



Instytut Fizyki PAN

**Wytwarzanie i badanie własności optycznych
heterostruktur drugiego rodzaju w nanodrutach
i kropkach kwantowych wykonanych
z półprzewodników II-VI**

Mgr inż. Piotr Baranowski

Pod kierunkiem

Dr. hab. Piotra Wojnara

Warszawa, 2023

Podziękowania

Chciałbym serdecznie podziękować mojemu promotorowi dr. hab. Piotrowi Wojnarowi za nieocenioną pomoc, wsparcie i inspirację, jaką udzielił mi w trakcie trwania mojego doktoratu. Jego zaangażowanie, wiedza i cenne wskazówki odegrały kluczową rolę w moim rozwoju naukowym. Jestem bardzo wdzięczny za poświęcony czas i zaangażowanie w moje badania.

Dziękuję dr Małgorzacie Szymurze za pomoc i dzielenie się swoim doświadczeniem w procesie wytwarzania apertur oraz przy pomiarach mikro-fotoluminescencji i fotoluminescencji czasowo-rozdzielonej.

Dziękuję dr. Sergijowi Chusnutdinowowi oraz mgr. Wojciechowi Zaleszczukowi za pomoc w użytkowaniu aparatury MBE oraz układu do katodoluminescencji.

Chciałbym również podziękować dr. hab. Sławomirowi Kretowi oraz dr Annie Kalecie za pomiary oraz analizę obrazów TEM badanych nanodrutów.

Dziękuję również zespołowi prof. Piotra Kossackiego z laboratorium LUMS Wydziału Fizyki UW za udostępnienie układu i pomoc w pomiarach mikro-fotoluminescencji w polu magnetycznym.

Dziękuję dr Marcie Aleszkiewicz za pomiary AFM kropek kwantowych Cd(Se,Te).

Dziękuję pozostałym Kolegom i Koleżankom z zespołu SL 3 oraz z całego Instytutu Fizyki PAN, z którymi miałem okazję pracować podczas wykonywania badań, za nieocenioną pomoc i życzliwość.

Z pełną wdzięcznością składam również podziękowania dla mojej ukochanej żony Dominiki, rodziców i pozostałych członków mojej rodziny za niezastąpione wsparcie, niezwykłą cierpliwość oraz nieustającą motywację, którą przekazywali mi w trakcie trwania mojego doktoratu.

Badania zawarte w tym doktoracie zostały zrealizowane przy wsparciu środków NCN z grantu SONATA BIS 7 nr 2017/26/E/ST3/00253, którego byłem uczestnikiem.

Spis treści

1.	MOTYWACJA I CEL PRACY	1
2.	WYBRANE ZAGADNIENIA FIZYCZNE PORUSZANE W PRACY	7
2.1.	Struktura krystaliczna i pasmowa wybranych półprzewodników II-VI... 7	
2.2.	Struktury niskowymiarowe..... 9	
2.2.1.	Kropki kwantowe	12
2.2.2.	Nanodruty	14
2.2.3.	Kropki kwantowe w nanodrutach	16
2.3.	Heterostruktury II rodzaju	17
2.4.	Wpływ separacji przestrzennej elektronów i dziur na emisję optyczną z kropek kwantowych..... 21	
2.4.1.	Czas życia ekscytonów, intensywność i energia emisji.....	22
2.4.2.	Energia wiązania bieksytonu.....	22
2.4.3.	Rozszczepienie subtelnej struktury ekscytonu neutralnego (FSS).....	29
2.4.4.	Optyczny efekt Aharonova-Bohma.....	33
2.5.	Efekt piezoelektryczny w strukturach niskowymiarowych..... 39	
3.	TECHNIKI EKSPERYMENTALNE	41
3.1.	Epitaksja z wiązek molekularnych (MBE)	41
3.1.1.	Procedura wzrostu kropek kwantowych.....	44
3.1.2.	Procedura wzrostu nanodrutów	45
3.2.	Fotoluminescencja (PL)..... 46	
3.3.	Mikro-fotoluminescencja (μPL)..... 47	
3.3.1.	Przygotowanie apertur do badań pojedynczych kropek kwantowych.....	48
3.3.2.	Przygotowanie próbek z pojedynczymi nanodrutami	49
3.4.	Fotoluminescencja rozdzielona w czasie	51
3.5.	Mikroskopia skaningowa (SEM)	52
3.6.	Katodoluminescencja..... 52	

4.	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	54
4.1.	Kropki kwantowe Cd(Se,Te) w barierze ZnTe	54
4.1.1.	Wzrost samoorganizujących się kropek Cd(Se,Te) w barierze ZnTe.....	55
4.1.2.	Obrazowanie próbek za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM).....	57
4.1.3.	Emisja optyczna ze zbioru kropek Cd(Se,Te)/ZnTe.....	58
4.1.4.	Badanie czasu życia nośników za pomocą fotoluminescencji czasowo- rozdzielonej (TRPL).....	60
4.1.5.	Badanie emisji optycznej pojedynczych kropek kwantowych Cd(Se,Te)	62
4.1.6.	Rozszczepienie subtelnej struktury ekscytonowej w kropkach kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe	65
4.1.7.	Podsumowanie rozdziału.....	68
4.2.	Kropki kwantowe ZnTe w nanodrutach (Zn,Mg)Te	69
4.2.1.	Wzrost nanodrutów (Zn,Mg)Te ze wstawką osiową ZnTe.....	71
4.2.2.	Badanie emisji optycznej z zespołu nanodrutów	73
4.2.3.	Identyfikacja emisji optycznej z kropek kwantowych ZnTe i rdzenia nanodrutu (Zn,Mg)Te za pomocą katodoluminescencji.....	75
4.2.4.	Badanie emisji optycznej z pojedynczych wstawek osiowych ZnTe w nanodrutach (Zn,Mg)Te przy użyciu mikro-fotoluminescencji.....	77
4.2.5.	Podsumowanie rozdziału.....	81
4.3.	Kropki kwantowe II rodzaju w nanodrutach	82
4.3.1.	Wzrost nanodrutów zawierających kropkę kwantową II rodzaju.....	84
4.3.2.	Morfologia nanodrutów (Zn,Mg)Te z wewnętrzną otoczką ZnSe	84
4.3.3.	Wpływ wewnętrznej otoczki ZnSe na emisję optyczną z zespołu nanodrutów (Zn,Mg)Te.....	87
4.3.4.	Identyfikacja emisji optycznej z kropek kwantowych II rodzaju i rdzeni nanodrutów przy użyciu katodoluminescencji.....	91
4.3.5.	Czas życia ekscytonów w kropkach kwantowych w nanodrutach z otoczką ZnSe	93
4.3.6.	Emisja optyczna z pojedynczych kropek kwantowych II rodzaju w nanodrutach.....	94
4.3.7.	Mikro-fotoluminescencja (μ PL) w polu magnetycznym	97
4.3.8.	Podsumowanie rozdziału.....	100
5.	PODSUMOWANIE NAJWAŻNIEJSZYCH WYNIKÓW.....	102
6.	BIBLIOGRAFIA	104

1. Motywacja i cel pracy

Przedmiotem badań zawartych w niniejszym doktoracie są samoorganizujące się kropki kwantowe oraz kropki kwantowe w nanodrutach, wykonane z półprzewodników II-VI. Ograniczenie kwantowe charakterystyczne dla tych struktur jest odpowiedzialne za ich unikalne właściwości optyczne, umożliwiając wiele zastosowań, m.in. jako emitery [1,2] i detektory światła [3,4], a także jako źródło pojedynczych fotonów, mające potencjalne zastosowanie w protokołach do kwantowego przekazu informacji [5–7]. Wytworzenie kropek kwantowych w postaci wstawek osiowych w nanodrutach daje wiele nowych korzyści w porównaniu do samoorganizujących się kropek kwantowych. Efekty te wynikają najczęściej z geometrii nanodrutów. W szczególności możliwe jest ukierunkowanie emitowanego przez kropkę kwantową sygnału wykorzystując nanodrut jako naturalny falowód, co prowadzi do znacznego zwiększenia ekstrakcji emitowanych fotonów [8]. Dodatkowo, możliwe jest znacznie bardziej precyzyjne umiejscowienie kropki kwantowej w nanodrucie oraz kontrola jej rozmiaru poprzez zmianę długości wstawki osiowej. Ponadto, geometria nanodrutu umożliwia umiejscowienie kilku kropek kwantowych jedna nad drugą w ściśle kontrolowanych odległościach dając potencjalnie możliwość sprzężenia kilku kropek ze sobą [9].

Złącze dwóch półprzewodników można klasyfikować ze względu na wzajemne ułożenie pasm energetycznych. Najczęściej badane są heterostruktury półprzewodnikowe, w których występują złącza I rodzaju. Korzystnie energetycznie jest w nich, aby zarówno elektrony, jak i dziury znalazły się w tym samym półprzewodniku, tzn. półprzewodniku z mniejszą przerwą energetyczną. W niniejszym doktoracie natomiast wytworzone oraz badane będą kropki kwantowe, w których występują złącza II rodzaju. Charakteryzują się one wzajemnym ułożeniem pasm, w którym zarówno energia maksimum pasma walencyjnego jak i energia minimum pasma przewodnictwa jednego półprzewodnika jest większa niż odpowiednie energie drugiego półprzewodnika. Konsekwencją takiego ułożenia pasm jest spontaniczna separacja przestrzenna elektronów i dziur na złączu.

Spontaniczna separacja elektronów i dziur stanowi dodatkowy stopień swobody mający znaczący wpływ na właściwości transportowe i optyczne struktur niskowymiarowych. Daje ona w szczególności możliwość kontroli czasu życia nośników w nanostrukturach oraz pozwala na efektywne sterowanie energią emisji optycznej poprzez odpowiedni dobór półprzewodników tworzących złącze [10–12] lub poprzez przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego [13]. Heterostruktury II rodzaju mogą być potencjalnie wykorzystane w fotodetektorach, przyrządach fotowoltaicznych [14,15], w których separacja elektronów i dziur jest ważnym procesem odpowiedzialnym za efektywność ogniwa słonecznego, a także w laserach bazujących na koloidalnych kropkach kwantowych ze względu na obserwowaną w nich redukcję niepożądanych procesów Augera [16,17]. Ponadto separacja elektronów i dziur w odpowiedniej konfiguracji przestrzennej może dać możliwość obserwacji

eksycytonowego efektu Aharonova-Bohma w zewnętrznym polu magnetycznym. Efekt ten według teoretycznych przewidywań może być w przyszłości wykorzystany w urządzeniach do przechowywania informacji kwantowej [18–20]. Pomimo wielu potencjalnych zastosowań heterostruktur II rodzaju, należy jednak zawsze brać pod uwagę, że zmniejszenie przekrycia funkcji falowych elektronów i dziur prowadzi zawsze do słabszej intensywności przejść optycznych.

Większość dotychczasowych prac na temat właściwości optycznych kropek kwantowych II rodzaju dotyczyły zespołu koloidalnych kropek kwantowych [16,21–26] lub zespołu kropek wykonanych z półprzewodników III-V [27,28] lub II-VI [29–31] metodami epitaksjalnymi. Natomiast w niewielu pracach badano właściwości optyczne pojedynczych kropek kwantowych II rodzaju [32,33]. Prace te dotyczą m.in. stabilności emisji optycznej pojedynczych koloidalnych kropek kwantowych [34] oraz dwukolorowej emisji z pojedynczej struktury złożonej z nano-płytek (ang. platelet) CdSe/Cd(Se,Te) [35]. Widma emisyjne od pojedynczych kropek kwantowych II rodzaju składające się z linii od kompleksów wieloeksycytonowych były natomiast przedmiotem teoretycznych rozważań w niedawno opublikowanej pracy [36] oraz eksperymentalnej pracy [33] raportującej identyfikację linii bieksycytanu oraz wyznaczenie energii wiązania bieksycytanu w pojedynczej koloidalnej kropce kwantowej CdSe/CdS/ZnS typu rdzeń/otoczka. W przypadku epitaksjalnych kropek kwantowych zbadane zostały pojedyncze kropki kwantowe Cd(Se,Te)/ZnSe [32], w których separacja nośników jest względnie niewielka, a jej przyczyną są najprawdopodobniej fluktuacje koncentracji Se i Te wewnątrz pojedynczych kropek. Dodatkową motywację do badania pojedynczych kropek kwantowych II rodzaju daje praca teoretyczna [37] przewidująca znaczną redukcję subtelnego rozszczepienia ekscytanu neutralnego w kropkach kwantowych II rodzaju, co może dać możliwość wytwarzania splątanych fotonów w tych strukturach. Ponadto względnie niedawno opublikowana praca wykazuje obecność optycznego efektu Aharonova-Bohma w pojedynczym nanodrucie [38]. Kropka kwantowa w nanodrucie, w której elektron i dziura byłyby odseparowane przestrzennie w kierunku radialnym ze względu na zastosowane złącze II rodzaju również jest obiecującym obiektem, w którym może występować ten efekt. Co więcej, ze względu na oczekiwaną względnie dużą separację przestrzenną nośników w tej strukturze spodziewane jest zmniejszenie pola magnetycznego potrzebnego do obserwacji oscylacji Aharonova-Bohma, co może być dużą zaletą zaproponowanej i wytworzonej w niniejszej pracy struktury.

Cel pracy

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest wytworzenie przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych zarówno samoorganizujących się kropek kwantowych jak i kropek kwantowych w nanodrutach z półprzewodników II-VI, które charakteryzują się układem pasm II rodzaju oraz zbadanie wpływu spontanicznej separacji przestrzennej elektronów i dziur na właściwości optyczne wytworzonych struktur.

W pierwszej kolejności wytworzone zostaną samoorganizujące się kropki kwantowe Cd(Se,Te)/ZnTe z różną zawartością Se w kropkach. Ponieważ złącze CdSe/ZnTe jest typowym złączem II rodzaju [10], a CdTe/ZnTe - złączem I rodzaju charakteryzującym się niewielką nieciągłością w paśmie walencyjnym należy się spodziewać, że wprowadzenie Se do wnętrza kropek będzie skutkowało zmianą charakteru złącza. Przeprowadzone zostaną badania optyczne zarówno zespołu kropek kwantowych, jak i pojedynczych kropek z różną zawartością Se. Zbadany zostanie wpływ obecności Se na czas życia, energię emisji i widmo emisyjne od pojedynczych kropek. W przypadku badania widm energetycznych od pojedynczych kropek kwantowych szczególna uwaga będzie zwrócona na energie wiązania kompleksów wieloekscytonowych, które powinny odzwierciedlać separację przestrzenną elektronów i dziur [36]. Ponadto przeprowadzony zostanie pomiar subtelnego rozszczepienia linii ekscytonu neutralnego dla wielu kropek oraz podjęta zostanie próba znalezienia zależności tej wielkości od zawartości Se w kropkach kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe.

Następnym celem jest wytworzenie optycznie aktywnych osiowych kropek kwantowych ZnTe w nanodrutach (Zn,Mg)Te oraz uzyskanie separacji przestrzennej elektronów i dziur w kierunku radialnym nanodrutu poprzez dodanie cienkiej (1 nm – 2 nm) otoczki ZnSe, tworzącej złącze II rodzaju z kropką kwantową ZnTe. Elektrony w takiej konfiguracji powinny tworzyć zamknięty pierścień w otoczce ZnSe, podczas gdy dziury powinny być zlokalizowane przeważnie wewnątrz kropki kwantowej. Jest to obiecujący układ do zaobserwowania ekscytonowego efektu Aharonova-Bohma, który powinien pojawić się jako oscylacje energii i intensywności świecenia po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego wzdłuż osi nanodrutu. W ramach niniejszego doktoratu podjęta zostanie próba obserwacji tego efektu na pojedynczym nanodrucie. W pierwszej kolejności jednak celem będzie identyfikacja przejść optycznych ze złącza II rodzaju poprzez pomiary czasu życia ekscytonów oraz wyznaczenie energii wiązania kompleksów wieloekscytonowych na podstawie widm od pojedynczych kropek kwantowych II rodzaju.

Sprawdzona zostanie ponadto możliwość istnienia innych efektów fizycznych, które mogą spowodować spontaniczną separację przestrzenną elektronów i dziur w kropkach kwantowych bez konieczności wytwarzania złącza II rodzaju. Takim efektem jest na przykład

efekt piezoelektryczny [39], który może odgrywać znaczącą rolę w przypadku kropki kwantowej umieszczonej w nanodrucie zorientowanym w kierunku krystalicznym [111] ze względu na polarny charakter płaszczyzn (111) w strukturze blendy cynkowej. Może on powodować separację przestrzenną elektronów i dziur wzdłuż osi nanodrutu.

Układ pracy

Rozdział 2 przedstawia wybrane zagadnienia, które pozwolą przybliżyć tematykę badań zawartych w tym doktoracie. Dzieli się on na 5 podrozdziałów i są one poświęcone kolejno: strukturze krystalicznej i pasmowej półprzewodników II-VI wykorzystanych do wzrostu struktur badanych w niniejszym doktoracie (2.1), krótkiemu opisowi wybranych własności struktur niskowymiarowych (2.2), heterostrukturom II rodzaju, a w szczególności ich własnościom optycznym i potencjalnym zastosowaniom (2.3), wpływowi separacji przestrzennej elektronów i dziur na właściwości optyczne kropek kwantowych takie jak: czas życia ekscytonów, energia wiązania bieksytonu, redukcja subtelnej struktury ekscytonu neutralnego i obecność optycznego efektu Aharonova-Bohma (2.4), a także efektowi piezoelektrycznemu, mogącemu stanowić dodatkową przyczynę przestrzennej separacji elektronów i dziur (2.5).

Rozdział 3 zawiera krótki opis układów i technik pomiarowych wykorzystanych w badaniach przedstawionych w niniejszym doktoracie. W szczególności została opisana technika epitaksji z wiązek molekularnych wraz ze szczegółowym opisem procesów technologicznych prowadzących do wytworzenia samoorganizujących się kropek kwantowych oraz nanodrutów, które są przedmiotem niniejszego doktoratu (3.1). Dodatkowo zostały opisane techniki pomiarowe użyte do badań właściwości optycznych oraz do badań morfologii wytworzonych struktur takie jak fotoluminescencja (3.2), mikro-fotoluminescencja (3.3), fotoluminescencja rozdzielona w czasie (3.4), mikroskopia skaningowa (3.5) i katodoluminescencja (3.6).

W **rozdziale 4** przedstawiono kluczowe wyniki eksperymentalne zawarte w tym doktoracie. Dzieli się on na 3 podrozdziały. W (4.1) zostały zaprezentowane wyniki badań eksperymentalnych dla kropek kwantowych II rodzaju Cd(Se,Te) w barierze ZnTe. Przedstawiono w nim proces wzrostu samoorganizujących się kropek Cd(Se,Te) pozwalający na precyzyjną kontrolę zawartości Se w kropkach oraz wpływ zwiększającej się koncentracji Se na właściwości optyczne, takie jak energia emisji, czas życia ekscytonów oraz energie wiązania kompleksów wieloekscytonowych wskazujące na obecność spontanicznej separacji elektronów i dziur. W (4.2) zostały pokazane wyniki badań dla nanodrutów (Zn,Mg)Te zawierających wstawioną w kierunku osiowym kropkę kwantową ZnTe. Zbadano w nim wpływ spontanicznej separacji elektronów i dziur spowodowanej najprawdopodobniej efektem piezoelektrycznym na właściwości optyczne wstawek osiowych o różnej długości. W (4.3) opisano wyniki dotyczące wytwarzania kropek kwantowych II rodzaju

w nanodrutach. Zaproponowane oraz wytworzone struktury składają się z osiowej kropki kwantowej w nanodrucie (Zn,Mg)Te, który otoczony jest dodatkowo radialną otoczką ZnSe. Opisane zostaną badania optyczne mające w celu identyfikację emisji optycznej z kropek kwantowych, zbadanie efektu separacji przestrzennej elektronów i dziur na złączu II rodzaju między kropką kwantową a radialną otoczką ZnSe oraz próba obserwacji optycznego efektu Aharonova-Bohma.

Rozdział 5 zawiera podsumowanie otrzymanych wyników badań eksperymentalnych i najważniejszych osiągnięć niniejszej rozprawy doktorskiej.

Spis publikacji

Publikacje wchodzące w skład pracy:

- [P1] P. Baranowski, M. Szymura, G. Karczewski, M. Aleszkiewicz, A. Rodek, T. Kazimierczuk, P. Kossacki, T. Wojtowicz, J. Kossut, P. Wojnar, „Optical signatures of type I–type II band alignment transition in Cd(Se,Te)/ZnTe self-assembled quantum dots”, *Applied Physics Letters*, 2020, **117**, 113101, DOI: 10.1063/5.0016326.
- [P2] P. Klenovský, P. Baranowski, P. Wojnar, „Excitonic fine structure of epitaxial Cd(Se,Te) on ZnTe type-II quantum dots”, *Physical Review B*, 2022, **105**, 195403, DOI: 10.1103/PhysRevB.105.195403.
- [P3] P. Baranowski, M. Szymura, A. Kaleta, S. Kret, M. Wójcik, R. Georgiev, S. Chusnutdinow, G. Karczewski, T. Wojtowicz, L. T. Baczewski, P. Wojnar, „Carrier separation in type-II quantum dots inserted in (Zn,Mg)Te/ZnSe nanowires”, *Nanoscale*, 2023, **15**, 4143, DOI: 10.1039/D2NR05351A

Publikacje niezwiązane z pracą:

- P. Baranowski, S. Starzonek, A. Drozd-Rzoska, S. J. Rzoska, M. Boćkowski, P. Keblinski, T. K. Pietrzak, J. E. Garbarczyk, „Multifold pressure-induced increase of electric conductivity in LiFe_{0.75}V_{0.10}PO₄ glass”, *Scientific Reports*, 2019, **9**, 16607.
- M. Szymura, Ł. Kłopotowski, P. Wojnar, P. Baranowski, K. Fronc, A. Rodek, T. Kazimierczuk, J. Kossut, „Influence of copper dopants on the photoluminescence of single CdTe quantum dots”, *Journal of Applied Physics*, 2020, **127**, 024306.
- P. Wojnar, J. Płachta, A. Reszka, J. Lähnemann, A. Kaleta, S. Kret, P. Baranowski, M. Wójcik, B. J. Kowalski, L. T. Baczewski, G. Karczewski, T. Wojtowicz, „Near-infrared emission from spatially indirect excitons in type II ZnTe/CdSe/(Zn,Mg)Te core/double-shell nanowires”, *Nanotechnology*, 2021, **32**, 495202.

Prezentacje ustne:

- P. Baranowski, M. Szymura, R. Georgiev, S. Chusnutdinow, G. Karczewski, T. Wojtowicz, P. Wojnar. *Carrier separation in type II quantum dots inserted in (Zn,Mg)Te/ZnSe nanowire*. International Conference on II-VI Semiconductors and Related Materials, Bath, Anglia, 5-8 Września 2022
- P. Baranowski, M. Szymura, R. Georgiev, S. Chusnutdinow, G. Karczewski, T. Wojtowicz, P. Wojnar. *Carrier separation in type II quantum dots inserted in (Zn,Mg)Te/ZnSe nanowire*. EMRS, Warszawa, Polska, 19-22 Września 2022

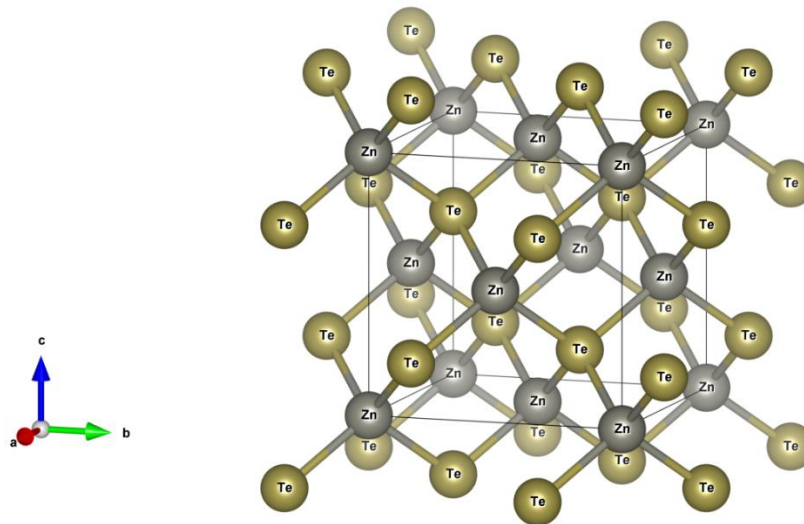
Prezentacje plakatowe:

- P. Wojnar, P. Baranowski, M. Szymura, J. Płachta, S. Chusnutdinow, G. Karczewski, T. Wojtowicz. *Selenium induced emission energy variation in Cd(Se,Te)/ZnTe self-assembled quantum dots*. 48th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2019", Szczyrk, Polska, 8-14 Czerwca 2019
- P. Baranowski, P. Wojnar, M. Szymura, J. Płachta, S. Chusnutdinow, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut. *Type II excitons in Cd(Se,Te)/ZnTe self-assembled quantum dots*. 11th International Conference on Quantum Dots (Online), Monachium, Niemcy, 7-11 Grudnia 2020
- P. Baranowski, P. Wojnar, M. Szymura, J. Płachta, S. Chusnutdinow, G. Karczewski, T. Wojtowicz. *Carrier separation effects in type-II Cd(Se,Te)/ZnTe self-assembled QDs*. 49th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2021" (Online), Szczyrk, Polska, 1-10 Września 2021
- P. Baranowski, P. Wojnar, M. Szymura, R. Georgiev, S. Chusnutdinow, G. Karczewski, T. Wojtowicz. *Growth and optical properties of type II ZnTe/ZnSe core/shell nanowire quantum dots*. 49th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2021"(Online), Szczyrk, Polska, 1-10 Września 2021
- P. Baranowski, M. Szymura, N. Zawadzka, R. Paśławska, M. Wójcik, S. Chusnutdinow, G. Karczewski, T. Wojtowicz, P. Wojnar. *Piezoelectric effect in ZnTe quantum dot inserted in (Zn,Mg)Te nanowire*. 50th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2022", Szczyrk, Polska, 4-10 Czerwca 2022
- P. Baranowski, M. Szymura, N. Zawadzka, R. Paśławska, M. Wójcik, S. Chusnutdinow, G. Karczewski, T. Wojtowicz, P. Wojnar. *Spontaneous carrier separation in ZnTe quantum dot inserted in strained (111) (Zn,Mg)Te nanowire*. 21st European Workshop on Molecular Beam Epitaxy (EuroMBE 2023), Madryt, Hiszpania, 16-19 Kwietnia 2023

2. Wybrane zagadnienia fizyczne poruszane w pracy

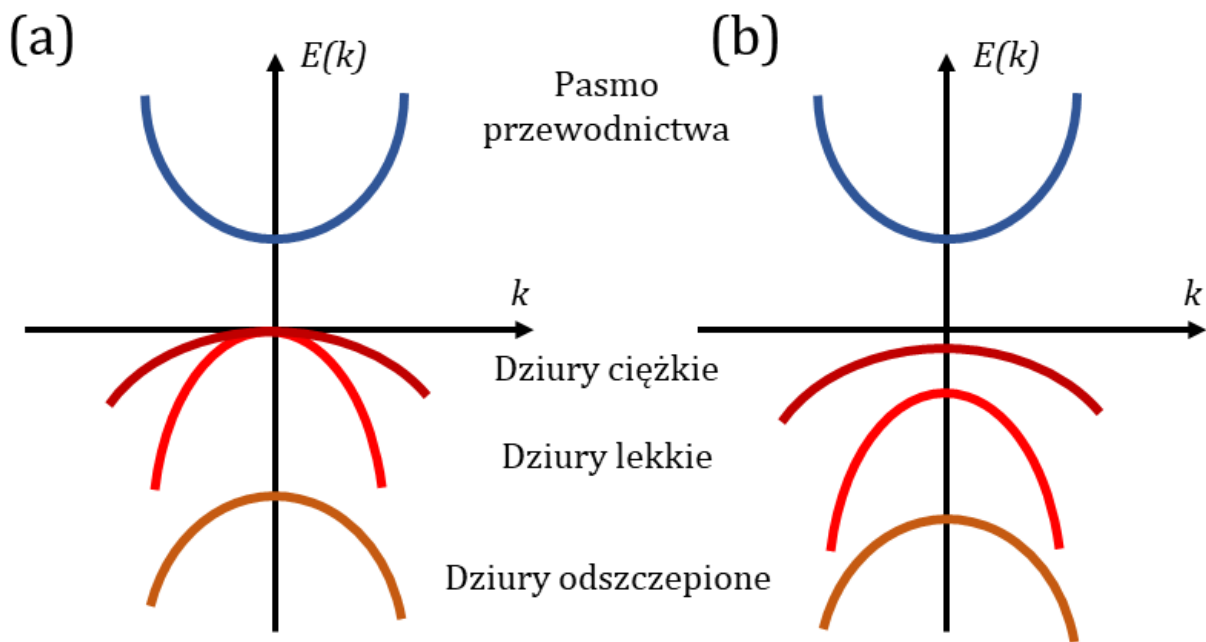
2.1. Struktura krystaliczna i pasmowa wybranych półprzewodników II-VI

Wszystkie półprzewodniki II-VI wykorzystane w tym doktoracie takie jak: CdTe, ZnTe, ZnSe krystalizują się w strukturze blendy cynkowej (w warunkach normalnych tj. przy ciśnieniu atmosferycznym i temperaturze pokojowej). Na Rys. 1 zaprezentowano schemat takiej struktury na przykładzie ZnTe.



Rys. 1 Schemat komórki elementarnej o strukturze blendy cynkowej na przykładzie ZnTe. Model wygenerowany w programie VESTA na podstawie danych z publikacji [40].

Jest to struktura krystaliczna o symetrii kubicznej. Składa się ona z dwóch regularnych podsiatek powierzchniowo centrowanych (z ang. face centered cubic, fcc) złożonych z dwóch różnych pierwiastków, gdzie jedna z sieci jest przesunięta względem drugiej wzdłuż głównej przekątnej sześcianu o $\frac{1}{4}$ długości przekątnej. W związku z występowaniem w tej strukturze dwóch podsiatek różnych pierwiastków, symetria układu jest obniżona, co skutkuje brakiem środka inwersji. Stałe sieci dla CdTe, ZnTe oraz ZnSe wynoszą odpowiednio 6.48 \AA , 6.10 \AA i 5.67 \AA [11]. Typowa struktura pasmowa półprzewodników o strukturze blendy cynkowej w okolicy punktu Γ strefy Brillouina (dla wektora falowego $k=0$ została przedstawiona na Rys. 2a. W szczególności wszystkie badane półprzewodniki charakteryzują się prostą przerwą energetyczną w punkcie Γ strefy Brillouina. Natomiast wielkość przerwy energetycznej ZnTe, ZnSe i CdTe wynosi odpowiednio 2.39 eV , 2.82 eV i 1.59 eV w 4.2 K [11].



Rys. 2 Schemat struktury pasmowej dla materiałów o strukturze blendy cynkowej, w pobliżu punktu Γ strefy Brillouina przed (a) i po (b) uwzględnieniu naprężenia.

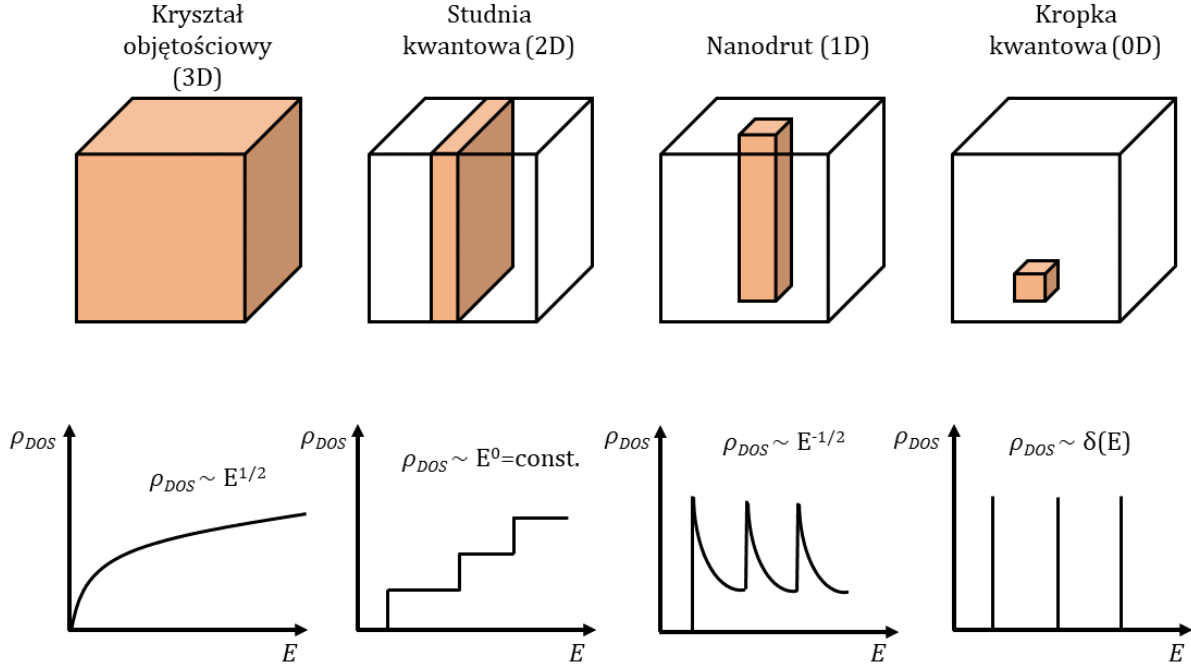
Przypadek przedstawiony na Rys. 2a odpowiada strukturze pasmowej nienaprężonego kryształu objętościowego. Uwzględnienie naprężenia kryształu oraz obecności ograniczenia kwantowego powoduje zmianę wielkości przerwy energetycznej oraz zniesienie degeneracji pasm dziur ciężkich i lekkich w punkcie Γ strefy Brillouina (Rys. 2b). W przypadku studni kwantowej, w której występują naprężenia ściskające, np. w studni kwantowej CdTe/ZnTe lub Cd(Se,Te)/ZnTe zarówno naprężenia jak i ograniczenie kwantowe powodują zwiększenie przerwy energetycznej oraz przesunięcie pasma dziur ciężkich w wyższe energie w porównaniu do pasma dziur lekkich [41]. W przypadku kropek kwantowych ze względu na zerowymiarowe ograniczenie kwantowe występują tylko dyskretne stany elektronowe, a nie pasma energetyczne. Dlatego też we wszystkich badanych kropkach kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe spodziewamy się, że mierzona emisja optyczna związana będzie ze stanami w większości ciężko-dziurowymi. W przypadku nanodrutów ZnTe/(Zn,Mg)Te typu rdzeń/otoczka, rdzeń nanodrutu naprężony jest natomiast rozciągająco ze względu na większą stałą sieci (Zn,Mg)Te w porównaniu do ZnTe. Naprężenie te w geometrii nanodrutu typu rdzeń/otoczka powoduje również przesunięcie pasma ciężko-dziurowego w wyższe energie niż pasmo lekko-dziurowe [42,43]. W przypadku badanych kropek kwantowych ZnTe wstawionych osiowo do nanodrutów (Zn,Mg)Te i otoczonych dodatkowo otoczką (Zn,Mg)Te, stan podstawowy może być zarówno lekko- jak i ciężko-dziurowy w zależności

od wielkości kropki. Względnie długie kropki będą miały emisję optyczną związaną z rekombinacją ekscytonów ciężko-dziurowych, natomiast względnie krótkie kropki o długości zaledwie kilku nanometrów mogą potencjalnie posiadać lekko-dziurowy stan podstawowy [44,45]. W przypadku badanych struktur nie jest spodziewane otrzymanie aż tak niewielkich struktur i dlatego założono, że wszystkie kropki charakteryzują się emisją optyczną o charakterze przeważnie ciężko-dziurowym. Określenie charakteru ciężko- lub lekko-dziurowego emisji optycznej z nanodrutów jest wprawdzie możliwe na podstawie badań magnetoptycznych [42,46], ale wybiega ono poza zakres badań omawianych w niniejszym doktoracie.

W przypadku materiałów trójskładnikowych wykorzystywanych w tym doktoracie takich jak (Zn,Mg)Te lub Cd(Se,Te), dodanie trzeciego pierwiastka również wpływa na przerwę energetyczną. W przypadku dodania Mg do ZnTe, przerwa energetyczna rośnie niemalże liniowo wraz ze wzrostem koncentracji Mg do koncentracji Mg wynoszącej około 0.5, przy czym zwiększenie to wynosi 8.5 meV na jeden procent atomowy Mg [47,48]. Natomiast, w przypadku dodania Se do CdTe, wartość przerwy energetycznej w funkcji koncentracji selenu opisana jest funkcją kwadratową: najpierw maleje o 0.1 eV dla koncentracji Se do 35%, a następnie dla wyższych koncentracji rośnie do 1.76 eV dla czystego CdSe [49,50]. Efekt ten w literaturze nazywany jest z języka angielskiego „*bowing effect*”.

2.2. Struktury niskowymiarowe

Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest właściwościom optycznym wybranych struktur niskowymiarowych wytworzonych z półprzewodników opisanych w poprzednim rozdziale. Struktury niskowymiarowe powstają na skutek ograniczenia przestrzennego nałożonego na ruch nośników w kryształach. Ograniczenie kwantowe zachodzi, gdy ruch nośników możliwy jest tylko w długościach porównywalnych lub mniejszych niż długość fali de Broglie’a elektronu (typowo do ok. 15 nm w badanych półprzewodnikach II-VI). Konsekwencją obecności ograniczenia kwantowego jest zmiana gęstości stanów ρ_{DOS} (z ang. density of states, DOS) i kwantowanie stanów energetycznych. Struktury niskowymiarowe dzieli się ze względu na ilość ograniczonych wymiarów na zerowymiarowe, jednowymiarowe i dwuwymiarowe (Rys. 3).



Rys. 3 Rodzaje struktur niskowymiarowych i odpowiadająca im funkcja gęstości stanów [51].

Gęstość stanów ρ_{dos} w przypadku materiałów trójwymiarowych 3D, dwuwymiarowych 2D, jednowymiarowych 1D i zerowymiarowych 0D przedstawia się następująco [51]:

- $\rho_{\text{dos}}(E)^{3D} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$,
- $\rho_{\text{dos}}(E)^{2D} = \frac{m_e^*}{\pi\hbar^2} \sum_n \sigma(E - E_n)$,
- $\rho_{\text{dos}}(E)^{1D} = \frac{1}{\pi\hbar} \sum_n \sqrt{\frac{m_e^*}{2(E - E_n)}} \sigma(E - E_n)$,
- $\rho_{\text{dos}}(E)^{0D} = \sum_n 2\delta(E - E_n)$.

gdzie m_e^* to masa efektywna elektronu, E energia elektronu, E_n to energia dyskretnego stanu energetycznego powstałego w konsekwencji ograniczenia kwantowego, σ to funkcja skokowa Heaviside'a ($\sigma(E \leq E_n) = 0$ i $\sigma(E \geq E_n) = 1$), \hbar to zredukowana stała Plancka i δ to funkcja Diraca.

Zmiana gęstości stanów w strukturach niskowymiarowych powoduje zmiany w właściwościach optycznych badanych struktur. Zgodnie ze złotą regułą Fermiego, prawdopodobieństwo przejścia elektronu znajdującego się w stanie $|i\rangle$ w paśmie przewodnictwa do stanu $|f\rangle$ znajdującego się w paśmie walencyjnym Γ_{if} , pobudzonego falą elektromagnetyczną o potencjale wektorowym $\mathbf{A} = A_0 \vec{e} e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)}$, (gdzie A_0 to amplituda potencjału, \vec{e} - wektor polaryzacji, \mathbf{q} - wektor falowy, \mathbf{r} - położenie, ω - częstość) w półprzewodnikach można przedstawić w postaci [52]:

$$\Gamma_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|H'|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.1)$$

gdzie $H' = \frac{eA_0}{m_0} \vec{\epsilon} \cdot \mathbf{p}$ jest hamiltonianem przejścia związanym z falą elektromagnetyczną, E_i to energia elektronu paśmie przewodnictwa, a E_f to energia elektronu w paśmie walencyjnym.

Żeby otrzymać zależność prawdopodobieństwa emisji fotonu od częstości fotonu należy wykonać sumowanie po wszystkich dostępnych stanach początkowych i końcowych przejścia optycznego. Po wykonaniu odpowiednich przekształceń prawdopodobieństwo przejścia można zapisać w postaci:

$$\Gamma(\omega) = \frac{4\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m_0}\right)^2 |\vec{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}_{cv}|^2 \rho_{\text{dos}}(\omega), \quad (2.2)$$

gdzie $\boldsymbol{\mu}_{cv}$ oznacza element macierzy przejścia między pasmem przewodnictwa a pasmem walencyjnym. Najważniejszym wynikiem tego rozważania jest, że prawdopodobieństwo przejścia optycznego jest proporcjonalne do gęstości stanów. Dodatkowo, w przypadku emisji optycznej intensywność emisji zależy od obsadzenia dostępnych stanów energetycznych zadanego przez funkcję Fermiego-Diraca $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}$, gdzie $\beta = \left(\frac{1}{k_\beta T}\right)$, k_β -stała Boltzmana, T - temperatura, μ - energia Fermiego. W rozpatrywanym przypadku samoistnego półprzewodnika za przejścia optyczne odpowiadają głównie stany z krawędzi pasm. W przypadku materiałów objętościowych gęstość stanów na krawędzi pasma jest równa zero. Zmienia się ona natomiast wyraźnie w strukturach niskowymiarowych, np. przyjmując tylko dyskretne energie opisane deltą Diraca dla zerowymiarowej kropki kwantowej. Względnie duża gęstość obsadzonych stanów energetycznych przekłada się natomiast na dużą intensywność przejść optycznych ze struktur niskowymiarowych.

Sposoby wytwarzania nanostruktur niskowymiarowych można podzielić na dwa podejścia: „top-down” tj. „z góry do dołu” oraz „bottom-up” tj. „od dołu do góry”. Pierwsza z nich polega na zmniejszeniu wymiarowości materiału objętościowego, nadając mu rozmiary nanometryczne. Pożądany efekt można osiągnąć m. in. metodami litograficznymi. Jednym z kluczowych aspektów strategii „top-down” jest zdolność do precyzyjnego projektowania i kontrolowania każdego elementu struktury. Dzięki temu można osiągnąć wysoką jakość i dokładność, co jest szczególnie ważne w przypadku struktur niskowymiarowych, gdzie nawet najmniejsze odchylenia mogą mieć znaczący wpływ na ich właściwości i wydajność. Nieodłączną własnością wykorzystania technik litograficznych jest jednak pojawienie się defektów struktury krystalicznej przy powierzchni w związku z procesem litograficznym.

W podejściu „bottom up” nanostruktury tworzone są od początku, warstwa po warstwie, np. wykorzystując techniki epitaksjalne (lub chemiczne w przypadku koloidalnych kropek kwantowych). Umożliwia ona tworzenie bezdefektowych struktur o bardzo małych

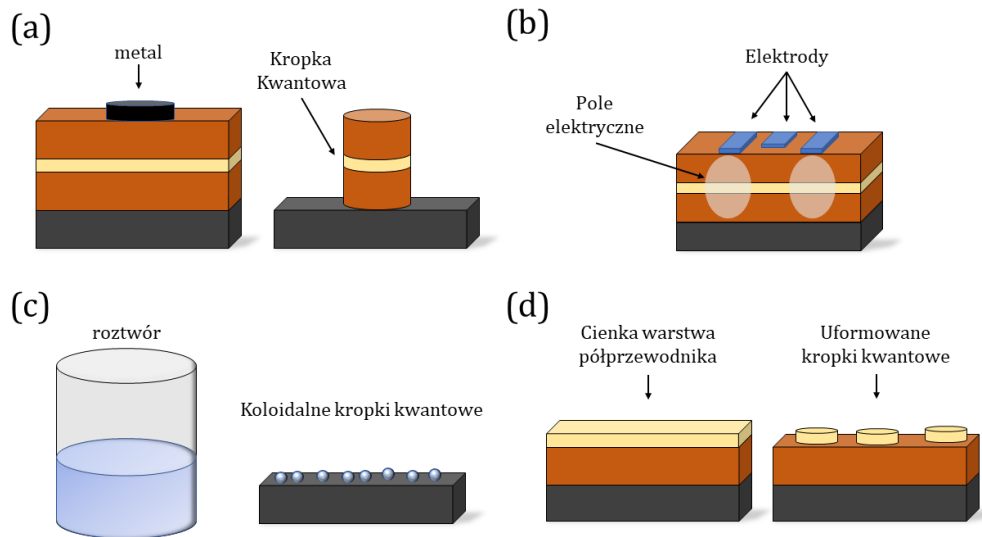
rozmiarach, co jest trudne do osiągnięcia za pomocą podejścia „top-down”. Dzięki tej strategii można również uzyskać struktury o bardzo wysokiej jakości i kontrolować ich właściwości nawet na poziomie pojedynczych warstw atomowych. Podejście to wykorzystane jest w celu wytworzenia samoorganizujących się kropek kwantowych oraz nanodrutów badanych w tej pracy.

2.2.1. Kropki kwantowe

Kropki kwantowe to struktury, w których ruch nośników ograniczony jest we wszystkich trzech wymiarach. Głównym skutkiem takiego ograniczenia jest kwantyzacja energii układu, analogicznie jak w pojedynczych atomach. Dlatego też kropki kwantowe nazywane są „sztucznymi atomami” [53]. W przeciwieństwie jednak do pojedynczych atomów odległości energetyczne pomiędzy dyskretnymi stanami energetycznymi wynoszą zaledwie kilka lub kilkadziesiąt meV, podczas gdy wielkość ta dla naturalnych atomów jest rzędu eV [53]. Zaletą kropek kwantowych w porównaniu do naturalnych atomów jest ponadto możliwość dostosowania różnic poziomów energetycznych. Można tego dokonać za pomocą zmiany kształtu lub rozmiaru kropki kwantowej. W zależności od tych parametrów można zatem wytworzyć z jednego półprzewodnika kropki kwantowe emitujące światło o różnych długościach fali. Innym sposobem sterowania poziomami energetycznymi jest przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego lub magnetycznego [54]. Dużo mniejsza energia kwantyzacji w porównaniu do naturalnego atomu sprawia, że sterowanie polem elektrycznym lub magnetycznym jest prostsze technologicznie, ponieważ nie wymaga bardzo wysokich natężeń pola [53,54]. Względnie dużą intensywność przejść optycznych z kropek kwantowych zapewnia gęstość stanów elektronowych, która przyjmuje postać delty Diraca w energiach odpowiadającym dyskretnym stanom elektronowym w kropce [51,52]. Ponadto ograniczenie wymiarowości w kropkach kwantowych znacznie zwiększa energię wiązania ekscytonu, co znacząco zwiększa stabilność ekscytonu w funkcji temperatury w kropce kwantowej w porównaniu do materiałów objętościowych [55].

