek 5,8% Bi (a) i 8,0% Bi (b) w temperaturach 10 K i 30 K (skala log-log). Po dopasowaniu liniowym współczynnik α dla próbki 5,8% Bi wynosi < 1 przy 10 K, ale zbliża się do 1 przy 30 K. W próbce 8,0% Bi w obu przypadkach $\alpha < 1$. Wstawka pokazuje zależność energii fotoluminescencji w funkcji mocy wiązki pobudzającej [43]. Dla czerwonych punktów można zaobserwować charakterystyczne dla stanów defektowych wysycenie sygnału.

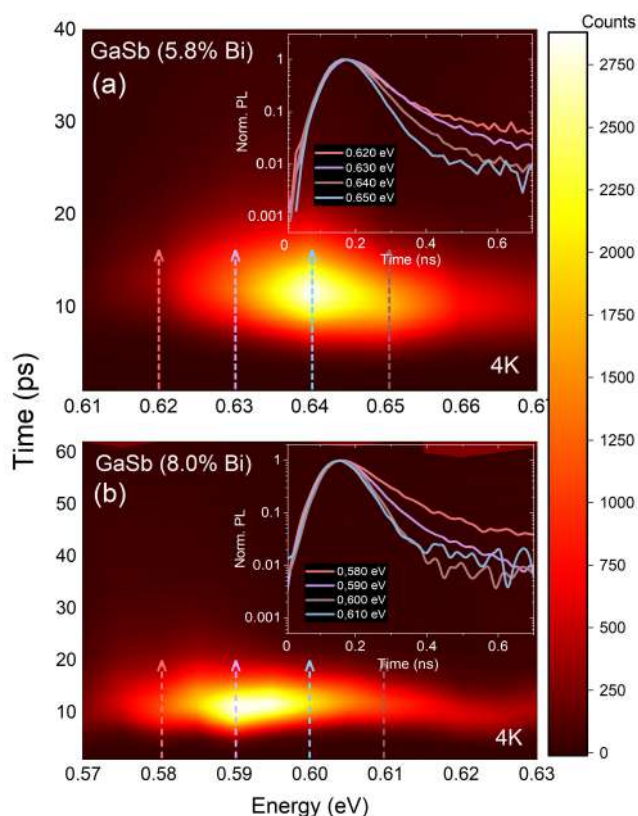
Jak pokazują wyniki, w temperaturze 10 K wartość parametru α jest znacznie mniejsza od 1, co oznacza, że emisja w tej temperaturze jest zdominowana przez efekt klasteryzacji bizmutu. W temperaturze 30 K wartość parametru α pozostaje praktycznie bez zmian, o wartości takiej jak przy 10 K dla próbki B, natomiast dla próbki A wzrasta niemal do 1. Otrzymane wyniki są zgodne z wcześniejszą analizą fotoluminescencji w funkcji temperatury, która sugerowała, że efekt klasteryzacji bizmutu jest silniejszy w próbce B niż w próbce A.

Dodatkowo zaobserwowano przesunięcie się emisji w kierunku wyższych energii, co przedstawiono we wstawce rysunku 5.4a. Zjawisko to jest zgodne z obecnością stanów zlokalizowanych. Przesunięcie ku wyższym energiom jest najbardziej wyraźne w temperaturze 10 K, natomiast w temperaturze 30 K efekt ten jest znacznie słabszy i związany ze zmianą charakteru przejścia.

5.1.4 Badania procesów dynamiki nośników ładunku

Głównym celem niniejszych badań było określenie czasów zaniku emisji radiacyjnej fotoluminescencji w badanych przy użyciu metody fotoluminescencji czasowo-rozdzielczej. Typowo, pomiary w zakresie średniej podczerwieni są szczególnie problematyczne, m.in. ze względu na brak dostępnych kamer smugowych dla tego zakresu widmowego, co wymagało do tej pory stosowania zastosowania zaawansowanych technik, takich jak konwersja do wyższych energii (technika up-conversion) [58] lub pomiary metodą pompa-sonda [59]. W przypadku omawianych badań zastosowano układ wykorzystujący nadprzewodzący detektor pojedynczych fotonów, co umożliwiło przeprowadzenie badań w domenie czasowej.

Przeprowadzone eksperymenty dostarczyły informacji o ewolucji czasowej całego widma fotoluminescencji, co jest niezwykle użyteczne przy analizie czasu zaniku z różnych stanów emisyjnych. Rysunek 5.5 przedstawia mapy spektralno-czasowe sygnału fotoluminescencji dla próbki A (panel a) oraz próbki B (panel b).



Rysunek 5.5: Czasowo-rozdzielcze widma fotoluminescencji dla obu próbek w 4 K, przedstawione jako mapy zależności spektralno-czasowej. (a) Próbką 5,8% Bi, (b) Próbką 8,0% Bi. Wstawki pokazują znormalizowany zanik fotoluminescencji dla czterech wybranych energii, oznaczonych kolorowymi strzałkami [43].

Liczba zliczeń reprezentuje zmianę intensywności sygnału, przedstawioną za pomocą skali kolorystycznej; oś y odpowiada skali czasowej procesu zaniku, natomiast oś x przedstawia skalę energetyczną sygnału PL. We wstawkach pokazano znormalizowane zaniki sygnału PL dla czterech przykładowych energii, wskazanych pionowymi strzałkami na głównych wykresach.

Czas zaniku emisji uzyskany z takich widm można wyrazić zależnością:

$$\frac{1}{\tau_{\text{PL}}} \propto \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}, \quad (5.3)$$

gdzie τ_{PL} to całkowity czas zaniku fotoluminescencji, τ_r – czas zaniku rekombinacji radiacyjnej, a τ_{nr} – czas zaniku rekombinacji nieradiacyjnej. W przeprowadzonych badaniach, gdy pomiary są wykonywane w temperaturze 4 K, zakładamy, że zachodzą jedynie procesy radiacyjne, co upraszcza równanie i umożliwia określenie charakterystycznej stałej zaniku fotoluminescencji.

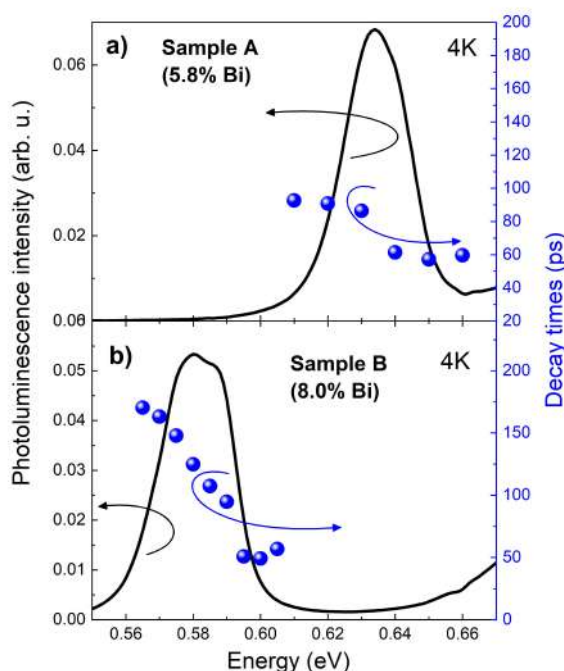
Dopasowanie czasowo-rozdzielczych widm fotoluminescencji funkcją:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau_{\text{PL}}} \quad (5.4)$$

pozwala na wyznaczenie stałej czasu zaniku fotoluminescencji τ_{PL} .

Wyznaczony czas zaniku emisji, przedstawiony na rysunku 5.6, oznaczono jako niebieskie punkty, a dla porównania nałożono widma fotoluminescencji (czarna krzywa) dla obu próbek. Analizując sygnał od strony wyższych energii (krawędzi pasma), obserwujemy, że czas zaniku jest podobny dla obu próbek i mieści się w zakresie 50–60 ps. Natomiast w zakresie niższych energii sygnał wykazuje istotne różnice pomiędzy próbkami. Dla próbki A czas ten wynosi około 80–100 ps (rysunek 5.6a), podczas gdy dla próbki B wzrasta do wartości rzędu 150–180 ps (rysunek 5.6b).

Zjawisko to można wyjaśnić ponownie rosnącą liczbą klastrów bizmutu w sieci krystalicznej. Efekt ten był także obserwowany w warstwach GaSbBi badanych spektroskopią anihilacji pozytonów [60] oraz warstwach GaAsBi [61]. Wraz ze wzrostem koncentracji bizmutu liczba klastrów zdolnych do pułapkowania nośników wzrasta, co prowadzi do wydłużenia czasu zaniku fotoluminescencji. Podobne obserwacje odnotowano w badaniach prowadzonych nad studniami kwantowymi typu II GaAsSb/GaAs [62], gdzie wydłużenie czasu zaniku PL było związane z centrami lokalizacji, wynikającymi z segregacji antymonu na heterointerfejsie GaAsSb/GaAs [63].



Rysunek 5.6: Widmo fotoluminescencji (czarna krzywa) z zaznaczonymi czasami zaniku (niebieskie punkty) dla obu próbek. Znaczny wzrost czasu zaniku obserwowany w pobliżu energii emisji stanów defektowych. Czas zaniku rośnie wraz ze wzrostem zawartości Bi: 80 ps dla 5,8% Bi i 150 ps dla 8,0% Bi [43].

5.1.5 Podsumowanie

Podsumowując, przeprowadzono pomiary fotoluminescencji, wykorzystując spektroskopię Fouriera (FTPL), które potwierdziły wartości przerwy energetycznej dla obu próbek: 0,63 eV dla próbki zawierającej 5,8% Bi oraz 0,58 eV dla próbki z 8,0% Bi. Analiza fotoluminescencji w funkcji temperatury umożliwiła wyznaczenie dwóch energii aktywacji dla maksimum emisji, co sugeruje istnienie dwóch procesów rekombinacyjnych o zbliżonych energiach. Uzyskane wartości (2,92 i 6,04 meV) przypisano mechanizmowi pułapowania nośników przez klastry bizmutu.

Analiza fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzania laserowego wykazała, że współczynniki potęgowe dla niskich temperatur były charakterystyczne dla procesów związanych z obecnością defektów, w przeciwieństwie do widm rejestrowanych dla temperatur wyższych, gdzie współczynniki przyjmowały wartości typowe dla przejść ekscytonowych.

Dodatkowo przeprowadzono czasowo-rozdzielcze pomiary fotoluminescencji (TRPL), co umożliwiło wyznaczenie charakterystycznych czasów zaniku sygnału PL. Stała zaniku fotoluminescencji zmieniała się w zakresie od 50 do 100 ps dla struktury o niższej zawartości bizmutu oraz między 80–180 ps dla warstwy ze

zwiększoną ilości atomów bizmutu. Badania te są konsystentnym uzupełnieniem interpretacji związanej z klasteryzacją atomów bizmutu, wpływającą na wydłużenie czasów zaniku sygnału PL.

5.2 Warstwy In(As)SbBi

W tym rozdziale opisane są badania nad warstwami InSbBi oraz InAsSbBi. Materiały te zostały zbadane pod względem ich właściwości optycznych dla przerwy energetycznej, jak i pasma rozszczepionego spin-orbita. Dodatkowym aspektem było zbadanie dynamiki nośników w tych strukturach. Badania te zostały przygotowane we współpracy Politechniki Wrocławskiej z University of Texas at Austin (USA). Obecnie trwają prace nad finalną wersją manuskryptu zawierającą omówione poniżej wyniki badań. (Tristan Smółka, Agata Tołłoczko, Michał Rygała, Corey White, Seth Bank, Robert Kudrawiec and Marcin Motyka, *'Influence of bismuth on the energy gap, spin orbit splitting and carrier dynamics in In(As)SbBi layers'*)

5.2.1 Wprowadzenie

W ostatnich latach coraz większe zainteresowanie budzą rozcieńczone bizmitem materiały III-V, w których niewielki dodatek bizmutu (Bi) znacząco modyfikuje strukturę pasmową, powodując obniżenie przerwy energetycznej (E_g) oraz zwiększenie energii rozszczepienia pasma spinowo-orbitalnego (Δ_{SO}) [64, 65]. W odróżnieniu od rozcieńczonych azotków (np. InGaAsN), bizmutki zachowują stosunkowo wysoką ruchliwość elektronów [66], co czyni je atrakcyjnymi dla urządzeń optoelektronicznych pracujących w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni. Z jednej strony wprowadzenie Bi do sieci III-V jest trudne technologicznie z powodu dużej objętości atomu Bi i jego ograniczonej rozpuszczalności – Bi może się segregować bądź tworzyć wyspy podczas epitaksji [67, 68] – jednak optymalizacja procesów wzrostu umożliwia uzyskiwanie wysokiej jakości warstw.

Dotychczas wiele badań koncentrowało się na materiałach takich jak GaAsBi czy GaSbBi [43] (jak te opisane w jednym z poprzednich rozdziałów), a także na studiach dynamiki nośników w strukturach studni kwantowych GaInSbBi/GaSb [69]. W rozdziale tym przedstawione zostaną zagadnienia związane z innym obiecującym układem materiałowym, jakim jest InSb_{1-x}Bi_x (InSbBi) oraz jego pochodne wzbogacone niewielkim dodatkiem As (InAsSbBi).

InSb charakteryzuje się wąską przerwą energetyczną (ok. 0,23 eV w temperaturze 77K) wprowadzenie Bi ma na celu dalsze wydłużenie długości fali emisji, a przy tym modyfikację rozszczepienia pasma spin-orbita. Z punktu widzenia lasera o emisji w średniej podczerwieni istotne jest, by stosunek Δ_{SO} do E_g był na tyle duży, aby możliwe było ograniczenie strat nefotonowych związanych z procesami Augera (np. CHSH) [70]. W niniejszym rozdziale opisany zostanie wpływ Bi na przerwę energetyczną i Δ_{SO} w InSbBi (oraz w InAsSbBi) oraz dynamikę nośników mierzoną metodą pompa-sonda.

Modyfikacje struktury pasmowej w bizmutkach III-V

Wprowadzenie bizmutu do półprzewodników III-V powoduje charakterystyczne zmiany w strukturze pasmowej, głównie w obrębie pasm walencyjnych. Model tzw. *valence band anticrossing* (VBAC) [64] opisuje, w jaki sposób elektrony walencyjne oddziałują ze stanami lokalnymi pochodzącymi od atomów Bi (o konfiguracji $6p$), prowadząc do silnego wygięcia (ang. *bowing*) parametrów przerwy energetycznej i innych wielkości (jak Δ_{SO}). Wiele prac dowodzi, że takie efekty są szczególnie silne w GaAsBi [64], natomiast w wąskoprzerwowych materiałach (np. InSb) zmiany mogą być bardziej subtelne [71, 72].

W InSbBi spodziewane jest niewielkie, acz zauważalne obniżenie E_g rzędu 30 meV/%Bi [73]. Ponadto niewielki dodatek As w InAsSbBi może także korygować naprężenia w sieci i w mniejszym stopniu wpływać na E_g , jako że InAs ma znacznie szerszą przerwę energetyczną niż InSb.

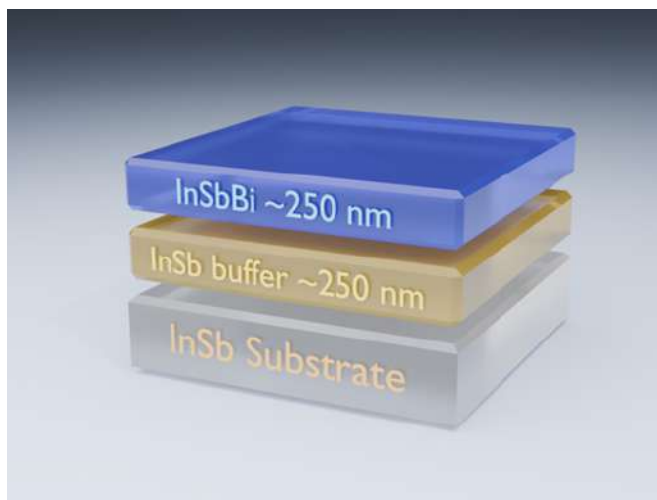
Sprężenie spin-orbita i wpływ bizmutu na Δ_{SO}

Rozszczepienie spin-orbita (Δ_{SO}) w półprzewodnikach III-V jest ściśle związane z orbitalami p w paśmie walencyjnym. Duża liczba atomowa Bi przekłada się na silne efekty relatywistyczne, które mogą znacząco zmieniać położenie pasma SO względem pasma ciężkich czy lekkich dziur [64, 71]. W wielu bizmutkach (np. GaAsBi) obserwowano tzw. *gigantyczne* wygięcie Δ_{SO} , gdyż obecność Bi silnie podnosi tę energię [64]. Dla InSbBi teoretyczne wyliczenia sugerowały raczej niewielkie zmiany Δ_{SO} [72], ale dotąd brakowało szczegółowych danych doświadczalnych.

Parametr Δ_{SO} ma duże znaczenie w kontekście rekombinacji Augera (zwłaszcza procesu CHSH), w którym przeniesienie dziury do pasma SO umożliwia niepromienistą rekombinację nośników. Jeżeli $\Delta_{SO} > E_g$, pewne kanały Augera mogą zostać wyparte energetycznie, co w konsekwencji może zwiększać czasy życia nośników i poprawiać sprawność laserów w średniej podczerwieni [70].

5.2.2 Badane struktury

Omawiane w pracy warstwy InSbBi i InAsSbBi wyprodukowano metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) na podłożach z InSb [73]. W przypadku InSb_{1-x}Bi_x zbadano trzy próbki (A, B, C) o zawartościach Bi odpowiednio ok. 0,7%, 1,3% i 1,8%, plus próbkę referencyjną z czystego InSb ($x = 0$). Każda warstwa InSbBi ma grubość rzędu 250 nm i jest osadzona na cienkim buforze InSb, także na podłożu InSb. Schematyczną strukturę pokazano na Rys. 5.7.



Rysunek 5.7: Schemat budowy próbek InSbBi oraz InAsSbBi. Każda próbka InSbBi to ok. 250 nm warstwa $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ na buforze InSb i podłożu InSb. Próbki InAsSbBi zawierają podobną warstwę (z pewnym udziałem As). Rysunek nie jest w skali.

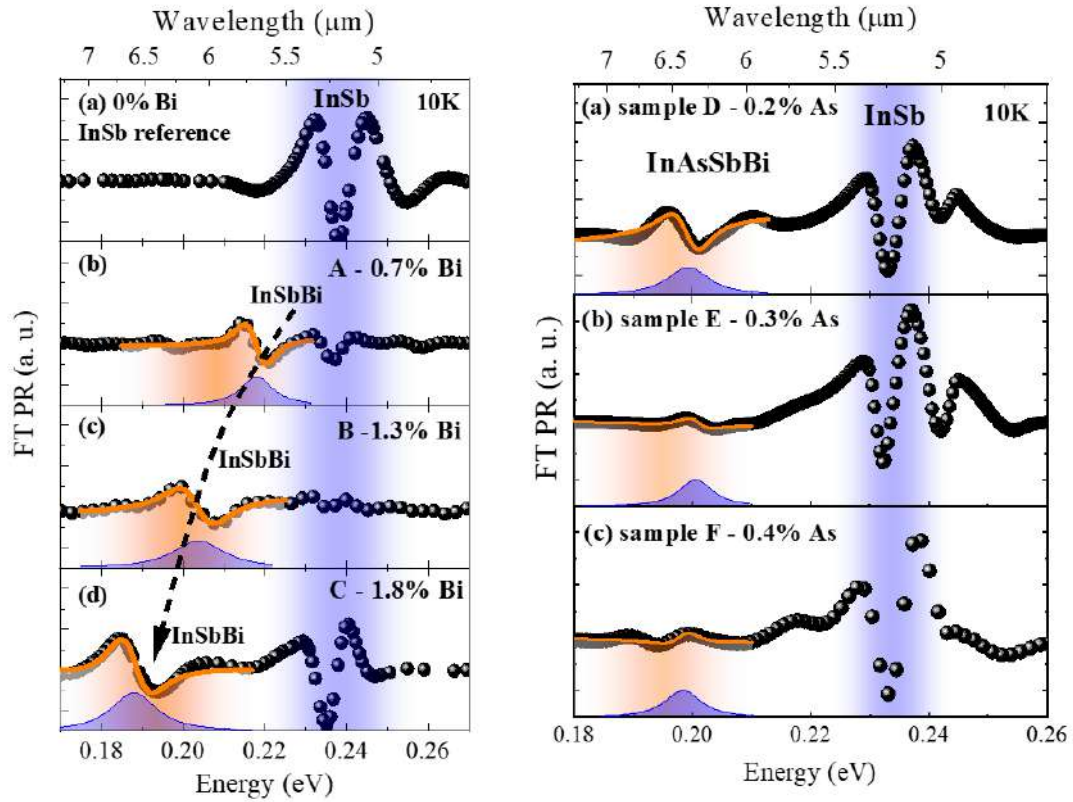
Dodatkowo zbadano cztery próbki InAsSbBi o stałej zawartości Bi (ok. 1,3%) i zmieniającym się udziale As (0,2–0,4%). Warstwy te również mają grubość 250 nm. Szczegółowe dane dotyczące wyników rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej (XRD) oraz warunków wzrostu opisano w [73]. Metody te potwierdzają, że bizmut wprowadzony do struktury jest raczej jednolicie w sieci krystalicznej (bez tworzenia wysp Bi), a niewielki dodatek As pomaga w kontrolowaniu naprężeń.

Do badań zastosowano dwie uzupełniające się techniki: (1) fotoodbicie (PR). W zakresie MIR pomiary wykonano za pomocą układu FTIR a w zakresie bliskiej podczerwieni w klasycznym układzie wykorzystującym monochromator z siatkami dyfrakcyjnymi, w celu odpowiednio, wyznaczenia energii przejść między pasmem przewodnictwa a pasmem walencyjnym E_0 , oraz pasmem przewodnictwa i pasmem spin-orbita $E_0 + \Delta_{\text{SO}}$. Druga zastosowana technika (2) to spektroskopia pump-probe służąca do badania kinetyki nośników.

