

Politechnika Wrocławska

DZIEDZINA: nauki ścisłe i przyrodnicze

DYSCYPLINA: nauki fizyczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Zbadanie właściwości optycznych niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych wykorzystywanych jako obszar aktywny detektorów na zakres średniej podczerwieni

mgr inż. Michał Rygała

Promotor: dr hab. inż. Marcin Motyka, prof. Uczelni

Słowa kluczowe: spektroskopia fourierowska, półprzewodniki III-V, struktury niskowymiarowe, supersieci II-typu, detektory podczerwieni, średnia podczerwień, rezonansowe diody tunelowe

WROCŁAW 2024

Streszczenie

Detektory optyczne na zakres średniej podczerwieni są dynamicznie badane w ostatnich latach pod względem architektury jak i poszukiwania nowych materiałów aktywnych w celu poprawy ich wydajności. Urządzenia te są wykorzystywane w zastosowaniach militarnych, przemysłowych, medycznych jak i komercyjnych. Wśród najbardziej istotnych aplikacji można wyróżnić optyczną detekcję gazów będącą podstawą współczesnych systemów wczesnego ostrzegania, ochrony środowiska, a także diagnostyki medycznej. W pracy zostały przedstawione badania optyczne nowoczesnych materiałów aktywnych przeznaczonych jako obszary aktywne do detektorów na zakres podczerwieni, takich jak na przykład supersieci II-typu InAs/GaSb, InAs/InAsSb. W pracy została przedstawiona szczegółowa metodologia pomiarów spektroskopowych, wykorzystujących spektroskopię fourierowską, metody modelowania numerycznego oraz teoria, na podstawie której zostały wyjaśnione zjawiska fizyczne zaobserwowane w zmierzonych widmach optycznych. Ponadto, przeprowadzono identyfikacje przejść optycznych w supersieciach InAs/GaSb na podłożu z GaAs oraz doświadczalną weryfikację modeli numerycznych opisujących wpływ interfejsów międzywarstwowych na właściwości optyczne badanych materiałów. Przedstawiono również teoretyczny efekt zmiennego charakteru (cięzko i lekko dziurowego) pasm walencyjnych w funkcji wektora falowego, który został potwierdzony doświadczalnie przy pomocy badań fotoodbiciowych zrealizowanych w funkcji polaryzacji światła próbkującego. W dalszej części zbadany został wpływ procesów inżynierii interfejsów na charakterystyki optyczne supersieci InAs/GaSb wzrastanych na podłożu GaSb. Wykonano obliczenia numeryczne związanych stanów kwantowych, które pozwoliły na identyfikację poszczególnych przejść optycznych, a także wytłumaczyły wpływ zmiany parametrów wzrostu na energie przejść optycznych w badanych supersieciach. Wysoka precyzja pomiarów pozwoliła na dobranie odpowiednich parametrów numerycznych modelu aby z dużą dokładnością opisać zjawiska fizyczne zachodzące w badanych strukturach. Kolejnym elementem pracy była identyfikacja przejść optycznych w supersieciach InAs/InAsSb. Przeprowadzone badania optyczne pozwoliły w połaczeniu z obliczeniami numerycznymi na wyznaczenie nieciągłość pasm energetycznych w strukturach. Zidentyfikowano również mechanizmy relaksacji nośników w przy pomocy czasowo rozdzielczej spektroskopii absorpcji przejściowej. Ostatnim elementem pracy była identyfikacja przejść optycznych zachodzących w rezonansowych diodach tunelowych. Przedstawiono wyjaśnienie natury wysokiej polaryzacji jednego z obserwowanych sygnałów w widmach fotoluminescencji. Sygnał ten został utożsamiony z dwuwymiarowym gazem dziurowym powstałym w trójkątnej studni kwantowej na międzypowierzchni GaInAsSb/GaSb.

Abstract(ENG)

Optical detectors for the mid-infrared have been broadly investigated in recent years in terms of architecture and novel active materials to improve their efficiency. These devices are used in, among others, military, various industries, medicine as well as commercially. One of the most prominent applications is optical gas detection, which is the very basis of state-of-the-art early warning systems, environmental protection, or medical diagnostics. The most important element of this dissertation was the optical spectroscopy of various active regions used in infrared detectors, such as type-II InAs/GaSb and InAs/InAsSb superlattices and resonant tunnelling diodes. Detailed experimental methodology of Fourier spectrometry was presented, as well as the numerical methods used for the identification of the measured optical features, as well as the physical theory behind them. Identification of the optical transitions in InAs/GaSb superlattices on Ga-As substrates was performed and this was enhanced by experimental verification of the numerical models used to describe the influence of the interface layers on the optical characteristics. The theoretical effect of the interchanging nature of the valence states was also experimentally verified. Furthermore, the influence of interface engineering on the optical characteristics of InAs/GaSb superlattices on GaSb substrates was presented. Numerical calculations of the confined states were performed, which resulted in the identification of the optical features observed in the spectra, and the influence of the growth procedures on the energy of optical transitions was explained. The high precision of the experimental methodology allowed for the adjustment of the numerical model to fully describe the physical phenomena behind the interface engineering. In the next part, the optical features observed in InAs/InAsSb superlattices were identified. Experimental measurements allowed for the evaluation of the valence band offset parameter that describes the band discontinuity from the adjusted numerical model. In addition, the mechanism behind the carrier relaxation processes were identified using time-resolved transient absorption spectroscopy. In the last part of this work, the optical features in resonant tunnelling diodes were identified. The explanation of the high degree of linear optical polarisation observed for one of the transitions was presented, since the signal was related to the triangular quantum well partially filled with two-dimensional hole gas in the widely used GaInAsSb/GaSb material system.

Rodzinie Za wiarę we mnie na każdym kroku Tristanowi Za te wszystkie godziny spędzone przy pomiarach Olimpii Za tę bezpieczną przystań, którą nazywamy domem Z tego miejsca chciałbym serdecznie podziękować wszystkim, którzy przyczynili się do powstania tej pracy. W szczególności, podziękowania należą się mojemu promotorowi dr hab. inż. **Marcinowi Motyce**, prof. Uczelni, za nieocenione wsparcie merytoryczne, niezliczony czas spędzony nad każdym niewyjaśnionym detalem oraz za jego rubaszne żarty przeganiające nawet najciemniejsze chmury. Podziękowania należą się również dr hab. inż. **Krzysztofowi Ryczko**, prof. Uczelni, za wprowadzenie mnie w świat obliczeń numerycznych, dzięki czemu wydaje mi się, że stałem się bardziej świadomym naukowcem. Należy również docenić prof. dr. hab. inż. **Grzegorza Sęka**, kierownika Katedry Fizyki Doświadczalnej, za to, że zawsze kiedy tego potrzebowałem znalazł czas na dobrą radę, niezależnie od wagi problemu. Wśród tego znamienitego grona chciałbym wyróżnić również mgr. inż. **Tristana Smołkę** oraz mgr. inż. **Jakuba Ziembickiego**, każdego za istotny wkład w wartość naukową tej pracy.

"Not all those who wander are lost"

 \sim J.R.R. Tolkien

Rozwinięcia skrótów

MWIR - mid-wavelength infrared

LWIR - long-wavelength infrared

TLAS - tunable laser absorption spectroscopy

ppb - parts per billion

CRDS - cavity ring-down spectroscopy

ppt - parts per trillion

NDIR - non-dispersive infrared

LED - light-emitting diode

ICL - interband cascade laser

QCL - quantum cascade laser

MCT - mercury cadmium telluride

QWIP - quantum well infrared photodetector

T2SL - type-II superlattice

IS-QCIP - intersubband quantum cascade infrared photodetector

IB-QCIP - interband quantum cascade infrared photodetector

RTD - resonant tunneling diode

TMDs - transition-metal dichalcogenides

NWs - nanowires

CQDs - colloidal quantum dots

LO - longitudinal optical

SWIR - short-wavelength infrared

VLWIR - very long-wavelength infrared

FOV - field of view

BLIP - background-limited infrared photodetector

HH - heavy hole

LH - *light hole*

 ${\tt ZPD}\ \hbox{-}\ zero\ \hbox{-}\ path\ difference$

 ${\rm TA}$ - $transient\ absorption$

 VBO - valence band offset

 ${\rm DOLP}\ \text{-}\ degree\ of\ linear\ polarization}$

Spis treści

1	Wp	rowadzenie	1		
	1.1	Optyczny monitoring składu atmosfery	2		
	1.2	Spektroskopia absorpcyjna	4		
	1.3	Średnia i długofalowa podczerwień	6		
	1.4	Systemy optycznej detekcji gazów	7		
	1.5	Cel i zakres pracy	9		
2	Elementy aktywne				
	2.1	Emitery	11		
	2.2	Detektory	12		
	2.3	Fotodetekcja w wybranych detektorach	18		
	2.4	Wydajność i przyszłość podczerwonych detektorów	24		
3	Przejścia optyczne w nanostrukturach półprzewodnikowych				
	3.1	Związanie kwantowe i gęstość stanów	29		
	3.2	Reguły wyboru	32		
	3.3	Relacja Kramersa-Kroninga	35		
	3.4	Wpływ defektów na strukturę pasmową	36		
4	Metody badawcze 3				
	4.1	Spektroskopia fourierowska	37		
	4.2	Spektroskopia absorpcji przejściowej	44		
	4.3	Oprogramowanie <i>nextnano</i>	46		
5	Supersieci II-typu InAs/GaSb				
	5.1	Schemat struktur	48		
	5.2	Badania fotoluminescencji	49		
	5.3	Badania fotoodbicia	50		
	5.4	Obliczenia numeryczne	52		
6	Inż	ynieria interfejsu supersieci II-typu InAs/GaSb	54		
	6.1	Schemat struktur	55		
	6.2	Badania fotoluminescencji	56		

	6.3	Badania fotoodbicia	57			
	6.4	Obliczenia numeryczne	59			
	6.5	Badania absorpcji przejściowej	63			
7	Supersieci II-typu InAs/InAsSb 65					
	7.1	Schemat struktur	66			
	7.2	Badania fotoluminescencji	66			
	7.3	Badania fotoodbicia	69			
	7.4	Obliczenia numeryczne	69			
	7.5	Badania absorpcji przejściowej	75			
8	Rezonansowe diody tunelowe					
	8.1	Schemat struktur	78			
	8.2	Badania fotoluminescencji i fotoodbicia	79			
	8.3	Obliczenia numeryczne	82			
	8.4	Badania absorpcji przejściowej	85			
9	Pod	sumowanie	87			

Rozdział 1 Wprowadzenie

Optoelektronika, czyli połączenie technologii urządzeń optycznych oraz elektronicznych stanowi nieodłączną część światowego rynku technologicznego, a jej udział w nim dynamicznie wzrasta. W zależności od źródła danych statystycznych szacuje się, że obecna wielkość rynku optoelektronicznego na świecie wynosi ok. 50 miliardów USD, a jego skumulowany roczny wskaźnik wzrostu przewidywany do 2030 roku może osiągnąć wartość między 4, a 10%. [1] Zainteresowanie optoelektroniką rośnie wraz z rozwojem technologii autonomicznych pojazdów, inteligentnej infrastruktury czyli tzw. Przemysłu 4.0. Uważa się, że najbardziej rozwojowymi obszarami optoelektroniki w najbliższych latach będą: komunikacja w wolnej przestrzeni atmosferycznej o wysokiej przepustowości oraz sensory optyczne. [2] Jednym z głównych ograniczeń technologii optoelektronicznych są skomplikowane procesy produkcyjne, wymagające zarówno wykształconych specjalistów jak i dużych nakładów finansowych. Równie istotne ograniczenie stanowią regulacje dotyczące bezpieczeństwa środowiska, wprowadzone z uwagi na wysokie zużycie energii oraz wykorzystywanie ciężkich w utylizacji materiałów.

Podstawę współczesnej optoelektroniki stanowi technologia półprzewodnikowa, z największym udziałem powszechnie stosowanej technologii krzemowej. W zależności od długości fali optycznej, dla której zaprojektowane jest urządzenie, do jego produkcji wykorzystywane są materiały półprzewodnikowe, o różnym stopniu trudności integracji z łatwo dostępną elektroniką. Coraz większą popularnością cieszą się stopy półprzewodników z grup III-V charakteryzujące się szerokim zakresem długości fali, w którym mogą być wykorzystywane. Metody ich otrzymywania są znacznie bardziej skomplikowane niż w przypadku technologii krzemowej i pomimo dużego potencjału technologicznego, dopiero niedawno zaczęto je wykorzystywać w dostępnych komercyjnie urządzeniach. Zarówno w przypadku wykorzystania optoelektroniki w komunikacji w wolnej przestrzeni, jak i w sensorach optycznych, zakres widmowy, na który projektowane jest urządzenie, powinien być odpowiednio dobrany. By zminimalizować straty związane z umieszczeniem urządzenia w atmosferze wykorzystuje się długości fali, które nie są absorbowane przez jej składniki nazywane oknami telekomunikacyjnymi. Poza pierwszym szerokim oknem telekomunikacyjnym, od bliskiego ultrafioletu do światła widzialnego, wykorzystuje się również te, znajdujące się w podczerwieni. Rozwiązania na nich oparte są znacznie bezpieczniejsze dla człowieka [3], co przemawia za ich wykorzystaniem do komunikacji w wolnej przestrzeni. Pomiędzy oknami w zakresie podczerwieni znajdują się silne linie absorpcyjne składników atmosfery[4], które można wykorzystać w konstrukcji precyzyjnych optycznych sensorów przeznaczonych do detekcji tych związków. Ponadto, znajdują się tam też charakterystyczne krzemowe pasma telekomunikacyjne, stanowiące podstawę światłowodowej technologii przesyłu danych na całym świecie. [5]

1.1 Optyczny monitoring składu atmosfery

Przeciętnie atmosfera Ziemi składa się w około 78% z azotu, 21% z tlenu, 0.9% z argonu, 0.03% z dwutlenku węgla oraz niewielkich ilości innych substancji. [6] Drobne zmiany w stężeniu poszczególnych składników nie są szkodliwe dla człowieka, co pozwala mu na adaptację do różnych warunków atmosferycznych. Jeśli jednak, w wyniku przypadkowego zdarzenia, skład atmosfery ulegnie drastycznym zmianom, stanowi to jedno z największych zagrożeń dla życia człowieka. Dzieje się tak, ponieważ zmiana ilości bezbarwnych związków chemicznych jest niewidoczna dla ludzkiego oka, co uniemożliwia odpowiednią reakcję na zagrożenie. Pierwszą linią obrony przed takim zagrożeniem jest system wczesnej detekcji, który na bieżąco monitoruje skład atmosfery i informuje w przypadku przekroczenia bezpiecznych stężeń poszczególnych substancji.

Popularnym rozwiązaniem wykorzystywanym w przemyśle są sensory elektrochemiczne. Ich działanie polega na generowaniu przepływu prądu poprzez reakcje chemiczne utleniania lub redukcji zachodzące na elektrodach umieszczonych w elektrolicie. Elektrody połączone są ze sobą zewnętrznym obwodem utrzymującym stałe napięcie, zatem natężenie prądu jest proporcjonalne do ilości utlenionej lub zredukowanej substancji. Sensory mogą być dopasowane do konkretnej substancji poprzez umieszczenie odpowiednio porowatej membrany, ale jednocześnie detekcja z ich użyciem jest ograniczona do konkretnych związków, które są aktywne elektro-chemicznie, lub wchodzą w reakcję z elementami sensora. Są to najtańsze i jednocześnie najczęściej stosowane systemy, o niskiej precyzji ale jednocześnie o niewielkiej awaryjności. [7]

Innym rozwiązaniem są sensory wykorzystujące pelistory do pomiarów ciepła wyprodukowanego podczas utleniania się związków wybuchowych. Dwa sensory umieszczone są po przeciwnych stronach mostka Wheatstone'a, każdy ogrzany do temperatury kilkuset stopni Celsjusza, a różnią się obecnością katalizatora w jednym z nich. Ten pozwala na utlenianie się substancji wewnątrz komory, ogrzewając sensor jeszcze bardziej i zmieniając jego opór względem sensora referencyjnego. Różnica oporów w ramionach mostka, generuje różnicę napięć, która jest proporcjonalna do ilości wybuchowej substancji w komorze pomiarowej. Systemy pomiarowe tego typu charakteryzuje niewielka awaryjność, ale wymagają co najmniej kilku procent tlenu w atmosferze. Podobnie jak w przypadku sensorów elektrochemicznych, precyzja pomiaru z ich użyciem nie jest wysoka. [7]

Chemiczne reakcje, na których bazują wyżej opisane sensory, charakteryzują się dosyć długim czasem w porównaniu do zjawisk fizycznych. Jedną z metod uzyskania odczytu koncentracji substancji w powietrzu w czasie rzeczywistym jest wykorzystanie optycznych właściwości tych związków. Fotojonizacja związków przy pomocy lampy ultrafioletowej jest jednym z przykładów takiego rozwiązania. Światło o wysokiej energii jest wprowadzane do komory pomiarowej, gdzie zostaje zaabsorbowane przez molekuły o energii jonizacji niższej niż maksymalna energia emisji, w wyniku czego powstają dodatnio naładowane jony. Te zaś, umieszczone między elektrodami w obwodzie elektrycznym, wywołują zmianę natężenia prądu, proporcjonalnie do stężenia substancji możliwej do zjonizowania. Takie rozwiązanie jest powszechnie wykorzystywane w chromatografii gazowej złożonych związków oraz w przenośnych miernikach gazów. Nie nadaje się jednak do pomiarów standardowych składników atmosfery gdyż energie ich jonizacji są wyższe niż obecnie dostępnych lamp.[8] Rozwiązaniem, które charakteryzuje się zarówno krótkim czasem detekcji, wysoką precyzją i możliwością wykorzystania w jednoczesnym badaniu dużej ilości składników atmosfery są systemy bazujące na spektroskopii absorpcyjnej w zakresie podczerwieni.

1.2 Spektroskopia absorpcyjna

Substancje z większym prawdopodobieństwem absorbują światło o częstotliwościach odpowiadających różnicy energii pomiędzy stanami kwantowymi. W przypadku pojedynczych molekuł, odpowiada to wzbudzaniu elektronów walencyjnych do wyższych stanów kwantowych, które następnie oddają tą samą energię w procesie fotoemisji. Absorbowane w tym procesie dyskretne energie nazywane są liniami absorpcyjnymi. Układ absorbowanych energii jest charakterystyczny dla materiału, co oznacza, że odpowiednio dokładny pomiar pozwala na zidentyfikowanie poszczególnych substancji w dowolnym, transparentnym dla zakresu spektralnego, medium. Intensywność poszczególnych linii jest proporcjonalna do ilości substancji, zatem przy pomocy odpowiednio skalibrowanego układu pomiarowego, jest możliwe uzyskanie informacji o składzie cząsteczkowym badanego medium. Energie absorbowane przez substancje są również zależne od warunków fizycznych – temperatury czy ciśnienia, co także należy uwzględnić przy kalibracji układu.

Spektrum absorpcji otrzymywane jest najczęściej za pomocą badania transmisji światła przechodzącego przez medium. Światło pochodzące ze źródła promieniowania o znanej charakterystyce spektralnej jest wprowadzane do komory pomiarowej, a następnie kierowane na odpowiednio dobrany spektralnie detektor. Przy pomocy elementów dyspersyjnych, takich jak pryzmat, czy siatka dyfrakcyjna, możliwe jest analizowanie pojedynczych energii światła, co po pomiarze pełnego zakresu pozwala na porównanie otrzymanego widma z charakterystyką źródła. Tego rodzaju eksperyment nazywany jest spektroskopią transmisyjną.

Linie absorpcyjne składników występujących w atmosferze oraz fotosferze Słońca obserwowane w zakresie światła widzialnego nazywane są liniami Fraunhofera. Dokładna analiza przeprowadzona z wykorzystaniem współczesnych układów pomiarowych pozwala na zidentyfikowanie tysięcy linii absorpcyjnych w ultrafioletowym oraz widzialnym spektrum Słońca. Większość linii występujących w tym zakresie odpowiada wzbudzeniu atomów lub cząsteczek do wyższego stanu kwantowego poprzez dostarczenie energii elektronom walencyjnym.

Związki składające się z więcej niż jednego atomu absorbują również światło odpowiadające częstościom rezonansowym drgań własnych, z którą atomy w cząsteczkach poruszają się względem siebie. W zależności od geometrii struktury oraz ilości atomów

4

wchodzących w skład substancji, ilość oraz intensywność tych częstotliwości różni się. Poza drganiami własnymi, cząsteczki o niezerowym elektrycznym momencie dipolowym poruszają się ruchem rotacyjnym, który również oddziałuje ze światłem o konkretnych częstotliwościach. Większość linii absorpcyjnych powiązanych z tymi typami ruchu występuje w zakresie spektralnym podczerwieni. Bliska podczerwień charakteryzuje się występowaniem linii odpowiadającymi podobnym drganiom dla cząsteczek o podobnej geometrii podczas gdy średnia i długofalowa podczerwień charakteryzuje się występowaniem dużej ilości specyficznych linii, wystarczających do precyzyjnej identyfikacji badanych substancji. Z uwagi na wysoką precyzję pomiaru i możliwość wyszczególniania poszczególnych związków na podstawie układu zaaobsorbowanych energii zakres widmowy od około 1500 cm^{-1} do około 400 cm^{-1} porównywany jest do "odcisku palca" (fingerprint region).



Rysunek 1.1: Przykładowe widmo transmitancji ziemskiej atmosfery. Wyszczególnione zostały zakresy spektralne najczęściej poruszane w treści rozdziału oraz opisane niektóre linie absorpcyjne składników atmosfery. Opracowano na podstawie [9].

1.3 Średnia i długofalowa podczerwień

Jest wiele definicji określających jaki zakres spektralny nazywany jest średnią czy długofalową podczerwienią. W tej pracy jako definicję średniej podczerwieni (MWIR, *mid-wavelength infrared*) zostało przyjęte światło o długości fali w zakresie od 3 do 8 μ m. W przypadku długofalowej podczerwieni (LWIR, *long-wavelength infrared*) za definicję zostało uznane światło zakresu od 8 do 15 μ m. W połączeniu, te dwa zakresy widmowe określane są jako podczerwień termiczna. Według prawa przesunięć Wiena, ciało doskonale czarne emituje promieniowanie elektromagnetyczne o maksimum znajdującym się w długości fali odwrotnie proporcjonalnej do temperatury tego ciała. Zgodnie z tym prawem zakres termicznej podczerwieni odpowiada maksimum emisji ciała o temperaturach od około 700 (3 μ m do -80 (15 μ m) stopni Celsjusza.

W obszarze podczerwieni termicznej znajdują się dwa szerokie atmosferyczne okna transmisyjne - pomiędzy 3, a 5 μ m oraz 8, a 15 μ m. Ich istotne znaczenie dla środowiska jest związane z rolą jaką pełnią w efekcie cieplarnianym na Ziemi - utrzymują balans pomiędzy promieniowaniem słonecznym oraz emitowanym zwrotnie promieniowaniem podczerwonym. Głównym ograniczeniem dla kształtu i rozmiaru okien jest absorpcja światła przez cząsteczki wody, dwutlenku węgla oraz ozonu. Woda charakteryzuje się pojedynczymi liniami wewnątrz okien transmisyjnych oraz wysoką absorpcją pomiędzy oknami, która to rozszerza się wraz ze wzrostem ilości wody w atmosferze. [10] Ten efekt jest jednym z samonapędzających się mechanizmów globalnego ocieplenia - wzrost temperatury na Ziemi powoduje większe parowanie wody z otwartych akwenów, co w efekcie zwęża atmosferyczne okna transmisyjne powodując dalszy wzrost temperatury. [11] Dwutlenek wegla jest ogranicznikiem pierwszego okna w krótkich falach (< 3 μm) oraz drugiego okna w dalekich falach (> 15 μm), z dodatkową silną linią absorpcyjną w pierwszym oknie transmisyjnym (4.26 μ m) o wysokim znaczeniu dla efektu cieplarnianego. Ozon ma największe znaczenie dla środowiska z uwagi na wysoką absorpcję w zakresie ultrafioletowym - wyjątkowo niebezpiecznym dla żywych organizmów, ale nie jest to jedyna absorpcja jaką się charakteryzuje. Jego pojedyncze linie absorpcyjne znajdują się również wewnątrz obydwu okien transmisyjnych, co klasyfikuje go jako gaz cieplarniany.

Jedną z nowoczesnych strategii osłabiających efekt globalnego ocieplenia jest pasywne radiacyjne chłodzenie (*passive radiative daytime cooling*), czyli wykorzystanie okien transmisyjnych wewnątrz podczerwieni termicznej do wzmocnienia emisji promieniowania w kierunku przestrzeni kosmicznej. [12] Przewidywane jest, że pokrycie około 1 do 2% powierzchni Ziemi powłokami przeznaczonymi do pasywnego radiacyjnego chłodzenia, pozwoliłoby na ustabilizowanie się temperatury na Ziemi, przyczyniając się znacznie do zażegnania kryzysu klimatycznego. [13]

Poza wymienionymi wyżej gazami cieplarnianymi, wiele innych substancji również wpływa na środowisko, a ich silne linie absorpcyjne znajdują się właśnie w zakresie termicznej podczerwieni. Precyzyjna kontrola stężenia tych substancji jest istotna nie tylko z punktu widzenia zdrowia człowieka ale również dobra całego środowiska, a kluczowa dla jej zapewnienia jest precyzyjny monitoring zmian składu atmosfery przy użyciu **sys-**temów optycznej detekcji gazów.

1.4 Systemy optycznej detekcji gazów

Konstrukcja systemu optycznej detekcji substancji jest dopasowywana pod jego zastosowania - systemy różnią się czasem odczytu, dokładnością, mobilnością czy zakresem spektralnym w jakim zostaje wykonany pomiar. Jednakże, jak każdy układ przeznaczony do pomiarów optycznych, system musi składać się ze źródła promieniowania - **emitera**, oraz sensora pozwalającego na odbiór tego promieniowania - **detektora**.

Jednym z najbardziej popularnych systemów przeznaczonych do detekcji pojedynczych substancji jest przestrajalna laserowa spektroskopia absorpcyjna (TLAS, *tunable laser absorption spectroscopy*), w której rolę emitera pełni przestrajalny laser podczerwony, a detektora - jednokanałowy sensor półprzewodnikowy, dostosowany do długości fali emisji lasera. Odczyt w systemie następuje poprzez porównanie intensywności światła docierającego do detektora z charakterystyką spektralną emitera. Jego zaletami są: prosta konstrukcja, krótki czas pomiaru, wysoka detekcyjność (sięgająca pojedynczych jednostek na miliard - ppb, *parts per billion*), a także możliwość pomiaru fizycznych właściwości gazu, takich jak ciśnienie czy temperatura. Ogranicza go jednak wysokie dopasowanie pod konkretną linię absorpcyjną danej substancji oraz potrzeba wysokiej stabliności systemu podczas pomiaru. [14]

W celu zwiększenia detekcyjności oraz stabilności pomiaru została opracowana metoda spektroskopii strat we wnęce optycznej (CRDS, *cavity ring-down spectroscopy*, która dodaje do prostego układu z poprzedniej metody rezonator optyczny oraz wymienia emiter na nanosekundowy laser impulsowy. Zabieg ten wielokrotnie wydłuża drogę optyczną co przekłada się na zwielokrotnienie absorpcji światła przez nawet niewielkie ilości substancji. Odczyt w takim systemie polega na detekcji kolejnych niewielkich ilości światła przechodzących przez lustro rezonatora o mniejszym niż 100% współczynniku odbicia. Każde przejście przez wnękę rezonatora spowoduje kolejną absorpcję światła, a następnie znów trafi na detektor po czasie równym dwukrotnemu przejściu przez długość wnęki. Zanik intensywności światła w czasie jest proporcjonalny do współczynnika absorpcji odczytywanej substancji co pozwala na pomiary nawet do jednostek na bilion (ppt, *parts per trillion.* [15] Wzrost dokładności pomiaru względem poprzedniej techniki wymaga skomplikowania konstrukcji systemu, zmiany techniki pomiarowej ze stałej intensywności na intensywność zmienną w czasie, co wymaga również dodatkowego zintegrowania systemu z elektroniką do pomiarów czasowo-rozdzielczych.