Istnieje wiele sposobów wytwarzania kropek kwantowych. Ograniczenie kwantowe ruchu nośników można uzyskać na wiele sposobów, np.: poprzez redukcję powierzchni półprzewodnika do rozmiarów nanometrycznych, wykorzystanie potencjału elektrostatycznego lub poprzez wytworzenie złącza między materiałem półprzewodnika tworzącego kropkę kwantową a materiałem bariery posiadającym szerszą przerwę energetyczną. Wykonanie kropek kwantowych pierwszym sposobem można osiągnąć metodami litograficznymi [53,56] na przykład poprzez wytrawienie kolumn o rozmiarach nanometrycznych w strukturze zawierającej studnię kwantową (Rys. 4a). Drugi sposób wytwarzania kropek kwantowych polega na litograficznym zdefiniowaniu elektrod na strukturze ze studnią kwantową oraz otrzymaniu zerowymiarowego ograniczenia kwantowego dla nośników znajdujących się w studni poprzez przyłożenie potencjału elektrostatycznego (Rys. 4b) [56,57]. W kolejnym podejściu, wykorzystuje się fakt,

że w bardzo cienkiej studni kwantowej, lokalne fluktuacje potencjału mogą tworzyć zerowymiarowe ograniczenia kwantowe dla elektronów i dziur, przez co powstają tak zwane „naturalne” kropki kwantowe [58]. Innym typem kropek kwantowych, są koloidalne kropki kwantowe, w których ograniczenie kwantowe występuje dzięki nanometrowemu rozmiarowi tych struktur. Ich wytworzenie polega na wytrąceniu się kryształów półprzewodnika z roztworu. Wytrącone kryształy posiadają zazwyczaj sferyczny kształt i mają niewielkie rozmiary, rzędu pojedynczych nanometrów [59] (Rys. 4c).



Rys. 4 Różne metody otrzymywania kropek kwantowych. (a)(b) Litograficzne metody wytwarzania kropek kwantowych poprzez wytrawianie kolumn (a) i poprzez wykorzystania pola elektrycznego jako bariery potencjału (b). (c) Koloidalne kropki kwantowe (d) Samoorganizujące się kropki kwantowe.

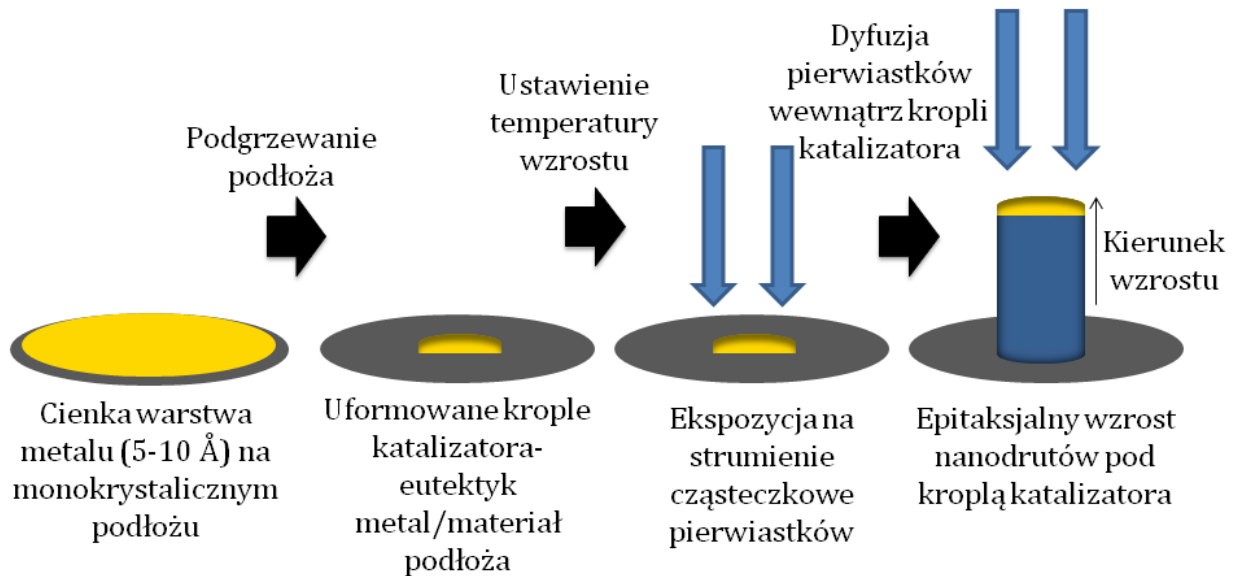
Kropki kwantowe badane w tej pracy, zostały wytworzone poprzez samoorganizację „wysp” półprzewodnika o mniejszej przerwie energetycznej i otoczeniu ich drugim półprzewodnikiem charakteryzującym się szerszą przerwą energetyczną. Takie struktury nazywa się samoorganizującymi kropkami kwantowymi. Wytwarza się je wykorzystując techniki epitaksjalne, nakładając cienką, niedopasowaną sieciowo warstwę półprzewodnika kropek kwantowych na półprzewodnik bariery [54,60]. Na skutek relaksacji elastycznej warstwy kropek kwantowych powstają bezdefektowe wyspy o rozmiarach nanometrycznych. Jest to tak zwany mod wzrostu Stranskiego-Krastanova[61] (Rys. 4d). W odróżnieniu do kropek kwantowych powstałych metodami litograficznymi położenie kropek kwantowych na próbce jest losowe. Ich główną zaletą natomiast jest brak defektów, co zapewnia im silnie przejścia optyczne. Bardziej szczegółowy opis wytwarzania samoorganizujących się kropek kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe jest przedstawiony w rozdziale 3.1.1.

Samoorganizujące się kropki kwantowe są cały czas popularnym przedmiotem badań, dlatego literatura na ich temat jest bardzo obszerna, co poskutkowało znalezieniem wielu zastosowań na rynku nowych technologii [54,59]. Jednym z pierwszych praktycznych zastosowań było skonstruowanie laserów opartych na kropkach kwantowych. Pierwsze doniesienia o powstałych urządzeniach pojawiły się w latach 90-tych [62]. W ciągu dekady nastąpił szybki rozwój tej technologii. W szczególności lasery bazujące na kropkach kwantowych charakteryzują się niższym prądem progowym [63] niż wcześniej rozwinięte lasery oparte na studniach kwantowych [64]. Dalszy rozwój laserów opartych na kropkach kwantowych związany jest z ich zastosowaniem w telekomunikacji jako źródeł światła o długości fali 1.3 μm [1,2,65]. Oprócz laserów, samoorganizujące się kropki kwantowe znalazły swoje zastosowania w m.in. detektorach w podczerwieni [3,4,66], diodach świecących (LED) [67,68], czy półprzewodnikowych wzmacniaczach optycznych (z ang. semiconductor optical amplifiers- SOA) [69,70]. W przypadku uzyskania większej kontroli nad pozycjonowaniem samoorganizujących się kropek kwantowych, mogą one znaleźć zastosowanie jako nośniki pamięci [71–73]. Innym ważnym zastosowaniem jest wykorzystanie pojedynczych kropek kwantowych jako efektywnych źródeł pojedynczych i splątanych fotonów na potrzeby bezpiecznej kryptografii kwantowej oraz w systemach do przetwarzania informacji w technologiach kwantowych [5–7,74,75].

2.2.2. Nanodruty

Drugim rodzajem nanostruktur badanych w tej pracy są nanodruty. Charakteryzują się one podłużnym kształtem. Typowa długość nanodrutu wynosi od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów, podczas gdy ich średnica jest o dwa rzędy wielkości mniejsza. Najmniejsze średnice typowych nanodrutów wynoszą zatem kilkadziesiąt nanometrów i tylko w przypadku nielicznych prac są one porównywalne do długości fali de Broglie'a elektronów w tym materiale, skutkując jednowymiarowym ograniczeniem kwantowym. Zazwyczaj nanodruty można traktować jako kryształy objętościowe, w których znacznie łatwiej można wpływać na strukturę pasmową poprzez zastosowanie naprężenia. Początek badań nad wzrostem półprzewodnikowych drutów rozpoczął się już w latach 60-tych, kiedy w laboratorium Bella [76] po raz pierwszy wykonano wzrost drutów krzemowych o średnicy mikrometrowej używając kropli metalicznego katalizatora (złota) na podłożu krzemowym. W odpowiedniej temperaturze napylając krzem w postaci gazowej zaobserwowano wzrost monokrystalicznych warstw krzemu pod kroplą eutektyka złoto/krzem na interfejsie kropli katalizatora z podłożem. Był to pierwszy wzrost przy zastosowaniu mechanizmu para – ciecz – ciało stałe (z ang. Vapour Liquid Solid, VLS). W 1998 roku po raz pierwszy w pracy [77] udało się zaprezentować druty o nanometrowych średnicach, dzięki czemu można je było zaliczyć do jednowymiarowych struktur kwantowych. Z biegiem czasu techniką para – ciecz – ciało stałe zaczęto wytwarzać nanodruty z wielu innych półprzewodników takich jak np. GaAs [78], ZnO [79], Ge [80], GaN [81], ZnTe [82]. Obecnie jest to jeden z najczęściej

stosowanych sposobów wytwarzania nanodrutów wykorzystując techniki epitaksjalne. Został on również wykorzystany do wytworzenia nanodrutów badanych w tej pracy.



Rys. 5 Schemat wytwarzania nanodrutów techniką VLS metodą epitaksjalną, z użyciem kropli katalizatora.

Inną epitaksjalną metodą wzrostu nanodrutów jest metoda para – ciało stałe (Vapour-Solid, VS). W porównaniu do metody VLS odbywa się ona z pominięciem kropli katalizatora. Wyróżnia się dwa rodzaje wzrostu techniką para – ciało stałe. Pierwsza z nich polega na wykorzystaniu niedopasowania sieciowego napyłanego półprzewodnika i podłoża w celu utworzenia na początkowym etapie procesu nanometrowych wysp, które stanowią podstawę do dalszego wzrostu nanodrutów [83,84]. Drugim podejściem jest wykorzystanie masek litograficznych zawierających małe otwory, dzięki czemu wzrost nanodrutów następuje tylko w wyznaczonych obszarach [85,86]. Pozwala to na pełną kontrolę położenia nanodrutów i utworzenie skalowalnej „sieci” nanodrutów, co ułatwia ich wykorzystanie w produkcji przemysłowej. Główną wadą techniki para – ciało stałe w porównaniu do para – ciecz – ciało stałe jest większa ilość dyslokacji w powstałych nanostrukturach.

Rosnące zainteresowanie badaniami nanodrutów wynika z ich unikalnych właściwości, które mogą być wykorzystane w szerokiej gamie zastosowań [87]. Do cech charakterystycznych nanodrutów, które mają wpływ na ich popularność należy zaliczyć przede wszystkim dużą elastyczność w doborze związków półprzewodnikowych tworzących nanodrut, w szczególności, gdy istnieje potrzeba wytworzenia nanodrutu z dwóch lub większej liczby półprzewodników. Okazuje się, że półprzewodniki, z których wykonuje się nanodrut mogą bardziej różnić się między sobą stałą sieci niż w przypadku warstw epitaksjalnych. Następuje w nich mianowicie radialna relaksacja naprężeń wynikających z niedopasowania sieciowego.

Pozwoliło to na wykorzystanie nanodrutów w elektronice jako m. in. diod świecących [78,88,89], fotodetektorów [90–92], czy jako elementów tranzystorów [93–95] lub układów fotonicznych [96]. Dodatkowo nanodrutu poprzez duży stosunek powierzchni do objętości znalazły swoje zastosowanie w fotowoltaice [97–99].

Duża anizotropia kształtu nanodrutu sprawia, że jego emisja optyczna jest spolaryzowana liniowo [100]. Przyczyną anizotropii polaryzacji liniowej jest kontrast pomiędzy stałą dielektryczną nanodrutu a otoczenia. Składowa prostopadła (do osi wzrostu nanodrutu) pola elektrycznego fali elektromagnetycznej pobudzającej wewnątrz nanodrutu jest tłumiona, natomiast składowa równoległa do osi nanodrutu nie ulega zmianie. Przy założeniu, że średnica nanodrutu jest dużo mniejsza niż długość fali światła, składową E_i można przedstawić w postaci [90]:

$$E_i = \frac{2\varepsilon_0}{\varepsilon + \varepsilon_0} E_e, \quad (2.3)$$

gdzie:

E_i - składowa prostopadła pola elektrycznego fali pobudzającej wewnątrz nanodrutu

ε - stała dielektryczna nanodrutu,

ε_0 - stała dielektryczna otoczenia,

E_e - składowa prostopadła pola elektrycznego fali pobudzającej.

Efekt liniowej polaryzacji emisji z pojedynczego nanodrutu zostanie zastosowany w tym doktoracie do wyznaczenia orientacji badanego obiektu w układzie laboratorium, co pozwoli na wyznaczenie kierunku przyłożonego pola magnetycznego względem osi nanodrutu. Jest to kluczowa informacja potrzebna do podjęcia próby pomiaru optycznego efektu Aharonova Bohma. Pomiary te zostały opisane w rozdziale 4.3.7.

2.2.3. Kropki kwantowe w nanodrutach

Wstawka osiowa półprzewodnika o mniejszej przerwie energetycznej, niż półprzewodnik, z którego wykonany jest cały nanodrut oraz której rozmiar wynosi od kilku do kilkunastu nanometrów może wykazywać właściwości typowe dla zerowymiarowej kropki kwantowej [101]. Warunkiem jest, żeby zarówno długość wstawki osiowej jak i średnica nanodrutu była porównywalna z długością fali de Broglie'a elektronów i dziur w badanym półprzewodniku. Jedną z zalet wytwarzania kropek kwantowych w postaci wstawek osiowych w nanodrutach jest możliwość łączenia ze sobą szerokiej gamy półprzewodników. W przeciwieństwie do samoorganizujących się kropek kwantowych geometria nanodrutu nie ogranicza nas do układu półprzewodników o dobrze sprecyzowanym niedopasowaniu sieciowym i pozwala na wykorzystanie półprzewodników zarówno dopasowanych jak

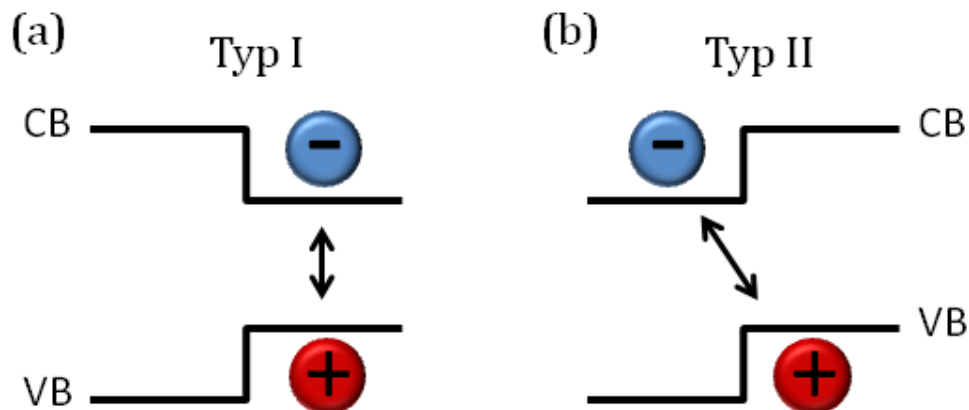
i niedopasowanych sieciowo. Kropki kwantowe w nanodrucie stanowią również nieklasyczne źródło światła i mogą być wykorzystane jako źródło pojedynczych fotonów. Zostało to wykazane dla struktur wykonanych z różnych półprzewodników, w tym Ga(As,P)/GaP [102], CdSe/ZnSe [103], InP/InAsP [8] i CdTe/ZnTe [104]. Co więcej, mogą być one ultraszybkimi źródłami pojedynczych fotonów także w temperaturze pokojowej jak zostało to pokazane w pracy [105].

Inną zaletą umieszczenia kropek kwantowych w nanodrutach jest zwiększenie w sposób naturalny, ekstrakcji światła emitowanego na skutek rekombinacji promienistej elektronów i dziur w kropce. Nanodrut o odpowiednio dużej średnicy może mianowicie pełnić funkcję falowodu dla światła emitowanego z kropki, co przyczynia się do poprawienia sprawności urządzeń optoelektronicznych opartych na nanodrutach [8,102,106]. Co więcej, w przypadku, gdy kropka kwantowa znajduje się w nanodrucie pomiędzy segmentami domieszkowanymi na typ n i typ p, a jej pobudzenie odbywa się poprzez przepływ prądu przez to złącze geometria nanodrutu sprawia, że zarówno elektrony i dziury zawsze przechodzą przez obszar kropki kwantowej powodując efektywną emisję optyczną, co jest wykorzystywane przy projektowaniu diod świecących LED [107], w tym także diody świecącej mającej rozmiary w płaszczyźnie rzędu 1 mikrometra, μ LED [108].

Jak już wspomniano na wstępie, wytworzenie kropek kwantowych w nanodrucie umożliwia dodatkowo znacznie bardziej precyzyjne umiejscowienie kropki kwantowej w nanodrucie oraz kontrolę jej rozmiaru poprzez zmianę długości wstawki osiowej. Ponadto, geometria nanodrutu pozwala na umiejscowienie kilku kropek kwantowych jedna nad drugą w ściśle kontrolowanych odległościach dając potencjalnie możliwość sprzężenia kilka kropek ze sobą [9].

2.3. Heterostruktury II rodzaju

Heterostruktury, w zależności od wzajemnego ułożenia pasm półprzewodników tworzących złącze, można podzielić na heterostruktury I lub II rodzaju. Najczęściej badane są heterostruktury I rodzaju, charakteryzujące się ułożeniem krawędzi pasm przedstawionym na Rys. 6a. Jego główną konsekwencją jest korzystny energetycznie transfer elektronów i dziur do obszaru półprzewodnika z mniejszą przerwą energetyczną. Heterostruktury I rodzaju znajdują główne zastosowanie jako emitery światła np. w diodach świecących i laserach półprzewodnikowych ze względu na duże przekrycie funkcji falowych elektronów i dziur, a co za tym idzie intensywne przejścia optyczne.



Rys. 6 Schemat przedstawiający ułożenie krawędzi pasma walencyjnego (VB) i przewodnictwa (CB) w heterozłączu I rodzaju (a) i heterozłączu II rodzaju (b).

Heterostruktury II rodzaju natomiast charakteryzują się „schodkowym” (staggered) wzajemnym ułożeniem pasm, w którym energia zarówno maksimum pasma walencyjnego jak i minimum pasma przewodnictwa jednego półprzewodnika jest większa niż w drugim półprzewodniku [14,109,110] (Rys. 6b). W tym przypadku korzystnym energetycznie jest aby elektron znalazł się w innym półprzewodniku niż dziura. Następuje zatem przestrzenna separacja elektronów i dziur na złącze [14]. Powoduje to szereg efektów, które zostaną omówione w następnym rozdziale.

Separacja przestrzenna elektronów i dziur na złącze II rodzaju jest odpowiedzialna za znaczne zwiększenie czasu życia nośników w badanych strukturach, a także daje możliwość efektywnego sterowania energią emisji optycznej poprzez zmianę mocy pobudzenia [10,111,112] lub przyłożenie zewnętrznych pól elektrycznych [13] i magnetycznych [113]. Jest ona odpowiedzialna za szereg efektów, które mogą być wykorzystane w wielu dziedzinach, w tym: w technologiach laserowych [16,17], fotodetektorach i przyrządach fotowoltaicznych [14,15], a także urządzeniach do przechowywania informacji kwantowej [18–20]. Poniżej zostanie przedstawiony przegląd literatury dotyczący własności emisji optycznej i potencjalnych zastosowań heterostruktur II rodzaju.

W heterostrukturach II rodzaju rekombinacja promienista elektronów i dziur ma miejsce na złącze półprzewodników, Rys. 6b. W tej sytuacji energia emisji zależy nie tylko od wielkości przerw energetycznych obydwu półprzewodników, ale także od wzajemnego ułożenia pasm. Co więcej, jak wynika ze schematu ułożenia pasm II rodzaju pokazanego na Rys. 6b energia emitowanych fotonów na skutek rekombinacji elektron-dziura na interfejsie jest mniejsza niż przerwy energetyczne obu półprzewodników tworzących złącze. Na przykład, energia emisji optycznej z heterozłącza ZnTe/ZnSe charakteryzującego się układem pasm II rodzaju wynosi 2.09 eV [12], podczas gdy przerwa energetyczna (w 4.2 K) ZnTe wynosi 2.39 eV, a dla

ZnSe 2.82 eV [11]. Innym przykładem jest złącze ZnTe/CdSe, gdzie przerwy energetyczne ZnTe i CdSe wynoszą odpowiednio 2.39 eV i 1.76 eV, a energia emisji ze złącza II rodzaju wynosi 1.0 eV [10]. Obniżenie energii przejścia optycznego wykorzystując heterozłącza II rodzaju może zatem rozszerzyć zakres zastosowań półprzewodników posiadających szeroką przerwę energetyczną o urządzenia wymagające posiadania przejść optycznych w podczerwieni takich jak np. diody fotowoltaiczne [114–116] oraz daje możliwość uzyskania energii emisji optycznej z szerokiego zakresu spektralnego poprzez odpowiedni dobór nieciągłości pasm półprzewodników tworzących złącze [17,34]. Na przykład nanopłytki (z ang. platelates) Cd(Se,Te)/CdSe II rodzaju w zależności od zawartości Se mogą zmieniać kolor świecenia od zielonego do czerwonego w sposób ciągły [117].

Kropki kwantowe drugiego rodzaju mogą także znaleźć zastosowanie w technologii laserowej. Wykorzystując układ pasm II rodzaju w koloidalnych kropkach kwantowych CdS/ZnSe typu rdzeń/otoczka po raz pierwszy eksperymentalnie zademonstrowano wzmocnienie optyczne w nanokryształach poprzez stymulowaną emisję pojedynczych stanów ekscytonowych [16]. Udało się tego dokonać dzięki przestrzennej separacji elektronów i dziur w heterostrukturze II rodzaju. Powstała dzięki temu lokalna polaryzacja ładunków, która spowodowała przesunięcie linii absorpcyjnej względem linii emisyjnej pojedynczych ekscytonów. Zaburzenie równowagi między absorpcją a emisją umożliwiło uzyskanie optycznego wzmocnienia w nanokryształach, co jest jednym z warunków koniecznych do możliwych zastosowań w technologii laserowej. Autorzy tej pracy zwracają uwagę, że w kropkach kwantowych II rodzaju w przeciwieństwie do kropek kwantowych I rodzaju nie ma potrzeby generacji stanów wieloekscytonowych, a wzmocnienie optyczne można otrzymać przy względnie słabym pobudzeniu. Brak konieczności silnego wzbudzenia nanokryształów eliminuje natomiast problem niepromienistej rekombinacji Auger'a, która w znaczący sposób wpływała na intensywność emisji optycznej z silnie pobudzanych nanokryształów [22]. Temat zastosowań kropek kwantowych z układem pasm II rodzaju jako źródeł światła był kontynuowany w wielu publikacjach, m.in. w pracy [17], w której autorzy zaobserwowali laserowanie przy niskim progu wzbudzenia z płytek kwantowych ze złączem II rodzaju CdSe/Cd(Se,Te).

Separacja przestrzenna elektronów i dziur na złączu II rodzaju ma również znaczący wpływ na stabilność emisji optycznej z nanokryształów [34]. Okazało się, że efekt migotania luminescencji (ang. blinking) charakterystyczny dla emisji optycznej z nanokryształów jest znacznie mniejszy w przypadku kropek kwantowych II rodzaju typu rdzeń/otoczka w porównaniu do kropek kwantowych I rodzaju. Jeden z powszechnie uznanych czynników powodujących migotanie luminescencji związany jest obecnością wyżej już wspomnianej niepromienistej rekombinacji Auger'a [118]. W kropkach kwantowych II rodzaju efekt ten jest zredukowany ze względu na zmniejszenie przekrycia funkcji falowych elektronów i dziur, a także ze względu na odpychające oddziaływanie między ekscytonami [119].

Szczególnie ważna motywacja do badań nanostruktur ze złączem II rodzaju związana jest z ich możliwymi zastosowaniami w fotowoltaice [24,115,120,121]. W szczególności, spontaniczna separacja nośników, która ma miejsce na tym złączu ze względu na wzajemne ułożenie pasm energetycznych jest kluczowym procesem odpowiedzialnym za sprawność ogniw fotowoltaicznych. W konwencjonalnych ogniwach uzyskiwana jest ona poprzez wykorzystanie złącza p-n. Dodatkowym efektem, który może prowadzić do poprawy wydajności ogniw słonecznych jest tzw. efekt zwielokrotnienia nośników (z ang. carrier multiplication) polegający na generacji wielu par elektron - dziura w skutek absorpcji pojedynczego fotonu [122,123]. W większości przypadków absorpcja jednego fotonu powoduje powstanie tylko jednej pary elektron-dziura pod warunkiem, że foton ma energię większą niż przerwa energetyczna półprzewodnika. Następnie wygenerowane nośniki bardzo szybko obniżają swoją energię do energii odpowiadającej krawędziom pasm energetycznych. Jest to tak zwany proces termalizacji, który powoduje ograniczenie sprawności urządzeń fotowoltaicznych do 31% (limit Shockley'a-Queisser'a) [14]. Jedną z alternatyw obejścia tego ograniczenia polega na wytworzeniu więcej niż jednej pary elektron-dziura w wyniku absorpcji pojedynczego fotonu. Okazuje się, że taki proces jest znacznie bardziej efektywny w przypadku kropek kwantowych w porównaniu do materiałów objętościowych. Jednym z możliwych powodów tego stanu rzeczy jest spowolnienie termalizacji nośników ze względu na mniej efektywny proces emisji fononów w strukturze charakteryzującej się dyskretnymi stanami energetycznymi [124]. Zaobserwowano ponadto czterokrotny wzrost wydajności w tworzeniu kompleksów wieloekscytonowych w kropkach kwantowych PbSe/CdSe typu rdzeń/otoczka w porównaniu z kropkami kwantowymi PbSe [125]. Kropki kwantowe PbSe/CdSe charakteryzują się układem pasm quasi II rodzaju, w którym elektron w stanie podstawowym zajmuje całą objętość kropki, a dziura jest silnie zlokalizowana w rdzeniu PbSe. Autorzy pracy [125] argumentują, że zwiększenie wydajności generacji kompleksów wieloekscytonowych jest bezpośrednio związane z kształtem funkcji falowych elektronów i dziur, którego konsekwencją jest dalsze spowolnienie procesu termalizacji dziur oraz zwiększenie oddziaływania kulombowskiego pomiędzy silnie zlokalizowanymi w rdzeniu kropki dziurami.

Następny ważny efekt, mogący wystąpić w kropkach kwantowych II rodzaju jest związany z subtelną strukturą neutralnego ekscytonu. Efektowi temu poświęcony będzie rozdział 2.4.3. Okazuje się, że typowe kropki kwantowe wytworzone metodami epitaksjalnymi nie posiadają kształtu o idealnie cylindrycznej symetrii. Natomiast anizotropia kształtu i naprężenia w pojedynczej kropce kwantowej powoduje subtelne rozszczepienie stanu ekscytonu neutralnego na cztery stany: dwa stany „jasne” (optycznie aktywne) i dwa stany „ciemne” (optycznie wzbronione) [126]. W szczególności rozszczepienie stanów „jasnych”, pomimo że jest względnie niewielkie, powoduje, że nie można otrzymać splątania fotonów w typowej kropce kwantowej [127]. Splątane fotony z kolei mogłyby mieć szerokie

zastosowania w kryptografii kwantowej. W przypadku kropek kwantowych z ułożeniem pasm II rodzaju został przewidziany teoretycznie efekt wzajemnej kompensacji anizotropii funkcji falowej elektronu i dziury [37], co może doprowadzić do znacznej redukcji subtelnego rozszczepienia neutralnego ekscytonu nie powodując jednocześnie znacznego spadku intensywności przejść optycznych. Więcej informacji o efektach związanych ze strukturą subtelną neutralnego ekscytonu przedstawione zostanie w rozdziale 2.4.3. Natomiast pomiary tej wielkości w kropkach kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe opisane zostaną w rozdziale 4.1.6.

Optyczny efekt Aharonova-Bohma jest kolejnym z istotnych efektów możliwych do obserwacji w strukturach z układem pasm II rodzaju [113,128]. Występuje on w sytuacji, gdy naładowana cząstka: elektron albo dziura, porusza się po zamkniętej trajektorii w obecności pola magnetycznego prostopadłego do płaszczyzny trajektorii. Funkcja falowa tej cząstki zmienia wtedy swoją fazę zależności od wielkości strumienia pola magnetycznego [128]. Efekt Aharonova-Bohma jest zatem efektem wytłumaczalnym wyłącznie w ramach mechaniki kwantowej i nie ma klasycznego odpowiednika. W pomiarze optycznego efektu Aharonova-Bohma mierzona jest rekombinacja par elektron-dziura, przy czym funkcje falowe elektronu i dziury muszą być odseparowane przestrzennie, aby spełniony był warunek posiadania ładunku przez badaną cząstkę. Optyczny efekt Aharonova-Bohma uwidacznia się jako oscylacje intensywności [129] lub/oraz położenia spektralnego linii luminescencyjnej [130,131] w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego prostopadle do trajektorii ekscytonów. W dalszej perspektywie optyczny efekt Aharonova-Bohma może być wykorzystany w urządzeniach mających na celu kwantowy zapis informacji, stosując na przykład protokoły zaproponowane w pracach [18–20]. Optycznemu efektowi Aharonova-Bohma poświęcony będzie rozdział 2.4.4. Natomiast próba pomiaru oscylacji Aharonova-Bohma w pojedynczej kropce kwantowej II rodzaju znajdującej się w nanodrucie zaprezentowana będzie w rozdziale 4.3.7.

2.4. Wpływ separacji przestrzennej elektronów i dziur na emisję optyczną z kropek kwantowych

W niniejszym rozdziale zostaną przedyskutowane wybrane efekty optyczne, na które wpływ ma separacja przestrzenna elektronów i dziur oraz które badane są eksperymentalnie w ramach tego doktoratu. Zaliczają się do nich: czas życia ekscytonów oraz intensywność i energia przejść optycznych w kropkach kwantowych, energia wiązania bieksytonu, subtelna struktura ekscytonu neutralnego oraz optyczny efekt Aharonova-Bohma. W szczególności przedstawione zostaną podstawy teoretyczne tłumaczące zmiany energii wiązania bieksytonu, redukcję subtelnej struktury ekscytonu w strukturach II rodzaju oraz przedstawione zostaną wymagania konieczne do obserwacji optycznego efektu Aharonova-Bohma.

2.4.1. Czas życia ekscytonów, intensywność i energia emisji

Istnieje kilka cech charakterystycznych dla emisji optycznej z heterostruktury II rodzaju, pozwalających na szybką identyfikację takiego przejścia optycznego. Pierwszym z nich jest odpowiednia energia takiego przejścia. Jak już zostało wspomniane w rozdziale 2.3, energia emisji ze złącza II rodzaju powinna być mniejsza niż energia przerw energetycznych półprzewodników tworzących złącze. Kolejny efekt charakterystyczny dla emisji optycznej z heterostruktury II rodzaju związany jest bezpośrednio z separacją przestrzenną elektronów i dziur. Ze względu na mniejsze przekrycie funkcji falowych elektronów i dziur w porównaniu do struktur I rodzaju należy spodziewać się zmniejszenia intensywności świecenia oraz zwiększania czasu życia ekscytonów w heterostrukturach II rodzaju. Pomiar intensywności luminescencji zależy od wielu czynników, włączając w to ustawienie układu pomiarowego oraz czułość spektralną detektorów, itp.. Jest to zatem wielkość, którą trudno jest analizować eksperymentalnie w sposób wiarygodny. Znacznie lepsze pod tym względem jest wyznaczenie czasu życia ekscytonów w kropkach kwantowych analizując czas zaniku luminescencji. W przypadku kropek kwantowych I rodzaju typowy czas życia ekscytonów wynosi kilkaset pikosekund. Znaczny wzrost tego czasu będzie świadczyć o separacji przestrzennej elektronów i dziur ze względu na obecność złącza II rodzaju.

Trzeci efekt charakterystyczny dla emisji optycznej z heterostruktur II rodzaju związany jest tym, że pary elektron-dziura tworzą na złączu dipole elektryczne. Zwiększając pobudzenie pojedynczej nanostruktury, zwiększana jest liczba dipoli elektrycznych. Ze względu na ułożenie pasm II rodzaju wszystkie momenty dipolowe par elektron-dziura ustawione są w tym samym kierunku. Odpychające oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy dipolami prowadzi natomiast do zwiększenia energii układu. W efekcie cechą charakterystyczną emisji ze studni kwantowych II rodzaju jest wzrost energii emisji wraz z mocą pobudzania [10]. Analogiczne efekty obserwowane są w przypadku heterostruktur II rodzaju wytworzonych z pojedynczych warstw półprzewodników dwuwymiarowych MoSe₂/WSe₂ [13].

2.4.2. Energia wiązania bieksytonu

W przypadku kropek kwantowych II rodzaju liczba par elektron – dziura w kropce kwantowej jest ograniczona. Okazuje się natomiast, że energia wiązania bieksytonu (dwóch par elektron-dziura) silnie zależy od separacji przestrzennej elektronów i dziur tworzących ten kompleks ekscytonowy. Odpowiedzialne za to jest również odpychające oddziaływanie pomiędzy dwoma dipolami elektrycznymi. Energia wiązania bieksytonu jest względnie łatwo mierzalna doświadczalnie na podstawie widma emisji optycznej z pojedynczych kropek kwantowych. Jest to odległość spektralna pomiędzy linią ekscytonu i bieksytonu.

Jak zostanie pokazane eksperymentalnie w rozdziale 4 charakter wiązania biekscytonu może nawet zmienić swój charakter z wiążącego na antywiązący zarówno w kropkach kwantowych II rodzaju ze względu na ułożenie pasm, jak i w kropkach kwantowych w nanodrutach, gdzie separacja przestrzenna elektronów i dziur spowodowana jest najprawdopodobniej efektem piezoelektrycznym.

W niniejszym rozdziale na podstawie prac [33,126,132–134] zostaną przedyskutowane podstawy teoretyczne dotyczące oddziaływań elektronów i dziur w kropce kwantowej. Na początku opisane będzie oddziaływanie dwóch elektronów znajdujących się w kropce kwantowej z uwzględnieniem spinu, a następnie dyskusja obejmie stan podstawowy dwóch par elektron-dziura w kropce kwantowej, a zatem stan podstawowy i energię wiązania biekscytonu.

Oddziaływanie elektrostatyczne dwóch elektronów w kropce kwantowej

W pierwszej kolejności rozważony zostanie układ dwóch elektronów, których funkcja falowa jest ograniczona przestrzennie przez potencjał $V(\vec{r})$, analogicznie jak ma to miejsce w kropce kwantowej. Zostanie pokazane, że oddziaływaniami opisującymi ten układ jest oddziaływanie kulombowskie oraz oddziaływanie wymienne elektronów. W tym celu posłużymy się klasycznym przykładem układu dwóch elektronów w atomie helu [132,133,135] z tą różnicą, że potencjał elektrostatyczny między jądrem a elektronami zastąpiony zostanie ogólnym potencjałem kropki kwantowej $V(\vec{r})$.

Hamiltonian układu dwóch elektronów w kropce kwantowej można zapisać następująco:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}, \quad (2.4)$$

gdzie \hat{H}_1 i \hat{H}_2 są hamiltonianami jednoelektronowymi elektronu (1) i (2):

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V(\vec{r}_1), \quad (2.5)$$

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_2), \quad (2.6)$$

gdzie $V(\vec{r}_i)$ jest potencjałem ograniczającym kropki kwantowej. Natomiast \hat{H}_{12} jest hamiltonianem opisującym oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronami:

$$\hat{H}_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (2.7)$$

Należy przy tym zwrócić uwagę, że potencjał $V(\vec{r}_i)$ jest dla obydwu elektronów dokładnie taki sam. W związku z tym w sytuacji, gdy zaniedbamy oddziaływanie pomiędzy elektronami, stany własne i funkcje własne pierwszego i drugiego elektronu są dokładnie takie same.

Przyjmują one dyskretne stany energetyczne, których energie zależą od kształtu potencjału ograniczającego $V(\vec{r}_i)$. W reżimie silnego wiązania różnice energetyczne pomiędzy kolejnymi stanami związanymi są większe niż oddziaływanie kulombowskie między nośnikami. Wtedy jednoelektronowe stany energetyczne po uwzględnieniu poprawki na oddziaływanie pomiędzy nośnikami są stanami własnymi układu. Taką sytuację opisuje w ogólności dla wielu nośników w kropce kwantowej teoria Hartree-Focka [136]. W sytuacji natomiast gdy oddziaływanie między nośnikami jest porównywalne z odległością pomiędzy jednoelektronowymi stanami energetycznymi należy uwzględnić korelacje kulombowskie stosując formalizm oddziaływań-konfiguracji (configuration-interaction formalism) [137].

W dalszych rozważaniach przyjmujemy, że jeden z elektronów jest w stanie α , a drugi w innym stanie β , których energia wynosi odpowiednio E_α i E_β , a ich funkcje falowe to odpowiednio $\varphi_\alpha(\vec{r})$ i $\varphi_\beta(\vec{r})$, a układ daje się opisać w reżimie silnego wiązania. Jest to wprawdzie znaczne przybliżenie, natomiast pomaga ono zrozumieć główne efekty fizyczne obserwowane eksperymentalnie.

W przypadku gdyby cząstki były rozróżnialne, funkcja falowa układu zadana byłaby przez iloczyn jednoelektronowych funkcji falowych np.: $\varphi_\alpha(\vec{r}_i) \varphi_\beta(\vec{r}_j)$.

Jednak w rozważanym przypadku, obydwie cząstki są elektronami. W związku z tym zgodnie z prawami mechaniki kwantowej są one nierozróżnialne. Ponadto należy zwrócić uwagę, że Hamiltonian (2.4) jest symetryczny względem wymiany elektronów tzn.:

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = H(\vec{r}_2, \vec{r}_1). \quad (2.8)$$

W związku z tym można łatwo wykazać [132,135], że $\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ również jest funkcją własną hamiltonianu $H(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ o tej samej energii E .

Żeby zapewnić nierozróżnialność elektronów, gęstość prawdopodobieństwa dwuelektronowej funkcji falowej nie może zmienić się po wymianie elektronów [135]:

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = |\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|^2 \quad (2.9)$$

Nierozróżnialność elektronów zapewniają dwa rozwiązania:

- symetryczne: $\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_S(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$,
- antysymetryczne: $\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi_A(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$.

Można skonstruować najprostsze funkcje falowe spełniające te warunki w postaci:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_\alpha(\vec{r}_1) \varphi_\beta(\vec{r}_2) + \varphi_\alpha(\vec{r}_2) \varphi_\beta(\vec{r}_1) \right), \quad (2.10)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_\alpha(\vec{r}_1) \varphi_\beta(\vec{r}_2) - \varphi_\alpha(\vec{r}_2) \varphi_\beta(\vec{r}_1) \right). \quad (2.11)$$

W kolejnym kroku należy uwzględnić spin elektronów. W tym celu jednoelektronowa funkcja falowa przyjmuje postać iloczynu części przestrzennej i części spinowej funkcji falowej [132,133]. W rozważaniach tych nie uwzględniamy wpływu oddziaływania spin-orbita, które ma znaczenia dla dziur elektronowych z pasma walencyjnego. Ponieważ spin elektronu wynosi $s=1/2$ istnieją dwie możliwe projekcje spinu na oś kwantyzacji $m_s=\pm 1/2$. Część spinową funkcji falowej zapisujemy w konwencji $|s, m_s\rangle$ przy czym stosujemy następujące oznaczenie:

$$\left|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle = |\uparrow\rangle, \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle = |\downarrow\rangle. \quad (2.12)$$

Funkcje spinowe układu 2 elektronów można zapisać za pomocą iloczynu prostego funkcji spinowych poszczególnych elektronów stosując następujące oznaczenia [133]:

$$|\uparrow\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle = \left|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle \otimes \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle, \quad (2.13)$$

Całkowity spin układu dwóch elektronów może przyjąć wartości $S=1,0$.

$S=1$ odpowiada stanowi trypletowemu i możliwe są trzy rzuty tego spinu $m_s=-1,0,1$, przy czym stany własne stanu trypletowego zapisane przy użyciu funkcji spinowych jednoelektronowych przyjmują postać:

$$|1,1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad (2.14)$$

$$|1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle, \quad (2.15)$$

$$|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (2.16)$$

$S=0$ odpowiada natomiast stanowi singletowemu, w którym rzut tego spinu może przyjąć tylko wartość $m_s=0$. Stan własny zapisany przy użyciu funkcji spinowych jednoelektronowych:

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (2.17)$$

Należy zwrócić uwagę, że stan singletowy jest antysymetryczny, a stany trypletowe są symetryczne względem zamiany elektronów.

Całkowita funkcja falowa układu dwóch elektronów w kropce kwantowej musi być antysymetryczna względem zamiany elektronów, co jest konsekwencją zakazu Pauliego. Istnieją zatem dwie możliwości:

- funkcja falowa przestrzenna jest symetryczna, a część spinowa jest antysymetryczna:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_\alpha(\vec{r}_1)\varphi_\beta(\vec{r}_2) + \varphi_\alpha(\vec{r}_2)\varphi_\beta(\vec{r}_1) \right) \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad (2.18)$$

- funkcja falowa przestrzenna jest antysymetryczna, a część spinowa jest symetryczna:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{\alpha}(\vec{r}_1)\varphi_{\beta}(\vec{r}_2) - \varphi_{\alpha}(\vec{r}_2)\varphi_{\beta}(\vec{r}_1)\right)|\uparrow\uparrow\rangle, \quad (2.19)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{\alpha}(\vec{r}_1)\varphi_{\beta}(\vec{r}_2) - \varphi_{\alpha}(\vec{r}_2)\varphi_{\beta}(\vec{r}_1)\right)\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad (2.20)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{\alpha}(\vec{r}_1)\varphi_{\beta}(\vec{r}_2) - \varphi_{\alpha}(\vec{r}_2)\varphi_{\beta}(\vec{r}_1)\right)|\downarrow\downarrow\rangle. \quad (2.21)$$

Następnie działamy tymi funkcjami falowymi na hamiltonian (2.4). Ze względu na ortogonalność funkcji falowych spinowych, otrzymujemy macierz diagonalną:

$$\begin{pmatrix} K+J & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K-J & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K-J & 0 \\ 0 & 0 & 0 & K-J \end{pmatrix}, \quad (2.22)$$

gdzie całka kulombowska K wynosi:

$$K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \varphi_{\alpha}(\vec{r}_1)^2 \varphi_{\beta}(\vec{r}_2)^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2, \quad (2.23)$$

a całka wymiany J:

$$J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \varphi_{\alpha}^*(\vec{r}_1)\varphi_{\beta}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_{\alpha}(\vec{r}_1)\varphi_{\beta}(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2, \quad (2.24)$$

Całkowita energia układu dwóch elektronów przyjmuje zatem dwie wartości:

$$E_{\pm} = E_{\alpha} + E_{\beta} + K \pm J. \quad (2.25)$$

Znak „+” odpowiada stanowi singletowemu, a znak „-” trypletowemu.

Przy założeniu, że hamiltoniany \hat{H}_1 i \hat{H}_2 różnią się od siebie, a funkcje falowe $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$ i $\varphi_{\beta}(\vec{r})$ nie są wzajemnie ortogonalne (np. w sytuacji, gdy rozważamy układ elektron - dziura), równanie (2.25) przybiera postać[138]:

$$E_{\pm} = E_{\alpha} + E_{\beta} + \frac{K \pm J}{1 \pm S^2}, \quad (2.26)$$

gdzie:

$$S = \iint \varphi_{\beta}(\vec{r}_2)\varphi_{\alpha}(\vec{r}_2) d^3r_2, \quad (2.27)$$

oznacza przekrycie funkcji falowych nośników. W przypadku, gdy \hat{H}_1 i \hat{H}_2 są takie same, $S = 0$.

Z równania (2.25) wynika, że rozszczepienie stanu singletowego i trypletowego wynosi $2J$. Dlatego też wpływ oddziaływania wymiany można przedstawić w postaci hamiltonianu Heisenberga [133]:

$$H_{\text{ex}} = -2J\vec{s}_1\vec{s}_2. \quad (2.28)$$

Stosując ten wzór należy pamiętać, że oddziaływanie wymiany jest efektem kwantowym, bez klasycznej analogii i wynika z oddziaływań elektrostatycznych oraz konieczności spełnianie zakazu Pauliego, z którego wynika warunek antysymetryczności wieloelektronowej funkcji falowej.

Podsumowując dotychczasowe rozważania teoretyczne dla układu dwóch elektronów, w którym jeden z elektronów jest w stanie α , a drugi w stanie β . Odpowiada to np. pierwszemu stanowi wzbudzonemu układu dwóch elektronów. Zostało pokazane, że wkład do całkowitej energii ma w tej sytuacji oddziaływanie kulombowskie zadane przez całkę kulombowską K (2.23) i zależne od spinu oddziaływanie wymienne J (2.24). Zatem po uwzględnieniu spinu Hamiltonian (2.4) przybiera postać:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12} + \hat{H}_{\text{ex}} \quad (2.29)$$

Pozostaje nam rozważyć sytuację, gdy obydwa elektrony opisane są przez tą samą funkcję falową przestrzenną $\varphi_s(\vec{r})$. Część spinowa musi być w takim przypadku antysymetryczna względem zamiany elektronów ze względu na zakaz Pauliego. Taka sytuacja ma miejsce w przypadku stanu podstawowego układu dwóch elektronów. Zatem funkcja falowa stanu podstawowego dwóch elektronów można zapisać jako [135]:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_s(\vec{r}_1)\varphi_s(\vec{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (2.30)$$

Hamiltonian oddziaływania elektrostatycznego możemy uwzględnić jako zaburzenie:

$$\langle\psi|H_{12}|\psi\rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint |\varphi_s(\vec{r}_1)|^2 |\varphi_s(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 = K_{12}. \quad (2.31)$$

Całkowita energia stanu podstawowego wynosi:

$$E = 2E_{0e} + K_{12}. \quad (2.32)$$

Podsumowując, w przypadku stanu podstawowego układu dwóch elektronów, energia całkowita zwiększona jest o oddziaływanie kulombowskie, pomiędzy elektronami. Nie ma natomiast członu związanego z oddziaływaniem wymiennym, jak miało to miejsce w przypadku, gdy dwa elektrony były w stanach o różnej energii.

Biekscyton

Biekscyton jest kompleksem złożonym z dwóch elektronów i dwóch dziur. Całkowity hamiltonian tego kompleksu można zatem zapisać jako [33,134]:

$$\hat{H}_{XX} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}. \quad (2.33)$$

\hat{H}_0 opisuje stany jednoelektronowe wszystkich czterech nośników:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \hat{H}_4, \quad (2.34)$$

gdzie:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V(r_i) \text{ dla } i = 1,2, \quad (2.35)$$

opisuje stany jednoelektronowe, natomiast:

$$H_j = -\frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_j^2 + V(r_j) \text{ dla } j = 3,4, \quad (2.36)$$

opisuje stany jednoelektronowe dla dziur.