5.2.3 Wyniki i dyskusja

Energia przerwy (E_g) i rozszczepienia spin-orbita (Δ_{SO})

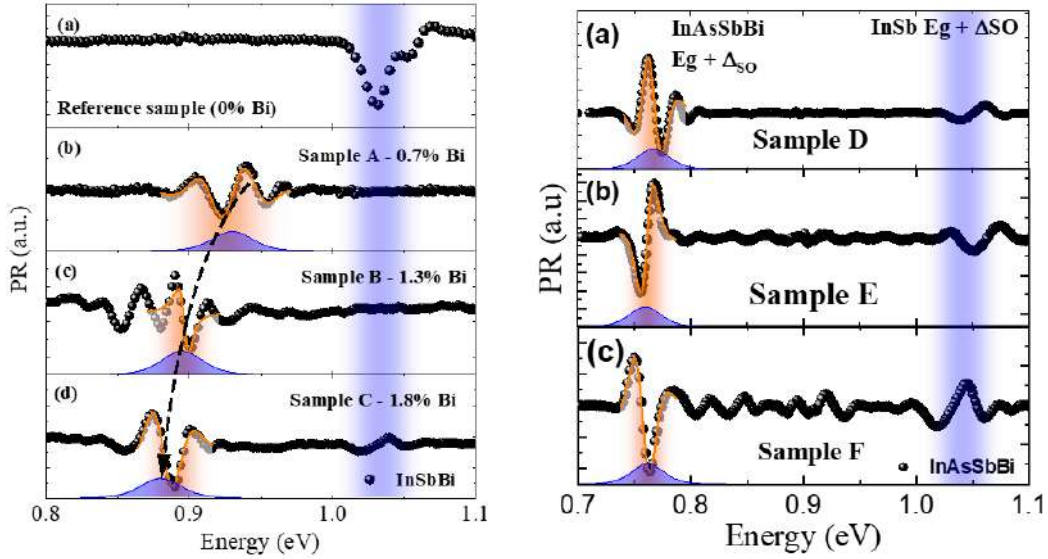
Na Rys. 5.8 przedstawiono widma fotoodbicia otrzymanego w temperaturze 10 K dla warstw InSbBi (po lewej stronie) oraz InAsSbBi (po prawej).



Rysunek 5.8: Dane z pomiaru fotoodbicia (FTIR) dla przejść fundamentalnych w warstwach In(As)SbBi i w podłożu InSb: próbki procentowe InSbBi (po lewej) oraz InAsSbBi (po prawej). Pomarańczowe linie oznaczają rezultat dopasowania danych eksperymentalnych. krzywą teoretyczną

Dla InSbBi widać wyraźne przesunięcie maksimum związanego z przejściem podstawowym w stronę niższych energii wraz ze wzrostem zawartości Bi: od ok. 0,218 eV (0,7% Bi) przez 0,203 eV (1,3% Bi) do 0,188 eV (1,8% Bi). Dla próbki referencyjnej InSb (0% Bi) przejście z fundamentalnej przerwy wzbronionej obserwujemy przy ok. 0,235 eV. Otrzymujemy więc redukcję przerwy o ok. 47 meV przy dodaniu 1,8% Bi, co odpowiada ~ 3 meV/0,1%Bi, czyli ok. -30 meV/%Bi. W przypadku InAsSbBi widać, że próbki o tym samym udziale Bi (1,3%), ale różnym As (0,2–0,4%), mają zbliżone energie przejścia E_0 w okolicach 0,20 eV (brak istotnego przesunięcia wraz ze wzrostem As).

Do określenia wartości Δ_{SO} przeprowadzono pomiary w zakresie wyższych energii (NIR). Na Rys. 5.9 pokazano widma fotoodbicia, gdzie widzimy przejście $E_0 + \Delta_{SO}$ w próbkach InSbBi (lewy panel) oraz InAsSbBi (prawy panel).

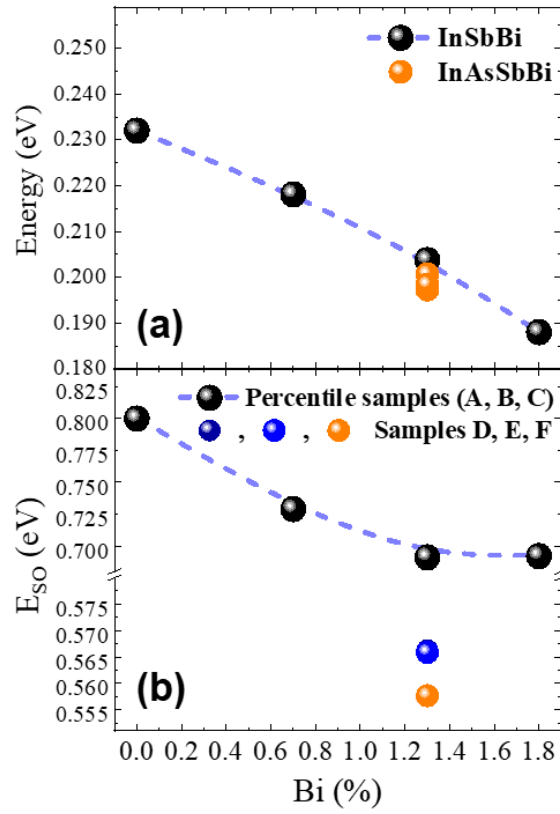


Rysunek 5.9: Dane z fotoodbicia (PR) dla przejścia $E_g + \Delta_{SO}$: próbki InSbBi (po lewej) i InAsSbBi (po prawej). Pomarańczowe linie oznaczają rezultat dopasowania danych eksperymentalnych krzywą teoretyczną

Dla warstw InSbBi (np. 1,3% Bi) przejście to występuje przy ok. 0,895 eV, a dla 1,8% Bi przy ok. 0,880 eV – dla porównania w czystym InSb (podłoże) odpowiada ono ok. 1,05 eV. Dla warstw InAsSbBi (Bi 1,3%, As 0,2–0,4%) otrzymano cechy absorpcyjne o energiach, ok. 0,75 eV.

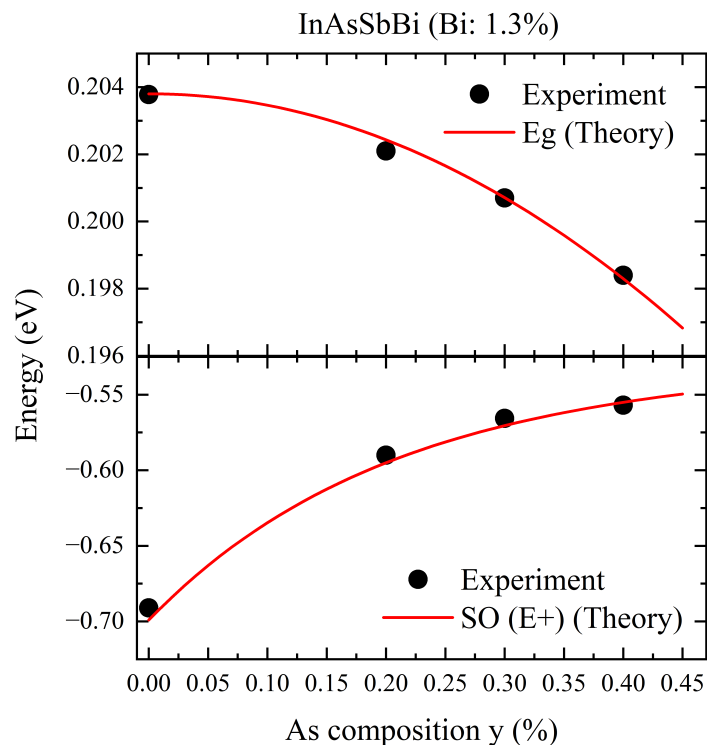
Na Rys. 5.10 zebrano wartości E_0 i obliczone Δ_{SO} (jako różnica między $E_0 + \Delta_{SO}$ i E_0) w funkcji zawartości Bi.

Dla InSbBi (punkty czarne) Δ_{SO} maleje z 0,81 eV (InSb) do ok. 0,69–0,71 eV przy 1,3–1,8% Bi. Przy małych stężeniach Bi spadek jest dość szybki, później ulega nasyceniu. Ta obserwacja stoi w sprzeczności z wcześniejszymi przewidywaniami teoretycznymi mówiącymi o niewielkiej zmianie rzędu paru meV/%Bi [72, 71]. W praktyce otrzymujemy znaczące wygięcie (tzw. *bowing*) tego parametru, co sugeruje silniejsze oddziaływanie stanów Bi w paśmie walencyjnym InSb, niż przewidziano w prostych modelach. Jeszcze większą redukcję wartości Δ_{SO} obserwuje się w InAsSbBi (punkty kolorowe): dla próbki z ok. 1,3% Bi, ale z 0,3% As, Δ_{SO} wynosi ok. 0,56 eV. Oznacza to dodatkowy wpływ atomów As na położenie pasma SO. Jednym z czynników, który może za to odpowiadać, jest fakt, że w InAs wartość Δ_{SO} jest znacznie mniejsza niż w InSb (ok. 0,41 eV vs 0,80 eV dla InSb).



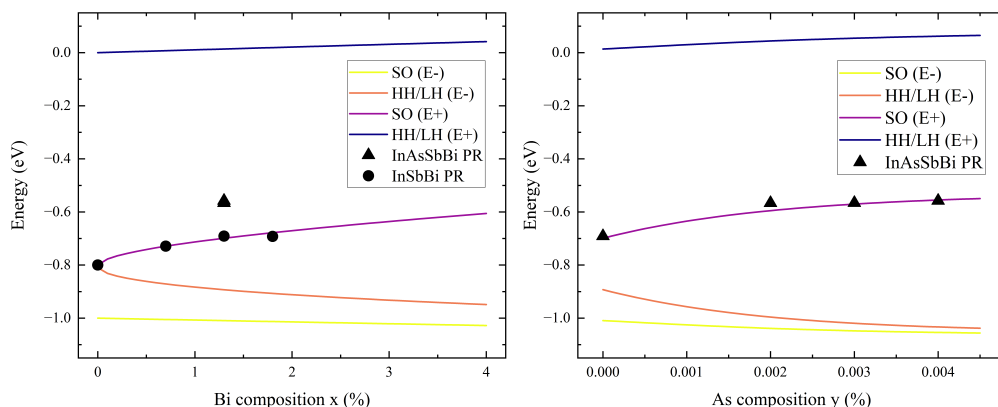
Rysunek 5.10: Przesunięcie energii uzyskane z fotoodbicia dla wszystkich próbek, obejmujące przerwę energetyczną (E_g) (panel a) oraz energię pasma SO (panel b)

Jedną z interpretacji może być również to, że rozcieńczone domieszki Bi w półprzewodnikach III–V wywierają istotny wpływ na strukturę pasma walencyjnego poprzez mechanizm antycrossingu pasma walencyjnego [40]. W stopie InSbBi atomy Bi (mniej elektroujemne niż Sb) wprowadzają rezonansowe poziomy domieszkowe zlokalizowane blisko wierzchołka pasma walencyjnego InSb, które silnie sprzęgają się z pasmem walencyjnym [40]. Taka interakcja powoduje rozszczepienie pasma walencyjnego i podniesienie energii pasma SO, prowadząc do powiększenia wartości Δ_{SO} (efekt tzw. olbrzymiego ugięcia spin-orbita) [44]. Jednak zastąpienie nawet niewielkiej części Sb bardziej elektroujemnym As (jak w stopie InAsSbBi) zmienia położenie poziomów domieszkowych Bi – są one silniej związane (tj. leżą głębiej poniżej wierzchołka pasma walencyjnego), przez co ich rezonans z pasmem walencyjnym ulega osłabieniu. W rezultacie maleje efektywność oddziaływania antycrossingowego i zanika wcześniej obserwowane zwiększenie Δ_{SO} . Dodatkowo As jest pierwiastkiem lżejszym (o słabszym własnym sprzężeniu spin-orbita) niż Sb, zatem jego wprowadzenie obniża średni wkład do oddziaływania spin-orbita w kryształ, co również przyczynia się do obserwowanego spadku Δ_{SO} pomimo niskiej zawartości As.



Rysunek 5.12: Obliczenia $k \cdot p$ (czerwone krzywe) dla przerwy energetycznej (górny panel) InAsSbBi oraz pasma SO (dolny panel) wraz z naniesionymi czarnymi punktami z eksperymentu PR.

Charakterystyczne zmiany położenia pasm walencyjnych i przewodnictwa w funkcji składu – wynikające z efektu BAC w obecności domieszek Bi – są w tym modelu w dobrej zgodności z wynikami doświadczalnymi. Zastosowanie obniżonej wartości C_{Bi} okazało się kluczowe dla uzyskania zgodności obliczonych wartości E_g oraz Δ_{SO} z danymi fotoodbicia, poprawiając tym samym zgodność modelu z rzeczywistym przebiegiem pasm i obserwowanymi energetycznymi odległościami między pasmami. Warto podkreślić, że we wcześniejszych pracach dotyczących rozcieńczonych bizmutków stosowano zwykle wyższe wartości parametru *bowingu*, co prowadziło do nieco większej przewidywanej redukcji E_g (porównując przykładowo prace [44, 74, 71]). Podsumowując, otrzymane wyniki pozwoliły skorygować wartość C_{Bi} dla zależności przerwy energetycznej w InSbBi i pozwoliło wykorzystać tę wiedzę do odzwierciedlenia eksperymentalnego przebiegu energii przerwy wzbronionej i pasma spin-orbita dla warstw InAsSbBi.

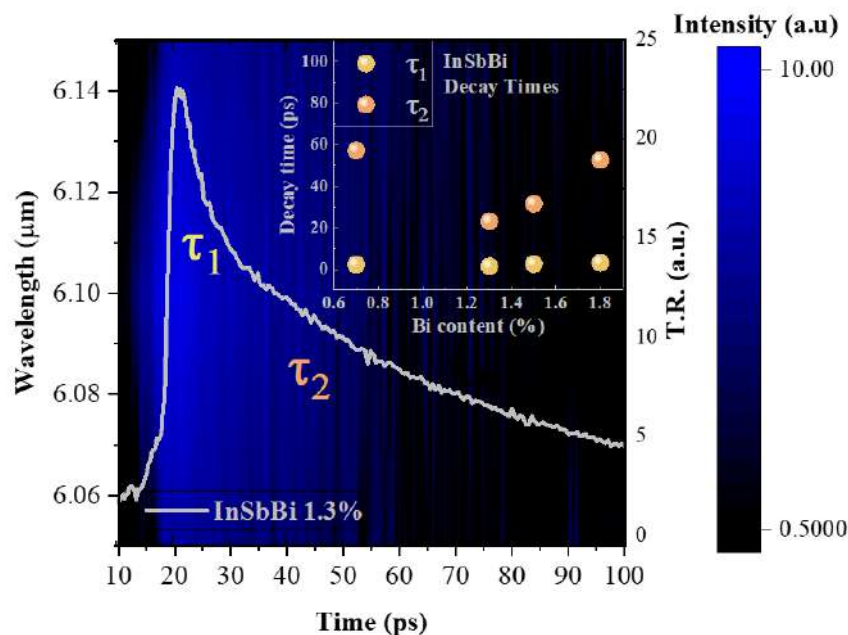


Rysunek 5.13: Obliczona metodą $k \cdot p$ struktura pasmowa dla InSbBi (lewy panel) w zależności od koncentracji bizmutu oraz dla InAsSbBi (prawy panel) dla koncentracji bizmutu równej 1.3% w funkcji koncentracji arsenu.

Dynamika nośników z pomiarów pump-probe

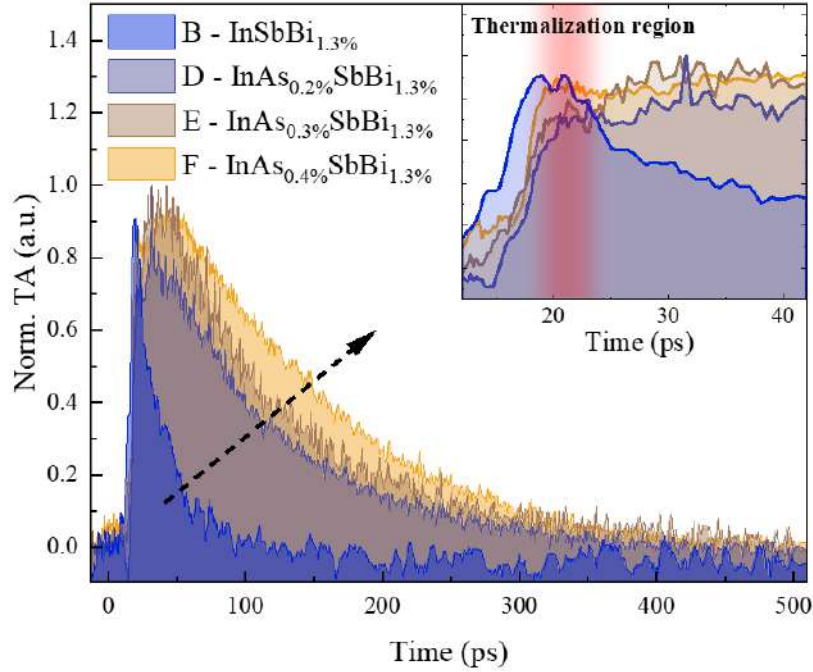
Kolejnym etapem badań było zbadanie procesów dynamiki nośników ładunku metodą pompa-sonda. Na Rys. 5.14 przedstawiono przykładową mapę zaników ze zmianą intensywności sygnału zaznaczoną gradientem kolorów) dla próbki InSbBi (1,3% Bi).

Analiza ewolucji sygnału w funkcji opóźnienia między impulsem pompującym i sondującym ujawnia obecność dwóch procesów o czasach zaniku: (τ_1) krótki (1–3 ps), przypisywany rekombinacji Augera (typowej dla wąskoprzerwowych półprzewodników przy wysokiej gęstości nośników), oraz (τ_2) dłuższy (kilkadziesiąt ps), wiązany z bezpośrednią rekombinacją elektron–dziura. Co ważne, wzrost stężenia Bi (od 0 do 1,8%) nie wpływa znacząco na czasy (τ_1) w InSbBi (Rys. 5.14, wstawka). Otrzymujemy wartości rzędu 5 ps dla wolnej składowej i nieznaczny wzrost dla czasu (τ_2) 20–60 ps. Oznacza to, że w zakresie zastosowanych składów atomów Bi nie dochodzi do efektu klasteryzacji Bi jak to miało miejsce w warstwach GaSbBi [43].



Rysunek 5.14: Mapa zaniku sygnału pump-probe dla warstwy InSbBi z 1,3% Bi. Kolor białym przedstawiono zanik dla konkretnej długości fali. Czasy zaniku dla wszystkich próbek InSbBi pokazano na wstawce (inset).

Natomiast w przypadku InAsSbBi sytuacja wygląda inaczej. Na Rys. 5.15 zestawiono widma czasowe dla referencyjnej próbki bez arsenu (niebieska krzywa) oraz dla warstw z zastosowanym arsenem. Szybka składowa (związana prawdopodobnie z procesami Augera) jest podobna dla wszystkich rodzajów struktur, ale wolna składowa (τ_2) w próbkach z As wzrasta z kilkudziesięciu do nawet kilkuset ps. Niewielki dodatek As (0,2–0,4%) prowadzi do istotnego wydłużenia czasu zaniku. Mechanizm nie został jednoznacznie wyjaśniony, ale przypuszcza się, że obniżenie Δ_{SO} w InAsSbBi w pewien sposób modyfikuje konfigurację pasmową sprzyjając wydłużeniu czasu rekombinacji z przerwy energetycznej w InAsSbBi. Takie własności mogą być korzystne np. w laserach impulsowych (np. typu mode-lock), gdzie dłuższy czas uzyskiwania inwersji obsadzeń może wpływać na poprawę stabilizacji emisji, niemniej dla zrozumienia istoty problemu i wyciągnięcia ostatecznych wniosków należy wykonać dodatkowe wzrosty warstw o szerszym zakresie składów As.



Rysunek 5.15: Pomiary absorpcji przejściowej (pump-probe) wykonane dla próbek In-AsSbBi (odcień pomarańczowy) w porównaniu z próbką referencyjną bez atomów arsenu InSbBi o takiej samej zawartości bizmutu (kolor granatowy). Wstawka przedstawia obszar czasowy 0-50 ps

5.2.4 Podsumowanie

W rozdziale przeanalizowany został wpływ zastosowania niewielkiej domieszki Bi na strukturę pasmową i dynamikę nośników w warstwach InSbBi oraz In-AsSbBi. Przeprowadzone pomiary potwierdzają, że Bi wyraźnie obniża energię przerwy wzbronionej InSb: ok. -30 meV/%Bi, co jest zgodne z wcześniejszymi danymi eksperymentalnymi dla tzw. rozcieńczonych bizmutków w wąskoprzerwowym materiałach. Jednocześnie stwierdzony został istotny spadek energii pasma SO Δ_{SO} (z $0,81$ eV do ok. $0,70$ eV przy $1-2\%$ Bi), większy, niż wskazywały wcześniejsze przewidywania teoretyczne [72, 71]. Z kolei dla warstw InAsSbBi (przy $1,3\%$ Bi i $0,2-0,4\%$ As) wartość Δ_{SO} redukuje się jeszcze bardziej, do ok. $0,56$ eV.

Badania dynamiki nośników metodą pump-probe pokazują, że w InSbBi czas rekombinacji nie ulega znaczącym zmianom przy zwiększaniu ilości bizmutu (pozostaje w granicach $20-60$ ps), co sugeruje brak efektu klasteryzacji atomów bizmutu. Natomiast zastosowanie dodatkowo niewielkiej ilości As do InSbBi wyraźnie zwiększa czas zaniku pump-probe do setek ps, co można wiązać z kwestią zmniejszenia się energii Δ_{SO} . Rezultaty te stanowią cenną informację z punktu widzenia projektowania struktur laserowych w średniej podczerwieni, wskazując, że (i) InSbBi zachowuje się dość „regularnie” jak wąskoprzerwowy stop półprze-

wodnikowy, (ii) dodanie arsenu (InAsSbBi) pozwala na dodatkową modyfikację energii oddziaływania spin orbita oraz czasów relaksacji nośników. Wyniki te wnoszą nową wiedzę na temat wpływu bizmutu na przerwę E_g i rozszczepienie Δ_{SO} w InSb oraz pokazują, że te efekty mogą być silniejsze, niż sugerowały pewne modele — głównie teoretyczne. Konieczne jest zatem zaktualizowanie opisu teoretycznego, np. uwzględniającego silniejsze oddziaływanie stanów Bi w paśmie walencyjnym InSb. Uzyskane dłuższe czasy życia w InAsSbBi otwierają dodatkowe perspektywy dla inżynierii procesów radiacyjnych i zastosowań w dziedzinie optoelektroniki średniej podczerwieni. Tu należy zaznaczyć, iż wpływ atomów arsenu (na energie pasma spin orbita i wydłużenie czasów zaniku), ze względu na ich nieznaczną ilość w stopie InAsSbBi, musi być dodatkowo zbadany poprzez wzrost większej ilości struktur o zmiennym i znacznie szerszym składzie As.

5.3 Heterostruktury InAsSbP/InAsSb

W tym rozdziale opisane są badania nad procesami radiacyjnymi (fotoluminescencji) i nieradiacyjnymi (typu Augera) w materiałach trój- oraz czteroskładnikowych na bazie InAsSb, oraz InAsSbP. Badania te zostały opublikowane przy ówczesnej współpracy Politechniki Wrocławskiej wraz z Ioffe Institute (obecnie niekontynuowanej) w artykule pt. *Photoluminescence Spectroscopy of the InAsSb-Based p-i-n Heterostructure*, Tristan Smółka, Marcin Motyka, Vyacheslav Vital'evich Romanov, and Konstantin Dmitrievich Moiseev, *Materials* 2022, 15, 1419.