Jeśli system detekcji ma być przeznaczony do masowej produkcji, niskokosztowy i uniwersalny, najczęściej wybieranym rozwiązaniem jest niedyspersyjna spektroskopia podczerwona (NDIR, *non-dispersive infrared*). W takim systemie jako emiter stosowane jest polichromatyczne źródło o niewielkich rozmiarach, a detektorem jest dwuelementowy sensor, gdzie każdy element jest przykryty odpowiednio dopasowanym wąskopasmowym filtrem. Przepuszczane przez filtry długości fali są przesunięte względem siebie, tak aby jedynie jeden z elementów odbierał światło o długości z zakresu linii absorpcyjnej substancji, a drugi referencyjną intensywność światła. Poprzez porównanie intensywności na dwóch detektorach wyeliminowany zostaje wpływ warunków fizycznych wewnątrz komory pomiarowej, jak i zmiany charakterystyki spektralnej źródła. [16] Współczesne modyfikacje tego prostego systemu pozwoliły na uzyskanie pomiarów stężeń nawet do setek ppb, przy jednoczesnej prostej architekturze i zachowanym małym koszcie wytworzenia. [17]

Istnieje kilka dróg do poprawienia parametrów powyższych systemów - zwiększenie oddziaływania gazu ze światłem w komorze pomiarowej poprzez jej wydłużenie stosując, przykładowo, światłowody z pustym rdzeniem[18–20], czy sfery pozwalających na wielokrotne przechodzenie wiązki światła przez komorę. Największy wpływ na stan technologiczny ma jednak **wydajność emiterów i detektorów** przeznaczonych na zakres termicznej podczerwieni.



Rysunek 1.2: Uproszczone schematy działania poszczególnych systemów optycznej detekcji substancji w fazie gazowej. a) Przestrajalna laserowa spektroskopia absorpcyjna (TLAS) b) Niedyspersyjna spektroskopia podczerwona (NDIR). c) Spektroskopia strat we wnęce optycznej (CRDS).

1.5 Cel i zakres pracy

W pracy opisano wyniki badań spektroskopowych oraz interpretację tych wyników dla różnego rodzaju materiałów przeznaczonych dla detektorów na zakres średniej oraz długofalowej podczerwieni. Badania składały się z szeregu eksperymentów przeprowadzonych na **supersieciach II-typu** składających się z arsenku indu i antymonku galu, arsenku indu i antymono-arsenku indu, a także na prototypowych **rezonansowych dio-dach tunelowych**. Praca składa się z 9 rozdziałów:

W **rozdziale pierwszym** zaprezentowane zostało wprowadzenie do technologii detekcji składu atmosfery, a także bardziej szczegółowo spektroskopii linii absorpcyjnych będącej główną dalekosiężną motywacją badań przeprowadzonych w tej pracy.

W **rozdziale drugim** zostały opisane materiały wykorzystywane w opisanych w poprzednim rozdziale systemach optycznej detekcji. Ponadto, zostały przedstawione również bardziej szczegółowe zasady działania detektorów wykorzystujących badane materiały.

W rozdziale trzecim zostały przedstawione teoretyczne założenia opisujące zjawiska

obserwowane w badaniach spektroskopowych opisanych w dalszej części pracy.

W **rozdziale czwartym** zaprezentowano schematy układów spektroskopowych wykorzystanych w badaniach oraz metody numeryczne użyte do modelowania właściwości optycznych oraz struktury pasmowej badanych materiałów.

W rozdziałach od piątego do ósmego zaprezentowane zostały schematy struktur epitaksjalnych, a także wyniki badań spektroskopowych i ich interpretacja.

Rozdział piąty traktuje o symetrycznych supersieciach arsenku indu i antymonku galu. Rozdział szósty dotyczy asymetrycznych supersieci tego samego materiału oraz inżynierii ich interfejsów międzywarstwowych.

Rozdział siódmy opisuje badania supersieci arsenku indu oraz arseno-antymonku indu o różnych długościach periodu.

Rozdział ósmy opisuje badania rezonansowych diod tunelowych z warstwą absorpcyjną ze stopu arseno-antymonku galowo-indowego o różnych grubościach tej warstwy.

W **rozdziale dziewiątym** przedstawione zostało podsumowanie treści zawartej w pracy doktorskiej.

Praca była realizowana w Katedrze Fizyki Doświadczalnej na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej. Badania przeprowadzone w ramach pracy były finansowane ze środków Katedry oraz następujących projektów w niej realizowanych:

1) "Zbadanie dynamiki nośników ładunku w niskowymiarowych układach półprzewodnikowych emitujących w zakresie średniej podczerwieni" finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (grant OPUS 22 o numerze 2021/43/B/ST3/02473)

2) "Stanowisko do pomiarów czasowo-rozdzielczych na zakres średniej i długofalowej podczerwieni" finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant o numerze 7094/IA/SP/2020)

Rozdział 2

Elementy aktywne

W elektronice, za element aktywny uważa się komponent obwodu zamkniętego, który ma możliwość wywołania wzmocnienia sygnału wyjściowego w stosunku do wejściowego. Elementy aktywne optycznie, z kolei, są to wszystkie komponenty, których parametry ulegną zmianie podczas interakcji ze światłem, lub produkują światło przy odpowiednim napięciu i natężeniu płynącego przez nie prądu. Wśród najczęstszych zastosowań elementów aktywnych optycznie można wyróżnić urządzenia produkujące światło (emitery) oraz przetwarzające intensywność odebranego światła na sygnał elektroniczny (detektory).

2.1 Emitery

Emitery można podzielić ze względu na szerokość spektralną emisji na **polichromatyczne** (o szerokim spektrum) oraz **monochromatyczne** (emitujących pojedyncze wąskie linie spektralne).

Pierwsze, w zakresie termicznej podczerwieni, są najczęściej wykonane z materiałów o wysokiej temperaturze topnienia, takich jak wolfram czy węglik krzemu. Materiał za pomocą zjawiska grzania oporowego jest podgrzewany do wysokiej temperatury, którą następnie oddaje poprzez emisję światła z zakresu podczerwonego. Emitery tego typu, takie jak globary, czy promienniki mają charakterystykę zbliżoną do ciała doskonale czarnego opisywaną przez prawo Plancka, co pozwala na sterowanie maksimum ich emisji poprzez temperaturę. [21] Szeroki zakres spektralny ich emisji wiąże się też niestety z niewielką intensywnością generowaną w wąskich wycinkach zakresu odpowiadających pojedynczym liniom absorpcyjnym, co utrudnia ich wykorzystanie do precyzyjnej spektroskopii absorpcyjnej. Alternatywnym polichromatycznym źródłem podczerwonego światła są diody półprzewodnikowe typu LED (*light emitting diode*). W zależności od długości fali pożądanego maksimum emisji, wykonuje się je z takich materiałów jak arsenek galu (GaAs), arsenek glinowo-galowy (AlGaAs) czy arsenek galowo-indowy (InGaAs). Diody LED charakteryzują się węższym spektrum emisji, ale także większą intensywnością w zakresie spektralnym ich pracy. Ich główny problem polega na braku materiałów półprzewodnikowych o wystarczającej przestrajalności energii emisji by pokryć zakres całej podczerwieni termicznej. [22]

Jedynym obecnie sposobem na otrzymanie bardzo wąskiej spektralnie emisji o wysokiej intensywności i stabilności w czasie jest wykorzystanie technologii laserowych. W zakresie średniej podczerwieni do optycznej detekcji substancji najczęściej stosuje się międzypasmowe lasery kaskadowe (ICL, *interband cascade laser*), a granica otrzymanego laserowania w temperaturze pokojowej sięga długości fali rzędu 6.1 μ m [23]. W długofalowej podczerwieni, energia fali optycznej jest zbyt niska, by uzyskać laserowanie przy pomocy przejść międzypasmowych. Urządzenie bazujące na podobnych zasadach, lecz wykorzystujące do tego celu przejścia wewnątrzpodpasmowe nazywane jest kwantowym laserem kaskadowym (QCL, quantum cascade laser). Charakteryzuje się on większym poborem prądu od lasera międzypasmowego, oraz przeciętnie wyższą mocą generowanego światła, a ich zakres spektralny możliwej emisji sięga nawet 250 μ m [24], lecz z uwagi na wykorzystanie przejść wewnątrzpodpasmowych do procesu generacji światła utrudnione jest ich otrzymanie przy ich pomocy wertykalnej emisji. Wśród pozostałych źródeł światła monochromatycznego w zakresie termicznej podczerwieni znajdują się również lasery wykorzystujące jako element aktywny substancje gazowe, sole ołowiu, światłowody czy otrzymujące odpowiednią długość fali poprzez nieliniową generację częstotliwości różnicowych. 25

2.2 Detektory

Detektory na zakres średniej i długofalowej podczerwieni można podzielić na dwie główne kategorie - detektory **termiczne** oraz **fotonowe**.

Wśród detektorów termicznych, do pomiarów wykorzystuje się bolometry, materiały piroelektryczne lub ogniwa termoelektrycznych bazujące na efekcie Seeback'a. Rozwiązania te charakteryzują się prostą konstrukcją, łatwością w użytkowaniu oraz bardzo szerokim zakresem spektralnym, a dużym atutem technologii ich wytwarzania jest możliwość jej skalowania - są tanie w produkcji i przystosowane do krzemowej elektroniki. Ich niska wydajność oraz wolny czas reakcji w porównaniu z detektorami fotonowymi, czyni je świetnym rozwiązaniem w prostych urządzeniach, które nie wymagają dużej dokładności pomiaru.

Detektory fotonowe można podzielić ze względu na rodzaj materiału wykorzystywanego jako obszar aktywny na detektory na bazie **stopów półprzewodnikowych** oraz **nanostruktur**.

2.2.1 Stopy półprzewodnikowe

HgCdTe

Najczęściej wykorzystywanym stopem w zastosowaniach naukowo-badawczych w zakresie termicznej podczerwieni jest tellurek kadmowo-rtęciowy (HgCdTe, znany też jako MCT, od mercury cadmium telluride). CdTe jest półprzewodnikiem o przerwie energetycznej wynoszącej ok. 1.5 eV, podczas gdy HgTe jest półmetalem o zamkniętej przerwie energetycznej, która definiuje poniekad granice detekcji światła przez materiał. Kontrola zawartości kadmu w stopie daje możliwość bardzo precyzyjnego sterowania długością fali na jaka działa detektor wykorzystujący taki stop od średniej do długofalowej podczerwieni. [26] Technologia wytwarzania detektorów MCT jest bardzo dobrze opracowana, ze uwagi na jej ponad 60-letni rozwój, a same urządzenia charakteryzują się wysoką wydajnością w niskich temperaturach i wysokim potencjałem aplikacyjnym. Z drugiej strony, w materiale występuje wiele defektów sieci krystalicznej co obniża jego wydajność, ciężko otrzymywać jest dużego rozmiaru obszary o jednorodnych właściwościach, a teoretyczne przewidywania wskazują jedynie potencjalną, niewielką poprawę parametrów urządzenia w przypadku rozwiązania tych problemów. [27] Ponadto, zarówno kadm jak i rteć sa zwiazkami toksycznymi dla środowiska, co znacznie utrudnia jego stosowanie w komercyjnych aplikacjach.

InSb

Popularnym materiałem dla detektorów działających w zakresie średniej podczerwieni jest **antymonek indu** (InSb). Jest to stop półprzewodnikowy materiałów z grup III oraz V, o przewie energetycznej wynoszącej ok. 0.23 eV (ok. 5.4 μ m) w temperaturze ciekłego azotu (77K) oraz ok. 0.17 eV (ok. 7.2 μ m) w temperaturze pokojowej. Technologia wytwarzania tego materiału jest prostsza niż w przypadku MCT, przez co detektory na jego bazie charakteryzują się wyższą wydajnością w krótkofalowym zakresie [26]. Głównym ograniczeniem w przypadku materiałów dwu-składnikowych jest jego stosunkowo wąski zakres spektralny o niewielkich możliwościach sterowania energią na jaką projektowane jest urządzenie. Detektory wykorzystujące InSb są powszechnie stosowane w spektroskopii fourierowskiej, lecz wykazują niewielki potencjał na poprawę parametrów ich działania w przypadku poprawy technologii ich wytwarzania [27].

InAsSb

Odpowiedzią na wąski zakres sterowania zakresem spektralnym detektora na bazie stopu InSb jest jego modyfikacja o kolejny związek z grupy V jakim jest arsen, tworząc związek trójskładnikowy **arseno-antymonek indu** (InAsSb). Detektory na jego bazie o wysokiej wydajności w zakresie średniej podczerwieni są opracowywane od ostatnich 30 lat i konkurują wydajnością z tymi wykorzystującymi MCT czy InSb, lecz jego zastosowanie w stechiometrycznym stosunku odpowiadającym najmniejszej przerwie energetycznej ok 0.065 eV (ok. 19 μ m) w temperaturze pokojowej jest bardzo trudne ze względu na brak dostosowanych do niego stałą sieciową łatwych do otrzymania podłoży. Ponadto, jego stuktura krystaliczna charakteryzuje się występowaniem dużej ilości defektów i dyslokacji, co obniża wydajność urządzeń wykorzystujących ten stop. Alternatywne metody konstrukcji detektorów typu barierowego pozwalają na jej poprawę, ale pozostaje ona niższa niż w przypadku detektorów na bazie MCT. [27]

PbSe, PbS

Najstarszym z punktu widzenia opracowanej technologii materiałem aktywnym wykorzystywanym w detektorach na zakres podczerwieni są stopy ołowiu - **selenek ołowiu** (PbSe) i **siarczek ołowiu** (PbS). Przerwy energetyczne w tych materiałach w temperaturze pokojowej znajdują się w krótkofalowej podczerwieni, lecz po odpowiednim ich termoelektrycznym schłodzeniu, zakres spektralny ich detekcji wydłuża się do ok. 5.2 μ m w przypadku PbSe oraz do ok. 3.3 μ m w przypadku PbS. [28] Detektory na bazie PbSe są dalej wykorzystywane jako tania niewymagająca chłodzenia alternatywa dla detekcji krótkofalowej podczerwieni. Jego niewielka w porównaniu dla alternatywnych stopów wydajność jest jednak przeszkodą w precyzyjnych zastosowaniach. W przypadku detektorów wykorzystujących PbS, poza niską wydajnością, dużym ograniczeniem jest wysoka stała dielektryczna, która znacznie zwiększa czas detekcji.

2.2.2 Nanostruktury

Studnie kwantowe

Materiały aktywne na bazie nanostruktur półprzewodnikowych są trudniejsze w otrzymaniu niż pojedyncze stopy materiałowe ale wykazują wystarczająco duży potencjał by konkurować o pozycję na rynku z detektorami na bazie MCT. Najłatwiejszym do wytworzenia w tej kategorii jest detektor na bazie studni kwantowych (QWIP, quantum well infrared photodetector). Studnie kwantowe to cienkie warstwy materiału o niższej przerwie energetycznej od barier pomiędzy którymi są umieszczone. Gdy grubość warstw jest wystarczająco nieduża zachodzi efekt związania kwantowego, który powoduje kwantyzację energii nośników w materiale, a więc ogranicza możliwe do zaabsorbowania energie fotonów. Najczęściej stosowanymi materiałami w detektorach tego typu są: system arsenku glinowo-galowego (AlGaAs) oraz arsenku galu (GaAs) na podłożach arsenowo-galowych, system arsenku indowo-galowego (InGaAs) oraz fosforku indu (InP) na podłożach z fosforku indu. [29] Typowa konstrukcja QWIP składa się z 20 do 50 razy powtórzonych studni kwantowych, co jest znacznie trudniejsze technologicznie do zaprojektowania i wytworzenia w porównaniu do opisanych wyżej stopów. Ponadto, kwantowe efekty są często zależne od temperatury co uzasadnia konieczność precyzyjnego chłodzenia urządzenia. Ze względu, jednak, na dodatkowy parametr sterujący absorbowana długościa fali jakim jest grubość materiału, materiały te wykazuja wyższy potencjał rozwojowy w zakresie dalekiej podczerwieni. Możliwość tworzenia detektorów złożonych ze studni o różnych grubościach pozwala też na konstrukcji co pozwala na pracę detektora w kilku oknach spektralnych. [30] Ich podstawową zaletą jest pokrycie bardzo

szerokiego zakresu spektralnego przy zachowaniu wysokiej wydajności, kosztem dalszego skomplikowania konstrukcji urządzenia. [31]

Supersieci kwantowe II-typu

Większość detektorów typu QWIP wykorzystuje ułożenie pasm typu-I - dna pasm przewodnictwa oraz walencyjnego ograniczone są barierami o wyższym potencjale. W przypadku ułożenia pasm typu-II (czasami nazywanego typem-III) dno pasma przewodnictwa pierwszego materiału znajduje się poniżej dna pasma walencyjnego drugiego materiału. Takie ułożenie pasm pozwala na osiagniecie unikalnych właściwości optycznych i elektrycznych o wyższym potencjale aplikacyjnym niż w przypadku stopów MCT. Struktury o typie II ułożenia pasm wykorzystywane w detektorach konstruowane są najczęściej w postaci supersieci - wielokrotnie powtórzonej studni kwantowej o niewielkich lub pominietych barierach. Supersieci charakteryzują się właściwościami nanostruktur (kwantyzacja energii, tunelowanie kwantowe) oraz stopów półprzewodnikowych (tworzące się pasma, kontinuum stanów). Dwa najpopularniejsze systemy materiałowe wykorzystywane w detektorach na bazie supersieci II-typu (T2SL, type-II superlattice) to arsenek indu (InAs) łączony z antymonkiem galu (GaSb) na podłożach z antymonku galu, a także arsenek indu łączony z arseno-antymonkiem indu (InAsSb) na tych samych podłożach. Supersieci InAs/GaSb na zakres podczerwieni termicznej charakteryzują się bardzo wysoką wydajnością w niskich temperaturach oraz dużą jednorodnością pozwalającą na łączenie pojedynczych detektorów w matryce. [32–35] Wykazują lepsze niż MCT właściwości elektryczne, mniejsze ilości defektów strukturalnych i niższy prąd ciemny, aczkolwiek ich właściwości drastycznie się pogarszają wraz ze wzrostem temperatury. [27, 36] Wydajność detekcji przez supersieci InAs/InAsSb jest porównywalna do InAs/GaSb, a ich stabilność temperaturowa i właściwości elektryczne są znacznie lepsze - pozwalające na wydajną detekcję już przy chłodzeniu termoelektrycznym. Ograniczeniem tych materiałów jest jeszcze mało zaawansowana technologia ich wytwarzania oraz niestabilność urządzenia w czasie ze względu na powolną degradację nośników indukowaną światłem. Do pełnego wykorzystania potencjału tych materiałów jest potrzebne lepsze zrozumienie fundamentalnych zjawisk takich jak: wpływ mechanizmów relaksacji naprężeń na obecność defektów strukturalnych, mechanizmy pułapkowania nośników oraz ich znaczenie w procesach rekombinacji niepromienistej. [27, 37]

Kwantowe kaskadowe detektory podczerwieni

W detektorach QWIP transport pomiędzy pojedynczymi studniami odbywa się w wyniku przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego do struktury. W wyniku połączenia tego konceptu ze schematem działania kaskady kwantowej spotykanym w kwantowych laserach kaskadowych powstało alternatywne rozwiązanie wykorzystujące układ odpowiedniej grubości studni kwantowych, nazywane wewnątrzpodpasmowym kwantowym kaskadowym detektorem podczerwieni (IS-QCIP, intersubband quantum cascade infrared photodetector. Detektory bazujące na takich strukturach charakteryzują się krótkim czasem reakcji i wysoką wydajnością w zakresie średniej podczerwieni w pokojowej temperaturze. Skomplikowany proces wzrostu jest jednak limitującym czynnikiem użycia tego typu detektorów w matrycach na dużą skalę. Dodatkowo, reguły wyboru przejść wewnątrzpodpasmowych są powodem dla którego potencjalny detektor jest niewrażliwy na światło padające na niego zgodnie z kierunkiem wzrostu, co dodatkowo utrudnia ich wykorzystanie. [38, 39] Metodą rozwiązania tego problemu jest zmiana głównego procesu detekcji fotonów aby odbywał się wykorzystując przejścia międzypasmowe, co zostało wykorzystane w alternatywnej konstrukcji tych detektorów nazywaną międzypasmowym kwantowym kaskadowym detektorem podczerwieni (IB-QCIP, interband quantum cascade infrared photodetector. W odróżnieniu od IS-QCIP, w takiej strukturze detekcja fotonu odbywa się poprzez wykorzystanie ułożenia pasm typu-II, co pozwala na drastyczne obniżenie ciemnego prądu w strukturze, oraz zwiększa wydajność detekcji w temperaturze pokojowej. Dalszy rozwój tego typu materiałów oraz dokładne zrozumienie fizyki przejść optycznych w układzie potencjału II-typu jest potrzebny do dalszej poprawy parametrów działania urządzeń w oparciu o tą architekturę. [40]

Rezonansowe diody tunelowe

Rezonansowe diody tunelowe (RTD, *resonant tunneling diode*) o odpowiedniej konstrukcji mogą zostać wykorzystane jako detektory na zakres średniej podczerwieni. [41, 42] Zaletami sensorów opartych o tej architekturze są m.in. wysoka przestrajalność długości fali na jaką działa detektor oraz dużą szybkość odczytu urządzenia, a także dobre właściwości optyczne w temperaturze pokojowej. Materiałami na zakres średniej podczerwieni wykorzystywanymi jako warstwy absorpcyjne w takich strukturach są m.in. stopy GaInAs [41] oraz GaInAsSb [42, 43]. Odczyt na sensorze wykorzystującym RTD polega na znalezieniu obszaru negatywnej rezystancji, charakterystycznej dla tej architektury. Przy odpowiednio dobranym napięciu poziomy związane w obszarze podwójnej bariery wchodzą w rezonans umożliwiając transport nośników poprzez zjawisko tunelowania kwantowego. Absorpcja fotonu generuje parę elektron-dziura, z których nośnik mniejszościowy akumuluje się w pobliżu obszaru bariery, co jest źródłem wewnętrznego ładunku w pobliżu wrażliwego na pole elektryczne stanu rezonansowego. W zależności od intensywności źródła akumulacja ładunku może być słabsza lub mocniejsza. Wydajność detektora o architekturze opartej o RTD jest na dzień dzisiejszy niewielka, ale biorąc pod uwagę wysoki potencjał rozwojowy i prostotę wytwarzania tego typu struktur, jest to obiecujące rozwiązanie [43].

Alternatywne materiały

Nowa klasa materiałów dwuwymiarowych, takich jak dichalkogenki metali przejściowych (TMDs, *transition-metal dichalcogenides* ma wysoki potencjał aplikacyjny w detekcji podczerwieni. Mają unikalne właściwości elektryczne, są elastyczne w doborze przerw energetycznych wykorzystując ilość monowarstw materiału, a także charakteryzują się prostotą wertykalnego wzrostu wynikającą z dominujących w nich sił Van der Waalsa. Ze względu jednak ich wysoką wrażliwość na niepoprawne ułożenie warstw oraz podatność na defekty stukturalne, nierówności materiałowe i trudność w otrzymywaniu jednorodnych powierzchni, nie stanowią obecnie konkurencyjnego rozwiązania dla starszych technologii. [44, 45]

Wśród pozostałych rozwiązań można wyróżnić również detektory bazujące na materiałach jednowymiarowych, takich jak nanodruty kwantowe (NWs, *nanowires*, a także zerowymiarowych, jak koloidalne kropki kwantowe (CQDs, *colloidal quantum dots*).

2.3 Fotodetekcja w wybranych detektorach

QWIP

Detektor oparty na architekturze QWIP wykorzystuje inżynierię przerwy wzbronionej w celu otrzymania w strukturze stanów kwantowych o separacji odpowiadającej energii fotonu z zakresu podczerwieni. Schemat fotodetekcji został przedstawiony na Rys. 2.1. Elementem fotoaktywnym detektora jest sekwencja studni kwantowych do której z jednej strony są wprowadzane, a z drugiej zbierane elektrony w postaci prądu. Elektron trafia do obszaru studni kwantowej gdzie absorbuje foton o energii odpowiadającej różnicy energii pomiędzy dwoma stanami kwantowymi wewnątrz tego samego pasma. Stanem, z którego zostaje wzbudzony elektron jest zawsze stan związany, natomiast stan końcowy może być różny w zależności od architektury detektora. Można wśród nich wyróżnić kontinuum, quasi-kontinuum, stany quasi-związane lub mini-pasma. Ponadto, ponieważ przejście optyczne w wyniku absorpcji dzieje się zawsze w obrębie jednego pasma, absorpcja nie może mieć miejsca dla fotonu padającego normalnie do powierzchni struktury. Oznacza to, że światło musi być skierowane pod pewnym kątem co obniża wydajność urządzenia opartego o tą architekturę. Szczegóły dotyczące tego zjawiska zostały opisane w Rozdziale 3.