Drugi człon hamiltonianu (2.51) \hat{H}_{int} opisuje natomiast oddziaływanie elektrostatyczne między kolejnymi parami nośników:

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_4|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_4|} + \frac{1}{|\vec{r}_3 - \vec{r}_4|} \right]. \quad (2.37)$$

W dalszych rozważaniach \hat{H}_{int} będzie brane pod uwagę jako zaburzenie.

W przypadku kropki kwantowej o symetrii cylindrycznej, stan podstawowy biekscytonu zbudowany jest z pary elektronów znajdujących się w stanie 1s (jednoelektronowa funkcja falowa przestrzenna: $\varphi_{se}(\vec{r})$) oraz dziur również znajdujących się w stanie 1s (funkcja falowa przestrzenna $\varphi_{sh}(\vec{r})$). Zgodnie z zakazem Pauliego, część spinowa pary elektronów musi być antysymetryczna względem zamiany elektronów. Tak samo w przypadku dziur, część spinowa również jest antysymetryczna. Funkcję falową stanu podstawowego biekscytonu możemy zapisać zatem w postaci [33]:

$$\psi_{XX}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4) = \frac{1}{2} [\varphi_{se}(\vec{r}_1) \varphi_{se}(\vec{r}_2) (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \cdot \varphi_{sh}(\vec{r}_3) \varphi_{sh}(\vec{r}_4) (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)]. \quad (2.38)$$

Energia stanu podstawowego biekscytonu wynosi zatem:

$$E_{XX0} = 2E_{0e} + 2E_{0h} + K_{ee} + K_{hh} - 4K_{eh}, \quad (2.39)$$

gdzie E_{0e} i E_{0h} są energiami jednoelektronowego stanu podstawowego elektronu i dziury. K_{ee} , K_{hh} , K_{eh} są natomiast całkami oddziaływania kulombowskiego:

$$K_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 |\varphi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3r_i d^3r_j. \quad (2.40)$$

Istotną wielkością mierzoną eksperymentalnie w niniejszej rozprawie doktorskiej jest energia wiązania biekscytonu E_B , która zdefiniowana jest jako:

$$E_B = 2E_{X0} - E_{XX0}, \quad (2.41)$$

gdzie E_{X0} jest energią stanu podstawowego ekscytonu. Energia wiązania biekscytonu zadana jest więc wzorem [33]:

$$E_B = 2K_{eh} - K_{ee} - K_{hh}. \quad (2.42)$$

Wielkość ta jest bezpośrednio mierzona w eksperymencie, jako odległość spektralna linii ekscytonowej i biekscytonowej w widmie emisyjnym od pojedynczej kropki kwantowej. Może być ona zarówno dodatnia jak i ujemna, w zależności od wielkości poszczególnych całek oddziaływania kulombowskiego. W szczególności separacja przestrzenna elektronów i dziur w kropce kwantowej zmniejsza przekrycie funkcji falowych elektronów i dziur, co prowadzi do zmniejszenia K_{eh} . Jednocześnie wielkość całek K_{ee} i K_{hh} nie zmienia się znacznie. Należy się zatem spodziewać, że zmniejszenie wartości E_B będzie jednym z efektów wskazujących na przestrzenną separację elektronów i dziur w badanych nanostrukturach. W przypadku, gdy $E_B > 0$ mówimy, że biekscyton ma wiążący charakter wiązania, a w przypadku, gdy $E_B < 0$ ma antywiązący charakter wiązania.

W niniejszej rozprawie doktorskiej zaobserwowane zostało obniżenie energii wiązania biekscytonu zarówno w samoorganizujących się kropkach kwantowych II rodzaju oraz w kropkach kwantowych w nanodrutach. W drugim przypadku, za spontaniczną separację przestrzenną elektronów i dziur odpowiada nie tylko układ pasm energetycznych na złączu, ale również najprawdopodobniej efekt piezoelektryczny.

2.4.3. Rozszczepienie subtelnej struktury ekscytonu neutralnego (FSS)

Ekscyton neutralny jest najprostszym kompleksem ekscytonowym złożonym z jednego elektronu i jednej dziury. Stosując dotychczasową nomenklaturę, jego energia E_X zadana jest następującym wzorem:

$$E_X = E_{0e} + E_{0h} - K_{eh}. \quad (2.43)$$

Takie podejście zostało zastosowane na przykład w pracy [33] dla sferycznie symetrycznych koloidalnych kropek kwantowych. W tym przybliżeniu ekscyton posiada 4 zdegenerowane konfiguracje spinowe: $|\downarrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$, $|\uparrow\uparrow\rangle$ i $|\downarrow\downarrow\rangle$, gdzie \uparrow , \downarrow , dotyczą spinu elektronu a \uparrow , \downarrow , spinu dziury. W bardziej rzeczywistym przypadku odpowiadającym samoorganizującej się kropce kwantowej należy uwzględnić oddziaływanie wymienne elektronu i dziury stosując

analogiczny Hamiltonian jak we wzorze (2.29), które powoduje zniesienie tej degeneracji [126]. Skutkuje ono pojawieniem się subtelnej struktury ekscytonu neutralnego. Dobrze jest na tym etapie uzmysłowić sobie skale energetyczne poszczególnych oddziaływań. Energia emisji ekscytonowej badanych kropek kwantowych jest w zakresie 1.5 eV – 2.2 eV w zależności od składu chemicznego danej kropki, energia wiązania bieksytonu wynosi maksymalnie 30 meV, natomiast rozszczepienie struktury subtelnej ekscytonu neutralnego wynosi maksymalnie kilkaset μeV . Ta ostatnia wielkość jest zatem porównywalna do szerokości linii emisyjnej od pojedynczej kropki kwantowej (rozdział 4). Oddziaływanie wymienne można zapisać przy użyciu hamiltonianu Heisenberga analogicznego do wzoru (2.28) w postaci empirycznej zaproponowanej w pracy [126], która była następnie powszechnie stosowana w środowisku zajmującym się własnościami samoorganizujących się kropek kwantowych:

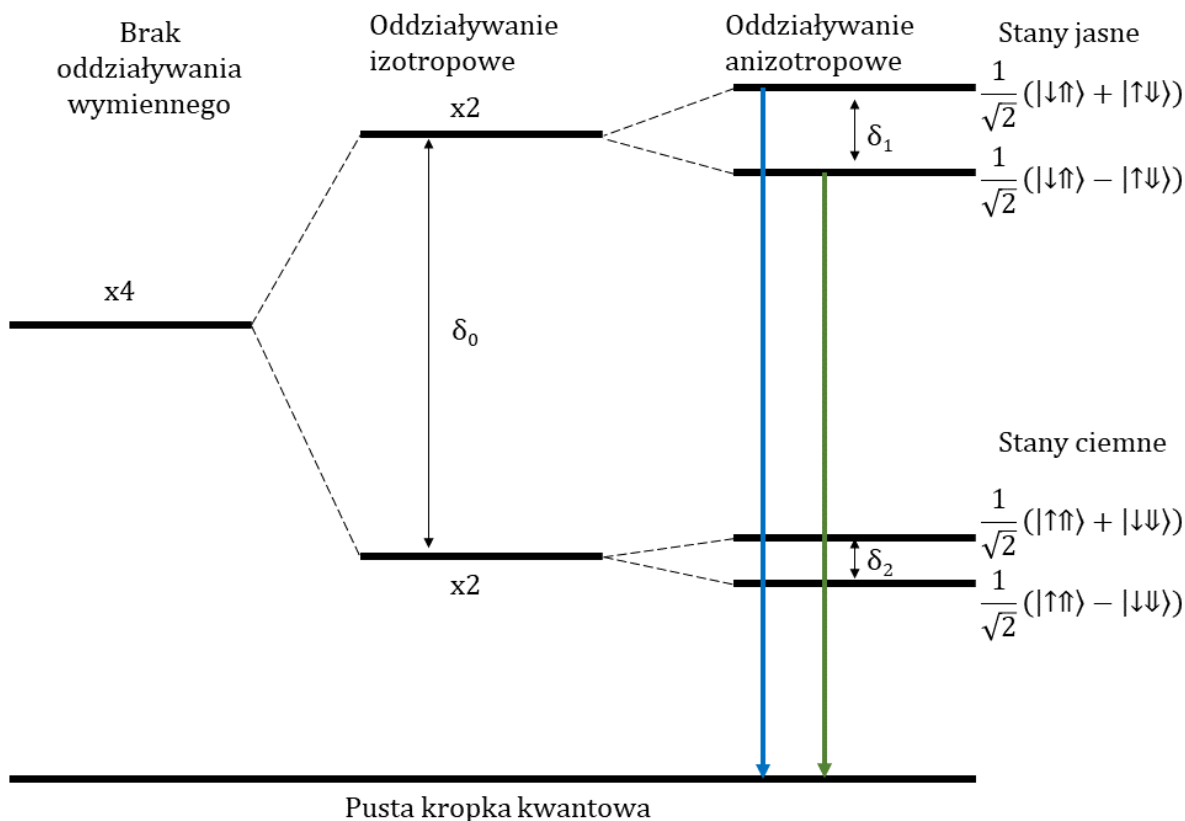
$$\hat{H}_{\text{ex}} = -2\delta_0 S_z^e S_z^h + \delta_1 (S_x^e S_x^h + S_y^e S_y^h) + \delta_2 (S_x^e S_x^h - S_y^e S_y^h), \quad (2.44)$$

gdzie $\delta_{0,1,2}$ oznaczają poszczególne składowe oddziaływania wymienne, a $S_{x,y,z}^{e,h}$ oznacza rzut operatora spinu elektronu lub dziury na poszczególne kierunki x, y, z.

Działając kolejno funkcjami falowymi: $|\downarrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$, $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$ na hamiltonian (2.43) otrzymujemy następującą postać macierzową tego hamiltonianu:

$$\hat{H}_{\text{ex}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} +\delta_0 & +\delta_1 & 0 & 0 \\ +\delta_1 & +\delta_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\delta_0 & +\delta_2 \\ 0 & 0 & +\delta_2 & -\delta_0 \end{pmatrix}. \quad (2.45)$$

δ_0 odpowiada za składową izotropową oddziaływania wymienne. Powoduje ona rozszczepienie pomiędzy parami stanów: $|\downarrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$ i $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$. Znosi ona zatem czterokrotną degenerację stanów tworząc dwa dwukrotnie zdegenerowane stany: jasne (o rzucie całkowitego momentu pędu na oś kwantyzacji $(J_z = \pm 1)$) i ciemne ($J_z = \pm 2$).



Rys. 7 Energetyczny schemat na którym przedstawione są poszczególne składowe rozszczepienia spowodowanego oddziaływaniem wymiennym elektronu i dziury. Zaznaczone są możliwe przejścia optyczne oraz stopień degeneracji poszczególnych stanów.

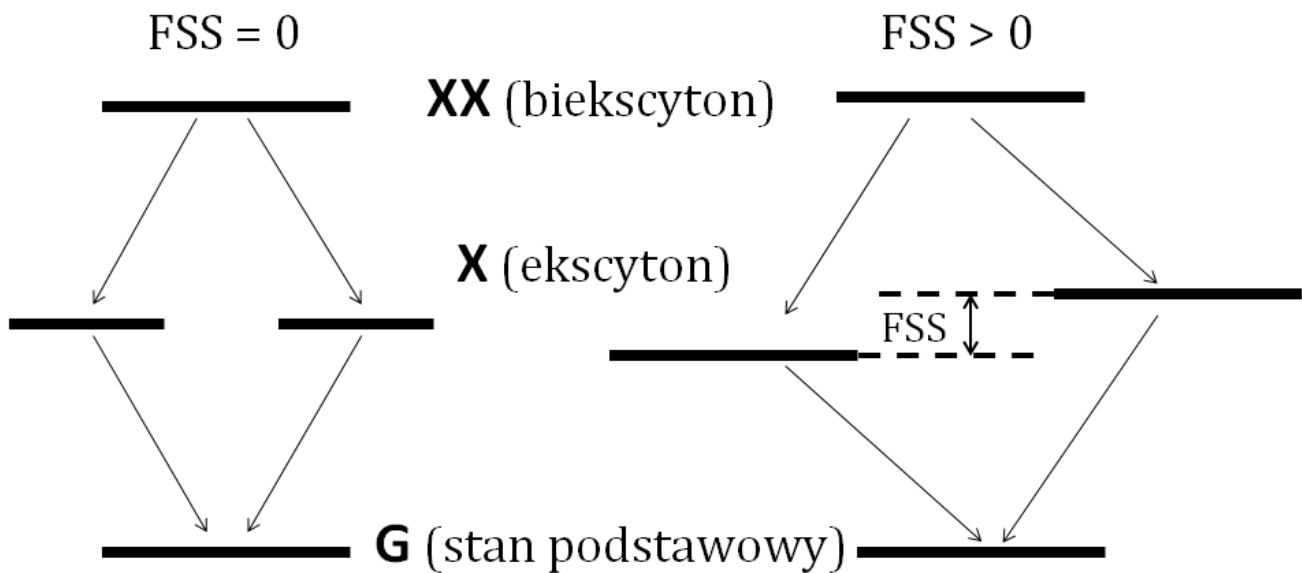
Anizotropowa część oddziaływania wymiennego jest reprezentowana przez kolejne rozszczepienia δ_1 i δ_2 . Jest ona związana z kształtem konkretnych kropek kwantowych, a dokładniej z zaburzeniem symetrii cylindrycznej kropki kwantowej. δ_1 powoduje zniesienie degeneracji stanów jasnych, a δ_2 stanów ciemnych.

Pomimo tego, że rozszczepienie subtelne linii neutralnego ekscytonu jest względnie niewielkie, ma ono kolosalny wpływ na właściwości fotonów emitowanych przez kropkę kwantową. W szczególności, powoduje ono, że fotony powstałe w wyniku przejść optycznych ze stanów jasnych zaznaczonych na Rys. 7 kolorem niebieskim i zielonym są wzajemnie do siebie prostopadłe spolaryzowane liniowo.

Większość potencjalnych zastosowań kropek kwantowych związane jest z faktem, że pojedyncza kropka kwantowa stanowi nieklasyczne źródło fotonów [5]. W szczególności nie może wysłać dwóch fotonów o tej samej energii jednocześnie. Jest to bezpośrednią konsekwencją faktu, że jej widno energetyczne złożone jest z dyskretnych stanów energetycznych. Po rekombinacji promienistej jednego ekscytonu kolejny ekscyton o tej

samej energii może zostać wyświecony dopiero po czasie odpowiadającym czasowi życia ekscytynu w kropce kwantowej, który wynosi typowo kilkaset pikosekund. Dzięki temu przy pobudzaniu odpowiednio krótkimi impulsami światła, kropka kwantowa jest źródłem pojedynczych fotonów. Co więcej, kropka kwantowa może być także źródłem splątanych fotonów. Po emisji fotonu o energii odpowiadającej linii biekscytonu (XX) wysyłany jest niemalże jednocześnie foton w energii odpowiadającej linii pojedynczego ekscytynu (X). Jest to tak zwana kaskada biekscyton-ekscyton. Dwa fotony wysłane w wyniku tego procesu mogą być potencjalnie ze sobą splątane ze względu na ich polaryzację (Rys. 8).

Takie źródło fotonów jest bardzo pożądane w dziedzinie kryptografii kwantowej w celu zastosowania protokołów do bezpiecznego przesyłania informacji. Warunkiem uzyskania splątania fotonów jest jednakże idealnie okrągły, symetryczny kształt w płaszczyźnie próbki oraz brak naprężenia wyróżniającego jakiś kierunek w płaszczyźnie próbki. W ogólnym przypadku oddziaływanie wymienne elektron-dziura w obecności anizotropii kształtu i naprężenia w kropce kwantowej powoduje subtelne rozszczepienie stanu ekscytynu neutralnego, nazywane w literaturze Fine Structure Splitting (FSS) lub δ_1 zgodnie z nomenklaturą stosowaną w pracy [126].



Rys. 8 Schemat rekombinacji biekscyton-ekscyton w przypadku dla $FSS = 0$ (po lewej) oraz w przypadku, gdy $FSS > 0$ (po prawej).

Powoduje ono polaryzację liniową fotonów powstałych w wyniku kaskady biekscyton-ekscyton, a co za tym idzie brakiem ich splątania (Rys. 8). W związku z tym FSS jest zjawiskiem niepożądanym i prowadzone są intensywne badania nad zmniejszeniem jego wartości [139]. W przypadku kropek kwantowych powstałych w samoistnym procesie samoorganizacji, ich kształt jest dość losowy i czasami daleki od symetrycznego. W związku z tym zostały rozwinięte techniki wzrostu kropek kwantowych [140–142], których celem

jest wytworzenie kropek kwantowych o idealnej symetrii cylindrycznej, a tym samym skuteczna minimalizacja FSS. Jednakże uzyskanie sytuacji, gdzie FSS kompletnie zanika, wciąż stanowi duże wyzwanie. Istotnym elementem jest tutaj odpowiednie wygrzanie próbek po wytworzeniu kropek kwantowych, ponieważ dyfuzja atomów spowodowana wysoką temperaturą prowadzi do powstania struktur o bardziej symetrycznym kształcie [143–145]. Innym podejściem jest redukcja FSS poprzez przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego [126,146–148], elektrycznego [149–152] lub przez przyłożenie dodatkowego naprężenia mechanicznego [153,154]. Pola te działają na całą próbkę, jednak całkowita redukcja FSS zdarza się tylko w niewielkiej ilości kropek kwantowych. Zwiększenie skuteczności tego podejścia jest celem kolejnych badań. Istnieje również teoretyczna praca [37], w której autorzy wykazują, że przypadku kropek kwantowych $\text{GaAs}_{1-y}\text{Sb}_y/\text{InAs}$ charakteryzujących się układem pasm II rodzaju, wzajemna kompensacja wydłużonych prostopadle względem siebie funkcji falowych elektronów i dziur prowadzi do całkowitej redukcji FSS dla pewnych rozmiarów kropek kwantowych.

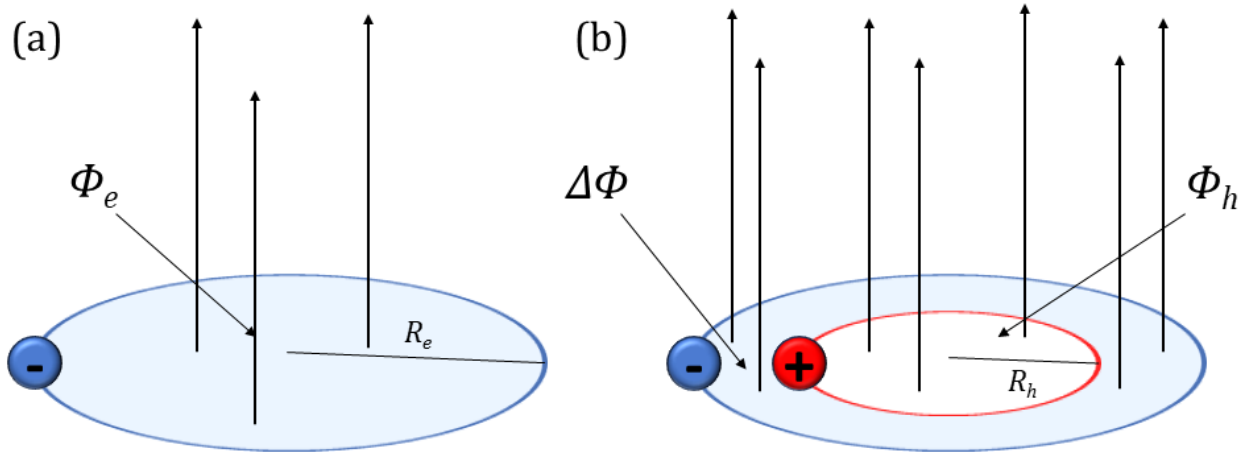
W przypadku kropek kwantowych II rodzaju badanych w niniejszej rozprawie doktorskiej również spodziewamy się zmniejszenia wartości FSS. Może to mieć miejsce ze względu na dwa efekty. Po pierwsze, ze względu na fakt, że bezpośrednim oddziaływaniem odpowiedzialnym za pojawienie się FSS jest oddziaływanie wymienne elektron-dziura, spodziewamy się, że zmniejszenie przekrycia funkcji falowych obydwu nośników będzie prowadziło do zmniejszenia tego oddziaływania, a co za tym idzie do redukcji wartości FSS. Efekt separacji przestrzennej elektronów i dziur będziemy chcieli uzyskać poprzez precyzyjny dobór składu chemicznego kropek kwantowych $(\text{Cd,Se})\text{Te}/\text{ZnTe}$. Zatem w pierwszej kolejności zbadane zostaną wartości FSS w funkcji koncentracji Se w tych kropkach (rozdział 4.1.6). Jednakże, efektem niepożądanym spowodowanym zmniejszeniem przekrycia funkcji falowych elektronów i dziur może być jednocześnie zmniejszenie intensywności świecenia. Innym efektem, który może mieć miejsce w kropkach kwantowych II rodzaju jest wspomniany wcześniej efekt wzajemnej kompensacji anizotropii funkcji falowej elektronu i dziury [37], co z kolei może prowadzić do zmniejszenia FSS nie powodując jednocześnie znacznego spadku intensywności przejść optycznych.

2.4.4. Optyczny efekt Aharonova-Bohma

Yakir Aharonov oraz David Bohm w 1959 roku zaproponowali eksperyment [155], który miał pokazać, że na zachowanie naładowanej cząstki wpływa nie tylko pole elektromagnetyczne, ale może ona również oddziaływać z potencjałem wektorowym pola elektromagnetycznego w obszarach, w którym pole elektromagnetyczne nie występuje. Eksperyment polegał na umieszczeniu solenoidu za dwiema szczelinami, przez które przechodziły wiązki elektronów w taki sposób, aby znajdowały się poza polem magnetycznym przez niego wytworzonym. Pomimo tego, że wiązki elektronów nie przechodziły przez solenoid, zmiana natężenia pola magnetycznego wewnątrz solenoidu

wpływała na obraz interferencyjny elektronów przechodzących obok solenoidu w sposób periodyczny z okresem $\Phi_0 = \frac{h}{e}$ [156].

Wraz z rozwojem technologii półprzewodnikowej, rozpoczęły się coraz intensywniejsze badania nad efektem Aharonova-Bohma i jego potencjalnymi zastosowaniami. W szczególności metody litograficzne i epitaksjalne umożliwiły wytworzenie struktur, w których funkcja falowa elektronów tworzy zamknięty pierścień [130,131,157,158].



Rys. 9 (a) Schemat przedstawiający układ, w którym funkcja falowa elektronu tworzy zamknięty pierścień o promieniu R_e , przez który przechodzi strumień (Φ_e) pola magnetycznego B . (b) Analogiczny schemat jak w (a) dla układu elektron-dziura [128].

Żeby wprowadzić teoretyczne podstawy optycznego efektu Aharonova Bohma, w pierwszej kolejności rozważamy elektron poruszający się po pierścieniu kwantowym o promieniu R w obecności pola magnetycznego ustawionego prostopadle do płaszczyzny pierścienia (Rys. 9a). Radialna funkcja falowa elektronu jest jednowymiarowa, silnie zlokalizowana i przyjmujemy, że jest w postaci delty Diraca $\delta(r-R)$ zlokalizowanej na promieniu R . W tej sytuacji jedyny dynamiczny stopień swobody związany jest ze współrzędną kątową (θ). Hamiltonian elektronu można przy tych założeniach zapisać w postaci [159]:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \left(-\frac{i\hbar}{R} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\Phi_e}{\Phi_0} \right)^2, \quad (2.46)$$

gdzie $\Phi_e = \pi R^2 B$ jest strumieniem pola magnetycznego B przez powierzchnię ograniczaną pierścieniem o promieniu R , $\Phi_0 = \frac{h}{e}$ jest kwantem strumienia pola magnetycznego, h - stała Plancka, a m_e - masa elektronu.

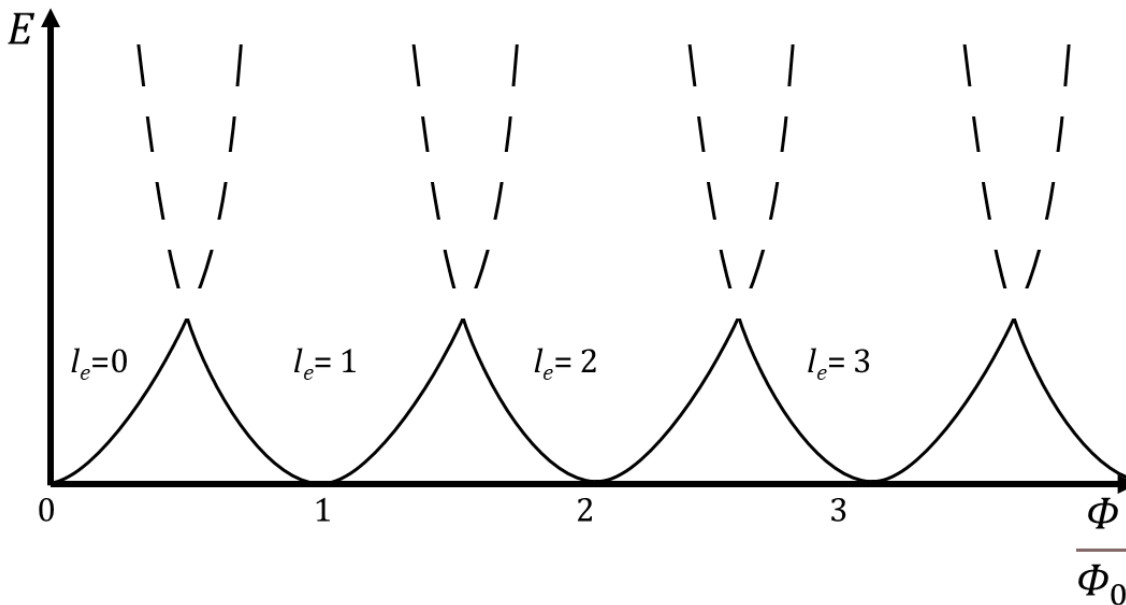
Funkcje własne tego równania przyjmują postać:

$$\psi = e^{il_e\theta}, \quad (2.47)$$

gdzie l_e liczbą kwantową opisującą orbitalny moment pędu elektronu. Energie własne natomiast przyjmują następujące wielkości:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e R^2} \left(l_e - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2. \quad (2.48)$$

Energia stanu podstawowego jest zatem periodyczna względem strumienia Φ , z okresem równym kwantowi strumienia Φ_0 . Zwiększenie strumienia pola magnetycznego o jeden kwant powoduje, że stan podstawowy elektronu zmienia moment pędu o 1. Jest to zobrazowane na Rys. 10.



Rys. 10 Spektrum energetyczne elektronu w pierścieniu kwantowym w obecności pola magnetycznego prostopadłego do płaszczyzny pierścienia. Funkcje kwadratowe reprezentują stany zadane przez różną liczbę kwantową l_e opisującą moment pędu elektronu zgodnie z równaniem (2.48). Ciągła linia przedstawia energię stanu podstawowego [159].

W niniejszej rozprawie doktorskiej została podjęta próba pomiaru optycznego efektu Aharonova-Bohma. W literaturze stosowana jest wymiennie także nazwa ekscytonowy efekt Aharonova-Bohma. W efekcie tym bierze udział para elektron-dziura, przy czym funkcje falowe elektronu i dziury są w kształcie pierścienia o promieniu R_e i R_h dla elektronu i dziury, przy czym oba pierścienie są współosiowe (Rys. 9b).

W takim układzie hamiltonian ekscytonu można opisać jako [18]:

$$H_X = H_e + H_h + U_{eh}, \quad (2.49)$$

gdzie H_e jest hamiltonianem pojedynczego elektronu:

$$H_e = \frac{\hbar^2}{2m_e^*R_e^2} \left(-i \frac{\partial}{\partial \theta_e} + \frac{\Phi_e}{\Phi_0} \right)^2 \quad (2.50)$$

oraz H_h jest hamiltonianem pojedynczej dziury:

$$H_h = \frac{\hbar^2}{2m_h^*R_h^2} \left(i \frac{\partial}{\partial \theta_h} + \frac{\Phi_h}{\Phi_0} \right)^2. \quad (2.51)$$

We wzorach (2.50), (2.51) i (2.52) R_e i R_h oznaczają promienie orbit elektronu i dziury, $\theta_{e,h}$ to współrzędne kątowe, a $\Phi_{e,h} = \pi R_{e,h}^2 B$ oznacza strumień pola magnetycznego B przez powierzchnię ograniczoną funkcją falową elektronu (e) i dziury (h). U_{eh} występujące we wzorze (2.49) oznacza oddziaływanie kulombowskie między elektronem i dziurą, które można przedstawić w postaci [18,20]:

$$U_{eh} = - \frac{e^2}{\varepsilon \sqrt{R_e^2 + R_h^2}} \frac{1}{\sqrt{1 - r \cos(\theta_e - \theta_h)}}, \quad (2.52)$$

gdzie $r = 2 \frac{R_e R_h}{(R_e^2 + R_h^2)}$.

Rozwiązanie tego problemu wymaga w ogólności posłużenia się metodami numerycznymi. Można natomiast znaleźć rozwiązania przybliżone. W szczególności w zależności od rozmiaru pierścieni można wyróżnić dwa reżimy [128]:

- Dla małych pierścieni kwantowych, gdy promień elektronów i dziur jest mniejszy od promienia Bohra, obydwa nośniki zachowują się niezależnie od siebie. Energie własne takiego układu zadane są poprzez sumę energii elektronu i dziury:

$$E_{\text{exc}} = \frac{\hbar^2}{2m_e R_e^2} \left(l_e + \frac{\Phi_e}{\Phi_0} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_h R_h^2} \left(l_h - \frac{\Phi_h}{\Phi_0} \right)^2. \quad (2.53)$$

- Dla pierścieni o średnicy większej od promienia Bohra ruch elektronów i dziur jest ze sobą skorelowany, co prowadzi do sytuacji, w której ekscyton przybliżony jest obracającym się dipolem elektrycznym. Wielkość momentu dipolowego zależy przede wszystkim od różnicy promieni elektronu i dziury. Energia takiego układu zadana jest wzorem [128]:

$$E_{\text{exc}} = \frac{\hbar^2}{2MR_0^2} \left(l + \frac{\Delta\Phi}{\Phi_0} \right)^2, \quad (2.54)$$

gdzie $R_0 = \left(\frac{R_e + R_h}{2} \right)$, $M = \frac{m_e R_e^2 + m_h R_h^2}{R_0^2}$, $l = l_e + l_h$, $\Delta\Phi = \pi(R_e^2 - R_h^2)B$.

W przypadku rozpatrywanym w tym doktoracie zastosowanie ma to drugie przybliżenie ze względu na fakt, że promień Bohra ekscytonu w ZnTe wynosi zaledwie 5.6 nm, a średnica nanodrutu jest znacznie większa i wynosi co najmniej 20 nm. Należy tutaj zwrócić szczególną uwagę na fakt, że za obserwację oscylacji Aharonova-Bohma odpowiada w tym przypadku strumień pola magnetycznego przechodzący przez powierzchnię ograniczoną pierścieniem kwantowym elektronu z jednej strony i pierścieniem kwantowym dziury z drugiej strony ($\Delta\Phi$, Rys. 9b). Wielkość ta jest zadana zatem poprzez różnicę promieni elektronu i dziury. Gdyby obydwa promienie były takie same, nie zaobserwowalibyśmy żadnego efektu. Im większa jest natomiast różnica promieni elektronu i dziury tym mniejsze pole magnetyczne potrzebne jest do obserwacji oscylacji Aharonova Bohma oraz okres tych oscylacji jest krótszy.

W literaturze istnieje względnie niewielka liczba publikacji raportujących optyczny efekt Aharonova Bohma. Pierwszym przykładem struktur, w których badany był ten efekt, są pierścienie kwantowe [130,157,158] (z ang. quantum rings). Zaobserwowano w nich charakterystyczne oscylacje w widmach fotoluminescencji lub absorpcji, wynikające z przejść optycznych ze stanów o różnym momencie pędu w zależności od przyłożonego pola magnetycznego. W tych strukturach różnice między promieniem elektronu i dziury są względnie niewielkie. Spowodowane są one głównie różnymi masami efektywnymi tych nośników oraz naprężeniem obecnym w badanych strukturach [128]. W przypadku prac [157,158] badania przeprowadzone zastały na zespole pierścieni kwantowych, co spowodowało, że oscylacje Aharonova Bohma w polu magnetycznym były uśrednione po wielu obiektach, co znacznie wpływało na ich obserwowalność. Natomiast w pracy [130] badany był pojedynczy pierścień kwantowy wytworzony ze studni kwantowej II rodzaju za pomocą technik litograficznych. Co więcej autorzy tej pracy badali ekscyton naładowany znajdujący się w tej strukturze, co zapewniło spełnienie warunku posiadania ładunku przez badaną cząstkę, który jest konieczny do obserwacji efektu Aharonova Bohma. Wykazali oni ponadto, że częstość obserwowanych oscylacji silnie zależy od kierunku przyłożonego pola, co jest również spodziewanym efektem dla efektu Aharonova Bohma, ponieważ na ten efekt ma wpływ jedynie składowa prostopadła pola magnetycznego do płaszczyzny pierścienia.

Innym układem, w którym również obserwowano optyczne oscylacje Aharonova-Bohma są kropki kwantowe II rodzaju. Jak już było wspomniane w rozdziale 2.3, w takich strukturach odpowiednie ułożenie krawędzi pasm przewodnictwa i walencyjnego na interfejsie kropki i otaczającego półprzewodnika skutkuje przestrzenną separacją elektronów i dziur. W przypadku kropek kwantowych, jeden rodzaj nośników zostaje zlokalizowany w kropce, a drugi znajduje się na zewnątrz kropki. Dzięki temu spodziewamy się, że różnica promieni elektronu i dziury będzie znacznie większa niż w przypadku pierścieni kwantowych. Ekscytonowy efekt Aharonova-Bohma zaobserwowano w pierwszej kolejności w kropkach kwantowych InP/GaAs [156] charakteryzujących się układem pasm II rodzaju. W tym przypadku badany był jednak zespół kropek kwantowych, a obserwowane oscylacje były

dość słabo widoczne. Ulepszenie tego podejścia zaprezentowano w serii prac [113,129,160], w których badane były kolumny kropek kwantowych ZnTe/ZnSe. Zaletą tego podejścia jest zmniejszenie prawdopodobieństwa, że elektrony, które ze względu na ułożenie pasm znajdują się na zewnątrz kropek kwantowych zlokalizują się bezpośrednio „nad” lub „pod” kropką, tylko będą formowały pierścień wokół kolumny kropek, co jest warunkiem koniecznym do obserwacji oscylacji Aharonova Bohma. W przypadku wyżej wymienionych prac badane były zespoły kropek kwantowych, co prawdopodobnie powodowało zmniejszenie widoczności oscylacji Aharonova Bohma. Względnie niedawno zaobserwowany został ekscytonowy efekt Aharonova-Bohma na pojedynczym nanodrucie GaAs:Be/AlAs/GaAs/AlAs typu rdzeń/otoczki [38]. W tym przypadku nośniki znajdują się w otoczce GaAs i są rozdzielone przestrzennie w kierunku radialnym ze względu na wbudowane w tą strukturę pole elektryczne. W kierunku osiowym lokalizacja nośników ma miejsce na defektach sieci krystalicznej polegających na osiowych wstawkach struktury krystalicznej wurcytu w nanodrutach posiadających przeważnie strukturę blendy cynkowej. W powyższej pracy badana była emisja od pojedynczego nanodrutu w układzie do mikro-fotoluminescencji. W momencie pisania tej pracy jest to jedyne eksperymentalne doniesienie o występowaniu optycznego efektu Aharonova-Bohma w heterostrukturach bazujących na nanodrutach.

Motywacją do badania optycznego efektu Aharonova-Bohma jest jego potencjalne wykorzystanie w urządzeniach do tak zwanej pamięci ekscytonowej [18–20]. Jest to alternatywne podejście do zapisu, przechowywanie i odczytu informacji opierający się na manipulacji par elektron-dziura. Dotychczasowe podejścia opierają się głównie na pułapkowaniu ekscytonów przy użyciu silnych pól elektrycznych, które zapobiegają rekombinacji promienistej ekscytonów znajdujących się w strukturach niskowymiarowych [161,162]. Zostały natomiast zaproponowane teoretycznie protokoły wykorzystujące w tym celu optyczny efekt Aharonova-Bohma [18–20]. Polegają one na odpowiednim przyłożeniu zewnętrznego pola elektrycznego w płaszczyźnie. Zewnętrzne pola mają na celu efektywną zmianę stanu ekscytonu z „jasnego” na „ciemny” i na odwrót. W przypadku „ciemnego” ekscytonu para elektron-dziura nie rekombinuje promieniście, a jej czas życia znacznie się wydłuża [18]. Wykorzystanie tego efektu może zatem przyczynić się do rozwoju urządzeń związanych z optycznym i kwantowym przechowywaniem danych.

Brak publikacji raportujących wyraźne oscylacje Aharonova-Bohma zarówno w energii, jak i intensywności emisji ekscytonowej stymuluje badania nad alternatywnymi układami, w których może potencjalnie występować ekscytonowy efekt Aharonova-Bohma. W niniejszym doktoracie przedstawione jest jedno z takich podejść. W tym przypadku separacja przestrzenna uzyskana jest poprzez układ pasm II rodzaju między osiową kropką kwantową ZnTe w nanodrucie (Zn,Mg)Te, a otoczką radialną ZnSe. Podejście to opisane będzie szczegółowo w rozdziale 4.3. Zostanie wykazane, że obecność otoczki radialnej ZnSe skutkuje przestrzenną separacją elektronów i dziur. Taka unikalna konfiguracja jest

potencjalnie korzystna do obserwacji ekscytonowego efektu Aharonova-Bohma. Istnieje jednak szereg istotnych warunków, jakie muszą być spełnione, aby móc zaobserwować wyżej wymieniony efekt. Przede wszystkim funkcja falowa elektronu powinna być spójna przestrzennie oraz powinna być domknięta wokół kropki tworząc toroidalny kształt. Aby ten warunek był spełniony, utworzona struktura musi charakteryzować się bezdefektową strukturą krystaliczną, a otoczka powinna być cylindrycznie symetryczna. Niejednorodności grubości otoczki oraz defekty krystaliczne mogą powodować lokalizację ekscytonów, a co za tym idzie zanik oscylacji Aharonova-Bohma.

2.5. Efekt piezoelektryczny w strukturach niskowymiarowych

Ważnym zjawiskiem mającym także wpływ na właściwości optyczne nanodrutów i kropek kwantowych w nanodrutach wytwarzanych w tej pracy jest efekt piezoelektryczny. Polega on na pojawieniu się polaryzacji elektrycznej pod wpływem naprężenia mechanicznego. Do piezoelektryków należą takie materiały, w których komórka elementarna nie posiada środka symetrii. Spośród 32 klas symetrii kryształów, 21 nie posiada środka symetrii, a w 10 z nich występuje spontaniczna polaryzacja bez obecności naprężeń mechanicznych [163,164]. Potencjał piezoelektryczny może być wytworzony w półprzewodnikach z grupy III-V oraz II-VI, przy występowaniu naprężeń zewnętrznych lub sieciowych. Najsilniejsze pola elektryczne spowodowane efektem piezoelektrycznym występują w materiałach o strukturze wurcytu takich jak ZnO [165,166], czy GaN [167,168]. W nanodrutach wytworzonych z kryształów nieposiadających środka symetrii również może występować efekt piezoelektryczny, o ile odkształcenie kryształu ma miejsce w odpowiednim kierunku krystalograficznym. W szczególności płaszczyzny (111) w przypadku kryształów o strukturze blendy cynkowej oraz płaszczyzny c w kryształach o strukturze wurcytu charakteryzują się niezerową polarnością. Jednocześnie oś nanodrutów pokrywa się najczęściej z kierunkiem [111] w przypadku nanodrutów o strukturze blendy cynkowej lub osią c w przypadku nanodrutów o strukturze wurcytu. Dlatego też właśnie wyżej wspomniane płaszczyzny polarne są płaszczyznami frontowymi nanodrutów. Można się zatem spodziewać, że naprężenie nanodrutu wzdłuż jego osi spowoduje pojawienie się pola elektrycznego skierowanego również wzdłuż jego osi.

Efekt piezoelektryczny w niskowymiarowych strukturach półprzewodnikowych dał impuls do powstania nowych obszarów badań takich jak piezotronika [164], czy piezofototronika [169]. Pierwsza z nich zajmuje się wykorzystaniem potencjału elektrycznego będącego skutkiem efektu piezoelektrycznego, jako napięcia do kontroli transportu nośników ładunków w wszelkiego rodzaju złączach półprzewodnikowych. Efekt ten może znaleźć zastosowania w tranzystorach [170,171] i złączach p-n [172]. Piezo-fototronika zajmuje się natomiast wykorzystaniem efektu piezoelektrycznego do kontroli generacji nośników ładunków, ich transportu, separacji przestrzennej i rekombinacji mającej wpływ na sprawność urządzeń optoelektronicznych tzn. fotodetektorów [173,174], LED [168] lub

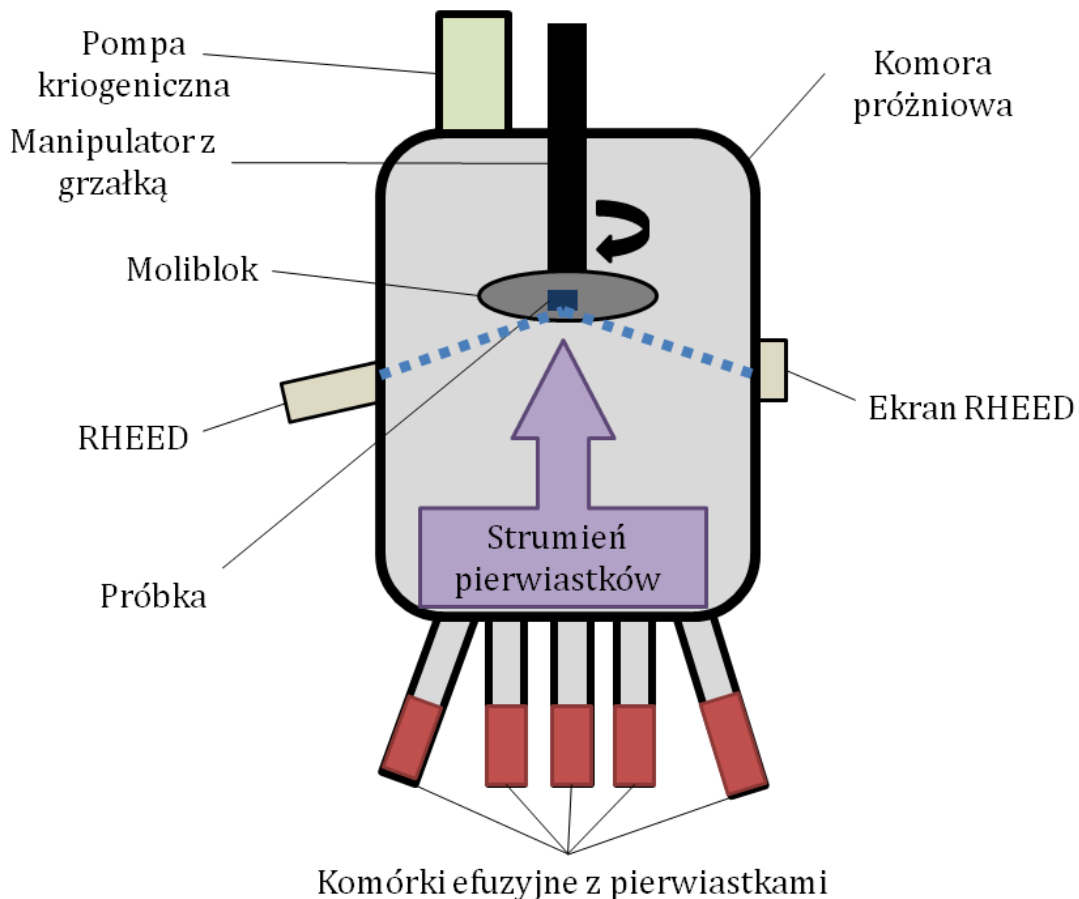
ogniw słonecznych [175,176]. Większość badań związanych z piezotroniką i piezofototroniką przeprowadzana jest przy wykorzystaniu nanodrutów ZnO i GaN.

W rozważanym przez nas przypadku nanodrutów ZnTe/(Zn,Mg)Te typu rdzeń/otoczka naprężenie w naszej strukturze spowodowane jest niedopasowaniem sieciowym rdzenia i otoczki. Otoczka (Zn,Mg)Te posiada większą stałą sieci co skutkuje naprężeniem rozciągającym działającym na rdzeń ZnTe. Ze względu na fakt, że nanodrut zorientowany jest w kierunku krystalicznym [111], spodziewane jest pojawienie się pola elektrycznego skierowanego wzdłuż osi nanodrutu. Natomiast w przypadku samoorganizujących się kropek kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe badanych w niniejszej rozprawie doktorskiej nie jest spodziewany znaczący wpływ efektu piezoelektrycznego ze względu na niepolarny kierunek wzrostu ([100]) tych struktur kwantowych.

3. Techniki eksperymentalne

3.1. Epitaksja z wiązek molekularnych (MBE)

Epitaksja jest jednym z najważniejszych sposobów wzrostu kryształów, wykorzystywanych najczęściej w produkcji materiałów półprzewodnikowych. Polega ona na nakładaniu kolejnych uporządkowanych warstw atomowych na podłożu monokrystalicznym. Najczęściej skutkuje to powieleniem sieci krystalicznej podłoża. W ogólności jednak wystarczy, żeby orientacja krystaliczna nowopowstałych warstw była dobrze zdefiniowana względem orientacji krystalicznej podłoża. Istnieje wiele odmian technik epitaksjalnych takich jak epitaksja z wiązek molekularnych (z ang. molecular beam epitaxy – MBE), epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (z ang. metalorganic vapour-phase epitaxy – MOVPE), epitaksja z fazy ciekłej (z ang. liquid-phase epitaxy – LPE), czy epitaksja z wiązki chemicznej (z ang. chemical beam epitaxy – CBE).



Rys. 11 Schemat układu do epitaksji z wiązek molekularnych MBE.