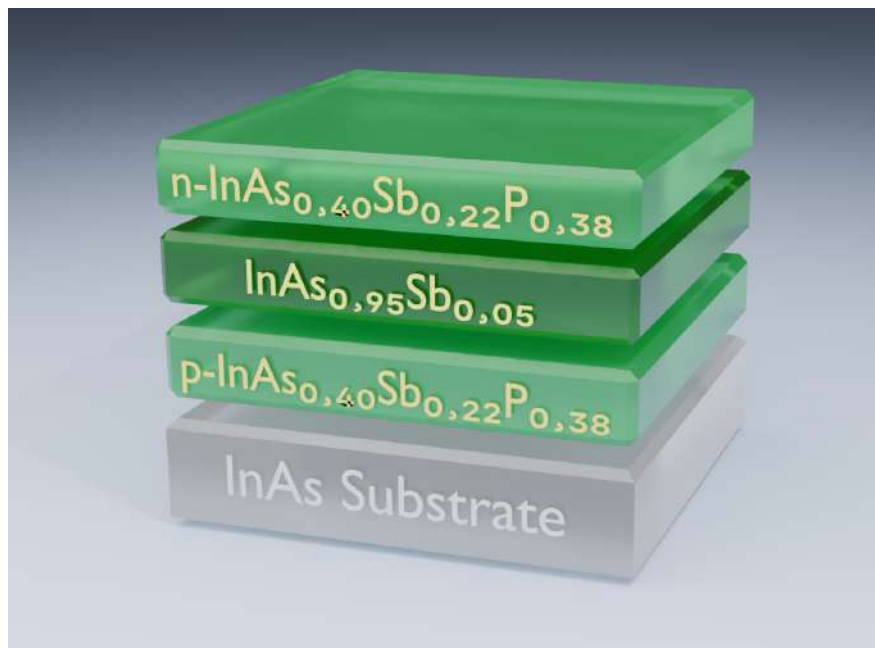
5.3.1 Motywacja badań oraz schemat badanych struktur

Procesy nieradiacyjnej rekombinacji Augera to przejścia elektronów i dziur do stanów wzbudzonych w tym samym paśmie energetycznym lub do stanów w innym paśmie, wynikające z wymiany energii i pędu między nośnikami ładunku biorącymi udział w tych procesach [75, 76]. W półprzewodnikach wąskoprzerwowych wyróżniamy dwa główne mechanizmy rekombinacji Augera: CHCC (ang. conduction - heavy hole - conduction-conduction) oraz CHHS (ang. conduction - heavy hole - heavy hole - spin-off band) [77]. Proces CHCC opisujemy jako kanał rekombinacji bez "progu energetycznego" [78]. Jest on związany z niewielkim przekazem pędu przez oddziaływania kulombowskie, przy pominięciu efektów relatywistycznych związanych z pasmem spin-orbita (SO). Z kolei CHHS to proces progowy, którego istnienie wynika z obecności pasma spin-orbita. Występuje on, gdy energia przejścia radiacyjnego jest równa lub większa niż energia rozszczepienia pasma SO. Aby osłabić proces CHHS, konieczne jest odwrócenie relacji energetycznych, co możemy osiągnąć poprzez zmianę składu chemicznego półprzewodnika, wpływając tym samym na całą strukturę pasmową i położenie pasma SO [79].

Przykładem takiego związku jest trójskładnikowy materiał półprzewodnikowy $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, w którym szerokość przerwy energetycznej zmienia się w zakresie od $\sim 0,4$ eV do $\sim 0,1$ eV [80]. Celem poniższych badań jest wykazanie możliwości kontrolowania struktury pasmowej (w tym poziomym rozszczepienia spin-orbita) w omawianym stopie półprzewodnikowym, co ma istotne znaczenie dla możliwości zastosowania go w emiterach średniej podczerwieni [81, 82, 83, 84]. Jak dotąd materiały antymonowe (podobne do analizowanych w tej pracy) były badane, lecz głównie w postaci struktur niskowymiarowych takich jak studnie i supersieci kwantowe [85, 86, 87], a nie w formie objętościowej wykorzystywanej np.: w heterostrukturach InAsSbP/InAsSb.

Struktury, których badania zostały przedstawione w tym rozdziale, zostały wytworzone za pomocą metody epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków me-

taloorganicznych (MOVPE). Więcej informacji na temat metodologii ich wytwarzania można przeczytać w pracach [88, 89]. Schemat badanych struktur został przedstawiony na rysunku 5.16.



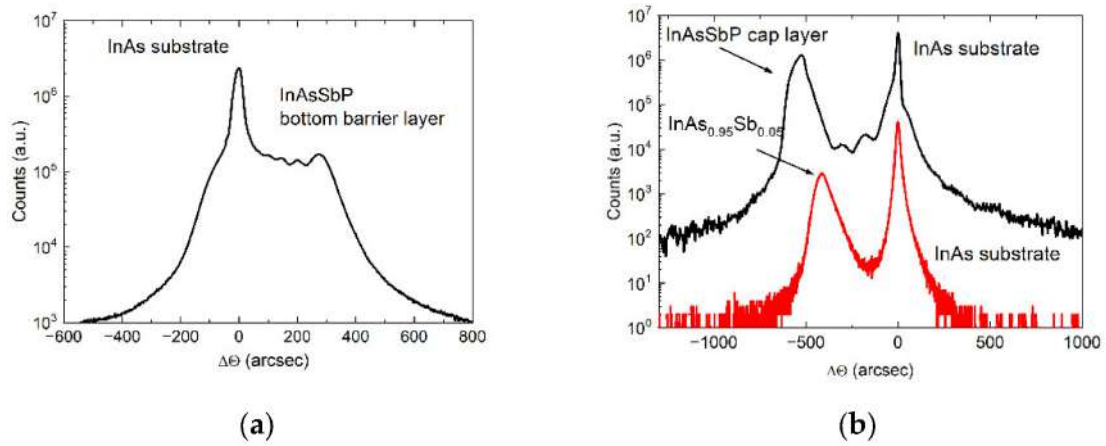
Rysunek 5.16: Rysunek przedstawiający schemat badanej heterostrukury In-AsSbP/InAsSb/InAsSbP.

Struktury te zostały wybrane do zastosowania jako diody p-i-n, które pozwalają na uzyskanie emisji w średniej podczerwieni nawet w temperaturze pokojowej. Przykłady zastosowania tych materiałów można znaleźć w pracach [90] (która jest praktycznym zastosowaniem struktur omawianych w tym rozdziale), jak i w [91]. Zastosowanie barier opartych na stopie InAsSbP, zamiast innych materiałów III-V, wynika przede wszystkim z doskonałego dopasowania sieciowego do podłoża InAs oraz możliwości precyzyjnego strojenia składu i przerwy energetycznej. Umożliwia to wytworzenie korzystnych przesunień pasm (zarówno w paśmie przewodnictwa, jak i w paśmie walencyjnym) niezbędnych do efektywnego uwięzienia nośników w wąskopasmowej warstwie aktywnej InAsSb. W rezultacie możliwe jest generowanie promieniowania w średniej podczerwieni ($3\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$) z wysoką wydajnością. Typowa konstrukcja p-i-n polega na umieszczeniu warstwy aktywnej między dwoma barierami (w opisywanym przypadku wytworzonych z InAsSbP): górną, domieszkowaną na typ p, oraz dolną, domieszkowaną na typ n, tworzącymi wbudowane pole elektryczne. Dzięki temu elektrony i dziury są skutecznie wstrzykiwane do obszaru aktywnego, gdzie ich radiacyjna rekombinacja odpowiada za emisję promieniowania. Jednocześnie kontrola składu i domieszkowania w barierach InAsSbP pozwala na optymalizację procesów rekombinacji

promienistej oraz uzyskanie stabilnych parametrów pracy diody w temperaturze pokojowej.

Próbka A to heterostruktura pojedyncza, zawierająca $1.2\ \mu\text{m}$ warstwę InAsSbP osadzoną na podłożu InAs. Użyto jej do określenia szerokości przerwy energetycznej tego czteroskładnikowego materiału (rysunek 5.17a).

Próbka B jest rozwinięciem próbki A i stanowi heterostrukturę podwójną, składającą się z $1.2\text{-}\mu\text{m}$ warstwy InAsSb, umieszczonej pomiędzy dwiema barierami InAsSbP. Wartość niedopasowania sieciowego między warstwą InAsSb a podłożem InAs wynosi $\sim 3.5 \times 10^{-3}$ (rysunek 5.17b). Dolna bariera InAsSbP była dopasowana sieciowo do podłoża InAs, natomiast górna warstwa InAsSbP była dostosowana do parametru sieciowego warstwy InAsSb.



Rysunek 5.17: Badania XRD próbki A (panel a) oraz poszczególnych warstw próbki B osadzonej na podłożu InAs (panel b) [92].

Charakterystyczną cechą próbki B jest to, że każda z warstw barierowych InAsSbP została osadzona w identycznych warunkach epitaksjalnych jak warstwa InAsSbP w próbce A. Pomimo identycznych warunków wzrostu atomowa kompozycja powierzchni górnej i dolnej bariery znacząco się różniła [93].

Warstwa epitaksjalna $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$ posiada anionową część sieci krystalicznej, w której atomy As są zastępowane przez Sb. Dodanie antymonu do materiału powoduje zwiększenie niedopasowania sieciowego warstwy względem podłoża InAs. Ponieważ warstwę InAsSb można uznać za w pełni zrelaksowaną, narzuca ona swój własny parametr sieciowy na kolejną warstwę InAsSbP.

Podczas wzrostu kolejnej warstwy epitaksjalnej dąży ona do dopasowania się do zmienionego parametru sieciowego, a nie do parametru podłoża InAs. W rezultacie nowa warstwa osadza się na powierzchni początkowo wzbogaconej w antymon, co powoduje, że górna warstwa nie może mieć tego samego składu (do osiągnięcia wymaganych parametrów) co dolna bariera, nawet jeśli warunki wzrostu są identyczne.

5.3.2 Wyniki badań oraz obliczenia numeryczne

Wieloskładnikowe materiały półprzewodnikowe In-As-Sb-P mają wspólną kationową grupę (In) i powstają w wyniku wzajemnej substytucji atomów grupy V w sieci krystalicznej warstwy epitaksjalnej. Czteroskładnikowy materiał $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$ można zatem traktować jako kombinację trzech związków binarnych: InAs, InSb i InP [88].

Do obliczenia parametrów energetycznych materiału $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$ zastosowano następującą zależność:

$$A_{\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x} = A_{\text{InAs}}(1-x-y) + A_{\text{InSb}}y + A_{\text{InP}}x - C_{\text{InAsP}}(1-x-y)x - C_{\text{InAsSb}}(1-x-y)y - C_{\text{InSbP}}xy, \quad (5.5)$$

gdzie (A_{InAs} , A_{InSb} , A_{InP} to parametry związane z poszczególnymi związkami binarnymi, np. szerokość przerwy energetycznej (E_G) oraz powinowactwo elektronowe (χ) (wartości podane w tabeli 1). Parametry C_{InAsP} , C_{InAsSb} , C_{InSbP} to współczynniki wygięcia pasma (b_G), które uwzględniają nieliniowe odchylenia podczas tworzenia związków trójskładnikowych.

Do obliczeń przerwy energetycznej materiału $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$ zastosowano następujące wartości parametrów wygięcia pasma [94]:

- $b_G(\text{InAsSb}) = 0.61 \text{ eV}$
- $b_G(\text{InAsP}) = 0.20 \text{ eV}$
- $b_G(\text{InPSb}) = 1.83 \text{ eV}$

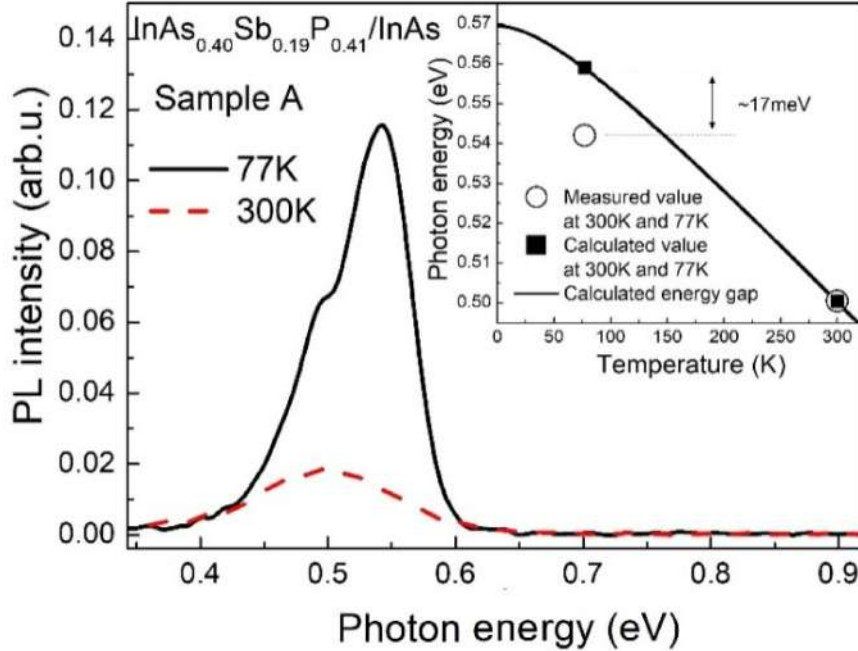
Tabela 5.1: Szerokość przerwy energetycznej (E_G) oraz powinowactwo elektronowe (χ) dla związków binarnych użytych do formowania materiału $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$ [95].

Materiał Podwójny	E_G , eV (300 K)	E_G , eV (77 K)	E_G , eV (4 K)	χ , eV	Δ_{SO} , eV
InAs	0.354	0.408	0.417	-4.9	0.39
InSb	0.175	0.225	0.235	-4.59	0.81
InP	1.344	1.414	1.421	-4.38	0.11

Widmo fotoluminescencji w temperaturze pokojowej dla próbki A wykazało pojedyncze wyraźne maksimum emisji w pobliżu 0.5 eV (Rysunek 5.18). Uzyskano dobrą zgodność między danymi eksperymentalnymi a wynikami obliczeń dla składu $\text{InAs}_{0.40}\text{Sb}_{0.19}\text{P}_{0.41}$, określonego na podstawie analizy mikrostrukturalnej (patrz wstawka na rysunku 5.18).

Maksimum emisji PL w temperaturze pokojowej wynika z międzypasmowego przejścia promienistego, związanego z przerwą energetyczną warstwy epitaksjalnej

InAsSbP. Brak odpowiedzi PL ze związku n^+ – InAs może wynikać z niewystarczającej głębokości wnikania wiązki laserowej.



Rysunek 5.18: Widma fotoluminescencji dla próbki A w temperaturach 77 K (linia ciągła) oraz 300 K (linia przerywana). Wstawka: Zależność temperatury od szerokości przerwy energetycznej materiału p -InAs_{0.40}Sb_{0.19}P_{0.41} (punkty eksperymentalne – puste kółka, dane obliczeniowe – pełne kwadraty) została wyznaczona na podstawie aproksymacji Varshniego z parametrami $\alpha = 0.3$ meV/K oraz $\beta = 100$ K [92].

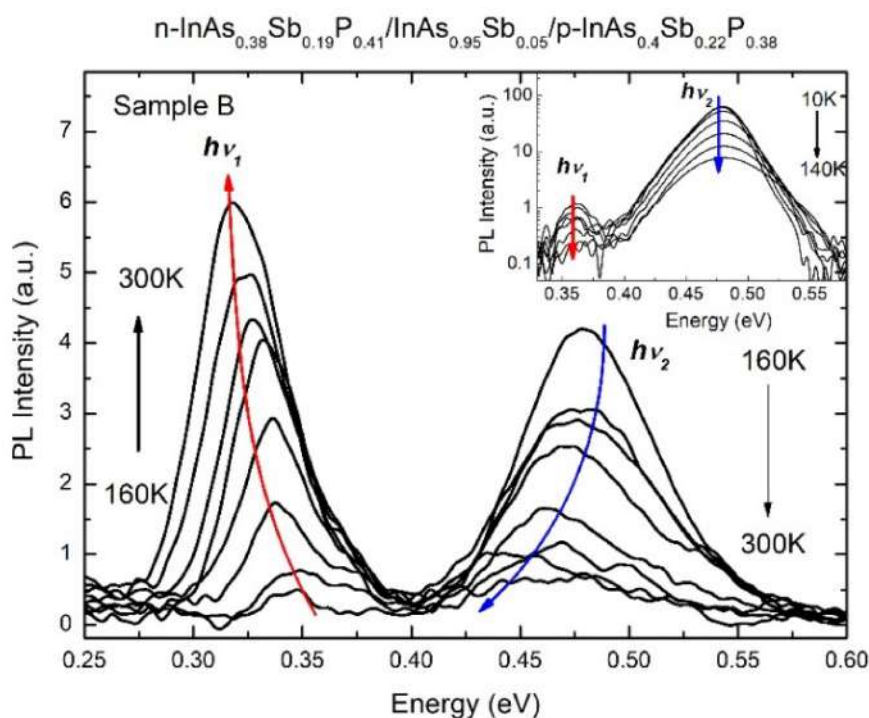
Różnica wynosząca 17 meV między energią głównego pasma emisji a obliczoną wartością przerwy energetycznej w temperaturze 77 K może być związana z faktem, iż obserwowana emisja związana jest z rekombinacją promienistą obejmującą stany akceptorowe cynku, zlokalizowane w przerwie wzbronionej warstwy epitaksjalnej p -InAsSbP (rysunek 5.18).

Część maksimum emisji o niskiej intensywności PL (0.5 eV) może odpowiadać przejściom promienistym obejmującym głębokie poziomy defektowe, typowe dla materiałów InAs_{1-y-x}Sb_yP_x w zakresie składu fosforu $x > 0.26$ [96]. Należy zauważyć, że dopasowanie danych obliczeniowych wyrażeniem Varshniego [97] prowadzi do wyznaczenia parametru $\alpha = 0.3$ meV/K, który jest większy niż w przypadku związku InAs, ponieważ czteroskładnikowy materiał posiada szerszą przerwę energetyczną niż podłoże.

W próbce B widma PL w niskiej temperaturze wykazały obecność pasma emisji o niskiej energii ($h\nu_1$) w pobliżu 0.35 eV oraz pasma o wysokiej energii ($h\nu_2$) z maksimum przy 0.48 eV (rysunek 5.19). Pozycja spektralna pasma emisji $h\nu_1$

wynosi 0.318 eV i jest związana z rekombinacją promienistą w wąskoprzerwowej warstwie epitaksjalnej $\text{InAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ w temperaturze pokojowej.

Słaba intensywność emisji z pasma $h\nu_1$ w niskich temperaturach (patrz wstawka na rysunku 5.19) wskazuje na udział omawianych dalej procesów Augera, jak również na ograniczoną generację fotonosników z powodu niewielkiej głębokości penetracji wiązki laserowej wewnątrz struktury. Dodatkowo zależność energii pików od temperatury dla pasma emisji PL $h\nu_1$ jest zgodna z krzywą obliczoną dla wysokich temperatur $T > 140$ K (rysunek 5.20).

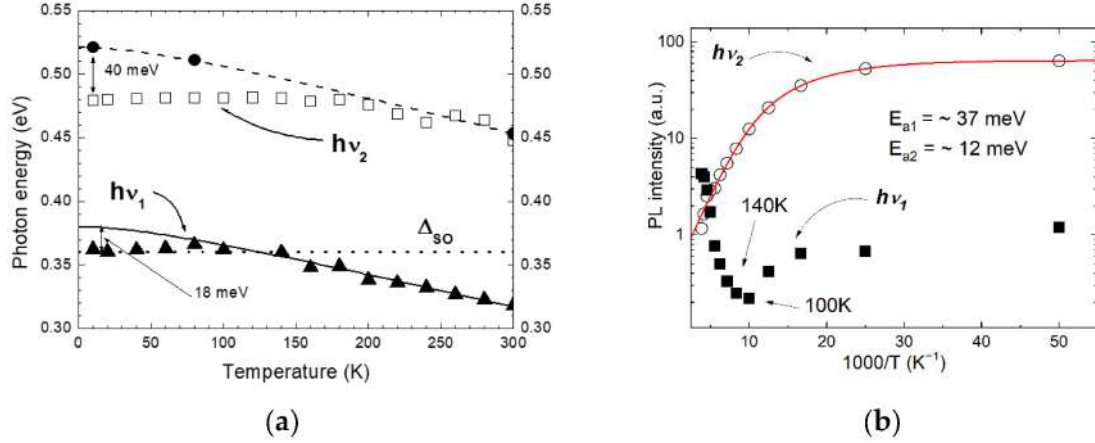


Rysunek 5.19: Zależność temperaturowa (160–300 K) sygnałów PL dla próbki B. Wstawka: Zależność sygnałów PL od temperatury w zakresie $T = 10$ –140 K, gdzie obie intensywności emisji ulegają osłabieniu [92].

Dopasowanie modelem Varshniego prowadzi do wyznaczenia parametrów $\alpha = 0.275$ meV/K oraz $\beta = 93$ K, charakterystycznych dla związków na bazie InAs [97]. W zakresie niskich temperatur ($T < 120$ K) pasmo $h\nu_1$ wykazuje niewielkie odchylenie o 18 meV od oczekiwanej wartości przerwy energetycznej materiału $\text{InAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$. Może to być związane z przejściami w przerwie wzbronionej warstwy wąskoprzerwowej, obejmującymi stany indukowane przez defekty strukturalne.

Początkowo, w niskim zakresie temperatur, dominują przejścia promieniste między stanami pasma przewodnictwa a stanami akceptorowymi w paśmie wzbronionym. Następnie, wraz ze wzrostem temperatury, dochodzi do aktywacji mię-

dzypasmowych przejść promienistych na skutek termicznej jonizacji tych stanów domieszkowych.



Rysunek 5.20: (a) Zależności temperaturowe pozycji spektralnych pasm PL dla wąskoprzerwowej warstwy $\text{InAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ (pełne trójkąty) oraz górnej warstwy barierowej $\text{InAs}_{0.40}\text{Sb}_{0.22}\text{P}_{0.38}$ (puste kwadraty) w heterostrukturze $\text{InAsSbP}/\text{InAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}/\text{InAs}_{0.40}\text{Sb}_{0.22}\text{P}_{0.38}$. Pełne kółka to wartości referencyjne przerwy energetycznej materiału $\text{InAs}_{0.40}\text{Sb}_{0.22}\text{P}_{0.38}$ uzyskane ze wzoru (1). Krzywa przerywana: $E(T) = 0.518 - \frac{0.3 \times 10^{-4} T^2}{T+100}$ Krzywa ciągła: $E(T) = 0.38 - \frac{0.275 \times 10^{-4} T^2}{T+93}$ (b) Zintegrowana intensywność PL dla obu pasm emisji ($h\nu_1$ i $h\nu_2$) w funkcji odwrotności temperatury dla próbki B. Czerwona krzywa przedstawia najlepsze dopasowanie wykresu Arrheniusa i zawiera dwie energie aktywacji dla pasma $h\nu_2$ [92].