Trzy główne mechanizmy tworzenia się ciemnego prądu (prądu płynącego przez urządzenie powstałego bez udziału absorpcji fotonu) w tego typu detektorach to **tunelowanie poprzez stany defektowe**, **termicznie wspomagane tunelowanie** oraz **emisja termoelektronowa**. W niskich temperaturach dominuje pierwszy z tych mechanizmów elektrony tunelują do stanów defektowych, gdzie przestają uczestniczyć w procesie fotodetekcji. W temperaturach do ok. 70K dominuje drugi typ - elektrony zostają wzbudzone przez temperaturę o energię mniejszą niż wysokość bariery potencjału, a następnie tunelują do bariery wspomagane przez stany defektowe. Powyżej temperatury 70K największy wkład ma emisja termoelektronowa, w przypadku której elektron zostaje wzbudzony ponad barierę potencjału w wyniku oddziaływania z temperaturą sieci krystalicznej materiału. Minimalizacja tego procesu jest integralnym czynnikiem potrzebnym do wytworzenia detektorów działających w wysokich temperaturach. [31]

IS-QCIP

Fotodetekcja w przypadku detektorów IS-QCIP - kaskadowych wykorzystujących wewnątrzpodpasmowe przejścia, odbywa się na podobnych zasadach co w przypadku detektorów QWIP. Schemat fotodetekcji został przedstawiony na Rys. 2.2. Foton o określonej energii absorbowany jest przez elektron znajdujący się w studni kwantowej, przez co zostaje wzbudzony do quasi-związanego stanu kwantowego. Transport elektronu odbywa się, inaczej niż w QWIP, za pomocą kaskady kwantowej składającej się z barier o odpowiednio dobranych grubościach separowanych energią wynoszącą blisko podłużnego



Rysunek 2.1: Schemat fotodetekcji poprzez absorpcję fotonu w obszarze aktywnym detektora typu QWIP. Opracowano w oparciu o [31]

fononu optycznego (LO, *longitudal optical*). Lokalna absorpcja fotonu wywołuje peturbację w całym układzie wypełnionym nośnikami, co przekłada się na odczyt na kolektorze w postaci fotoprądu. Detektory IS-QCIP nie są fotoprzewodzące, co oznacza że dostarczanie prądu elektrycznego nie jest potrzebne do fotodetekcji. Stanowi to bardzo dużą zaletę tego typu architektury, ponieważ eliminuje standardową koncepcję ciemnego prądu w strukturze. Pozostały czynnik związany z czasem interakcji nośnika z fononem LO jest bardzo mały, co umożliwia detekcję światła w temperaturze pokojowej. Wyjątkową cechą detektorów IS-QCIP jest ich szybkość - główny mechanizm transportu w kaskadach kwantowych wykorzystuje **fonony LO** generujące rozpraszanie w skali pikosekundowej. [39] Konsekwencją tak dużej szybkości jest jednak, odwrotnie proporcjonalna do czasu życia nośników, niska detekcyjność. Definicja detekcyjności została poruszona w dalszej części rozdziału. [46]

T2SLs

Detektory wykorzystujące supersieci II-typu, należą do kategorii detektorów fotoprzewodzących, tj. do ich poprawnego działania wymagane jest zewnętrzne pole elektryczne. Co odróżnia ten typ materiałow aktywnych od wielokrotnych studni kwantowych to detekcja fotonu oparta o generację par elektron-dziura. Absorpcja fotonu odpowiada różnicy energii pomiędzy mini-pasmami tworzącymi się w strukturze przy wystarczająco cienkich warstwach materiału. Dyfuzja funkcji falowych elektronów i dziur zajmujących



Rysunek 2.2: Schemat fotodetekcji poprzez absorpcję fotonu w obszarze aktywnym detektora typu IS-QCIP. Opracowano w oparciu o [39]

poszczególne stany kwantowe jest wystarczająco niska aby funkcje nakładały się pozwalając na swobodny transport nośników przez materiał do kolektora. Z uwagi na ułożenie potencjałów typu II w strukturze, dno pasma przewodnictwa jednego materiału znajduje się poniżej dna pasma walencyjnego drugiego materiału, co pozwala na detekcję fotonów o bardzo niskich energiach, wykraczających nawet poza zakres długofalowej podczerwieni. [47] Schemat ułożenia pasm w detektorze bazującym na T2SL został przedstawiony na Rys. 2.3.



Rysunek 2.3: Schemat fotodetekcji poprzez absorpcję fotonu w obszarze aktywnym detektora typu T2SL. Opracowano w oparciu o [47].

Głównym czynnikiem limitujacym wydajność detektorów na bazie supersieci II-typu jest prąd ciemny, wynikający z niepromienistej rekombinacji nośników poprzez stany defektowe. Dodatkowo, w wyższych temperaturach pracy urządzenia, istotnym kanałem utraty nośników jest **rekombinacja Augera** wynikająca z rosnacego pradu tunelowania i oddziaływaniu pomiędzy nośnikami, która znacznie skraca ich czas życia i zmniejsza wydajność detekcji. [48, 49] W porównaniu do wiodącej technologii MCT, detektory na bazie T2SL wykazują ogólną mniejszą detekcyjność w średniej podczerwieni. Z względu jednak na swobodę inżynierii potencjału wykorzystując różne materiały, możliwa jest częściowa eliminacja niepożądanych kanałów rekombinacji. Z uwagi na wpływ atomów galu na ilość stanów defektowych jednym z pomysłów jest zastąpienie najczęściej używanego stopu antymonu galu przez arseno-antymonek indu, z uwagi na jego charakterystyczne ułożenie stanów defektowych blisko pasma przewodnictwa, zamiast środka przerwy wzbronionej, co poprawia właściwości elektryczne urządzenia. Detektory wykorzystujące bez-galową konstrukcję mają wyższą detekcyjność w zakresie długofalowej podczerwieni, pomimo gorszych właściwości optycznych od detektorów na bazie InAs/GaSb. Jest to spowodowane niższą absorpcją wynikającą z tego, że przejścia optyczne w tych strukturach zachodzą głównie w InAsSb, którego stosunek grubości do InAs w pojedynczym periodzie jest niższy niż w przypadku GaSb przy sensorze przeznaczonym na tą samą długość fali. [50]

W celu ograniczenia prądu tunelowania i tym samym wpływu rekombinacji Augera na wydajność detektora, wykorzystuje się struktury typu "M", które wprowadzają wprowadzają dodatkową barierę dla nośników większościowych obniżając prąd ciemny, nie wpływając praktycznie na wydajność fotodetekcji. [51, 52]

Elastyczność w doborze struktur oraz duże możliwości rozwojowe pozwalają również na łączenie detektorów na bazie T2SL w urządzenia pozwalające na detekcję kilku zakresów jednocześnie, pokrywające zakres długości fali detekcji od krótkofalowej (SWIR, *short-wavelength infrared*) aż po bardzo długofalową podczerwień (VLWIR, *very longwavelength infrared*). Urządzenia tego typu wykorzystują kilka różnego rodzaju detektorów o periodach supersieci i różnego rodzaju barierach wzrastanych w jednym procesie. W takim układzie światło o energii niższej niż ta na którą projektowany jest pierwszy detektor jest transmitowane dalej do kolejnego. [53, 54]

IB-QCIP

Fotodetekcja w detektorach kaskadowych bazujących na międzypasmowych przejściach jest połaczeniem zjawisk obserwowanych w detektorach T2SL oraz IS-QCIP. Detektory te, tak samo jak w przypadku IS-QCIP nie są fotoprzewodzące - do ich działania również nie jest potrzebne zewnętrzne pole elektryczne. Foton absorbowany jest jednak w ten sam sposób co w przypadku detektorów T2SL, generując parę elektrondziura, z których nośnik większościowy porusza się w materiale absorbera aż do bariery rozpoczynającej kaskadę kwantową. Nośnik porusza się wewnątrz kaskady, aż dostanie się do obszaru tunelowania skąd trafia ponownie do minipasma supersieci. W porównaniu do wewnątrzpodpasmowej architektury, detektory IB-QCIP charakteryzują się znacznie dłuższym czasem życia nośników, ponieważ głównym procesem odpowiadającym za transport w obszarze kaskady jest proces rekombinacji na centrach defektowych (proces Shockley'a-Read'a-Halla), zamiast rekombinacji przy pomocy fononów LO. Dodatkowo, na detektor nie sa nałożone ograniczenia względem kąta padania światła na jego powierzchnię, jak w przypadku detektorów IS-QCIP. Ponadto, z uwagi na silne wiązania kowalencyjne w stosowanych do ich wzrostu materiałach możliwa temperatura działania sięga nawet 400 stopni Celsjusza. [45]



Rysunek 2.4: Schemat fotodetekcji poprzez absorpcję fotonu w obszarze aktywnym detektora typu IB-QCIP. Opracowano w oparciu o [40]

2.4 Wydajność i przyszłość podczerwonych detektorów

Jednym ze wskaźników wydajności detektora jest jego detekcyjność $D^{\,*}\!\!\!\!\!,$ opisana wzorem:

$$D* = \frac{\sqrt{A_d \Delta f}}{NEP} = R \frac{\sqrt{A_d \Delta f}}{i_n} = \frac{I_s}{pi_n} \frac{\Delta f}{A_d}$$
(2.1)

Gdzie A_d oznacza powierzchnię detektora, Δf częstotliwość jego pracy, $NEP = i_n/R$ moc potrzebną do przekroczenia poziomu szumu tła (*noise-eqivalent power*), i_n prąd generowany przez szum, $R = I_s/P_\lambda$ responsywność, $I_s = I_l/I_d$ całkowity fotoprąd, I_l prąd przy oświetleniu, I_d prąd ciemny, $P_\lambda = pA_d$ moc padającego światła, p gęstość tej mocy. [55] Ponadto, D^* jest proporcjonalna do $(\alpha \tau)^{\frac{1}{2}}$, gdzie α oznacza współczynnik absorpcji, a τ czas życia nośników. Na Rys. 2.5 została przedstawiona spektralna zależność detekcyjności w temperaturze pokojowej dla wybranych konstrukcji opisanych w poprzednich podrozdziałach. Znajdują się tam również trzy empiryczne krzywe opisane jako *Rule-07*, *Law-19* oraz *Rule-22*.

Rule-07 jest najstarszym ze stosowanych limitów. Został określony na podstawie prądu ciemnego definiowanego przy procesie rekombinacji Augera 1 (interakcja elektronelektron-ciężka dziura) w detektorach MCT o domieszkowaniu absorbera na typ n do koncentracji $10^{15}cm^{-3}$ [56]. Z uwagi na postępujący rozwój technologii epitaksjalnych możliwe jest uzyskanie znacznie niższych wartości ciemnego prądu przy tych samych wartościach domieszkowania, co zostało uwzględnione w 2022 roku w opublikowanym poprawionym limicie, nazywanym Rule-22. Poprawka uwzględnia dodatkowy limitujący mechanizm jakim jest tunelowanie poprzez stany defektowe. [57]

Law-19 uwzględnia w metryce również otoczenie w jakim pracuje detektor. Przedstawiony limit dotyczy urządzenia umieszczonego w temperaturze pokojowej o polu widzenia (FOV, *field of view*) równemu 2π . Uwzględniony zostaje wówczas generowany przez otoczenie prąd, przez co krzywa staje się uniwersalną metryką potrzebną do osiągnięcia wydajnej pracy detektora w komercyjnych zastosowaniach, znaną również pod nazwą BLIP (*background-limited infrared photodetector*). [58]

Wymienione granice zostały wyznaczone empirycznie, bazując na właściwościach elektronicznych urządzeń dostępnych na rynku. Aby poprawić detekcyjność urządzeń o architekturach przedstawionych na Rys. 2.5, należy skupić się na ich parametrach optycznych - współczynniku absorpcji oraz czasie życia nośników.



Rysunek 2.5: Spektralna zależność detekcyjności D^* wybranych detektorów w temperaturze pokojowej oraz ich semi-empiryczne limity. Opracowano na podstawie [55], [40], [59]

Rozdział 3

Przejścia optyczne w nanostrukturach półprzewodnikowych

Półprzewodniki to klasa materiałów, których opór elektryczny znajduje się pomiędzy metalami a dielektrykami (izolatorami). Jedną z charakterystycznych właściwości półprzewodników jest **przerwa wzbroniona**. Definiuje ona energię jaka musi zostać dostarczona do materiału, aby elektron został wzbudzony z **pasma walencyjnego** do **pasma przewodnictwa**, gdzie może swobodnie poruszać się po materiałe w postaci pary elektron-dziura. Energie dostępne dla elektronów w sieci krystalicznej opisane są przez **strukturę pasmową** materiału.

Funkcja Blocha

Zakładając, że każdy pojedynczy elektron porusza się w materiale w uśrednionym polu, którego źródłem są wszystkie pozostałe elektrony, wówczas funkcja falowa układu jest równa iloczynowi wszystkich funkcji jednoelektronowych. Wielocząstkowe równanie Schrödingera opisujące układ ma postać:

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{3.1}$$

Gdzie, ψ jest funkcją falową układu zależną od położeń elektronów i jąder atomowych, a E jest całkowitą energią układu opisaną przez hamiltonian \hat{H} . Hamiltonian układu w opisanym wyżej **przybliżeniu średniego pola** jest sumą jednoelektronowych hamilto-
nianów:

$$\hat{H} = \sum i\hat{H}_i \tag{3.2}$$

$$\hat{H}_{i} = \frac{\hat{p}_{i}^{2}}{2m} + V(\vec{r})$$
(3.3)

Gdzie $V(\vec{r})$ opisuje potencjał o symetrii sieci krystalicznej i zawiera oddziaływanie elektronu z jonami oraz uśrednione oddziaływanie z pozostałymi elektronami. Wykorzystując właściwości sieci krystalicznej, można stwierdzić, że elektron znajduje się w takim samym potencjale w każdym położeniu odpowiadającemu translacji sieci o pełen period. Z uwagi na tą periodyczność potencjału, dla uproszczenia można posłużyć się **wektorem falowym** \vec{k} opisując punkt w sieci odwrotnej, zamiast w domenie położenia. W ten sposób funkcje falowe dla kolejnych wektorów \vec{k} będą miały postać **funkcji Blocha**.

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{ik\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{3.4}$$

Gdzie $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ to funkcja modulacji o periodyczności sieci, a funkcje falowe będą miały postać fali płaskiej $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Zależność energii od wektora falowego opisuje **relacja dyspersji**, a w przybliżeniu parabolicznym, ma ona postać:

$$E(\vec{k}) = E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$
(3.5)

Gdzie $k^2=k_x^2+k_y^2+k_z^2,\,\hbar$ to stała Plancka,
amoznacza masę elektronu. [60, 61]

Inżynieria przerwy wzbronionej

Różne materiały charakteryzują się różnym ułożeniem atomów w sieci krystalicznej, co wpływa na ich strukturę pasmową, czyli ewolucję pasm w wektorze falowym w sieci odwrotnej. Aby zwizualizować dostępne energie w pojedynczej komórce prymitywnej (nazywanej też **pierwszą strefą Brillouin'a**) w dwuwymiarowej postaci, wykorzystuje się punkty o wysokiej symetrii oznaczane m.in. jako Γ, Δ czy L, i przedstawia energie pasm pomiędzy tymi punktami. Jeśli najniższy stan w paśmie przewodnictwa oraz najwyższy w paśmie walencyjnym znajdują się w tym samym punkcie, jego przerwę energetyczną nazywa się **przerwą prostą**. W przeciwnym wypadku, jest to **przerwa skośna**. W celu otrzymania materiałów o pożądanych właściwościach optycznych wykorzystuje się proces nazywany inżynierią przerwy wzbronionej. Jedną z metod jest łączenie ze sobą materiałów o różnej przerwie w stop, którego przerwa wzbroniona jest wypadkową przerw dwóch użytych materiałów w zależności od ich stosunku stechiometrycznego opisana relacją:

$$E_g^{A(x)B(1-x)} = xE_g^A + (1-x)E_g^B + x(1-x)C$$
(3.6)

Gdzie, $E_g^A(x)B(1-x)$ to przerwa wzbroniona stopu materiałów A i B opisanego relacją stechiometryczną A(x)B(1-x), E_g^A , B to odpowiednio przerwy wzbronione materiałów A oraz B, a C jest parametrem zakrzywienia.

Inną metodą jest wykorzystanie naprężenia ściskającego lub rozciągającego poprzez wzrost materiału o stałej sieciowej różnej od podłoża. Taki proces przesuwa pasmo przewodnictwa, a także rozszczepia pasmo walencyjne na **ciężkodziurowe** (HH, *heavy hole*) i **lekkodziurowe** (LH, *light hole*).

Kolejną metodą inżynierii przerwy wzbronionej jest wytworzenie heterostruktury, w której cienka warstwa materiału o grubości porównywalnej z falą de Broigle'a elektronu umieszczona jest pomiędzy warstwami o większej przerwie wzbronionej. Tego typu struktura nazywana jest studnią kwantową, a energie dostępne dla elektronu w takim materiale stają się skwantowane ze względu na efekt związania kwantowego. [60, 61] Znajomość przerw energetycznych dwóch materiałów nie pozwala jednak całkowicie opisać układu dostępnych energii. Zagadnienie ułożenia pasm materiałów względem siebie nazywane jest nieciągłością pasm, a parametrem numerycznym opisującym energię pasma walencyjnego względem pozostałych materiałów jest parametr **VBO** (valence band offset). Typy nieciągłości pasm wraz przerwami wzbronionymi materiałów rozpatrywanych w tej pracy oraz parametrem VBO opisującym ich ułożenie względem dna pasma walencyjnego GaSb zostały przedstawione na Rys. 3.1. Gdy przerwa energetyczna drugiego materiału znajduje się wewnatrz pierwszego, nieciągłość klasyfikowana jest jako typ I. W przypadku, w którym dno pasma walencyjnego pierwszego materiału znajduje się blisko dna pasma przewodnictwa drugiego materiału, nieciągłość jest klasyfikowana jako typ IIa. Gdy dno pasma przewodnictwa pierwszego materiału znajduje się blisko dna pasma walencyjnego drugiego materiału, nieciągłość klasyfikuje się jako typ IIb. Nazewnictwo nieciągłości nie jest spójne w literaturze w przypadku, w którym dno pasma przewodnictwa pierwszego materiału znajduje się poniżej dna pasma walencyjnego drugiego materiału. Wśród występujących nazw można znaleźć nieciągłość typu II, typu II ze "złamaną przerwą" (broken gap) oraz typu III. Z uwagi na fakt, że we wszystkich zbadanych materiałach w ramach tej pracy, w których występuje ten typ nieciągłości pasm, stany związane w paśmie przewodnictwa mają wyższą energię niż stany związane w paśmie walencyjnym, w dalszej części pracy przyjęte zostało określenie typ II.



Rysunek 3.1: Typy nieciągłości pas
m w materiałach półprzewodnikowych, przerwy wzbronione materiałów rozpatry
wanych w ramach tej pracy w temperaturze 10K oraz ich ułożenie względem d
na pasma walencyjnego GaSb

3.1 Związanie kwantowe i gęstość stanów

Nieskończona studnia potencjału

Energia potencjalna w półprzewodnikach opisana jest przez dna pasm przewodnictwa oraz walencyjnego. Jeśli materiał o niższej przerwie wzbronionej zostaje umieszczony pomiędzy dwoma warstwami materiału o wyższej przerwie, układ energii potencjalnych w takiej strukturze tworzy studnię potencjału. Aby określić energie, które może przyjąć elektron w studni o nieskończonych barierach, należy rozwiązać równanie Schrödingera, opisane następująco:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \tag{3.7}$$

Gdzie m oznacza masę elektronu, ψ to jego funkcja falowa, x położenie, a E oznacza energię. Rozwiązania tego równania w postaci ogólnej są opisane przez:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \tag{3.8}$$

$$E_n(k_{\perp}) = E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$
(3.9)

Dla n = 1, 2, 3... Zapisując Równanie 3.3 w formie funkcji trygonometrycznych wykorzystując do tego równanie Euler'a otrzymujemy:

$$\psi(x) = Csin(kx) + Dcos(kx) \tag{3.10}$$

Jeśli określimy energię potencjalną wewnątrz studni o długości L jako 0 oraz założymy, że elektron nie może wniknąć do nieskończenie wysokiej bariery potencjału, wówczas dla x = 0:

$$\psi(0) = Csin(0) + Dcos(0) = D = 0 \tag{3.11}$$

Z drugiej jednak strony, dla x = kL:

$$\psi(kL) = Csin(kL) \tag{3.12}$$

Gdzie $C \neq 0$, ponieważ zgodnie z warunkiem normalizacji funkcja falowa elektronu musi mieć normę 1. Zgodnie z powyższym, $k = \frac{n\pi}{L}$, a zatem elektron może przyjąć jedynie energie opisane równaniem:

$$E_n(k_{\perp}) = E_n + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m^*}$$
(3.13)

Gdzie E_n to energia *n*-tego związanego stanu w $k_{\perp} = 0$, a m^* to masa efektywna elektronu w układzie. Do opisu stanów elektronowych w studni wystarczy jednak wyznaczenie energii E_n odpowiadającej dnom pasm w studni, która jest opisana wzorem:

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m^* L^2} \tag{3.14}$$

Wykorzystując Równanie 3.13 można otrzymać dyspersje kolejnych stanów kwantowych w funkcji wektora falowego. Masa efektywna elektronu w rzeczywistych w zależności od głębokości studni potencjału oraz właściwości materiałów tworzących studnię będzie inna wewnątrz studni, a inna w barierze.

Energie stanów związanych są odwrotnie proporcjonalne do kwadratu szerokości studni co oznacza, że im szersza studnia tym więcej stanów zostanie związanych wewnątrz. W przypadku idealnie nieskończonej studni, funkcja falowa elektronu nie wnika do barier, lecz z racji że taka sytuacja nigdy nie ma miejsca w realnych materiałach, część funkcji falowej elektronu może być niezerowa w obszarze bariery. Jeśli głębokość wnikania przekracza szerokość bariery, wówczas zachodzi zjawisko **tunelowania kwantowego**. Ilość stanów na jednostkę energii, inaczej, gęstość stanów N(E), opisuje równanie:

$$N(E) = \sum_{i} \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \delta(E - E_i)$$
(3.15)

Gdzie δ jest funkcją skokową Heavside'a. Na Rys. 3.2 przedstawiona została schodkowa postać gęstości stanów dla studni kwantowej, oraz jej obwiednia w postaci gęstości stanów dla materiału objętościowego. Wraz ze wzrostem szerokości studni, różnice energii pomiędzy kolejnymi stanami maleją tworząc ostatecznie kontinnuum. [60, 61]

Poziom Fermiego

Poziom Fermiego jest właściwością materiału, która opisuje energię stanu w stanie równowagi termodynamicznej zajętego przez hipotetyczny elektron z prawdopodobieństwem 1/2. W przypadku materiałów domieszkowanych, tj. o większej koncentracji jednego typu nośników - elektronów (n-type) albo dziur (p-type), pasma przesuwają się w relacji do poziomu Fermiego co powoduje zapełnienie większej ilości stanów w paśmie przewodnictwa lub jego opróżnienie. W pierwszym przypadku, w wyniku termicznej jonizacji atomów możliwe jest zwiększenie ilości wolnych nośników w paśmie przewodnictwa. [60, 61]



Rysunek 3.2: Gęstość stanów w studni kwantowej wraz z gęstością w materiale objętościowym stanowiącą obwiednię gęstości stanów związanych w studni. Przedstawiona została również przerwa wzbroniona oraz położenie poziomu Fermiego dla niedomieszkowanego materiału, a także wpływ domieszkowania na położenie poziomu Fermiego w obszarze przerwy.

Relacja Varshniego

Zależność temperaturowa przerwy wzbronionej jest opisana przez empiryczne **równanie Varshniego**, które przyjmuje postać:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$
 (3.16)

Gdzie $E_g(0)$ to przerwa wzbroniona materiału w temperaturze 0 K, a α oraz β to charakterystyczne dla materiału współczynniki. [60, 61]

3.2 Reguły wyboru

Siła oscylatora

Przejście optyczne między stanami położonymi w różnych pasmach nazywa się **przej**ściem międzypasmowym. Aby przejście mogło mieć miejsce muszą zostać spełnione dwa warunki: 1) Zasada zachowania energii:

$$E_{photon} = E_f - E_i \tag{3.17}$$

2) Zasada zachowania pędu:

$$\hbar \bar{k}_i + \hbar \bar{k}_{photon} = \hbar \bar{k}_f \tag{3.18}$$

Gdzie E_f , \bar{k}_f oznaczają energię oraz pęd elektronu w stanie końcowym, E_i , \bar{k}_i w stanie początkowym, a E_{photon} , \bar{k}_{photon} , energię oraz pęd fotonu padającego na strukturę. W przypadku pierwszej zasady, oznacza to, że aby miało miejsce przejście optyczne, foton musi mieć energię odpowiadającą różnicy energii stanów finalnego i początkowego danego przejścia. W przypadku materiałów objętościowych, minimalna energia jaka zostanie zaabsorbowana odpowiada przerwie wzbronionej, podczas kiedy w studniach kwantowych absorbowane energie będą odpowiadać różnicom pomiędzy stanami związanymi. W przypadku drugiej zasady, fotony o energii odpowiadającej zakresowi spektralnemu termicznej podczerwieni mają wektor falowy w zakresie od $2*10^6 m^{-1}$ do $4.5*10^5 m^{-1}$, podczas gdy elektrony przyjmują wartości w zakresie od $10^9 m^{-1}$ do $10^{10} m^{-1}$, co pozwala pominąć jeden z członów równania dając:

$$\hbar \bar{k}_i = \hbar \bar{k}_f \tag{3.19}$$

Oznacza to że dozwolone są jedynie przejścia proste w tym samym $\hbar \bar{k}$.

Intensywność przejść optycznych jest określana również przez **reguły wyboru**. Prawdopodobieństwo przejścia z początkowego do końcowego stanu w jest proporcjonalne do **kwadratu elementu macierzowego** $p_{f,i}$ według:

$$w \sim |\langle \psi_i^* | \hat{p} | \psi_f^* \rangle|^2 = |p_{f,i}|^2$$
 (3.20)

Gdzie \hat{p} jest operatorem momentu przejścia optycznego między stanem początkowym, a końcowym. Siłę takiego przejścia określa wówczas **siła oscylatora** określona równaniem:

$$f_{f,i} = \frac{2|p_{f,i}|^2}{m(E_f - E_i)} \tag{3.21}$$

Jeśli kwadrat elementu macierzowego jest większy od 0, wówczas przejście jest **dozwo**lone, a w przeciwnym wypadku **zabronione**.

Całka przekrycia

Stany początkowy oraz końcowy w układzie dwuwymiarowym są opisane przez funkcje falowe w postaci:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r})f(z)$$
(3.22)

Gdzie, f(z) jest funkcją obwiedni elektronu, określającej obszar, w którym elektron jest możliwy do znalezienia. W studniach kwantowych I-typu elektrony oraz dziury są zlokalizowane w tych samych warstwach, a funkcje obwiedni tych pasm mają konkretną parzystość. **Całka przekrycia** J_{if} jest definiowana jako:

$$J_{if} = \int_{-\infty}^{\infty} f_f(z)^* f_i(z) dz$$
 (3.23)

Największą intensywność będą miały przejścia, dla których parzystość jest jednakowa, a zatem takie dla których w $HH_n \rightarrow E_m$ oraz $LH_n \rightarrow E_m$, n = m. W przypadku ułożenia pasm II-typu, elektrony oraz dziury są zlokalizowane w różnych warstwach, co oznacza że przejścia będą możliwe pomiędzy wszystkimi stanami, lecz ich intensywność będzie mniejsza. [60]

Polaryzacyjne reguły wyboru

Kolejnym elementem jaki należy uwzględnić przy analizie przejść optycznych są **po**laryzacyjne reguły wyboru, które definiują relacje poszczególnych przejść optycznych z polaryzacją światła padającego na badany materiał. Niezależnie od polaryzacji światła, międzypasmowe przejścia ciężkodziurowe mają intensywności ok. 3 razy większe niż przejścia lekkodziurowe. Światło propagujące przez strukturę w kierunku wzrostu z możemy rozdzielić na dwie składowe liniowe polaryzacji, ε_x oraz ε_y , zgodne wektorem drgań pola elektrycznego z kierunkiem wektora x oraz y. Międzypasmowe przejścia ciężkodziurowe będą w takim układzie około 2 razy silniejsze niż lekkodziurowe. W przypadku jednak światła padającego na strukturę w kierunku x lub y, dla polaryzacji w której wektor drgań pola elektrycznego jest zgodny z kierunkiem z przejścia ciężkodziurowe są zabronione. [60]

3.3 Relacja Kramersa-Kroninga

Przenikalność dielektryczną materiału w przypadku zmiennych pól opisuje zależna od częstości pola (ω) **funkcja dielektryczna** ε . Uogólniona postać funkcji dielektrycznej jest zespolona i ma postać:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon(\omega) + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega)$$
(3.24)

Gdzie, σ oznacza przewodnictwo, a ε_0 statyczną funkcję dielektryczną. Rzeczywista i urojona część funkcji dielektrycznej opisana jest przez **relacje Kramersa-Kroninga**, z których wynikają właściwości optyczne materiałów, takie jak współczynnik załamania n czy współczynnik ekstynkcji κ :

$$n^2 - \kappa^2 = \varepsilon_1, \tag{3.25}$$

$$2n\kappa = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} = \varepsilon_2 \tag{3.26}$$

Urojona część funkcji dielektrycznej odpowiada za pochłanianie światła przez materiał, a wielkością która opisuje ten proces jest **współczynnik absorpcji** α .