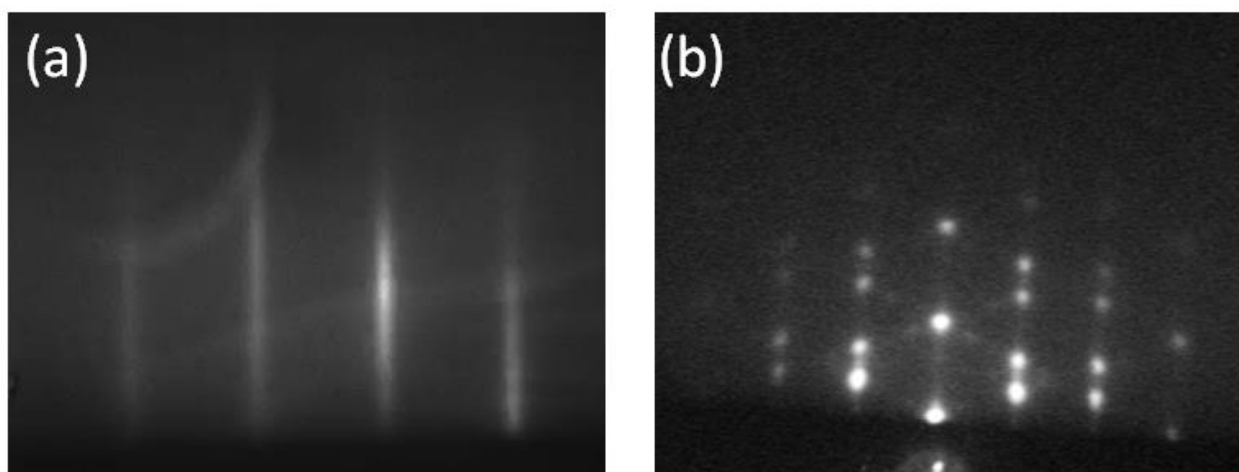
Do wykonania wszystkich próbek przedstawionych w tej pracy, użyto techniki MBE. Jest to zaawansowana technika pozwalająca uzyskać cienkie warstwy monokryształów o wysokiej jakości krystalicznej. Schemat układu MBE przedstawiony jest na Rys. 11. Wyróżniającym się czynnikiem w porównaniu do innych technik epitaksjalnych jest ultra-wysoka próżnia występująca w komorze wzrostu. Zastosowanie pomp kriogenicznych, jak i chłodzenie ścianek komory ciekłym azotem w trakcie procesu wzrostu pozwala na uzyskanie ciśnienia na poziomie 10^{-10} – 10^{-11} mbar. Tak wysoka próżnia umożliwia balistyczny ruch gazowych cząstek powstałych w wyniku parowania lub sublimacji pierwiastków znajdujących się w komórkach efuzyjnych w stronę podłoża. Dodatkowo, dzięki zastosowaniu ultra-wysokiej próżni wzrost nie zachodzi w warunkach równowagi termicznej, a temperatura podłoża w trakcie wzrostu może być względnie niska. Pozwala to zmniejszyć efekty dyfuzji atomów pomiędzy kolejnymi warstwami epitaksjalnymi oraz częściowo zapobiec powstawaniu defektów, które powstają przy wysokotemperaturowych wzrostach przy użyciu innych technik.

Temperatura podłoża jest bardzo ważnym parametrem wzrostu kryształu, który jest oddzielnie dobierany do wzrostu epitaksjalnego różnych materiałów. Zbyt niska temperatura podłoża może spowodować, że za dużo pierwiastków zaabsorbuje się na powierzchni powodując nieuporządkowany wzrost. Natomiast za wysoka temperatura podłoża może spowodować znaczną desorpcję pierwiastków z powierzchni i w efekcie brak wzrostu kryształu.

Innymi ważnymi parametrami są strumienie cząsteczkowe pierwiastków, a w szczególności ich odpowiedni stosunek względem siebie. Można je kontrolować poprzez zmianę temperatury komórek efuzyjnych. Pomiar strumieni cząsteczkowych odbywa się przy użyciu próżniomierza (z ang. flux monitor) wprowadzanego pomiędzy komórki efuzyjne a podłoże. Wartość strumienia atomowego podaje się w jednostkach ciśnienia. Stosunek strumieni atomowych jest odpowiedzialny za stechiometrię wytwarzanego kryształu i jego prawidłowy wzrost. Wielkości absolutne strumieni mają natomiast głównie wpływ na szybkość wzrostu, która jest dużo niższa niż w przypadku innych technik epitaksjalnych i z reguły jest mniejsza niż $1 \mu\text{m}/\text{h}$. Zaletą tak wolnego wzrostu jest lepsza kontrola procesu epitaksjalnego, co zwiększa precyzję wytwarzania struktur kwantowych, takich jak np. studni kwantowych.

Do weryfikacji jakości rosnącego kryształu używa się układu dyfrakcji odbiciowej wysokoenergetycznych elektronów (z ang. Reflection High-Energy Electron Diffraction-RHEED). Wiązka wysokoenergetycznych elektronów, o energii 15 keV w układach MBE użytych do wytwarzania struktur opisanych w tym doktoracie, jest skierowana na powierzchnię próbki pod niewielkim kątem wynoszącym zaledwie kilka stopni. W przypadku, gdy powierzchnia próbki jest atomowo gładka, wiązka wchodzi tylko na kilka warstw atomowych do wnętrza kryształu sondując tylko powierzchnię. Obraz powstały

na skutek dyfrakcji wiązki elektronowej na powierzchni takiego monokryształu złożony jest wtedy z podłużnych refleksów, których ułożenie zależy od struktury krystalicznej powstałych warstw oraz kierunku wiązki elektronów względem orientacji krystalicznej tych warstw, Rys. 12a. W przypadku, gdy na powierzchni pojawiają się nierówności o wysokości kilku warstw atomowych obraz ten zostaje zaburzony. Wiązka elektronów rozprasza się na tych nierównościach i zostaje częściowo skierowana w głąb kryształu. Obraz dyfrakcyjny wiązki elektronowej jest wtedy analogiczny jak w przypadku kryształu objętościowego, tzn. złożony jest z punkowych refleksów odpowiadających poszczególnym płaszczyznom krystalograficznym, Rys. 12b. Dzięki zastosowaniu techniki RHEED można więc w prosty sposób otrzymać informację o jakości powierzchni warstw epitaksjalnych oraz o ich strukturze krystalicznej. Istotna jest tutaj możliwość kontroli powstałych warstw *in situ*, tzn. w trakcie trwania wzrostu.



Rys. 12 Przykładowe obrazy RHEED w trakcie wzrostu epitaksjalnego. (a) Podłużne linie dyfrakcyjne świadczą o prawidłowym wzroście epitaksjalnym kolejnych warstw atomowych. (b) Pojawiające się punktowe refleksy świadczą o powstających nierównościach na powierzchni próbki.

Pomimo, że technika MBE zaprojektowana została głównie z myślą o wzroście wysokiej jakości warstw epitaksjalnych oraz heterostruktur planarnych to wraz z rozwojem tej techniki, modyfikując procesy wzrostu, umożliwia ona tworzenie różnorodnych nanostruktur takich jak kropki kwantowe, czy nanodruty, które niekoniecznie mają relację epitaksjalną z podłożem.

W tej pracy wykorzystane zostały dwa układy MBE. Dzięki połączeniu ze sobą komór załadowczych obydwu układów, istnieje możliwość transferu próbek między komorami wzrostu w warunkach ultra-wysokiej próżni. Pierwszy układ to EPI 620 wyposażony jest w 7 komórek efuzyjnych z następującymi pierwiastkami: Cd, Te, Zn, Mg, Mn, I oraz azotowa komórka plazmowa. W niniejszej pracy był on używany znacznie częściej, głównie do

wzrostu związków zawierających Te: ZnTe, (Zn,Mg)Te, CdTe. Druga komora firmy PREVAC wyposażona w komórki efuzyjne Se, Cd, Zn była wykorzystywana do wzrostu półprzewodników zawierających Se: ZnSe, CdSe oraz do przeprowadzenia procesu selenizacji nanostruktur wytworzonych z tellurków. Warto przy tym zauważyć, że zastosowanie dwóch oddzielnych komór MBE umożliwiło w znacznym stopniu wytwarzanie nanostruktur przedstawionych w niniejszym doktoracie. W przypadku gdyby komórka efuzyjna selenu znajdowała się w tej samej komorze wzrostu co komórka tellurowa wystąpiłby najprawdopodobniej efekt wzajemnego zanieczyszczenia prowadząc do niekontrolowanego wzrostu kryształów mieszanych zawierających jednocześnie aniony selenu i telluru.

3.1.1. Procedura wzrostu kropek kwantowych

W tej pracy wykonano próbki zawierające samoorganizujące się kropki kwantowe wytworzone przy wykorzystaniu wzrostu kryształu w modzie Stranskiego-Krastanowa [61]. Metoda ta polega na nałożeniu cienkiej niedopasowanej sieciowo warstwy jednego półprzewodnika na półprzewodnik posiadający szerszą przerwę energetyczną. Niedopasowanie sieciowe wynosi zwykle od 5% do 7%. Po nałożeniu kilku warstw atomowych formują się wyspy o rozmiarach rzędu kilkudziesięciu nanometrów i wysokości kilku nanometrów - kropki kwantowe. Następnie tak powstałą strukturę przykrywa się warstwą półprzewodnika z szerszą przerwą energetyczną w celu zredukowania efektów powierzchniowych i zwiększenia emisji optycznej z powstałych nanostruktur. W efekcie uzyskuje się rozmieszczone w sposób losowy wyspy z materiału o mniejszej przerwie energetycznej zanurzone w półprzewodniku z szerszą przerwą energetyczną. Wyżej opisana procedura dobrze sprawdza się dla półprzewodników III-V, natomiast w materiałach II-VI użytych w tej pracy, sytuacja jest nieco inna. Okazuje się, że spontaniczne formowanie się kropek kwantowych nie występuje w układzie CdTe/ZnTe pomimo niedopasowania sieciowego wynoszącego 5.2%. Żeby kropki kwantowe mogły się uformować należy dokonać modyfikacji procedury wzrostu. W przypadku kropek CdTe modyfikacja ta polega na nałożeniu na naprężoną cienką warstwę CdTe, amorficznej [177] lub krystalicznej [178] warstwy Te. Aby to osiągnąć, obniża się temperaturę podłoża w atmosferze telluru. Tellur zaczyna osiadać na powierzchni w temperaturze o około 80°C niższej niż temperatura wzrostu CdTe (czyli około 200°C). W konsekwencji obraz RHEED zanika, co świadczy o napyleniu się odpowiedniej ilości Te. W kolejnym kroku podniesiona jest temperatura podłoża w celu odparowania warstwy Te. Po ponownym osiągnięciu temperatury wzrostu materiału bariery, na ekranie RHEED ponownie pojawia się obraz dyfrakcji elektronów co świadczy o desorpcji Te. Tym razem jest on jednak złożony z punktowych refleksów świadczących o powstaniu kropek kwantowych. Następnie tak powstałą strukturę przykrywa się materiałem bariery. Możliwe wyjaśnienie dlaczego przykrycie tellurem naprężonej warstw CdTe skutkuje formowaniem się kropek kwantowych opisane są szerzej

w pracy [60]. Nałożenie warstwy amorficznego Te, zmniejsza mianowicie energię powierzchniową naprężonej cienkiej warstwy, co powoduje, że relaksacja elastyczna tej warstwy, prowadząca do formowania się kropek w modzie Straskiego-Krastanowa jest korzystna energetycznie.

3.1.2. Procedura wzrostu nanodrutów

Do wykonania wszystkich nanodrutów przedstawionych w tej pracy zastosowany został mechanizm wzrostu VLS. Polega on na wykorzystaniu ciekłych kropek o rozmiarach nanometrycznych znajdujących się na powierzchni kryształu, jako katalizatorów jednowymiarowego wzrostu nanodrutów. Opis typowego procesu wzrostu nanodrutów wykorzystującego mechanizmu wzrostu VLS oraz zarys historyczny jego stosowania został przedstawiony w rozdziale 2.2.2. W tym rozdziale opisana zostanie natomiast procedura wzrostu struktur badanych w ramach tego doktoratu.

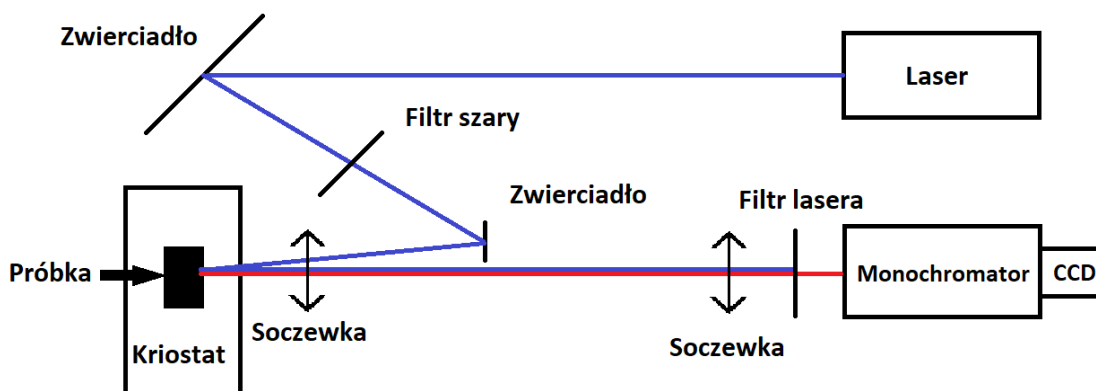
W naszym przypadku krople katalizatora wytworzone są z eutektyka Au/Si. Wytworzenie nanodrutów ZnTe i (Zn,Mg)Te przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych wykorzystując metodę para-ciecz-ciało stałe wymaga dokładnego wykonania kolejnych kroków procesu opisanych szczegółowo poniżej.

W pierwszej kolejności bardzo ważne jest odpowiednie przygotowanie podłoża. Do wzrostu wszystkich nanodrutów przedstawionych w tym doktoracie, użyto podłoża krzemowego zorientowanego w kierunku krystalicznym (111). Na podłoże to nałożony został materiał służący do wytworzenia nano-katalizatorów. W tym celu, w oddzielnym procesie na podłoża krzemowe napyłona została cienka warstwa złota, której grubość zawierała się w przedziale od 6 Å do 8 Å. Ze względu na kontakt próbki z powietrzem, należy w kolejnym kroku usunąć powstałe tlenki krzemu, aby umożliwić wzrost nanodrutom. Jednym ze sposobów usuwania tlenków jest wygrzanie próbki w temperaturze powyżej 730°C [179]. Osiągnięcie tak wysokiej temperatury podłoża nie jest jednak możliwe w przypadku wykorzystywanego układu MBE. W celu usunięcia tlenków podłoże krzemowe wytrawione zostało natomiast w roztworze HF o stężeniu 38% przez 60 s. W wyniku trawienia usunięte zostają tlenki krzemu, a na powierzchni krzemu zostaje tylko cienka warstwa atomów wodoru [180]. Po tym procesie próbki trafiają do układu MBE, gdzie następnie są wygrzewane do temperatury około 650°C w celu usunięcia wiązań wodorowych oraz uformowania się kropek eutektyka Au/Si o średnicy od 20 nm do 50 nm. Następnie obniżana jest temperatura podłoża do temperatury wzrostu nanodrutów, która powinna znajdować się w zakresie 380 – 420°C. W przypadku większości procesów temperatura ta wynosiła 410±5°C.

W celu uzyskania powtarzalności temperatury wzrostu w różnych procesach, nie można polegać tylko na odczycie termopary znajdującej się w układzie MBE, ponieważ nie przylega ona bezpośrednio do podłoża. Okazuje się, że odczyt temperatury wzrostu może się różnić nawet o 40°C w zależności od procesu wzrostu. Wkład tutaj ma szereg drobnych czynników

takich jak kontakt termiczny między podłożem a tarczą molibdenową, do której zamontowana jest próbka, rozmiar próbki, zastosowanie różnych tarcz molibdenowych, itd.. Aby uzyskać lepszą powtarzalność temperatury wzrostu od procesu do procesu stosowano procedurę, polegającą na znalezieniu możliwie wysokiej temperatury, w której zauważalna jest zmiana obrazu RHEED poprzez 2 minutowe wystawienia próbki na strumienie cząsteczkowe Zn i Te. W tym celu na początku ustawiana jest dość wysoka temperatura podłoża, w której proces wzrostu ZnTe nie był wcześniej obserwowany. Następnie otwierane są strumienie atomowe cynku i telluru na podłoże. Gdy po dwóch minutach nie ma zmian obrazu RHEED, temperatura jest obniżana o 10°C i po jej stabilizacji podejmowana jest kolejna próba wzrostu. Proces ten powtarza się do momentu uzyskania punktowych refleksów w obrazie RHEED, które świadczą o powstających nierównościach na powierzchni próbki, co w tym przypadku oznacza początek wzrostu nanodrutów. Wszystkie nanodruły przedstawione w tej pracy zawierają wstawki osiowe w rdzeniu oraz co najmniej jedną otoczkę. Wstawki osiowe otrzymuje się poprzez zamykanie i otwieranie odpowiednich strumieni pierwiastków w trakcie wzrostu rdzenia. Obniżając temperaturę podłoża zmienia się natomiast mechanizm wzrostu. Mniej atomów dociera wtedy do kropli katalizatora, a więcej zaczyna osiadać na ściankach rdzenia tworząc otoczkę. Bardziej szczegółowe opisy wzrostu poszczególnych rodzajów heterostruktur w nanodrutach znajdują się w odpowiednich podrozdziałach rozdziału 4.

3.2. Fotoluminescencja (PL)



Rys. 13 Schemat układu do pomiaru niskotemperaturowej fotoluminescencji (PL).

Zjawisko fotoluminescencji (z ang. photoluminescence - PL) polega na emisji światła pod wpływem pobudzenia próbki światłem. Wszystkie badane w tej pracy próbki pobudzone są wiązką światła laserowego o energii większej niż przerwa energetyczna badanego półprzewodnika, co powoduje generację elektronów w paśmie przewodnictwa i dziur w paśmie walencyjnym. Po ich rekombinacji emitowane są fotony w energii zbliżonej do przerwy energetycznej badanego półprzewodnika. Do pomiarów użyto lasera emitującego

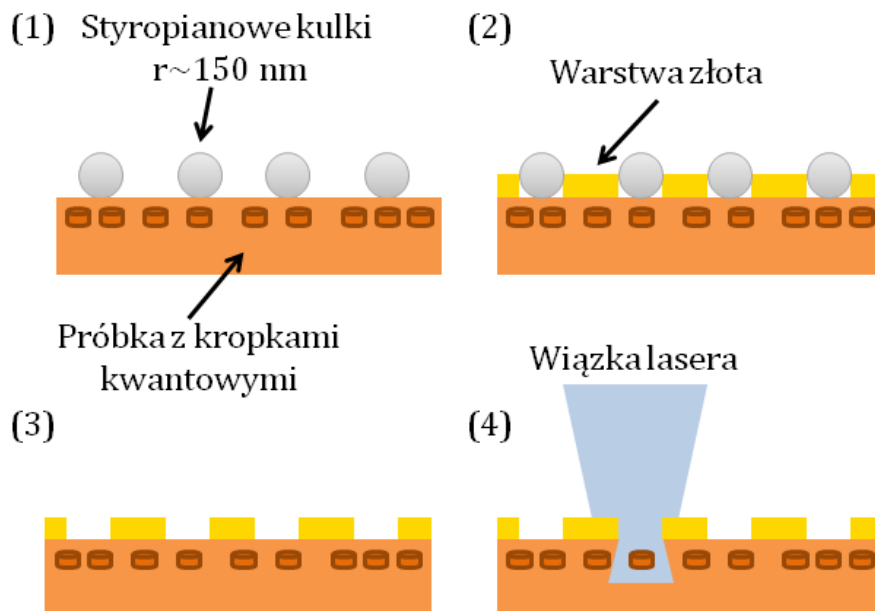
światło o długości fali 405 nm lub 473 nm. Wiązka lasera po odbiciu się od dwóch zwierciadeł kierowana jest na soczewkę o ogniskowej 20 cm, a następnie na próbkę. W celu zwiększenia intensywności emisji optycznej, próbkę umieszczono w kriostacie Cryomech PT403, który pracuje przy zamkniętym obiegu ciekłego helu. Pozwala to na schłodzenie próbki do temperatury ok. 7 K. Światło emitowane przez próbkę skupiane jest przez kolejną soczewkę na szczeliny wejściowej monochromatora. Filtr optyczny dolnoprzepustowy: 450 nm (dla lasera 405 nm) lub 500 nm (dla lasera 473 nm) powoduje, że odbite światło lasera nie wchodzi do monochromatora. Tylko sygnał optyczny z próbki trafia do monochromatora Andor Shamrock 303i, w którym znajduje się siatka dyfrakcyjna 600 linii/mm oraz kamera CCD Andor iDus 420. Badania niskotemperaturowej fotoluminescencji są podstawowym eksperymentem charakteryzującym wytworzone próbki. Dzięki nim można otrzymać informacje dotyczące przerwy energetycznej badanych materiałów jak i szybką ocenę jakości wytworzonych struktur. Prostota tej metody umożliwia charakteryzację właściwości optycznych wszystkich nowopowstałych próbek, co ułatwia optymalizację procesu wzrostu w celu utworzenia nanostruktur z jak najlepszą jakością.

3.3. Mikro-fotoluminescencja (μ PL)

W celu bardziej szczegółowej analizy właściwości optycznych pojedynczych nanostruktur, użyto techniki mikro-fotoluminescencji (μ PL). Układ pomiarowy jest bardzo podobny do tego używanego do fotoluminescencji. Główną różnicą jest zastosowanie obiektywu mikroskopowego o powiększeniu 50x, pozwalającego na skupienie wiązki lasera do średnicy około 3 μ m. Jest on zamontowany na uchwycie, którego pozycję można zmieniać manualną lub automatyczną śrubą mikrometryczną we wszystkich 3 kierunkach XYZ. Oprócz możliwości ustawiania pozycji plamki lasera na pojedynczej nanostrukturze, kierunki XY, istnieje możliwość dokładnego ustawiania odległości obiektywu od próbki (kierunek Z) tak aby wiązka skupiała się tylko na badanej pojedynczej kropce kwantowej lub nanodrucie. Kolejną różnicą było wstawienie płytki światłodzielennej przed obiektyw mikroskopowy tak, aby przepuszczało wiązkę lasera do próbki i jednocześnie odbijało 50% emitowanego światła do układu zwierciadeł kierujących sygnał fotoluminescencji do szczeliny monochromatora. Próbka była umieszczona w kriostacie przepływowym Oxford Microstat Hires. Poprzez podłączenie transferu helowego łączącego kriostat z butlą zawierającą ciekły hel, można było schłodzić próbkę do temperatur z zakresu 5-10 K. Do detekcji służył monochromator Andor SR 500i, w którym zainstalowana jest siatka dyfrakcyjna 600 linii/mm oraz kamera CCD Andor iDus 420. W związku dużą gęstością powierzchniową nanodrutów i kropek kwantowych plamka lasera o średnicy 3 μ m pobudzała jednocześnie zazwyczaj ich znaczną liczbę. Uniemożliwiało to badanie własności optycznych pojedynczych nanostruktur na próbkach *as grown* tj. próbkach wyjętych bezpośrednio z komory MBE. W celu zbadania luminescencji pojedynczych nanostruktur próbki należy odpowiednio przygotować. Proces ten będzie szczegółowo opisany w kolejnych rozdziałach.

3.3.1. Przygotowanie apertur do badań pojedynczych kropek kwantowych

Gęstość powierzchniowa samoorganizujących się kropek kwantowych jest na tyle duża, że badanie właściwości optycznych pojedynczych kropek na próbce *as grown* jest niemożliwe. Z badań przedstawionych w rozdziale 4.1 wynika, że wiązka lasera pobudza kilkadziesiąt kropek kwantowych jednocześnie. Aby zredukować liczbę pobudzanych kropek należy zmniejszyć powierzchnię pobudzania. W tym celu na badanych próbkach wytwarza się warstwę materiału odbijającego światło, które posiada niewielkie otwory (apertury) przepuszczające wiązkę lasera. W konsekwencji powierzchnia pobudzania zredukowana jest do powierzchni powstałych apertur, ponieważ pozostała część wiązki lasera odbijana jest od powierzchni napylonego materiału. W przypadku próbek badanych w tej pracy używane były apertury wytworzone w warstwie złota. Procedura wykonania apertur została przedstawiona na Rys. 14.



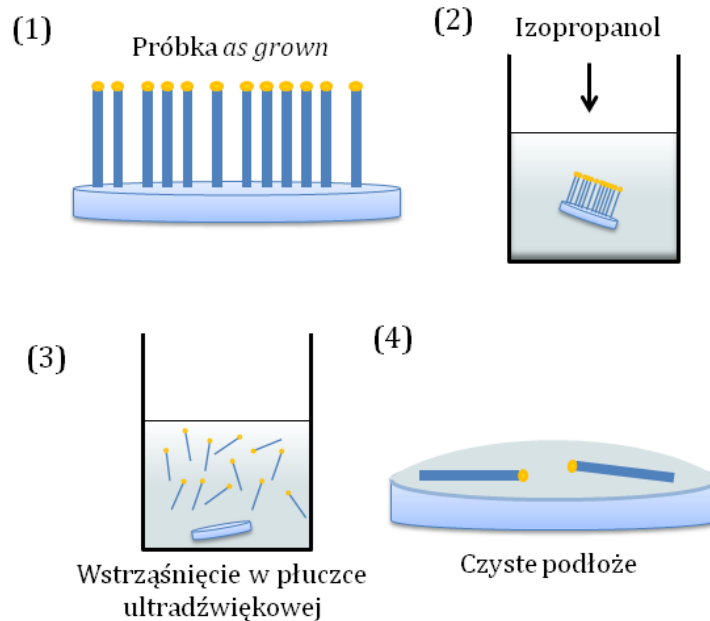
Rys. 14 Procedura wykonania apertur w celu wykonania badań optycznych pojedynczych kropek kwantowych.

Pierwszy etap polega na rozmieszczeniu na powierzchni próbki styropianowych kulek. Mają one średnice 300 nm. W tym celu na próbkę nakropiono zawiesinę styropianowych kulek w izopropanolu. Głównym wyzwaniem jest odpowiednia dystrybucja kulek na powierzchni, ponieważ mają one tendencję do aglomeracji. Pozycja kulki determinuje pozycję powstałej później apertury, dlatego jeśli kilka kulek będzie do siebie przyklejonych na powierzchni próbki, powstanie zbyt duża apertura, w której pobudzanych będzie kilka lub nawet kilkadziesiąt kropek jednocześnie. Aby tego uniknąć, zawiesinę kulek styropianowych trzyma się dwie godziny w płuczce ultradźwiękowej o mocy 20 W przed nakropieniem ich na

powierzchnię próbki. Dodatkowo próbkę umieszcza się w powlekażu obrotowym (z angielskiego, spin coater), który wprowadza próbkę w ruch obrotowy w trakcie nakrapiania. W efekcie roztwór, w którym kulki są odseparowane od siebie, równomiernie rozkłada się po powierzchni próbki. Proces ten odbywa się stopniowo tzn. po każdej nakropionej kropli roztworu, powierzchnię próbki sprawdza się w mikroskopie elektronowym w celu kontroli gęstości oraz rozmieszczenia kulek. W kolejnym kroku, na próbkę napyłana jest warstwa kilku nanometrów tytanu oraz ponad 90 nm złota, tworząca razem ok. 100 nm warstwę mającą na celu odbicie światła lasera. Obecność warstwy tytanu poprawia przyczepność złota do próbki. Ma to duże znaczenie, ponieważ kolejnym krokiem jest mechaniczne usunięcie styropianowych kulek z powierzchni. Jest to trudny etap, ponieważ razem z kulkami istnieje również ryzyko wyrwania się fragmentu warstwy złota. W celu usunięcia styropianowych kulek próbkę zanurza się w izopropanolu i umieszcza w płuczce ultradźwiękowej na kilkanaście sekund. Następnie sprawdza się próbkę w mikroskopie elektronowym. Jeśli efekt jest niezadawalający i kulki nadal się trzymają, należy powtórzyć proces płukania próbki w ultradźwiękach. Warto jednak zaznaczyć, że ryzyko oderwania się fragmentów złota przy jednoczesnym utrzymaniu się na powierzchni styropianowych kulek wzrasta wraz z kolejnym powtarzaniem cyklu płukania. Alternatywnym sposobem jest delikatne przetarcie powierzchni próbki zwilżonym w izopropanolu pędzlem o miękkim i bardzo gęstym włosiu. Daje to często lepsze efekty niż płukanie w ultradźwiękach, natomiast może powodować pojawieniem się małych rys na powierzchni warstwy metalicznej. Po przeprowadzeniu wyżej opisanych procesów, uzyskuje się próbkę z kropkami kwantowymi przykrytymi warstwą złota, w której znajdują się otwory o średnicy ok. 300 nm. Pozwala to na stukrotne zmniejszenie powierzchni pobudzonej wiązką lasera, a co za tym idzie umożliwia badania emisji optycznej pojedynczych kropek kwantowych.

3.3.2. Przygotowanie próbek z pojedynczymi nanodrutami

W przypadku próbek *as grown* z nanodrutami, również ilość powstałych nanodrutów nie pozwala na bezpośrednie badanie pojedynczych nanodrutów. Proces odpowiedniego przygotowania próbki do takich badań jest jednak szybszy i prostszy niż w przypadku kropek kwantowych. Polega on właściwie na zdjęciu nanodrutów z oryginalnego podłoża i przeniesieniu części z nich na czyste podłoże. Można to zrobić na kilka sposobów. Najszybszym i najprostszym jest delikatne potarcie powierzchni próbki czystym podłożem. Nie jest to jednak sposób stosowany w tej pracy, ponieważ ilość nanodrutów, które przenoszą się w ten sposób na czyste podłoże jest najczęściej nadal zbyt duża. Główny sposób, który został użyty przedstawiony jest na Rys. 15.



Rys. 15 Procedura „koszenia” nanodrutów poprzez wystawianie nanodrutów na działanie ultradźwięków.

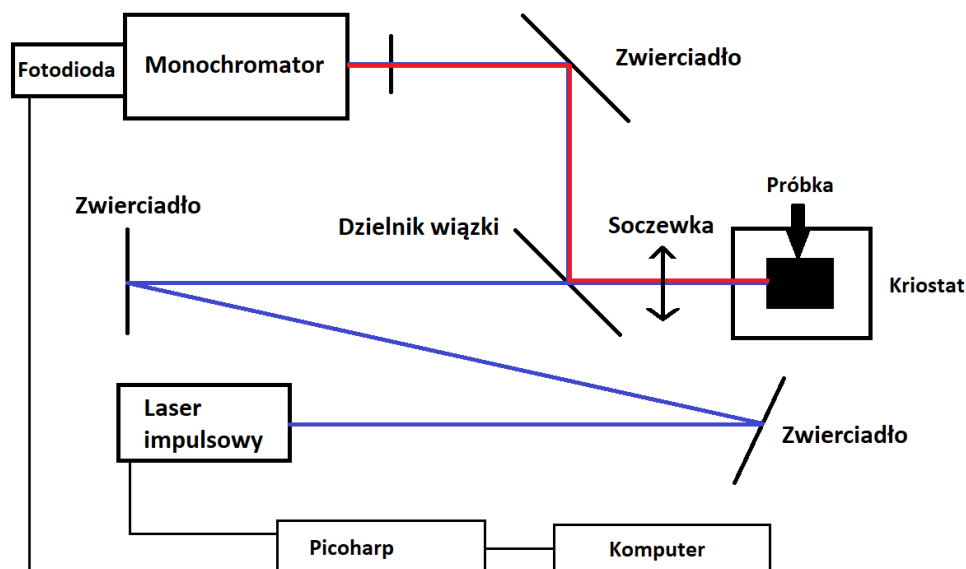
Próbkę *as grown* zanurza się w małej probówce z izopropanolem, którą wkłada się następnie do płuczki ultradźwiękowej o mocy 20 W na kilka minut. W kolejnym kroku powstały roztwór z nanodrutami nakrapia się na czyste podłoże krzemowe i czeka do wyschnięcia. Za jednym razem przygotowuje się kilka próbek z różną ilością nałożonych kropeł. W efekcie otrzymuje się leżące na powierzchni nanodrut. Wszystkie próbki bada się pod mikroskopem elektronowym w celu wybrania próbki z najbardziej odpowiednią gęstością leżących nanodrutów na powierzchni. Dodatkową zaletą „koszenia” nanodrutów i przenoszenia ich na nowe czyste podłoże jest pewność, że badany sygnał pochodzi z nanodrutów, a nie z warstwy materiału osadzonego między nanodrutami.

Przygotowanie badań optycznych pojedynczych nanodrutów w polu magnetycznych wymagało jeszcze jednego kroku. W badaniach tych, ułożenie nanodrutu względem kierunku pola magnetycznego ma bardzo istotne znaczenie. W układzie optycznym z możliwością przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego do 10 T nie jest możliwa ani zmiana kierunku pola magnetycznego, ani zmiana ułożenia nanodrutów w trakcie pomiarów. Jedyne co można zrobić to sprawdzić kierunek, w którym ułożony jest dany nanodrut, poprzez zbadanie polaryzacji liniowej emitowanego przez niego światła i wybrać nanodrut który jest ustawiony równoległe lub prostopadle do kierunku pola magnetycznego. Aby zwiększyć ilość nanodrutów ustawionych w jednym kierunku, a co za tym idzie zwiększyć prawdopodobieństwo znalezienia odpowiednio ustawionych nanodrutów, zastosowano następujący sposób. Potrzebne do tego celu jest szkiełko laboratoryjne z prostą krawędzią o większej powierzchni niż próbka. Po nakropieniu roztworu na próbkę, dociśnięto szkiełko na mokrą powierzchnię próbki rozprowadzając równomiernie kroplę. Następnie bardzo

powoli przesuwano w jednym kierunku szkiełko w taki sposób, aby jego prosta krawędź przemieszczała się po całej powierzchni próbki. Uwolniona ciecz natychmiast wyparowywała. Tworzyła się zatem prosta granica cieczy wzdłuż krawędzi szkiełka. Napięcie powierzchniowe cieczy sprawiło, że duża część nanodrutów będących na tej granicy ustawiała się równolegle lub prostopadle do kierunku przesuwu szkiełka [181]. Dało to zadawalający efekt zauważalnego zwiększenia ilości nanodrutów ustawionych wzdłuż kierunku przesuwu, co ułatwiło później znalezienie odpowiednio ustawionych nanodrutów.

3.4. Fotoluminescencja rozdzielona w czasie

Do zbadania dynamiki procesów optycznych w badanych strukturach, wykorzystano układ do fotoluminescencji rozdzielonej w czasie (z ang. Time Resolved Photoluminescence-TRPL). W tym celu należy zmodyfikować układ do mikro-fotoluminescencji. Schemat układu przedstawiono na Rys. 16.



Rys. 16 Schemat układu do pomiarów fotoluminescencji rozdzielonej czasowo (TRPL).

Przede wszystkim użyty został laser impulsowy emitujący impulsy światła o długości fali 400 nm firmy PicoQuant. Laser ten połączony jest z kontrolerem pozwalającym na zmianę częstotliwości impulsów (czas impulsu- 50 ps) emitowanych przez laser w zakresie od 1 Hz do 40 MHz. Do monochromatora zainstalowano fotodiodę zliczającą pojedyncze fotony. Sygnał z fotodiody oraz sygnał referencyjny z lasera korelowany jest w module Picoharp. Całkowita zdolność rozdzielcza układu wynosi ok. 500 ps. Pomiar zaników fotoluminescencji używane były głównie w celu potwierdzenia, że otrzymane heterostruktury mają układ pasm II rodzaju, co wpływa na znaczne wydłużenie się czasu życia nośników. W związku z tym, że intensywność emisji z takich struktur była względnie

mała, pomiary przeprowadzano głównie na próbkach *as grown* zawierających zespół badanych obiektów. W przypadku pojedynczych nanostruktur nie udało się uzyskać na tyle silnego sygnału, aby móc wyciągnąć konstruktywne wnioski.

3.5. Mikroskopia skaningowa (SEM)

Wszystkie nanostruktury badane w tym doktoracie nie mogą być obserwowane za pomocą tradycyjnych mikroskopów optycznych ze względu na ich zbyt małą zdolność rozdzielczą przestrzenną i nanometryczne rozmiary wytworzonych struktur. Dlatego do obserwacji nanodrutów używany jest skaningowy mikroskop elektronowy (SEM). Wykorzystanie wiązki elektronów o typowej energii z zakresu 5 – 15 keV pozwala uzyskać zdolność rozdzielczą pozwalającą oglądać obiekty o rozmiarach nanometrycznych. Wiązka pierwotna elektronów, pada na próbkę i oddziałuje z nią. Na skutek tego oddziaływania próbka emituje elektrony wtórne (z ang. secondary electrons- SE), elektrony wsteczne rozproszone (z ang. backscattered electrons- BSE) oraz charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie. Każda z tych emisji jest rejestrowana za pomocą osobnych detektorów. Elektrony wtórne emitowane są głównie z powierzchni próbki i dają one informacje o jej topografii. Pozostałe emisje powstają na skutek oddziaływania zachodzącego głębiej i dają informacje o i składzie chemicznym próbki. Głównym celem użycia tej techniki było zbadanie morfologii nanodrutów tzn. ich wysokości, średnicy, kształtu jak również sprawdzenie ich gęstości powierzchniowej. Pomiary w mikroskopie SEM były również pomocne w procesie przygotowania apertur do próbek z kropkami kwantowymi w celu przeprowadzenia badań optycznych pojedynczych struktur. W badaniach przedstawionych w tym doktoracie używany był zatem przede wszystkim detektor Inlens służący do detekcji elektronów wtórnych, pomimo tego, że jest on jednym z wielu detektorów zainstalowanych w mikroskopie elektronowym Zeiss Auriga.

3.6. Katodoluminescencja

Emisja światła pod wpływem pobudzenia wiązką elektronów nazywana jest zjawiskiem katodoluminescencji (z ang. Cathodoluminescence- CL). Powstaje ona na skutek przekazywania energii kinetycznej elektronów z wiązki pobudzającej elektronom w materiale poprzez wzajemne zderzenia. Tak pobudzone elektrony w materiale rekombinują z powstałymi dziurami emitując światło w energiach najczęściej znacznie mniejszych niż energia elektronów wiązki. Zjawisko katodoluminescencji można wykorzystać do badań optycznych materiałów, poprzez wykorzystanie wiązki elektronowej obecnej w skaningowym mikroskopie elektronowym i dodając do niego odpowiedni układ optyczny, który zbiera emitowane światło i skierowuje je do monochromatora analogicznie jak w przypadku badań fotoluminescencji. Pomiary katodoluminescencji dają możliwości jednoznacznej identyfikacji źródeł emisji światła w próbkach, poprzez analizę emitowanego światła przy jednoczesnym obrazowaniu powierzchni próbki. Skanując powierzchnię próbki

można utworzyć mapę sygnału katodoluminescencji dla wybranych długości fali i nałożyć ją na obraz powierzchni otrzymany ze skaningowego mikroskopu elektronowego. W ten sposób można jednoznacznie wyznaczyć, w jakiej długości fali emituje dany obszar próbki. Należy jednak zawsze brać pod uwagę, że obszar emisji jest w rzeczywistości mniejszy niż mogłoby się to wydawać na podstawie mapy katodoluminescencji. Jest to związane z dyfuzją nośników po powierzchni próbki.

Wszystkie pomiary katodoluminescencji wykonano przy użyciu mikroskopu elektronowego Zeiss EVO HD15. Do schłodzenia próbki wykorzystano przepływowy kriostat Kammrath & Weiss umieszczony w komorze mikroskopu. Jest on połączony transferem z butlą zawierającą ciekły hel. Większość pomiarów przeprowadzona została w temperaturach 5-10 K. Emitowane światło z próbki jest zbierane przez zwierciadło paraboliczne posiadające otwór w celu przepuszczenia pierwotnej wiązki elektronów. Emitowane światło skierowane jest do monochromatora HORIBA Jobin Yvon o długości 320 mm, w którym zainstalowana jest kamera CCD Synapse. Umożliwia ona detekcję sygnału w zakresie światła widzialnego. Sygnał z monochromatora oraz z mikroskopu SEM jest analizowany za pomocą oprogramowania Labspec 6, który umożliwia zarówno pomiar widma jak i mapowanie przestrzenne sygnału katodoluminescencji.

4. Część eksperymentalna

4.1. Kropki kwantowe Cd(Se,Te) w barierze ZnTe

Badania przedstawione w tym dziale dotyczą wytwarzania i własności optycznych samoorganizujących się kropek kwantowych Cd(Se,Te) w barierze ZnTe powstałych za pomocą MBE. Spodziewamy się, że wprowadzenie atomów Se do kropek kwantowych CdTe/ZnTe będzie miało znaczący wpływ na ich własności optyczne. Heterozłącze CdTe/ZnTe, dobrze poznane ze wcześniejszych badań [182–184], charakteryzuje się układem pasm I rodzaju, gdzie zarówno elektrony jak i dziury lokalizują się w półprzewodniku z mniejszą przerwą energetyczną, czyli w CdTe. Dodanie atomów selenu do kropek kwantowych Cd(Se,Te) podczas procesu wzrostu ma na celu zmianę układu pasm z I rodzaju na II rodzaj, w którym występuje przestrzenna separacja elektronów i dziur. Aby zweryfikować jaki układ pasm występuje w badanych strukturach, wykonano badania fotoluminescencji (PL), fotoluminescencji czasowo rozdzielonej (TRPL) i mikro-fotoluminescencji (μ PL) na pojedynczych kropkach kwantowych. Dodatkowo zbadano wpływ obecności Se w kropkach CdTe na rozszczepienie subtelnej struktury ekscytonowej (FSS), której wielkość wpływa na możliwość zastosowania kropek kwantowych jako źródło splątanych fotonów.

Mój udział w przedstawionych badaniach polegał na przeprowadzeniu wzrostu większości struktur (pierwsze struktury przed moim doktoratem wykonał mój promotor dr hab. Piotr Wojnar), pomiarach PL, TRPL, μ PL. Dr Małgorzata Szymura pomogła mi w przygotowaniu apertur oraz w pomiarach TRPL i μ PL. Dr Marta Aleszkiewicz przeprowadziła pomiary AFM. Część pomiarów μ PL została wykonana w układzie optycznym na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego w zespole prof. Piotra Kossackiego przy współdziałaniu dr. Tomasza Kazimierczuka i mgr. Aleksandra Rodka. Do mojego wkładu zalicza się również analiza uzyskanych danych eksperymentalnych oraz znaczny wkład w przygotowanie tekstu publikacji. Uzyskane wyniki konsultowane były ponadto z prof. Grzegorzem Karczewskim, prof. Jackiem Kossutem i prof. Tomaszem Wojtowiczem z Instytutu Fizyki PAN. Za szczegółowe obliczenia teoretyczne dotyczące wytworzonych struktur odpowiadał dr. Petr Klenovsky z Uniwersytetu Masaryka w Brnie w Czechach. Wszystkie badania nadzorował natomiast dr hab. Piotr Wojnar.

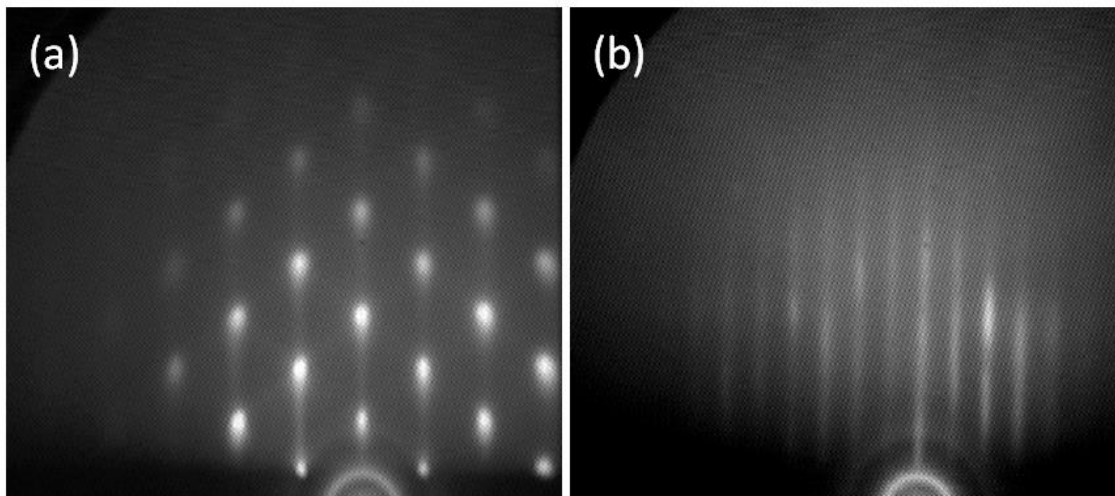
Wyniki przedstawione w tym dziale zostały opublikowane w następujących publikacjach:

- 1) [P1] P. Baranowski, M. Szymura, G. Karczewski, M. Aleszkiewicz, A. Rodek, T. Kazimierczuk, P. Kossacki, T. Wojtowicz, J. Kossut, P. Wojnar, „Optical signatures of type I–type II band alignment transition in Cd(Se,Te)/ZnTe self-assembled quantum dots”, *Applied Physics Letters*, 2020, **117**, 113101, DOI: 10.1063/5.0016326.

- 2) [P2] P. Klenovský, P. Baranowski, P. Wojnar, „Excitonic fine structure of epitaxial Cd(Se,Te) on ZnTe type-II quantum dots”, *Physical Review B*, 2022, **105**, 195403, DOI: 10.1103/PhysRevB.105.195403.