Energia pasma emisji o wysokiej energii $h\nu_2$ może być przypisana przejściu promienistemu w górnej warstwie barierowej badanej heterostruktuzy. Pik PL został zaobserwowany w pobliżu 0.448 eV w temperaturze pokojowej, co jest wartością zbliżoną do obliczonej szerokości przerwy energetycznej warstwy $\text{InAs}_{0.40}\text{Sb}_{0.22}\text{P}_{0.38}$ według wzoru (5.5).

Należy zauważyć, że zależność temperaturowa danych PL w zakresie wysokich temperatur ($T > 180$ K) wykazuje dobrą zgodność z dopasowaniem do wzoru Varshniego, z parametrami $\alpha = 0.3$ meV/K oraz $\beta = 100$ K, co jest zgodne z wartościami uzyskanymi dla warstwy epitaksjalnej InAsSbP w próbce A. Odchylenie energii o wartość 40 meV ($T = 10$ K) od wartości przerwy energetycznej można wyjaśnić udziałem głębokich defektów strukturalnych wynikających z zaburzenia uporządkowania sieci krystalicznej spowodowanego wzbogaceniem materiału w atomy antymonu [98]. Pozycja spektralna tego piksu PL pozostawała niezmienną w niskich temperaturach ($T < 140$ K), co jest typowe dla stanów akceptorowych w związkach antymonkowych.

Interesującym faktem jest to, że oba obserwowane pasma PL dla próbki B wykazywały różne zależności intensywności od temperatury (rysunek 5.19). Intensywność emisji dla pasma $h\nu_2$ cechuje się wykładniczym spadkiem wraz ze

wzrostem temperatury i mogła być opisana wykresem Arrheniusa, wskazując na mechanizm termicznie aktywowanej rekombinacji nieradiacyjnej (rysunek 5.20b).

Zależność temperaturową można wyrazić równaniem:

$$I_{\text{int}}(1/T) = I_0(1 + B_1 e^{-E_{A1}/k_B T} + B_2 e^{-E_{A2}/k_B T}), \quad (5.6)$$

gdzie B_i jest stosunkiem czasu życia rekombinacji promienistej do nieradiacyjnej dla i -tego procesu termicznie aktywowanej rekombinacji nieradiacyjnej w temperaturze 300 K, E_{Ai} to odpowiadająca mu energia aktywacji, a k_B to stała Boltzmanna. I_0 oznacza początkową intensywność sygnału.

Dla pasma $h\nu_2$ obliczono wartości energii aktywacji:

$$E_{A1} = 37 \text{ meV}, \quad E_{A2} = 12 \text{ meV}.$$

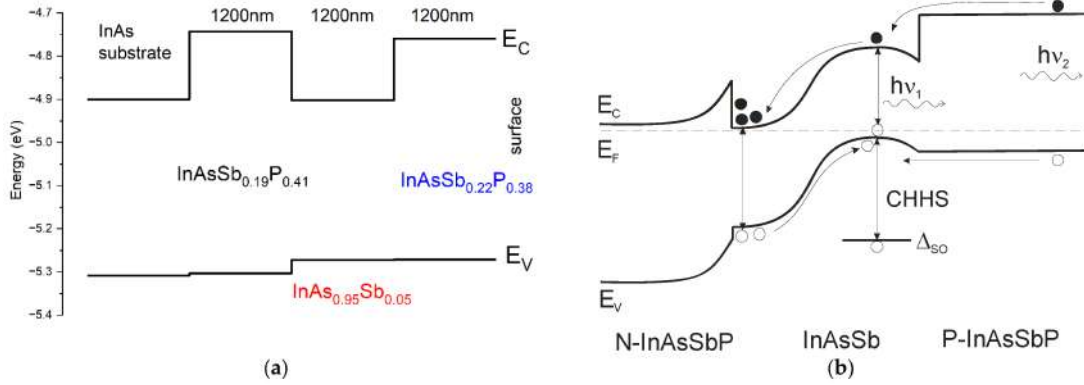
Warto podkreślić, że energia aktywacji $E_{A1} \approx 37 \text{ meV}$ uzyskana na podstawie dopasowania Arrheniusa jest bardzo zbliżona do odchylenia energii od wartości przerwy energetycznej górnej warstwy barierowej.

Część niskotemperaturowa ($T = 10\text{--}120 \text{ K}$) krzywej intensywności PL dla pasma $h\nu_1$ wykazuje podobne zachowanie do pasma $h\nu_2$. Można więc założyć, że natura przejść promienistych pasma $h\nu_1$ w niskich temperaturach oraz pasma $h\nu_2$ w całym zakresie temperatur jest podobna.

Jednak w zakresie wysokich temperatur ($T = 100\text{--}300 \text{ K}$) krzywa intensywności PL dla pasma $h\nu_1$ wykazuje odwrotną tendencję (gwałtowny wzrost) w zależności od temperatury, w przeciwieństwie do zachowania pasma $h\nu_2$ (rysunki 5.19 i 5.20b). Należy zauważyć, że intensywność pasma $h\nu_1$ przekracza intensywność pasma $h\nu_2$ przy najwyższych temperaturach ($T > 220 \text{ K}$). Wskazuje to na istnienie dodatkowych kanałów rekombinacyjnych biorących udział w procesie PL.

Aby zrozumieć uzyskane wyniki i zidentyfikować możliwe kanały rekombinacji promienistej i niepromienistej, rozważmy schematyczny profil pasm energetycznych próbki B, zależny od sekwencji osadzonych warstw (rysunek 5.21).

Dolna warstwa barierowa $\text{InAs}_{0.40}\text{Sb}_{0.19}\text{P}_{0.41}$, izomorficzna w stosunku do podłoża InAs, tworzy heterozłącze typu II z przesunięciem pasm (ang. staggered heterojunction) na granicy $n\text{-InAs}/n\text{-InAsSbP}$ [99]. Wąskoprzerwowa warstwa epitaksjalna $\text{InAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ ustanawia heterozłącze typu I z dolną warstwą barierową, zapewniając jednocześnie ograniczenie potencjału nośników w obu pasmach: przewodnictwa i walencyjnym. Jak wykazano w [100], podczas wzrostu MOVPE macierzysta sieć krystaliczna warstwy znacząco wpływa na charakterystyki strukturalne kolejnych osadzanych warstw epitaksjalnych.



Rysunek 5.21: (a) Schematyczny profil energetyczny warstw w temperaturze 77 K dla próbki B, obliczony na podstawie wzoru 5.5 oraz danych z tabeli 5.1. (b) Diagram pasmowy heterostruktury n -InAsSbP/InAsSb/ p -InAsSbP w stanie równowagi termodynamicznej. Pasma emisji PL ($h\nu_i$): (1) Region wąskoprzerwowy InAsSb, (2) Barierowa warstwa p -InAsSbP. Energia (Δ_{SO}) wąskoprzerwowego materiału InAs_{0.95}Sb_{0.05}. Proces CHHS to nieradiacyjne przejścia Augera w stopie półprzewodnikowym InAsSb [92].

W związku z naprężeniami występującymi w strukturze można spodziewać się i zaobserwować w widmach PL próbki B zmianę energii emisji. Co za tym idzie, należy spodziewać się zmiany składu czteroskładnikowego materiału InAsSbP od początkowego składu dolnej bariery InAs_{0.40}Sb_{0.19}P_{0.41} do zmienionego składu górnej bariery InAs_{0.40}Sb_{0.22}P_{0.38}. Interfejs InAs_{0.95}Sb_{0.05}/InAs_{0.40}Sb_{0.22}P_{0.38} jest więc traktowany jako heterozłącze typu I z nieznacznym przesunięciem energetycznym w paśmie walencyjnym oraz silnym ograniczeniem potencjału dla elektronów w paśmie przewodnictwa.

Próbka B reprezentuje typową strukturę emitera światła, z wąskoprzerwowym regionem aktywnym umieszczonym między dwiema szerokoprzerwowymi warstwami barierowymi n -InAsSbP i p -InAsSbP. Dolna warstwa barierowa n -InAsSbP oraz aktywny region n -InAsSb nie były dodatkowo domieszkowane. Domieszkowanie górnej bariery p -InAsSbP przeprowadzono w ten sam sposób jak podczas epitaksjalnego wzrostu próbki A.

Jak pokazano w [101], w heterostrukturach opartych na trójskładnikowym materiale InAs_{1-y}Sb_y o zawartości antymonu $y < 0.1$, atomy cynku mogą dyfundować w obrębie warstwy wąskoprzerwowej. Z tego względu region aktywny próbki B może zawierać zarówno domieszkowane (p oraz n), jak i skompensowane (i) części. Można zatem mówić o strukturze przypominającej złącze „ p - i - n ” (rysunek 5.21b).

W stanie równowagi termodynamicznej fotowzbudzone elektrony są przemieszczane przez wbudowane pole elektryczne złącza p - n do obszaru warstwy wąskoprzerwowej i akumulują się tam ze względu na ograniczenie elektronów w paśmie przewodnictwa na interfejsie n -InAs_{0.40}Sb_{0.19}P_{0.41}/ n -InAsSb.

Z kolei fotogenerowane dziury w regionie n -InAsSb natychmiast przemieszczają się w górę pod wpływem wbudowanego pola elektrycznego i są zbierane w obszarze p -InAsSb w pobliżu heterointerfejsu p -InAsSb/ p -InAs_{0.40}Sb_{0.22}P_{0.38}. W rezultacie obserwuje się formowanie wirtualnej struktury dipolowej, która sprzyja cyrkulacji nośników ładunku w objętości warstwy wąskoprzerwowej i ich zatrzymywaniu w aktywnym regionie heterostruktury.

Jak wspomniano wcześniej, w półprzewodnikach wąskoprzerwowych dominują dwa główne mechanizmy rekombinacji nieradiacyjnej: procesy CHCC i CHHS, które umożliwiają nośnikom ładunku opuszczenie regionu emisji. W przypadku procesu CHCC, ze względu na niezerowe prawdopodobieństwo przejść elektronów do stanów o wysokiej energii w obrębie pasma przewodnictwa, np. poprzez absorpcję promieniowania wyjściowego PL, nośniki mogą uciekać z obszaru, w którym zostały wygenerowane. Mechanizm ten jest bardzo wrażliwy na koncentrację nośników w paśmie przewodnictwa i jest zależny od siły oraz obszaru działania wbudowanego pola elektrycznego heterostruktury.

W próbce B (rysunek 5.21b) fotowzbudzone elektrony powstałe w związku p -InAsSbP mogą łatwo opuścić górną warstwę barierową i przedostać się do warstwy InAsSb dzięki mechanizmowi termicznej jonizacji fononów sieciowych. Jednocześnie elektrony Augera wygenerowane w warstwie InAsSb napotykają trudności w pokonaniu bariery ograniczającej na interfejsie, co powoduje akumulację pewnej liczby nośników ładunku w wąskoprzerwowym regionie aktywnym.

Energetyczna separacja pasma spin-orbita jest określona przez cechy struktury pasmowej danego materiału. Co więcej, aby wyekstrahować te nośniki z pasma spin-orbit, konieczne jest zastosowanie mechanizmu o wysokiej energii, takiego jak lawinowa jonizacja lub proces jonizacji w polu elektrycznym [102]. Obliczeniowe oszacowanie pasma spin-orbit dla czteroskładnikowego materiału daje wartość $\Delta_{\text{SO}}\text{InAs}_{0.4}\text{Sb}_{0.22}\text{P}_{0.38} \approx 0.177$ eV na podstawie wzoru 5.5 oraz parametrów wygięcia [103]:

- $b_{\text{SO}}(\text{InAsSb}) = 1.2$ eV,
- $b_{\text{SO}}(\text{InSbP}) = 0.75$ eV
- $b_{\text{SO}}(\text{InAsP}) = 0.16$ eV.

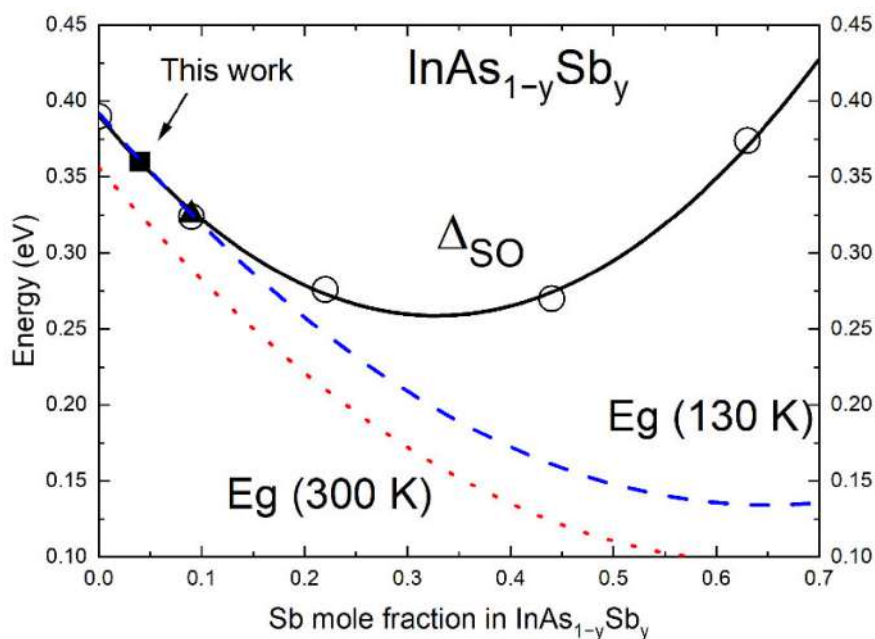
Uzyskana wartość jest nawet mniejsza niż szerokość przerwy energetycznej czteroskładnikowego materiału w temperaturze pokojowej ($E_{G2} = 0.448$ eV). Zatem proces CHHS jest nadal obecny w barierze p -InAs_{0.4}Sb_{0.22}P_{0.38}, co wraz z rozpraszaniem na fononach prowadzi do zmniejszenia intensywności PL wraz ze wzrostem temperatury (patrz pasmo $h\nu_2$ na rysunku 5.20b). Niemniej wyznaczenie wkładu obu procesów na zanik sygnału nie jest możliwe. Z kolei dla sygnału związanego z warstwą InAsSb sytuacja jest inna.

Rysunek 5.22 przedstawia aproksymację danych eksperymentalnych dla pasma spin-orbit z wykorzystaniem wyrażenia 5.7, wyprowadzonego ze wzoru 5.5:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{SO}}(\text{InAsSb}) = \Delta_{\text{SO}}(\text{InAs}) \times (1 - y) + \\ + \Delta_{\text{SO}}(\text{InSb}) \times y - b_{\text{InAsSb}} \times (1 - y) \times y, \end{aligned} \quad (5.7)$$

gdzie Δ_{SO} to różnica energii między pasmem walencyjnym a pasmem spin-orbit. Parametr wygięcia b_{InAsSb} został określony jako 1.22 eV. Uzyskana wartość jest zgodna z danymi podanymi w literaturze: 1.26 eV [104] oraz 1.17 eV [105]. Jak pokazano na rysunku 5.22, istnieje określony zakres składu trójskładnikowego materiału $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y$ ($y < 0.2$), w którym szerokość przerwy energetycznej przewyższa odległość do pasma spin-orbit ($E_G \geq \Delta_{\text{SO}}$) w niskich temperaturach ($T = 77$ K).

Dla tych składów proces Augera CHHS będzie dominującym mechanizmem rekombinacji nieradiacyjnej, wpływającym na emisję promieniowania wyjściowego (w niskich temperaturach). Jednak stosunek ten zmienia się w przeciwnym kierunku wraz ze wzrostem temperatury i dla $T > 120$ K zachodzi relacja $E_G < \Delta_{\text{SO}}$ (rys. 5.22). Oznacza to, że proces CHHS może zostać osłabiony, jeśli energia wymagana do przejścia dziur do pasma spin-orbita nie będzie wystarczająca. Wraz z tłumieniem tego procesu Augera zwiększa się prawdopodobieństwo nakładania się funkcji falowych elektronów i dziur zlokalizowanych w warstwie wąskoprzerwowej, a w konsekwencji także element macierzowy przejścia. Z tego powodu charakterystyka intensywności PL dla pasma $h\nu_1$ w wysokich temperaturach ($T > 120$ K) powinna wykazywać gwałtowny wzrost wraz ze wzrostem temperatury. Jednocześnie analiza wzrostu intensywności $h\nu_1$ oraz spadku intensywności $h\nu_2$ w zakresie temperatur powyżej 120 K (gdzie $E_G < \Delta_{\text{SO}}$) pozwala stwierdzić, że związane ze sobą tempo zmian intensywności obu pasm jest wyraźnie różne. Oznacza to, że wzrost sygnału $h\nu_1$ jest rzeczywiście wspomagany przez nośniki aktywowane w barierach, ale także przez dodatkowe nośniki, które nie uczestniczą już w procesach nieradiacyjnych Augera w warstwie InAsSb.



Rysunek 5.22: Obliczona zależność energii pasma spin-orbita (ciągła czarna linia), szerokości przerwy energetycznej w temperaturze $T = 130$ K (linia przerywana niebieska) oraz w temperaturze $T = 300$ K (linia przerywana czerwona) dla trójskładnikowego materiału InAsSb w funkcji składu Sb [92]. Pełne trójkąty pochodzą z danych podanych w [104], a otwarte kółka reprezentują dane eksperymentalne z publikacji [106].

Energia spin-orbity $\Delta_{SO} = 0.358$ eV dla trójskładnikowego materiału $\text{InAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ została uzyskana na podstawie obliczonej krzywej (pełne kwadraty na rysunku 5.22). Ze względu na fakt, że pasmo spin-orbit wykazuje słabą zależność temperaturową dla wąskoprzerwowych związków na bazie roztworów stałych bogatych w InAs [107], możemy założyć, że przerwa energetyczna warstwy epitaksjalnej $\text{InAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ będzie równa energii pasma spin-orbit dla temperatury bliskiej 120 K. Oznacza to, że warunek rezonansu $E_G = \Delta_{SO}$ może wystąpić w temperaturze $T = 120$ K (co widać na podstawie przecięcia linii przerywanej i ciągłej na rysunku 5.20a). Biorąc pod uwagę temperaturę, przy której zaobserwowano wzrost intensywności PL pasma emisji $h\nu_1$ ($T \sim 140$ K na rysunku 5.20b), zakładamy, że energia rezonansu między przerwą energetyczną a pasmem spin-orbit została przekroczona ($E_G < \Delta_{SO}$).

Na podstawie obliczeń dla pasma spin-orbita związku trójskładnikowe $\text{InAs}_{1-y}\text{Sb}_y$ mogą być atrakcyjnymi materiałami dla diod elektroluminescencyjnych (LED) pracujących w zakresie średniej podczerwieni ($\lambda > 3.5$ μm) w wysokich temperaturach (czerwona kropkowana krzywa na rysunku 5.22). Jednak zawartość antymonu większa niż $y > 0.1$ dla warstwy aktywnej o grubości 1 μm sugeruje silne niedopasowanie heterostruktury epitaksjalnej względem podłoża, co w konsekwencji prowadzi do zwiększonego naprężenia i pogorszenia jakości struktu-

ralnej. Aby uniknąć negatywnego wpływu na wydajność emisji promieniowania, należy rozważyć zastosowanie warstwy kompensującej naprężenia.

5.3.3 Podsumowanie

Widma fotoluminescencji dla podwójnej heterostruktury opartej na trójskładnikowym materiale InAsSb uzyskano w zakresie temperatur $T = 10\text{--}300$ K. Podczas analizy uzyskanych widm:

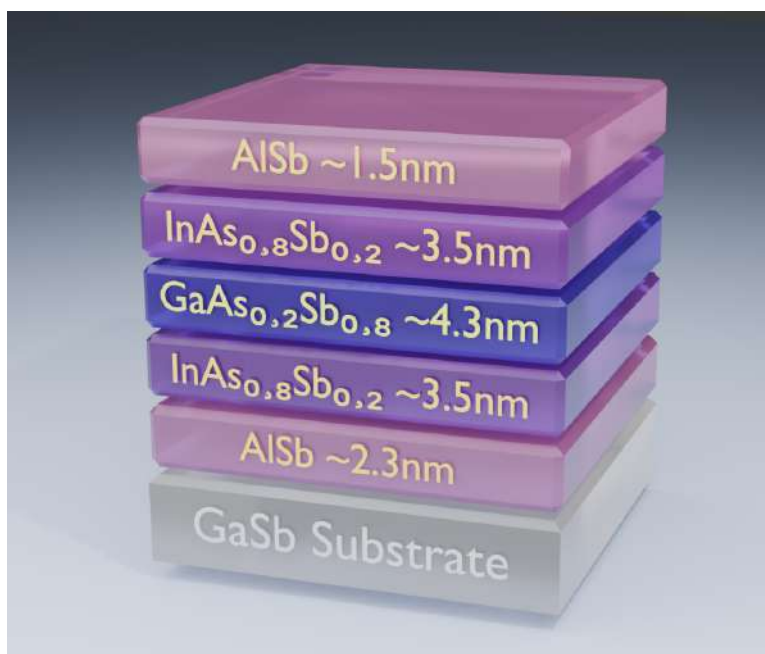
- zaobserwowano silny wzrost intensywności PL dla pasma emisji podstawowej wraz ze wzrostem temperatury,
- omówiono warunki uzyskania rezonansu energetycznego dla stosunku energii przerwy energetycznej do energii pasma spin-orbita
- wykazano, że nieradiacyjny proces rekombinacji Augera w trójskładnikowych roztworach stałych $\text{InAs}_{1-y}\text{Sb}_y$ może zostać stłumiony w wysokich temperaturach.
- wykonane badania wykazały możliwość dalszego rozwoju wąskoprzerwowych heterostruktur opartych na materiałach InAsSb(P) z możliwością przesunięcia długość fali emisji w fale dłuższe niż $\lambda = 3.5\text{ }\mu\text{m}$ w temperaturze pokojowej.

5.4 Studnie kwantowe typu drugiego

Niniejszy rozdział przedstawia wyniki badań dotyczących studni kwantowych typu II InAsSb/GaAsSb emitujących w mid-IR, częściowo opublikowanych w pracy [108]. Badane w szczególności jest to, jak zróżnicowanie tzw. czasu nasiąkania (przedmuchu) atomów antymonu (ang. antimony soak time) podczas wzrostu metodą MBE wpływa na właściwości strukturalne i optyczne tych struktur, w tym na procesy dyfuzji atomów na granicach interfejsów, przekrycie się funkcji falowych elektron–dziura oraz czasy życia nośników. Dla przejrzystości pracy w dalszej jej części proces ten będzie nazywany po prostu *soakingiem*.