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{\sigma}{c\varepsilon_0 n} \tag{3.27}$$

Ilość światła przechodząca przez materia
ł $I(\boldsymbol{x})$ jest opisana przez prawo Lamberta-Beera, gdzie:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \tag{3.28}$$

Dla I_0 będącego początkową intensywnością światła padającą na materiał. Wykorzystując model oscylatorów tłumionych poprzez przybliżenie ośrodka jako zbiór naładowanych oscylatorów oddziaływujących z falą elektromagnetyczną, można otrzymać postać funkcji dielektrycznej zależnej od częstości fali elektromagnetycznej w postaci:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{m\varepsilon_0} \sum_{f,i} \frac{N_{fi}f_{fi}}{\omega_{fi}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{fi}}$$
(3.29)

Gdzie f_{fi} została zdefiniowana w Równaniu 3.21, N_{fi} oznacza ilość stanów o energiach odległych o $|E_f - E_i|$, γ_{fi} to współczynnik tłumienia ośrodka dla tych energii, a $\omega_f i$ to częstość odpowiadająca przejściu między stanem *i*, a *f*. Oznacza to, że w pobliżu energii odpowiadającej różnicom skwantowanych stanów zmieniają się właściwości optyczne materiału. [60, 61]

3.4 Wpływ defektów na strukturę pasmową

Sieć krystaliczna tworząca periodyczny potencjał może ulegać miejscowej intencjonalnej lub nieintencjonalnej deformacji. **Defekty punktowe**, czyli te, które związane są z izolowanym atomem lub jego brakiem, można podzielić na:

1) Wakanse, oznaczające brak atomu macierzystego w sieci;

2) Atomy międzywęzłowe, czyli atomy znajdujące się pomiędzy węzłami sieci;

3) Atomy podstawieniowe, czyli wymianę jednego macierzystego atomu przez inny;

4) Antypodstawieniowe, gdzie atomy jednego stopu zamieniają się miejscami w sieci;

5) Pary Frenkla, czyli atom macierzysty zostaje przesunięty do najbliższej pozycji międzywęzłowej;

Domieszkowanie półprzewodników jest metodą na poprawienie ich właściwości elektrycznych. W zależności od walencyjności domieszki, można je podzielić na **donorowe** - wprowadzające dodatkowy elektron oraz **akceptorowe** - dodatkową dziurę. Poziomy energetyczne powstałe w strukturze pasmowej materiału na skutek pojawienia się stanów defektowych, można podzielić na **płytkie** lub **głębokie**, w zależności od siły zlokalizowania defektu w materiale. Funkcja falowa płytkich defektów rozciąga się na wiele komórek sieci, podczas gdy defekty głębokie są silnie zlokalizowane. Lokalna deformacja sieci poprzez zmianę ułożenia atomów, taka jak wakans czy atom międzywęzłowy, zawsze będzie tworzyć głęboki poziom defektowy.

Poziomy defektowe modyfikują strukturę pasmową materiału, co jest widoczne w przypadku badań optycznych w niskich temperaturach. Jeśli poziom defektowy znajduje się wewnątrz przerwy wzbronionej, wówczas można mówić o lokalizacji nośnika na defekcie. Tak powstały poziom, ze względu na niską gęstość stanów, jest ciężki do zaobserwowania w eksperymentach absorpcyjnych i widoczny w eksperymentach emisyjnych. Jeśli energia poziomu defektowego wypada w obrębie któregoś z pasm, mówi się wówczas o delokalizacji defektu. [60]

Rozdział 4

Metody badawcze

Właściwości optyczne nanostruktur półprzewodnikowych były badane w ramach pracy przy pomocy dwóch rodzajów podczerwonej spektroskopii - **fourierowskiej** oraz **czasowo-rozdzielczej absorpcji przejściowej**. Obliczenia numeryczne stanów kwantowych oraz relacji dyspersyjnych były przeprowadzone przy pomocy oprogramowania **nextnano**.

4.1 Spektroskopia fourierowska

Najpopularniejszą metodą badań optycznych jest spektroskopia dyspersyjna, w której światło rozdzielane jest na pojedyncze fragmenty przy pomocy monochromatora, a następnie kierowane na detektor. W wyniku tej procedury badacz otrzymuje elektroniczną informację o intensywności światła w konkretnej długości fali. Zmieniając następnie wybrany fragment zakresu pomiarowego, po pomiarze możliwe jest otrzymanie pełnej charakterystyki widmowej w granicach możliwej dyspersji monochromatora. W przypadku badań optycznych w podczerwieni, często wykorzystuje się spektroskopię fourierowską z uwagi na niskiej wydajności detektory, niską wydajność kwantową emitujących materiałów o wąskich przerwach energetycznych, a także duże koszty materiałów optycznych o niskiej absorpcji w tym zakresie spektralnym, a także kilka dodatkowych zalet, które zostaną omówione w dalszej części rozdziału.

Podstawowym elementem spektrometrów fourierowskich jest **interferometr**, najczęściej **Michelsona**. Schemat działania został przedstawiony na Rys. 4.1. Światło dzielone jest za pomocą płytki światłodzielącej na dwie wiązki. Pierwsza z nich zostaje wprowadzona do nieruchomego ramienia interferometru, a następnie odbita od lustra znajdującego się na jego końcu. Druga, zostaje skierowana do ramienia wyposażonego w ruchome lustro, co pozwala na zmianę drogi optycznej światła (d) wracającego do płytki światłodzielącej, gdzie zachodzi zjawisko interferencji z pierwszą wiązką światła. W pozycji luster, w której znajdują się w równej odległości od miejsca interferencji światła (ZPD, zero path difference) wszystkie długości fali będą interferować konstruktywnie, ze względu na ich zgodność w fazie.



Rysunek 4.1: Schemat działania interferometru Michelsona

W przypadku pomiaru sygnału idealnie monochromatycznego, światło interferowałoby konstruktywnie w przypadku każdego stałego przesunięcia o odległość, która spowodowałaby zgranie się faz w ramionach interferometru. Rozdzielczość układu $\Delta\lambda$ oraz maksymalne przesunięcie lustra d_{max} powiązane są ze sobą relacją:

$$\Delta \lambda = d_{max}^{-1} \tag{4.1}$$

Z uwagi na poszerzenie linii spektralnych za praktyczny limit rozdzielczości uznaje się wartość $2\Delta\lambda$. W praktyce, oznacza to, że aby osiągnąć rozdzielczość 1 *nm* w długości fali 8 μm przesunięcie lustra musi wynosić 20 *cm*, a zatem długość ruchomego ramienia interferometru powinna mieć 40 *cm*. Przeprowadzając pomiar na źródle polichromatycznym, rozdzielenie sygnałów o niewielkiej różnicy częstotliwości wymaga coraz dalszego przesunięcia ruchomego lustra. W przypadku nieskończenie długiego ramienia, możliwe by było osiągnięcie nieskończonej rozdzielczości pomiarów. [62]

W celu przejścia z domeny położeniowej do domeny częstotliwości, na zebranym przez detektor sygnale wykonywana jest **transformata Fouriera**. Interferogram utworzony podczas pomiaru jest złożeniem wielu funkcji sinusoidalnych o dyskretnych częstotliwościach. W idealnym przypadku światła monochromatycznego wprowadzonego do interferometru odczyt na detektorze sygnału I w funkcji każdego położenia lustra δ , w którym $n\lambda_0$, gdzie n jest liczbą naturalną mógłby zostać opisany wzorem:

$$I(\delta) = 0.5I(\lambda_0)\cos 2\pi\lambda_0\delta \tag{4.2}$$

W realnym przypadku, $I(\lambda_0)$ należy przemnożyć przez charakterystykę spektralną detektora $G(\lambda_0)$ oraz funkcję korelacji spektralnej $H(\lambda_0)$, a zatem skracając $0.5I(\lambda_0)G(\lambda_0)(H(\lambda_0) = B(\lambda_0))$, sygnał S w funkcji położenia lustra δ może zostać opisany wzorem:

$$S(\delta) = B(\lambda_0) \cos 2\pi \lambda_0 \delta \tag{4.3}$$

W przypadku światła polichromatycznego, gdzie światło zgodne w fazie interferuje sygnał o detektorze opisuje zależność:

$$S(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\lambda) \cos 2\pi \lambda \delta \ d\lambda \tag{4.4}$$

Funkcja $S(\delta)$ jest parzysta zatem spektrum $B(\lambda$ otrzymana przy pomocy transformaty Fouriera do nieskończonej odległości przesunięcia δ przyjmuje postać:

$$B(\lambda) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} S(\delta) \cos 2\pi \lambda \delta \, d\delta \tag{4.5}$$

Ze względu na ilość obliczeń, które należy wykonać w przypadku klasycznej transformaty Fouriera, w oprogramowaniu spektrometru stosowana była alternatywna procedura w postaci szybkiej transformaty Fouriera. Wykorzystuje ona periodyczność i symetrię funkcji sinusoidalnych o różnych częstotliwościach w celu ograniczenia ilości wykonanych obliczeń. Jeśli transformata zostanie wykonana na ograniczonym zakresie, a reszta interferogramu zostanie wypełniona zerami, wówczas wynikiem otrzymanym z transformaty będzie funkcja *sinc*, która ze względu na duży kontrast między skrajnymi wartościami nie jest zbyt użyteczna w spektroskopii optycznej. W celu skorygowania odpowiedzi przeprowadza się proces mnożenia interferogramu przez funkcję wagową, tzw. **apodyzację**. W eksperymentach fourierowskich przeprowadzonych w tej pracy stosowana była apodyzacja przy pomocy 4-członowej funkcji Blackmanna-Harrisa opisanej wzorem:

$$A(\delta) = 0.35875 - 0.48829\cos(2\pi\delta/d) + 0.14128\cos(4\pi\delta/d) - 0.01168\cos(6\pi\delta/d) \quad (4.6)$$

Limit spektralny spektrometru fourierowskiego jest definiowany przez kilka czynników - charakterystykę elementów dyspersyjnych, detektora, źródła, ale również przez bardziej ogólny limit w postaci częstotliwości Nyquista. Dowolny sygnał sinusoidalny może być próbkowany bez straty informacji z częstotliwością minimalnie dwukrotnie wieksza o czym mówi kryterium Nyquista. W spektrometrach do określenia pozycji ruchomego lustra w interferometrze wykorzystuje się laser, którego długość fali wyznacza górna granice częstotliwości pomiarowej. W układzie pomiarowym wykorzystanym do realizacji eksperymentów przeprowadzonych w ramach tej pracy znajduje się laser o długości fali 660 nm co odpowiada częstości 15800 cm^{-1} . Sygnał mierzony bezstratnie znajduje się zatem w częstościach poniżej częstotliwości Nyquista 7900 cm^{-1} , a zatem układ ograniczony jest przez górny limit długości fali wynoszący 1265 μm . Efektem możliwym do zaobserwowania w układach fourierowskich, który wynika z obecności w układzie światła o częstotliwości nie spełniających wyżej opisanych warunków jest aliasing. Sygnał o czestościach wyższych niż 7900 cm^{-1} ulegają "odbiciu" względem tej granicy, przez moga zostać błędnie odczytane w końcowym widmie. Przykładowo, sygnał o długości fali 850 nm, odpowiadający częstości 11765 cm^{-1} , zostanie odbity względem częstotliwości Nyquista do częstości 4035 cm^{-1} , co przekłada się na odczyt sygnału o długości fali 2.48 μm . Aby wyeliminować wpływ sygnałów o długości fali krótszej niż limit układu stosuje się filtry optyczne umieszczane przed detektorem.

Względem spektroskopii dyspersyjnej, można wyróżnić dwie zalety układów fourierowskich, które decydują o ich wyborze w spektroskopii podczerwieni - **zaletę multipleksu** (Felgetta) oraz **przepustowości** (Jacquinota). Zaleta multipleksu wynika z odczytywania całego spektrum światła praktycznie jednocześnie. Dla widma mierzonego przez ten sam czas przy tych samych parametrach urządzenia stosunek sygnału do szumu jest zdecydowanie wyższy w przypadku urządzeń fourierowskich. Wyklucza to też wolno-zmienny dryf sygnału wynikający ze zmieniających się warunków pomiaru. Źródłem zalety przepustowości jest wyeliminowanie z układu szczelin. Przepustowość układu fourierowskiego ograniczona jest przez obszar aktywny detektora oraz paraboliczne lustra kolimacyjne, a zatem jest niezależna od rozdzielczości wykonywanego pomiaru - odwrotnie niż w przypadku spektroskopii dyspersyjnej. [62] W eksperymentach wykonywanych w ramach pracy wykorzystywany był spektrometr Vertex 80v firmy Bruker. Możliwość zapewnienia próżni w układzie pomiarowym dodatkowo eliminowała istotny wpływ składu atmosfery w zakresie termicznej podczerwieni opisany w Rozdziale 1.

Spektroskopia emisyjna

Układ optyczny wykorzystany w eksperymencie fotoluminescencji do zbadania charakterystyki emisyjnej materiałów został przedstawiony na Rys. 4.2. Próbki znajdowały się w kriostacie helowym, oddzielone od reszty układu oknem wykonanym z difluorku wapnia o wysokiej transmisji w zakresie spektralnym do 12 μm . Próbki pobudzane były laserami pracy ciągłej o długościach fali 532 nm lub 660 nm i nominalnej maksymalnej mocy odpowiednio 100 mW i 60 mW. Wiązka laserowa była modulowana przez tarczę ze szczelinami (chopper) wprowadzoną w stały ruch obrotowy o częstotliwości 800Hz. Sygnał emitowany przez próbkę kierowany był systemem złotych luster do interferometru, a następnie na powierzchnie chłodzonego ciekłym azotem jednokanałowego detektora MCT. Odpowiedź detektora przekazywana była na wzmacniacz fazoczuły (homodyne), gdzie sygnał był filtrowany zgodnie z czestotliwościa obrotu choppera, a następnie przetwarzana była przez przetwornik i przy pomocy oprogramowania Opus 7 wykonywana była na nim transformata Fouriera w celu uzyskania charakterystyki spektralnej. W przypadku pomiarów w funkcji polaryzacji światła, w wiązce sygnałowej umieszczany był polaryzator KRS-5 na obrotowym silniku krokowym. Spolaryzowana emisja światła z próbki była analizowana w funkcji obrotu polaryzatora. Pomiary fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzania lasera realizowane były przy pomocy rotacyjnego filtra szarego o różnej gęstości umieszczonego w drodze wiązki laserowej. Badania w funkcji temperatury wykonywane były w układzie kriostatu helowego, oraz grzałki oporowej połączonej z kontrolerem temperatury, a następnie poprzez kontrolę przepływu oraz ciśnienia w naczyniu z helem oraz prądu płynacego przez grzałkę utrzymywana była określona temperatura w zakresie od 10 do 300K.



Rysunek 4.2: Schemat układu optycznego przeznaczonego do pomiarów charakterystyki emisyjnej materiału przy pomocy eksperymentu fotoluminescencji

Spektroskopia absorpcyjna

Do pomiaru modulowanej charakterystyki odbiciowej materiału (fotoodbicia) wykorzystywany ten sam spektrometr co w przypadku badań fotoluminescencji, lecz w nieco innym układzie (Rys. 4.3), pozwalającym na wprowadzenie dodatkowej polichromatycznej wiązki światła. Źródłem światła był globar, z którego wiązka prowadzona była w stronę interferometru, a następnie prowadzona do komory transmisyjno-odbiciowej, w której znajdował się kriostat z próbką. Światło było skupiane przestrzennie w tym samym miejscu, do którego kierowana była wiązka laserowa o rozmiarach przekraczających średnicę plamki polichromatycznego światła. Odbite od próbki światło pod kątem 12° kierowane było na detektor MCT, a następnie, sygnał tak samo jak w przypadku badań emisji był filtrowany zgodnie z częstotliwością modulacji. Z uwagi na ostry kąt padania wiązki światła niemożliwe było przeprowadzenie w tym układzie badań polaryzacyjnie rozdzielczych, do czego wykorzystany został układ przedstawiony na Rys. 4.4, gdzie został zapewniony kąt odbicia 45°. Pozostałe badania wykonywane były w pierwszym wariancie układu.



Rysunek 4.3: Schemat układu optycznego przeznaczonego do pomiarów modulowanej charakterystyki odbiciowej materiału przy pomocy eksperymentu fotoodbicia - wariant pierwszy



Rysunek 4.4: Schemat układu optycznego przeznaczonego do pomiarów modulowanej charakterystyki odbiciowej materiału przy pomocy eksperymentu fotoodbicia - wariant drugi, przeznaczony do badań rozdzielczych polaryzacyjnie

4.2 Spektroskopia absorpcji przejściowej

Spektroskopia czasowo-rozdzielcza jest jedną z metod badania dynamiki nośników w materiałach półprzewodnikowych. W momencie wzbudzenia elektronu do pasma przewodnictwa, następuje szereg procesów w domenie czasowej, które nie są możliwe do zaobserwowania w klasycznym układzie do spektroskopii. Można wyróżnić kilka przedziałów czasowych, w których mają miejsce poszczególne procesy:

1) "Reżim koherentny", w którym wzbudzone nośniki zachowują fazę oraz właściwości polaryzacyjne światła wykorzystanego do ich wzbudzenia. Jest to najbardziej istotny zakres czasowy w przypadku opisu interakcji światła i materii, wykorzystywany w m.in. kwantowej optyce. W przypadku nanostruktur półprzewodnikowych procesy w tym reżimie charakteryzują się czasami do ok. 200 fs;

2) "Reżim nie-termiczny", czyli zakres czasów, w których dystrybucja nośników nie może zostać przybliżona przez temperaturę układu. Procesy, które mają miejsce w tym zakresie to oddziaływania między nośnikami, np. rozpraszanie, które doprowadzają do ich termicznej dystrybucji w materiale. Ponadto, w tym reżimie ma miejsce związanie nośników w potencjale studni kwantowych. Procesy występujące w tym zakresie trwają do ok. 2 ps;

3) "Reżim gorących nośników", w którym temperatura wzbudzonych nośników jest wyższa niż temperatura sieci krystalicznej. W tym zakresie mają miejsce procesy termalizacji poprzez interakcję nośników z fononami sieci krystalicznej. Z uwagi na różny czas termalizacji elektronów i dziur, pierwsze osiągają stabilną temperaturę w czasie setek *fs* podczas gdy dziury pojedynczych *ps*. W tym zakresie czasowym możliwe jest również obserwowanie interakcji pomiędzy fononami. Po około 100 *ps* nośniki osiągają tą samą temperaturę co sieć, a układ znajduje się w nierównowagowym stanie, od którego zaczyna się rekombinacja międzypasmowa;

4) "Reżim izotermiczny", w którym występują m.in. procesy rekombinacji promienistej, oraz niepromienistej, takie jak rekombinacja Augera czy Shockleya-Reada-Halla. Zakres czasowy tych procesów trwa do osiągnięcia stanu równowagowego przez materiał, a czas w którym to następuje jest zależny od właściwości materiału. [63]

Metodą, która była wykorzystywana do badania dynamiki nośników w ramach tej pracy jest **spektroskopia absorpcji przejściowej**, a dokładniej **metoda pompa**-

sonda w układzie odbiciowym. Jest to układ optyczny, w którym laser pobudzający rozdzielony jest pomiedzy dwie gałęzie - pobudzajaca (pump) i próbkująca (probe). Gałaź pobudzająca jest przesuwana w domenie czasowej względem gałezi próbkującej za pomocą linii opóźniającej. Gałąź próbkująca ma przestrajalną długość fali, co pozwala na zbadanie odpowiedzi od próbki w postaci zmiany współczynnika odbicia dla danej długości fali w różnym czasie od pobudzenia próbki. Wybranie energii próbkującej która odpowiada konkretnym stanom kwantowym w strukturze pozwala na obserwowanie procesów zapełniania oraz opróżniania danego stanu w domenie czasowej. [64] Na Rys. 4.5 został przedstawiony schemat układu optycznego firmy Light Conversion używanego do eksperymentów czasowo rozdzielczych przedstawionych w dalszych rozdziałach. Laser femtosekundowy o nominalnej długości fali 1030 nm był dzielony zgodnie z powyższym opisem na dwie gałęzie. Długość fali pobudzania wykorzystana we wszystkich eksperymentach wynosiła 515 nm, a została uzyskana przy pomocy generatora drugiej harmonicznej. Wiązka przed trafieniem do generatora była odbijana czterokrotnie w obszarze elektronicznej linii opóźniającej przy pomocy luster. Wiązka próbkująca trafiała do kolinearnego wzmacniacza parametrycznego, w celu rozszczepienia na wiązki o długościach fal odpowiednich do następnego zmieszania przy pomocy oscylatora parametrycznego. Poprzez odpowiednie ustawienie opóźnień w układzie, mieszane ze sobą oraz wzmacniane w kryształach nieliniowych sygnały były zgodne w fazie jedynie dla wybranych długości fal, co zapewnia przestrajalność wiązki próbkującej. Obydwie wiązki kierowane były następnie do spektrometru Harpia wyposażonego w kriostat helowy. Wiązki miały dopasowane odpowiednio długości drogi optycznej, tak aby jedynie drobne korekcje linii opóźniającej pozwalały zgrać czas ich dotarcia do próbki. Ponadto, wiązka próbkująca, tak jak w przypadku badań fotoodbicia miała średnicę mniejszą niż wiązka pobudzająca, w celu zapewnienia dystrybucji mocy o stałej gęstości powierzchniowej. Wiązka odbita od próbki kierowana była do monochromatora siatkowego, a następnie w zależności od badanego zakresu spektralnego, na chłodzone azotem detektory InSb oraz MCT. Badania zmiany współczynnika odbicia w każdym pojedynczym punkcie czasowym oraz spektralnym były wykonywane 5 lub 10 tysięcy razy, wykorzystując chopper do otrzymania za każdym razem odpowiedzi próbki pobudzonej oraz niepobudzonej, a następnie dzieląc różnicę sygnałów przez odpowiedź próbki niepobudzonej. Tak wykonany pomiar był konwertowany matematycznie do postaci absorpcji przejściowej (TA, transient absorption).



Rysunek 4.5: Schemat układu optycznego przeznaczonego do pomiarów czasowo-rozdzielczej absorpcji przejściowej

4.3 Oprogramowanie nextnano

Do obliczeń numerycznych związanych stanów kwantowych wykorzystane było oprogramowanie *nextnano*, w którym możliwe jest zaprojektowanie układu potencjałów, a następnie numeryczne rozwiązanie równania Schrödingera. Otrzymane wyniki odpowiadają energiom związanych stanów w układzie, elementów macierzowych pomiędzy tymi stanami, a także ich dyspersji w funkcji wektora falowego. Dokumentacja dotycząca oprogramowania dostępna jest w Ref. [65]. W obliczeniach wykorzystywana była wbudowana baza parametrów materiałowych opracowana na podstawie [66]. W obliczeniach została uwzględniona zależność przerwy energetycznej od temperatury (relacja Varshniego) oraz naprężenie struktury względem niedomieszkowanego podłoża jako naprężenie pseudomorficzne. Każda supersieć modelowana była jako pojedyncza studnia kwantowa o granicach periodycznych i periodzie równej jej długości w celu obliczenia wirtualnie nieskończonej struktury. Po zaprojektowaniu struktury i pierwszych wynikach wprowadzane były dodatkowo dyfuzja interfejsu, oraz resztkowe naprężenie w strukturze, które modyfikowały potencjał wiążący w strukturze. Szczegóły dotyczące parametrów użytych w symulacjach dla poszczególnych struktur zostały przedstawione w dalszych rozdziałach pracy.

Rozdział 5

Supersieci II-typu InAs/GaSb

W tym rozdziale zostały zaprezentowane badania optyczne supersieci II-typu składających się z InAs/GaSb otrzymane w ramach współpracy Politechniki Wrocławskiej z Wojskową Akademią Techniczną w Warszawie oraz Ohio State University w Stanach Zjednoczonych. Interpretacja wyników opisana w ostatnim podrozdziale wykorzystuje materiał opublikowany w pracy: M. Rygała, K. Ryczko, T. Smołka, D. Kujawa, P. Martyniuk, T. J. Ronningen, S. Krishna, and M. Motyka, "Investigating the physics of higherorder optical transitions in InAs/GaSb superlattices", Phys. Rev. B **104**, 085410 (2021). [67]

Badania optyczne prezentowane w literaturze skupiają się głównie na określeniu charakterystyki optycznej podstawowego przejścia z pierwszego stanu kwantowego w paśmie przewodnictwa do pierwszego dostępnego stanu w paśmie walencyjnym (dalej nazywane e1h1). Wykorzystane do tego celu eksperymenty obejmują spektroskopię absorpcyjną [68–72], spektroskopię emisyjną [69, 73, 74], polaryzacyjnie czułą spektroskopię fotoprądu [75] oraz fotomodulowaną spektroskopię odbiciową [74]. Wyniki zaprezentowane w [68, 69] wykazywały wysoką czułość na przejścia do wyższych stanów walencyjnych, lecz były ograniczone do pewnej grubości GaSb w strukturze supersieci. Eksperymenty przeprowadzone w pracach [70–72] wykazywały z kolei niską czułość w przypadku pomiarów wyższych przejść optycznych niż podstawowe. W [75] autorzy precyzyjnie dokonali pomiarów stanów kwantowych dla supersieci o periodzie składających się z 14 monowarstw InAs oraz 7 monowarstw GaSb, lecz ich metoda nie dała pożądanych efektów w przypadku struktur o grubościach 10 monowarstw obydwu materiałów.

5.1 Schemat struktur

Stuktury badane w pracy zostały wytworzone w grupie z Ohio State University przy pomocy epitaksji z wiązki molekularnej, a szczegóły dotyczące procedury wzrostu zostały opisane w Ref. [76]. Schemat próbek został zaprezentowany na Rys. 5.1. Próbki osadzone zostały na domieszkowanym na typ n podłożu z arsenku galu, oraz zakończone warstwą 50 nm domieszkowanego na typ p antymonku galu, aby utworzyć urządzenie o architekturze p-i-n. Górna warstwa została chemicznie wytrawiona podczas przygotowania próbek do pomiarów optycznych. Obszary aktywne próbek składały się z supersieci o periodzie w skład którego wchodził arsenek indu oraz antymonek galu w proporcji 8x8ML w przypadku próbki A (Sample A) oraz 10x10ML w przypadku próbki B (Sample B), gdzie ML oznacza monowarstwę materiału (monolayer). Obszar aktywny został powtórzony do grubości około 2 μm .