4.1.1. Wzrost samoorganizujących się kropek Cd(Se,Te) w barierze ZnTe

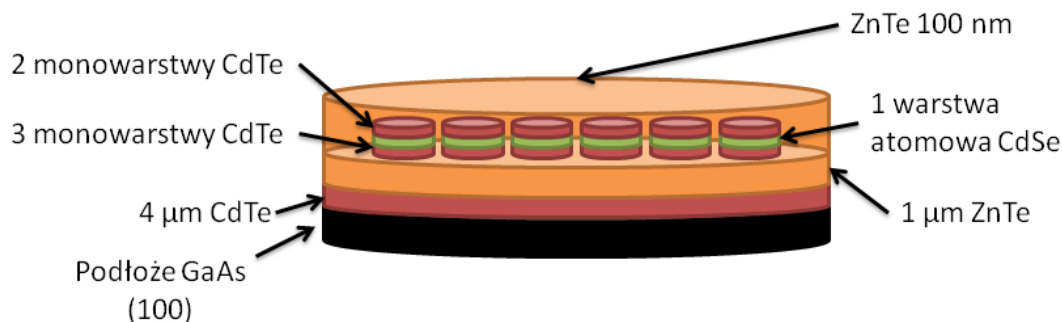
Wszystkie próbki z kropkami kwantowymi (Cd,Se)Te wytworzone zostały na 4 μm warstwie buforowej CdTe wyhodowanej na podłożu GaAs o kierunku krystalograficznym (100) w oddzielnym procesie wzrostu MBE. Przygotowanie próbki do wzrostu polega na usunięciu warstwy powierzchniowej tlenków tj. wytrawieniu jej w roztworze bromu i metanolu o stężeniu bromu 0.1% przez 10 s, dokładnym jej wypłukaniu w metanolu, a następnie wygrzaniu w ultra wysokiej próżni w temperaturze powyżej 420°C. Do wzrostu ustawiono odpowiednie temperatury komórek efuzyjnych w taki sposób, aby wielkość strumieni przedstawiała się następująco: Zn- $3 \cdot 10^{-7}$ Torr, Cd- $5.5 \cdot 10^{-7}$ Torr, Te- $4.5 \cdot 10^{-7}$ Torr. Wartość strumienia Se była parametrem dobieranym do poszczególnych próbek i jej wartość mieściła się w przedziale od $1 \cdot 10^{-7}$ Torr do $1 \cdot 10^{-6}$ Torr. Wzrost warstwy ZnTe o grubości 1.5 μm , która pełni rolę bariery, odbywa się w temperaturze podłoża równej 320°C. Następnie poprzez naprzemienne otwieranie strumieni atomowych Cd i Te przez 8 s nałożono dwie pojedyncze warstwy CdTe w temperaturze 280°C. W tej temperaturze jeden cykl polegający na wystawieniu powierzchni próbki na strumień Cd, a potem na strumień Se przez 8 s odpowiada nałożeniu 1 warstwy atomowej CdTe [178]. Następnie próbka została przetransportowana do drugiej komory MBE (Prevac) w celu utworzenia tą samą metodą jednej warstwy CdSe. Czas napylenia Se jest głównym parametrem, który odróżnia wykonane próbki i mieści się w przedziale od 10 s do 60s w temperaturze 280°C. W przypadku względnie krótkiego wystawienia powierzchni na strumień selenu spodziewamy się, że nałożona zostanie tylko część warstwy atomowej CdSe. Dlatego też zwiększając czas nakładania selenu kontroluje się ilość selenu, który znajdzie się efektywnie w kropce kwantowej. Trzymanie próbki dłużej niż 60s w atmosferze selenu nie zmienia jej własności optycznych, ponieważ odpowiada to nałożeniu pełnej warstwy CdSe. Następnie próbka jest transferowana z powrotem do pierwszej komory w celu napylenia kolejnych trzech warstw CdTe w temperaturze 280°C. Zakładana najwyższa koncentracja Se w wytworzonej w ten sposób warstwie Cd(Se,Te) odpowiadająca nałożeniu pełnej warstwy CdSe wynosi zatem $\sim 17\%$ (1/6). W półprzewodnikach II-VI samo niedopasowanie sieciowe nie jest wystarczającym, warunkiem do spontanicznego uformowania się kropek kwantowych, jak to było już opisane w rozdziale 3.1.1. W tym przypadku również nie zaobserwowano zmiany obrazu RHEED, który świadczyłby o spontanicznym uformowaniu się kropek kwantowych bezpośrednio po wzroście naprężonej warstwy Cd(Se,Te) na ZnTe.



Rys. 17 Obrazy RHEED po procesie samoistnego formowania się kropek kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe. (a) Obraz dla próbki zawierającej jedną warstwę CdSe i pięć warstw CdTe. Kropkowany obraz świadczy o 3D rodzaju powierzchni na próbce, co wskazuje na faktyczną formację kropek kwantowych. (b) Obraz dla próbki zawierającej dwie warstwy CdSe i cztery warstwy CdTe. Pionowe linie wskazują na 2D płaską powierzchnię próbki i braku uformowanych kropek kwantowych. Zaadaptowano z pracy [P1] za zgodą AIP Publishing.

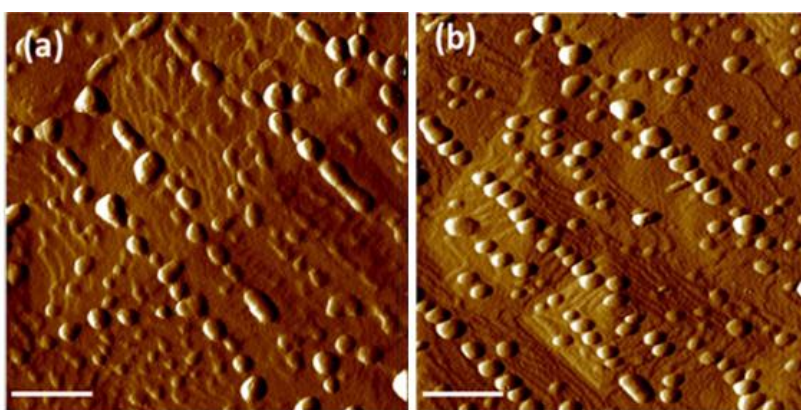
W celu uformowania kropek kwantowych zastosowano opisany szczegółowo w rozdziale 3.1.1 sposób polegający na napyleniu Te na powierzchnię próbki we względnie niskiej temperaturze, około 180°C, a następnie jego termicznym odparowaniu [177,178]. Po wykonaniu tego procesu, na obrazie RHEED zaobserwowano zmianę obrazu świadcząca o uformowaniu się trójwymiarowych wysp na powierzchni (Rys. 17a). Ostatnim krokiem jest przykrycie powstałych kropek 60 nm warstwą ZnTe w temperaturze podłoża 320°C. Ma to na celu wzmocnienie intensywności emisji z wytworzonych struktur poprzez odsunięcie powierzchni kryształu od kropek kwantowych. Schemat powstałych kropek kwantowych przedstawiono na Rys. 18.

Podjęta została próba wytworzenia kropek kwantowych Cd(Se,Te) z jeszcze większą zawartością Se. W tym celu nałożona została więcej niż jedną warstwę atomową CdSe stosując analogiczną procedurę polegającą na naprzemiennym otwieraniu strumieni kadmu i selenu. Warstwa Cd(Se,Te) złożona zatem była z pięciu monowarstw CdTe i więcej niż jednej monowarstwie CdSe. W takich strukturach nie udało się jednak uformować kropek kwantowych. Po termicznej desorpcji telluru powierzchnia próbki pozostała niemalże atomowo gładka, co zostało zaobserwowane na obrazie RHEED (Rys. 17b). Możliwą przyczyną jest tutaj redukcja niedopasowania sieciowego między barierą ZnTe i warstwami Cd(Se,Te) ze względu na wprowadzanie atomów selenu. Należy przy tym pamiętać, że niedopasowanie sieciowe między barierą a warstwą, z której chcemy uformować kropki kwantowe stanowi siłę sprawczą relaksacji elastycznej, a zatem także formowania się kropek kwantowych w modzie wzrostu Stranskiego Krastanova.



Rys. 18 Schemat przedstawiający próbkę zawierającą kropki kwantowe Cd(Se,Te) w barierze ZnTe.

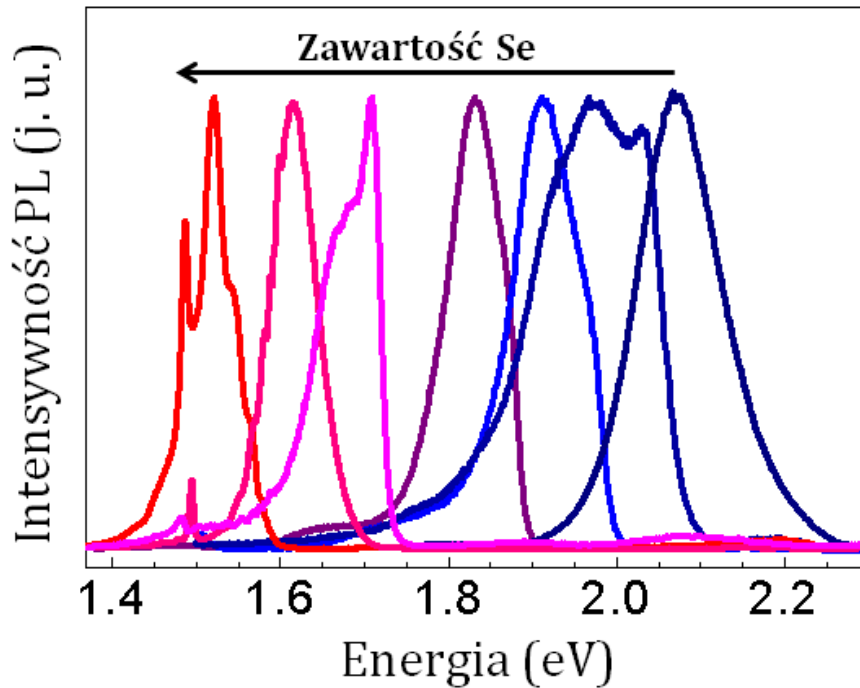
4.1.2. Obrazowanie próbek za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM)



Rys. 19 Obraz z mikroskopu sił atomowych nieprzykrytych kropek kwantowych (a) CdTe/ZnTe oraz (b) Cd(Se,Te)/ZnTe ze średnią zawartością Se wynoszącą 17%. Skala zaznaczona na rysunku odpowiada 200 nm. Pomiary wykonała dr Marta Aleszkiewicz w Instytucie Fizyki PAN. Zaadaptowano z pracy [P1] za zgodą AIP Publishing.

W celu zbadania wpływu obecności Se w kropkach kwantowych Cd(Se,Te) na ich rozmiary, zostały przeprowadzone badania mikroskopem sił atomowych (z ang. Atomic Force Microscopy, AFM) próbek, które nie zostały przykryte warstwą ZnTe. W tym celu przygotowano dwie próbki. Pierwsza z nich jest próbką referencyjną bez Se, a druga z największą koncentracją Se w warstwie CdSe, a więc dająca średnią koncentrację Se w kropkach Cd(Se,Te) wynoszącą 17%. Wyniki przedstawiono na Rys. 19. Przeprowadzone badanie nie wykazało znaczącego wpływu Se na rozmiary kropek kwantowych. Powierzchniowa gęstość kropek jest rzędu 10^9 cm^{-2} . Wielkość promieni oscyluje w granicach od 18 nm do 35 nm, natomiast wysokość- od 4 nm do 15 nm, niezależnie od koncentracji Se w kropkach. Zauważono również, że kropki kwantowe są często ułożone w taki sposób, że tworzą jednowymiarowe łańcuchy niezależnie od obecności lub braku selenu w kropkach.

4.1.3. Emisja optyczna ze zbioru kropek Cd(Se,Te)/ZnTe



Rys. 20 Widmo fotoluminescencji z kropek kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe z różnymi koncentracjami Se. Widmo z maksimum emisji o energii 2.1 eV pochodzi z próbki referencyjnej CdTe/ZnTe. Wraz z rosnącą zawartością selenu zauważalne jest przesunięcie emisji w stronę niższych energii. Próbki pobudzone były laserem o długości fali 473 nm w temperaturze 7 K. Zaadaptowano z pracy [P1] za zgodą AIP Publishing.

Widma fotoluminescencji struktur zawierających kropki kwantowe Cd(Se,Te)/ZnTe z różną zawartością selenu zostały zmierzone w układzie opisanym w rozdziale 3.2 w temperaturze 7 K przy pobudzaniu laserem o długości fali 473 nm. Wyniki tych pomiarów przedstawiono na Rys. 20. Najważniejszym wynikiem jest bardzo duże przesunięcie się widma emisji z 2.1 eV aż do 1.5 eV po dodaniu jednej pełnej warstwy CdSe. Co więcej, kontrolując zawartość Se w kropkach podczas procesu wzrostu można otrzymać w sposób kontrolowany emisję w dowolnej energii z zakresu 2.1 eV - 1.5 eV. Przesunięcie energii emisji z kropek kwantowych o 600 meV zmieniając tylko jeden parametr jest dość zaskakującym zjawiskiem w przypadku samoorganizujących się kropek kwantowych wytworzonych w MBE.

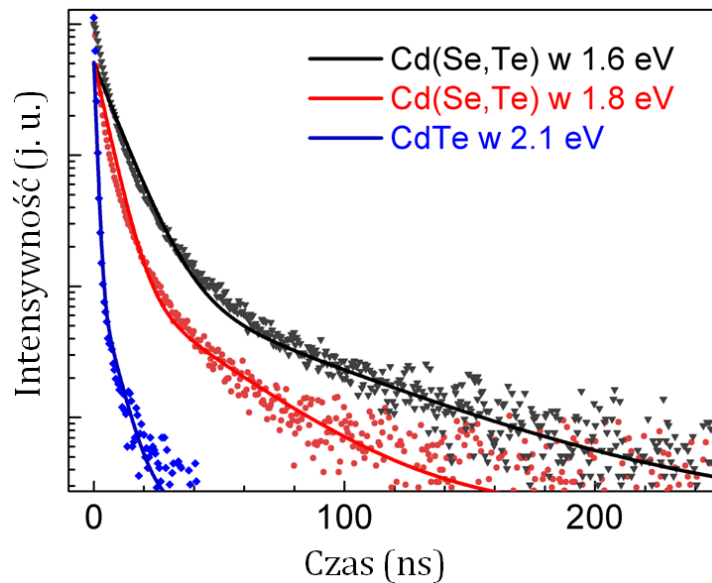
Istnieje kilka efektów fizycznych, które odpowiadają za energię emisji z kropek kwantowych: rozmiar kropek, naprężenie, skład chemiczny. Z badań AFM wiadomo, że dodanie Se nie wpływa na wielkość kropek w porównaniu z próbką referencyjną nie zawierającą selenu. Dodatkowo, z przeprowadzonych wcześniej eksperymentów wiadomo, że emisja z kropek CdTe/ZnTe uformowanych z 5 do 8 monowarstw zawsze pojawia się w energiach w zakresie 2.1-2.2 eV. Można zatem wywnioskować, że wpływ różnorodnych wielkości kropek nie wpływa znacząco na obserwowane przesunięcie energii emisji.

Obecność atomów Se w kropkach Cd(Se,Te) w barierze ZnTe ma natomiast wpływ na zmniejszenie niedopasowania sieciowego między krokami kwantowymi a barierą. Wpływa to na mniejsze naprężenia i może mieć wpływ na energię emisji.

Kolejnym ważnym efektem jest zmiana składu chemicznego, poprzez wzrost koncentracji Se w kropkach (Cd,Se)Te. Z literatury wiadomo, że wzrost koncentracji jednego pierwiastka może mieć nieliniowy wpływ na wartość przerwy energetycznej materiału, gdyż wpływa na nieciągłość pasma walencyjnego i przewodnictwa na złączu kropka/bariera. Jest to konsekwencja zmian w strukturze krystalicznej półprzewodnika. Jest to już wspomniany w rozdziale 2.1 „*bowing effect*”. W pracach [49,50] zbadano wpływ zawartości Se w materiale $CdSe_xTe_{1-x}$ na wielkość przerwy energetycznej oraz zmiany położenie krawędzi pasma walencyjnego i przewodnictwa. Wynika z nich, że od zawartości Se od 0 do 0.35 następuje zmniejszenie przerwy energetycznej od 1.52 eV do 1.42 eV (w temperaturze pokojowej), a dla koncentracji powyżej 0.35 wzrost do wartości 1.76 eV dla CdSe. Co więcej, dodanie Se do CdTe powoduje przesunięcia się krawędzi zarówno pasma walencyjnego jak i pasma przewodnictwa w stronę niższych energii. Ma to istotny wpływ na wzajemne ułożenie pasm na złączu Cd(Se,Te)/ZnTe. Obniżenie maksimum pasma walencyjnego w kropce powoduje, że może się ono znaleźć poniżej krawędzi pasma walencyjnego ZnTe tworząc złącze II rodzaju.

Główna interpretacja otrzymanego przesunięcia energetycznego emisji optycznej związana jest zatem nie tylko ze zmniejszeniem się przerwy energetycznej wraz ze wzrostem koncentracji Se w Cd(Se,Te), ale także ze zmianą wzajemnego ułożenia pasm w heterozłączu Cd(Se,Te)/ZnTe z typu I na typ II. Potwierdzają to wyniki badań czasowo-rozdzielonej fotoluminescencji (rozdział 4.1.4). Kropki kwantowe CdTe/ZnTe są dobrze zbadane w literaturze i charakteryzują się układem pasm pierwszego rodzaju, który jest potwierdzony krótkim czasem życia nośników rzędu kilkuset pikosekund [185]. Dodatkowo wiadomo, że nieciągłość pasma walencyjnego jest mała i spowodowana głównie naprężeniem i efektami ekscytonowymi [186]. Powoduje to np. ucieczkę termiczną dziur, co skutkuje zanikiem intensywności emisji optycznej w wyższych temperaturach [187,188]. Jak już wcześniej wspomniano, dodanie atomów selenu do kropek CdTe powoduje przesunięcie się krawędzi pasma walencyjnego i przewodnictwa w stronę niższych energii skutkując zmianą wzajemnego ułożenia pasm typu I na typ II. Spodziewana jest zatem lokalizacja elektronów w kropkach oraz wypychanie dziur na zewnątrz kropki. Im większa koncentracja Se, tym większa powinna być przestrzenna separacja nośników. W skrajnym przypadku w heterozłączu II rodzaju CdSe/ZnTe przejście optyczne obserwowane jest w 1.01 eV [10], znacznie poniżej przerwy energetycznej ZnTe i CdSe.

4.1.4. Badanie czasu życia nośników za pomocą fotoluminescencji czasowo-rozdzielonej (TRPL)



Rys. 21 Znormalizowane zaniki z fotoluminescencji czasowo rozdzielonej z próbki CdTe/ZnTe (2.1 eV) oraz dwóch próbek Cd(Se,Te) z wysoką zawartością Se z emisją w 1.6 eV i 1.8 eV. Pomiar wykonany w temperaturze 7 K. Próbka pobudzona laserem o długości fali 400 nm. Ciągłe linie pokazują dopasowanie danych doświadczalnych funkcją bieksponencjalną. Zaadaptowano z pracy [P1] za zgodą AIP Publishing.

W celu wykazania, że emisja z kropek kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe faktycznie pochodzi ze złącza II rodzaju, wykonano badania zaniku fotoluminescencji kropek kwantowych z różną zawartością Se. Jak już zostało opisane w rozdziale 2.4.1 czas życia nośników w kropce kwantowej jest bezpośrednio związany z przekryciem funkcji falowych elektronu i dziury. W przypadku złącza II rodzaju następuje przestrzenna separacja nośników, co powoduje, że przekrycie funkcji falowych elektronu i dziury zmniejsza się. W związku z tym spodziewane jest zauważalne wydłużenie czasu życia nośników w strukturach II rodzaju względem struktur charakteryzujących się układem pasm I rodzaju. Dokładnie takie zachowanie zaobserwowano eksperymentalnie w przeprowadzonych pomiarach czasowo rozdzielonej fotoluminescencji przedstawionych na Rys. 21. Przedstawione zostały na nim zaniki z dwóch wybranych próbek Cd(Se,Te)/ZnTe z dużą i średnią zawartością Se charakteryzujących się odpowiednio emisją w 1.6 eV i 1.8 eV oraz z próbki referencyjnej CdTe/ZnTe z emisją w 2.1eV. Na pomiarach TRPL widać wyraźną zależność czasu życia nośników od zawartości Se w kropkach. W przypadku próbki referencyjnej zanik jest na tyle szybki, że znajduje się na granicy rozdzielczości układu pomiarowego. Wraz z dodaniem Se do kropki zanik znacząco się wydłuża i jest największy dla próbki z największą koncentracją selenu. Zmierzone zaniki nie wykazują charakteru jedno eksponencjalnego. Dlatego też, aby

wyznaczyć czas życia ekscytonów w kropkach kwantowych dopasowana została funkcja bieksponencjalna. Dopasowane czasy zaników przedstawiono w tabeli poniżej.

Tab. 1 Wykaz dopasowanych współczynników funkcji bieksponencjalnej dla pomiarów przedstawionych na Rys. 21.

Próbka	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	$\langle \tau \rangle$ (ns)
CdTe (emisja w 2.1 eV)	0.8	5.6	1.0
Cd(Se,Te) (emisja w 1.8 eV)	4.9	32	7.5
Cd(Se,Te) (emisja w 1.6 eV)	8.0	57	12.1

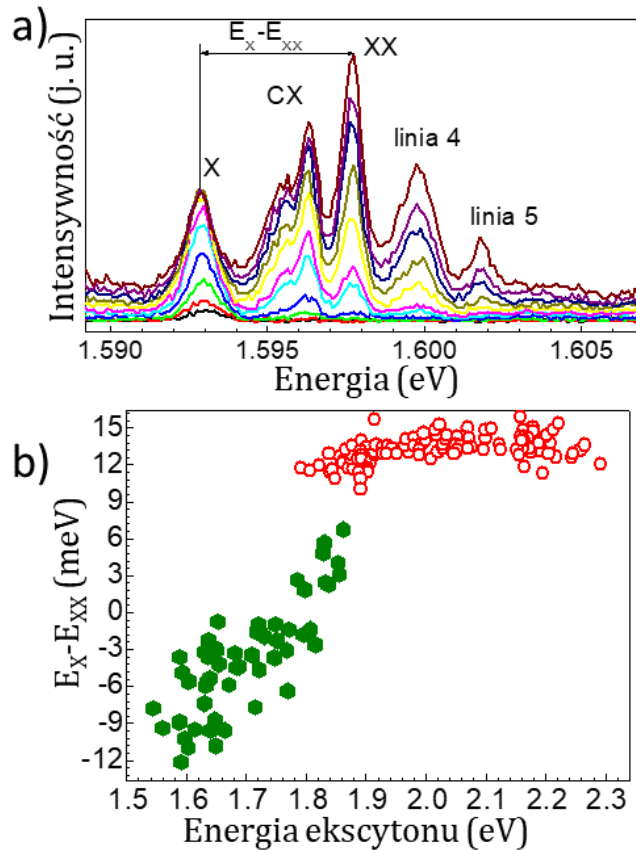
Obecność różnych czasów zaniku w pojedynczym pomiarze może być wytłumaczona obecnością linii ekscytonowych i kompleksów wieloekscytonowych w widmie od zespołu kropek kwantowych. Zgodnie z tą interpretacją dłuższa składowa τ_2 odpowiada rekombinacji pojedynczych ekscytonów, a krótsza składowa τ_1 związana jest z rekombinacją kompleksów wieloekscytonowych. Alternatywnym wytłumaczeniem wieloeksponecjalnego charakteru zaniku fotoluminescencji może być obecność kropek kwantowych charakteryzujących się różnymi czasami życia ekscytonów w badanym zespole kropek kwantowych. Wygodnie jest w takiej sytuacji wyznaczyć średni czas zaniku fotoluminescencji celem porównania ze sobą wyników otrzymanych dla kilku różnych próbek. Korzystamy przy tym ze wzoru:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_n A_n \tau_n^2}{\sum_n A_n \tau_n}, \quad (4.1)$$

gdzie n - ilość dopasowanych eksponentów, A_n - amplituda n -tego zaniku.

Najważniejszym jednak wnioskiem z tych pomiarów jest, że zarówno τ_1 , τ_2 jak i $\langle \tau \rangle$ rosą dziesięciokrotnie na skutek dodania jednej monowarstwy CdSe do kropek CdTe/ZnTe. Wzrost czasu życia jest zgodny z interpretacją o zmianie charakteru złącza z typu I na typ II na złączu Cd(Se,Te)/ZnTe i odzwierciedla separację i przestrzenną elektronów i dziur w tych strukturach.

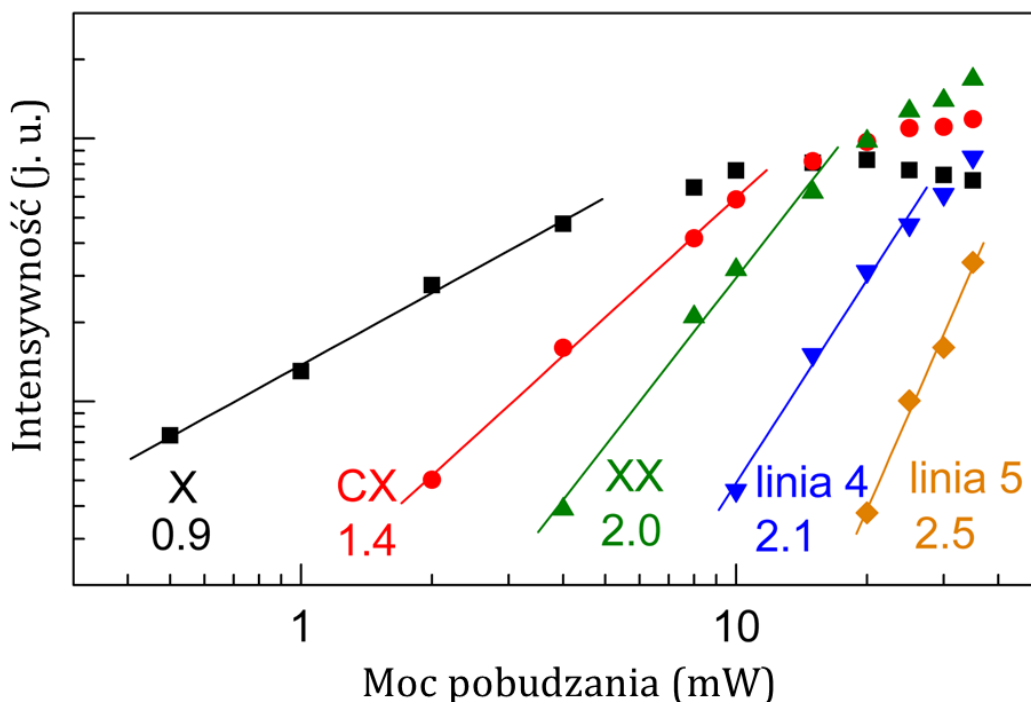
4.1.5. Badanie emisji optycznej pojedynczych kropek kwantowych Cd(Se,Te)



Rys. 22 (a) Emisja optyczna z pojedynczej kropki Cd(Se,Te)/ZnTe w różnych mocach pobudzenia od 300 μ W do 30 mW. Oznaczenia opisanych linii: X-pojedynczy ekscyton, CX-naładowany ekscyton, XX-biekscyton. (b) Energia wiązania biekscytonu zdefiniowana jako różnica energii (X-XX) w zależności od energii emisji ekscytonu dla wielu pojedynczych kropek Cd(Se,Te) z różnymi koncentracjami Se (punkty zaznaczone kolorem zielonym). Dla porównania dane zestawiono z pomiarami przedstawionymi w publikacji[183] dla czystych kropek CdTe/ZnTe zaznaczonych kolorem czerwonym. Temperatura pomiarów wynosiła 7 K. Próbkę były pobudzane laserem o długości fali 473 nm. Zaadaptowano z pracy [P1] za zgodą AIP Publishing.

Do zbadania optycznych właściwości pojedynczych kropek kwantowych Cd(Se,Te) wykonano serię pomiarów w układzie do mikro-fotoluminescencji opisanym w rozdziale 3.3. W tym celu przygotowano apertury o średnicy 300 nm, których opis powstawania znajduje się w rozdziale 3.3.1. Pierwszym zaobserwowanym efektem jest rozszczepienie szerokiej emisji pochodzącej z zespołu kropek Cd(Se,Te) na wąskie linie o szerokości spektralnej rzędu kilku meV, których źródłem są pojedyncze kropki kwantowe. Efekt ten pojawia się dla wszystkich mierzonych próbek, których emisja zawiera się w przedziale od 1.5 eV do 2.1 eV niezależnie od koncentracji Se w kropkach. Warto jednak wspomnieć, że nie występuje on

dla próbek zawierających więcej niż dwie warstwy CdSe, w których nie zaobserwowano linii od pojedynczych kropek kwantowych. Świadczy to o tym, że z przygotowanych warstw CdTe/CdSe/CdTe nie udało się uformować kropek kwantowych, najprawdopodobniej z powodu zmniejszenia się niedopasowania sieciowego między Cd(Se,Te) a ZnTe. Na Rys. 22a przedstawiono serię pomiarów w funkcji mocy pobudzenia (w zakresie od 300 μ W do 30 mW) dla kropki Cd(Se,Te)/ZnTe pochodzącej z próbki charakteryzującej się widmem emisji z maksimum w 1.6 eV. Przy małej mocy pobudzenia zaobserwowano tylko jedną wąską linię w energii 1.593 eV. Wraz ze wzrostem mocy pobudzenia, pojawiają się dodatkowe linie w wyższych energiach.



Rys. 23 Zależność intensywności linii emisyjnych zaznaczonych na Rys. 22a od mocy pobudzenia w skali logarytmicznej. Zaprezentowane wykładniki umożliwiają identyfikację przejść optycznych w kropce kwantowej. Zaadaptowano z pracy [P1] za zgodą AIP Publishing.

Emisja w 1.593 eV rośnie niemalże liniowo i wysycza się przy wyższych mocach pobudzenia, co jest typowym zachowaniem dla linii ekscytonowej. Linia w 1.598 eV rośnie nadlinowo z wykładnikiem 2.0 co pozwala na jej identyfikację jako bieksytonu. Podwójna linia w 1.596 eV znajdująca się energetycznie między X i XX jest najprawdopodobniej naładowanym ekscytonem. Natomiast intensywność emisji dodatkowych linii w energiach 1.600 eV i 1.602 eV rośnie bardzo szybko z wykładnikami wynoszącymi odpowiednio 2.1 i 2.5. Są one związane najprawdopodobniej z rekombinacją kompleksów wieloekscytonowych w kropkach Cd(Se,Te) zawierających więcej nośników niż bieksyton. Ich powstawanie może być ułatwione poprzez dłuższy czas życia elektronów

i dziur w kropkach kwantowych II rodzaju niż w kropkach kwantowych I rodzaju. Po przeprowadzeniu analogicznych badań widm z wielu innych kropek Cd(Se,Te)/ZnTe w funkcji mocy pobudzenia można stwierdzić, że zaobserwowane efekty które przedstawiono na Rys. 22a są dość powtarzalne. Natomiast w widmach wielu kropek kwantowych nie można było zaobserwować linii CX. Ciekawą obserwacją jest pojawianie się linii od kompleksów wieloekscytonowych w wyższych energiach niż energia ekscytonu. Jest to efekt odwrotny do obserwowanego wcześniej w kropkach CdTe/ZnTe, gdzie kompleksy wieloekscytonowe pojawiały się zawsze w niższych energiach niż ekscyton [183].

W celu szczegółowej analizy tego efektu, na Rys. 22b przedstawiono zależność energii wiązania bieksytonu, zdefiniowanej jako różnica energii ekscytonu i bieksytonu od energii emisji ekscytonu dla wielu kropek kwantowych. Pomiary przeprowadzono dla kropek Cd(Se,Te)/ZnTe z różnymi koncentracjami selenu, które emitują światło w zakresie od 1.5 eV do 1.9 eV. Widać silną zależność tej wielkości od energii emisji, która z kolei zależy w dużym stopniu od koncentracji Se w kropce, co zostało przedyskutowane w rozdziale 4.1.3. W przypadku kropek CdTe/ZnTe, energia wiązania bieksytonu jest zawsze dodatnia, co odpowiada wiążącemu charakterowi bieksytonu. Jej wartość jest podobna dla wszystkich kropek i mieści się w przedziale od 12 meV do 15 meV. W przypadku kropek Cd(Se,Te) następuje stopniowe obniżenie energii wiązania bieksytonu wraz ze wzrostem koncentracji Se. Prowadzi to do pojawienia do ujemnych jej wartości dla kropek emitujących w energiach poniżej 1.7 eV. Antywiązący charakter bieksytonów jest typowym zjawiskiem dla kropek kwantowych Cd(Se,Te) ze względnie dużą zawartością Se, co w tym przypadku odpowiada koncentracji powyżej 0.1, przy czym minimalna wartość energii wiązania bieksytonu wynosi -12 meV.

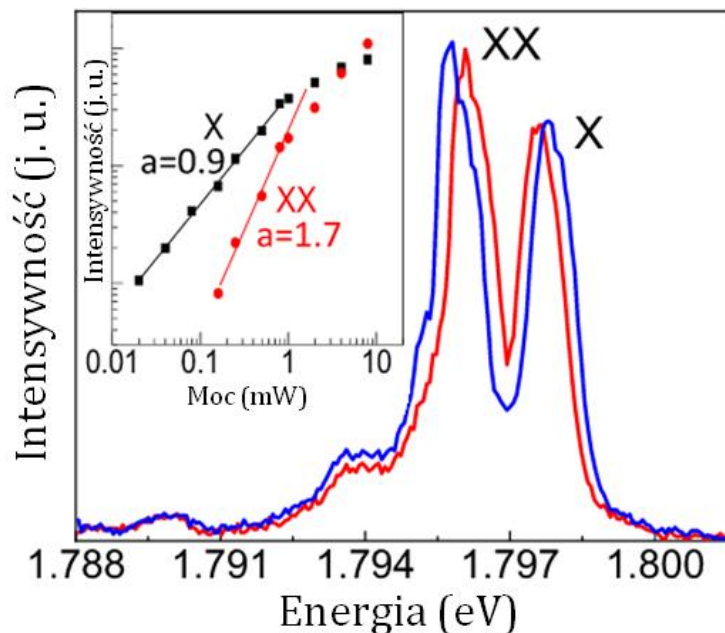
Powyższy efekt jest najprawdopodobniej konsekwencją przestrzennej separacji elektronów i dziur na interfejsie II rodzaju pomiędzy kropkami, a barierą. Na bieksyton składają się dwa dipole elektryczne elektron-dziura ustawione w tym samym kierunku. Jak zostało to już pokazane w rozdziale 2.4.2 separacja przestrzenna elektronów i dziur prowadzi do wzrostu roli odpychającego oddziaływania elektrostatycznego między ładunkami jednoimiennymi w tym kompleksie. W konsekwencji zmienia się energia wiązania bieksytonu, co może skutkować obserwowaną zmianą charakteru wiązania bieksytonu z wiążącego na antywiązący.

Podobny efekt był wcześniej obserwowany w przypadku kropek kwantowych GaN/AlN o strukturze wurcytu [39], w których również spodziewana jest separacja przestrzenna elektronów i dziur. Spowodowana jest ona natomiast głównie efektem piezoelektrycznym lub efektem spontanicznej polaryzacji, a nie ułożeniem pasm na złączu kropka/bariera. Antywiązący charakter bieksytonu był również obserwowany w wydłużonych prążkach kwantowych InAs/InP [189] oraz kropkach kwantowych InAs/GaAs wytworzonych na nietypowo zorientowanych (w kierunku (211)) podłożach GaAs [190]. Autorzy powyższych

prac wiążą ten efekt także z separacją przestrzenną elektronów i dziur, co potwierdza to słuszność interpretacji otrzymanych wyników.

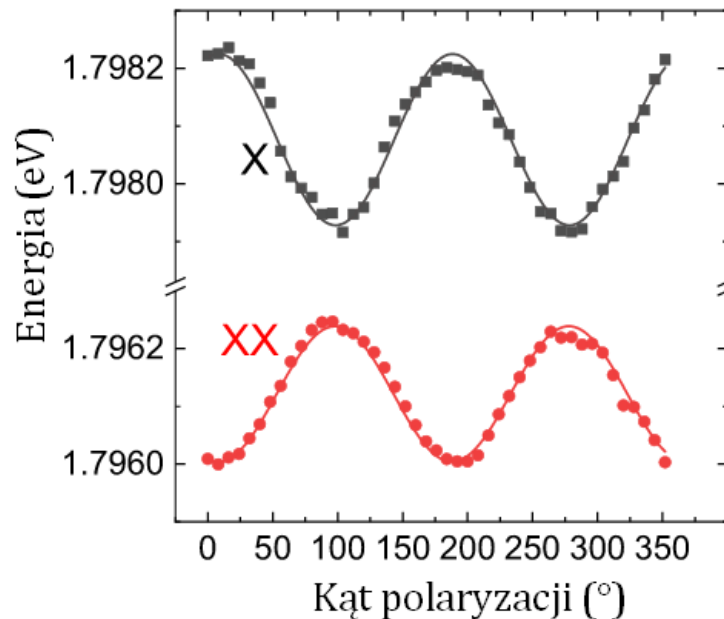
4.1.6. Rozszczepienie subtelnej struktury ekscytonowej w kropkach kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe

Kolejnym celem badań emisji optycznej pojedynczych kropek kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe jest wyznaczenia wartości rozszczepienia subtelnej struktury ekscytonu neutralnego oraz sprawdzenie czy istnieje zależność tej wielkości od koncentracji Se w kropkach. W tym celu wykonano pomiary polaryzacji liniowej emisji optycznej z pojedynczych kropek kwantowych. Przeprowadzono je w geometrii, w której światło propaguje się prostopadle do powierzchni próbki oraz wektor polaryzacji liniowej jest zawsze równoległy do płaszczyzny próbki. Do pomiarów wykorzystano zatem analogiczny układ jak do badań mikroluminescencji przedstawiony w rozdziale 3.3, w którym na linii optycznej pomiędzy próbką a monochromatorem umieszczono układ do pomiaru polaryzacji liniowej złożony z półfalówki, której oś można obracać w sposób automatyczny oraz polaryzatora liniowego. Pomiary wykazały, że widmo emisyjne od pojedynczej kropki kwantowej zależy w niewielkim stopniu od polaryzacji liniowej, w której to widmo jest mierzone. Efekt ten jest obserwowany dla wszystkich badanych kropek kwantowych.



Rys. 24 Widma fotoluminescencji z pojedynczej kropki Cd(Se,Te)/ZnTe zmierzone w dwóch ortogonalnych polaryzacjach liniowych odpowiadających osiom anizotropii kropki. W ramce przedstawiono zależność intensywności linii w funkcji mocy pobudzenia w celu identyfikacji linii emisyjnych od ekscytonu X i bieksytonu XX. Pomiary wykonano w temperaturze 7 K. Próbkę pobudzano laserem o długości fali 405 nm i mocy pobudzenia 10 mW. Zaadaptowano z pracy [P2] za zgodą American Physical Society.

Na Rys. 24 przedstawiono widma emisji optycznej od pojedynczej kropki kwantowej Cd(Se,Te) zmierzone w dwóch ortogonalnych do siebie polaryzacjach liniowych, odpowiadających skrajnym wartościom energii emisji. Można zaobserwować, że widmo emisyjne złożone jest z dwóch linii, które za pomocą pomiarów intensywności w funkcji mocy pobudzenia zostały przypisane do emisji pojedynczego ekscytonu, X, (linia 1.798 eV) i bieksytonu, XX (linia w 1.796 eV). Zależności intensywności obydwu linii w funkcji mocy pobudzenia pokazuje wstawka na Rys. 24. Linia X rośnie niemalże liniowo, z wykładnikiem 0.9, a wzrost intensywności linii XX jest nadliniowy i charakteryzuje się wykładnikiem 1.7 w funkcji mocy pobudzenia. Na Rys. 24 można zaobserwować, że widma zmierzone w ortogonalnych do siebie polaryzacjach liniowych różnią się nieznacznie od siebie. W szczególności zmienia się położenie maksimum obydwu linii emisyjnych. Wyznaczenie maksymalnej zmiany energii emisji w funkcji kąta polaryzacji liniowej daje nam wartości FSS.

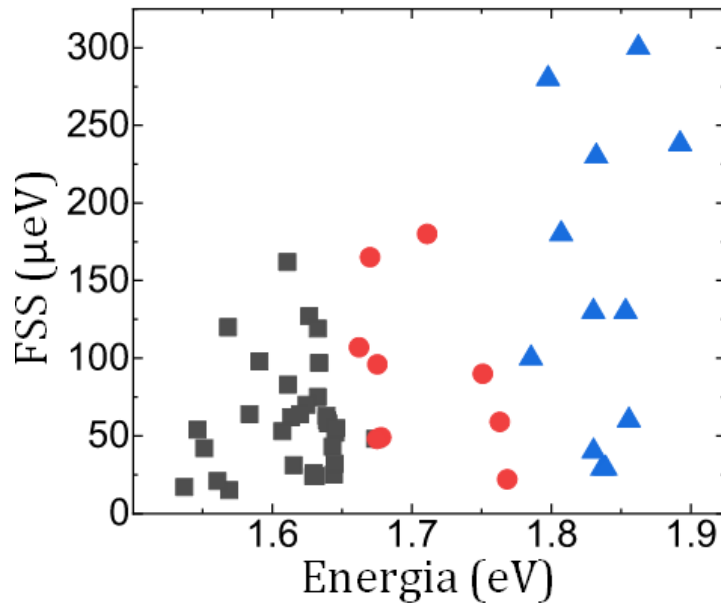


Rys. 25 Pozycja energetyczna emisji pojedynczego ekscytonu i bieksytonu tej samej kropki Cd(Se,Te) w funkcji kąta polaryzacji liniowej. Ciągłe linie przedstawiają dopasowaną funkcję sinusa z której wyznaczono wartość FSS równą $275 \mu\text{eV}$. Zaadaptowano z pracy [P2] za zgodą American Physical Society.

Dlatego też widmo fotoluminescencji każdej kropki kwantowej zbadane zostało w funkcji kąta polaryzacji liniowej. Wyznaczone zostały pozycje energetyczne dla ekscytonu i bieksytonu dla każdego z tych pomiarów poprzez dopasowanie krzywej Gaussa. Wyniki tych pomiarów są przedstawione na Rys. 25. Zależność energii emisji od kąta polaryzacji liniowej może być dobrze dopasowana funkcją sinusoidalną, gdzie amplituda odpowiada wartości FSS. Dopasowana wartość FSS dla przedstawionej na Rys. 25 linii ekscytonowej i bieksytonowej jest bardzo zbliżona i wynosi $275 \mu\text{eV}$. Zależności od kąta polaryzacji są

przesunięte względem siebie o 90° , co jest charakterystycznym efektem potwierdzającym, że mamy do czynienia z liniami emisyjnymi od ekscytonu i bieksytonu. Jest to ponadto dodatkowy argument na to, że obserwowane linie pochodzą z tej samej kropki kwantowej.

Aby sprawdzić jak wygląda zależność wartości FSS w kropkach kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe od zawartości Se, wyznaczono wartości FSS w analogiczny sposób dla 40 pojedynczych kropek kwantowych. Badane kropki kwantowe pochodzą z trzech próbek charakteryzujących się maksimum emisji w 1.69 eV, 1.83 eV oraz 1.98 eV. Zmierzone wartości FSS przedstawiono w funkcji energii emisji ekscytonu na Rys. 26.



Rys. 26 Wartości FSS dla różnych pojedynczych kropek Cd(Se,Te) w funkcji energii emisji ekscytonu. Pomiary wykonano na trzech próbkach charakteryzujących się maksimum energii emisji w 1.69 eV, 1.83 eV oraz 1.98 eV oznaczonych odpowiednio kolorem szarym, czerwonym i niebieskim. Zaadaptowano z pracy [P2] za zgodą American Physical Society.

Widać na nim duży rozrzut wartości FSS, które zmieniają się w zakresie od $\sim 300 \mu\text{eV}$ do niemal zera. Istnieje jednak wyraźny trend w funkcji energii emisji ekscytonu: im mniejsza energia emisji tym mniejsza jest średnia wartość FSS oraz rozrzut wielkości FSS, Rys. 26. Z drugiej strony wykazano wcześniej (rozdział 4.1.3), że energia emisji ekscytonu zależy w dużym stopniu od zawartości Se w kropce kwantowej. W związku z tym można wywnioskować, że istnieje wyraźna korelacja pomiędzy zawartością Se w kropce kwantowej Cd(Se,Te)/ZnTe a wartością FSS ekscytonu.

Wartość FSS ekscytonu zadana jest poprzez oddziaływanie wymienne elektronu i dziury w obecności anizotropowego potencjału lokalizującego nośniki, wynikającego z kształtu i anizotropii naprężenia w kropkach kwantowych. Zmiany rozmiaru i kształtu kropek kwantowych Cd(Se,Te) po dodaniu Se nie mają tutaj najprawdopodobniej dużego znaczenia,

ponieważ badania AFM wykazały, że obecność Se nie wpływa znacząco na te parametry w badanych próbkach. Zależność tej wielkości od zawartości Se w kropkach kwantowych można wytłumaczyć natomiast poprzez separację przestrzenną elektronów i dziur spowodowaną ułożeniem pasm na złączu Cd(Se,Te)/ZnTe. Jak już zostało to przedyskutowane w rozdziale 2.4.3, zmniejszenie przekrycia funkcji falowych elektronu i dziur powoduje zmniejszenie oddziaływania wymiennego elektron-dziura, a tym samym zmniejszenie się wielkość FSS ekscytonu. Alternatywne wytłumaczenie zmniejszenia wartości FSS ekscytonu w funkcji zawartości Se zostało zaproponowane przez V. Krapka i P. Klenovsky'ego [37]. W sytuacji, gdy mamy układ pasm II rodzaju pomiędzy kropkami kwantowymi a barierą, możliwa jest wzajemna kompensacja anizotropii funkcji falowej elektronu i dziury, która prowadzi do obniżenia wartości FSS w badanych kropkach kwantowych.

4.1.7. Podsumowanie rozdziału

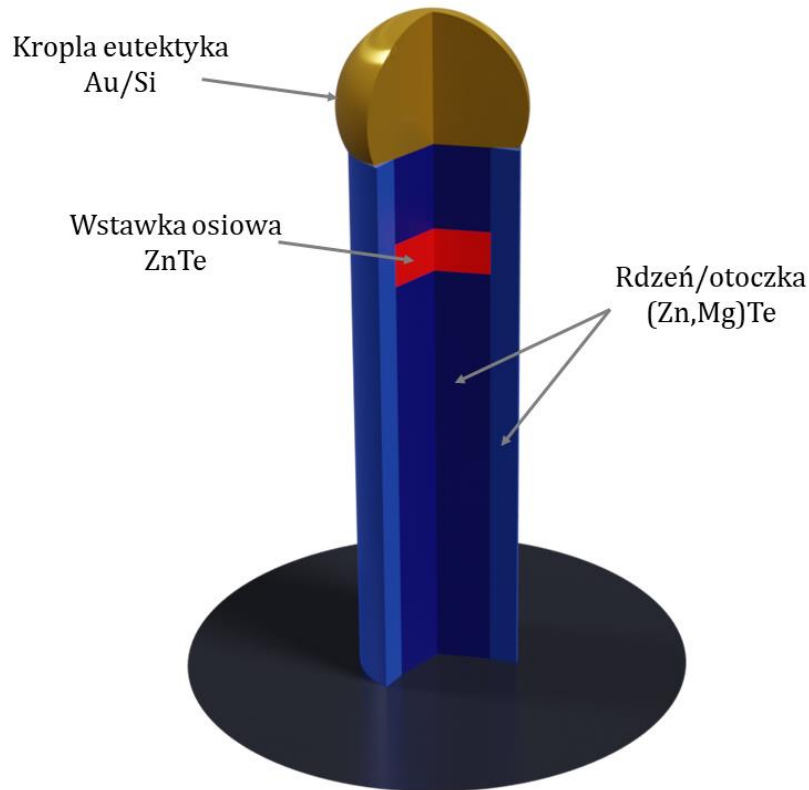
Przy użyciu układu do epitaksji wiązek molekularnych wytworzone zostały kropki kwantowe Cd(Se,Te)/ZnTe z różnymi średnimi koncentracjami Se zmieniającymi się od zera do 17%. Średnia zawartość Se w kropkach Cd(Se,Te) kontrolowana jest poprzez precyzyjne nałożenie cienkiej warstwy CdSe podczas procesu wzrostu. Okazuje się, że zmiana zawartości Se w kropkach kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe ma istotny wpływ na ich własności optyczne. Pierwszym efektem jest silna zależność energii emisji od średniej zawartości Se w kropkach Cd(Se,Te). Dodanie jednej warstwy atomowej CdSe do 5 warstw CdTe, z których uformowane są kropki kwantowe powoduje bardzo duże przesunięcie widma emisji w kierunku niższych energii, aż o 600 meV, od 2.1 eV do 1.5 eV. Jednocześnie pomiary zaników luminescencji wykazują znaczący wzrost czasu życia ekscytonów w kropkach kwantowych, o jeden rząd wielkości. Ponadto, badania optyczne pojedynczych kropek Cd(Se,Te) wykazują, że energia wiązania bieksytonu zmienia stopniowo swój charakter z wiążącego na antywiązący wraz ze wzrostem koncentracji Se w kropkach.