5.4.1 Schemat badanych studni kwantowych

Badane struktury zostały wytworzone metodą MBE na podłożu GaSb domieszkowanego na typ n. Każda próbka zawiera siedem powtórzeń studni kwantowej InAsSb/GaAsSb o tzw. kształcie potencjału typu W, otoczonej barierami z AlSb. Sekwencja warstw w pojedynczym okresie to: AlSb / InAs_{0.8}Sb_{0.2} / GaAs_{0.2}Sb_{0.8} / InAs_{0.8}Sb_{0.2} / AlSb o grubościach odpowiednio około 2,3 nm / 3,5 nm / 4,3 nm / 3,5 nm / 1,5 nm. W takiej studni kwantowej warstwy InAs_{0.8}Sb_{0.2} pełnią rolę studni dla elektronów po obu stronach centralnej warstwy GaAs_{0.2}Sb_{0.8}, stanowiącej studnię dla dziur. Schematyczny obraz struktury został przedstawiony na rysunku 5.23. W obu materiałach występują nieznacznie naprężenia względem sieci krystalicznej GaSb (w InAsSb naprężenia ściskające a w GaAsSb naprężenia rozciągające), co zapewnia kompensację naprężeń w układzie wielowarstwowym.



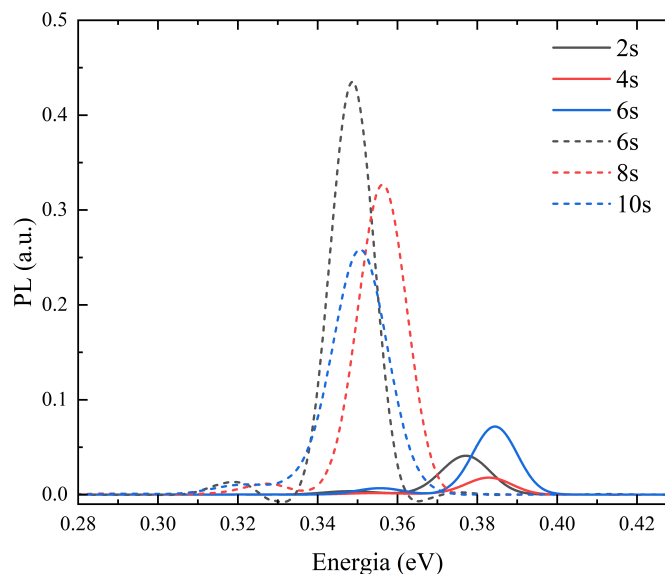
Rysunek 5.23: Rysunek przedstawiający schemat badanej struktury studni kwantowych typu II.

Podczas wzrostu na każdej granicy InAsSb/GaAsSb zastosowano wspomniany proces soakingu antymonowego.: po zakończeniu osadzania jednej warstwy zatrzymywano na krótko dalszą procedurę wzrostu i pozwolono przez ustalony czas eksponować odsłoniętą powierzchnię na strumień napływających atomów Sb przed rozpoczęciem kolejnej warstwy. Analizie poddano sześć próbek podzielonych na dwie serie: pierwsza obejmuje czasy soakingu 2s (Próbka A1), 4s (Próbka B1) i 6s (Próbka C1), zaś druga czasy 6s (Próbka A2) 8s (Próbka B1) i 10s (Próbka C1). Wszystkie pozostałe warunki wzrostu (temperatura podłoża, strumienie, grubości warstw) utrzymywano na jednakowym poziomie dla obu serii.

5.4.2 Wyniki i dyskusja

Spektroskopia fotoluminescencyjna i fotoodbiciowa

Na rys. 5.24 przedstawiono widma fotoluminescencji w niskiej temperaturze (10 K) dla próbek W-QW z obu serii, ukazujące wpływ czasu soakingu na emisję. Wszystkie próbki wykazują emisję w zakresie 3–4 μm (energia fotonów 0,30–0,40 eV), zgodne z energiami przejść typu II w heterostrukturze InAsSb/GaAsSb [109, 110, 111].



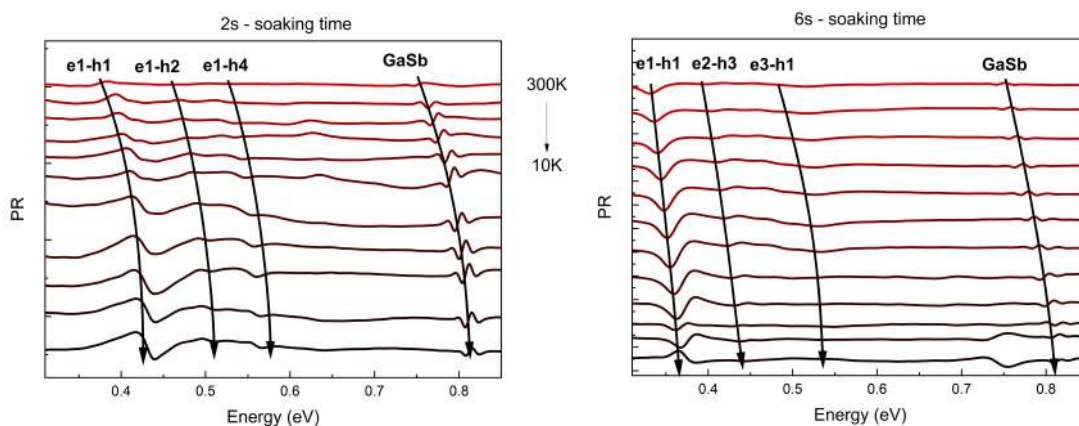
Rysunek 5.24: Widma fotoluminescencji w temperaturze 10 K dla próbek W-QW o różnych czasach soakingu (2s, 4s, 6s, 8s, 10s). Widma dla próbek serii I (2–6s) przedstawiono liniami ciągłymi, a dla serii II (6–10s) liniami przerywanymi.

Porównując dwie serie próbek, zauważamy systematyczne przesunięcie wartości energii przejść. Próbki z serii II emitują generalnie przy nieco niższych energiach niż próbki z serii I. Na przykład próbka A2 (6s) ma fundamentalny pik PL w okolicy 0,35 eV (10 K), czyli o kilka meV niżej niż próbka C1 (6s). Podobnie pozostałe próbki z drugiej serii B2 (8s) i C2 (10s) wykazują niższe energie (około 0,36 eV i 0,345 eV). Ta różnica energetyczna między seriami (rzędu 10–20 meV) może wynikać z drobnych różnic w warunkach wzrostu w dwóch niezależnych procesach – na przykład niewielka zmiana kalibracji strumienia indu lub arsenu skutkująca grubszą warstwą studni, lub wyższą zawartością In w serii II może obniżyć wartość przerwy energetycznej [112] i sumarycznej energii przejścia PL. Innymi słowy, choć czas soakingu był głównym kontrolowanym parametrem, bazowe parametry strukturalne obu serii nie są idealnie identyczne, co należy uwzględnić przy dalszym porównywaniu obu serii.

Oprócz przesunięć energii, czas soakingu wpływa także na intensywność i kształt linii PL, niemniej pomiary PL były pomiarami wstępnymi wykonanymi celem wykazania właściwości emisyjnych badanych próbek i wyznaczeniu energii podstawowego przejścia optycznego, zatem porównywanie intensywności sygnałów w obrębie serii nie jest miarodajne (eksperymenty niezrealizowane w dokładne takich samych warunkach). Wnioskiem, który można jednak wyciągnąć jest fakt obserwacji znacznie silniejszych pików PL dla serii drugiej, co może sugerować, że

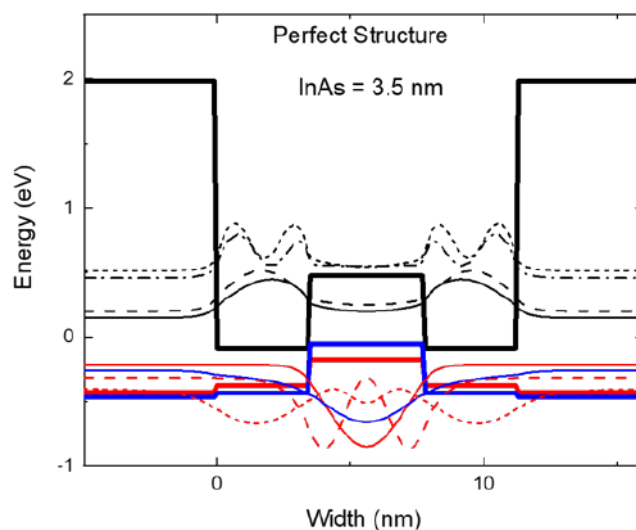
dla tej serii uzyskano bardziej jednolite — idealne interfejsy (przy zastosowaniu dłuższych czasów soakingu).

Pomiary fotoodbicia (PR) dostarczają uzupełniających informacji o przejściach optycznych, w dużej mierze nieuczestniczących w procesie rekombinacji. Na rys. 5.25 przedstawiono przykładowe widma PR w zakresie od 10 K do 300 K dla dwóch przypadków: próbki z krótkim soakingiem 2s (Próbka A1) i próbki z dłuższym soakingiem 6s (Próbka A2). Przesunięcia temperaturowe między 10 K i 300 K wynoszą odpowiednio 55 meV i 45 meV) i są standardowo obserwowanymi wartościami dla układów materiałowych z nieciągłością pasm typu II.



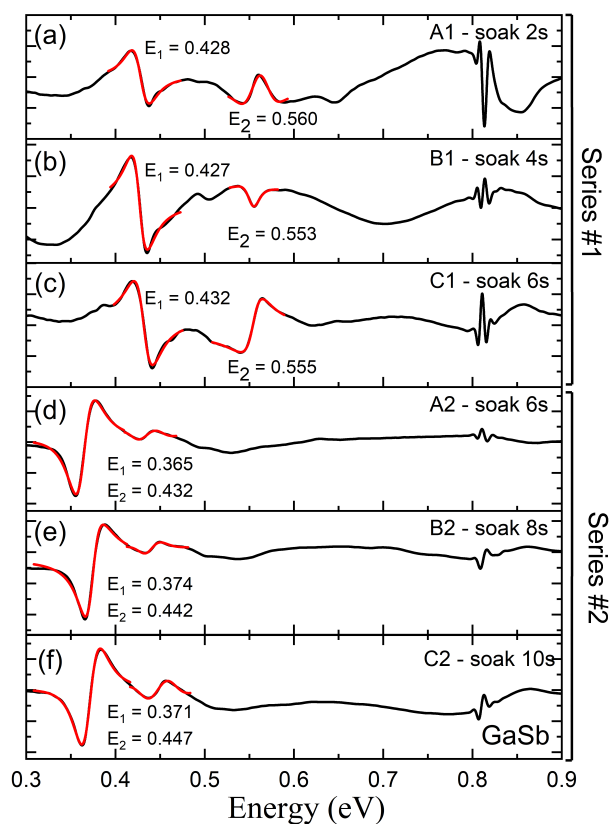
Rysunek 5.25: Przykładowe widma fotoodbicia (PR) w zakresie temperatur 10 K- 300 K dla próbki A1 (po lewej) oraz próbki A2 (po prawej). Strzałkami oznaczono zidentyfikowane energie przejść: fundamentalne e1–h1 oraz przejścia wyższego rzędu w obrębie W-QW, a także krawędź pasma GaSb.

Widma PR wykazują szereg rezonansów odpowiadających przejściom między pasmami w strukturze W-QW. Identyfikacja przejść została przeprowadzona poprzez porównanie wyników eksperymentu z obliczeniami 8kp nominalnej struktury, której wyniki przedstawione zostały na rysunku 5.26.



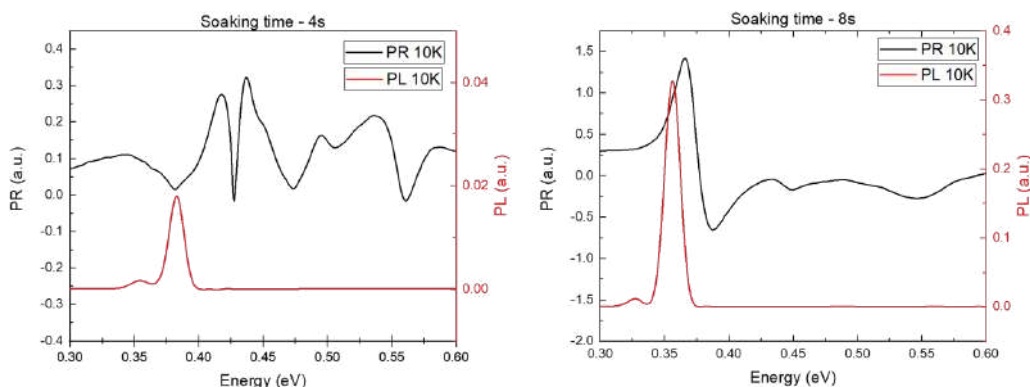
Rysunek 5.26: Obliczenia 8kp dla nominalnej struktury W-QW z wyznaczonymi funkcjami falowymi w obrębie studni kwantowej

W próbce A1 rezonans PR odpowiadający przejściu fundamentalnemu (e1–h1) w 10 K pojawia się przy energii ok. 0,425 eV, zaś dodatkowe przejścia wyższego rzędu (e1–h2, e1–h4, e2–h3 itd.) widoczne są przy wyższych energiach, sięgających 0,7 eV. W widmie PR każdej próbki obecna jest również absorpcja z krawędzi pasma GaSb (0,812 eV w 10 K). Dla próbki A2 cały zbiór energii przejść W-QW jest przesunięty ku niższym wartościom: przejście e1–h1 pojawia się przy ok. 0,365 eV, a przejścia wyższego rzędu analogicznie niżej (np. e1–h2 około 0,45 eV itd.). Zauważamy, że odstępów energetycznych między przejściami (np. między e1–h1 a e1–h2) są mniejsze w próbce A2 niż w próbce A1. Analogiczne wnioski można wyciągnąć analizując widma PR dla wszystkich 6 próbek przedstawione na rysunku 5.27. Jest to zgodne z wcześniej wyciągniętym wnioskiem, iż w serii drugiej najprawdopodobniej szerokość warstw studni jest większa, co, jak wiadomo, zmniejsza różnicę energii między stanami. Dane PR potwierdzają zatem obserwacje z PL: Obniżenie wartości energii przejścia podstawowego oraz zagęszczenie poziomów energetycznych świadczy o różnicach w grubości warstw studni w obu seriach próbek W-QW.



Rysunek 5.27: Widma fotoodbicia (PR) w 10 K dla wszystkich próbek razem z przykładowymi dopasowaniami funkcją 4.1 (czerwone krzywe) dla dwóch pierwszych przejść optycznych.

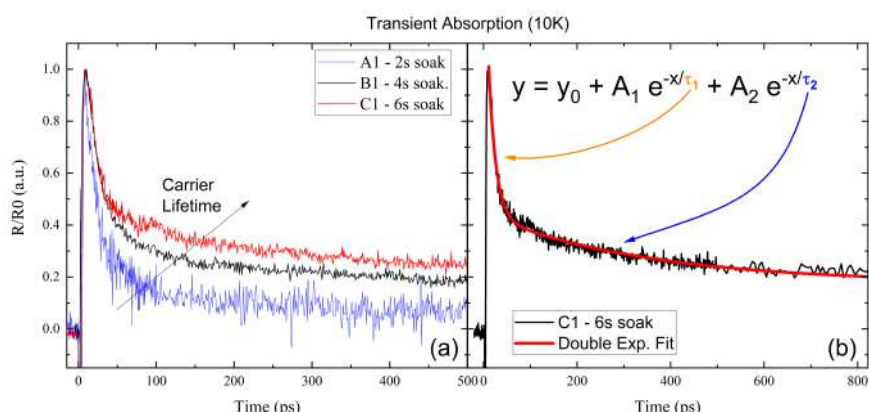
Istotną obserwacją jest różnica między energiami otrzymanymi z widm PR i PL (tzw. przesunięcie Stokesa) dla próbek o różnych czasach stosowanego soakingu (rysunek 5.28. Zazwyczaj pomiary PR pozwalają na detekcję przejść związanych z poziomami oraz pasmami w strukturze energetycznej podstawowymi, jak i wzbudzonymi, podczas gdy w eksperymentach PL nośniki relaksują się do stanów o najniższej energii (wliczając w to emisję ze stanów zlokalizowanych defektowych). Stwierdzić można, że dla przykładowej próbki z serii I B1 (4s) różnica energia PR–PL dla przejścia fundamentalnego jest większa niż dla przykładowej próbki z drugiej serii B2 (8s). W 10 K fundamentalny pik PL próbki B1 (0,380 eV) leży kilkadziesiąt meV poniżej odpowiadającego mu rezonansowi PR (0,425 eV), co sugeruje udział stanów defektowych w procesie emisji. Natomiast dla próbki B2 różnica ta jest znacznie mniejsza (różnica 20 meV). Dla próbek A2 i C2 otrzymane różnice są na tym samym poziomie. Ten trend wskazuje, że wydłużanie czasu soakingu redukuje liczbę stanów zlokalizowanych lub niejednorodności interfejsu, które mogą „uwięzić” nośniki w lokalnych minimach potencjału.



Rysunek 5.28: Widma fotoodbicia (PR) oraz fotoluminescencji (PL) w 10 K dla próbek o soakingu 4s oraz 8s.

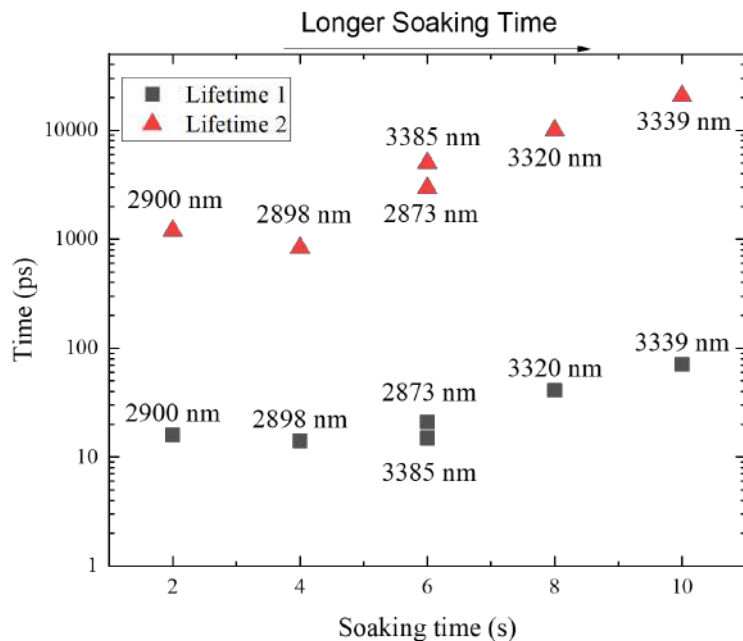
Pomiary absorpcji przejściowej

Pomiary pompa-sonda TA przeprowadzono w celu bezpośredniego wyznaczenia czasów relaksacji i rekombinacji nośników w próbkach W-QW. Na rys. 5.29 porównano tymczasowe zmiany odbicia $\Delta R/R$ (zanik sygnału) w 10 K dla trzech próbek serii I. Wszystkie przedstawione zaniki wykazują początkowy szybki narost sygnału związany z repopulacją nośników na wyższych stanach, po którym następuje docelowy dwuetapowy zanik. Przykład dopasowania modelem bi-wykładniczym przedstawiono na panelu b. Taka procedura pozwala otrzymać charakterystyczne stałe czasowe szybkiego zaniku (τ_1) rzędu kilkunastu pikosekund oraz stałą wolnego zaniku (τ_2) rzędu nanosekund.



Rysunek 5.29: (Panel a) Krzywe zaniku sygnału pompa-sonda (TA) $\Delta R/R$ w 10 K dla trzech próbek: A1 (niebieska krzywa), B1 (czarna krzywa), C1 (czerwona krzywa). (Panel b) Przykładowe dopasowanie (czerwona krzywa) danych zaniku dla próbki C1 (czarna krzywa). Oznaczone zostały czasy zaniku dla części szybkozmiennej oraz wolnozmiennej.

Szybka składowa ($\tau_1 \approx 15\text{--}20\text{ ps}$) jest praktycznie taka sama dla wszystkich próbek i przypisywana jest procesom niepromienistym, takim jak termalizacja i pułapkowanie nośników w studni lub ewentualnie ultraszybka ucieczka (tunelowanie) nośników z płytszych stanów zlokalizowanych. Wolno-zmienna składowa odpowiada rekombinacji nośników ze stanu podstawowego W-QW (przejście $e1\text{--}h1$). Co godne uwagi, wolny czas zaniku τ_2 silnie zależy od czasu soakingu: dla próbki A1 $\tau_2 \approx 0,84\text{ ns}$, podczas gdy dla próbki C1 $\tau_2 \approx 5,1\text{ ns}$. A zatem czas życia nośników związany z przejściem fundamentalnym jest około sześciokrotnie dłuższy w strukturze z dłuższym soakingiem (bardziej ostrym interfejsem). Próbka B1 wykazała czas pośredni 2 ns, natomiast dla próbek B2 i C2 trend się utrzymuje: τ_2 wynosi odpowiednio około 6–7 ns i 8–9 ns (rysunek 5.30). Ten monotoniczny wzrost czasu rekombinacji wraz z wydłużaniem czasu soakingu jest jednym z kluczowych wyników badań.



Rysunek 5.30: Wyznaczone charakterystyczne czasy zaniku dla wszystkich próbek w funkcji długości czasu soakingu antymonowego

Znaczne wydłużenie promienistego czasu życia dla bardziej idealnych interfejsów można zrozumieć analizując przekrycie się funkcji falowych. W studniach typu II szybkość rekombinacji promienistej (odwrotność czasu życia promienistego) jest proporcjonalna do całki przekrycia funkcji falowej elektronu i dziury. Mniejsze przekrycie oznacza dłuższy czas rekombinacji promienistej. Otrzymane wyniki wskazują, że próbki o soakingu 6s (i dłuższe) mają znacznie zredukowane przekrycie się funkcji falowych, co jest konsekwencją bardziej "ostrego" interfejsu.

su, który lepiej separuje elektrony i dziury w sąsiednich warstwach. Dla kontrastu próbka A1, z bardziej niejednorodnym interfejsem, pozwala na większe przekrycie funkcji falowych elektronów i dziur, skutkując szybszą rekombinacją (krótszym czasem życia). Tę interpretację potwierdzają obliczenia teoretyczne: rozmyty interfejs próbki A1 skutkuje większym wzajemnym przenikaniem funkcji falowych, podczas gdy dla próbki C1 funkcje falowe są wyraźniej rozdzielone, co pokazano również w pracy [113]. Dodatkowo, redukcja kanałów rekombinacji niepromienistej przy lepszej jakości interfejsach także odgrywa rolę. W próbce A1 można liczyć na obecność defektów lub pułapek na granicy interfejsów (wynikających z chropowatości lub dyfuzji), które stanowią drogę rekombinacji niepromienistej, skracając tym samym obserwowany czas życia. Długie soakingi, zapewniając gładzy interfejs, zmniejszają liczbę takich centrów niepromienistych, dzięki czemu nośniki przebywają na stanie podstawowym w studni i zrekombinują promieniście.