Rysunek 5.1: Schemat próbek supersieci InAs/GaSb o periodzie składającym się z 8 monowarstw (Sample A) i 10 monowarstw (Sample B) InAs oraz GaSb.

5.2 Badania fotoluminescencji

Charakterystyka emisyjna materiału została otrzymana poprzez pomiar fotoluminescencji dla zakresu temperatur od 10 do 300K. Wyniki pomiarów zostały zaprezentowane na Rys. 5.2a. Ze względu na niska jakość wyników dla wyższych temperatur dla próbki A, zostało przedstawione jedynie widmo fotoluminescencji dla temperatury 10K (Rys. 5.2b). Przejście optyczne o energii 0.287 eV dla próbki A oraz 0.261 eV dla próbki B zostało zidentyfikowane jako przejście podstawowe e1h1. Po dopasowaniu energii przejścia w funkcji temperatury relacja Varshniego (Rys. 5.2c) opisana w Rozdziale 3, otrzymano współczynniki $E_q(0) = 0.265 \ eV, \ \alpha = 2.09e - 4 \ eV/K \ oraz \ \beta = 270.62K$, które zgadzają się z wynikami prezentowanymi w literaturze dla supersieci InAs/GaSb [77, 78] oraz niedomieszkowanego GaSb [79]. Obniżona energia przejścia w stosunku do relacji Varshniego dla niskich temperatur sugeruje obecność płytkich stanów defektowych o energii aktywacji ok. 5 meV, bliskich tym przedstawionym w literaturze dla podobnych struktur [80]. Ponadto, w charakterystyce optycznej próbki B widoczne jest dodatkowe przejście optyczne, o niewielkiej zależności energii od temperatury [81], które zostało zidentyfikowane jako przejście wewnątrzpodpasmowe z trzeciego stanu walencyjnego do pierwszego (h3h1).



Rysunek 5.2: Charakterystyka emisyjna próbek A oraz B. a) Zależność widma fotoluminescencji od temperatury dla próbki B. b) Widmo fotoluminescencji próbki A w temperaturze 10K. c) Energia przejścia e1h1 dla próbki B w funkcji temperatury oraz dopasowanie wyników relacją Varshniego wraz z otrzymanymi parametrami.

5.3 Badania fotoodbicia

Kolejnym krokiem w obranej procedurze badawczej było otrzymanie widm fotomodulowanego odbicia dla obydwu próbek w temperaturze 10K. Wyniki badań zostały przedstawione na 5.3. Obydwie próbki wykazywały znacznie bogatsze charakterystyki, w których możliwe do identyfikacji było nawet do 5 przejść optycznych. Energie przejść podstawowych wynosiły 0.292 eV dla próbki A oraz 0.267 eV dla próbki B. W przypadku obydwu próbek różnica energii przejść e1h1 względem widm fotoluminescencji wynosiła ok. 6 meV, czyli wartość bliską energii aktywacji defektu.



Rysunek 5.3: Widma fotoodbicia w temperaturze 10K dla próbki A (panel a) oraz B (panel b) z zaznaczonymi przejściami optycznymi obserwowanymi w widmie

Występowanie przejść optycznych wyższego rzędu umotywowało dalsze badania w celu identyfikacji poszczególnych stanów kwantowych biorących w nich udział. Dla ułatwienia prezentacji przejść, została przeprowadzona procedura dopasowania odpowiedzi próbek w widmie fotoodbicia przy pomocy wzoru [82, 83]:

$$\frac{\Delta R}{R} = Re \sum_{j=1}^{n} [C_j^{i\theta_j} (E - E_j + i\Gamma_j)]^{-m_j}$$
(5.1)

Gdzie, *n* oznacza liczbę dopasowywanych w jednym obszarze energii przejść, C_j oraz θ_j to amplituda oraz faza modulacji, E_j oraz Γ_j oznaczają energię oraz poszerzenie energetyczne przejścia, a m_j jest parametrem zależnym od typu danego przejścia optycznego. Dla wszystkich przejść dopasowanych w ramach tej procedury wartość m_j wynosiła 3, zgodnie z teorią dotyczącą przejść optycznych ze stanów związanych [84]. Moduły otrzymane w wyniku dopasowania przedstawione niebieską przerywaną linią są opisane wzorem:

$$\Delta \rho(E) = \frac{|C|}{[(E - E_0)^2 + \Gamma^2]^{m/2}}$$
(5.2)

Na podstawie tej analizy odczytane zostały energie przejść optycznych wyższego rzędu dla obydwu próbek. Wynosiły one: $0.412 \ eV$, $0.567 \ eV$ i $0.848 \ eV$ dla próbki A, oraz $0.399 \ eV$, $0.564 \ eV$, $0.597 \ eV$ i $0.719 \ eV$ dla próbki B.

Kolejnym etapem identyfikacji stanów biorących udział w przejściach optycznych wyższego rzędu było przeprowadzenie eksperymentu fotoodbicia w funkcji temperatury próbek. Widma otrzymane dla próbki B zostały przedstawione na Rys. 5.4. Wszystkie przejścia optyczne wykazywały podobną zależność temperaturową co oznacza, że żadne z nich nie było związane z przejściami wewnątrzpodpasmowymi, które są praktycznie niewrażliwe na zmiany temperatury. Wszystkie zaobserwowane przejścia optyczne miały charakter międzypasmowy.



Rysunek 5.4: Widma fotoodbicia w funkcji temperatury. a) Próbka A. b) Próbka B.

Przejścia ciężko- i lekko-dziurowe wykazują różną charakterystykę polaryzacyjną, co zostało bardziej szczegółowo opisane w Rozdziale 3. Przy pomocy polaryzacyjnierozdzielczego eksperymentu fotoodbicia, została zmierzona zależność obserwowanych przejść optycznych dla zakresu polaryzacji światła. Wyniki eksperymentu zostały przedstawione na Rys. 5.5. W widmach fotoodbicia obydwu próbek można rozróżnić stany o przeciwnej charakterystyce polaryzacyjnej. W próbce A, przejście T2 zachowuje się przeciwnie niż przejście T3, natomiast w próbce B, przeciwnie niż T3 oraz T4. Ponadto, przejście



T2 jest zdecydowanie słabsze niż pozostałe co może wskazywać na jego lekko-dziurowy charakter.

Rysunek 5.5: Polaryzacyjnie-rozdzielcze widma fotoodbicia w temperaturze 10K. a) Próbka A. b) Próbka B.

5.4 Obliczenia numeryczne

Pełna interpretacja wyników badań przedstawiona w [67] obejmuje również obliczenia numeryczne stanów kwantowych przy pomocy metody 8kp wykonane przez dr hab. inż. Krzysztofa Ryczko, prof. Uczelni. Wyniki obliczeń zostały przedstawione na Rys. 5.6 Wykorzystując zaobserwowane w części doświadczalnej przejścia optyczne możliwe było odpowiednie dopasowanie parametrów interfejsów materiałowych aby uzyskać wysoką zgodność wyników. Przejścia T1 oraz T3 w obydwu próbkach odpowiadały odpowiednio przejściom pomiędzy pierwszym stanem związanym w paśmie przewodnictwa do odpowiednio pierwszego i drugiego stanu ciężkodziurowego. Przejście T2 odpowiada energetycznie przejściu do stanu lekkodziurowego, co jest zgodne z interpretacją zaobserwowaną w widmach polaryzacyjnie-rozdzielczego fotoodbicia. Przejście T4 ma charakter ciężkodziurowy, pomimo że w punkcie Γ wektora supersieci, następnym związanym stanem jest stan lekkodziurowy. Energia przejścia oraz jego polaryzacyjny charakter jest zgodne z przejściem do tego stanu związanego lecz nie w punkcie Γ , a w punkcie wektora supersieci $k = \pi/d$, gdzie d jest długością pojedynczego periodu. Taki punkt jest jedną z osobliwości Van Hove'a, przez co jest możliwy do zaobserwowania doświadczalnie. Ciężkodziurowy



Rysunek 5.6: Dyspersja stanów kwantowych związanych w supersieci w funkcji wektora k autorstwa dr hab. inż. Krzysztofa Ryczko, prof. Uczelni. a) Próbka A. b) Próbka B.

charakter przejścia wynika z efektu "przecięcia się" pasma ciężko- i lekko-dziurowego w dyspersji pomiędzy punktem Γ , a π/d , co jest bardziej szczegółowo wytłumaczone w [67]. Przejście T5 dla próbki B jest przejściem do trzeciego ciężkodziurowego stanu walencyjnego, a z uwagi na wysoką siłę oscylatora tego konkretnego przejścia, nie wykazuje mocnej zależności polaryzacyjnej. Otrzymane wyniki w postaci energii przejść optycznych oraz ich interpretacja, a także porównanie do danych przedstawionych w literaturze zostały zaprezentowane w Tabeli 5.1.

Tabela 5.1: Tabela porównująca otrzymane w ramach tej pracy wyniki doświadczalne z obliczeniami numerycznymi dostępnymi w literaturze

	Otrzymane wyniki doświadczalne					Teoretyczne wyniki literaturowe (eV)						
		Energia (eV)	Stan	k_z	Opis	[85]	[86]	[87]	[88]	[89]	[90]	[73]
Próbka A	T1	0.292	hh	0	e1v1(0)	0.313	0.238	0.248	0.305	0.271	0.215	
	T2	0.412	lh	0	e1v2(0)	0.412	0.378	0.397	0.460	0.363	0.391	
	T3	0.567	hh	0	e1v3(0)	0.616	0.494	0.466	0.518	0.562	0.496	
	T4	0.848	hh	π/d	$e1v2(\pi/d)$			0.649				
Próbka B	T1	0.267	hh	0	e1v1(0)	0.252						0.243
	T2	0.399	lh	0	e1v2(0)	0.363						0.351
	T3	0.564	hh	0	e1v3(0)	0.475						0.436
	T4	0.597	hh	π/d	$e1v2(\pi/d)$							
	T5	0.719	hh	0	e1v4(0)							

Rozdział 6

Inżynieria interfejsu supersieci II-typu InAs/GaSb

W tym rozdziale zostały zaprezentowane badania optyczne oraz analiza numeryczna supersieci II-typu składających się z InAs/GaSb otrzymanych w ramach współpracy Politechniki Wrocławskiej z Julius-Maximilians-Universität Würzburg w Niemczech. Interpretacja wyników opisana w ostatnim podrozdziale wykorzystuje materiał opublikowany w pracy: M. Rygała, A. Bader, T. Smołka, K. Ryczko, F. Hartmann, G. Sęk, S. Höfling and M. Motyka, *Ultrafast infrared spectroscopy of InAs/GaSb and InAs/InAsSb type-II superlattices*, in Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics xx, Vol. 12895, edited by M. Razeghi, G. A. Khodaparast, and M. S. Vitiello (International Society for Optics and Photonics, 2024), p. 128950L. [91]

Supersieci InAs/GaSb charakteryzują się dobrymi właściwościami optycznymi, lecz jednym z czynników limitujących ich wydajność jako detektory jest występowanie w ich strukturze defektów, które obniżają ich właściwości elektryczne. [92] Występowanie defektów punktowych jest m.in. przypisywane obecności atomów galu w strukturze tworzących się w wyniku relaksacji sieci krystalicznej przy zbyt dużym naprężeniu w trakcie wzrostu. [93] Metodą kontroli występowania defektów galowych jest relaksacja naprężeń w trakcie wzrostu poprzez odpowiednią inżynierię interfejsów pomiędzy materiałami tworzącymi supersieć. Opisane w tym rozdziale struktury powstały wykorzystując dwie metody kontroli naprężeń poprzez modyfikację interfejsu - "soaking" [94, 95] oraz umieszczenie monowarstwy InSb pomiędzy parami materiałów [96, 97]. Pierwsza z metod polega na pozostawieniu podczas wzrostu na pewien czas otwartej komórki dostarczającej materiał grupy V - w tym wypadku antymon, w celu utworzenia się interfejsów przypominających stop InSb, tym samym obniżając naprężenie sieci przed rozpoczęciem wzrostu kolejnej pary. W przypadku drugiej metody, ten sam cel jest osiągany przy pomocy aktywnie wzrastanej monowarstwy InSb.

6.1 Schemat struktur

Struktury badane w ramach tego rozdziału pracy zostały wytworzone metodą epitaksji z wiązki molekularnej przez grupę z Julius-Maximilians-Universität Würzburg, a szczegóły dotyczące procesu wzrostu zostały opisane w Ref. [95]. Materiał osadzony był na domieszkowanym na typ n podłożu GaSb:Te o koncentracji nośników 1e18 cm^{-3} . Podłoże pokryte było warstwą buforową z niedomieszkowanego GaSb o grubości 200 nm, na której wzrastany był obszar aktywny składający się z supersieci InAs/GaSb o grubościach odpowiednio 2.42 nm oraz 2.14 nm powtórzonych 220 razy. Finalnie, struktury przykrywane były warstwą 50 nm niedomieszkowanego GaSb. Schemat próbek został przedstawiony na Rys. 6.1.



Rysunek 6.1: Schemat próbek supersieci InAs/GaSb o periodzie składającym się z 2.42 nm InAs oraz 2.14 nm GaSb z zastosowanymi różnymi formami inżynierii interfejsów: brak (Sample C), "soaking" (Sample D) oraz monowarstwa InSb (Sample E).

Próbka C była traktowana jako referencyjna bez żadnej ingerencji w interfejs między parami materiału. Interfejs w próbce D był relaksowany przy wykorzystując metodę "soaking'u" o czasie otwarcia komory równym 3*s*, podczas gdy w przypadku próbki E pomiędzy parami materiału umieszczona została monowarstwa InSb.

6.2 Badania fotoluminescencji

Charakterystyka emisyjna struktur została otrzymana przy pomocy pomiaru fotoluminescencji dla zakresu temperatur od 10 do 300K. Wyniki zostały przedstawione na Rys. 6.2.



Rysunek 6.2: Wyniki pomiarów fotoluminescencji badanych struktur.
a) Pomiary fotoluminescencji struktur w temperaturach 10 i 77K.
b) Energia emisji ze struktur w funkcji temperatury dopasowana relacją Varshni'ego.
c) Mapa emisji w funkcji temperatury dla próbki C. d) Intensywność fotoluminescencji w funkcji
 T^{-1} wraz dopasowaniem przy pomocy podwójnego równania Arrheniusa.

Długość fali emisji różni się pomiędzy próbkami, zarówno w 10 jak i w 77K tak jak zostało to przedstawione na Rys. 6.2a). W zakresie wysokich temperatur, energia emisji zgadzała się z relacją Varshni'ego, opisaną w rozdziale 4. Współczynniki otrzymane w wyniku dopasowania E_0 , α , β wynosiły 0.265 eV, 2.49e - 4 eV/K oraz 219K dla próbki C, 0.267 eV, 2.76e - 4 eV/K oraz 302K dla próbki D oraz 0.229 eV, 8.06e - 5 eV/K oraz 42K dla próbki E. Dane dla pierwszych dwóch próbek zgadzają się z wartościami prezentowanymi w literaturze [77–79]. W zakresie niskich temperatur, emisja charakteryzowała się niższą energią niż oczekiwana, co wskazuje na obecność defektów w strukturze. Na Rys. 6.2d) przestawiona została procedura dopasowania maksymalnej intensywności emisji poprzez podwójne równanie Arrheniusa [98], pozwalające na otrzymanie energii aktywacji poszczególnych procesów. Charakterystyczne energie przedstawione na wykresie odpowiadają temperaturom 70, 52 oraz 30K i maleją przy coraz silniejszej inżynierii interfejsów w strukturach.

6.3 Badania fotoodbicia

Wyniki badań fotoodbicia w konfiguracji o kącie padania bliskim normalnej do powierzchni próbki zostały zaprezentowane na Rys. 6.3.



Rysunek 6.3: Widma fotoodbicia w temperaturze 10K dla próbek C, D oraz E

We wszystkich próbkach udało się zaobserwować fundamentalne przejście optyczne o energii zgodnej w 10K z tą przewidywaną przez relację Varshniego dopasowaną w poprzednim podrozdziale (T1). Wszystkie próbki wykazywały też dużo słabszą od fundamentalnej modulację w okolicy przerwy energetycznej GaSb, lecz o kształcie charakterystycznym dla więcej niż pojedynczego przejścia (T4, T5). W próbkach C oraz D, możliwe było również zaobserwowanie przejścia optycznego w okolicy energii 0.4 eV (T3), a także modulacja w okolicy przejścia T1 miała kształt wskazujący na obecność jednego dodatkowego przejścia o nieco wyższej energii (T2). W dalszym etapie, próbki C oraz D zostały zmierzone w konfiguracji pozwalającej na badania w funkcji polaryzacji światła próbkującego, których wyniki zostały zaprezentowane na Rys 6.4.



Rysunek 6.4: Widma fotoodbicia w funkcji polaryzacji światła próbkującego temperaturze 10K. a) Próbka C. b) Próbka D.

Otrzymane widma były dużo bardziej przejrzyste niż w poprzednim eksperymencie co pozwoliło na bardziej dokładne określenie energii przejść. Wszystkie przejścia optyczne zaobserwowane dla próbki C poza T4 wykazywały znikomą zależność polaryzacyjną poza przejściem T3 zaobserwowanym w próbce D. Poprzez dopasowanie wyników doświadczalnych dla próbki C przy pomocy funkcji opisanej Równaniem 5.1 zidentyfikowane zostały dokładnie energie zaobserwowanych przejść optycznych. Wyniki tej analizy zostały przedstawione na Rys. 6.5.



Rysunek 6.5: Analiza widm fotoodbicia otrzymanych dla próbki C przy pomocy dopasowania funkcją opisującą kształt modulacji.

Przejście fundamentalne (T1) w próbce C zostało dopasowane przy pomocy podwójnej funkcji, przez co możliwe było wyszczególnienie z niego dwóch przejść o różnych energiach - 246 meV oraz 267 meV. W wyniku dopasowania pozostałych przejść wyznaczono ich energie wynoszące odpowiednio 305 meV dla przejścia T2 oraz 403 meV dla przejścia T3. W oparciu o te informacje przeprowadzono analizę numeryczną opisaną w następnym podrozdziale.

6.4 Obliczenia numeryczne

W celu otrzymania układu związanych stanów kwantowych w strukturze zostały wykonane obliczenia numeryczne metodą kp przy pomocy oprogramowania nextnano. Po zamodelowaniu układu potencjałów tworzących pojedynczy period supersieci o grubościach zgodnych z opisem badanych struktur (Rys.6.6a) zostały przyjęte periodyczne warunki brzegowe, w celu zastosowania przybliżenia nieskończonej supersieci. Po uwzględnieniu pseudomorficznego naprężenia względem podłoża z stałej sieciowej zgodnej wartością z niedomieszkowanym GaSb (Rys. 6.6b) otrzymana energia fundamentalnego przejścia wynosiła 265 meV, co było zgodne z wartościa zaobserwowaną w widmach fotoodbicia. Energie pozostałych obliczonych przejść optycznych odbiegały od energii zaobserwowanych doświadczalnie, co umotywowało wprowadzenie kolejnych modyfikacji układu potencjałów. W kolejnym kroku optymalizacji obliczeń zostały wprowadzone warstwy interfejsowe GaInAsSb o grubości 0.61 nm odpowiadającej około jednej monowarstwie GaSb (Rys. 6.6c). Poczatkowo zostało przyjęte, że warstwa składa się w równych proporcjach ze wszystkich atomów, lecz nie uzyskano w ten sposób pożadanej zgodności energii przejść. Następnym krokiem było uwzględnienie mechanizmu tworzenia się interfejsów w supersieciach InAs/GaSb jak zostało to opisane w Ref. [67, 87, 99]. Próbka C nie została poddana żadnemu procesowi inżynierii interfejsu, zatem zostało przyjęte że interfejs łaczący warstwę InAs z GaSb będzie przypominał układem wiązań atomowych stop GaAs, podczas gdy interfejs łaczący GaSb z InAs będzie przypominał InSb (Rys. 6.6d) Po wykonaniu obliczeń strktury pasmowej, udało się uzyskać zgodność przejść optycznych z wynikami zaobserwowanymi doświadczalnie dla wszystkich próbek. Analizując wpływ poszczególnych interfejsów na energię przejść optycznych (Rys. 6.7, można zauważyć, że energia fundamentalnego przejścia jest silnie zależna od przyjętego składu interfejsów.



Rysunek 6.6: Obliczenia numeryczne struktury pasmowej próbki C. a) Wyjściowy układ potencjałów, skwantowany pierwszy poziom w paśmie przewodnictwa, pierwszy ciężkodziurowy i pierwszy lekkodziurowy w paśmie walencyjnym w strukturze InAs/GaSb zgodny z opisami badanych struktur. b) Układ po uwzględnieniu pseudomorficznych naprężeń otrzymanych w wyniku relaksacji struktury względem niedomieszkowanego GaSb. c) Układ po wprowadzeniu dodatkowych warstw interfejsowych o długości 0.61 *nm* składających się w równych proporcjach z GaInAsSb. d) Układ po zmodyfikowaniu warstw interfejsowych, tak aby warstwy InAs/GaSb połączone były warstwą GaAs, a następnie GaSb/InAs przy pomocy InSb.



Rysunek 6.7: Obliczenia numeryczne energii przejść e1hh1 oraz e1lh1 dla różnych konfiguracji składu interfejsu. Kolorem pomarańczowym został przedstawiony interfejs w postaci warstwy GaAs, a fioletowym w postaci warstwy InSb.

Zaobserwowane dla próbek energie przejść przyjmują wartości znajdujące się na krzywych opisujących zmianę pierwszego interfejsu (A) z warstwy GaAs (kolor pomarańczowy) do warstwy InSb (kolor fioletowy). Można również zauważyć, że wpływ interfejsu na energię przejścia lekkodziurowego (T3) jest niewielki, a energia jest zawsze większa niż 363 meV. W celu znalezienia odpowiednich parametrów opisujących skład warstwy interfejsowej zostały wykonane obliczenia energii stanów kwantowych w funkcji składu obydwu interfejsów, których wyniki zostały przedstawione na Rys. 6.8. Na wykresie została przedstawiona różnica energii przejść optycznych zaobserwowanych doświadczalnie oraz wyliczonych numerycznie zgodnie ze wzorem:

$$\Delta E(e1vi) = \frac{\sum_{i=0}^{3} (E_{e1vi,obs} - E_{e1vi,calc})^2}{3}$$
(6.1)

W którym $E_{e1vi,obs}$ oraz $E_{e1vi,calc}$ oznaczają odpowiednio zaobserwowaną doświadczalnie i wyliczoną energię przejść optycznych do *i*-tego stanu walencyjnego. Parametry o największej zgodności dla próbki C odpowiadały układowi, w którym jedna warstwa interfejsowa składała się z InSb, a druga z GaAs. Przerywaną białą linią została również pokazana linia symetrii względem której układy interfejsów są tożsame. Dla próbki E największą zgodność wykazywał zestaw parametrów, w którym jeden interfejs składał się wyłącznie z InSb, podczas gdy drugi składał się z warstwy Ga_{0.5}In_{0.5}As_{0.5}Sb_{0.5}. Potwierdza to wpływ inżynierii interfejsu na właściwości optyczne struktury poprzez obniżenie ilości naturalnie tworzącego się GaAs na rzecz InSb.



Rysunek 6.8: Obliczenia numeryczne energii przejść e1hh1 oraz e1lh1 w funkcji składów warstw interfejsowych A oraz B dla próbki C oraz E.

Układ potencjału oraz pasm w próbce C został przedstawiony na Rys. 6.9. Doświadczalnie zaobserwowana energia T1 zgadza się z fundamentalnym przejściem pomiędzy pierwszym stanem związanym w paśmie przewodnictwa a pierwszym stanem ciężkodziurowym. Energia T3 jest bliska przejściu do pierwszego stanu lekkodziurowego, co również potwierdza polaryzacyjna zależność przejścia dla próbki D. Przejście do drugiego i trzeciego stanu ciężkodziurowego nie zostało zaobserwowane doświadczalnie, a przejście T5 energetycznie odpowiada przerwie wzbronionej niedomieszkowanego GaSb, znajdującego się zarówno na wierzchu próbki, a także w buforowej warstwie pod obszarem supersieci.



Rysunek 6.9: Układ potencjału oraz pasm w komórce supersieci otrzymany przy pomocy oprogramowania nextnano. Wyszczególnione zostały przejścia optyczne zaobserwowane doświadczalnie zapisane jako T(numer przejścia).

Porównanie pomiędzy obliczeniami numerycznymi, a widmami fotoodbicia dla wszystkich próbek zostało zaprezentowane na Rys. 6.10. Przerywane linie prezentują energie wyznaczone numerycznie dla układu w którym jeden z interfejsów był warstwą InSb, a skład drugiego był modyfikowany względem ilości stopu GaAs w GaInAsSb. Przejścia optyczne zaobserwowane w wynikach doświadczalnych wykazują wysoką zgodność z obliczeniami numerycznymi o rosnącym wkładzie InSb w skład czteroskładnikowej warstwy interfejsowej. Z porównania wynika, że proces "soaking'u" zwiększa o ok. 10% ilość InSb w warstwie, podczas gdy "wzrost monowarstwy InSb", w każdym periodzie zwiększa wkład InSb nawet do 45%.


Rysunek 6.10: Porównanie widm fotoodbicia dla próbek z obliczeniami numerycznymi energii przejść optycznych dla różnych proporcji GaAs w składzie warstwy interfejsowej GaInAsSb

6.5 Badania absorpcji przejściowej

Fundamentalne przejście w próbce C zostało zbadane przy użyciu czasowo-rozdzielczej spektroskopii absorpcji przejściowej, a wyniki badań przedstawiono na Rys. 6.11.



Rysunek 6.11: Ewolucja w czasie absorpcji przejściowej fundamentalnego przejścia zaobserwowanego w próbce C. Panel a) Porównanie widm fundamentalnego przejścia dla temperatury 300 oraz 10K. Panel b) Widma absorpcji przejściowej w okolicy energii fundamentalnego przejścia w 10K oraz charakterystyczne czasy zaniku wyznaczone przy pomocy dopasowania podwójną funkcją wykładniczą.

Dwa procesy odpowiadały za relaksację nośników ze stanu wzbudzonego - pierwszy, w reżimie krótkich czasów (< 20 ps), który mógł być związany z efektem termalizacji dziur w paśmie walencyjnym [100, 101], oraz drugiemu, który odpowiadał za efekty rekombinacji promienistej oraz niepromienistej. Zanik sygnału dopasowany został podwójną funkcją wykładniczą, z której otrzymano charakterystyczne czasy τ_1 oraz τ_2 . Na czas τ_2 składały się trzy główne procesy - rekombinacja promienista, rekombinacja Shockley'a-Read'a-Hall'a (defektowa) oraz rekombinacja Augera, o niedużym wpływie na odpowiedź próbki w temperaturze 10K. [102] W temperaturze 10K próbka C charakteryzowała się około dwukrotnie dłuższym czasem relaksacji niż w temperaturze 300K. Na Rys. 6.11b) została przedstawiona odpowiedź próbki w pobliżu energii fundamentalnego przejścia. Proporcjonalnie do energii wydłużał się czas, po którym w próbkowanej energii znajdowała się maksymalna ilość nośników (czas narostu), a także wydłużał się ponad czterokrotnie czas τ_2 , jak zostało to przedstawione na wewnętrznym wykresie na Rys. 6.11. Czas τ_1 był niezależny od próbkowanej energii.