Interpretacja wyżej wspomnianych efektów uwzględnia zmianę układu pasm za złączu Cd(Se,Te)/ZnTe z I rodzaju na II rodzaj wraz z rosnącą zawartością Se. Zwiększenie czasu życia ekscytonów w kropkach kwantowych wynika bezpośrednio z przestrzennej separacji elektronów i dziur, która ma miejsce ze względu na ułożenie pasm na złączu kropka/bariera. Separacja nośników tłumaczy również zmiany energii wiązania bieksytonów, które związane są z pojawieniem się odpychającego oddziaływania elektrostatycznego między dwoma parami elektron-dziura ustawionymi w tym samym kierunku. Co więcej, wykazano, że wprowadzenie Se do kropek kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe powoduje zmniejszenie wartości FSS ekscytonu, która jest przeszkodą w potencjalnych zastosowaniach kropek kwantowych jako źródeł splątanych fotonów. Efekt ten spowodowany jest najprawdopodobniej zmniejszeniem wielkości oddziaływania wymiennego elektron-dziura poprzez separację nośników w kropkach kwantowych II rodzaju. Innym efektem, który może

dotychczas dodatkowo powodować zmniejszenie wartości FSS w kropkach kwantowych II rodzaju jest wzajemna kompensacja anizotropii funkcji falowych elektronów i dziur, co zostało przewidziane teoretycznie w pracy [37].

4.2. Kropki kwantowe ZnTe w nanodrutach (Zn,Mg)Te

W tym rozdziale przedstawione zostaną badania nanodrutów typu rdzeń/otoczka (Zn,Mg)Te/(Zn,Mg)Te zawierających w rdzeniu wstawkę osiową ZnTe, Rys. 27.



Rys. 27 Schemat przedstawiający badane nanodrut. Rdzeń (Zn,Mg)Te i wstawka osiowa ZnTe powstały techniką VLS w trakcie osiowego wzrostu nanodrutów. Otoczka (Zn,Mg)Te powstała poprzez epitaksjalny wzrost warstwy na powierzchni rdzenia po obniżeniu temperatury podłoża.

Niewielka wysokość wstawki ZnTe wynosząca zaledwie kilka/kilkanaście nanometrów oraz średnica wynosząca typowo kilkadziesiąt nanometrów powodują, że stanowi ona zerowymiarową pułapkę dla elektronów i dziur. Rdzeń i otoczka (Zn,Mg)Te posiadają większą przerwę energetyczną i pełnią rolę bariery. W przeciwieństwie do układu półprzewodników Cd(Se,Te)/ZnTe badanego w poprzednim rozdziale, złącze półprzewodników ZnTe/(Zn,Mg)Te charakteryzuje się układem pasm I rodzaju. Pomimo to zostanie wykazane, że w takim układzie może również nastąpić przestrzenna separacja elektronów i dziur. Spowodowana jest ona najprawdopodobniej efektem piezoelektrycznym.

Ważnym parametrem charakteryzującym nanodrutu przedstawione w tym rozdziale jest ich orientacja krystaliczna w kierunku [111]. Jak zostało to już przedyskutowane w rozdziale 2.5 w przypadku struktury blendy cynkowej płaszczyzna (111) wykazuje się niezerową polarnością ze względu na brak symetrii inwersji. Naprężenie osiowe nanodrutu może zatem powodować pojawienie się pola elektrycznego wzdłuż osi nanodrutu na skutek efektu piezoelektrycznego, co z kolei wpłynie na właściwości optycznej emisji z kropek kwantowych ZnTe.

Tylko w nielicznych pracach badany był wpływ efektu piezoelektrycznego na własności optyczne kropek kwantowych. Jak już zostało wspomniane w poprzednim rozdziale 4.1 efekt ten zaobserwowano między innymi w epitaksjalnych kropkach kwantowych GaN/AlN [39], wydłużonych kropkach InAs/InP [189] i w kropkach InAs w barierze GaAs o nietypowym kierunku wzrostu (211) [190]. W przypadku kropek kwantowych w nanodrutach efekt separacji przestrzennej nośników nie był do tej pory szczegółowo badany. Dlatego też wyniki przedstawione w niniejszym rozdziale dają istotny wkład w wiedzę na temat własności optycznych heterostruktur w nanodrutach.

W pierwszej kolejności opisany zostanie szczegółowo wzrost nanodrutów (Zn,Mg)Te zawierających osiowe kropki kwantowe ZnTe. Następnie zostaną przedstawione wyniki niskotemperaturowej fotoluminescencji dla nanodrutów zawierających osiowe kropki kwantowe o różnej długości oraz zidentyfikowana zostanie emisja optyczna z kropek kwantowych i z rdzenia nanodrutów. Identyfikacja ta zostanie następnie potwierdzona poprzez badania katodoluminescencji pojedynczych nanodrutów. Na koniec przedstawione zostaną szczegółowe pomiary mikro-fotoluminescencji z pojedynczych nanodrutów. W szczególności wykazane zostanie, że w widmie emisyjnym od pojedynczych kropek kwantowych w nanodrutach pojawia się również linia bieksytonu. Szczegółowym badaniom poddana zostanie energia wiązania bieksytonu w zależności od rozmiaru kropki.

W ramach przeprowadzonych badań przedstawionych w tym rozdziale, mój wkład polegał na przeprowadzeniu wzrostu wszystkich nanodrutów, badaniach optycznych (PL, CL, μ PL) i ich opracowaniu. W ramach praktyk studenckich, w badaniach CL i μ PL brały udział również Natalia Zawadzka i Roksana Paśławska. Dr Sergij Chusnutdinow brał udział w części wzrostów, natomiast część wyników konsultowana była z prof. Tomaszem Wojtowiczem. Wszystkie badania nadzorował dr hab. Piotr Wojnar.

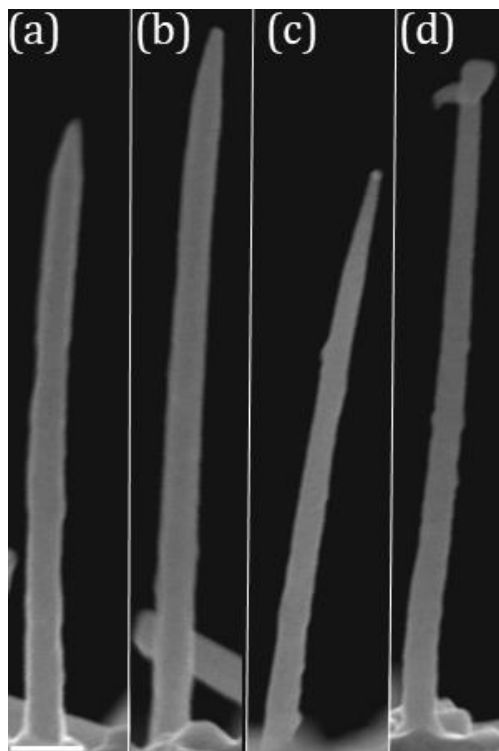
Manuskrypt zawierający wyniki badań przedstawione w tym rozdziale jest jeszcze w przygotowaniu:

P. Baranowski, N. Zawadzka, R. Paśławska, S. Chusnutdinow, T. Wojtowicz, P. Wojnar, „Electron-hole spatial separation in strained (111) oriented ZnTe/(Zn,Mg)Te nanowire quantum dots.”

4.2.1. Wzrost nanodrutów (Zn,Mg)Te ze wstawką osiową ZnTe

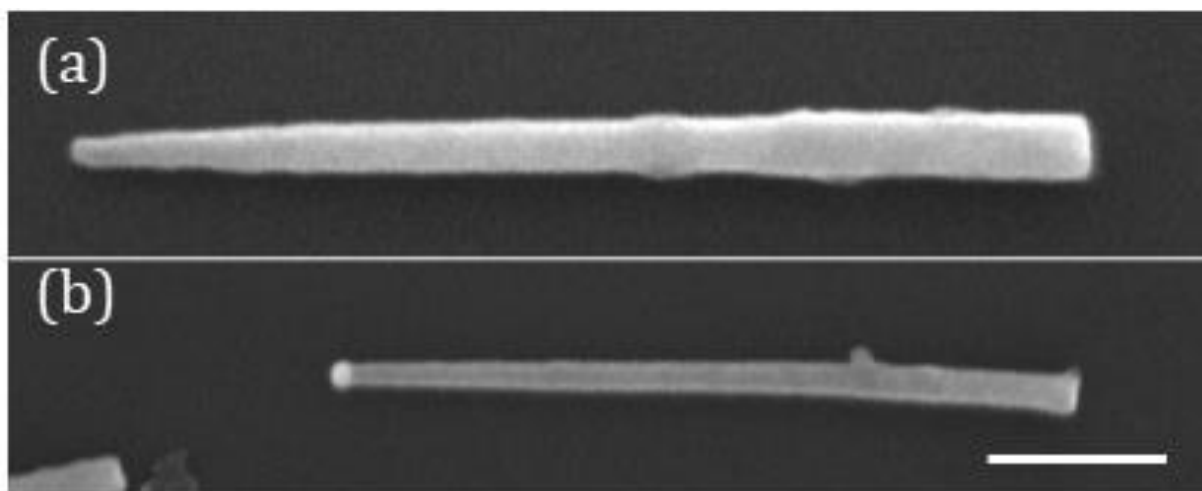
Nanodrutu przedstawione w tym dziale zostały wykonane w układzie MBE wykorzystując technikę VLS zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.1.2. Temperatura komórek efuzyjnych Te, Zn oraz Mg była ustawiona w taki sposób, aby osiągnąć strumienie atomowe odpowiednio $4.5 \cdot 10^{-7}$, $2 \cdot 10^{-7}$ i $1.5 \cdot 10^{-8}$ Torr. Następnie uformowane zostały krople katalityczne z 8\AA warstwy złota nałożonej na podłoże krzemowe o orientacji krystalicznej (111) oraz ustalona temperatura wzrostu wynosząca $\sim 380^\circ\text{C}$ stosując procedurę opisaną w rozdziale 3.1.2. W tej temperaturze puszczane zostały strumienie Zn, Te i Mg na podłoże powodując wzrost rdzenia (Zn,Mg)Te. Po 35 minutach, zamknięty został strumień Mg na próbkę w celu utworzenia wstawki osiowej ZnTe. Jej wysokość determinował czas zamknięcia strumienia Mg. Została wykonana seria próbek z różnym czasem wzrostu wstawki. Dla przejrzystości, w tym dziale przedstawione zostaną wyniki dla trzech wybranych próbek, w których wzrost ZnTe odbywał się przez 10 s, 20 s i 60 s. Szacowana na podstawie średniej prędkości wzrostu nanodrutów wysokość wstawek osiowych wynosi odpowiednio 7 nm, 14 nm i 45 nm. Następnie kontynuowano wzrost rdzenia (Zn,Mg)Te przez kolejne 5 min, po czym obniżona została temperatura podłoża celem nałożenia otoczki (Zn,Mg)Te, której obecność ma na celu pasywację stanów powierzchniowych, a tym samym wzmocnienie intensywności emisji światła z nanodrutów oraz ochrony rdzenia przed utlenianiem. Obniżono zatem temperaturę podłoża o 50°C w celu zmiany mechanizmu wzrostu i faworyzacji wzrostu epitaksjalnego (Zn,Mg)Te na ściankach nanodrutów. Po ustabilizowaniu temperatury, wzrost otoczki (Zn,Mg)Te trwał 10 minut, co odpowiada jej średniej grubości równej 15 nm.

Morfologia wytworzonych nanodrutów została przebadana poprzez zastosowanie skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).



Rys. 28 Obraz SEM wybranych nanodrutów(a)(b)(c)(d), badanych w tym rozdziale. Skala oznacza 200 nm. Napięcie przyspieszające wynosi- 5 kV, prąd wiązki- 40 pA.

Rys. 28 przedstawia obraz SEM przykładowych nanodrutów ZnTe/(Zn,Mg)Te badanych w tym rozdziale. W wyniku przeprowadzonych badań wielu nanodrutów ustalono, że ich długość zmienia się w przedziale od 1.0 μm do 2.3 μm , natomiast ich szerokość, zmierzona w połowie wysokości nanodrutu, waha się między 70 nm a 90 nm.

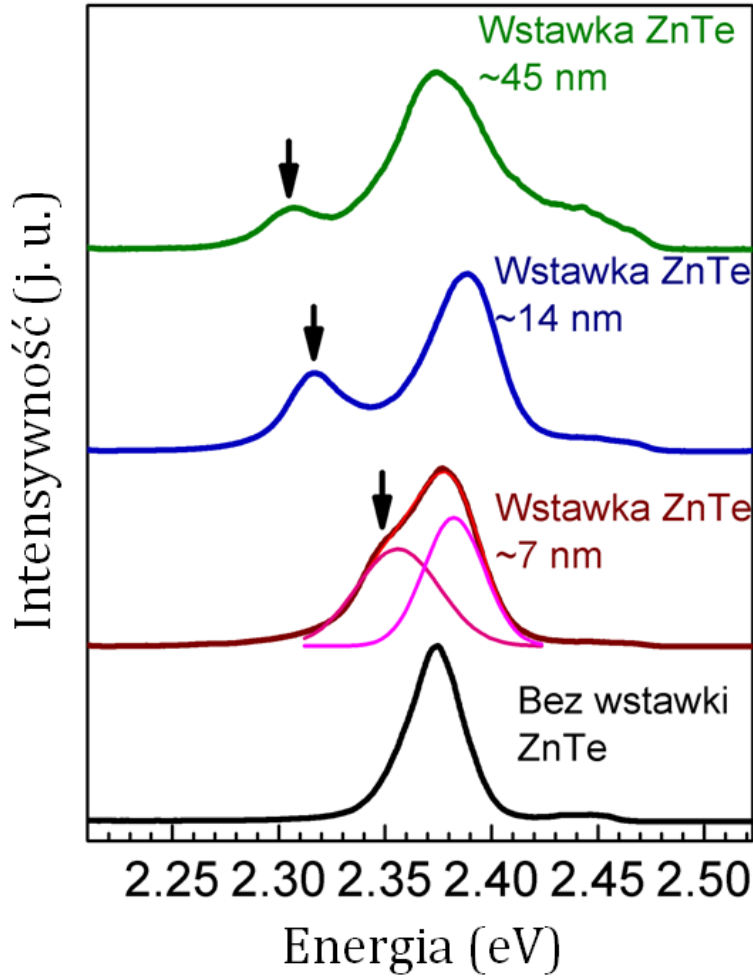


Rys. 29 Obrazy SEM nanodrutu z otoczką (a) i bez otoczki (b). Skala oznacza 200 nm. Napięcie przyspieszające wynosi- 5 kV, prąd wiązki- 40 pA.

Na Rys. 29 przedstawione zastało porównanie typowego nanodrutu z otoczką i bez otoczki (Zn,Mg)Te. Porównując ze średnicami nanodrutów bez otoczki (Zn,Mg)Te znajdującymi się w przedziale od 40 do 60 nm, można oszacować średnią grubość otoczki na około 15 nm. Co więcej na wierzchołku nanodrutu bez otoczki obserwujemy kroplę katalizatora. Została ona najprawdopodobniej zarośnięta z zewnątrz warstwą (Zn,Mg)Te w przypadku nanodrutu z otoczką. Na Rys. 28 i Rys. 29a można zaobserwować, że pewna część nanodrutów ma górną część wyraźnie zawężającą się ku końcowi przyjmując charakterystyczny kształt ołówka. Zawężenie takie często powstaje podczas wzrostu otoczki. Wynika ono z jednoczesnego wzrostu osiowego i radialnego nanodrutu. Ponadto można zauważyć, że nie wszystkie nanodrutu rosną prostopadle do podłoża, jak można byłoby się spodziewać po nanodrutach rosnących na podłożu zorientowanym w kierunku krystalicznym [111]. Spowodowane jest to najprawdopodobniej obecnością cienkiej warstwy tlenków krzemu, które powodują odseparowanie nanodrutów od krystalicznego podłoża. Pomiary struktury krystalicznej nanodrutów wykonane przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego wykazują natomiast, że wszystkie nanodrutu zorientowane są w kierunku krystalicznym [111]. Przykładowe pomiary TEM nanodrutów zostaną pokazane w rozdziale 4.3.2.

4.2.2. Badanie emisji optycznej z zespołu nanodrutów

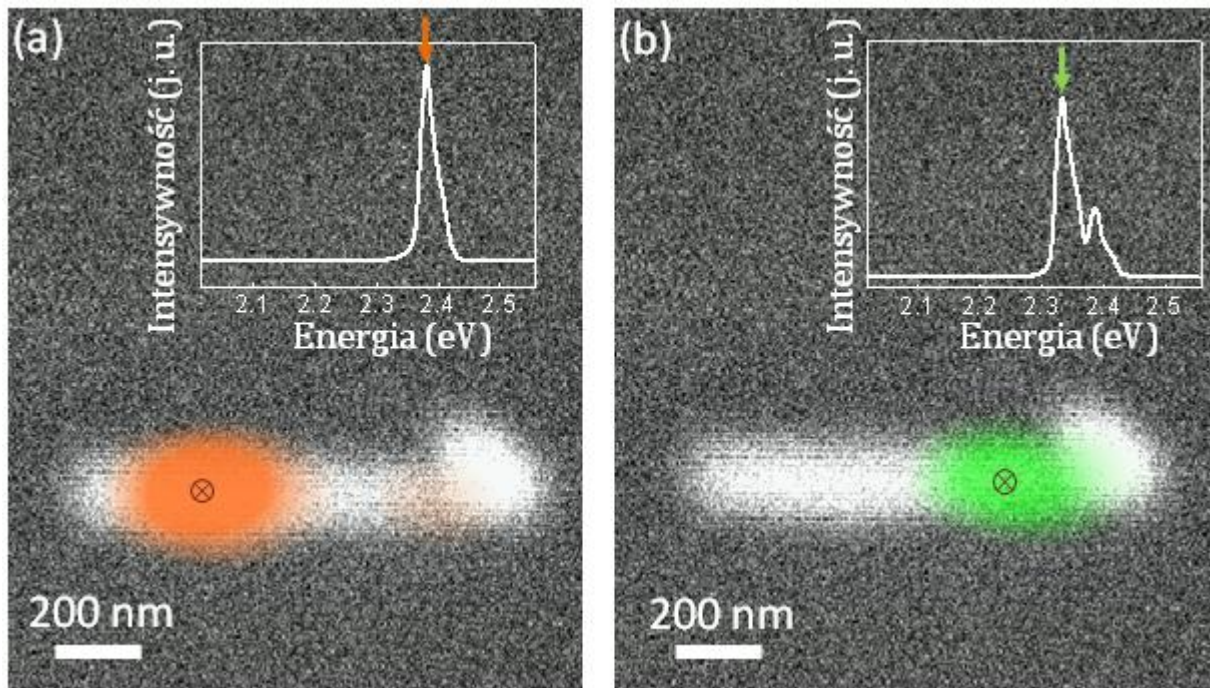
Pierwszym etapem charakteryzacji właściwości optycznych badanych nanodrutów było przeprowadzenie badania niskotemperaturowej fotoluminescencji. Na Rys. 30 przedstawiono wyniki pomiarów dla trzech wybranych próbek ze średnią szacowaną wysokością wstawki osiowej ZnTe wynoszącą 7, 14 i 45 nm oraz jednej próbki referencyjnej zawierającej nanodrutu (Zn,Mg)Te/(Zn,Mg)Te typu rdzeń otoczka bez wstawki ZnTe. Próbką referencyjną charakteryzuje się tylko jedną linią emisyjną z maksimum intensywności w 2.380 eV. Pierwszym zauważalnym efektem w przypadku wszystkich badanych próbek posiadających wstawkę osiową ZnTe jest pojawienie się dodatkowej linii emisyjnej. Należy tutaj podkreślić, że poprzez porównanie widma z próbki referencyjnej i struktur zawierających wstawki osiowe ZnTe można jednoznacznie zidentyfikować emisję optyczną od tych wstawek. Pojawia się ona zawsze w energii niższej niż linia emisji z rdzenia (Zn,Mg)Te. Jest to zgodne z interpretacją, że (Zn,Mg)Te pełni rolę bariery dla nośników zlokalizowanych we wstawkach ZnTe. W przypadku próbki z najmniejszą wstawką (~7 nm), energia emisji ze wstawki i rdzenia nanodrutów zostały wyznaczona poprzez dopasowanie dwóch funkcji Gaussa do zmierzonego widma fotoluminescencji i wynoszą odpowiednio 2.350 eV i 2.380 eV. Powyższa identyfikacja linii emisyjnych została potwierdzona poprzez badania katodoluminescencji przedstawione w rozdziale 4.2.3.



Rys. 30 Pomiary niskotemperaturowej fotoluminescencji trzech próbek z nanodrutami (Zn,Mg)Te posiadających wstawkę osiową ZnTe o różnych wysokościach i próbki referencyjnej bez wstawki. Strzałki wskazują dodatkową emisję pochodzącą ze wstawek osiowych ZnTe. Dla emisji z nanodrutów z krótką wstawką osiową ZnTe (~7 nm) dopasowano dwie funkcje Gaussa w celu identyfikacji energii emisji ze wstawek i z rdzenia. Próbkę pobudzano laserem o długości fali 405 nm. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 7 K.

Dodatkowym istotnym efektem jest wyraźna zależność pozycji energetycznej emisji pochodzącej ze wstawek ZnTe od jej szacowanej wysokości. Dla trzech badanych próbek ze średnimi wysokościami wstawek ZnTe wynoszącymi 7, 14 i 45 nm odpowiadająca im energia emisji wynosi odpowiednio, 2.350 eV, 2.317 eV oraz 2.307 eV. Przesunięcia się energii emisji w kierunku niższych energii wraz ze zwiększeniem wysokości wstawki osiowej ZnTe spowodowane jest najprawdopodobniej kwantowym efektem rozmiarowym. Pozycje energetyczne linii emisyjnych pochodzących z rdzenia nanodrutów pozostają bez większych zmian, a ich maksimum emisji występuje w przedziale energetycznym od 2.375 eV do 2.385 eV.

4.2.3. Identyfikacja emisji optycznej z kropek kwantowych ZnTe i rdzenia nanodrutu (Zn,Mg)Te za pomocą katodoluminescencji



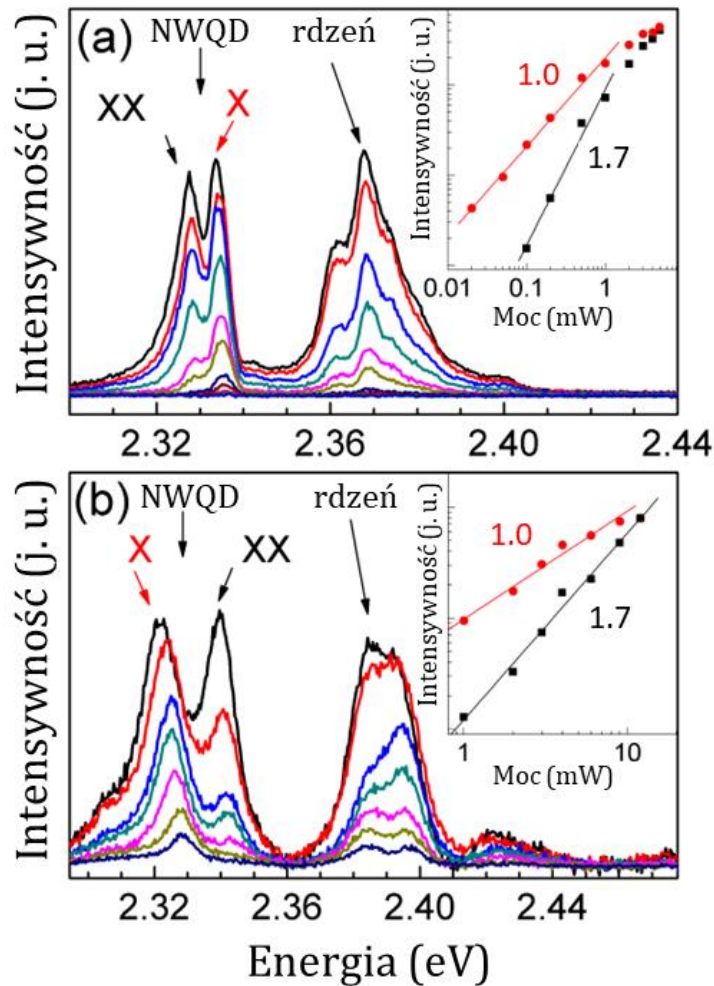
Rys. 31 Mapy katodoluminescencji dla wybranego nanodrutu (Zn,Mg)Te zawierającego cienką wstawkę osiową (~7 nm) wykonane dla energii emisji 2.39 eV (a) oraz 2.34 eV (b) nałożone na odpowiadający im obraz SEM. Wykresy we wstawkach przedstawiają widmo katodoluminescencji zebrane w wyniku pobudzenia wiązką elektronów w pozycji zaznaczonej na obrazie SEM. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 6 K; napięcie przyspieszające wynosi 15 keV, a prąd wiązki - 500 pA.

Identyfikacja emisji optycznej od wstawek ZnTe i rdzenia nanodrutów (Zn,Mg)Te przeprowadzona na podstawie pomiarów fotoluminescencji została potwierdzona przez katodoluminescencję. W tym celu nanodrutu przeniesiono na czyste podłoże krzemowe stosując procedurę opisaną w rozdziale 3.3.2. Dzięki temu poszczególne nanodrutu znajdują się względnie daleko od siebie pozwalając na badanie pojedynczych struktur. Co więcej, pobudzane są wyłącznie nanodrutu i nie bada się emisji od materiału osadzonego między nanodrutami w trakcie ich wzrostu, co miałyby miejsce w przypadku badania próbki *as grown*. Ponadto w próbce *as grown* duża liczba nanodrutów rośnie prostopadle po powierzchni podłoża. Zatem pomiary przy użyciu wiązki elektronów prostopadłej do podłoża nie byłyby odpowiednie do identyfikacji źródeł emisji z poszczególnych partii pojedynczego nanodrutu.

Po schłodzeniu próbki do temperatury 6 K wybierano pojedyncze nanodrutu do pomiarów. Na początku każdego pomiaru sprawdzano, czy dany obiekt wykazuje emisję optyczną

w badanym zakresie spektralnym poprzez zebranie wstępnego widma katodoluminescencji w czasie, gdy wiązka elektronów wielokrotnie skanowała cały nanodrut. Następnie, gdy nanodrut wykazywał emisję optyczną, wykonywano dokładniejszy pomiar, zbierając widma katodoluminescencji z całej siatki punktów pomiarowych oddalonych od siebie o kilkadziesiąt nanometrów. W związku z tym, że każdemu punktowi przypisane było całe spektrum w wybranym zakresie spektralnym, pojedynczy pomiar pozwala na otrzymanie map katodoluminescencji dla dowolnej długości fali mieszczącej się w badanym zakresie energetycznym. Na Rys. 31 przedstawiono dwie mapy katodoluminescencji z tego samego nanodrutu (Zn,Mg)Te zawierającego cienką wstawkę ZnTe (~7 nm) nałożone na obraz SEM tej heterostruktury. Mapy katodoluminescencji wykonano dla energii odpowiadającym maksimum emisji widocznej w spektrum katodoluminescencji tj. dla 2.39 eV (Rys. 31a) oraz 2.34 eV (Rys. 31b). Widma katodoluminescencji powstałe w wyniku pobudzenia punktowego w pozycji zaznaczonej na obrazie SEM, przedstawione są w odpowiednich okienkach na mapach katodoluminescencji na Rys. 31. W przypadku emisji w wyższej energii zaznaczonej na mapie kolorem pomarańczowym widać, że największa intensywność sygnału pochodzi z dolnych partii nanodrutu. Jednakże należy zaznaczyć, że emisja ta jest wciąż widoczna na widmach katodoluminescencji na całym obszarze nanodrutu z różną intensywnością. Spadek intensywności w pozostałych partiach nanodrutu może być spowodowany nierównomierną grubością otoczki, która jest grubsza zazwyczaj w dolnych partiach nanodrutu. Można zatem wywnioskować, że emisja w 2.39 eV pochodzi z rdzenia nanodrutu (Zn,Mg)Te. Natomiast na mapie katodoluminescencji wykonanej dla energii 2.34 eV zaznaczonej na Rys. 31b kolorem zielonym widać, że źródło tej emisji pochodzi wyłącznie z górnej części nanodrutu. Sygnał ten jest bardziej zlokalizowany i nie występuje w pozostałych częściach nanodrutu. Obszar, w którym mierzono najintensywniejszą emisję optyczną w tej energii odpowiada zakładanej pozycji wstawki osiowej ZnTe wynikającej z procedury wzrostu. Taka sytuacja zaobserwowana została dla wielu nanodrutów. Pozwoliło to na potwierdzenie, że emisja optyczna o niższej energii pochodzi od wstawek osiowych ZnTe, natomiast linia emisyjna w wyższych energiach - od rdzenia nanodrutów (Zn,Mg)Te.

4.2.4. Badanie emisji optycznej z pojedynczych wstawek osiowych ZnTe w nanodrutach (Zn,Mg)Te przy użyciu mikro-fotoluminescencji



Rys. 32 Pomiary mikro-fotoluminescencji w różnych mocach pobudzenia dla pojedynczego nanodrutu z cienką (~ 7 nm) wstawką osiową ZnTe (a) oraz dla nanodrutu z dłuższą (~ 45 nm) wstawką ZnTe. Wykresy w okienkach (a)(b) przedstawiają logarytmiczną zależność intensywności emisji linii X i XX od mocy pobudzenia. Wykładniki otrzymane z dopasowania funkcji wykładniczej do tej zależności przedstawione są przy odpowiednich wykresach. Próbkę pobudzano laserem o długości fali 405 nm. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 7 K.

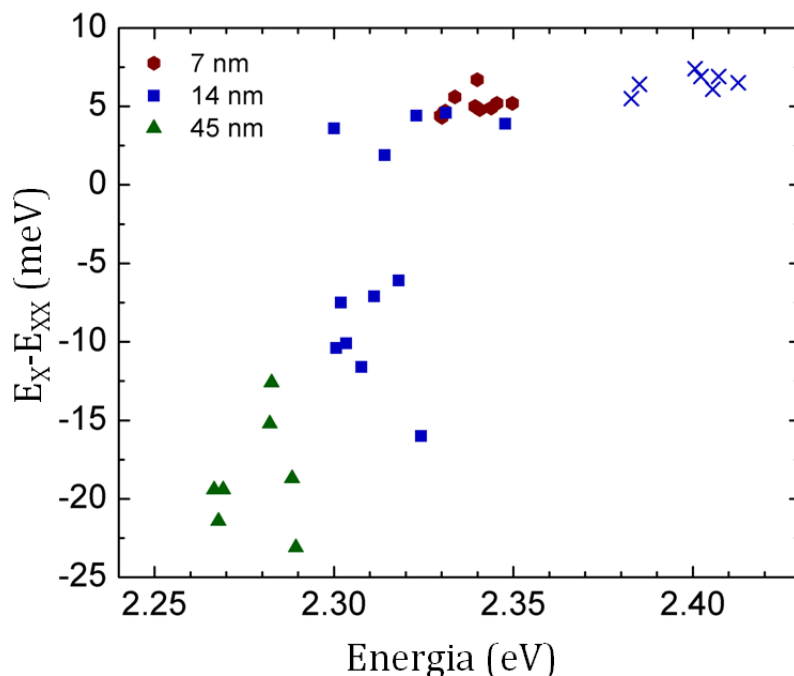
Podobnie jak w przypadku badań katodoluminescencji, w celu zbadania właściwości optycznych pojedynczych nanodrutów (Zn,Mg)Te zawierającego wstawkę osiową ZnTe przy użyciu mikro-fotoluminescencji przygotowano osobne podłoża krzemowe, na które naniesiono nanodrutu z próbek *as grown* stosując procedurę opisaną w rozdziale 3.3.2. W przypadku badań mikro-fotoluminescencji nie ma możliwości podglądu badanych nanodrutów przy użyciu mikroskopu optycznego, dlatego ważne jest przygotowanie próbeki

z odpowiednią gęstością powierzchniową nanodrutów, aby wiązka lasera o średnicy 3 μm pobudzała tylko pojedyncze obiekty.

Linie emisyjne od pojedynczych nanodrutów i kropek w drutach posiadają szerokość spektralną rzędu kilku meV, tzn. są dużo węższe niż w przypadku badań zespołu nanodrutów w makro-fotoluminescencji na próbkach *as grown*. Natomiast pozycje energetyczne tych wąskich linii odpowiadają zakresowi spektralnemu emisji optycznej obserwowanej w badaniach PL oraz CL. Widmo od pojedynczych nanodrutów składa się z emisji od wstawek ZnTe w niższych energiach i emisji z rdzenia (Zn,Mg)Te w wyższych energiach.

Przy małych mocach pobudzania (rzędu kilkudziesięciu μW) emisja optyczna ze wstawek osiowych ZnTe złożona jest z jednej linii o szerokości spektralnej rzędu kilku meV. Widać ją zarówno w pomiarach względnie cienkich wstawek osiowych ZnTe (~ 7 nm) przedstawionych na Rys. 32a w 2.335 eV oraz dla dłuższych wstawek (~ 45 nm) przedstawionych na Rys. 32b w 2.328 eV. Wraz ze wzrostem mocy pobudzania ich intensywność rośnie liniowo ze wykładnikiem 1.0, dlatego też zostały one zidentyfikowane jako linie od pojedynczych ekscytonów (X). W wyższych mocach pobudzania pojawia się dodatkowa linia w niższej energii od linii ekscytonu w przypadku nanodrutów z krótką wstawką ZnTe oraz w wyższej energii w przypadku dłuższych wstawek ZnTe. Intensywność dodatkowych linii rośnie w sposób nadliniowy ze wykładnikiem 1.7 zarówno dla cenniejszej jak i dla dłuższej wstawki. Pozwala to na identyfikację tych linii jako bieksytonów (XX). Obecność pojedynczych ekscytonów i bieksytonów w sygnale pochodzącym ze wstawki osiowej ZnTe świadczy o zerowymiarowym ograniczeniu kwantowym nośników w tej wstawce. W przypadku względnie dużych struktur wytworzonych z ZnTe i (Zn,Mg)Te o rozmiarach, w których nie występuje ograniczenie kwantowe nie pojawia się emisja od kompleksów wieloekscytonowych. Intensywność linii luminescencyjnych rośnie wtedy liniowo z mocą pobudzania, a energia emisji przesuwana jest w stronę niższych energii ze względu na efekt grzania występujący przy dużych mocach lasera. Takie własności ma większość linii pochodzących od rdzenia nanodrutów (Zn,Mg)Te.

Jak zostało to już przedyskutowane w rozdziale 2.4.2 położenie energetyczne linii bieksytonu względem ekscytonu świadczy o oddziaływaniach w kompleksie bieksytonowym, które zależą od przestrzennego rozkładu funkcji falowych nośników tworzących ten kompleks.



Rys. 33 Energia wiązania biekscytonu ($E_X - E_{XX}$) w funkcji energii ekscytonu dla wielu kropek kwantowych ZnTe o różnych długościach w nanodrutach (Zn,Mg)Te. Widoczna jest zmiana z wiążącego na antywiązący charakter oddziaływania w biekscytonie w funkcji energii emisji ekscytonu neutralnego. Temperatura pomiarów wynosiła 7 K. Próbkę pobudzano laserem 405 nm.

W sytuacji, gdy emisja XX pojawia się w niższych energiach niż linia X, biekscyton ma charakter wiążący. W odwrotnej sytuacji, gdy emisja XX jest w wyższych energiach niż linia X, biekscyton ma charakter antywiązący.

W celu uzyskania dokładniejszych informacji o energii wiązania biekscytonu w badanych strukturach, wykonano wiele serii pomiarowych pojedynczych nanodrutów z trzech różnych próbek różniących się średnią długością wstawki ZnTe. Na Rys. 33 zaprezentowano podsumowanie tych badań. Pokazuje on zależność wyznaczonych wartości energii wiązania biekscytonu od energii ekscytonu dla ponad 30 kropek kwantowych ze wszystkich trzech próbek. Zaobserwowano wyraźną tendencję, polegającą na tym, że biekscytony emitowane we względnie niskich energiach, tzn., pochodzące z emisji względnie długich wstawek ZnTe wykazują antywiązący charakter, przy czym wartość bezwzględna energii wiązania biekscytonów osiąga wartości około 20 meV. Z kolei w przypadku emisji ze względnie krótkich wstawek typowym jest wiążący charakter biekscytonu. Wzrost energii wiązania biekscytonów w funkcji energii emisji ekscytonu w zakresie energetycznym od 2.26 eV do 2.35 eV jest niemal liniowy, a zmiana charakteru biekscytonu z antywiązącego do wiążącego występuje przy około 2.33 eV.

Zaobserwowano także niewielką liczbę linii emisyjnych w energiach większych niż 2.35 eV, które wraz ze wzrostem mocy pobudzania zachowują się jak ekscyton i biekscyton (krzyżki

na Rys. 33). Jest to dość zaskakujący wynik ze względu na to, że w tak wysokich energiach nie spodziewano się emisji z kropek kwantowych ZnTe. Emisja ta może pochodzić natomiast ze spontanicznie uformowanych zerowymiarowych struktur wewnątrz rdzenia (Zn,Mg)Te powstałych na skutek fluktuacji koncentracji Mg w rdzeniu.

Wyniki przedstawione na Rys. 33 potwierdzają ponadto, że energia emisji ekscytonów zależy w dużej mierze od długości wstawki ZnTe. W przypadku próbki z najdłuższymi wstawkami, emisja ekscytonowa pojawiały się w zakresie energetycznym od 2.26 eV do 2.29 eV. W próbce, w której średnia długość wstawki wynosi 14 nm, energia ekscytonów mieści się w przedziale od 2.31 eV do 2.34 eV. Ekscytony pochodzące z najmniejszych wstawek (~7 nm) miały energię od 2.33 eV do 2.35 eV. Na energię emisji ekscytonu z kropki kwantowej ZnTe/(Zn,Mg)Te ma wpływ wiele innych czynników oprócz długości wstawki, takich jak: średnica kropki, grubość otoczki, koncentracja Mg w rdzeniu. Te wielkości mogą się nieznacznie różnić w poszczególnych nanodrutach, co wpływa na obserwowany na Rys. 33 rozrzut wartości energii wiązania bieksytonów dla danej energii emisji ekscytonu.

Duże zmiany energii wiązania bieksytonu prowadzące do zmiany charakteru bieksytonu z wiążącego do antywiążącego wraz ze wzrostem rozmiaru wstawki ZnTe spowodowane są najprawdopodobniej poprzez separację przestrzenną elektronów i dziur w tych strukturach, podobnie, jak to było dyskutowane w przypadku samoorganizujących się kropek kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe.

W tym przypadku jednak nie ma tutaj złącza z układem pasm II rodzaju, który byłby odpowiedzialny za separację przestrzenną elektronów i dziur. Odpowiedzialny za to jest najprawdopodobniej efekt piezoelektryczny. Jak już wspomniano na początku rozdziału 4.2 oraz w rozdziale 2.5 płaszczyzny (111) w strukturze blendy cynkowej charakteryzują się niezerową polarnością i są jednocześnie płaszczyznami frontowymi nanodrutów (Zn,Mg)Te. Zatem obecność naprężenia spowodowanego niedopasowaniem sieciowym między rdzeniem i otoczką (Zn,Mg)Te, a wstawką ZnTe może spowodować pojawienie efektywnego pola elektrycznego powodującego separację przestrzenną elektronów i dziur wzdłuż osi nanodrutu.

Z drugiej strony należy się spodziewać, że separacja przestrzenna nośników powinna być ograniczona rozmiarem wstawki ZnTe ze względu na ograniczenie kwantowe. Jest to najprawdopodobniej główna przyczyna zaobserwowanej zależności energii wiązania bieksytonu od wielkości kropki kwantowej ZnTe w nanodrucie (Zn,Mg)Te.

4.2.5. Podsumowanie rozdziału

Wytworzone zostały nanodruty (Zn,Mg)Te posiadającą wstawkę osiową ZnTe przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych techniką VLS. Do struktur tych dodatkowo została dodana otoczka (Zn,Mg)Te, której zadaniem jest pasywacja stanów powierzchniowych, a tym samym wzmocnienie emisji optycznej. Badania foto- i katodoluminescencji tych nanostruktur wykazały obecność dwóch linii emisyjnych.

Linia o mniejszej energii pochodzi od wstawki osiowej ZnTe, natomiast wyżej energetyczna linia z rdzenia (Zn,Mg)Te. Identyfikacja ta wynika bezpośrednio z porównania widma fotoluminescencji badanych struktur z próbkami referencyjnymi bez wstawek ZnTe. Potwierdzają ją także badania katodoluminescencji przeprowadzone na pojedynczych nanodrutach, które wykazują, że źródło emisji optycznej w niższych energiach znajduje się w górnej części nanodrutu, a jego rozmiar jest ograniczony przestrzennie.

Badania mikro-fotoluminescencji przeprowadzone na pojedynczych nanodrutach wykazały obecność linii ekscytonowych i bieksytonowych w widmie optycznym ze wstawki osiowej ZnTe. Obecność bieksytonów wskazuje na zerowymiarowe ograniczenie kwantowe nośników we wstawkach osiowych ZnTe, ponieważ w przypadku struktur o wyższej wymiarowości wytworzonych z tych samych półprzewodników linie te nie były do tej pory obserwowane.

Szczególnie istotnym wynikiem było wyznaczenie zależności energii wiązania bieksytonów dla różnych długości wstawek osiowych. Jej wartość znajduje się w przedziale od -23 meV do 7 meV a charakter wiązania zmienia się z wiążącego na antywiązący wraz ze wzrostem długości wstawki osiowej.

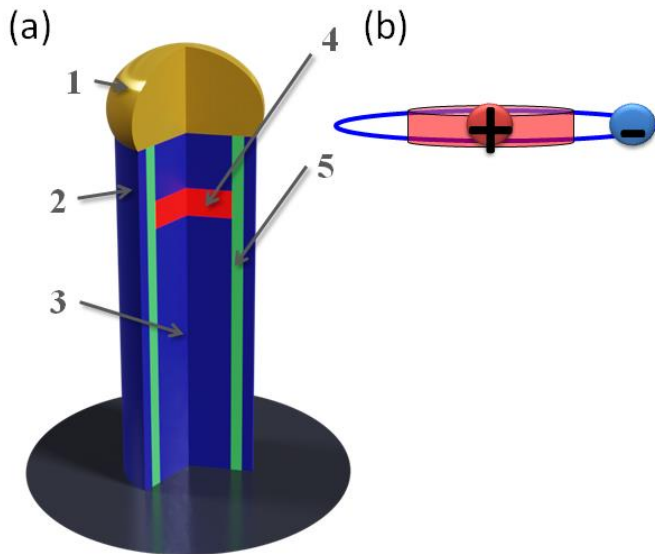
Interpretacja tego efektu związana jest z przestrzenną separacją elektronów i dziur. W przypadku kropek kwantowych w nanodrutach zorientowanych w kierunku (111) przyczyną tego efektu jest najprawdopodobniej efekt piezoelektryczny i związane z nim pola elektryczne wzdłuż osi nanodrutu. Z drugiej strony funkcje falowe zarówno elektronów, jak i dziur są ograniczone barierą potencjału. Powoduje to, że separacja przestrzenna elektronów i dziur zadana jest przez rozmiar kropki. Im większa kropka kwantowa tym funkcje falowe elektronów i dziur mogą być bardziej rozdzielone przestrzennie.

Jak było to już dyskutowane w poprzednim rozdziale, im większa separacja przestrzenna funkcji falowych elektronów i dziur tym silniejsze jest odpychające oddziaływanie dipol-dipol w kompleksie bieksytonowym, co prowadzi do obniżenia energii wiązania bieksytonu, a co za tym idzie do obserwowanych efektów zależnych od wielkości wstawki ZnTe. W konsekwencji, energia wiązania bieksytonu może zmienić swój charakter z wiążącego na antywiązący, co jest obserwowane w eksperymencie.

Zaprezentowane w tym rozdziale badania wnoszą istotny wkład w wiedzę na temat właściwości optycznych kropek kwantowych w nanodrutach. Zgodnie z naszym stanem wiedzy nie było do tej pory podobnych badań przeprowadzonych w analogicznych strukturach wytworzonych z innych półprzewodników.

4.3. Kropki kwantowe II rodzaju w nanodrutach

Nanodrutki badane w tym rozdziale posiadają rdzeń $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$, zawierający wstawkę osiową $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$, charakteryzującą się mniejszą przerwą energetyczną niż przerwa rdzenia. Dodatkowo badane nanodrutki posiadają dwie otoczki: ZnSe oraz $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$. Pierwsza z nich jest bardzo cienka (1-3 warstwy atomowe) i tworzy układ pasm II rodzaju z półprzewodnikiem rdzenia i kropki kwantowej w kierunku radialnym nanodrutki. Obecność otoczki ZnSe powinna zatem skutkować przestrzenną separacją elektronów i dziur w taki sposób, że elektrony lokalizują się w otoczce ZnSe, a dziury w kropce kwantowej $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$ (Rys. 34b). Przyciągające oddziaływanie kulombowskie powinno natomiast zapobiec delokalizacji funkcji falowej elektronu w kierunku osiowym nanodrutki. Obecność drugiej otoczki, $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$, ma na celu wzmocnienie emisji optycznej z nanodrutków poprzez pasywację stanów powierzchniowych, analogicznie jak w przypadku nanodrutków badanych w poprzednim rozdziale. Schemat nanodrutków opisanych w tym rozdziale przedstawiono na Rys. 34.



Rys. 34 (a) Schemat badanych nanodrutków 1- kropla eutektyk Au/Si, 2- zewnętrzna otoczka $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$, 3- rdzeń $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$, 4- wstawka osiowa $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$, 5- wewnętrzna otoczka ZnSe. (b) Schemat prezentujący przestrzenną separację elektronów i dziur występującą na interfejsie wstawki $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$ i otoczki ZnSe. Zaadaptowano z pracy [P3] za zgodą Royal Society of Chemistry.

W ten sposób, w wytworzonej strukturze spodziewana jest lokalizacja dziur elektronowych w kropce kwantowej $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$, a elektrony będą tworzyły, w idealnym przypadku, toroidalną funkcję falową wokół kropki kwantowej. Jest to zatem obiecująca konfiguracja w kontekście obserwacji ekscytonowego efektu Aharonova-Bohma, jak to było już dyskutowane w rozdziale 2.4.4.