Warto zauważyć, że w 10 K rekombinacja promienista może dominować zanik sygnału, podczas gdy w wyższych temperaturach procesy niepromieniste stają się istotniejsze [114]. Wcześniejsze prace nad podobnymi strukturami typu II [113, 114] również odnotowały dwuskładnikowe zaniki, z długo żyjącą składową promienistą rzędu nanosekund w niskich temperaturach. Badane próbki drugiej serii, o czasach życia sięgających kilku nanosekund, należą do jednych z dłuższych zaobserwowanych dla takich struktur w niskiej temperaturze – co wyraźnie wskazuje na skuteczność soakingu w minimalizacji dyfuzji na interfejsach.

Z punktu widzenia zastosowań przyrządowych, uzyskane wyniki są bardzo istotne. Dłuższe czasy życia nośników w obszarze czynnym lasera międzypasmowego mogą sprzyjać osiągnięciu inwersji obsadzeń, choć tylko do pewnego stopnia. Bardzo długie czasy życia promienistego mogą zmniejszać wydajność modulacji lub prowadzić do gromadzenia się nośników przy pracy z wysokimi częstotliwościami. Niemniej w kontekście poprawy wydajności wewnętrznej, uzyskanie interfejsu o zminimalizowanej rekombinacji niepromienistej (a więc dłuższym czasie promienistym) jest generalnie korzystne. W praktycznych konstrukcjach ICL dąży się do pewnej równowagi: interfejsy powinny być możliwie gładkie w celu zmniejszenia prądu progowego i strat wewnętrznych, ale jednocześnie struktura warstw musi zapewniać dostateczne przekrycie funkcji falowych dla uzyskania odpowiedniego wzmocnienia [115, 116, 110]. Przedstawione wyniki wskazują, że w badanym zakresie (2s do 10s) wydłużanie czasu soakingu konsekwentnie poprawiało jakość interfejsu i nie wykazało negatywnego wpływu na siłę przejść optycznych (intensywność PL pozostała wysoka mimo wydłużenia czasu życia). Możliwe jest istnienie optymalnego czasu soakingu, powyżej, którego dalsza poprawa już nie występuje lub pojawiają się inne problemy (np. zastosowane bardzo długie przerwy mogą powodować segregację Sb i pogorszenie morfologii powierzchni, co odnotowano przy 60s w innych badaniach [117]).

Obliczenia teoretyczne i modelowanie

W studniach kwantowych typu II minima pasma przewodnictwa i maksima pasma walencyjnego znajdują się w różnych materiałach. W naszej strukturze InAsSb/GaAsSb elektrony przebywają głównie w warstwach InAs_{0.8}Sb_{0.2} (niższa przerwa energetyczna, niższe minimum pasma przewodnictwa), podczas gdy dziury – w warstwie GaAs_{0.2}Sb_{0.8} (wyższa pozycja pasma walencyjnego). Struktura „W” składa się z dwóch identycznych studni dla nośników (warstw InAsSb dla elektronów) rozdzielonych cienką barierą, która jednocześnie służy jako studnia dla dziur (GaAsSb). Architektura ta zaproponowana została pierwotnie w celu uzyskania określonego nakładania się funkcji falowych i energii przejścia dla laserów w średniej podczerwieni [115, 116, 109]. Poprzez dobór grubości warstw i składu można dostroić uwięzienie elektronów i dziur tak, aby energia przejścia optycznego przypadła na pożądaną zakres MIR, a przekrycie funkcji falowych było wystarczające do otrzymania emisji stymulowanej. Jednocześnie rozdzielanie przestrzenne elektronów i dziur zmniejsza prawdopodobieństwo rekombinacji Augera i obniża prąd progowy w laserach, ponieważ rekombinacja promienista jest z natury wolniejsza [116, 109].

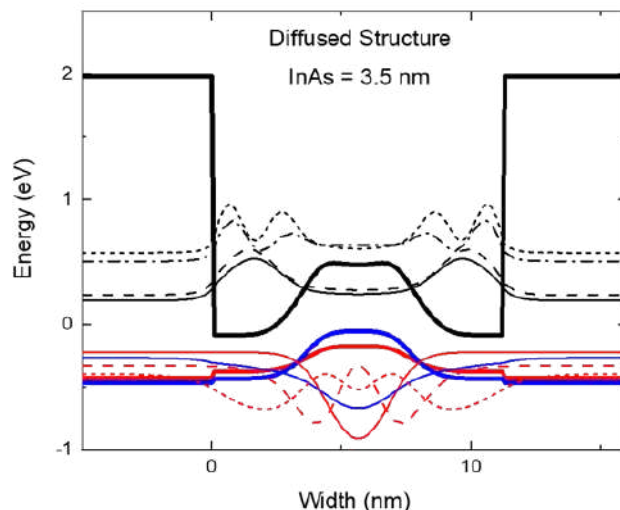
Uproszczony model teoretyczny struktury W-QW można zbudować, rozwiązując jednowymiarowe równanie Schrödingera dla elektronów i dziur w profilu potencjału zdefiniowanym przez krawędzie pasm przewodnictwa i walencyjnego w poprzek warstw. Ustrojenie pasm między InAs_{0.8}Sb_{0.2}, GaAs_{0.2}Sb_{0.8} i AlSb określa głębokości studni. Ze względu na złożony skład, parametry materiałowe (przerwa, stała sieci, naprężenia itd.) wyznacza się przez interpolację z materiałów binarnych (InAs, InSb, GaAs, GaSb, AlSb). Naprężenia odgrywają znaczną rolę: warstwa GaAs_{0.2}Sb_{0.8} jest rozciągana względem GaSb, co prowadzi do poszerzenia jej przerwy energetycznej i podnosi poziom pasma walencyjnego, natomiast warstwa InAs_{0.8}Sb_{0.2} jest ściskana, co zmniejsza jej przerwę wzbronioną [110, 118]. Te efekty naprężeń są kluczowe dla uzyskania pożądanego układu pasm typu II.

Jakość interfejsu wprowadzana jest do modelu teoretycznego poprzez profil składu na granicach. W idealnie ostrej granicy przejście z GaAsSb do InAsSb jest funkcją skokową. W rzeczywistości może istnieć warstwa przejściowa, gdzie atomy Ga i In mieszają się, a As i Sb ulegają wymianie, prowadząc do gradientu składu, przedstawionego na rysunku 5.31. Rozmycie interfejsu modelujemy za pomocą funkcji błędu: na przykład stężenie In w warstwie InAsSb w pobliżu interfejsu można opisać wzorem

$$x(z) = x_0 + (x_1 - x_0) \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{z - z_0}{\sqrt{4D\tau}} \right) \right], \quad (5.8)$$

gdzie x_0 i x_1 to składy (udziały) odpowiednio w warstwie bariery i studni, z_0 to położenie nominalnej granicy, a $D\tau$ to efektywna długość dyfuzji (związana

ze współczynnikiem dyfuzji D i czasem dyfuzji τ podczas wzrostu). Większe $D\tau$ (czyli L_d) oznacza bardziej rozmytą granicę. W naszych symulacjach dostrajanie L_d wpływało przede wszystkim na energie poziomów elektronowych oraz na całkę przekrycia funkcji falowych, gdyż łagodny interfejs pozwala funkcji falowej elektronu bardziej „wypłynąć” do warstwy dziurowej.



Rysunek 5.31: Obliczenia 8kp dla struktury W-QW z wyznaczonymi funkcjami falowymi w obrębie studni kwantowej. Krawędzie studni zostały rozmyte za pomocą funkcji 5.8 w celu zgodzenia wyników eksperymentu z teorią.

Kolejnym aspektem jest interpretacja dwuetapowego wykładniczego zaniku obserwowanego w pomiarach widm TA. Obecność dwóch składowych sugeruje dwa kanały rekombinacji. Szybka składowa τ_1 (15 ps) prawdopodobnie związana jest z nośnikami uciekającymi ze studni W-QW lub rekombinującymi poprzez stany defektowe (niepromieniście). Może to obejmować np. tunelowanie dziur z warstwy GaAsSb do sąsiednich barier AlSb lub warstw GaSb. Wolna składowa τ_2 (nanosekundowa) odpowiada rekombinacji promienistej w obrębie W-QW. Jej wydłużenie w funkcji zastosowanego czasu soakingu jest zgodne z rosnącą separacją funkcji falowych. Za pomocą złotej reguły Fermiego: $R_{rad} \propto |\langle \psi_e | \psi_h \rangle|^2$ można oszacować szybkość rekombinacji promienistej. Jeżeli przekrycie $|\langle \psi_e | \psi_h \rangle|^2$ zmniejszy się około 5–6-krotnie (z 2s do 6s), oczekivalibyśmy wydłużenia czasu promienistego w tym samym stosunku – i dokładnie to obserwujemy w analizowanych zanikach widm TA (0,84 ns vs 5,1 ns).

5.4.3 Wnioski

W tym rozdziale przeprowadzono liczne badania spektroskopowe sześciu próbek studni kwantowych typu II InAsSb/GaAsSb o kształcie potencjału typu W, różniących się zastosowanym w procesie wzrostu czasem procesu soakingu antymonowego na interfejsie (2–10 s). W badaniach wykorzystano spektroskopię fotoluminescencyjną, fotoodbiciową oraz spektroskopię absorpcji przejściowej, wspomagane modelowaniem teoretycznym. Szczegółowa analiza porównawcza wykazała, że wydłużanie czasu soakingu prowadzi do wyraźnych zmian właściwości optycznych: energia przejścia fundamentalnego nie zmienia się znacząco dla dłuższych czasów soakingu, a czas rekombinacji promienistej elektron–dziura znacząco rośnie. Efekty te powiązano z procesami dyfuzji atomowej na granicach międzywarstwowych. Krótsze czasy soakingu skutkują bardziej *rozmytymi* interfejsami (prawdopodobnie z powodu niewystarczającej stabilizacji powierzchni podczas wzrostu), co z kolei powoduje silniejsze przekrycie funkcji falowych nośników (skutkujące krótszymi czasami emisji promienistej). Dłuższe czasy soakingu dają ostrzejsze, bardziej *perfekcyjne* interfejsy, prowadząc do głębszego efektywnego uwięzienia nośników w odseparowanych warstwach i w konsekwencji mniejsze przekrycie funkcji falowych.

Zaobserwowano także zmniejszenie różnicy energii między sygnałami PL a PR wraz z wydłużaniem procesu soakingu, wskazujące na mniejszą ilość stanów zlokalizowanych i bardziej jednolity brzeg pasma w strukturach z wydłużonym soakingiem. Symulacje numeryczne z wykorzystaniem modelu interfejsu rozmytego funkcją błędu potwierdziły, że próbka 2s wymagała niezerowej długości drogi dyfuzji atomów galu w modelu, aby odtworzyć obserwowane energie przejść, podczas gdy próbki 6s (i dłuższe) były zgodne z niemal idealnie ostrymi interfejsami, co koreluje z wynikami eksperymentalnymi. Kluczowe znaczenie mają wyniki dotyczące dynamiki nośników: zmierzony metodą pompa–sonda czas zaniku przejścia fundamentalnego wydłuża się od ułamka nanosekundy dla soakingu 2s do wielu nanosekund dla najdłuższych soakingów, ukazując, jak inżynieria interfejsu może regulować szybkości rekombinacji w skali ponad rzędu wielkości. Taka kontrola nad czasem życia nośników może być korzystna w urządzeniach takich jak międzyprasmowe lasery kaskadowe. W badanym zbiorze próbek czasy soakingu do 10s przynosiły systematyczną poprawę parametrów (, wydłużenie τ) z nieznacznym nasyceniem efektu przy najwyższych wartościach, bez zaobserwowanych negatywnych skutków dla intensywności PL czy jakości strukturalnej materiału. Sugeruje to, iż procesy dyfuzji na interfejsach zostały skutecznie stłumione. Podsumowując, niniejsza praca podkreśla kluczową rolę czasu soakingu międzywarstw jako parametru umożliwiającego kontrolę struktury pasmowej i dynamiki nośników w studniach kwantowych typu II o kształcie. Wyniki te wskazują drogę do optyma-

lizacji obszarów aktywnych przyrządów fotonicznych na bazie struktur wykorzystujących badane studnie kwantowe.

Rozdział 6

Podsumowanie

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono rezultaty przeprowadzonych licznych badań spektroskopowych dla nowych stopów materiałów półprzewodnikowych oraz struktur niskowymiarowych przeznaczonych do zastosowań w emiterach promieniowania z zakresu średniej podczerwieni. Badania prowadzono dla czterech grup materiałowych: warstw GaSbBi, warstw InSb(As)Bi, heterostruktur InAsSb/InAsSbP oraz studni kwantowych typu II. W toku badań wykorzystano zarówno pomiary fotoluminescencji (także czasowo-rozdzielczej), fotoodbicia, jak i zaawansowane eksperymenty absorpcji przejściowej typu *pump-probe*. Otrzymane wyniki mogą mieć bezpośrednie przełożenie na rozwój półprzewodnikowych źródeł światła pracujących w zakresie $2\text{--}8\text{ }\mu\text{m}$ opartych o materiały badane w ramach tej pracy.

Uzyskane najważniejsze wyniki:

- **Warstwy GaSbBi.** Niskotemperaturowe pomiary fotoluminescencji wykazały, iż zastosowanie atomów bizmutu znacznie zmniejsza wartość przerwy energetycznej. Zaobserwowana asymetria pików fotoluminescencji zasugerowała obecność dwóch procesów rekombinacji promienistej. Przeprowadzone dodatkowe badania w funkcji temperatury oraz w funkcji mocy wiązki pobudzającej pozwoliły ujawnić naturę obu sygnałów i powiązać je ze stanami natury defektowej (nośniki pułapkowanie w minimach potencjału wynikających z efektu klasteryzacji atomów bizmutu) i emisją ekscytonową (o większej energii). Hipoteza efektu klasteryzacji została wsparta poprzez wykonane pomiary dynamiki nośników ładunku. Analiza charakterystycznych czasów zaniku widm PL pokazała, że dla próbki z większą zawartością atomów bizmutu czasy rosną, gdy maleje energia piku fotoluminescencji. Porównując próbki A i B można było stwierdzić, że stała zaniku wzrosła z (50-100) ps do (80 -180) ps odpowiednio dla wysoko i niskoenergetycznej części sygnału, co sugeruje silniejszy efekt klasteryzacji w próbce z większą

zawartością bizmutu. Podsumowując, mimo iż sygnały o naturze defektowej ujawniają się w niskich temperaturach obecność klastrów bizmutowych można traktować jak obecność niepożądanych centrów rozproszeniowych wpływających na wydajność emisji w temperaturze pokojowej. Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, iż w szczególności dla dużych zawartości bizmutu proces wzrostu musi zostać zoptymalizowany.

- **Warstwy In(As)SbBi.** Badane warstwy InSbBi pozwoliły przesunąć długość fali emisji z $5.5\mu\text{m}$ do prawie $7\mu\text{m}$ przy zastosowaniu 1.8 procenta atomów bizmutu w stopie półprzewodnikowym InSbBi. Dzięki badaniom zrealizowanym dla próbek InAsSbBi wykazano, iż dalsza redukcja energii przerwy wzbronionej E_g może być możliwa dzięki redukcji naprężeń przez dodanie do stopu niewielkich ilości atomów arsenu. Badania w tej grupie próbek polegały na wykonaniu pomiarów fotoodbicia celem określenia energii przerwy wzbronionej oraz energii odszczepionego pasma spin-orbita (ΔSO). Otrzymane rezultaty w zakresie energii pasma spin-orbita wykazały znacznie większą redukcję energii niż przewidzianą przez dotychczasowe modele teoretyczne. Otrzymanie nowego przelicznika (dla zależności przerwy energetycznej od składu) w dalszych krokach pozwoliło odzwierciedlić zmierzony trend dla oddziaływania spin orbita. Porównanie obliczeń teoretycznych z eksperymentalnymi wartościami poskutkowało modyfikacją niediagonalnych elementów stosowanej w obliczeniach $k \cdot p$ macierzy hamiltonianu. W kwestii ciekawego efektu, jakim jest wydłużenie czasów zaników widm pump-probe dla struktur z dodatkowymi atomami Arsenu wymagane jest wytworzenie kolejnych warstw z szerszym zakresem składów, celem wyjaśnienia obserwowanego efektu.
- **Heterostruktury p-i-n** oparte na InAsSb(P). W ramach badań fotoluminescencji w funkcji temperatury wykazano konsekwencję faktu rezonansu energii przerwy wzbronionej i energii odszczepionego pasma spin-orbita na właściwości emisyjne heterostruktury. Niskotemperaturowe widma zdominowane przez procesy Augera w warstwie InAsSb, przedstawiały sygnał jedynie związany z rekombinacją z czteroskładnikowej warstwy. Po przekroczeniu temperatury 140K , gdzie wspomniany rezonans energetyczny już nie występuje w widmach zaobserwowano pożądaną emisję z warstwy InAsSb, która w temperaturze pokojowej osiągnęła $3.5\mu\text{m}$. Ostatecznie przeprowadzone obliczenia E_g oraz ΔSO , wykazały możliwość stosowania warstw InAsSb w szerokim zakresie spektralnym, w związku z wygłuszonymi procesami Augera dla temperatury pokojowej.
- **Studnie kwantowe typu II w układzie „W”.** W rozdziale przeprowadzono liczne eksperymenty fotoluminescencji oraz fotoodbicia na serii pró-

bek wzrastanych z zastosowaniem różnych parametrów wzrostu. Zmiennym parametrem był tzw. czas *soakingu* antymonowego, który dla dwóch serii próbek zmieniał się odpowiednio z 2s do 6s i z 6s do 10s. Badania te wykazały, że wspomniany czas wpływa na nieznaczną zmianę energii przejścia podstawowego, co jest konsekwencją ograniczenia procesów dyfuzji atomów na interfejsach studnia/bariera. Ponadto, wpływ wydłużonego czasu *soakingu* podczas wzrostu sprzyja otrzymaniu *ostrzejszych* interfejsów, co skutkuje separacją funkcji falowych elektronów i dziur w sąsiadujących warstwach (argument poparty obliczeniami numerycznymi kształtu funkcji falowych). Konsekwencją tego faktu jest słabsza siła oscylatora przejścia optycznego skutkująca wydłużeniem czasu życia nośników w procesie emisji. Omawiany efekt został potwierdzony eksperymentalnie przez wykonane pomiary pompa-sonda i analizę wyznaczonych charakterystycznych czasów zaniku. Badane efekty i wnioski płynące ze zrealizowanych badań są kluczowe w projektowaniu nowego tyłu laserów ICL wykorzystujących badane studnie kwantowe.

Przedstawione w części eksperymentalnej wyniki potwierdzają realizację założonych celów i słuszność postawionych w doktoracie hipotez badawczych.

Dorobek naukowy

Publikacje w tematyce rozprawy doktorskiej

1. *Autorzy:* Tristan Smółka, Michał D. Rygała, Krzysztof Ryczko, Andreas Bader, Fabian Hartmann, Borislav Petrovic, Sven Höfling, Marcin Motyka
“Carrier dynamics of type-II InAsSb/GaAsSb W-quantum wells emitting in mid-infrared”
Light-Emitting Devices, Materials, and Applications XXVIII / eds. Jong Kyu Kim, Michael R. Krames, Martin Strassburg. SPIE Proceedings Series, 2024, vol. 12906, pp. 1–6
2. *Autorzy:* Tristan Smółka, Michał Rygała, Joonas Hilska, Janne Puustinen, Eero Koivusalo, Mircea Guina, Marcin Motyka
“Influence of bismuth content on optical properties and photoluminescence decay time in GaSbBi films”
ACS Omega, 2023, vol. 8, no. 39, pp. 36355–36360
3. *Autorzy:* Tristan Smółka, Marcin Motyka, Vyacheslav Vital’evich Romanov, Konstantin Dmitrievich Moiseev
“Photoluminescence spectroscopy of the InAsSb-based p-i-n heterostructure”
Materials, 2022, vol. 15, no. 4, art. 1419, pp. 1–11

Pozostałe publikacje i referaty konferencyjne

1. *Autorzy:* Michał Rygała, Jakub Ziembicki, Tristan Smółka, Andreas Bader, Georg Knebl, Andreas Pfenning, Krzysztof Ryczko, Fabian Hartmann, Paweł Scharoch, Grzegorz Sęk, Sven Höfling, and Marcin Motyka
“High optical anisotropy of the GaSb/GaInAsSb interface”
Physical Review Applied, 2025, vol. 23, no. 1, art. 014058
2. *Autorzy:* Monika Mikulicz, Tristan Smółka, Michał D. Rygała, Mikołaj Badura, Wojciech Kijaszek, Adriana Łozińska, Martin Kamp, Marcin Motyka
“Temperature dependence of refractive indices of InP, GaAs, AlAs, and

- In_{0.53}Ga_{0.47}As in the midinfrared spectral range determined by combined ellipsometry and Fourier-transform spectroscopy”
Physical Review Applied, 2024, vol. 21, no. 4, art. 044001, pp. 1–11
3. *Autorzy:* Michał D. Rygała, Andreas Bader, Tristan Smółka, Krzysztof Ryczko, Fabian Hartmann, Grzegorz Sęk, Sven Höfling, Marcin Motyka
 “Ultrafast infrared spectroscopy of InAs/GaSb and InAs/InAsSb Typ wystąpienia-II superlattices”
In: Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XX / eds. Manijeh Razeghi, Giti A. Khodaparast, Miriam S. Vitiello. SPIE Proceedings Series, 2024, vol. 12895, pp. 1–8
 4. *Autorzy:* Monika Mikulicz, Mikołaj Badura, Michał D. Rygała, Tristan Smółka, Wojciech Macherzyński, Adriana Łozińska, Marcin Motyka
 “Development of the hybrid distributed Bragg reflectors for mid-infrared applications”
Opto-Electronics Review, 2024, vol. 32, no. 1, art. e149168, pp. 1–7
 5. *Autorzy:* Monika Mikulicz, Michał Rygała, Tristan Smółka, Mikołaj Janczak, Mikołaj Badura, Adriana Łozińska, Adriana Wolf, Monika Emmerling, Beata Ściana, Sven Höfling, Tomasz Czyszanowski, Grzegorz Sęk, and Marcin Motyka
 “Enhancement of quantum cascade laser intersubband transitions via coupling to resonant discrete photonic modes of subwavelength gratings”
Optics Express, 2023, vol. 31, pp. 26898–26909
 6. *Autorzy:* Anne Schade, Andreas Bader, Tobias Huber, Silke Kuhn, Tomasz Czyszanowski, Andreas Pfenning, Michał Rygała, Tristan Smółka, Marcin Motyka, Grzegorz Sęk, Fabian Hartmann, Sven Höfling
 “Monolithic high contrast grating on GaSb/AlAsSb based epitaxial structures for mid-infrared wavelength applications”
Optics Express, 2023, vol. 31, no. 10, pp. 16025–16034
 7. *Autorzy:* Damian Radziewicz, Beata Ściana, Wojciech Dawidowski, Mikołaj Janczak, Tomasz Czyszanowski, Monika Mikulicz, Michał D. Rygała, Tristan Smółka, Marcin Motyka
 “Influence of gold coating on optical properties of heteroepitaxial InP/InGaAs distributed Bragg reflectors”
In: 11th International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies (ADEPT), Podbanské, High Tatras, Slovakia, June 12–15, 2023, pp. 20–23
 8. *Autorzy:* Damian Radziewicz, Beata Ściana, Wojciech Dawidowski, Mikołaj Janczak, Tomasz Czyszanowski, Monika Mikulicz, Michał Rygała, Tristan