Rozdział 7

Supersieci II-typu InAs/InAsSb

W tym rozdziale zostały zaprezentowane badania optyczne oraz analiza numeryczna supersieci II-typu składajacych się z InAs/InAsSb otrzymanych w ramach współpracy Politechniki Wrocławskiej z Julius-Maximilians-Universität Würzburg w Niemczech. Interpretacja wyników opisana w ostatnim podrozdziale wykorzystuje materiał opublikowany w pracy: M. Rygała, A. Bader, T. Smołka, K. Ryczko, F. Hartmann, G. Sęk, S. Höfling and M. Motyka, *Ultrafast infrared spectroscopy of InAs/GaSb and InAs/InAsSb type-II superlattices*, in Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XX, Vol. 12895, edited by M. Razeghi, G. A. Khodaparast, and M. S. Vitiello (International Society for Optics and Photonics, 2024), p. 128950L. [91] Ponadto, dodatkowe obliczenia stanów kwantowych, na podstawie których wykonywane były obliczenia prezentowane w tej pracy zostały uzyskane w ramach współpracy Politechniki Wrocławskiej z Eindhoven University of Technology w Holandii.

Supersieci InAs/InAsSb charakteryzują się gorszymi właściwościami optycznymi oraz lepszymi właściwościami elektronicznymi w porównaniu do InAs/GaSb. Układ potencjału w strukturach InAs/InAsSb nie jest w pełni znany i jest indywidualny dla każdego procesu wzrostu. [103] Poziomy defektowe występujące w strukturach podobnych do badanych w tej pracy zostały szczegółowo opisane w [104, 105], gdzie wakans indowy zarówno w warstwach InAs jak i InAsSb został zidentyfikowany jako główny czynnik obniżający wydajność urządzeń na bazie supersieci InAs/InAsSb.

7.1 Schemat struktur

Struktury badane w ramach tego rozdziału pracy zostały wytworzone metodą epitaksji z wiązki molekularnej przez grupę z Julius-Maximilians-Universität Würzburg. Materiał, tak jak w przypadku supersieci opisanych w Rozdziale 6, był osadzony na domieszkowanym na typ n podłożu GaSb:Te o koncentracji nośników 1*e*18 cm^{-3} . Podłoże pokryte było warstwą buforową z niedomieszkowanego GaSb o grubości 200 nm, na której wzrastany był obszar aktywny składający się z supersieci InAs/InAs_{0.65}Sb_{0.35} powtórzonych 150 razy. Próbki różniły się od siebie długością pojedynczego periodu, podczas gdy proporcja grubości warstw InAs do InAsSb była utrzymana w stosunku około 1:3. W końcowym etapie stuktury przykrywane były warstwą niedomieszkowanego GaSb o grubości 50 *nm*. Schemat próbek został przedstawiony na Rys. 7.1. Period supersieci w próbkach F, G oraz H wynosił odpowiednio 5, 6 oraz 8 *nm*.



Rysunek 7.1: Schemat próbek supersieci $InAs/InAs_{0.65}Sb_{0.35}$ o periodzie wynoszącym 5 nm (Sample F), 6 nm (Sample G) oraz 8 nm (Sample H).

7.2 Badania fotoluminescencji

Charakterystyka emisyjna struktur została otrzymana przy pomocy pomiaru fotoluminescencji w zakresie temperatur od 10 do 300K. Wyniki pomiarów zostały przedstawione na Rys. 7.2. Długość fali emisji różniła się w zależności od długości periodu, co





Rysunek 7.2: Wyniki pomiarów fotoluminescencji badanych struktur. a) Pomiary fotoluminescencji struktur w temperaturach 10 i 80K. b) Energia emisji ze struktur w funkcji temperatury dopasowana relacją Varshni'ego. c) Mapa emisji w funkcji temperatury dla próbki F. d) Intensywność fotoluminescencji w funkcji T^{-1} wraz dopasowaniem przy pomocy równania Arrheniusa.

Na Rys. 7.2a) zaprezentowane zostały widma fotoluminescencji dla wszystkich próbek w 10K oraz 80K. W energii niższej niż 80K widoczny jest dodatkowy sygnał znajdujący się poniżej przejść odpowiadających fundamentalnym przejściom optycznym w strukturach. Na Rys. 7.2b) znajduje się dopasowanie relacją Varshni'ego energii tych przejść w funkcji temperatury. Wszystkie próbki wykazywały podobne jak w przypadku supersieci InAs/GaSb odstępstwa od reguły Varshniego energii emisji w niskich temperaturach co może wskazywać na zdominowanie sygnału przejścia przez emisję z poziomów defektowych. Wyznaczone parametry α dla próbek mieściły się w zakresie od $6.7e - 4 \ eV/K$ do $2.7e - 4 \ eV/K$. Próbka H charakteryzowała się słabszą emisją niż pozostałe, a maksymalna temperatura dla jakiej można było ją zaobserwować wynosiła 200K. Na Rys. 7.2d) został zaprezentowany wykres Arrheniusa, gdzie pole po krzywą emisji w obrębie fundamentalnego przejścia jest utożsamiany z jego intensywnością. Energia aktywacji otrzymana z dopasowania pojedynczych punktów w każdym przypadku wynosiła około 7 meV co odpowiada temperaturze około 80K. W temperaturze 10K oraz 77K dla próbki H został przeprowadzony dodatkowy eksperyment w postaci pomiaru fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzania lasera, którego wyniki zostały przedstawione na Rys. 7.3. Zależność intensywności fotoluminescencji jest opisana równaniem:

$$I_{PL} \propto P^k \tag{7.1}$$

W którym wartość k jest zależna od dominującego procesu rekombinacji. Wartość bliska 1 (kolor czerwony na Rys. 7.3b), która została zaobserwowana dla emisji próbki w temperaturze 77K odpowiada rekombinacji ekscytonowej, podczas gdy wartości niższe niż 1 (kolor niebieski na Rys. 7.3b), takie jak ta zaobserwowana w 10K są przypisywane do rekombinacji do stanu związanego lub rekombinacji defektowej donor-akceptor. [106] Zaobserwowana zależność jest kolejnym argumentem potwierdzającym zdominowanie sygnału fotoluminescencji przez rekombinację defektową w temperaturach niższych od 77K.



Rysunek 7.3: Badania fotoluminescencji z próbki H dla temperatur 10 oraz 77K w funkcji mocy pobudzania lasera. a) Widma fotoluminescencji w temperaturze 10K dla mocy pobudzania od 0.1 do 20 mW. b) Zależność całki dla przejść w okolicy 0.23 eV od mocy pobudzania dla temperatur 10 oraz 77K przedstawiona w podwójnej skali logarytmicznej i dopasowana funkcją liniową w celu otrzymania wykładnika k.

7.3 Badania fotoodbicia

W celu zbadania charakterystyki przejść optycznych bez wpływu defektów w strukturze zostały wykonane dla wszystkich próbek badania fotoodbicia w temperaturze 10K, których wyniki zostały zaprezentowane na Rys. 7.4. Dla każdej próbki możliwe było zaobserwowanie czterech przejść optycznych. Fundamentalne przejście w każdej próbce (T1) miało energię zgodną z tą przewidywaną dla 10K przez relację Varshniego. Przejścia T2 oraz T4 nie wykazywały dużych zmian energii w funkcji rosnącej długości periodu supersieci. Przejście T3 wykazywało podobną zmianę energii w zależności od periodu co T1. Energia przejścia T4 była bliska energii przerwy GaSb w temperaturze 10K co jest jedną z możliwych interpretacji tego przejścia, podczas gdy T2 oraz T3 odpowiadają przejściom z wyższych stanów kwantowych związanych w warstwie InAsSb co zostało bardziej szczegółowo opisane w dalszej części pracy.



Rysunek 7.4: Widma fotoodbicia w temperaturze 10K dla próbek F, G oraz H. Wyniki otrzymane z badań w układzie padania wiązki pod kątem 12 stopni do normalnej.

7.4 Obliczenia numeryczne

W celu identyfikacji przejść optycznych zaobserwowanych doświadczalnie zostały wykonane obliczenia numeryczne metodą 8kp przy pomocy oprogramowania nextnano. Parametry materiałowe użyte w metodzie 8kp zostały przyjęte na podstawie Ref. [107]. Tak jak w przypadku supersieci InAs/GaSb, początkowy układ potencjału w strukturze został zamodelowany w postaci pojedynczej studni kwantowej o periodycznych warunkach brzegowych. (Rys. 7.5a) Parametr VBO (*valence band offset*) opisujący nieciągłość pasm walencyjnych materiałów (w tym wypadku InAsSb względem InAs) został początkowo przyjęty w wyniku liniowej ekstrapolacji parametrów przyjętych dla InAs oraz InSb i wyniósł 195 meV. Na Rys. 7.5b przedstawiono układ pasm po zwiększeniu wartości parametru do 275 meV, dla którego otrzymaną najlepszą zgodność energii obliczonych przejść optycznych z widmami fotoodbicia.



Rysunek 7.5: Obliczenia numeryczne struktury pasmowej próbki H. a) Wyjściowy układ potencjałów, skwantowany pierwszy poziom w paśmie przewodnictwa, pierwszy ciężkodziurowy i pierwszy lekkodziurowy w paśmie walencyjnym. b) Układ po modyfikacji parametru VBO opisującego nieciągłość pasm walencyjnych materiałów do wartości 275 meV. c) Układ po wprowadzeniu naprężeń pseudomorficznych względem niedomieszkowanego podłoża GaSb. d) Krzywa opisująca zależność różnicy energii pomiędzy dnem pasma przewodnictwa w InAs, a dnem pasma walencyjnego w InAsSb z zaznaczonymi wartościami granicznymi dla różnego typu nieciągłości pasm.

Kolejnym krokiem optymalizacji układu potencjałów było uwzględnienie naprężeń pseudomorficznych poszczególnych warstw względem podłoża, co zostało przedstawione na Rys. 7.5c). Informację o typie nieciągłości pasm dla rozpatrywanych struktur można otrzymać w wyniku analizy parametru Δ_{CB-VB} , opisującego różnicę energii pomiędzy dnem pasma przewodnictwa InAs, a dnem pasma walencyjnego InAsSb. Krzywa opisująca zależność Δ_{CB-VB} od wartości VBO dla nienaprężonej struktury została przedstawiona na Rys. 7.5d). W dalszym kroku obliczenia energii przejść optycznych zostały przeanalizowane w funkcji wartości parametru VBO dla wszystkich próbek. Wyniki tej analizy zostały przedstawione na Rys. 7.6 wraz z energiami przejść zaobserwowanymi doświadczalnie zaznaczonymi przy pomocy czarnych punktów.



Rysunek 7.6: Porównanie energii przejść optycznych zaobserwowanych doświadczalnie dla próbek z obliczeniami numerycznymi dla różnych wartości parametru VBO.

Wartością parametru, dla której teoretyczne energie przejść były najbardziej zbliżone do zaobserwowanych doświadczalnie było 275 meV, co przekładało się na wartość parametru Δ_{CB-VB} bliską 45 meV.

Kolejnym czynnikiem, który wpływa na energie pasm w materiale jest jego naprężenie względem podłoża. Nominalna wartość naprężenia hydrostatycznego w obszarze InAsSb była wyliczona jako ślad tensora naprężeń w każdym kierunku otrzymanego poprzez dopasowanie stałej sieciowej materiału względem podłoża. Poprzez modyfikacje stałej sieciowej podłoża, a następnie przeprowadzenie podobnej analizy opisanej powyżej, możliwe było otrzymanie pary parametrów, które najlepiej zgadzały się z energiami przejść otrzymanymi w pomiarach. Na Rys. 7.7a) zostały przedstawione wyniki tej analizy dla próbki H gdzie średnia różnica energii przejść jest opisana Równaniem 6.1, tak samo jak w przypadku supersieci InAs/GaSb.



Rysunek 7.7: Analiza wpływu parametrów VBO oraz hydrostatycznego naprężenia w warstwie InAsSb struktury na zgodność energii przejść optycznych zaobserwowanych doświadczalnie i obliczonych numerycznie dla próbki H.

Z analizy danych przedstawionych na wykresie wynika, że parametr VBO przyjmuje wartości z zakresu ok. 270 - 285 meV, a wprowadzenie dodatkowych naprężęń strukturalnych poprawia zgodność modelu o niewielkie wartości. Może być to konsekwencją przyjęcia w modelu niedomieszkowanego podłoża GaSb w miejsce rzeczywistego domieszkowanego podłoża. Dyspersja stanów kwantowych w funkcji wektora k od 0 do π/d została przedstawiona na Rys. 7.6a) dla próbki F oraz 7.8b) dla próbki H.

Próbka F z uwagi na większy period charakteryzuje się większą gęstością stanów w jednostce energii. Z uwagi na symetrię struktury, stany kwantowe były zdegenerowane, co oznacza, że energie stanów są symetrycznie odbite względem punktu Γ (k = 0). Energie przejść optycznych w $k = \pi/d$ zostały zaprezentowane w Tabeli 7.1.

Analizując przedstawione energie, możliwe jest przypisanie przejścia T3 zaobserwowanego dla próbki F do przejścia e1hh1 w $k = \pi/d$, oraz przejścia T3 zaobserwowanego dla próbki H do przejścia e1lh1 w $k = \pi/d$.



Rysunek 7.8: Dyspersja stanów kwantowych w funkcji wektora k. a) Próbka F. b) Próbka H.

Tabela 7.1: Tabela porównująca wyniki doświadczalne z obliczeniami numerycznymi

Próbka F					Próbka G					Próbka H				
nextnano			FTIR		nextnano			FTIR		nextnano			FTIR	
Energia (eV)		Stan	Energia (eV)		Energia (eV)		Stan	Ener	gia (eV)	Energia (eV)		Stan	Energia (eV)	
k=0	$\mathbf{k}{=}\pi/d$				k=0	$\mathbf{k}{=}\pi/d$				k=0	$\mathbf{k}{=}\pi/d$			
0.178	0.317	hh	T1	0.183	0.221	0.365	hh	T1	0.217	0.248	0.500	hh	T1	0.249
0.296	0.473	lh	T2	0.322	0.318	0.531	lh	T2	0.332	0.328	0.670	lh	T2	0.338
0.435	0.562	hh	T3	0.468	0.502	0.601	hh	T3	0.472	0.540	0.713	hh	T3	0.509
0.467	0.650	hh			0.510	0.790	hh			0.545	0.932	hh		
0.469	0.699	hh			0.519	0.794	hh			0.583	1.02	hh		

Układ poziomów energetycznych dla próbki F oraz H zostały przedstawione na Rys. 7.9, odpowiednio w panelu a) oraz b). Podobnie jak w przypadku supersieci InAs/GaSb, elektrony znajdują się w warstwie arsenku indu, podczas gdy stany zajmowane przez dziury są związane w warstwie drugiego materiału. Silne związanie w studni pozwalające na przejścia II-typu występuje tylko dla pierwszych dwóch stanów: ciężko- (hh1) oraz lekko-dziurowego (lh1). Energie tych przejść są bliskie tym zaobserwowanym w części doświadczalnej dla T1 oraz T2. Z uwagi na niewielką różnicę energii pomiędzy przejściami do drugiego, trzeciego oraz czwartego stanu ciężkodziurowego, przejście T3 może być przypisane do któregokolwiek z tych stanów. Największą zgodność energii z przejściem T3 wykazuje przejście e1hh2 dla próbek H i G oraz przejście e1hh4 dla próbki F. Z uwagi na podobny kształt funkcji falowej tych przejść co zostało zaprezentowane na Rys. 7.9 prawdopodobne jest, że charakteryzują się również podobną siłą oscylatora pozwalającą na zaobserwowanie ich wynikach doświadczalnych. Energie pomiędzy obliczonymi stanami nałożone na widma otrzymane w wyniku eksperymentu fotoodbicia dla próbek F, G oraz H zostały przedstawione na Rys. 7.10.



Rysunek 7.9: Układ potencjału oraz funkcji falowych w komórkach supersieci. a) Próbka F. b) Próbka H.



Rysunek 7.10: Porównanie widm fotoodbicia dla próbek z obliczeniami numerycznymi energii przejść optycznych.

7.5 Badania absorpcji przejściowej

Wykorzystując czasowo-rozdzielczą spektroskopię absorpcji przejściowej zostały otrzymane wyniki pomiarów dla fundamentalnych przejść dla każdej próbki które zostały przedstawione na Rys. 7.11.



Rysunek 7.11: Ewolucja w czasie absorpcji przejściowej fundamentalnego przejścia w próbkach F, G oraz H. a) Porównanie widm fundamentalnego przejścia w temperaturze 10K dla wszystkich próbek. b) Widma absorpcji przejściowej w okolicy energii fundamentalnego przejścia próbki H w temperaturze 10K oraz charakterystyczne czasy zaniku wyznaczone przy pomocy dopasowania potrójną funkcją wykładniczą.

Zaniki sygnału zostały dopasowane potrójną funkcją wykładniczą. Dwa krótsze procesy o czasach około 35 *ps* oraz 330 *ps* miały miejsce we wszystkich próbkach, niezależnie od długości periodu co zostało przedstawione na Rys. 7.11a). Z uwagi na różnice intensywności emisji pomiędzy próbkami, mało prawdopodobne jest żeby którykolwiek z tych procesów był związany z rekombinacją radiacyjną. Badania zostały wykonane do maksymalnej wartości czasu opóźnienia wiązek pompującej i próbkującej (15 *ns*) dla próbki H charakteryzującej się najdłuższym czasem zaniku τ_3 . Wyniki tych pomiarów dla różnych energii bliskich fundamentalnemu przejściu został przedstawiony na Rys. 7.11b).

Pomiar poskutkował dokładniejszym wyznaczeniem krótkich czasów τ_1 oraz τ_2 , o wartościach odpowiednio, 25 ps oraz 240 ps, które nie zmieniały się w funkcji próbkowanej energii co zostało przedstawione na wewnętrznym wykresie na Rys. 7.11b). Czas τ_3 wydłużał się wraz ze wzrostem energii aż do 0.25 eV odpowiadającej energii przejścia od ok. 8 do 13 ns, a następnie wysycał się powyżej energii przejścia jak zostało to przedstawione na wewnętrznym wykresie na Rys. 7.6b). Czas zaniku τ można w ogólnej postaci opisać przy pomocy równania:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \tag{7.2}$$

Gdzie τ_R oraz τ_{NR} oznaczają odpowiednio czasy opisujące rekombinację radiacyjną i nieradiacyjną nośników. [108] Wśród procesów nieradiacyjnych, dwa główne wpływają mogą zostać zaobserwowane w tym reżimie czasowym - rekombinacja Augera, oraz wspomagana przez defekty strukturalne (Shockley'a-Read'a-Hall'a). W temperaturze 10K, procesy Augera nie wpływają istotnie na rekombinację nośników w badanych materiałach [27] podczas gdy procesy SRH charakteryzuja się znacznie dłuższą skalą czasową[109] niż obserwowana w eksperymencie (rzędu dziesiątek μs). W związku powyższym niemożliwe było jednoznaczne wyznaczenie ich wkładu do zaniku sygnału o takim czasie, co pozwoliło na założenie, iż obserwowany sygnał jest związany wyłącznie z rekombinacją radiacyjną. Najbardziej prawdopodobną interpretacją procesu o czasach τ_1 to termalizacja nośników związana z procesami rozpraszania w wyniku interakcji pomiędzy nośnikami. W przypadku τ_2 , możliwych interpretacji jest kilka, m.in. "chłodzenie" gorących nośników do temperatury sieci krystalicznej poprzez interakcje z fononami optycznymi, oraz rozpraszanie nośników poprzez interakcje z fononami akustycznymi.

Rozdział 8

Rezonansowe diody tunelowe

W tym rozdziale zostały zaprezentowane badania optyczne oraz analiza numeryczna rezonansowych diod tunelowych o czteroskładnikowej warstwie absorpcyjnej GaInAsSb otrzymanych w ramach współpracy Politechniki Wrocławskiej z Julius-Maximilians-Universität Würzburg w Niemczech. Interpretacja wyników opisana w ostatnim podrozdziale wykorzystuje materiał opublikowany w pracach: M. Dyksik, M. Motyka, M. Rygała, A. Pfenning, F. Hartmann, R. Weih, L. Worschech, S. Höfling, and G. Sęk, "Peculiarities in optical response of hybrid-barrier GaSb/InAs/AlSb resonant tunneling diode structure", Optica Applicata 51, 171–180 (2021) [110] oraz M. Rygała, J. Ziembicki, T. Smołka, A. Bader, G. Knebl, A. Pfenning, K. Ryczko, F. Hartmann, P. Scharoch, G. Sęk, S. Höfling, M. Motyka, "High optical anisotropy of the GaSb/GaInAsSb interface", Physical Review Applied (praca w recenzji).

Rezonansowe diody tunelowe mogą pełnić rolę detektora podczerwieni lecz charakteryzują się znacznie niższą detekcyjnością niż bazujące na innych materiałach opisanych w tej pracy. Najbardziej istotnym efektem, który został zaobserwowany w ramach badań nad tymi strukturami jest wysoki stopień polaryzacji optycznej emisji powiązana z fundamentalnymi właściwościami układu warstw GaInAsSb oraz GaSb domieszkowanego na typ p. Zjawisko to przy odpowiednio dobranych parametrach domieszkowania może zostać wykorzystane w polaryzacyjnej spektroskopii podczerwieni jako wewnętrzny filtr polaryzacyjny w architekturze detektora.

8.1 Schemat struktur

Struktury badane w pracy zostały wytworzone w grupie z Julius-Maximilians-Universität Würzburg przy pomocy epitaksji z wiązki molekularnej. Schemat próbek został przedstawiony na Rys. 8.1. Materiał osadzony był na podłożu GaSb domieszkowanym na typ p. Struktura barierowa poprzedzona była 30 nm czystego GaSb, a następnie warstwa absorpcyjna umieszczone były pomiędzy dwoma warstwami buforowymi domieszkowanego GaSb o koncentracji domieszki 2e18 cm^{-3} i grubości odpowiednio 330 nm oraz 290 nm w dolnej i górnej części próbki. Obydwie struktury przykryte były warstwą 10 nm domieszkowanego na typ p InAs o koncentracji 9e18 cm^{-3} . Warstwa barierowa w obydwu strukturach składała się z 4 nm AlAs_{0.08}Sb_{0.92}(, pomiędzy którymi znajdowała się warstwa 3 nm GaSb, a kończyła ją warstwa 5 nm GaSb. Próbki różniły się od siebie grubością warstwy absorpcyjnej składającej się z Ga_{0.76}In_{0.24}As_{0.2}Sb_{0.8} wynoszącej odpowiednio 300 i 600 nm dla próbek I oraz J. Warstwa absorpcyjna w próbkach charakteryzowała się różnicą stałych sieciowych względem podłoża o ok. 0.36% co wynikało z wahającego się stosunku As do Sb w procesie wzrostu.



Rysunek 8.1: Schemat próbek rezonansowych diod tunelowych o grubości warstwy absorpcyjnej wynoszącej 300 nm (Sample I) oraz 600 nm(Sample J)

8.2 Badania fotoluminescencji i fotoodbicia

Przejścia optyczne w próbkach zostały zbadane przy pomocy eksperymentów fotoluminescencji oraz modulowanego optycznie odbicia w temperaturze 10K, a charakterystyki otrzymane w wyniku tych doświadczeń zostały przedstawione na Rys. 8.2.



Rysunek 8.2: Widma fotoluminescencji (kolor czerwony) oraz fotoodbicia (kolor czarny) w temperaturze 10K. a) Próbka I b) Próbka J.

Zaobserwowane zostało sześć przejść optycznych, z czego dwa o energiach odpowiadających przerwie niedomieszkowanego GaSb (0.811 eV) i domieszkowanego GaSb (0.780 eV nie były rozpatrywane w dalszej analizie. Przejścia T1 oraz T2 były możliwe do zaobserwowania jedynie w widmach fotoluminescencji co sugeruje, że są one związane ze stanami defektowymi lub innymi centrami lokalizacyjnymi w strukturze. Przejście T3 było możliwe do zaobserwowania w wynikach obydwu eksperymentów, podczas gdy przejście T4 w temperaturze 10K było możliwe do zaobserwowania jedynie w widmach fotoodbicia. Energia przejścia T4 była bliska obliczonej numerycznie przerwie energetycznej warstwy absorpcyjnej, co sugeruje, że przejścia T1 i T2 mogły być związane z rekombinacją z poziomów defektowych tworzących się w warstwie absorpcyjnej w wyniku jej naprężenia. W temperaturze poniżej energii aktywacji defektów nośniki mogą zapełniać stany defektowe, co skutkuje obniżeniem lub całkowitym brakiem sygnału z przerwy wzbronionej warstwy absorpcyjnej.

Wyniki badań fotoluminescencji w funkcji temperatury próbek zostały przedstawione na Rys. 8.3.



Rysunek 8.3: Widma fotoluminescencji w funkcji temperatury próbki. a) Mapa spektralno-temperaturowa próbki I. b) Widma odpowiadające mapie próbki I, c) Mapa spektralno-temperaturowa próbki J. d) Widma odpowiadające mapie próbki J.

Przejścia T1 oraz T2 były obserwowane do około 80 - 100K, a wraz z ich spadkiem ich intensywności rosła intensywność przejścia T4 z maksimum w temperaturze ok. 100Kco wzmacnia interpretację T1 oraz T2 jako przejść z poziomów defektowych w warstwie absorpcyjnej. Przejście T3 było aktywne optycznie w całym zakresie pomiarowym temperatur, co świadczy o wysokiej stabilności przejścia. Intensywność przejścia była największa w niskiej temperaturze, a następnie malała wraz ze wzrostem intensywności przejścia T4. Po separacji energetycznej przejść w temperaturze ok. 220K, intensywność T3 znów wzrastała do temperatury pokojowej. Dla przejścia T4 w temperaturze 220K kształt emisji przypomina obwiednię dwóch sygnałów, które z uwagi na naprężenie warstwy może odpowiadać przejściom do pasm ciężko- i lekkodziurowych. Próbka J charakteryzowała się wyższą intensywnością sygnału dla przejścia T4 co może być spowodowane większą grubością warstwy absorpcyjnej w porównaniu do próbki I.

Zależność polaryzacyjna fotoluminescencji w różnych temperaturach została przedstawiona na Rys. 8.4. Stopień polaryzacji liniowej (DOLP, *degree of linear polarization*) został obliczony wykorzystując wzór:

$$DOLP_{\bar{h}\times\bar{\nu}} = \frac{I_{\bar{h}} - I_{\bar{\nu}}}{I_{\bar{h}} + I_{\bar{\nu}}}$$

$$\tag{8.1}$$

Gdzie \bar{h} oraz $\bar{\nu}$ oznaczają dwa ortogonalne wektory jednostkowe równoległe do krawędzi próbek, co przekładało się na ortogonalne ustawienia polaryzatora w układzie zgodne z krawędziami próbek. Przejścia T1, T2 oraz T4 charakteryzowały się znikomym stopniem polaryzacji podczas kiedy przejście T3 wykazywało stopień liniowej polaryzacji optycznej o wartości powyżej 60%. Analiza stopnia liniowej polaryzacji sygnałów dla temperatur 100 i 200K została pominięta z uwagi na niewielką różnicę energii i wysoką niepewność dopasowania obwiedni tych sygnałów. Wysoki stopień polaryzacji optycznej w badaniach fotoluminescencji wskazywał na obecność anizotropii w strukturze tam gdzie miało miejsce przejście T3.