Podobnie jak w rozdziale 4.2, na początku zostanie przedstawiony wzrost nanodrutów przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych oraz charakteryzacja ich morfologii przy użyciu SEM oraz TEM. Następnie zostaną przedstawione wyniki niskotemperaturowej fotoluminescencji dla nanodrutów ze wstawką i bez wstawki osiowej $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$ posiadających różne grubości otoczki ZnSe. Przeprowadzona zostanie ponadto identyfikacja linii emisyjnych z kropek kwantowych w nanodrutach oraz z rdzeni nanodrutów za pomocą pomiarów katodoluminescencji. Dodatkowo pokazane zostaną badania TRPL potwierdzające znaczne wydłużenie czasu życia ekscytonów w kropkach kwantowych w obecności otoczki ZnSe. W kolejnym kroku przedstawione będą właściwości optyczne pojedynczych nanodrutów zbadane za pomocą mikro-fotoluminescencji. Zaobserwowane w nich zostały linie bieksytonów w widmach od pojedynczych kropek kwantowych II rodzaju w nanodrutach oraz wyznaczona została energia wiązania tego kompleksu dla wielu kropek. Na koniec podjęta została próba pomiaru ekscytonowego efektu Aharonova-Bohma na pojedynczych kropkach kwantowych II rodzaju w nanodrutach.

W przedstawionych w tym rozdziale badaniach, mój udział polegał na wykonaniu wszystkich struktur i wykonaniu badań optycznych i ich opracowaniu. Obrazowanie TEM zostało wykonane przez dr. hab. Sławomira Kreta oraz dr inż. Annę Kaletę. Dr Małgorzata Szymura brała udział w pomiarach TRPL. Pomiaru μPL w polu magnetycznych pojedynczych nanodrutów wykonałem w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego w zespole prof. dr hab. Piotra Kossackiego. Przy części wzrostów i pomiarach optycznych współpracowałem z dr. Rosenem Georgievem oraz dr. inż. Maciejem Wójcikiem. Wyniki były konsultowane z prof. dr. hab. Tomaszem Wojtowiczem, prof. dr. hab. Grzegorzem Karczewskim. Dr hab. Piotr Wojnar brał udział w większości badań i je nadzorował.

Większość badań przedstawionych w tym rozdziale zostało opublikowanych w pracy:

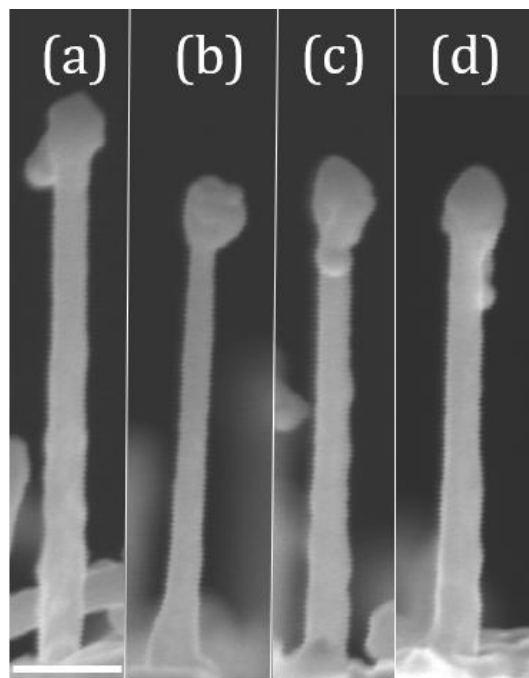
P. Baranowski, M. Szymura, A. Kaleta, S. Kret, M. Wójcik, R. Georgiev, S. Chusnutdinow, G. Karczewski, T. Wojtowicz, L. T. Baczewski, P. Wojnar, „Carrier separation in type-II quantum dots inserted in (Zn,Mg)Te/ZnSe nanowires”, *Nanoscale*, 2023, **15**, 4143, DOI: 10.1039/D2NR05351A.

4.3.1. Wzrost nanodrutów zawierających kropkę kwantową II rodzaju

Procedura wzrostu nanodrutów badanych w tym rozdziale jest do pewnego stopnia analogiczna do tej przedstawionej w rozdziale 4.2.1. Strumienie atomowe Te, Zn oraz Mg wynoszą odpowiednio $4.5 \cdot 10^{-7}$, $2 \cdot 10^{-7}$ i $1.5 \cdot 10^{-8}$ Torr, a wzrost rdzenia nanodrutów odbywa się przy zastosowaniu mechanizmu para-ciecz-ciało stałe stosując procedurę wzrostu opisaną szczegółowo w rozdziale 3.1.2. Po wzroście nanodrutu $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$ trwającym 23 min w temperaturze podłoża 410°C wytworzona zostaje wstawka osiowa $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$. Odbywa się to poprzez naprzemienne zamykanie na 1 s i otwieranie na 0.5 s strumienia Mg przez 15 s. Średnią długość wstawek oszacowano na 15 nm. Natomiast średnia koncentracja Mg we wstawce osiowej jest trzy razy mniejsza niż w rdzeniu i wynosi 0.03. Dodanie Mg do kropki kwantowej ma na celu zredukowanie naprężeń między wstawką a rdzeniem, a co za tym idzie zwiększenie intensywności emisji optycznej. Żeby zmniejszyć intensywność emisji optycznej z rdzenia nanodrutu uwydatniając emisję ze wstawki $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$ skrócony został czas wzrostu rdzenia nanodrutów, który był hodowany krócej niż w przypadku nanodrutów przedstawionych w dziale 4.2 tj. przez 23 min przed wstawką i 3 min po wstawce. Najważniejszą modyfikacją wzrostu jest natomiast dodanie cienkiej otoczki ZnSe. W tym celu, po zakończonym procesie wzrostu rdzenia $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$ ze wstawką $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$, próbkę przetransferowano do drugiej komory MBE (PREVAC) w warunkach ultra wysokiej próżni. Po ustabilizowaniu temperatury podłoża na 300°C w atmosferze Zn, zamknięto strumień Zn i otwarto strumień Se. Czas ekspozycji na strumień Se zmieniał się w zależności od próbki i mieścił się w przedziale od 60 s do 300 s. Po wykonaniu cienkiej otoczki ZnSe próbkę przełożono z powrotem do pierwszej komory MBE, w celu wytworzenia otoczki pasywacyjnej $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$. Do wzrostu otoczki nie zmieniono strumieni atomowych Zn, Te, Mg, natomiast temperaturę podłoża ustawiono na 350°C . Wzrost zewnętrznej otoczki trwał 10 min, co odpowiada średniej grubości 15 nm.

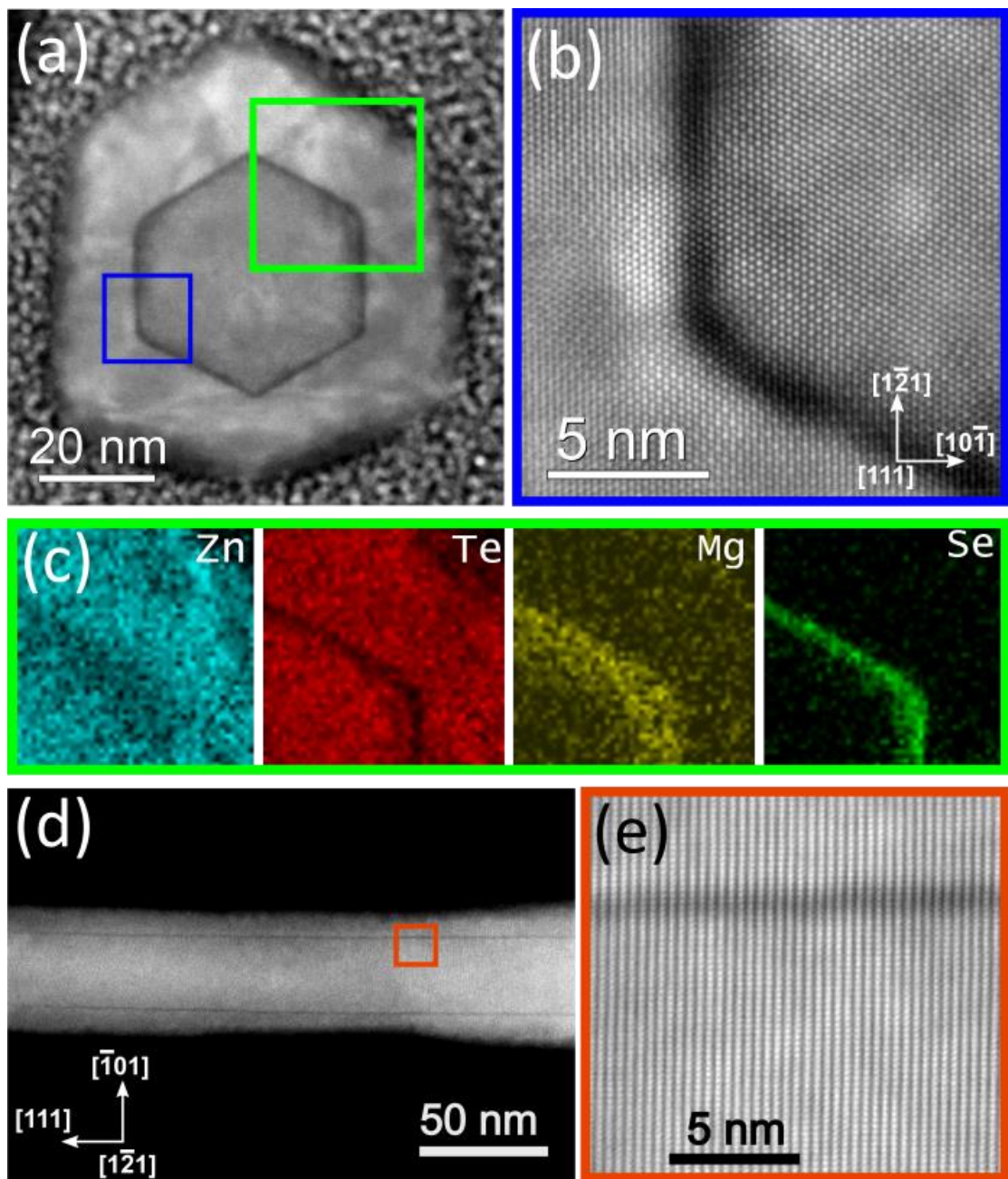
4.3.2. Morfologia nanodrutów (Zn,Mg)Te z wewnętrzną otoczką ZnSe

Morfologia wytworzonych nanodrutów została zbadana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), wykorzystując przy tym także metodę spektroskopową badania składu chemicznego EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy).



Rys. 35 (a)(b)(c)(d)Obraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) nanodrutów badanych w tym dziale. Skala oznacza 200 nm. Napięcie przyspieszające wynosi- 5 kV, prąd wiązki- 40 pA.

Na Rys. 35 przedstawiony jest obraz SEM przykładowych nanodrutów wytworzonych w wyniku wyżej opisanej procedury. Po zmierzeniu rozmiarów wielu nanodrutów stwierdzono, że ich długość znajduje się w przedziale od $0.6\ \mu\text{m}$ do $1.5\ \mu\text{m}$, a ich szerokość zmierzona w połowie wysokości nanodrutu, zmienia się od 70 nm do 90 nm. Dla porównania nanodrutu $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$ bez otoczek były znacząco cieńsze i ich średnica mieści się w przedziale od 40 nm do 60 nm. Porównując te parametry można zatem oszacować średnią grubość otoczki, która wynosi ok. 15 nm. Rozmiary te są dość podobne jak w przypadku nanodrutów omawianych w rozdziale 4.2, które nie posiadały otoczki ZnSe. Nie jest to jednak zaskakujący wynik, ponieważ grubość otoczki ZnSe szacujemy tylko na 1-2 nm i ma ona niewielki wpływ na rozmiary zewnętrzna nanodrutów mierzone w mikroskopie SEM.

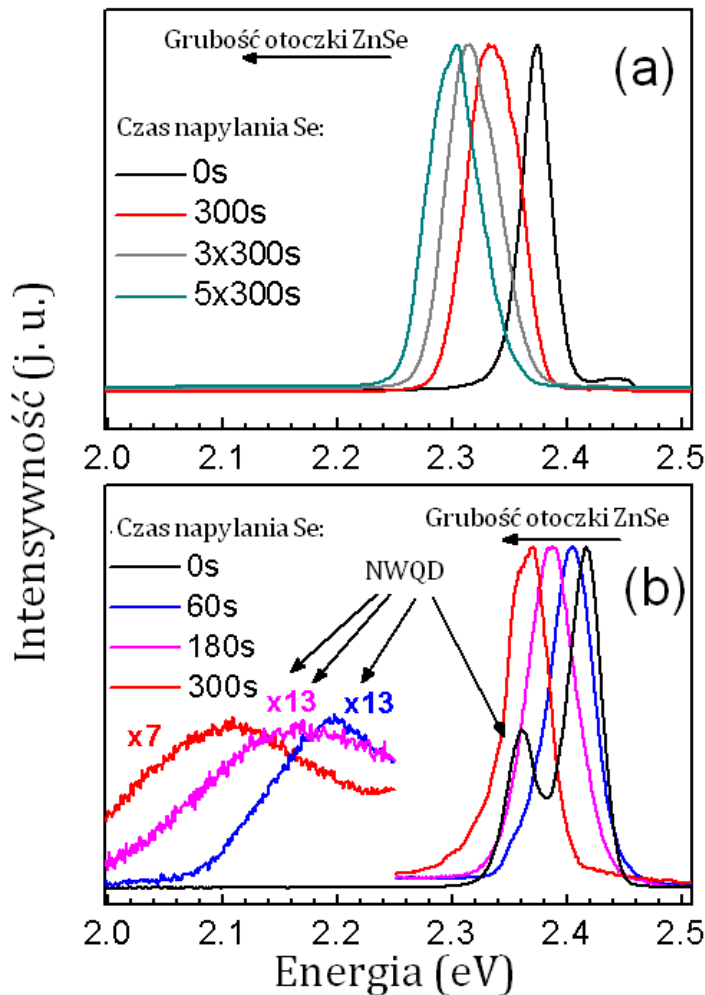


Rys. 36 (a) Obraz STEM przedstawiający przekrój wybranego nanodrutu wraz z jego kształtem i grubością otoczek. (b) Powiększenie pokazujące zachowanie epitaksjalnej relacji między rdzeniem a otoczkami zaznaczone niebieskim kolorem na rys. (a). (c) Mapy EDS pokazujące przestrzenną dystrybucję atomów Zn, Te, Mg i Se w obszarze zaznaczonym zielonym kolorem na rys. (a). (d) Widok z bocznej perspektywy na nanodrut w płaszczyźnie [1-21]. (e) Przybliżenie obszaru zaznaczonego pomarańczowym kolorem na rys. (d) potwierdzające zachowanie epitaksjalnej relacji między rdzeniem a otoczkami wzdłuż całej osi nanodrutu. Pomiary wykonali S. Kret oraz A. Kaleta. Zaadaptowano z pracy [P3] za zgodą Royal Society of Chemistry.

W celu uzyskania bardziej szczegółowych informacji dotyczących morfologii badanych nanodrutów, przeprowadzono badania TEM oraz EDS na wybranych strukturach. Na Rys. 36a został przedstawiony przekrój jednego z otrzymanych nanodrutów. Różne intensywności sygnału są spowodowane głównie przez kontrast liczby atomowej (Z contrast), który wskazuje na inny skład chemiczny otoczek. Na Rys. 36a widać rdzeń nanodrutu o kształcie heksagonalnym otoczony dwoma otoczkami. Pierwsza z nich jest bardzo cienka, ok. 1-2 nm i jest widoczna jako ciemny obszar tworzący heksagonalny kształt wokół rdzenia. Zewnętrzna otoczka ma grubość w przedziale od 15 do 20 nm, a jej jasność jest podobna do jasności rdzenia. Powiększenie przedstawione na Rys. 36b wykazuje, że została zachowana relacja epitaksjalna między rdzeniem i obydwoma otoczkami. Nanodrut zbudowany jest z (Zn,Mg)Te o strukturze blendy cynkowej i osi wzrostu zorientowanej w kierunku krystalograficznym (111). Za pomocą pomiarów EDS przedstawionych na Rys. 36c wyznaczony został skład chemiczny badanej heterostruktury. Widać na nich obecność atomów Zn, Mg i Te w różnych koncentracjach w całym przekroju nanodrutu. Atomy Se występują tylko we wewnętrznej otoczce i nie widać ich znaczącej dyfuzji do rdzenia lub zewnętrznej otoczki. Widać również, że otoczka ZnSe jest dobrze uformowana ze wszystkich stron, pomimo tego, że ma tylko 1-2 nm grubości. Porównując profile EDS atomów Se i Te, można zauważyć znaczący spadek koncentracji Te w miejscu odpowiadającym wewnętrznej otoczce. Nie można jednak wykluczyć niewielkiego mieszania się atomów Se i Te w tym obszarze. Koncentracja Mg w rdzeniu i otoczce wynosi średnio 9%. Widać jednak wyraźny wzrost koncentracji Mg w pobliżu interfejsu między rdzeniem a pierwszą otoczką, aż do około 35%. Efekt ten nie jest spodziewany na podstawie procedury wzrostu i może świadczyć o tendencji atomów Mg do migracji w kierunku zewnętrznych ścianek w trakcie wzrostu rdzenia (Zn,Mg)Te. Na Rys. 36d oraz Rys. 36e zostały przedstawione obrazy STEM pojedynczego nanodrutu wzdłuż płaszczyzny [1-21] (widok z boku). Widać na nim dobrze uformowaną cienką otoczkę zawierającą atomy Se wzdłuż osi nanodrutu (ciemny obszar).

4.3.3. Wpływ wewnętrznej otoczki ZnSe na emisję optyczną z zespołu nanodrutów (Zn,Mg)Te

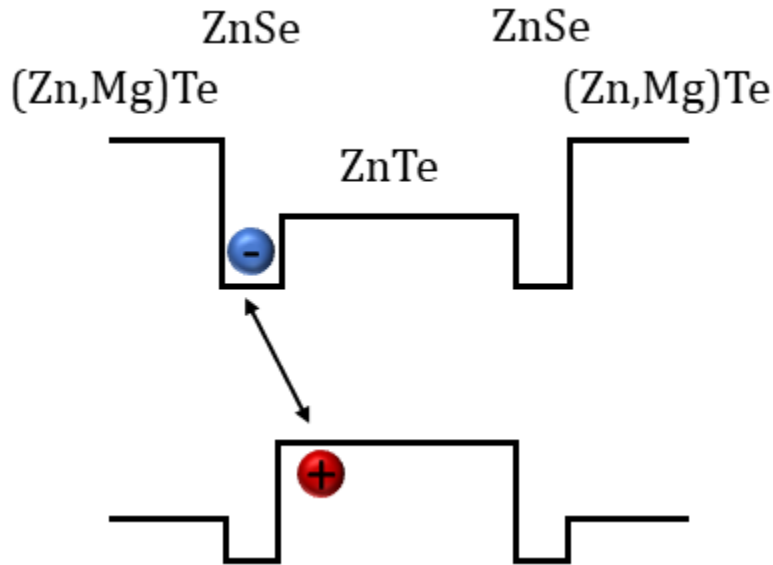
Widma niskotemperaturowej fotoluminescencji dla referencyjnych nanodrutów $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}/\text{ZnSe}/\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$ typu rdzeń/otoczka/otoczka bez wstawki osiowej są przedstawione na Rys. 37a. Zaprezentowane są tam wyniki pomiarów trzech próbek z różną grubością otoczki wynoszącej od 1 do 5 warstw atomowych ZnSe oraz nanodrutów $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$ niezawierających otoczki ZnSe.



Rys. 37 Znormalizowane widma fotoluminescencji (PL) z nanodrutów $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}/\text{ZnSe}/\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$ typu rdzeń/otoczek/otoczek z różną grubością otoczki ZnSe bez wstawek osiowych. (a) oraz ze wstawkami osiowymi $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$ (b). Czarne linie reprezentują pomiary dla próbek referencyjnych bez wewnętrznej otoczki ZnSe. Widoczne jest wyraźne przesunięcie widma w kierunku niższych energii wraz ze wzrostem grubości otoczki ZnSe. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 7 K. Próbkę pobudzano laserem o długości fali 405 nm. Zaadaptowano z pracy [P3] za zgodą Royal Society of Chemistry.

Dla tej próbki zaobserwowano emisję w najwyższej energii tj. 2.38 eV- czarna linia na Rys. 37a. Wraz ze wzrostem grubości otoczki ZnSe widoczne jest przesunięcie emisji w stronę niższych energii do 2.30 eV w przypadku najgrubszej otoczki ZnSe. Na Rys. 37b przedstawiono wyniki pomiarów dla próbek z nanodrutami $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}/\text{ZnSe}/\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$ zawierającymi wstawkę osiową $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$ w rdzeniu. Jej obecność powoduje pojawienie się dodatkowej emisji w niższych energiach od emisji ze rdzenia nanodrutu. Wraz ze wzrostem czasu wystawienia próbki na strumień Se w trakcie wzrostu otoczki ZnSe również widoczne jest przesunięcie emisji ze wstawek osiowych w stronę niższych energii od 2.36 eV

w przypadku bez otoczki ZnSe do 2.11 eV przy największej grubości ZnSe. Jednocześnie zauważalny jest spadek intensywności emisji o jeden rząd wielkości. Zarówno przesunięcie energii emisji z kropek kwantowych $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$ w kierunku niższych energii jak i spadek intensywności luminescencji sugerują zmianę układu pasm z I rodzaju na II rodzaj spowodowaną obecnością otoczki ZnSe.



Rys. 38 Schemat układu pasm w badanych nanodrutach przy wstawce osiowej ZnTe. Elektrony migrują do otoczki ZnSe, natomiast dziury do wstawki osiowej ZnTe.

Spodziewamy się, że złącze ZnTe/ZnSe charakteryzuje się układem II rodzaju, przy czym elektrony będą miały tendencję do lokalizacji w ZnSe, a dziury w ZnTe [12]. Schematycznie zostało to pokazane na Rys. 38. Przerwa energetyczna ZnTe i ZnSe w niskich temperaturach wynosi odpowiednio 2.39 eV i 2.82 eV, a energia przejścia skośnego przestrzennie na interfejsie II rodzaju wynosi 2.09 eV [11,12]. Obecność Mg we wstawce osiowej nie powinna natomiast zmienić charakteru układu pasm na złączu, lecz może mieć wpływ na energię emisji. Na podstawie dostępnej literatury [11,47] można przyjąć, że przerwa energetyczna (Zn,Mg)Te wraz ze wzrostem koncentracji Mg rośnie niemal liniowo do koncentracji Mg 0.5, przy czym zwiększenie to wynosi 8.5 meV na jeden procent atomowy. Dodatkowo przesunięcie pasma walencyjnego wynosi około 1/3 różnicy przerwy energetycznej [12]. W związku z tym energia przejścia optycznego na interfejsie (Zn,Mg)Te/ZnSe powinna wzrosnąć o 2.8 meV na jeden procent Mg przy jednoczesnym zachowaniu układu pasm II rodzaju dla wszystkich koncentracji Mg. W efekcie energia emisji ze złącza $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}/\text{ZnSe}$ powinna wynosić 2.10 eV, co jest wartością zbliżoną do energii obserwowanej doświadczalnie w widmie emisji optycznej kropek kwantowych z najgrubszą otoczką ZnSe, 2.11 eV. Na skutek wzajemnego ułożenia pasm, dziury i elektrony powinny być odseparowane przestrzennie w taki sposób, że dziury powinny być zlokalizowane we

wstawce $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$, natomiast elektrony w otoczce ZnSe. Przy malejącej grubości wewnętrznej otoczki ZnSe, na skutek rosnącej roli ograniczenia kwantowego, spodziewane jest przesunięcie energii emisji w stronę wyższych energii, co jest również obserwowane eksperymentalnie.

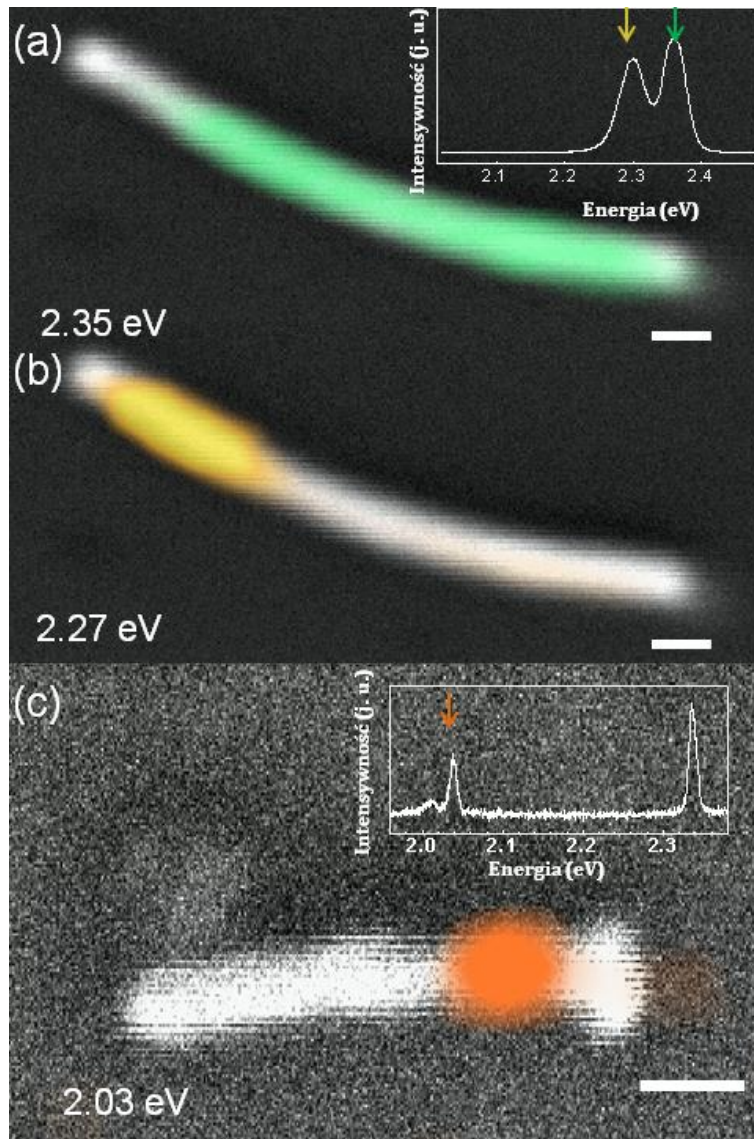
W powyższych rozważaniach założono, że wewnętrzna otoczka wytworzona jest z ZnSe. Należy jednak przedyskutować jaki wpływ na energię emisji może mieć mieszanie się atomów Se i Te w tej otoczce, prowadząc do powstania półprzewodnikowego roztworu stałego Zn(Se,Te). Przerwa energetyczna tego półprzewodnika nie zależy liniowo od zawartości Se [191]. Początkowy wzrost koncentracji Se w tym związku powoduje obniżenie przerwy energetycznej, przy czym minimalna jej wartość wynosi 2.20 eV dla koncentracji Se równej 35%. Następnie następuje wzrost energii emisji aż do 2.89 eV dla czystego ZnSe. W literaturze efekt ten znany jest jako *bowing effect*. Na podstawie badań EDS wiadomo natomiast, że koncentracja Se w wewnętrznej otoczce wynosi co najmniej 65%, co odpowiada przerwie energetycznej równej co najmniej 2.30 eV. W związku z tym, że najniższa zaobserwowana energia emisji z badanych nanostruktur wynosi 2.11 eV, można wywnioskować, że emisja ta nie pochodzi z rekombinacji elektronów i dziur znajdujących się wyłącznie w otoczce Zn(Se,Te). Należy się natomiast spodziewać, że w przypadku uformowania się wewnętrznej otoczki Zn(Se,Te) układ pasm II rodzaju również na złączu $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}/\text{Zn}(\text{Se},\text{Te})$, powinien być zachowany, co doprowadzi przestrzennej separacji elektronów i dziur. Taka sytuacja jest spójna zarówno ze obserwowaną energią emisji optycznej w 2.11 eV jak i z zaobserwowanym zmniejszeniem intensywności fotoluminescencji w obecności wewnętrznej otoczki. Tak więc podsumowując to rozważanie, nie można wprawdzie wykluczyć dyfuzji Te do otoczki ZnSe, ale nie powinno to mieć wpływu na charakter złącza między kropką kwantową a otoczką.

Wpływ innych czynników, które mogłyby potencjalnie zmienić energię emisji ze wstawki $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$ takich jak ograniczenia kwantowe dziur we wstawce lub naprężenia spowodowane obecnością otoczki ZnSe są najprawdopodobniej mało istotne w wytworzonych heterostrukturach. Rdzenie nanodrutów mają średnicę od 40 do 60 nm i są zdecydowanie zbyt duże, żeby kwantowy efekt rozmiarowy dla dziur w znaczący sposób wpływał na energię emisji. Naprężenie spowodowane obecnością niedopasowanej sieciowo otoczki ZnSe na rdzeń (Zn,Mg)Te powinien natomiast skutkować wzrostem energii emisji optycznej wraz ze wzrostem grubości ZnSe ze względu na wzrost naprężenia ściskającego rdzeń. Obserwowany jest natomiast odwrotny efekt, co wskazuje na to, że naprężenie nie ma decydującego wpływu na energię emisji w tym przypadku.

4.3.4. Identyfikacja emisji optycznej z kropek kwantowych II rodzaju i rdzeni nanodrutów przy użyciu katodoluminescencji

Na podstawie badań przeprowadzonych w rozdziale 4.3.3 nie można jeszcze jednoznacznie przypisać emisji optycznej w niższych energiach jako emisji ze wstawek osiowych $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$. Aby to wykazać, przeprowadzone zostały pomiary katodoluminescencji nanodrutów z dwóch różnych próbek różniących się od siebie czasem napyłania Se przy wytwarzaniu otoczki ZnSe. W celu wykonania pomiarów pojedynczych obiektów, nanodrutu zostały ponownie rozrzucone na czyste podłoże krzemowe, w sposób opisany w rozdziale 3.3.2. Na Rys. 39 przedstawione są wyniki mapowania katodoluminescencji dwóch przykładowych nanodrutów pochodzących z różnych próbek. Pierwszy nanodrut zawiera znacznie cieńszą otoczkę ZnSe, ponieważ był on wystawiony przez tylko 20s na strumień Se podczas wzrostu otoczki. Dwie monochromatyczne mapy katodoluminescencji pierwszego nanodrutu wykonane dla energii emisji 2.35 eV i 2.27 eV po nałożeniu na obraz SEM zostały przedstawione odpowiednio na Rys. 39a i Rys. 39b.

Energie emisji, dla których przeprowadzone zostało mapowanie katodoluminescencji odpowiadają maksimum linii zaobserwowanych na widmie katodoluminescencji z wybranego nanodrutu, które zostało przedstawione w okienku na Rys. 39a. Na mapie katodoluminescencji odpowiadającej energii emisji 2.35 eV, obserwuje się emisję z niemal całego nanodrutu (zielony obszar). Można zatem wywnioskować, że emisja w tej energii pochodzi z rekombinacji elektronów i dziur w rdzeniu nanodrutu. Inna sytuacja ma miejsce w przypadku mapy zmierzonej w niższej energii (2.27 eV) przedstawionej na Rys. 39b. Widać wyraźnie, że emisja światła pochodzi ze względnie małego obszaru znajdującego się w górnej partii nanodrutu, odpowiadającej pozycji wstawki $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$ (żółty obszar). Na Rys. 39c została przedstawiona mapa katodoluminescencji innego nanodrutu z grubszą otoczką ZnSe, która powstała przez wystawienie nanodrutu na strumień selenu przez 300 s. W tym przypadku energia emisji ze wstawki $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$ spodziewana jest znacznie niższej energii, a jej intensywność jest o rząd wielkości słabsza niż w przypadku nanodrutu przedstawionego na Rys. 39a i Rys. 39b. Mapa katodoluminescencji została zmierzona w energii 2.03 eV odpowiadającej maksimum nisko-energetycznej linii emisyjnej zaobserwowanej w widmie katodoluminescencji nanodrutu przedstawionym na Rys. 39c. Również w tym przypadku obserwuje się, że emisja ta pomimo względnie niewielkiej intensywności pochodzi z krótkiego fragmentu nanodrutu z pozycji, w której spodziewamy się kropki kwantowej. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów katodoluminescencji można zatem wywnioskować, że wszystkie linie emisyjne widoczne na Rys. 37 pochodzą w z nanodrutów, a nie z obszarów pomiędzy nanodrutami. Widać również w sposób powtarzalny, że emisja w niższej energii pochodzi z regionów odpowiadającym pozycjom wstawek osiowych $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$, a emisja o większej energii pochodzi z rdzenia nanodrutów.



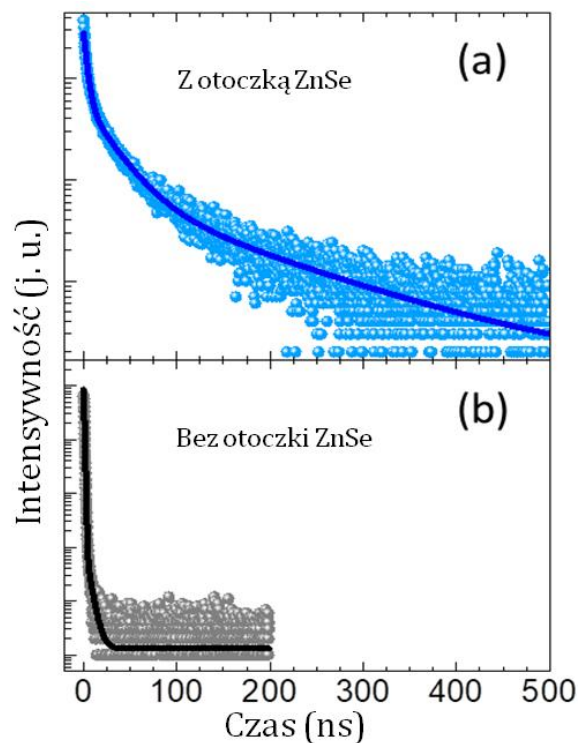
Rys. 39 Monochromatyczne mapy katodoluminescencji nałożone na obrazy SEM pojedynczych nanodrutów $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}/\text{ZnSe}/\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$ zawierających wstawkę osiową $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$. (a)(b) Mapa katodoluminescencji nanodrutu zawierającego cienką otoczkę ZnSe (Se napyłany przez 20 s) wykonana dla emisji w energii 2.35 eV (a) i 2.27 eV (b). Wstawka w (a) przedstawia widmo katodoluminescencji wybranego nanodrutu, na podstawie którego wybrano energię emisji mapowania. (c) Mapa katodoluminescencji w 2.03 eV nanodrutu z grubszą otoczką ZnSe powstałą przez napyłanie Se przez 300 s wraz z widmem katodoluminescencji. Wszystkie zaznaczone skale liniowe odpowiadają 100 nm. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 7 K, napięcie przyspieszające- 15 kV, prąd wiązki- 1.2 nA. Zaadaptowano z pracy [P3] za zgodą Royal Society of Chemistry.

Spadek intensywności przejść optycznych od wstawek $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$ wraz ze wzrostem grubości otoczki ZnSe spowodowany jest najprawdopodobniej przez separację przestrzenną elektronów i dziur. Jak już zostało wspomniane na początku tego rozdziału, spodziewana jest

tendencja elektronów do lokalizacji w ZnSe, a dziur we wstawce $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$ ze względu na ułożenie pasm energetycznych.

4.3.5. Czas życia ekscytonów w kropkach kwantowych w nanodrutach z otoczką ZnSe

Podobnie jak w przypadku badań opisanych w rozdziale 4.1.4 spodziewamy się, że bezpośrednim efektem wynikającym z przestrzennej separacji elektronów i dziur na interfejsie między wstawką $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$, a otoczką ZnSe będzie wydłużony czas życia ekscytonów w tych strukturach. Przeprowadzone zostały pomiary fotoluminescencji czasowo rozdzielonej, w których zbadane zostały zaniki fotoluminescencji z dwóch próbek zawierających wstawki osiowe $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$. Pierwsza próbka posiada wewnętrzną otoczkę ZnSe powstałą poprzez wystawienie nanodrutu na strumień Se przez 300 s, natomiast druga próbka nie zawiera ZnSe i służy za referencję. Zaniki fotoluminescencji z obydwu próbek przedstawiono na Rys. 40.



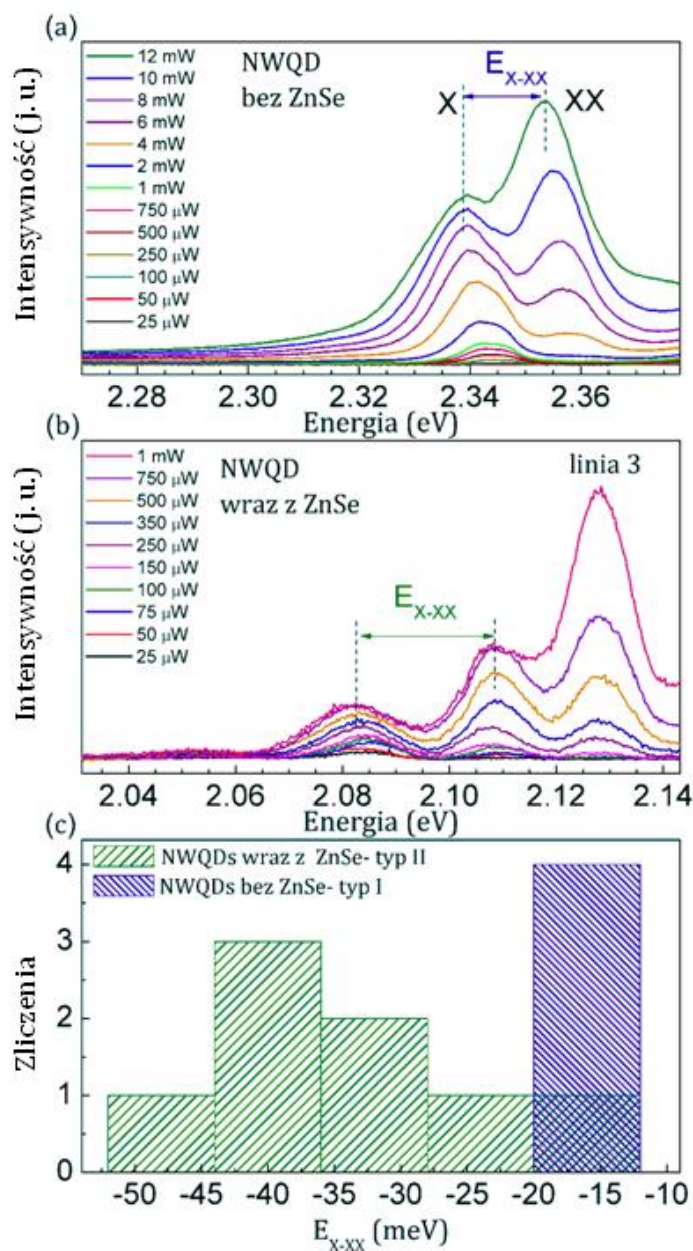
Rys. 40 Znormalizowane zaniki fotoluminescencji pochodzącej ze wstawek osiowych $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$ w nanodrutach z wewnętrzną otoczką ZnSe (a) oraz w nanodrutach bez otoczki ZnSe służący za referencję (b). Pomiary wykonano w temperaturze 7 K. Próbkę pobudzano laserem o długości fali 400 nm. Zaadaptowano z pracy [P3] za zgodą Royal Society of Chemistry.

Pomiary zaniku fotoluminescencji wykonane zostały na próbkach *as grown*, tzn. pobudzany był jednocześnie zespół nanodrutów. Luminescencja z pojedynczych nanodrutów była zbyt

mało intensywna, aby wykonać na niej wiarygodne pomiary rozdzielone w czasie. Na Rys. 40a przedstawiony jest zanik fotoluminescencji dla pierwszej próbki (z otoczką ZnSe) zmierzony w energii emisji równej 2.14 eV czyli pochodzącej od kropek kwantowych $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$. Analogiczny pomiar wykonano dla fotoluminescencji z próbki referencyjnej dla energii emisji 2.37 eV odpowiadającej również świeceniu z kropek kwantowych $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$ tylko bez otoczki ZnSe, Rys. 40b. Pomiar dla nanodrutów posiadających otoczkę ZnSe wykazał znacząco dłuższy zanik fotoluminescencji w porównaniu do próbki referencyjnej bez otoczki ZnSe. Zanik sygnału fotoluminescencji z próbki referencyjnej jest na tyle szybki, że jest on bliski zdolności rozdzielczej układu pomiarowego. W przypadku zaniku fotoluminescencji pokazanego na Rys. 40a zaobserwowano, że odbiega on znacząco od zaniku monoeksponencjalnego. Dlatego też została dopasowana funkcja wieloeksponencjalna, na podstawie której wyznaczono średni czas zaniku (ze wzoru 4.1) wynoszący 54 ns. Jest on zdecydowanie dłuższy, niż w przypadku próbki referencyjnej, gdzie średni czas życia ekscytonów został wyznaczony przez dopasowanie funkcji bieksponencjalnej i wynosi 0.6 ns. Wieloeksponencjalny charakter zaników wynika najprawdopodobniej z faktu pobudzania wielu kropek kwantowych jednocześnie, z których każda charakteryzują się trochę innym czasem życia ekscytonów. Zaobserwowany wyraźny wzrost średniego czasu życia nośników w próbce zawierającej wewnętrzną otoczkę ZnSe świadczy natomiast o zwiększonej separacji przestrzennej funkcji falowych elektronów i dziur na złączu kropek $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$ i otoczki ZnSe spowodowanej ułożeniem pasm II rodzaju między tymi dwoma półprzewodnikami.

4.3.6. Emisja optyczna z pojedynczych kropek kwantowych II rodzaju w nanodrutach

Badania optyczne pojedynczych nanodrutów wykonano za pomocą mikro-fotoluminescencji, opisanej w rozdziale 3.3. Podobnie jak w badaniach przedstawionych w rozdziale 4.2, aby uzyskać sygnał z pojedynczych struktur, nanodrutu przeniesiono na czyste podłoże krzemowe zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.3.2. Pierwszą różnicą w porównaniu do fotoluminescencji pochodzącej ze zbioru nanodrutów jest rozszczępienie szerokiej linii emisyjnej o szerokości spektralnej rzędu kilkuset meV odpowiadającej emisji optycznej z zespołu kropek kwantowych, na kilka węższych linii o szerokości spektralnej rzędu kilku meV od pojedynczych nanodrutów.



Rys. 41 Wykresy mikro-fotoluminescencji pojedynczych kropek kwantowych w nanodrutach w funkcji mocy pobudzenia, pochodzących z próbki bez wewnętrznej otoczki ZnSe (a) i zawierającej otoczkę ZnSe (b). Linie ekscytonowe (X) i bieksytonowe (XX) zostały zidentyfikowane w obu próbkach. (c) Histogram przedstawiający energię wiązania bieksytonu w próbkach z wewnętrzną otoczką ZnSe (kolor zielony) i w próbce referencyjnej bez otoczki ZnSe (kolor niebieski). Pomiary wykonano w temperaturze 7 K. Próbkę pobudzano laserem o długości fali 405 nm. Zaadaptowano z pracy [P3] za zgodą Royal Society of Chemistry.

Energie emisji pochodzące z pojedynczych kropek kwantowych $Zn_{0.97}Mg_{0.03}Te$ mogą się między sobą różnić. Zależą one między innymi od długości poszczególnych wstawek osiowych ze względu na kwantowy efekt rozmiarowy oraz od średnicy poszczególnych nanodrutów i grubości ich otoczek, która wpływają na naprężenie badanej struktury.

Warto również zaznaczyć, że rozszczepienie szerokiego pasma emisyjnego na cieńsze pojedyncze linie po zmniejszeniu rozmiaru pobudzającej wiązki lasera było wcześniej obserwowane dla emisji ekscytonowej z zespołu samoorganizujących się kropek kwantowych, rozdział 4.1.5, a także emisji ekscytonowej z nanodrutów zawierających kropki kwantowe, rozdział 4.2.4. Mamy więc tutaj do czynienia z emisją ekscytonową z pojedynczych kropek kwantowych II rodzaju w nanodrutach. Emisja defektowa, np. dla grubej warstwy ZnSe, miałaby szerokość spektralną ok. 200 meV i nie rozszczepiałaby się na węższe linie po zmniejszeniu plamki lasera do średnicy 3 μm .

W celu identyfikacji pojedynczych linii spektralnych, wykonano serie pomiarów w funkcji mocy pobudzania. Na Rys. 41a oraz Rys. 41b przedstawiono dwie wybrane serie pomiarowe w funkcji mocy pobudzania dla próbki referencyjnej z ułożeniem pasm I rodzaju tj. bez wewnętrznej otoczki ZnSe oraz dla próbki z ułożeniem pasm II rodzaju, zawierającej otoczkę ZnSe. W obu przypadkach badana jest emisja optyczna w energiach odpowiadających kropkom kwantowym $Zn_{0.97}Mg_{0.03}Te$. Przy wyższych mocach pobudzania pojawiają się dodatkowe linie, których intensywność rośnie nadliniowo. W pomiarach nanodrutu z otoczką ZnSe, Rys. 41b przy małych mocach pobudzania widać tylko jedną linię emisyjną w 2.083 eV z rosnącą niemal liniowo intensywnością wraz ze wzrostem mocy pobudzania. Przy większych mocach pojawia się dodatkowa linia w 2.109 eV, a jej intensywność rośnie nadliniowo i opisuje ją funkcja wykładnicza z eksponentem dwa razy większym niż w przypadku pierwszej linii. Pozwala zidentyfikować linię w 2.083 eV jako ekscyton (X), a linię w 2.109 eV jako bieksyton (XX). Dodatkowo pojawia się jeszcze jedna linia w 2.128 eV, której intensywność rośnie wykładniczo z eksponentem przekraczającym 2. Prawdopodobnie pochodzi ona z kompleksu wieloekscytonowego, który zawiera więcej nośników niż w przypadku bieksytonu. Podobne zachowanie występuje w próbce referencyjnej z układem pasm I rodzaju. Istnieją tu jednak dwie zasadnicze różnice. Po pierwsze nie zaobserwowano obecności dodatkowej trzeciej linii pochodzącej z kompleksów wieloekscytonowych. Może to wiązać się ze względnie krótkim czasem życia nośników w strukturach I rodzaju, a co za tym idzie kompleksy wieloekscytonowe nie mają wystarczająco dużo czasu aby móc się uformować. Kolejną różnicą jest energia wiązania bieksytonów. Na Rys. 41c został przedstawiony histogram z wartościami energii wiązania bieksytonów dla kropek kwantowych w nanodrutach z układem pasm I i II rodzaju. Widać na nim, że wartości bezwzględne energii wiązania XX są znacznie większe w przypadku kropek kwantowych II rodzaju i osiągają wartość wynoszące nawet 50 meV.