Smółka, Marcin Motyka

“Investigation of reflectivity of different Ti/Au metalizations for application in QC VCSEL”

In: 10th International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies (ADEPT), Tatranská Lomnica, High Tatras, Slovakia, June 20–24, 2022, pp. 39–42

9. *Autorzy:* Tristan Smółka, Katarzyna Z. Posmyk, Maja Wasiluk, Paweł Wyborski, Michał Gawelczyk, Paweł Mrowiński, Monika Mikulicz, Agata D. Zielińska, Johann P. Reithmaier, Anna J. Musiał, Mohamed Benyoucef
“Optical quality of InAs/InP quantum dots on distributed Bragg reflector emitting at 3rd telecom window grown by molecular beam epitaxy”
Materials, 2021, vol. 14, no. 21, art. 6270, pp. 1–22
10. *Autorzy:* Michał Rygała, Krzysztof Ryczko, Tristan Smółka, Daniela Kuja-wa, Piotr Martyniuk, Theodore Ronningen, Sanjay Krishna, Marcin Motyka
“Investigating the physics of higher-order optical transitions in InAs/GaSb superlattices”
Physical Review B, 2021, vol. 104, no. 8, art. 085410, pp. 1–10
11. *Autorzy:* Michał Wasiak, Marcin Motyka, Tristan Smółka, Jacek Ratajczak, Agata Jasik
“Absorption and dispersion in undoped epitaxial GaSb layer”
Materials Research Express, 2018, vol. 5, no. 2, art. 025907, pp. 1–7

Wystąpienia konferencyjne

1. **III Międzyuczelniana Konferencja Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia (ZMiN), Wrocław, 2018**
Autor: Tristan Smółka
„Pomiar czasów życia nośników ładunku w półprzewodnikowych studniach kwantowych metodą zliczania pojedynczych fotonów”
Typ wystąpienia: speech
2. **Phobia Annual Nanophotonics International Conference Panic 2019, Wrocław, 2019**
Autor: Tristan Smółka
“Research of Typ wystąpienia I and II quantum wells using photon counting method”
Typ wystąpienia: poster
3. **Fizyczno-Optyczna Konferencja Akademicka Foka 2018, Wrocław, 2018**

Autor: Tristan Smółka

„Zliczanie pojedynczych fotonów jako metoda pomiaru dynamiki nośników w studniach kwantowych I i II typu”

Typ wystąpienia: poster

4. 8th Workshop on Physics and Technology of Semiconductor Lasers 2019, Kraków, 2019

Autorzy: Tristan Smółka, Michał Rygała, Mateusz Dyksik, Krzysztof Ryczko, Grzegorz Sęk, Sven Höfling, and Marcin Motyka

“Carrier lifetimes determination in Typ wystąpienia I and II QWs emitting at 2 μm ”

Typ wystąpienia: poster

5. VI Konferencja Optoelektroniczna, Jachranka, Poland, 2021

Autorzy: Tristan Smółka, Michał Rygała, Monika Mikulicz, Vyacheslav Vital'evich Romanov, Konstantin Dmitrievich Moiseev oraz Marcin Motyka

„Oddziaływanie spin-orbita - klucz do poprawy wydajności emiterów InAs na zakres 3-5 μm ”

Typ wystąpienia: poster

6. 50th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2022", Szczyrk, Poland, 2022

Autorzy: Tristan Smółka, Monika Mikulicz, Michał Rygała, Mikołaj Badura, Adriana Łozińska, Damian Radziewicz, Adriana Wolf, Monika Emmerling, Beata Ściana, Sven Höfling, Mikołaj Janczak, Tomasz Czyszanowski, Marcin Motyka

„MHCG gratings as active mirrors design for intersubband transitions in QC VCSEL Typ wystąpienia of laser in mid infrared”

Typ wystąpienia: poster

7. Mirsens 5, Wrocław, Poland, 2022

Autorzy: Tristan Smółka, Monika Mikulicz, Michał Rygała, Mikołaj Badura, Adriana Łozińska, Damian Radziewicz, Beata Ściana, Marcin Motyka

„MHCG gratings as active mirrors for surface emitters in mid infrared”

Typ wystąpienia: poster

8. 9th Workshop on Physics and Technology of Semiconductor Lasers 2022, Kraków, 2022

Autorzy: Tristan Smółka, Michał Rygała, Marcin Motyka

”Studies of InAsSb based p-i-n heterostructures – influence of Auger processes suppression on optical properties for application as active medium in infrared lasers”

Typ wystąpienia: poster

9. **Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa ELTE 2023, Ryn, 2023**
Autorzy: Tristan Smółka, Monika Mikulicz, Michał Rygała, Krzysztof Ryczko, Andreas Bader, Fabian Hartmann, Sven Höffling, Marcin Motyka
“Investigation of carrier dynamics of mid-infrared Typ wystąpienia I and II quantum wells”
Typ wystąpienia: poster
10. **Krajowa Konferencja Elektroniki KKE 2023**
Autor: Tristan Smółka
“Badania dynamiki nośników ładunku w studniach kwantowych drugiego typu emitujących w zakresie średniej podczerwieni”
Typ wystąpienia: speech
11. **51th International School & Conference on the Physics of Semiconductors ”Jaszowiec 2023”, Szczyrk, Poland, 4–10 czerwca 2023**
Autorzy: Tristan Smółka, Monika Mikulicz, Michał Rygała, Krzysztof Ryczko, Andreas Bader, Fabian Hartmann, Sven Höffling, Marcin Motyka
“Carrier dynamics of Typ wystąpienia-II quantum wells emitting in mid-infrared”
Typ wystąpienia: poster
12. **SPIE Photonics West 2024, San Francisco, USA**
Autorzy: Tristan Smółka, Michał Rygała, Krzysztof Ryczko, Andreas Bader, Fabian Hartmann, Borislav Petrovic, Sven Höffling, Marcin Motyka
“Carrier dynamics of Typ wystąpienia-II InAsSb/GaAsSb W-quantum wells emitting in mid-infrared”
Typ wystąpienia: poster
13. **SPIE Photonics West 2024, San Francisco, USA**
Autorzy: Karolina Bogdanowicz, Weronika Glowadzka, Oskar Sadowski, Tristan Smółka, Michał Rygała, Marcin Motyka, Marek Ekielski, Tomasz Czyżanowski, Anna Szerling
“Fabrication of monolithic subwavelength high-aspect ratio GaAs gratings integrated with metal for transmission of unpolarized infrared light”
Typ wystąpienia: speech
14. **IQARUS – International Workshop on Quantum Antimonides Research & Upscaling, San Sebastian, Spain, 2024**
Autorzy: Tristan Smółka, Michał Rygała, Krzysztof Ryczko, Andreas Bader, Fabian Hartmann, Borislav Petrovic, Sven Höffling, Marcin Motyka
“Influence of interface intermixing on carrier dynamics in Typ wystąpienia-

II InAsSb/GaAsSb W-quantum wells emitting in midinfrared”

Typ wystąpienia: poster

15. 10th Workshop on Physics and Technology of Semiconductor Lasers, Sopot, Poland, 2024

Autorzy: Tristan Smółka, Michał Rygała, Krzysztof Ryczko, Andreas Bader, Fabian Hartmann, Borislav Petrovic, Sven Höffling, Marcin Motyka

“Influence of interface diffusion on carrier dynamics in Typ wystąpienia II W-QWs”

Typ wystąpienia: speech

Udział w projektach badawczych

- **Projekt SONATA** pt. *„Wykorzystanie niestabilności operacyjnej perowskitów metalo-halogenkowych w projektowaniu wydajnych źródeł światła”*
- **Projekt OPUS** pt. *„Podfalone siatki mhcg jako aktywne zwierciadła dla nowej klasy kwantowych laserów”*
- **Projekt TECHMATSTRATEG** pt. *„Opracowanie technologii struktur dla jednomodowych laserów kaskadowych”*
- **Projekt realizowany w ramach programu** *„Akademickie partnerstwa międzynarodowe”*
- **Projekt HOMING/2017-4/36** pt. *„Generacja nierozróżnialnych i splątanych fotonów z kropek kwantowych”*

Bibliografia

- [1] Jerome Faist, Federico Capasso, Deborah L. Sivco, Carlo Sirtori, Albert L. Hutchinson, and Alfred Y. Cho. Quantum cascade laser. *Science*, 264(5158):553–556, 1994. [5](#), [23](#), [24](#)
- [2] P. Bhattacharya. *Semiconductor Optoelectronic Devices*. Prentice Hall, 1994. [5](#), [11](#)
- [3] W. W. (Weng W.) Chow, S. W. (Stephan W.) Koch, and Murray Sargent. *Semiconductor-laser physics / Weng W. Chow, Stephan W. Koch, Murray Sargent III*. Springer-Verlag, Berlin ;, 1994. [5](#)
- [4] Ivan Pelant and Jan Valenta. *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*. Oxford University Press, 02 2012. [7](#)
- [5] P. YU and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2010. [7](#), [9](#), [14](#), [15](#)
- [6] James R. Chelikowsky and Marvin L. Cohen. Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. B*, 14:556–582, Jul 1976. [7](#)
- [7] M. Rygała, K. Ryczko, T. Smółka, D. Kujawa, P. Martyniuk, T. J. Ronning, S. Krishna, and M. Motyka. Investigating the physics of higher-order optical transitions in inas/gasb superlattices. *Phys. Rev. B*, 104:085410, Aug 2021. [9](#)
- [8] G. Bastard. Energy levels in semiconductor quantum wells. *Surface Science*, 170(1):426–437, 1986. [9](#)
- [9] Paul Harrison and Alexander Valavanis. *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*. 04 2016. [9](#), [11](#)

- [10] Jacques I. Pankove and David A. Kiewit. Optical processes in semiconductors. *Journal of The Electrochemical Society*, 119(5):156Ca, may 1972. [11](#)
- [11] Eric G. Barbagiovanni, David J. Lockwood, Peter J. Simpson, and Lyudmila V. Goncharova. Quantum confinement in si and ge nanostructures: Theory and experiment. *Applied Physics Reviews*, 1(1):011302, 01 2014. [12](#)
- [12] S.L. Chuang. *Physics of Optoelectronic Devices*. Wiley Series in Pure and Applied Optics. Wiley, 1995. [13](#)
- [13] H. Haug and S. W. Koch. *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*. World Scientific. Teoretyczne ujęcie optycznych własności półprzewodników, w tym ekscytonów i ich modyfikacji w strukturach niskowymiarowych. [14](#), [15](#)
- [14] R. S. Knox. *Theory of Excitons*. Academic Press, 1963. Klasyczna monografia wprowadzająca pojęcie ekscytonu Wanniera i Frenkla. [14](#)
- [15] J. Frenkel. On the transformation of light into heat in solids. *Physical Review*, 37:17, 1931. Pierwsza teoria ekscytonów w kryształach molekularnych, tzw. ekscytonów Frenkla. [15](#)
- [16] D. G. Thomas and J. J. Hopfield. Isoelectronic traps due to nitrogen in gallium phosphide. *Physical Review Letters*, 15:857, 1965. Obserwacja ekscytonów związanych na centrach izoelektronowych N w GaP. [15](#), [17](#), [18](#)
- [17] W. Shockley and W. T. Read. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Physical Review*, 87:835, 1952. Fundamentalna praca opisująca rekombinację poprzez centra defektowe, model SRH rekombinacji bezpromienistej. [16](#), [19](#)
- [18] J. R. Haynes. Experimental evidence for the existence of a new electronic complex in silicon. *Physical Review Letters*, 4:361, 1960. Klasyczny eksperyment odkrywający linię emisji ekscytonu związanego z donorami w krzemie. [17](#)
- [19] J. I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*. Prentice Hall, 1971. Podręcznik z omówieniem m.in. luminescencji donor-akceptor i ekscytonów w półprzewodnikach. [19](#)
- [20] A. Einstein. Zur quantentheorie der strahlung. *Physikalische Zeitschrift*, 18:121–128, 1917. [20](#)
- [21] D. S. Verma, A. Sharma, and K. Gupta. Scopes of laser in spectroscopy. *Int. J. Eng. Sci.*, 12:50–58, 2022. [20](#), [21](#)

- [22] T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187:493–494, 1960. [20](#)
- [23] R. N. Hall et al. Coherent light emission from gaas junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 9:366–368, 1962. [22](#)
- [24] M. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill, and G. Lasher. Stimulated emission of radiation from gaas p-n junctions. *Appl. Phys. Lett.*, 1:62–64, 1962. [22](#)
- [25] A. A. Kosterev, Y. A. Bakhrkin, C. Roller, J. B. McManus, A. M. Zolot, J. Koeth, and F. K. Tittel. Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis. *Applied Physics B*, 90:165–176, 2008. [22](#), [24](#), [27](#)
- [26] J. R. Meyer, C. A. Hoffman, W. W. Bewley, C. L. Canedy, C. S. Kim, M. Kim, J. R. Lindle, J. Abell, J. Ruiz, B. Steininger, et al. The interband cascade laser. *Photonics*, 7(3):75, 2020. [23](#), [24](#), [26](#), [27](#)
- [27] Frank K. Tittel, Dirk Richter, and Alan Fried. *Mid-Infrared Laser Applications in Spectroscopy*, pages 458–529. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003. [23](#)
- [28] Christian Pflugl. High-power continuous-wave quantum-cascade lasers at room temperature, 2008. [24](#)
- [29] Miriam Serena Vitiello, Giacomo Scalari, Benjamin Williams, and Paolo De Natale. Quantum cascade lasers: 20 years of challenges. *Opt. Express*, 23(4):5167–5182, Feb 2015. [24](#)
- [30] R. Q. Yang. Infrared laser based on intersubband transitions in quantum wells. *Superlattices and Microstructures*, 17:77–83, 1995. [25](#), [26](#)
- [31] I. Vurgaftman, W.W. Bewley, C.L. Canedy, C.S. Kim, M. Kim, C.D. Merritt, J. Abell, J.R. Lindle, and J.R. Meyer. Rebalancing of internally generated carriers for mid-infrared interband cascade lasers with very low power consumption, December 2011. [25](#)
- [32] Igor Vurgaftman, William W. Bewley, Chadwick L. Canedy, Chul Soo Kim, Mijin Kim, J. Ryan Lindle, Charles D. Merritt, Joshua Abell, and Jerry R. Meyer. Mid-ir type-ii interband cascade lasers. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 17(5):1435–1444, 2011. [26](#)
- [33] G. Marschick, J. Anderson, C. Lin, B. Patel, and L. E. Thomas. Mid-infrared ring interband cascade laser: operation at the standard quantum limit. *ACS Photonics*, 11(2):395–403, 2024. [26](#)

- [34] M. Bagheri, T. Hosoda, Y. Bai, N. Bandyopadhyay, and M. Razeghi. High power broad-area interband cascade lasers with emission around 10 μm . *APL Photonics*, 2:086101, 2017. [27](#)
- [35] Q. Li, S. Slivken, T. Hosoda, and M. Razeghi. Type-i interband cascade lasers near 3 μm . *Electronics Letters*, 54(3):152–154, 2018. [27](#)
- [36] Janusz Mikołajczyk, Robert Weih, and Marcin Motyka. Optical wireless link operated at the wavelength of 4.0 μm with commercially available interband cascade laser. *Sensors*, 21(12), 2021. [27](#)
- [37] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz. Band anticrossing in gainnas alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 82:1221–1224, Feb 1999. [29](#), [30](#), [31](#), [32](#)
- [38] S. J. Sweeney, I. P. Marko, S. R. Jin, K. Hild, Z. Batool, N. Hossain, and T. J. C. Hosea. *Bismide-Based Photonic Devices for Near- and Mid-Infrared Applications*, pages 29–53. Springer New York, New York, NY, 2013. [29](#), [30](#), [32](#), [33](#)
- [39] E P O'Reilly, A Lindsay, P J Klar, A Polimeni, and M Capizzi. Trends in the electronic structure of dilute nitride alloys. *Semiconductor Science and Technology*, 24(3):033001, feb 2009. [30](#)
- [40] David Sales, Elisa Guerrero, J. Rodrigo, Pedro Galindo, Andres Yanez, A. Khatab, Riaz H Mari, Mohamed Henini, S. Novikov, M. Chisholm, and Sergio Molina. Distribution of bismuth atoms in epitaxial gasbi. *Applied Physics Letters*, 98, 03 2011. [30](#), [32](#), [63](#)
- [41] Joonas Hilska, Janne Puustinen, Eero Koivusalo, and Mircea Guina. Electronic properties of metamorphic gasbbi films on gaas. *APL Materials*, 13(2):021104, 02 2025. [33](#)
- [42] Michał Rygała, Jakub Ziembicki, Tristan Smółka, Andreas Bader, Georg Knebl, Andreas Pfenning, Krzysztof Ryczko, Fabian Hartmann, Paweł Scharoch, Grzegorz Sęk, Sven Höfling, and Marcin Motyka. High optical anisotropy of the $\text{GaSb}/\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ interface. *Phys. Rev. Appl.*, 23:014058, Jan 2025. [43](#), [119](#)
- [43] Tristan Smółka, Michał Rygała, Joonas Hilska, Janne Puustinen, Eero Koivusalo, Mircea Guina, and Marcin Motyka. Influence of the bismuth content on the optical properties and photoluminescence decay time in gasbbi films. *ACS Omega*, 8(39):36355–36360, 2023. [47](#), [49](#), [51](#), [53](#), [54](#), [56](#), [58](#), [66](#)

- [44] B. Fluegel, S. Francoeur, A. Mascarenhas, S. Tixier, E. C. Young, and T. Tiedje. Giant spin-orbit bowing in $\text{Ga}_{1-x}\text{Bi}_x$. *Phys. Rev. Lett.*, 97:067205, 2006. [47](#), [63](#), [65](#)
- [45] X. Lu, D. A. Beaton, R. B. Lewis, T. Tiedje, and Y. Zhang. Composition dependence of photoluminescence of $\text{Ga}_{1-x}\text{Bi}_x$ alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 95:041903, 2009. [47](#)
- [46] R. N. Kini, L. Bhusal, A. J. Ptak, R. France, and A. Mascarenhas. Electron hall mobility in GaSb . *J. Appl. Phys.*, 106:043705, 2009. [47](#)
- [47] S. Souto, J. Hilska, Y. Galvão Gobato, D. Souza, M. B. Andrade, E. Koivusalo, J. Puustinen, and M. Guina. Raman spectroscopy of $\text{Ga}_{1-x}\text{Bi}_x$ alloys with high Bi content. *Appl. Phys. Lett.*, 116:202103, 2020. [47](#), [52](#)
- [48] J. Hilska, E. Koivusalo, J. Puustinen, S. Suomalainen, and M. Guina. Epitaxial phases of high Bi content GaSbBi alloys. *J. Cryst. Growth*, 516:67, 2019. [48](#)
- [49] E. Rogowicz, J. Kopaczek, M. P. Polak, O. Delorme, L. Cerutti, E. Tournié, J.-B. Rodriguez, R. Kudrawiec, and M. Syperek. Carrier dynamics in $(\text{Ga},\text{In})(\text{Sb},\text{Bi})/\text{GaSb}$ quantum wells for laser applications in the mid-infrared spectral range. *Sci. Rep.*, 12:12961, 2022. [48](#)
- [50] B. Ö. Alaydin, M. Gaulke, J. Heidrich, M. Golling, A. Barh, and U. Keller. Bandgap engineering, monolithic growth, and operation parameters of GaSb -based SESs in the 2–2.4 μm range. *Opt. Mater. Express*, 12:2382, 2022. [48](#)
- [51] M. K. Rajpalke, W. M. Linhart, M. Birkett, K. M. Yu, J. Alaria, J. Kopaczek, R. Kudrawiec, T. S. Jones, M. J. Ashwin, and T. D. Veal. High Bi content GaSbBi alloys. *J. Appl. Phys.*, 116:043511, 2014. [49](#)
- [52] J. Kopaczek, R. Kudrawiec, W. M. Linhart, M. K. Rajpalke, K. M. Yu, T. S. Jones, M. J. Ashwin, J. Misiewicz, and T. D. Veal. Temperature dependence of the band gap of $\text{Ga}_{1-x}\text{Bi}_x$ alloys with $0 < x \leq 0.042$ determined by photorefectance. *Appl. Phys. Lett.*, 103:261907, 2013. [49](#)
- [53] S. Arrhenius. Über die dissociationswärme und den einfluss der temperatur auf den dissociationsgrad der elektrolyte. *Z. Phys. Chem.*, 4U:96, 1889. [50](#)
- [54] S. K. Das, T. D. Das, S. Dhar, M. de la Mare, and A. Krier. Near infrared photoluminescence observed in dilute GaSbBi alloys grown by liquid phase epitaxy. *Infrared Phys. Technol.*, 55:156, 2012. [52](#)