Rysunek 8.4: Widma spolaryzowanej fotoluminescencji dla czterech różnych temperatur. Dla przejrzystości, widma dla temperatury 100K zostały pomnożone przez współczynnik 0.5. a) Próbka I. b) Próbka J.

W temperaturze 10K zostały wykonane badania fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzania lasera, których wyniki przedstawiono na Rys. 8.5. Przejścia T1 oraz T2 w próbce I charakteryzowały się wykładnikiem k o wartości mniejszej niż 1 co potwierdza ich interpretację jako przejścia do stanów defektowych, takie jak, przykładowo przejścia donor - akceptor lub do stanu związanego. W przypadku drugiej próbki, wykładnik dla przejścia T1 również był mniejszy niż 1, lecz ten dla przejścia T2 przyjmował wartość 1.5 co odpowiada emisji ze związanego na defekcie ekscytonu [106]. Przejścia T3 w obydwu próbkach charakteryzowały się wykładnikiem bliskim 1 co odpowiada rekombinacji ekscytonowej.



Rysunek 8.5: Widma fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzania lasera. a) Próbka I. b) Próbka J.

8.3 Obliczenia numeryczne

Pierwszym elementem analizy interfejsu warstwy absorpcyjnej i GaSb było wykonanie obliczeń numerycznych wykorzystując podejście atomistyczne teorii funkcjonału gęstości (DFT, density functional theory). Obliczenia zostały wykonane przez mgr inż. Jakuba Ziembickiego w Katedrze Inżynierii Materiałów Półprzewodnikowych na Politechnice Wrocławskiej. Wyniki obliczeń zostały przedstawione na Rys. 8.6. Dyspersja stanów kwantowych w funkcji wektora k (panel a) oraz stopień liniowej polaryzacji liniowej obliczonych przejść optycznych (panel b) wskazywała, że w punkcie *Gamma*, żadne z przejść nie powinno wykazywać zależności polaryzacyjnej. Stopień polaryzacji szybko osiągał 100% dla innych niż 0 wartości wektora k. Wyniki przedstawione na Rys. 8.6c) wskazują na lokalizację elektronów biorących udział w przejściach optycznych w większości w warstwie absorpcyjnej, a dziur w warstwie GaSb. Zauważono również wydłużenie się wiązań atomowych w warstwie absorpcyjnej co wymuszało niewielką anizotropię w obszarze interfejsu. Stopień polaryzacji sygnału był zbyt wysoki aby możliwe było przypisanie go do interfejsowych stanów Tamma, związanych ze zmianą energii stanów kwantowych w pobliżu powierzchni materiału w wyniku lokalnej redukcji symetrii wiązań atomowych [111]. Niemożliwe również było przypisanie tego stopnia polaryzacji wewnętrznej anizotropii systemu materiałowego w którym wytworzona została struktura związanej z podobną redukcją symetrii wiązań, lecz w całym materiale, spowodowanej układem atomów w procesie wzrostu [112].



Rysunek 8.6: Obliczenia numeryczne stanów kwantowych wykorzystujące teorię funkcjonału gęstości autorstwa mgr inż. Jakuba Ziembickiego. a) Dyspersja stanów kwantowych związanych w pobliżu interfejsu warstwy absorpcyjnej i GaSb. b) Stopień liniowej polaryzacji przejścia e1h1 w funkcji wektora k. c) Wkład elektronów (kolor niebieski) oraz dziur (kolor czerwony) do funkcji falowej w obszarze interfejsu oraz odpowiadający jeden z rozpatrywanych układów atomów.

Przy pomocy modelowania 8kp autorstwa dr hab. inż. Krzysztofa Ryczko, prof. Uczelni w rozważaniach została uwzględniona trójkątna studnia kwantowa tworząca się na interfejsie w wyniku domieszkowania warstwy GaSb, a za źródło wysokiej polaryzacji został uznany tworzący się na interfejsie dwóch materiałów dwuwymiarowy gaz dziurowy zlokalizowany w trójkątnej studni potencjału przedstawiony na Rys. 8.7. Domieszkowanie jednej z warstw spowodowało przesunięcie poziomu Fermiego w stronę pasma walencyjnego, co w następstwie "opróżniło" stany w paśmie walencyjnym bliskie wektora falowego k = 0 i umożliwiło obserwację przejść w miejscu przecięcia się poziomu Fermiego z pasmem walencyjnym. [113, 114] Układ potencjału w strukturze oraz przejścia optyczne,



Rysunek 8.7: Schemat przedstawiający trójkątną studnię potencjału oraz utworzony w niej dwuwymiarowy gaz dziurowy będący źródłem przejścia T3.

które zostały w niej zaobserwowane, przedstawiono schematycznie na Rys. 8.8.



Rysunek 8.8: Schemat układu potencjału w strukturach badanych w tym rozdziale. Dla uproszczenia grubości warstwy absorpcyjnej i domieszkowanego na typ p GaSb zostały zmniejszone. Wew.) Dyspersja stanów związanych w trójkątnej studni w funkcji wektora falowego wraz z ustalonym dla nominalnego domieszkowania poziomem Fermiego.

Asymetria trójkątnej studni zniosła degenerację stanów walencyjnych, co poskutkowało rozszczepieniem go na dwie gałęzie o różnej dyspersji w funkcji wektora k jak zostało to przedstawione na wewnętrznym wykresie na Rys. 8.8. Dla k = 0 obydwie gałęzie miały charakter ciężkodziurowy, lecz w punkcie przecięcia się pasm z poziomem Fermiego, miały one mieszany ciężko- i lekkodziurowy charakter co przekładało się na wysoki stopień polaryzacji analizowanego przejścia. Aby zaobserwowanie polaryzacji sygnału było możliwe w eksperymencie fotoluminescencji warunkiem koniecznym jest wprowadzenie pewnego stopnia anizotropii w strukturze wyróżniając jeden z kierunków równoległych do krawędzi prostokątnej próbki. W ramach rozważań nad źródłem tej anizotropii przedstawione zostały trzy możliwe interpretacje. Pierwsza z nich jest związana z wydłużeniem kierunkowym wiązań międzyatomowych w materiale warstwy GaInAsSb. Informacja o wydłużeniu wiązań została otrzymana przy pomocy modelowania DFT w wyniku relaksacji geometrycznej atomów sieci. Nawet niewielka anizotropia w strukturze może być źródłem wysokiej polaryzacji optycznej w eksperymencie emisyjnym. Drugi wariant dotyczy modulacji składu warstwy w pobliżu interfejsu zaobserwowanej w periodycznych strukturach opartych o ten system materiałowy. [115] W przypadku objętościowych materiałów podobny efekt mógł zajść w wyniku niedoskonałości procesu wzrostu struktury w pobliżu interfejsu dwóch materiałów. Trzecią możliwością interpretacją jest utworzenie się przy pomocy drugiego efektu zerowymiarowej struktury przypominającej wydłużoną kropkę kwantową, której stopień wydłużenia modyfikuje potencjał wiążący i wpływa na stopień polaryzacji emisji. [116, 117]

Nie udało się zaobserwować żadnego przejścia związanego z warstwą bariery ze względu na ograniczenia układu pomiarowego w zakresie krótkofalowym.

8.4 Badania absorpcji przejściowej

Eksperyment czasowo-rozdzielczej absorpcji przejściowej został przeprowadzony dla próbki I w temperaturze 10K w celu zidentyfikowania charakterystyki czasowej procesów T3 oraz T4. Wyniki badań zostały zaprezentowane na Rys. 8.9. Przejście T4 charakteryzowało się krótkim czasem relaksacji około 16 *ps*, a podobna dynamika została zaobserwowana w przypadku przejścia T3. Czas relaksacji jednego sygnału odpowiadał narostowi drugiego sygnału 12 *ps*, z którego w dalszej części można było wyróżnić dwa procesy o charakterystycznych czasach 90 i 1850 *ps*. W celu wyznaczenia tych czasów, od sygnału odpowiadającego przejściu T3 została odjęta krzywa otrzymana z dopasowania T4 jak zostało to przedstawione na wewnętrznym wykresie na Rys. 8.9, a pozostała część charakterystyki następnie dopasowana pojedynczą funkcją wykładniczą w obszarze narostu oraz podwójną w obszarze zaniku. Na podstawie tych obserwacji, zostało przyjęte, że nośniki biorące udział w przejściu T3 są dodatkowo zasilane przez nośniki wzbudzone w warstwie absorpcyjnej. Wyznaczone dwa czasy zaniku mogły być związane z relaksacją promienistą nośników w $k \neq 0$, podążaniem dziur po stanach wewnątrzpodpasmowych z $k \neq 0$ do k = 0 w wyniku rozpraszania na optycznych fononach oraz relaksacją spinową dziur jak zostało to pokazane w Ref. [118].



Rysunek 8.9: Znormalizowana absorpcja przejściowa w próbce I dla energii odpowiadających zaobserwowanym w poprzednich badaniach przejściom T3 oraz T4. Wewnętrzny wykres przedstawia procedurę dopasowania dla sygnału T3 w celu wyznaczenia charakterystycznych czasów zaniku.

Rozdział 9 Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki doświadczalne otrzymane dla czterech różnych materiałów aktywnych wykorzystywanych w detektorach przeznaczonych na średnią i długofalową podczerwień, a także obliczenia numeryczne prowadzące do interpretacji zjawisk fizycznych odpowiadających za zaobserwowane właściwości optyczne.

Supersieci InAs/GaSb

Przeprowadzone pomiary fotoluminescencji w funkcji temperatury pozwoliły określić parametry Varshniego dla wszystkich struktur o różnych periodach. Badania fotoodbicia w połączeniu z obliczeniami struktury pasmowej pozwoliły zidentyfikować zaobserwowane przejścia optyczne. Tak duża ilość danych eksperymentalnych pozwoliła na wyznaczenie wielu parametrów materiałowych, niezbędnych w prowadzonych symulacjach numerycznych dla rozważanych dwóch modeli struktury pasmowej. Ponadto, bardzo ważnym aspektem pracy jest eksperymentalna weryfikacja teoretycznych przewidywań odnośnie zmiany charakteru funkcji falowych dla dwóch charakterystycznych wartości wektora falowego. Udowodniono eksperymentalnie, analizując intensywność przejść optycznych w funkcji polaryzacji światła próbkującego, zmienną naturę pasm energetycznych w paśmie walencyjnym. Innymi słowy pokazano, iż drugi poziom w paśmie walencyjnym ma charakter lekko-dziurowy w k = 0 i ciężko-dziurowy w $k = \pi/d$, natomiast trzeci poziom odwrotnie - charakter ciężko-dziurowy w k = 0 i lekko-dziurowy w $k = \pi/d$. Pierwszy i czwarty poziom zachowują ciężko-dziurowy charakter w omawianym zakresie zmiany wartości wektora falowego.

Inżynieria interfejsu w supersieciach InAs/GaSb

Przeprowadzono weryfikację wpływu procesów inżynierii interfejsu stosowanych podczas wzrostu supersieci InAs/GaSb. Obliczenia uwzględniające wpływ interfejsu poprzez kontrolę składu dodatkowo wprowadzonych warstw pozwoliły otrzymać zgodność ze zmierzonymi energiami przejść optycznych . Wyniki pomiarów absorpcji przejściowej pozwoliły na wyznaczenie dwóch charakterystycznych czasów zaniku - pierwszy z zakresu dziesiątek pikosekund, który został utożsamiony z termalizacją dziur w paśmie walencyjnym, podczas gdy drugi, z zakresu setek pikosekund do pojedynczych nanosekund odpowiadał za rekombinację promienistą nośników.

Supersieci InAs/InAsSb

Przebadano trzy próbki supersieci InAs/InAsSb o tym samym składzie różniące się długościami periodu - 5, 6 oraz 8 nm. Badania fotoluminescencji w funkcji temperatury ujawniły obecność sygnałów o charakterze defektowym, co zostało wsparte wyznaczeniem energii termicznej aktywacji defektów. Natura defektowa sygnałów została dodatkowo potwierdza poprzez analizę intensywności fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzania. Przeprowadzone badania fotoodbiciowe w połączeniu z obliczeniami struktury pasmowej pozwoliły wyznaczyć, między innymi, parametr opisujący nieciągłość pasm walencyjnych pomiędzy InAs, a stopem $InAs_{0.65}Sb_{0.35}$ (VBO). Dodatkowo pomiary absorpcji przejściowej w porównaniu do wyników otrzymanych dla supersieci InAs/GaSb ujawniły obecność dodatkowego mechanizmu termalizacji zinterpretowanego jako interakcje dziur z fononami optycznymi lub akustycznymi.

Rezonansowe diody tunelowe

Badania zostały przeprowadzone na dwóch strukturach rezonansowych diod tunelowych wykorzystujących warstwę GaInAsSb o różnych grubościach jako absorber. Przeprowadzone eksperymenty fotoluminescencyjne i fotoodbiciowe wykonane w funkcji temperatury wykazały obecność w widmach stabilnego termicznie sygnału o energii niższej niż wartość przewidywanej przerwy wzbronionej absorbera. Zaobserwowany sygnał charakteryzował się stopniem liniowej polaryzacji ponad 60%. Wykorzystane metody doświadczalne pozwoliły na zweryfikowanie obliczeń realizowanych metodą kp jak i tzw.

PODSUMOWANIE

"obliczeń z zasad pierwszych", co doprowadziło do ostatecznego utożsamienia pochodzenia sygnału z dwuwymiarowym gazem dziurowym powstałym w obszarze trójkątnej studni kwantowej tworzącej się w pobliżu interfejsu absorbera i domieszkowanego na typ p GaSb. Źródłem wysokiej polaryzacji optycznej sygnału był efekt mieszania się lekko- i ciężkodziurowych funkcji falowych w dwuwymiarowym gazie dziurowym obsadzonym do poziomu Fermiego poza punktem Γ strefy Brillouina. Wymagana do obserwacji przejścia anizotropia optyczna w płaszczyźnie studni wynikała z kierunkowego wydłużenia wiązań atomowych, wzmocnionego przez możliwe lokalne wahania składu absorbera w pobliżu interfejsu. Ponadto, wyniki badań absorpcji przejściowej pozwoliły na wyznaczenie czasu rekombinacji promienistej spolaryzowanego przejścia oraz, poprzez podobieństwo zaniku i narostu sygnału w krótkim reżimie czasowym, wskazywały na obecność zjawiska tunelowania nośników do dwuwymiarowego gazu z obszaru warstwy absorpcyjnej.

Bibliografia

¹Statista, Optoelectronic market revenue worldwide, (2023) https://www.statista. com/outlook/tmo/semiconductors/optoelectronics/worldwide (visited on 03/26/2024).

²Precedence Research, *Optoelectronics market size to surpass usd21.2 bn by 2032*, (2023) https://finance.yahoo.com/news/optoelectronics-market-size-expected-hit-140000197.html (visited on 03/26/2024).

³Wikipedia, *Electromagnetic radiation and health*, (2024) https://en.wikipedia. org/wiki/Electromagnetic_radiation_and_health# (visited on 03/26/2024).

⁴J. Smith, "Chapter 13 mass spectrometry and infrared spectroscopy", in *Organic chemistry* (McGraw-Hill, 2011) Chap. 13, pp. 463–488.

⁵Fiberlabs, *Optical communication band*, (2023) https://www.fiberlabs.com/glossary/optical-communication-band/ (visited on 03/26/2024).

⁶NASA, The atmosphere: getting a handle on carbon dioxide, (2024) https://science. nasa.gov/earth/climate-change/greenhouse-gases/the-atmosphere-gettinga-handle-on-carbon-dioxide/ (visited on 03/26/2024).

- ⁷Dräger, Introduction to gas detection systems, tech. rep. (2024).
- ⁸WatchGas detection, *The basics of photoionization detector (pid)*, (2024) https://watchgas.com/the-basics-of-a-photoionization-detector-pid/ (visited on 06/15/2024).
- ⁹Naval Air Warfare Center Weapons Division, *Transmittance of atmosphere over 1 nm* sea level path (infrared region), (2001) https://web.archive.org/web/20011207153734/ http://ewhdbks.mugu.navy.mil/EO-IR.htm#transmission (visited on 04/10/2024).
- ¹⁰J. S. Daniel, S. Solomon, H. G. Kjaergaard, and D. P. Schofield, "Atmospheric water vapor complexes and the continuum", Geophysical Research Letters **31**, 10.1029/ 2003g1018914 (2004).
- ¹¹M. Ahilleas, *The climatic effects of water vapour*, Dec. 2018.
- ¹²M. Chen, D. Pang, X. Chen, H. Yan, and Y. Yang, "Passive daytime radiative cooling: fundamentals, material designs, and applications", EcoMat 4, e12153 (2022).
- ¹³J. N. Munday, "Tackling climate change through radiative cooling", Joule 3, 2057–2060 (2019).
- ¹⁴Vigo Photonics, Advanced gas leak detectors: infrared and gas sensors, (2024) https:// vigophotonics.com/applications/laser-gas-leak-detection-with-infrared/ (visited on 03/29/2024).
- ¹⁵K. Hashiguchi, D. Lisak, A. Cygan, R. Ciuryło, and H. Abe, "Parts-per-trillion sensitivity for trace-moisture detection using wavelength-meter-controlled cavity ring-down spectroscopy", AIP Advances 9, 125331 (2019).

- ¹⁶J. Hodgkinson and R. P. Tatam, "Optical gas sensing: a review", Measurement Science and Technology 24, 012004 (2012).
- ¹⁷T.-V. Dinh, I.-Y. Choi, Y.-S. Son, and J.-C. Kim, "A review on non-dispersive infrared gas sensors: improvement of sensor detection limit and interference correction", Sensors and Actuators B: Chemical **231**, 529–538 (2016).
- ¹⁸M. Nikodem, K. Krzempek, G. Dudzik, and K. Abramski, "Hollow core fiber-assisted absorption spectroscopy of methane at 3.4 um", Opt. Express **26**, 21843–21848 (2018).
- ¹⁹M. Dworak, G. Gomółka, R. Buczyński, and M. Nikodem, "Laser-based gas sensing using mid-infrared semiconductor lasers combined with hollow-core fibers", in Novel in-plane semiconductor lasers xxiii, Vol. 12905, edited by A. A. Belyanin and P. M. Smowton (International Society for Optics and Photonics, 2024), p. 129050M.
- ²⁰G. Gomółka, A. Filipkowski, D. Pysz, R. Buczyński, and M. Nikodem, "Fast response multi-segment anti-resonant hollow-core fiber methane sensor at 1687 nm", Optical Fiber Technology 84, 103744 (2024).
- ²¹Thorlabs, *High-power ir emitters*, (2024) https://www.thorlabs.com/newgrouppage9. cfm?objectgroup_id=13551 (visited on 03/26/2024).
- ²²Hamamatsu, *Light and radiation sources*, (2024) https://www.hamamatsu.com/jp/ en/product/light-and-radiation-sources/led.html (visited on 03/26/2024).
- ²³J. Nauschütz, H. Knötig, R. Weih, J. Scheuermann, J. Koeth, S. Höfling, and B. Schwarz, "Pushing the room temperature continuous-wave operation limit of gasb-based interband cascade lasers beyond 6 µm", Laser & Photonics Reviews 17, 2200587 (2023).
- ²⁴L. Gao, C. Feng, and X. Zhao, Nanotechnology Reviews **12**, 20230115 (2023).
- ²⁵R. Paschotta, *Mid-infrared laser sources*, RP Photonics Encyclopedia, Feb. 2010.
- ²⁶A. Rogalski, "Infrared detectors: an overview", Infrared Physics & Technology 43, 187– 210 (2002).
- ²⁷A. Rogalski, P. Martyniuk, M. Kopytko, P. Madejczyk, and S. Krishna, "Inassb-based infrared photodetectors: thirty years later on", Sensors **20**, 10.3390/s20247047 (2020).
- ²⁸Laser Components, Pbse detectors, (2024) https://www.lasercomponents.com/us/ product/pbse-detectors/ (visited on 06/15/2024).
- ²⁹Center for Quantum Devices, Northwestern University, Quantum well infrared photodetector development, (2008) http://cqd.ece.northwestern.edu/research/qwip.php (visited on 04/12/2024).
- ³⁰M. Razeghi, A. Dehzangi, and J. Li, "Multi-band swir-mwir-lwir type-ii superlattice based infrared photodetector", Results in Optics **2**, 100054 (2021).
- ³¹A. Rogalski, "Quantum well photoconductors in infrared detector technology", Journal of Applied Physics **93**, 4355–4391 (2003).
- ³²R. Rehm, M. Walther, J. Schmitz, J. Fleißner, F. Fuchs, J. Ziegler, and W. Cabanski, Opto-Electronics Review 14, 19–24 (2006).
- ³³M. Walther, J. Schmitz, R. Rehm, S. Kopta, F. Fuchs, J. Fleißner, W. Cabanski, and J. Ziegler, "Growth of inas/gasb short-period superlattices for high-resolution midwavelength infrared focal plane array detectors", Journal of Crystal Growth 278, 13th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, 156–161 (2005).

- ³⁴A. Rogalski, P. Martyniuk, and M. Kopytko, "Challenges of small-pixel infrared detectors: a review", Reports on Progress in Physics **79**, 046501 (2016).
- ³⁵Lukasiewicz Research Network, Institute of Microelectronics and Photonics, *The first* samples of thermoelectrically-cooled focal plane arrays, (2024) https://imif.lukasiewicz. gov.pl/en/focal-plane-arrays/ (visited on 06/15/2024).
- ³⁶D. Z.-Y. Ting, A. Soibel, L. Höglund, J. Nguyen, C. J. Hill, A. Khoshakhlagh, and S. D. Gunapala, "Chapter 1 - Type-II Superlattice Infrared Detectors", in *Advances in infrared photodetectors*, Vol. 84, edited by S. D. Gunapala, D. R. Rhiger, and C. Jagadish, Semiconductors and Semimetals (Elsevier, 2011), pp. 1–57.
- ³⁷D. Wu, J. Li, A. Dehzangi, and M. Razeghi, "High performance inas/inassb typeii superlattice mid-wavelength infrared photodetectors with double barrier", Infrared Physics & Technology **109**, 103439 (2020).
- ³⁸F. R. Giorgetta, E. Baumann, M. Graf, Q. Yang, C. Manz, K. Kohler, H. E. Beere, D. A. Ritchie, E. Linfield, A. G. Davies, Y. Fedoryshyn, H. Jackel, M. Fischer, J. Faist, and D. Hofstetter, "Quantum cascade detectors", IEEE Journal of Quantum Electronics 45, 1039–1052 (2009).
- ³⁹A. Delga, "8 quantum cascade detectors: a review", in *Mid-infrared optoelectronics*, edited by E. Tournié and L. Cerutti, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials (Woodhead Publishing, 2020), pp. 337–377.
- ⁴⁰P. Martyniuk, A. Rogalski, and S. Krishna, "Interband quantum cascade infrared photodetectors: current status and future trends", Phys. Rev. Appl. **17**, 027001 (2022).
- ⁴¹A. Pfenning, F. Hartmann, F. Langer, M. Kamp, S. Höfling, and L. Worschech, "Sensitivity of resonant tunneling diode photodetectors", Nanotechnology 27, 355202 (2016).
- ⁴²F. Rothmayr, A. Pfenning, C. Kistner, J. Koeth, G. Knebl, A. Schade, S. Krueger, L. Worschech, F. Hartmann, and S. Höfling, "Mid-infrared GaSb-based resonant tunneling diode photodetectors for gas sensing applications", Applied Physics Letters **112**, 161107 (2018).
- ⁴³F. Rothmayr, E. D. Guarin Castro, F. Hartmann, G. Knebl, A. Schade, S. Höfling, J. Koeth, A. Pfenning, L. Worschech, and V. Lopez-Richard, "Resonant tunneling diodes: mid-infrared sensing at room temperature", Nanomaterials 12, 10.3390/ nano12061024 (2022).
- ⁴⁴A. Rogalski, "Van der Waals materials for HOT infrared detectors: A review", Opto-Electronics Review **30**, e140551 (2022).
- ⁴⁵A. Rogalski, M. Kopytko, W. Hu, and P. Martyniuk, "Infrared hot photodetectors: status and outlook", Sensors 23, 10.3390/s23177564 (2023).
- ⁴⁶W. Huang, S. S. Rassel, L. Li, J. A. Massengale, R. Q. Yang, T. D. Mishima, and M. B. Santos, "A unified figure of merit for interband and intersubband cascade devices", Infrared Physics & Technology **96**, 298–302 (2019).
- ⁴⁷M. Razeghi, "9 InAs/GaSb type II superlattices: A developing material system for third generation of IR imaging", in *Mid-infrared optoelectronics*, edited by E. Tournié and L. Cerutti, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials (Woodhead Publishing, 2020), pp. 379–413.

- ⁴⁸W. W. Bewley, J. R. Lindle, C. S. Kim, M. Kim, C. L. Canedy, I. Vurgaftman, and J. R. Meyer, "Lifetimes and Auger coefficients in type-II W interband cascade lasers", Applied Physics Letters **93**, 041118 (2008).
- ⁴⁹C. Canedy, E. Aifer, J. Warner, I. Vurgaftman, E. Jackson, J. Tischler, S. Powell, K. Olver, J. Meyer, and W. Tennant, "Controlling dark current in type-ii superlattice photodiodes", Infrared Physics & Technology **52**, Proceedings of the International Conference on Quantum Structure Infrared Photodetectors (QSIP) 2009, 326–334 (2009).
- ⁵⁰A. Haddadi, A. Dehzangi, S. Adhikary, R. Chevallier, and M. Razeghi, "Backgroundlimited long wavelength infrared InAs/InAs1-xSbx type-II superlattice-based photodetectors operating at 110 K", APL Materials 5, 035502 (2017).
- ⁵¹S. A. Pour, E. K. Huang, G. Chen, A. Haddadi, B.-M. Nguyen, and M. Razeghi, "High operating temperature midwave infrared photodiodes and focal plane arrays based on type-II InAs/GaSb superlattices", Applied Physics Letters **98**, 143501 (2011).
- ⁵²E. K.-w. Huang, A. Haddadi, G. Chen, B.-M. Nguyen, M.-A. Hoang, R. McClintock, M. Stegall, and M. Razeghi, "Type-ii superlattice dual-band lwir imager with m-barrier and fabry–perot resonance", Opt. Lett. **36**, 2560–2562 (2011).
- ⁵³A. M. Hoang, A. Dehzangi, S. Adhikary, and M. Razeghi, "High performance biasselectable three-color short-wave/mid-wave/long-wave infrared photodetectors based on type-ii inas/gasb/alsb superlattices", Scientific Reports 6, 10.1038/srep24144 (2016).
- ⁵⁴A. Haddadi and M. Razeghi, "Bias-selectable three-color short-, extended-short-, and mid-wavelength infrared photodetectors based on type-ii inas/gasb/alsb superlattices", Opt. Lett. 42, 4275–4278 (2017).
- ⁵⁵A. Rogalski, M. Kopytko, F. Dai, R. Jiang, F. Wang, W. Hu, and P. Martyniuk, "Infrared hot material systems vs. law 19 paradigm", Measurement **230**, 114495 (2024).
- ⁵⁶W. Tennant, D. Lee, M. Zandian, E. Piquette, and M. Carmody, "MBE HgCdTe Technology: A very general solution to IR detection, described by "rule 07", a very convenient heuristic", Journal of Electronic Materials **37**, 1406–1410 (2008).
- ⁵⁷M. Zandian, "Rule-22: an update to rule-07", Journal of Electronic Materials **52**, 7095–7102 (2023).
- ⁵⁸D. Lee, P. Dreiske, J. Ellsworth, R. Cottier, A. Chen, S. Tallaricao, A. Yulius, M. Carmody, E. Piquette, M. Zandian, and S. Douglas, "Law 19: The ultimate photodiode performance metric", in Infrared technology and applications xlvi, Vol. 11407, edited by B. F. Andresen, G. F. Fulop, J. L. Miller, and L. Zheng (International Society for Optics and Photonics, 2020), p. 114070X.
- ⁵⁹Vigo Photonics, Inas/inassb superlattice detectors, (2024) https://vigophotonics. com/products/infrared-detectors/inas-inassb-superlattice-detectors/ (visited on 04/27/2024).
- ⁶⁰K. Sierański, M. Kubisa, J. Szatkowski, and J. Misiewicz, *Półprzewodniki i struktury półprzewodnikowe* (Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2002).
- ⁶¹J. Chu and A. Sher, "Chapter 4. optical properties", in *Physics and properties of narrow gap semiconductors*, Vol. 1, Microdevices: Physics and Fabrication Technologies (Springer, 2008), pp. 239–379.

- ⁶²P. R. Griffiths and D. H. J. A., Fourier transform infrared spectrometry (Wiley & Sons, 2007).
- ⁶³J. Shah, Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures (Springer Verlag, 2010).
- ⁶⁴Light Conversion, Transient absorption spectroscopy, (2022) https://lightcon. com/application/transient-absorption-spectroscopy/ (visited on 05/07/2024).
- ⁶⁵nextnano, Nextnano++, (2023) https://www.nextnano.com/documentation/tools/ nextnanoplus/index.html (visited on 05/08/2024).
- ⁶⁶I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys", Journal of Applied Physics 89, 5815–5875 (2001).
- ⁶⁷M. Rygała, K. Ryczko, T. Smołka, D. Kujawa, P. Martyniuk, T. J. Ronningen, S. Krishna, and M. Motyka, "Investigating the physics of higher-order optical transitions in InAs/GaSb superlattices", Phys. Rev. B **104**, 085410 (2021).
- ⁶⁸R. Kaspi, C. Moeller, A. Ongstad, M. L. Tilton, D. Gianardi, G. Dente, and P. Gopaladasu, "Absorbance spectroscopy and identification of valence subband transitions in type-II InAs/GaSb superlattices", Applied Physics Letters **76**, 409–411 (2000).
- ⁶⁹A. P. Ongstad, R. Kaspi, C. E. Moeller, M. L. Tilton, D. M. Gianardi, J. R. Chavez, and G. C. Dente, "Spectral blueshift and improved luminescent properties with increasing GaSb layer thickness in InAs–GaSb type-II superlattices", Journal of Applied Physics 89, 2185–2188 (2001).
- ⁷⁰H. J. Haugan, K. Mahalingam, G. J. Brown, W. C. Mitchel, B. Ullrich, L. Grazulis, S. Elhamri, J. C. Wickett, and D. W. Stokes, "Growth of short-period InAs/GaSb superlattices", Journal of Applied Physics **100**, 123110 (2006).
- ⁷¹B. Satpati, J. Rodriguez, A. Trampert, E. Tournié, A. Joullié, and P. Christol, "Interface analysis of InAs/GaSb superlattice grown by MBE", Journal of Crystal Growth **301-302**, 14th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, 889–892 (2007).
- ⁷²Y. Livneh, P. C. Klipstein, O. Klin, N. Snapi, S. Grossman, A. Glozman, and E. Weiss, "**k** · **p** Model for the energy dispersions and absorption spectra of inas/gasb type-ii superlattices", Phys. Rev. B 86, 235311 (2012).
- ⁷³N. Gautam, A. Barve, and S. Krishna, "Identification of quantum confined interband transitions in type-II InAs/GaSb superlattices using polarization sensitive photocurrent spectroscopy", Applied Physics Letters **101**, 221119 (2012).
- ⁷⁴T. Yatabe, N. Taketa, M. Arai, K. Maeda, T. Ikari, and A. Fukuyama, "Optical Transition Energy of InAs/GaSb Type-II Superlattice Investigated by Using Photoluminescence and Photoreflectance Spectroscopy", in 2023 28th microoptics conference (moc) (2023), pp. 1–2.
- ⁷⁵X. Chen, L. Zhu, Y. Zhang, F. Zhang, S. Wang, and J. Shao, "Modulated photoluminescence mapping of long-wavelength infrared InAs/GaSb type-ii superlattice: in-plane optoelectronic uniformity", Phys. Rev. Appl. 15, 044007 (2021).
- ⁷⁶A. Khoshakhlagh, F. Jaeckel, C. Hains, J. B. Rodriguez, L. R. Dawson, K. Malloy, and S. Krishna, "Background carrier concentration in midwave and longwave InAs/GaSb type II superlattices on GaAs substrate", Applied Physics Letters **97**, 051109 (2010).

- ⁷⁷B. Klein, E. Plis, M. N. Kutty, N. Gautam, A. Albrecht, S. Myers, and S. Krishna, "Varshni parameters for InAs/GaSb strained layer superlattice infrared photodetectors", Journal of Physics D: Applied Physics 44, 075102 (2011).
- ⁷⁸D. Hoffman, A. Hood, F. Fuchs, and M. Razeghi, "Nonequilibrium radiation of longwavelength InAs/GaSb superlattice photodiodes", Journal of Applied Physics **99**, 043503 (2006).
- ⁷⁹R. Pässler, "Parameter sets due to fittings of the temperature dependencies of fundamental bandgaps in semiconductors", physica status solidi (b) **216**, 975–1007 (1999).
- ⁸⁰G. Chen, A. M. Hoang, S. Bogdanov, A. Haddadi, P. R. Bijjam, B.-M. Nguyen, and M. Razeghi, "Investigation of impurities in type-II InAs/GaSb superlattices via capacitance-voltage measurement", Applied Physics Letters **103**, 033512 (2013).
- ⁸¹D. C. Larrabee, G. A. Khodaparast, J. Kono, K. Ueda, Y. Nakajima, M. Nakai, S. Sasa, M. Inoue, K. I. Kolokolov, J. Li, and C. Z. Ning, "Temperature dependence of intersubband transitions in InAs/AlSb quantum wells", Applied Physics Letters 83, 3936–3938 (2003).
- ⁸²D. Aspnes, "Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance", Surface Science **37**, 418–442 (1973).
- ⁸³F. H. Pollak and H. Shen, "Modulation spectroscopy of semiconductors: bulk/thin film, microstructures, surfaces/interfaces and devices", Materials Science and Engineering: R: Reports 10, xv-374 (1993).
- ⁸⁴B. V. Shanabrook, O. J. Glembocki, and W. T. Beard, "Photoreflectance modulation mechanisms in gaas-Al_xGa_{1-x}as multiple quantum wells", Phys. Rev. B **35**, 2540–2543 (1987).
- 85 L.-W. Wang, S.-H. Wei, T. Mattila, A. Zunger, I. Vurgaftman, and J. R. Meyer, "Multiband coupling and electronic structure of $(\mathrm{InAs})_n/(\mathrm{GaSb})_n$ superlattices", Phys. Rev. B 60, 5590–5596 (1999).
- ⁸⁶R. Magri and A. Zunger, "Effects of interfacial atomic segregation and intermixing on the electronic properties of InAs/GaSb superlattices", Phys. Rev. B 65, 165302 (2002).
- ⁸⁷L. L. Li, W. Xu, and F. M. Peeters, "Intrinsic optical anisotropy of [001]-grown shortperiod InAs/GaSb superlattices", Phys. Rev. B 82, 235422 (2010).
- ⁸⁸J. Wang and Y. Zhang, "Band-gap corrected density functional theory calculations for InAs/GaSb type II superlattices", Journal of Applied Physics **116**, 214301 (2014).
- ⁸⁹F. Szmulowicz, H. Haugan, and G. J. Brown, "Effect of interfaces and the spin-orbit band on the band gaps of inas/gasb superlattices beyond the standard envelopefunction approximation", Phys. Rev. B 69, 155321 (2004).
- ⁹⁰H. Dong, L. Li, W. Xu, and K. Han, "Effect of microscopic interface asymmetry on optical properties of short-period inas/gasb type-ii superlattices", Thin Solid Films 589, 388–395 (2015).
- ⁹¹M. Rygała, A. Bader, T. Smołka, K. Ryczko, F. Hartmann, G. Sęk, S. Höfling, and M. Motyka, "Ultrafast infrared spectroscopy of InAs/GaSb and InAs/InAsSb type-II superlattices", in Quantum sensing and nano electronics and photonics xx, Vol. 12895, edited by M. Razeghi, G. A. Khodaparast, and M. S. Vitiello (International Society for Optics and Photonics, 2024), p. 128950L.

- ⁹²A. Jóźwikowska, M. Suligowski, and K. Jóźwikowski, "Enhanced numerical design of two-barrier infrared detectors with III–V compounds heterostructures considering the influence of lattice strain and misfit dislocations on the band gap", Optical and Quantum Electronics 51, 10.1007/s11082-019-1960-3 (2019).
- ⁹³A. Jasik, I. Sankowska, K. Czuba, J. Ratajczak, P. Kozłowski, A. Wawro, D. Żak, and K. Piskorski, "Strain-balanced inas/gasb superlattices used for the detection of vlwir radiation", Infrared Physics & Technology **122**, 104109 (2022).
- ⁹⁴M. Field, G. J. Sullivan, A. Ikhlassi, C. Grein, M. E. Flatté, H. Yang, M. Zhong, and M. Weimer, "Electrical and optical performance of InAs/GaSb superlattice LWIR detectors", SPIE Proceedings, 10.1117/12.639442 (2006).
- ⁹⁵A. Bader, F. Hartmann, A. Pfenning, F. Rothmayr, N. Khan, J. Köth, and S. Höfling, "6.1 Angstrom family based mid-infrared light emitters and detectors", Infrared Remote Sensing and Instrumentation XXX, 10.1117/12.2632941 (2022).
- ⁹⁶H. Lotfi, L. Lei, L. Li, R. Q. Yang, J. C. Keay, M. B. Johnson, Y. Qiu, D. Lubyshev, J. M. Fastenau, and A. W. K. Liu, "High-temperature operation of interband cascade infrared photodetectors with cutoff wavelengths near 8um", Optical Engineering 54, 063103 (2015).
- ⁹⁷X. Li, D. Jiang, Y. Zhang, D. Wang, Q. Yu, T. Liu, H. Ma, and L. Zhao, "Investigation of dark current mechanisms on type-ii inas/gasb superlattice very long wavelength infrared detectors", Journal of Physics D: Applied Physics 49, 165105 (2016).
- ⁹⁸T. Smołka, K. Posmyk, M. Wasiluk, P. Wyborski, M. Gawełczyk, P. Mrowiński, M. Mikulicz, A. Zielińska, J. P. Reithmaier, A. Musiał, and et al., "Optical quality of inas/inp quantum dots on distributed bragg reflector emitting at 3rd telecom window grown by molecular beam epitaxy", Materials **14**, 6270 (2021).
- ⁹⁹J. R. Waterman, B. V. Shanabrook, R. J. Wagner, M. J. Yang, J. L. Davis, and J. P. Omaggio, "The effect of interface bond type on the structural and optical properties of gasb/inas superlattices", Semiconductor Science and Technology 8, S106 (1993).
- ¹⁰⁰M. 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 Physica Polonica A 130, 1224–1228 (2016).
- ¹⁰¹T. Heilpern, M. Manjare, A. O. Govorov, G. P. Wiederrecht, S. K. Gray, and H. Harutyunyan, "Determination of hot carrier energy distributions from inversion of ultrafast pump-probe reflectivity measurements", Nature Communications 9, 10.1038/ s41467-018-04289-3 (2018).
- ¹⁰²E. H. Steenbergen, B. C. Connelly, G. D. Metcalfe, H. Shen, M. Wraback, D. Lubyshev, Y. Qiu, J. M. Fastenau, A. W. K. Liu, S. Elhamri, O. O. Cellek, and Y.-H. Zhang, "Significantly improved minority carrier lifetime observed in a long-wavelength infrared III-V type-II superlattice comprised of InAs/InAsSb", Applied Physics Letters **99**, 251110 (2011).
- ¹⁰³E. H. Steenbergen, O. O. Cellek, D. Lubyshev, Y. Qiu, J. M. Fastenau, A. W. K. Liu, and Y.-H. Zhang, "Study of the valence band offsets between InAs and InAs1-xSbx alloys", in Quantum sensing and nanophotonic devices ix, Vol. 8268, edited by M. Razeghi, E. Tournie, and G. J. Brown (International Society for Optics and Photonics, 2012), 82680K.

- ¹⁰⁴S. Krishnamurthy and Z. G. Yu, "Green's function-based defect identification in InAs-InAs1-xSbx strained layer superlattices", AIP Advances 7, 065310 (2017).
- ¹⁰⁵K. Murawski, K. Majkowycz, T. Manyk, and M. Kopytko, "Trap levels analysis in mwir inas/inassb t2sl photodiode", Materials Science and Engineering: B **300**, 117112 (2024).
- ¹⁰⁶T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehner, "Excitation-power dependence of the nearband-edge photoluminescence of semiconductors", Phys. Rev. B **45**, 8989–8994 (1992).
- ¹⁰⁷T. Manyk, K. Michalczewski, K. Murawski, K. Grodecki, J. Rutkowski, and P. Martyniuk, "Electronic band structure of InAs/InAsSb type-II superlattice for HOT LWIR detectors", Results in Physics 11, 1119–1123 (2018).
- ¹⁰⁸I. Pelant and J. Valenta, "242Luminescence of disordered semiconductors", in *Luminescence Spectroscopy of Semiconductorsa* (Oxford University Press, Feb. 2012).
- ¹⁰⁹B. V. Olson, E. A. Shaner, J. K. Kim, J. F. Klem, S. D. Hawkins, L. M. Murray, J. P. Prineas, M. E. Flatté, and T. F. Boggess, "Time-resolved optical measurements of minority carrier recombination in a mid-wave infrared InAsSb alloy and InAs/InAsSb superlattice", Applied Physics Letters **101**, 092109 (2012).
- ¹¹⁰M. Ł. Dyksik, M. Motyka, M. D. Rygała, A. Pfenning, F. Hartmann, R. Weih, L. Worschech, S. Höfling, and G. Sęk, "Peculiarities in optical response of hybrid-barrier GaSb/InAs/AlSb resonant tunneling diode structure", Optica Applicata 51, 171–180 (2021).
- ¹¹¹S. Wu, Y. Chen, J. Yu, H. Gao, C. Jiang, J. Huang, Y. Zhang, Y. Wei, and W. Ma, "In-plane optical anisotropy of InAs/GaSb superlattices with alternate interfaces", Nanoscale Research Letters 8, 10.1186/1556-276x-8-298 (2013).
- ¹¹²H. Liu, N. Yue, Y. Zhang, P. Qiao, D. Zuo, B. Kesler, S. L. Chuang, J.-H. Ryou, J. D. Justice, and R. Dupuis, "Lattice vibration modes in type-II superlattice InAs/GaSb with no-common-atom interface and overlapping vibration spectra", Phys. Rev. B **91**, 235317 (2015).
- ¹¹³J. Schuster, T. Y. Kim, E. Batke, D. Reuter, and A. D. Wieck, "Photoluminescence of inversion electrons with carbon acceptors in a single modulation-doped $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ heterostructure", Phys. Rev. B 87, 035433 (2013).
- ¹¹⁴G. Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures(les editions de physique) (Wiley-Interscience, 1991).
- ¹¹⁵J. M. Millunchick, R. Twesten, S. Lee, D. Follstaedt, E. Jones, S. Ahrenkiel, Y. Zhang, H. Cheong, and A. Mascarenhas, "Spontaneous Lateral Composition Modulation in III-V Semiconductor Alloys", MRS Bulletin 22, 38–43 (1997).
- ¹¹⁶A. Musiał, P. Kaczmarkiewicz, G. S ęk, P. Podemski, P. Machnikowski, J. Misiewicz, S. Hein, S. Höfling, and A. Forchel, "Carrier trapping and luminescence polarization in quantum dashes", Phys. Rev. B 85, 035314 (2012).
- ¹¹⁷A. Musiał, P. Podemski, G. Sęk, P. Kaczmarkiewicz, J. Andrzejewski, P. Machnikowski, J. Misiewicz, S. Hein, A. Somers, S. Höfling, J. P. Reithmaier, and A. Forchel, "Heightdriven linear polarization of the surface emission from quantum dashes", Semiconductor Science and Technology 27, 105022 (2012).

¹¹⁸P. Roussignol, P. Rolland, R. Ferreira, C. Delalande, G. Bastard, A. Vinattieri, J. Martinez-Pastor, L. Carraresi, M. Colocci, J. F. Palmier, and B. Etienne, "Hole polarization and slow hole-spin relaxation in an n-doped quantum-well structure", Phys. Rev. B 46, 7292–7295 (1992).
Dorobek naukowy

Publikacje w tematyce rozprawy doktorskiej

 M. Rygała, J. Ziembicki, T. Smołka, A. Bader, G. Knebl, A. Pfenning, K. Ryczko,
F. Hartmann, P. Scharoch, G. Sęk, S. Höfling, M. Motyka, "High optical anisotropy of the GaSb/GaInAsSb interface", *Physical Review Applied* (w recenzji)

[2] M. Rygała, A. Bader, T. Smołka, K. Ryczko, F. Hartmann, G. Sęk, S. Höfling, and M. Motyka, "Ultrafast infrared spectroscopy of InAs/GaSb and InAs/InAsSb type-II superlattices ", in Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XX (2024), pp. 1–8.

[3] M. Rygała, K. Ryczko, T. Smołka, D. Kujawa, P. Martyniuk, T. Ronningen, S. Krishna, and M. Motyka, "Investigating the physics of higher-order optical transitions in InAs/GaSb superlattices", *Physical Review B* 104, 1–10 (2021).

[4] M. Dyksik, M. Motyka, M. Rygała, A. Pfenning, F. Hartmann, R. Weih, L. Worschech, S. Höfling, and G. Sęk, "Peculiarities in optical response of hybrid-barrier GaSb/InAs/AlSb resonant tunneling diode structure", *Optica Applicata* 51, 171–180 (2021).

Pozostałe publikacje

2024

 M. Marchewka, D. Jarosz, M. Ruszała, A. Juś, P. Krzemiński, E. Bobko, M. Trzyna-Sowa, R. Wojnarowska-Nowak, P. Śliż, M. Rygała, and M. Motyka, "Interfaces-engineered M-structure for infrared detectors", *Opto-Electronics Review* 32, 1–9 (2024). [2] M. Mikulicz, T. Smołka, M. Rygała, M. Badura, W. Kijaszek, A. Łozińska, M. Kamp, and M. Motyka, "Temperature dependence of refractive indices of InP, GaAs, AlAs, and In0.53Ga0.47As in the midinfrared spectral range determined by combined ellipsometry and Fourier-transform spectroscopy", *Physical Review Applied* 21, 1–11 (2024).

[3] M. Mikulicz, M. Badura, M. Rygała, T. Smołka, W. Macherzyński, A. Łozińska, and M. Motyka, "Development of the hybrid distributed Bragg reflectors for mid-infrared applications", *Opto-Electronics Review* **32**, 1–7 (2024).

[4] M. Ekielski, W. Głowadzka, K. Bogdanowicz, M. Rygała, M. Mikulicz, P. Śpiewak, M. Ł. Kowalski, M. Gębski, M. Motyka, A. Szerling, and T. Czyszanowski, "Monolithic high contrast grating integrated with metal: infrared electrode with exceptionally high conductivity and transmission", Advanced Functional Materials 34, 1–10 (2024).

2023

[5] T. Smołka, M. Rygała, J. Hilska, J. Puustinen, E. Koivusalo, M. Guina, and M. Motyka, "Influence of the bismuth content on the optical properties and photoluminescence decay time in GaSbBi films", ACS Omega 8, 36355–36360 (2023).

[6] M. Mikulicz, M. Rygała, T. Smołka, 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**, 26898–26909 (2023).

[7] A. Schade, A. Bader, T. Huber, S. Kuhn, T. Czyszanowski, A. Pfenning, M. Rygała, T. Smołka, M. Motyka, G. Sęk, F. Hartmann, and S. Höfling, "Monolithic high contrast grating on GaSb/AlAsSb based epitaxial structures for mid-infrared wavelength applications", *Optics Express* **31**, 16025–16034 (2023).

2020

[8] M. Kurka, M. Rygała, G. Sęk, P. Gutowski, K. Pierściński, and M. Motyka, "Contactless measurements of carrier concentrations in InGaAs layers for utilizing in InP-based quantum cascade lasers by employing optical spectroscopy", *Materials* **13**, 1–8 (2020).

Pozostałe publikacje pokonferencyjne

 T. Smołka, M. Rygała, K. Ryczko, A. Bader, F. Hartmann, B. Petrovic, S. Höfling, and M. Motyka, "Carrier dynamics of type-II InAsSb/GaAsSb W-quantum wells emitting in mid-infrared", in Light-emitting Devices, Materials, and Applications XXVIII (2024), pp. 1–6.

[2] D. Radziewicz, B. Ściana, W. Dawidowski, M. Janczak, T. Czyszanowski, M. Mikulicz, M. Rygała, T. Smołka, and M. 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: Proceedings of ADEPT, Podbanské, High Tatras, Slovakia, June 12-15, 2023 (2023), pp. 20–23.

[3] D. Radziewicz, B. Ściana, W. Dawidowski, M. Janczak, T. Czyszanowski, M. Mikulicz, M. Rygała, T. Smołka, and M. 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: Proceedings of ADEPT, Tatranská Lomnica, High Tatras, Slovakia, June 20-24, 2022 (2022), pp. 39–42.

Wystąpienia konferencyjne

 Prezentacja ustna "Ultrafast infrared spectroscopy of InAs/GaSb and InAs/InAsSb type-II superlattices" M. Rygała, A. Bader, T. Smołka, K. Ryczko, F. Hartmann, G. Sęk, S. Höfling, M. Motyka, SPIE Photonics West 2024, San Francisco, CA, USA, 01.2024

 Wystąpienie plakatowe "Optical characterization and pump-probe measurements of InAs/GaSb and InAs/InAsSb type-II superlattices", M. Rygała, A. Bader, T. Smołka,
F. Hartmann, G. Sęk, S. Höfling, M. Motyka, 51st International School and Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2023", Szczyrk, Polska, 06.2023

3) Wystąpienie plakatowe "Optyczna charakterystyka oraz pomiar absorpcji przejściowej supersieci II-typu InAs/GaSb oraz InAs/InAsSb", **M. Rygała**, XXII Krajowa Konferencja Elektroniki "KKE", Darłowo, Polska, 06.2023

4) Wystąpienie plakatowe "Time-resolved transient absorption and optical charaterization of InAs/GaSb and InAs/InAsSb type-II superlattices", M. Rygała, A. Bader, T. Smołka, F. Hartmann, G. Sęk, S. Höfling and M. Motyka, XIV Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa "ELTE 2023", Ryn, Polska, 04.2023

5) Wystąpienie plakatowe "GaSb- And GaSb/AlAsSb-based Monolithic High Contrast Gratings For Mid-Infrared Laser Applications", M. Rygała, T. Smołka, A. Schade, A. Bader, T. Huber, S. Kuhn, T. Czyszanowski, A. Pfenning, F. Hartmann, S. Höfling, G. Sęk, M. Motyka, 9th Workshop on Physics and Technology of Semiconductor Lasers 2022, Kraków, 10.2022

6) Prezentacja ustna "Higher-Order Optical Transitions in InAs/GaSb Superlattices" M. Rygała, T. Smołka, K. Ryczko, P. Martyniuk, T.J. Ronningen, S. Krishna, M. Motyka, 5th International workshop on opportunities and challenges in mid-infrared laser-based gas sensing "Mirsens 5", Wrocław, 07.2022

7) Wystąpienie plakatowe "Investigation of Higher-order Optical Transitions in InAs/GaSb Superlattices", M. Rygała, T. Smołka, K. Ryczko, P. Martyniuk, T.J. Ronningen, S. Krishna, M. Motyka, 50th International School and Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2022", Szczyrk, Polska, 06.2022

8) Wystąpienie plakatowe "The influence of bismuth incorporation into GaSb on the photoluminescence quenching and carrier lifetimes", M. Rygała, T. Smołka, M. Kurka, J. Hilska, E. Koivusalo, M. Guina, M. Motyka, 8th Workshop on Physics and Technology of Semiconductor Lasers 2022, Kraków, 10.2019 9) Wystąpienie plakatowe "Optical investigation of carrier concentration in semiconductor layers of InGaAs and InAs for quantum cascade lasers' plasmonic waveguides" M. Rygała, M. Dyskik, M. Motyka, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference, Wrocław, 05.2019

Udział w projektach badawczych

2021/43/B/ST3/02473, OPUS, "Zbadanie dynamiki nośników ładunku w niskowymiarowych układach półprzewodnikowych emitujących w zakresie średniej podczerwieni", **Główny wykonawca**, Narodowe Centrum Nauki, 07.2022 - obecnie

2019/33/B/ST7/02591, OPUS, "Podfalowe siatki MHCG jako aktywne zwierciadła dla nowej klasy kwantowych laserów kaskadowych z pionową wnęką rezonansową", **Główny wykonawca**, Narodowe Centrum Nauki, 02.2020 - 02.2024

"SENSE" 1/347510/15/NCBR/2018, TECHMATSTRATEG, "Opracowanie technologii struktur dla jednomodowych laserów kaskadowych do zastosowań w układach optycznej detekcji gazów", **Wykonawca**, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, 10.2018 - 07.2020

Akademickie Partnerstwa Międzynarodowe Politechniki Wrocławskiej, "Pomiary czasów życia nośników w studniach kwantowych na zakres bliskiej podczerwieni" oraz "Obliczenia stanów elektronowych w studniach kwantowych przeznaczonych na zakres średniej podczerwieni", **Wykonawca**, Narodowa Agencja Wymiany Akademickiej, 03.2019 - 09.2019

"QuanTel", HOMING, "Pomiaryfotoluminescencji oraz zaniku fotoluminescencji z wysoką rozdzielczością przestrzenną i spektralną pozwalającą na badanie właściwości optycznych pojedynczych nanostruktur emitujących w zakresie telekomunikacyjnym, oraz analiza uzyskanych danych pomiarowych", Fundacja na Rzecz Nauki Polskiej, **Wykonawca**, 07.2019 - 08.2019