- [55] M. Motyka, G. Sęk, R. Kudrawiec, P. Sitarek, J. Misiewicz, J. Wojcik, B. Robinson, D. A. Thompson, and P. Mascher. Probing the indium clustering in ingaas/gaas quantum wells by room temperature contactless electroreflectance and photoluminescence spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 101:116107, 2007. [52](#)
- [56] D. Wang, X. Liu, J. Tang, X. Fang, D. Fang, J. Li, X. Wang, R. Chen, and Z. Wei. Optical properties improvement of gasb epilayers through defects compensation via doping. *J. Lumin.*, 197:266, 2018. [52](#)
- [57] H. He, Q. Yu, H. Li, J. Li, J. Si, Y. Jin, N. Wang, J. Wang, J. He, X. Wang, Y. Zhang, and Z. Ye. Exciton localization in solution-processed organolead trihalide perovskites. *Nat. Commun.*, 7:10896, 2016. [52](#)
- [58] H. Sumikura, T. Sato, A. Shinya, and M. Notomi. Time-resolved mid-infrared photoluminescence from highly strained inas/ingaas quantum wells grown on inp substrates. *Appl. Phys. Express*, 14:032008, 2021. [54](#)
- [59] M. Syperek, K. Ryczko, M. Dallner, M. Dyksik, M. Motyka, M. Kamp, S. Höfling, J. Misiewicz, and G. Sęk. Room temperature carrier kinetics in the w-type gainassb/inas/alsb quantum well structure emitting in mid-infrared spectral range. *Acta Phys. Polym., A*, 130:1224, 2016. [54](#)
- [60] N. Segercrantz, J. Slotte, I. Makkonen, F. Tuomisto, I. C. Sandall, M. J. Ashwin, and T. D. Veal. Hole density and acceptor-type defects in mbe-grown gasb_{1-x} bix. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 50:295102, 2017. [55](#)
- [61] M. P. J. Punkkinen, P. Laukkanen, M. Kuzmin, H. Levämäki, J. Lång, M. Tuominen, M. Yasir, J. Dahl, S. Lu, E. K. Delczeg-Czirjak, L. Vitos, and K. Kokko. Does bi form clusters in gaas_{1-x} bix alloys? *Semicond. Sci. Technol.*, 29:115007, 2014. [55](#)
- [62] M. Baranowski, M. Syperek, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, J. A. Gupta, X. Wu, and R. Wang. Carrier dynamics in type-ii gaassb/gaas quantum wells. *J. Phys.: Condens. Matter*, 24:185801, 2012. [55](#)
- [63] R. Kaspi and K. R. Evans. Sb-surface segregation and the control of compositional abruptness at the gaassbgaas interface. *J. Cryst. Growth*, 175–176:838, 1997. [55](#)
- [64] B. Fluegel, S. Francoeur, A. Mascarenhas, S. Tixier, E. C. Young, and T. Tiedje. Giant spin-orbit bowing in gaas_{1-x} bi_x. *Phys. Rev. Lett.*, 97(6):067205, 2006. [58](#), [59](#)

- [65] X. Lu, D. A. Beaton, R. B. Lewis, T. Tiedje, and Y. Zhang. Composition dependence of photoluminescence of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 95(4):041903, 2009. [58](#)
- [66] R. N. Kini, L. Bhusal, A. J. Ptak, R. France, and A. Mascarenhas. Electron hall mobility in GaAsBi . *J. Appl. Phys.*, 106(4):043705, 2009. [58](#)
- [67] S. Souto, A. P. Herrero, E. Rodrigues, Y. Gonzalez, L. N. Rodrigues, E. S. Mosconi, E. Luna, J. A. Heras, L. Gonzaga, E. Chénais, N. V. Edwards, A. Jallipalli, A. Strittmatter, S. D. Baranovskii, M. Hopkinson, S. I. Molina, and A. Hierro. Raman spectroscopy of $\text{GaSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ alloys with high bi content. *Appl. Phys. Lett.*, 116(20):202103, 2020. [58](#)
- [68] J. Hilska, E. Koivusalo, J. Puustinen, S. Suomalainen, and M. Guina. Epitaxial phases of high bi content GaSbBi alloys. *J. Cryst. Growth*, 516:67–71, 2019. [58](#)
- [69] E. Rogowicz, B. Marczewski, M. Motyka, T. Smółka, A. Kobayakov, G. Sęk, and R. Kudrawiec. Carrier dynamics in $(\text{Ga,In})(\text{Sb,Bi})/\text{GaSb}$ quantum wells for laser applications in the mid-infrared spectral range. *Sci. Rep.*, 12(1):12961, 2022. [58](#)
- [70] I. P. Marko and S. J. Sweeney. Bismide-nitride alloys: promising for efficient light emitting devices in the near- and mid-infrared. *J. Appl. Phys.*, 120(14):145701, 2016. [58](#), [59](#)
- [71] M. P. Polak, P. Scharoch, and R. Kudrawiec. First-principles calculations of bismuth induced changes in the band structure of dilute Ga-V-Bi and In-V-Bi alloys: chemical trends versus experimental data. *Semicond. Sci. Technol.*, 30(9):094001, 2015. [59](#), [62](#), [65](#), [68](#)
- [72] D. P. Samajdar and S. Dhar. Influence of bi-related impurity states on the bandgap and spin-orbit splitting energy of dilute III-V-Bi alloys: $\text{InP}_{1-x}\text{Bi}_x$, $\text{InAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ and $\text{GaSb}_{1-x}\text{Bi}_x$. *Superlattices Microstruct.*, 89:112–119, 2016. [59](#), [62](#), [68](#)
- [73] R. C. White, L. J. Nordin, A. J. Muhowski, D. Wasserman, and S. R. Bank. Photoluminescence from $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ alloys at extended wavelengths on InSb . *Appl. Phys. Lett.*, 121(19):191901, 2022. [59](#), [60](#)
- [74] Muhammad Usman, Christopher A. Broderick, Zahida Batool, Konstanze Hild, T. J. C. Hosea, Stephen J. Sweeney, and Eoin P. O'Reilly. Impact of alloy disorder on the band structure of compressively strained $\text{GaBi}_x\text{As}_{1-x}$. *Phys. Rev. B*, 87:115104, 2013. [65](#)

- [75] B. L. Gelmont. Auger recombination in diamond-like narrow-gap semiconductors. *Physics Letters A*, 66(4):323–324, 1978. [70](#)
- [76] Masumi Takeshima. Enhancement of auger recombination in semiconductors by electron-hole plasma interactions. *Physical Review B*, 28(4):2039–2048, 1983. [70](#)
- [77] J. W. Allen. Semiconductor lasers, g. p. agrawal and n. k. dutta. 2nd edn. van nostrand reinhold, new york, 1993. isbn 0 442 01102 4, £66.00. no. of pages 616. *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 4(1):51–51, 1994. [70](#)
- [78] V. Yu. Dyakonov, Michel; Kachorovskii. Nonthreshold auger recombination in quantum wells. *Physical review. B, Condensed matter*, 49(24):17130–17138, 1994. [70](#)
- [79] M.; Janiak F.; Moiseev Konstantin D.; Misiewicz Jan Motyka, Marcin; Dyk-sik. The spin-orbit splitting band in ingaassb alloys lattice-matched to inas. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(28):285102–NA, 2014. [70](#)
- [80] P. E. Stringfellow, Gerald B.; Greene. Liquid phase epitaxial growth of inas1 x sb x. *Journal of The Electrochemical Society*, 118(5):805–810, 1971. [70](#)
- [81] Pawel; Weih Robert; von Edlinger Michael; Nähle L.; Fischer Marc; Bauer A.; Höfling Sven; Koeth Johannes Lundqvist, Stefan; Kluczynski. Sensing of formaldehyde using a distributed feedback interband cascade laser emitting around 3493 nm. *Applied optics*, 51(25):6009–6013, 2012. [70](#)
- [82] Peeyush Wang, Chuji; Sahay. Breath analysis using laser spectroscopic techniques: Breath biomarkers, spectral fingerprints, and detection limits. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 9(10):8230–8262, 2009. [70](#)
- [83] Frank K. Risby, Terence H.; Tittel. Current status of midinfrared quantum and interband cascade lasers for clinical breath analysis. *Optical Engineering*, 49(11):111123–NA, 2010. [70](#)
- [84] Richard T.; Allen Mark G.; Varner Ruth K. Sonnenfroh, D. M.; Wainner. Interband cascade laser-based sensor for ambient ch4. *Optical Engineering*, 49(11):111118–NA, 2010. [70](#)
- [85] Yasir J.; Carrington Peter J.; Sanchez Ana M.; Thompson Michael; Young Robert J.; Krier Anthony; Marshall Andrew R. J. Alhodaib, Aiyeshah; No-ori. Room-temperature mid-infrared emission from faceted inassb multi quantum wells embedded in inas nanowires. *Nano letters*, 18(1):235–240, 2017. [70](#)

- [86] Steven R.; Allerman A. A. Biefeld, Robert M.; Kurtz. The metal-organic chemical vapor deposition growth and properties of inassb mid-infrared (3-6- μm) lasers and leds. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 3(3):739–748, 1997. [70](#)
- [87] E.; Lu Qi; Kesaria Manoj; Marshall Andrew R. J.; Krier Anthony Keen, James; Repiso. Electroluminescence and photoluminescence of type-ii inas/inassb strained-layer superlattices in the mid-infrared. *Infrared Physics & Technology*, 93(NA):375–380, 2018. [70](#)
- [88] M. V.; Moiseev K. D. Romanov, V. V.; Baidakova. On inassbp epitaxial layers with ultimate phosphorus content, lattice-matched with an inas substrate. *Semiconductors*, 48(6):733–738, 2014. [71](#), [73](#)
- [89] V. V.; Kudryavtsev Yu. A. Moiseev, K. D.; Romanov. Features of an inassbp epilayer formation on an inas support by metalorganic vapor phase epitaxy. *Physics of the Solid State*, 58(11):2285–2289, 2016. [71](#)
- [90] K.D. Moiseev, E.V. Ivanov, and V.V. Romanov. Room-temperature electroluminescence in the inassbp/inas_{0.95}sb_{0.05}/inassbp single quantum well. *Journal of Luminescence*, 276:120856, 2024. [71](#)
- [91] B. Lane, Z. Wu, A. Stein, J. Diaz, and M. Razeghi. Inassb/inasp strained-layer superlattice injection lasers operating at 4.0 μm grown by metal-organic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 74(23):3438–3440, 06 1999. [71](#)
- [92] Tristan Smółka, Marcin Motyka, Vyacheslav Vital’evich Romanov, and Konstantin Dmitrievich Moiseev. Photoluminescence spectroscopy of the inassb-based p-i-n heterostructure. *Materials*, 15(4), 2022. [72](#), [74](#), [75](#), [76](#), [78](#), [81](#)
- [93] E. V.; Moiseev Konstantin D. Romanov, V. V.; Ivanov. Forming a type-ii heterojunction in the inassb/inassbp semiconductor structure. *Physics of the Solid State*, 62(11):2039–2044, 2020. [72](#)
- [94] V. V. Moiseev, K. D.; Romanov. Band diagram of the inas_{1-y}sb_y/inassbp heterojunction in the composition range $y \leq 0.2$. *Physics of the Solid State*, 63(4):595–602, 2021. [73](#)
- [95] S; Shur M Levinshtein, M; Rumyantsev, editor. *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, volume NA of NA. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1996. [73](#)

- [96] T. S.; Moiseev K. D.; Rozov A. E.; Sipovskaya M. A.; Stepanov M. V.; Sherstnev V. V.; Yakovlev Yu. P. Voronina, T. I.; Lagunova. Electrical properties of epitaxial indium arsenide and narrow band solid solutions based on it. *Semiconductors*, 33(7):719–725, 1999. [74](#)
- [97] Y. P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, 34(1):149–154, 1967. [74](#), [75](#)
- [98] Chi-Ching Wu, Meng-Chyi; Chen. Photoluminescence of high-quality gasb grown from ga- and sb-rich solutions by liquid-phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 72(9):4275–4280, 1992. [76](#)
- [99] Evgenii; Moiseev K. D. Grigoryev, M. M.; Ivanov. Interfacial luminescence in an inas/inassbp isotype type ii heterojunction at room temperature. *Semiconductors*, 45(10):1334–1338, 2011. [77](#)
- [100] P. A.; Moiseev K. D. Romanov, V. V.; Dement'ev. Effect of multicomponent inassbp matrix surface on formation of insb quantum dots at movpe growth. *Semiconductors*, 50(7):910–914, 2016. [77](#)
- [101] E. V.; Pivovarova A. A.; Moiseev Konstantin D.; Yakovlev Yu. P. Romanov, V. V.; Ivanov. Long-wavelength leds in the atmospheric transparency window of 4.6–5.3 μm . *Semiconductors*, 54(2):253–257, 2020. [78](#)
- [102] MP Mikhailova and A Rogachev. Impact ionization and auger recombination in inas. *Soviet Physics-Semiconductors*, 10(8):866–871, 1976. [79](#)
- [103] Jerry R.; Ram-Mohan L. R. Vurgaftman, Igor; Meyer. Band parameters for iii–v compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*, 89(11):5815–5875, 2001. [79](#)
- [104] H.; Bhan J.; Hua Fan Jia; Joullié A. Karouta, F.; Mani. Croissance par épitaxie en phase liquide et caractérisation d'alliages $\text{ga}_{1-x}\text{o}_{x}\text{asysb}_{1-y}$ à paramètre de maille accordé sur celui de gasb. *Revue de Physique Appliquée*, 22(11):1459–1467, 1987. [80](#), [81](#)
- [105] Orazio; Woolley John C. Van Vechten, J. A.; Berolo. Spin-orbit splitting in compositionally disordered semiconductors. *Physical Review Letters*, 29(20):1400–1403, 1972. [80](#)
- [106] F.; Sęk G.; Misiewicz Jan; Moiseev Konstantin D. Motyka, Marcin; Janiak. Temperature dependence of the energy gap and spin-orbit splitting in a narrow-gap ingaassb solid solution. *Applied Physics Letters*, 100(21):211906–NA, 2012. [81](#)

- [107] Jonathan; Belenky Gregory; Laikhtman Boris; Kipshidze Gela; Lin Youxi; Shterengas Leon; Smirnov Dmitry; Luryi Serge; Sarney Wendy L.; Svensson Stefan P. Suchalkin, Sergey; Ludwig. Electronic properties of unstrained unrelaxed narrow gap $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(10):105101–NA, 2016. [81](#)
- [108] Tristan Smółka, Michał Rygała, Krzysztof Ryczko, Andreas Bader, Fabian Hartmann, Borislav Petrovic, Sven Höfling, and Marcin Motyka. Carrier dynamics of type-II $\text{InAsSb}/\text{GaAsSb}$ W-quantum wells emitting in mid-infrared. In Jong Kyu Kim, Michael R. Krames, and Martin Strassburg, editors, *Light-Emitting Devices, Materials, and Applications XXVIII*, volume 12906, page 129060Q. International Society for Optics and Photonics, SPIE, 2024. [83](#)
- [109] M. Motyka, K. Ryczko, G. Sęk, F. Janiak, J. Misiewicz, A. Bauer, S. Höfling, and A. Forchel. Type ii quantum wells on gasb substrate designed for laser-based gas sensing applications in a broad range of mid infrared. *Optical Materials*, 34(7):1107–1111, 2012. [84](#), [92](#)
- [110] M. Motyka, M. Dyksik, K. Ryczko, R. Weih, M. Dallner, S. Höfling, M. Kamp, G. Sęk, and J. Misiewicz. Type-ii quantum wells with tensile-strained GaAsSb layers for interband cascade lasers with tailored valence band mixing. *Applied Physics Letters*, 108(10):101905, 2016. [84](#), [91](#), [92](#)
- [111] M. Wasiak, M. Motyka, T. Smółka, J. Ratajczak, A. Jasik, K. Z. Posmyk, and et al. Photoluminescence spectroscopy of the InAsSb -based p-i-n heterostructure. *Materials*, 16(8):2858, 2023. [84](#)
- [112] L. K. Casias, C. P. Morath, E. H. Steenbergen, P. T. Webster, J. K. Kim, V. M. Cowan, G. Balakrishnan, and S. Krishna. Carrier concentration and transport in Be-doped InAsSb for infrared sensing applications. *Infrared Physics & Technology*, 96:184–191, 2019. [85](#)
- [113] M. Motyka, G. Sęk, K. Ryczko, M. Dyksik, R. Weih, G. Patriarche, J. Misiewicz, M. Kamp, and S. Höfling. Interface intermixing in type ii $\text{InAs}/\text{GaInAsSb}$ quantum wells designed for active regions of mid-infrared-emitting interband cascade lasers. *Nanoscale Research Letters*, 10:471, 2015. [91](#)
- [114] M. Syperek, K. Ryczko, M. Dallner, M. Dyksik, M. Motyka, M. Kamp, S. Höfling, J. Misiewicz, and G. Sęk. Room temperature carrier kinetics in the w-type $\text{GaInAsSb}/\text{InAs}/\text{AlSb}$ quantum well structure emitting in mid-infrared spectral range. *Acta Physica Polonica A*, 130(6):1224–1228, 2016. [91](#)

-
- [115] A. R. Adams, C. T. Elliott, A. Krier, B. N. Murdin, I. Vurgaftman, C. L. Felix, W. W. Bewley, D. W. Stokes, R. E. Bartolo, and J. R. Meyer. Mid-infrared ‘w’ lasers. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 359(1780):489–503, 2001. [91](#), [92](#)
- [116] C. L. Felix, W. W. Bewley, I. Vurgaftman, R. E. Bartolo, D. W. Stokes, J. R. Meyer, M.-J. Yang, H. Lee, R. J. Menna, and et al. Mid-infrared W quantum-well lasers for noncryogenic continuous-wave operation. *Applied Optics*, 40(6):806–811, 2001. [91](#), [92](#)
- [117] R. Kaspi, J. Steinshnider, M. Weimer, C. Moeller, and A. Ongstad. As-soak control of the inas-on-gasb interface. *Journal of Crystal Growth*, 225(2-4):544–549, 2001. [91](#)
- [118] M. Mikulicz, M. Rygała, T. Smółka, M. Janczak, M. Badura, A. Łozińska, A. Wolf, M. Emmerling, B. Ściana, S. Höfling, T. Czyszanowski, G. Sęk, and M. Motyka. Enhancement of quantum cascade laser intersubband transitions via coupling to resonant discrete photonic modes of subwavelength gratings. *Optics Express*, 31(16):26898–26909, 2023. [92](#)

Spis rysunków

2.1	Schemat struktury pasmowej GaSb	7
2.2	Schemat typów heterostruktur	10
2.3	Schemat gęstości stanów	12
2.4	Schemat zasady działania lasera złączowego oraz złącza p-n	21
2.5	Schemat zasady działania kwantowego lasera kaskadowego	24
2.6	Porównanie zasady działania laserów diodowych, QCL i ICL	25
3.1	Schemat gęstości stanów	31
4.1	Schematyczne przedstawienie typowego układu FTIR z interferometrem Michaelsona.	38
4.2	Schematyczne przedstawienie układu pomiarowego absorpcji przejściowej metodą pump-probe. [42]	43
5.1	Schemat struktury GaSbBi	48
5.2	Pomiary fotoluminescencji w funkcji temperatury dla GaSbBi . .	49
5.3	Ewolucja fotoluminescencji dla GaSbBi	51
5.4	Fotoluminescencja w funkcji mocy dla GaSbBi	53
5.5	Mapa spektralno-czasowe dla GaSbBi	54
5.6	Wyznaczone czasy zaniku dla GaSbBi	56
5.7	Schemat struktur In(As)SbBi	60
5.8	Widma fotoodbicia dla In(As)SbBi w mid-IR	61
5.9	Widma fotoodbicia dla In(As)SbBi w VIS-NIR	62
5.10	Energia przejść z PR dla In(As)SbBi	63
5.11	Obliczona zależność przerwy energetycznej InSbBi	64
5.12	Obliczenia dla przerwy energetycznej InAsSbBi oraz pasma SO . .	65
5.13	Struktura pasmowa dla InSbBi oraz InAsSbBi	66
5.14	Mapa zaniku sygnału pump-probe dla warstwy InSbBi	67
5.15	Pomiary absorpcji przejściowej dla In(As)SbBi	68
5.16	Schemat heterostruktury InAsSbP/InAsSb	71
5.17	Widma XRD dla badanych heterostruktur	72
5.18	Fotoluminescencja dla próbki A w temperaturach 77K oraz 300K	74

5.19	Fotoluminescencja heterostruktur w funkcji temperatury	75
5.20	Analiza temperaturowej zależności fotoluminescencji heterostruktur	76
5.21	Profil energetyczny oraz diagram pasmowy warstw heterostruktur	78
5.22	Zależność pasma spin-orbita dla heterostruktur	81
5.23	Schemat badanej struktury WQW	84
5.24	Widma PL w 10K dla WQW	85
5.25	Pomiary PR w funkcji temperatury dla wybranych WQW	86
5.26	Obliczenia 8kp dla nominalnej struktury W-QW	87
5.27	Widma PR dla wszystkich próbek WQW	88
5.28	Porównanie widm PR oraz PL dla wybranych WQW	89
5.29	Pomiary absorpcji przejściowej dla trzech próbek WQW	89
5.30	Wyznaczone z badań czasy zaniku w funkcji soakingu	90
5.31	Obliczenia 8kp dla rozmytej struktury W-QW	93

Spis tabel

5.1	Parametry materiałowe dla heterostruktur InAsSbP/InAsSb . . .	73
-----	---	----

Prawa autorskie oraz pozwolenie na wykorzystanie artykułów

Na następnych stronach można znaleźć pisemne pozwolenia czasopism na wykorzystanie artykułów jako części tej rozprawy doktorskiej. Prace autorskie, których pozwolenie pisemne nie znalazło się poniżej są opublikowane w systemie "open access", co pozwala na rekonstrukcję oraz wykorzystanie danych oraz rysunków do dalszych celów badawczych. Na specjalną prośbę możliwe jest otrzymanie od autora kopii korespondencji z wydawnictwem, które potwierdzają powyższe stwierdzenie.

Wszystkie dane, wykorzystane w tej rozprawie, a znajdujące się w wyżej wspomnianych artykułach posiadają odpowiednie cytowanie.



Permission Approval for Thesis Use

To Whom It May Concern:

SPIE, the international society for optics and photonics, hereby grants permission to **Mr. Tristan Smolka** to include and reproduce, within his doctoral dissertation titled:

Optyczne właściwości półprzewodnikowych układów niskowymiarowych przeznaczonych do zastosowań w emiterach promieniowania z zakresu średniej podczerwieni,

the SPIE publication "*Carrier dynamics of type-II InAsSb/GaAsSb W-quantum wells emitting in mid-infrared*," Proc. SPIE 12906, *Light-Emitting Devices, Materials, and Applications XXVIII*, 129060Q (13 March 2024), under the following conditions:

1. The material to be used has appeared in our publication without credit or acknowledgment to another source.
2. You credit the original SPIE publication. The credit statement should include the authors' names, full title of the paper, the title of the SPIE proceedings or journal, SPIE volume number, and the year of publication.

This permission extends solely to the inclusion of the above-mentioned material in Mr. Smolka's doctoral thesis, including any required university archival or library copies (electronic or print).

Should you have any questions or require additional details, please contact the SPIE Editorial Office at [SPIE contact information].

Thank you for your attention to proper compliance with SPIE's copyright policy.

Sincerely,

Director of Publications & Platform

Patrick Franzen
Director of Publications & Platform
SPIE

POBox 10, Bellingham, WA98227-0010

Date 7 April 2025

patrickf@spie.org

SPIE Editorial Office

reprint_permission@spie.org