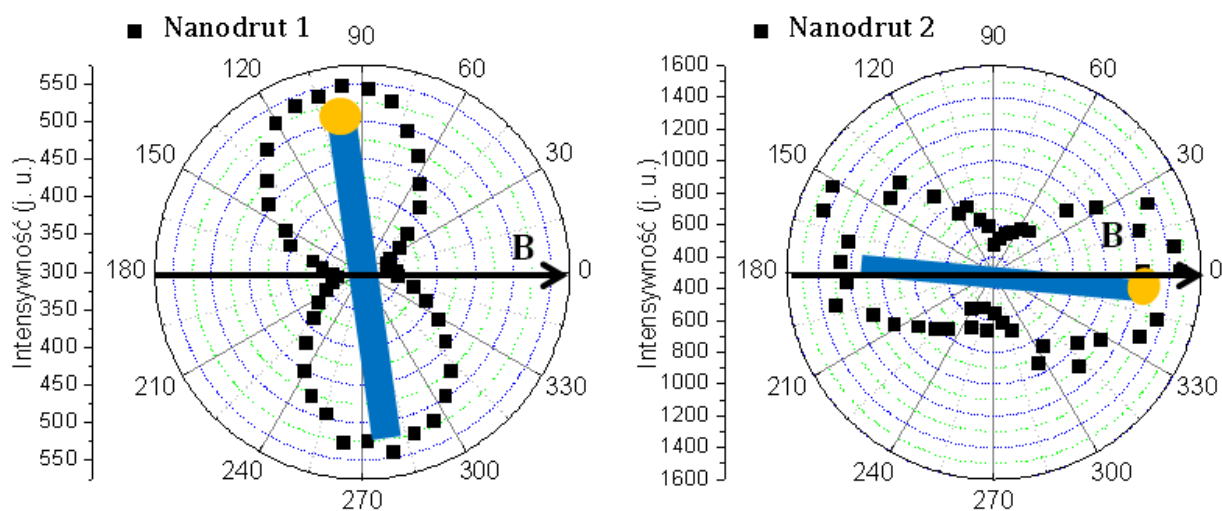
Jak diskutowane było w rozdziale 4.2, energia wiązania bieksytonu silnie zależy od separacji przestrzennej elektronów i dziur. Powyższy wynik interpretowany jest zatem jako efekt bezpośrednio związany ze zwiększeniem się separacji przestrzennej nośników w przypadku kropek kwantowych w nanodrutach z układem pasm II rodzaju. Warto również zaznaczyć, że w przypadku heterostruktur badanych w niniejszym rozdziale założono, że elektrony i dziury będą rozdzielone przestrzennie w kierunku radialnym nanodrutu. W przypadku idealnie symetrycznych nanodrutów typu rdzeń/otoczka spodziewane jest uzyskanie toroidalnej funkcji falowej elektronu znajdującej się w większości w otoczce ZnSe. Struktura taka dałaby możliwość obserwacji optycznego efektu Aharonova-Bohma po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego w kierunku równoległym do osi nanodrutu, co będzie omawiane szczegółowo w kolejnym rozdziale. Ponadto, obecność linii wieloelekscytonowych, w tym bieksytonów wskazuje na zerowymiarowy charakter ograniczenia kwantowego nośników we wstawkach osiowych $Zn_{0.97}Mg_{0.03}Te$.

4.3.7. Mikro-fotoluminescencja (μPL) w polu magnetycznym

Zaproponowane i wytworzone w tym rozdziale heterostruktury w nanodrutach w swojej zasadniczej części składają się z kropek kwantowych $Zn_{0.97}Mg_{0.03}Te$ w kształcie walca o wysokości kilkunastu nanometrów otoczonego radialnie cienką otoczką ZnSe tworzącą złącze charakteryzujące się układem pasm II rodzaju. Konsekwencją zastosowania tej geometrii powinna być przestrzenna separacja nośników tj. funkcja falowa dziury powinna być zlokalizowana przeważnie wewnątrz kropki, a elektrony powinny znajdować się w większości na zewnątrz kropki w otoczce ZnSe (Rys. 34b) przyjmując w idealnym przypadku kształt pierścienia wokół rdzenia nanodrutu. Taka geometria może być potencjalnie wykorzystana do obserwacji optycznego efektu Aharonova-Bohma. Wszystkie badania przedstawione we wcześniejszych podrozdziałach potwierdzają, że udało się wytworzyć planowaną heterostrukturę. Zidentyfikowana została emisja optyczna z kropki kwantowej II rodzaju oraz wykazana została separacja przestrzenna elektronów i dziur spowodowana obecnością otoczki ZnSe. Powstałe nanodrutu są zatem obiecującymi obiektami do obserwacji optycznego efektu Aharonova-Bohma.

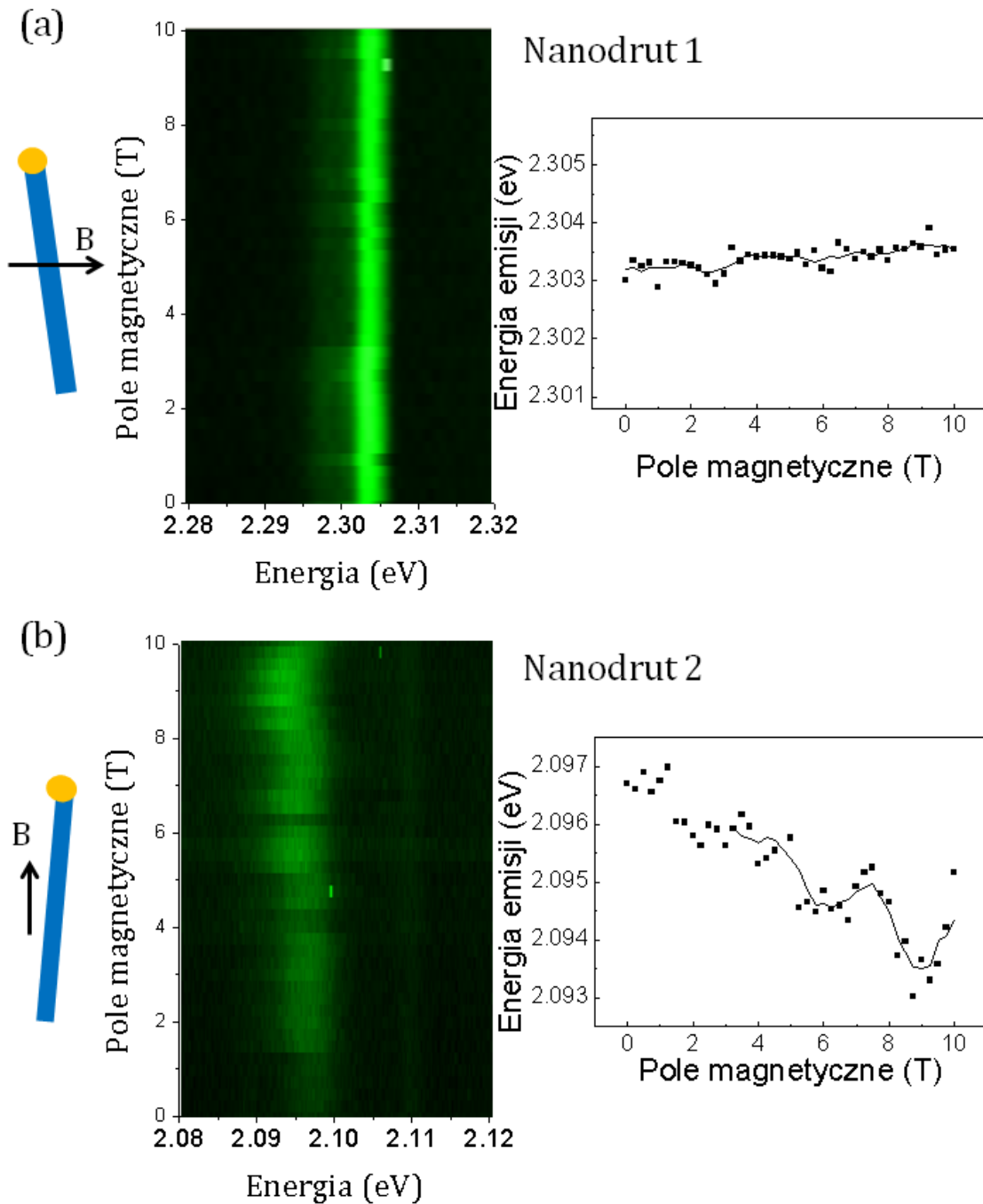
W tym celu przeprowadzone zostały badania mikro-luminescencji w polu magnetycznym. Do badań wykorzystano układ znajdujący się w laboratorium LUMS na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Układ pomiarowy pozwalał na zbadanie mikro-luminescencji w polu magnetycznym w zakresie od 0 T do 10 T. Pole magnetyczne było skierowane równoległe do powierzchni próbki i jego kierunek nie ulegał zmianie w trakcie pomiaru. Do badań wykorzystano próbki z pojedynczymi nanodrutami nałożonymi na podłoże krzemowe. Ponieważ ułożenie nanodrutów jest losowe, w pierwszej kolejności wyznaczono kierunek osi nanodrutu, a w szczególności stwierdzono, czy jest zgodny z kierunkiem przyłożonego pola magnetycznego. W tym celu bezpośrednio przed pomiarem w polu magnetycznym sprawdzona została anizotropia polaryzacji liniowej emisji optycznej

z badanego nanodrutu wspomniana w rozdziale 2.2.2. Na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań pojedynczych nanodrutów wiadomo, że światło emitowane z nanodrutów jest spolaryzowane liniowo [100] wzdłuż osi ze względu na duży kontrast stałych dielektrycznych między nanodrutem i otoczeniem nanodrutu.



Rys. 42 Pomiary anizotropii polaryzacji emisji dwóch wybranych nanodrutów, ułożonego niemal prostopadle (a) i prawie równoległe (b) do przyłożonego pola magnetycznego.

Obecność składowej pola magnetycznego równoległej do osi nanodrutu jest jednym z warunków koniecznych do zaobserwowania optycznego efektu Aharonova-Bohma (rozdział 2.4.4). Na Rys. 42 została przedstawiona zależność intensywności fotoluminescencji od badanego nanodrutu w zależności od kąta polaryzacji liniowej wykorzystując do tego wykres ze współrzędnymi biegunowymi. Pierwszy nanodrut był ustawiony niemal prostopadle do kierunku pola magnetycznego, Rys. 42a, natomiast drugi niemal równoległe, Rys. 42b. Wyniki pomiarów w polu magnetycznym dla nanodrutu ustawionego prostopadle i równoległe do pola magnetycznego przedstawiono na Rys. 43. W przypadku nanodrutu ustawionego równoległe do pola magnetycznego można zauważyć niewielkie oscylacje położenia linii pochodzącej z kropki kwantowej umieszczonej w nanodrucie pojawiające się w funkcji pola magnetycznego, Rys. 43b. Natomiast w przypadku nanodrutu ułożonego prostopadle do pola magnetycznego oscylacje te nie występują, Rys. 43a. Niewielkie zmiany położenia energetycznego spowodowane są tutaj w większości niestabilnością układu.



Rys. 43 Pomiar μ PL w polu magnetycznym linii pochodzących z kropki kwantowej w nanodrutach ułożonych prawie prostopadle (a) i prawie równolegle (b) do przyłożonego pola magnetycznego. Z prawej strony pomiarów zaprezentowano dopasowane pozycje energetyczne obserwowanych linii emisyjnych. Dla lepszej czytelności pokazano uśrednioną linię dla punktów pomiarowych. W drugim nanodrucie widoczne są oscylacje położenia wraz ze wzrostem pola magnetycznego wskazujące na możliwość wystąpienia optycznego efektu Aharonova-Bohma. Próbkę pobudzano laserem o długości fali 488 nm. Pomiar przeprowadzono w temperaturze 4 K.

Niewielkie oscylacje, podobne do tych pokazanych na Rys. 43b obserwowane są tylko dla niewielu nanodrutów. Trudno jest zatem jednoznacznie stwierdzić na podstawie tych badań, że obserwujemy rzeczywiście oscylacje Aharonova-Bohma. Za słabą widoczność oscylacji Aharonova Bohma mogą odpowiadać natomiast niejednorodności grubości otoczki ZnSe, co może z kolei prowadzić do dodatkowej lokalizacji funkcji falowej elektronu lub też defekty strukturalne wpływające bezpośrednio na jej spójność.

Dodatkowym utrudnieniem w obserwacji oscylacji położenia energetycznego linii emisyjnych jest ich względnie duża szerokość połówkowa wynosząca zazwyczaj kilka meV. Wielkość ta jest zazwyczaj większa dla emisji optycznej pochodzącej ze struktur z układem pasm II rodzaju ze względu na ich większą podatność na lokalne fluktuacje ładunku. Wyżej wymienione czynniki w połączeniu z niewielką intensywnością emisji optycznej i wpływem stabilności układu optycznego stanowią istotne przeszkody utrudniające obserwację ekscytonowego efektu Aharonova-Bohma. Eksperymentem, który może jednoznacznie potwierdzić obecność ekscytonowego efektu Aharonova Bohma w badanych strukturach i powinien być wykonany w ramach przyszłych badań, jest pomiar emisji optycznej w polu magnetycznym, którego kierunek może być odpowiednio zmieniany względem osi nanodrutu. Ponieważ za okres oscylacji Aharonova Bohma odpowiada składowa pola magnetycznego równoległa do osi nanodrutu, spodziewana jest zmiana okresu oscylacji w zależności od kierunku pola magnetycznego. Obecnie mamy dostęp do układu pomiarowego z możliwością zmiany kierunku pola magnetycznego do maksymalnie 3T. W tak małym polu oscylacje nie są jeszcze jednoznacznie obserwowalne.

4.3.8. Podsumowanie rozdziału

W niniejszym rozdziale zaproponowane oraz wytworzone zostały kropki kwantowe II rodzaju w nanodrutach. Unikatowy charakter tych struktur zapewnia fakt, że układ pasm II rodzaju występuje na złączu kropki kwantowej $Zn_{0.97}Mg_{0.03}Te$ i otoczki ZnSe. Powoduje to separację przestrzenną elektronów i dziur w kierunku radialnym nanodrutu skutkującą w przypadku idealnie symetrycznych otoczek toroidalnym kształtem funkcji falowej elektronu wokół kropki.

Badania przeprowadzone w transmisyjnym mikroskopie elektronowym z wysoką rozdzielczością potwierdziły utworzenie cienkiej otoczki ZnSe o grubości 1-2 nm wokół rdzenia nanodrutu, potwierdziły skład chemiczny rdzenia $Zn_{0.9}Mg_{0.1}Te$ oraz pokazały, że epitaksjalna relacja między strukturą krystaliczną rdzenia i otoczek została zachowana. Przeprowadzone zostały szczegółowe badania właściwości optycznych badanych heterostruktur przy użyciu fotoluminescencji (PL), katodoluminescencji (CL), fotoluminescencji czasowo-rozdzielonej (TRPL) oraz mikro-fotoluminescencji (μ PL). Otrzymane mapy katodoluminescencji potwierdziły obecność emisji optycznej zarówno z rdzenia nanodrutów jak i z kropek kwantowych $Zn_{0.97}Mg_{0.03}Te$. Obecność otoczki ZnSe ma

znaczący wpływ na właściwości optyczne badanych kropek kwantowych w nanodrutach. Zauważalne jest przesunięcie emisji optycznej w stronę niższych energii z 2.36 eV do 2.11 eV wraz ze wzrostem grubości otoczki ZnSe. Jednocześnie obserwuje się obniżenie intensywności emisji optycznej o rząd wielkości oraz znaczące wydłużenie czasu życia nośników. Efekty te są zgodne z interpretacją o zwiększonej przestrzennej separacji elektronów i dziur spowodowanej obecnością złącza II rodzaju na interfejsie między kropką kwantową $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$ a otoczką ZnSe. W badaniach mikro-fotoluminescencji z pojedynczych kropek kwantowych II rodzaju w nanodrutach zaobserwowano pojawianie się dodatkowych linii emisyjnych, których intensywność rosła nadliniowo z mocą pobudzania. Na tej podstawie zostały one zidentyfikowane jako bieksycytony. Obecność bieksycytonów w widmie fotoluminescencji wskazuje natomiast na zerowymiarowy charakterze ograniczenia kwantowego we wstawkach osiowych $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}$. Wartość bezwzględna energii wiązania bieksycytonów w strukturach z układem pasm II rodzaju jest zdecydowanie większa niż w przypadku nanodrutów bez wewnętrznej otoczki ZnSe i osiąga nawet 50 meV wykazując antywiązący charakter, co jest również spójne z interpretacją o zwiększeniu separacji przestrzennej elektronów i dziur na złączu $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te}/\text{ZnSe}$. Pojedyncza kropka kwantowa II rodzaju, w której funkcja falowa jednego z nośników może przyjmować kształt pierścienia stanowi interesujący obiekt z punktu widzenia możliwości obserwacji optycznego efektu Aharonova-Bohma, którego potencjalne zastosowania zostały opisane w rozdziale 2.4.4.

W celu obserwacji optycznego efektu Aharonova Bohma wykonane zostały pomiary pojedynczych kropek kwantowych II rodzaju w polu magnetycznym przyłożonym wzdłuż osi nanodrutu. Dla kilku kropek udało się zaobserwować niewielkie oscylacje położenia energetycznego linii ekscytonowych w funkcji pola magnetycznego. Ponieważ są one względnie niewielkie, mogą one jedynie sugerować obecność efektu Aharonova-Bohma w badanych strukturach. Jego jednoznaczne wykazanie wymagałoby dodatkowych badań mikro-fotoluminescencji w funkcji kierunku przyłożonego pola magnetycznego.

Niemniej jednak udało się wytworzyć unikatowe struktury: kropki kwantowe II rodzaju w nanodrutach. W zależności od parametrów wykonanych struktur, takich jak grubość otoczki ZnSe, jesteśmy w stanie kontrolować separację przestrzenną elektronów i dziur, która stanowi dodatkowy stopień swobody pozwalający na kontrolę emisji optycznej z nanostruktur.

5. Podsumowanie najważniejszych wyników

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było wytworzenie za pomocą epitaksji z wiązek molekularnych zarówno samoorganizujących się kropek kwantowych jak i kropek kwantowych w nanodrutach z półprzewodników II-VI charakteryzujących się układem pasm II rodzaju oraz zbadanie wpływu spontanicznej separacji przestrzennej elektronów i dziur na ich właściwości optyczne.

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionych w rozprawie doktorskiej, zaliczam:

- Wytworzenie kropek kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe o różnych zawartościach Se od 0 do 17% przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych poprzez precyzyjne nałożenie cienkiej warstwy CdSe podczas procesu wzrostu.
- Wykazanie silnego wpływu zawartości Se w kropkach kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe na ich emisję optyczną:
 - Zaobserwowanie wyraźnej zmiany energii emisji w zależności od średniej zawartości Se w kropkach kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe. Dodanie jednej warstwy atomowej CdSe do 5 warstw CdTe powoduje przesunięcie widma emisji wytworzonych kropek o 600 meV, zmieniając energię emisji od 2.1 eV do 1.5 eV.
 - Wykazanie znaczącego wzrostu czasu życia ekscytonów o jeden rząd wielkości w kropkach kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe, świadczącego o separacji przestrzennej elektronów i dziur.
 - Wykazanie, że energia wiązania bieksytonu w pojedynczych kropkach Cd(Se,Te)/ZnTe zmienia stopniowo swój charakter z wiążącego na antywiązący wraz ze wzrostem koncentracji Se w kropkach, co dodatkowo świadczy o separacji przestrzennej nośników.
 - Obserwacja zmniejszenia średniej wartości rozszczepienia subtelnego neutralnego ekscytonu wraz ze wzrostem koncentracji selenu w kropkach kwantowych Cd(Se,Te)/ZnTe. Pomimo tej redukcji, wielkości rozszczepienia subtelnego są nadal zbyt duże do zastosowania pojedynczej kropki kwantowej jako źródła splątanych fotonów.
- Wytworzenie osiowych kropek kwantowych ZnTe w nanodrutach (Zn,Mg)Te przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych wykorzystując mechanizm para-ciecz-ciało stałe.
- Przeprowadzenie szczegółowych badań emisji optycznej z pojedynczych kropek kwantowych ZnTe/(Zn,Mg)Te o różnej wielkości, w tym:
 - Identyfikacja linii emisyjnych z kropek kwantowych ZnTe oraz nanodrutow (Zn,Mg)Te za pomocą katodoluminescencji.

- Obserwacja bieksytonów w widmach optycznych z pojedynczych wstawek osiowych ZnTe w nanodrutach (Zn,Mg)Te, świadcząca o zerowymiarowym ograniczeniu kwantowym nośników w tych strukturach.
- Wyznaczenie zależności energii wiązania bieksytonów dla kropek kwantowych o różnych wielkościach. Wykazuje ona, że charakter wiązania bieksytonu zmienia się z wiążącego na antywiązący wraz ze wzrostem długości wstawki osiowej ZnTe. Wynik ten świadczy o ograniczonej rozmiarami kropki kwantowej przestrzennej separacji elektronów i dziur spowodowanej najprawdopodobniej efektem piezoelektrycznym.
- Zaproponowanie oraz wytworzenie kropek kwantowych II rodzaju w nanodrutach, w których separacja przestrzenna elektronów i dziur odbywa się w kierunku radialnym nanodrutu. W idealnej strukturze tego rodzaju funkcja falowa elektronu powinna przyjmować toroidalny kształt, co jest obiecujące z kontekście obserwacji optycznego efektu Aharonova-Bohma. Wytworzona struktura składa się z nanodrutów (Zn,Mg)Te zawierających wstawkę osiową o mniejszej koncentracji Mg oraz otoczkę radialną ZnSe tworzącą złącze II rodzaju z półprzewodnikiem kropki kwantowej.
- Szczegółowe badanie emisji optycznej z wytworzonych struktur II rodzaju, w tym:
 - Identyfikacja linii emisyjnych pochodzącej z kropki kwantowej II rodzaju (Zn,Mg)Te/ZnSe za pomocą katodoluminescencji.
 - Pomiar przesunięcia emisji optycznej w stronę niższych energii z 2.36 eV do 2.11 eV wraz ze wzrostem grubości otoczki ZnSe przy jednoczesnym wydłużeniu się czasu życia nośników o rząd wielkości, świadczący o dodatkowej separacji przestrzennej elektronów i dziur.
 - Obserwacja zmniejszenia energii wiązania bieksytonów w kropkach kwantowych II rodzaju potwierdzająca dodatkowo separację przestrzenną elektronów i dziur na interfejsie wstawki osiowej i wewnętrznej otoczki ZnSe.
 - Zaobserwowanie niewielkich oscylacji położenia energetycznego linii pochodzącej z kropki kwantowej II rodzaju pojawiających się w funkcji pola magnetycznego skierowanego wzdłuż osi nanodrutu. W mojej ocenie sugerują one jedynie obecność optycznego efektu Aharonova-Bohma w badanych strukturach. Nie odbiegają one jednak pod względem widoczności wcześniejszym obserwacjom tego efektu [38,113,131].

6. Bibliografia

- [1] Arakawa Y, Iwamoto S, Kako S, Nomura M and Guimard D 2008 Advances in quantum dots for classical and non-classical light sources *Chinese Opt. Lett.* Vol. 6, Issue 10, pp. 718-723 **6** 718–23
- [2] Huffaker D L, Park G, Zou Z, Shchekin O B and Deppe D G 1998 1.3 μm room-temperature GaAs-based quantum-dot laser *Appl. Phys. Lett.* **73** 2564
- [3] Liu H C, Gao M, McCaffrey J, Wasilewski Z R and Fafard S 2000 Quantum dot infrared photodetectors *Appl. Phys. Lett.* **78** 79
- [4] Stiff A D, Krishna S, Bhattacharya P and Kennerly S 2001 High-detectivity, normal-incidence, mid-infrared ($\lambda \sim 4\mu\text{m}$) InAs/GaAs quantum-dot detector operating at 150 K *Appl. Phys. Lett.* **79** 421
- [5] Michler P, Kiraz A, Becher C, Schoenfeld W V., Petroff P M, Zhang L, Hu E and Imamoglu A 2000 A quantum dot single-photon turnstile device *Science (80-.)*. **290** 2282–5
- [6] Moreau E, Robert I, Gérard J M, Abram I, Manin L and Thierry-Mieg V 2001 Single-mode solid-state single photon source based on isolated quantum dots in pillar microcavities *Appl. Phys. Lett.* **79** 2865
- [7] Gisin N and Thew R 2007 Quantum communication *Nat. Photonics 2007 13* **1** 165–71
- [8] Reimer M E, Bulgarini G, Akopian N, Hocevar M, Bavinck M B, Verheijen M A, Bakkers E P A M, Kouwenhoven L P and Zwiller V 2012 Bright single-photon sources in bottom-up tailored nanowires *Nat. Commun. 2012 31* **3** 1–6
- [9] Hastrup J, Leandro L and Akopian N 2020 All-optical charging and charge transport in quantum dots *Sci. Reports 2020 101* **10** 1–6
- [10] Mourad D, Richters J-P, Gérard L, André R, Bleuse J and Mariette H 2012 Determination of the valence band offset at cubic CdSe/ZnTe type II heterojunctions: A combined experimental and theoretical approach *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **86** 195308
- [11] Adachi S 2009 *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors* (Chichester: John Wiley & Sons Ltd)
- [12] Wei S H and Zunger A 1998 Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals *Appl. Phys. Lett.* **72** 2011
- [13] Rivera P, Schaibley J R, Jones A M, Ross J S, Wu S, Aivazian G, Klement P, Seyler K, Clark G, Ghimire N J, Yan J, Mandrus D G, Yao W and Xu X 2015 Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer MoSe₂–WSe₂ heterostructures *Nat. Commun. 2015 61* **6** 1–6

- [14] Zheng Z, Zu X, Zhang Y and Zhou W 2020 Rational design of type-II nano-heterojunctions for nanoscale optoelectronics *Mater. Today Phys.* **15** 100262
- [15] Oksenberg E, Martí-Sánchez S, Popovitz-Biro R, Arbiol J and Joselevich E 2017 Surface-Guided Core-Shell ZnSe@ZnTe Nanowires as Radial p-n Heterojunctions with Photovoltaic Behavior *ACS Nano* **11** 6155–66
- [16] Klimov V I, Ivanov S A, Nanda J, Achermann M, Bezel I, McGuire J A and Piryatinski A 2007 Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals *Nature* **447** 441–6
- [17] Gao Y, Li M, Delikanli S, Zheng H, Liu B, Dang C, Sum T C and Demir H V 2018 Low-threshold lasing from colloidal CdSe/CdSeTe core/alloyed-crown type-II heteronanostructures *Nanoscale* **10** 9466–75
- [18] Climente J I and Planelles J 2014 Exciton storage in type-II quantum dots using the optical Aharonov-Bohm effect *Appl. Phys. Lett.* **104** 193101
- [19] Fischer A M, Vivaldo L, Campo J, Portnoi M E and Römer R A 2009 Exciton Storage in a Nanoscale Aharonov-Bohm Ring with Electric Field Tuning *Phys. Rev. Lett.* **102** 096405
- [20] Simonin J, Proetto C R, Pacheco M and Barticevic Z 2014 Electric and magnetic field manipulation and storage of charge-tunable excitons *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **89** 075304
- [21] Kim S, Fisher B, Eisler H J and Bawendi M 2003 Type-II quantum dots: CdTe/CdSe(core/shell) and CdSe/ZnTe(core/shell) heterostructures *J. Am. Chem. Soc.* **125** 11466–7
- [22] Nanda J, Ivanov S A, Achermann M, Bezel I, Piryatinski A and Klimov V I 2007 Light amplification in the single-exciton regime using exciton-exciton repulsion in type-II nanocrystal quantum dots *J. Phys. Chem. C* **111** 15382–90
- [23] Bang J, Park J, Lee J H, Won N, Nam J, Lim J, Chang B Y, Lee H J, Chon B, Shin J, Park J B, Choi J H, Cho K, Park S M, Joo T and Kim S 2010 ZnTe/ZnSe (core/shell) type-II quantum dots: Their optical and photovoltaic properties *Chem. Mater.* **22** 233–40
- [24] Leontiadou M A, Tyrrell E J, Smith C T, Espinobarro-Velazquez D, Page R, O'Brien P, Miloszewski J, Walsh T, Binks D and Tomić S 2017 Influence of elevated radiative lifetime on efficiency of CdSe/CdTe Type II colloidal quantum dot based solar cells *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **159** 657–63
- [25] Oron D, Kazes M and Banin U 2007 Multiexcitons in type-II colloidal semiconductor quantum dots *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75** 035330
- [26] Ouyang J, Graddage N, Lu J, Zhong Y, Chu T Y, Zhang Y, Wu X, Kodra O, Li Z, Tao Y and Ding J 2021 Ag₂Te Colloidal Quantum Dots for Near-Infrared-II Photodetectors *ACS Appl. Nano Mater.* **4** 13587–601

- [27] Mazur Y I, Dorogan V G, Salamo G J, Tarasov G G, Liang B L, Reyner C J, Nunna K and Huffaker D L 2012 Coexistence of type-I and type-II band alignments in antimony-incorporated InAsSb quantum dot nanostructures *Appl. Phys. Lett.* **100** 033102
- [28] Jang Y D, Badcock T J, Mowbray D J, Skolnick M S, Park J, Lee D, Liu H Y, Steer M J and Hopkinson M 2008 Carrier lifetimes in type-II InAs quantum dots capped with a GaAsSb strain reducing layer *Appl. Phys. Lett.* **92** 251905
- [29] Kuo M C, Hsu J S, Shen J L, Chiu K C, Fan W C, Lin Y C, Chia C H, Chou W C, Yasar M, Mallory R, Petrou A and Luo H 2006 Photoluminescence studies of type-II diluted magnetic semiconductor ZnMnTe/ZnSe quantum dots *Appl. Phys. Lett.* **89** 263111
- [30] Ji H, Dhomkar S, Wu R, Shuvayev V, Deligiannakis V, Tamargo M C, Ludwig J, Lu Z, Smirnov D, Wang A and Kuskovsky I L 2016 Optical anisotropy in type-II ZnTe/ZnSe submonolayer quantum dots *J. Appl. Phys.* **119** 224306
- [31] Syperek M, Misiewicz J, Chan C, Dumcenco D, Huang Y and Chou W 2013 Carrier Dynamics and Dynamic Band-Bending in Type-II ZnTe/ZnSe Quantum Dots *Acta Phys. Pol. A* **124**
- [32] Ściesiek M, Suffczyński J, Pacuski W, Parlińska-Wojtan M, Smoleński T, Kossacki P and Golnik A 2016 Effect of electron-hole separation on optical properties of individual Cd(Se,Te) quantum dots *Phys. Rev. B* **93** 195313
- [33] Vonk S J W, Heemskerk B A J, Keitel R C, Hinterding S O M, Geuchies J J, Houtepen A J and Rabouw F T 2021 Biexciton Binding Energy and Line width of Single Quantum Dots at Room Temperature *Nano Lett.* **21** 5760–6
- [34] Dennis A M, Mangum B D, Piryatinski A, Park Y S, Hannah D C, Casson J L, Williams D J, Schaller R D, Htoon H and Hollingsworth J A 2012 Suppressed blinking and Auger recombination in near-infrared type-II InP/CdS nanocrystal quantum dots *Nano Lett.* **12** 5545–51
- [35] Dufour M, Steinmetz V, Izquierdo E, Pons T, Lequeux N, Lhuillier E, Legrand L, Chamarro M, Barisien T and Ithurria S 2017 Engineering bicolor emission in 2D core/crown CdSe/CdSe_{1-x}Te_x nanoplatelet heterostructures using band-offset tuning *J. Phys. Chem. C* **121** 24816–24823
- [36] Llusar J and Climente J I 2022 Highly Charged Excitons and Biexcitons in Type-II Core/Crown Colloidal Nanoplatelets *J. Phys. Chem. C* **126** 7152–7
- [37] Křápek V, Klenovský P and Šikola T 2015 Excitonic fine structure splitting in type-II quantum dots *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **92** 195430
- [38] Corfdir P, Marquardt O, Lewis R B, Sinito C, Ramsteiner M, Trampert A, Jahn U, Geelhaar L, Brandt O and Fomin V M 2019 Excitonic Aharonov–Bohm Oscillations in Core–Shell Nanowires *Adv. Mater.* **31** 1805645

- [39] Hönig G, Callsen G, Schliwa A, Kalinowski S, Kindel C, Kako S, Arakawa Y, Bimberg D and Hoffmann A 2014 Manifestation of unconventional biexciton states in quantum dots *Nat. Commun.* **2014** *51* **5** 1–7
- [40] Zachariasen W H 1926 Die Kristallstruktur der Telluride von Zink, Cadmium und Quecksilber *Nor. Geol. Tidsskr.* **8** 302–6
- [41] Chuang S L 2009 *Physics of Photonic Devices* (Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Ltd)
- [42] Szymura M, Wojnar P, Kłopotowski Ł, Suffczyński J, Goryca M, Smoleński T, Kossacki P, Zaleszczyk W, Wojciechowski T, Karczewski G, Wojtowicz T and Kossut J 2015 Spin splitting anisotropy in single diluted magnetic nanowire heterostructures *Nano Lett.* **15** 1972–8
- [43] Ferrand D and Cibert J 2014 Strain in crystalline core-shell nanowires *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **67** 30403
- [44] Zieliński M 2013 Fine structure of light-hole excitons in nanowire quantum dots *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **88** 115424
- [45] Moratis K, Cibert J, Ferrand D and Niquet Y M 2021 Light hole states in a strained quantum dot: Numerical calculation and phenomenological models *Phys. Rev. B* **103** 245304
- [46] Płachta J, Zieliński M, Kazimierczuk T, Kossacki P and Wojnar P 2023 Quantum confinement in optically active ultrathin (Cd,Mn)Te/(Cd,Mg)Te core/shell nanowires *Phys. Rev. B* **107** 075305
- [47] Barbier D, Montegu B and Laugier A 1978 Temperature dependence of the energy gap of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ semiconductor alloys *Solid State Commun.* **28** 525–8
- [48] Chung S J, Kwon Y, Yoon C S, Kim B H, Cha D, Kim C D, Kim W T and Hong C U 1999 Nature of energy bands of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ mixed crystals near the absorption edge *J. Phys. Chem. Solids* **60** 799–805
- [49] LeBlanc E G, Leinen D, Edirisooriya M, Los A and Myers T H 2020 Valence band offset determination of CdSeTe and CdMgTe alloys with CdTe using X-ray photoemission spectroscopy *Appl. Surf. Sci.* **529** 147126
- [50] Yang J, We S-H, Yang J and Wei S-H 2019 First-principles study of the band gap tuning and doping control in $\text{Cd}_{1-x}\text{Se}_x\text{Te}$ alloy for high efficiency solar cell *Chinese Phys. B* **28** 86106
- [51] Selcuk E 2009 *Guided and deterministic self organization of quantum dots* (Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven)
- [52] Yu P Y and Cardona M 2010 *Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties* (Springer)

- [53] Kastner M A 1993 Artificial Atoms *Phys. Today* **46** 24–31
- [54] Skolnick M S and Mowbray D J 2004 Self-assembled semiconductor quantum dots: Fundamental physics and device applications *Annu. Rev. Mater. Res.* **34** 181–218
- [55] Zhang Y, Li Y, Liu Y, Li H and Fan J 2019 Quantum confinement luminescence of trigonal cesium lead bromide quantum dots *Appl. Surf. Sci.* **466** 119–25
- [56] Reed M 1993 Quantum dots *Sci. Am.* **268** 118–23
- [57] Lis K, Bednarek S, Szafran B and Adamowski J 2003 Electrostatic quantum dots with designed shape of confinement potential *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **17** 494–7
- [58] Gammon D, Snow E S, Shanabrook B V., Katzer D S and Park D 1996 Homogeneous Linewidths in the Optical Spectrum of a Single Gallium Arsenide Quantum Dot *Science (80-.)*. **273** 87–90
- [59] García de Arquer F P, Talapin D V., Klimov V I, Arakawa Y, Bayer M and Sargent E H 2021 Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges *Science* **373**
- [60] Tinjod F, Robin I C, André R, Kheng K and Mariette H 2004 Key parameters for the formation of II–VI self-assembled quantum dots *J. Alloys Compd.* **371** 63–6
- [61] Stranski I N and Krastanow L 1937 Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander *Monatshefte für Chemie* **71** 351–64
- [62] Kirstaedter N, Ledentsov N N, Grundmann M, Bimberg D, Ustinov V M, Ruvimov S S, Maximov M V., Kop'ev P S, Alferov Z I, Werner P, Gösele U, Heydenreich J and Richter U 1994 Low threshold, large Toinjection laser emission from (InGa)As quantum dots *Electron. Lett.* **30** 1416–7
- [63] Park G, Shchekin O B, Huffaker D L and Deppe D G 2000 Low-threshold oxide-confined 1.3- μm quantum-dot laser *IEEE Photonics Technol. Lett.* **12** 230–2
- [64] Turner G W, Choi H K and Manfra M J 1998 Ultralow-threshold (50 A/cm²) strained single-quantum-well GaInAsSb/AlGaAsSb lasers emitting at 2.05 μm *Appl. Phys. Lett.* **72** 876
- [65] Otsubo K, Hatori N, Ishida M, Okumura S, Akiyama T, Nakata Y, Ebe H, Sugawara M and Arakawa Y 2004 Temperature-insensitive eye-opening under 10-Gb/s modulation of 1.3- μm P-doped quantum-dot lasers without current adjustments *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **43** L1124
- [66] Raghavan S, Rotella P, Stintz A, Fuchs B, Krishna S, Morath C, Cardimona D A and Kennerly S W 2002 High-responsivity, normal-incidence long-wave infrared ($\lambda\sim 7.2\ \mu\text{m}$) InAs/In_{0.15}Ga_{0.85}As dots-in-a-well detector *Appl. Phys. Lett.* **81** 1369

- [67] Wang L, Wang L, Yu J, Hao Z, Luo Y, Sun C, Han Y, Xiong B, Wang J and Li H 2019 Abnormal Stranski-Krastanov Mode Growth of Green InGaN Quantum Dots: Morphology, Optical Properties, and Applications in Light-Emitting Devices *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 1228–38
- [68] Bae W K, Brovelli S and Klimov V I 2013 Spectroscopic insights into the performance of quantum dot light-emitting diodes *MRS Bull.* **38** 721–30
- [69] Sugawara M, Hatori N, Ishida M, Ebe H, Arakawa Y, Akiyama T, Otsubo K, Yamamoto T and Nakata Y 2005 Recent progress in self-assembled quantum-dot optical devices for optical telecommunication: temperature-insensitive 10 Gb s⁻¹ directly modulated lasers and 40 Gb s⁻¹ signal-regenerative amplifiers *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38** 2126
- [70] Liu S, Norman J, Dumont M, Jung D, Torres A, Gossard A C and Bowers J E 2019 High-Performance O-Band Quantum-Dot Semiconductor Optical Amplifiers Directly Grown on a CMOS Compatible Silicon Substrate *ACS Photonics* **6** 2523–9
- [71] Lv Z, Wang Y, Chen J, Wang J, Zhou Y and Han S T 2020 Semiconductor Quantum Dots for Memories and Neuromorphic Computing Systems *Chem. Rev.* **120** 3941–4006
- [72] Manna S, Aluguri R, Katiyar A, Das S, Laha A, Osten H J and Ray S K 2013 MBE-grown Si and Si_{1-x}Gex quantum dots embedded within epitaxial Gd₂O₃ on Si(111) substrate for floating gate memory device *Nanotechnology* **24** 505709
- [73] Khan J, Lingalugari M, Al-Amoody F and Jain F 2013 Voltage-dependent charge storage in cladded Zn_{0.56}Cd_{0.44}Se quantum dot MOS capacitors for multibit memory applications *J. Electron. Mater.* **42** 3267–74
- [74] Buckley S, Rivoire K and Vučković J 2012 Engineered quantum dot single-photon sources *Reports Prog. Phys.* **75** 126503
- [75] Vajner D A, Rickert L, Gao T, Kaymazlar K and Heindel T 2022 Quantum Communication Using Semiconductor Quantum Dots *Adv. Quantum Technol.* **5** 2100116
- [76] Wagner R S and Ellis W C 1964 VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH *Appl. Phys. Lett.* **4** 89
- [77] Morales A M and Lieber C M 1998 A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires *Science (80-.)*. **279** 208–11
- [78] Haraguchi K, Katsuyama T, Hiruma K and Ogawa K 1992 GaAs p-n junction formed in quantum wire crystals *Appl. Phys. Lett.* **60** 745
- [79] Yang P, Yan H, Mao S, Russo R, Johnson J, Saykally R, Morris N, Pham J, He R and Choi H-J 2002 Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties *Adv. Funct. Mater.* **12** 323–31

- [80] Wu Y and Yang P 2000 Germanium nanowire growth via simple vapor transport *Chem. Mater.* **12** 605–7
- [81] Duan X and Lieber C M 2000 Laser-assisted catalytic growth of single crystal GaN nanowires *J. Am. Chem. Soc.* **122** 188–9
- [82] Janik E, Sadowski J, Dłużewski P, Kret S, Baczewski L T, Petroutchik A, Łusakowska E, Wróbel J, Zaleszczyk W, Karczewski G, Wojtowicz T and Presz A 2006 ZnTe nanowires grown on GaAs(100) substrates by molecular beam epitaxy *Appl. Phys. Lett.* **89** 133114
- [83] Consonni V, Knelangen M, Geelhaar L, Trampert A and Riechert H 2010 Nucleation mechanisms of epitaxial GaN nanowires: Origin of their self-induced formation and initial radius *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **81** 085310
- [84] Koblmüller G, Hertenberger S, Vizbaras K, Bichler M, Bao F, Zhang J P and Abstreiter G 2010 Self-induced growth of vertical free-standing InAs nanowires on Si(111) by molecular beam epitaxy *Nanotechnology* **21** 365602
- [85] Heiss M, Riedlberger E, Spirkoska D, Bichler M, Abstreiter G and Morral A F i. 2008 Growth mechanisms and optical properties of GaAs-based semiconductor microstructures by selective area epitaxy *J. Cryst. Growth* **310** 1049–56
- [86] Gao Q, Saxena D, Wang F, Fu L, Mokkapati S, Guo Y, Li L, Wong-Leung J, Caroff P, Tan H H and Jagadish C 2014 Selective-area epitaxy of pure wurtzite InP nanowires: High quantum efficiency and room-temperature lasing *Nano Lett.* **14** 5206–11
- [87] Dasgupta N P, Sun J, Liu C, Brittman S, Andrews S C, Lim J, Gao H, Yan R and Yang P 2014 25th anniversary article: Semiconductor nanowires - Synthesis, characterization, and applications *Adv. Mater.* **26** 2137–84
- [88] Duan X, Huang Y, Cui Y, Wang J and Lieber C M 2001 Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices *Nature* **409** 66–9
- [89] Svensson C P T, Mårtensson T, Trägårdh J, Larsson C, Rask M, Hessman D, Samuelson L and Ohlsson J 2008 Monolithic GaAs/InGaP nanowire light emitting diodes on silicon *Nanotechnology* **19** 305201
- [90] Wang J, Gudiksen M S, Duan X, Cui Y and Lieber C M 2001 Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires *Science (80-.).* **293** 1455–7
- [91] Miao J, Hu W, Guo N, Lu Z, Zou X, Liao L, Shi S, Chen P, Fan Z, Ho J C, Li T X, Chen X S and Lu W 2014 Single InAs nanowire room-temperature near-infrared photodetectors *ACS Nano* **8** 3628–35
- [92] Chen X, Xia N, Yang Z, Gong F, Wei Z, Wang D, Tang J, Fang X, Fang D and Liao L 2018 Analysis of the influence and mechanism of sulfur passivation on the dark current of a single GaAs nanowire photodetector *Nanotechnology* **29** 095201

- [93] Riel H, Wernersson L E, Hong M and Del Alamo J A 2014 III–V compound semiconductor transistors—from planar to nanowire structures *MRS Bull.* **39** 668–77
- [94] Lind E 2016 High frequency III–V nanowire MOSFETs *Semicond. Sci. Technol.* **31** 093005
- [95] Zhang C and Li X 2016 III-V nanowire transistors for low-power logic applications: A review and outlook *IEEE Trans. Electron Devices* **63** 223–34
- [96] Quan L N, Kang J, Ning C Z and Yang P 2019 Nanowires for Photonics *Chem. Rev.* **119** 9153–69
- [97] Kempa T J, Cahoon J F, Kim S K, Day R W, Bell D C, Park H G and Lieber C M 2012 Coaxial multishell nanowires with high-quality electronic interfaces and tunable optical cavities for ultrathin photovoltaics *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109** 1407–12
- [98] Kayes B M, Atwater H A and Lewis N S 2005 Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells *J. Appl. Phys.* **97** 114302
- [99] Wallentin J, Anttu N, Asoli D, Huffman M, Åberg I, Magnusson M H, Siefer G, Fuss-Kailuweit P, Dimroth F, Witzigmann B, Xu H Q, Samuelson L, Deppert K and Borgström M T 2013 InP nanowire array solar cells achieving 13.8% efficiency by exceeding the ray optics limit *Science (80-.).* **339** 1057–60
- [100] Ruda H E and Shik A 2005 Polarization-sensitive optical phenomena in semiconducting and metallic nanowires *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72** 115308
- [101] Francaviglia L, Fontana Y and Fontcuberta i Morral A 2016 Quantum Dots in Nanowires *Semiconductors and Semimetals* vol 94 (Academic Press Inc.) pp 159–84
- [102] Borgström M T, Zwiller V, Müller E and Imamoglu A 2005 Optically Bright Quantum Dots in Single Nanowires *Nano Lett.* **5** 1439–43
- [103] Sallen G, Tribu A, Aichele T, André R, Besombes L, Bougerol C, Richard M, Tatarenko S, Kheng K and Poizat J P 2010 Subnanosecond spectral diffusion measurement using photon correlation *Nat. Photonics* **2010 410** 4 696–9
- [104] Wojnar P, Janik E, Baczewski L T, Kret S, Karczewski G, Wojtowicz T, Goryca M, Kazimierczuk T and Kossacki P 2011 Growth and optical properties of CdTe quantum dots in ZnTe nanowires *Appl. Phys. Lett.* **99** 113109
- [105] Bounouar S, Elouneg-Jamroz M, Hertog M Den, Morchutt C, Bellet-Amalric E, André R, Bougerol C, Genuist Y, Poizat J P, Tatarenko S and Kheng K 2012 Ultrafast room temperature single-photon source from nanowire-quantum dots *Nano Lett.* **12** 2977–81

- [106] Claudon J, Bleuse J, Malik N S, Bazin M, Jaffrennou P, Gregersen N, Sauvan C, Lalanne P and Gérard J-M 2010 A highly efficient single-photon source based on a quantum dot in a photonic nanowire *Nat. Photonics* **2010** *43* **4** 174–7
- [107] Minot E D, Kelkensberg F, Van Kouwen M, Van Dam J A, Kouwenhoven L P, Zwiller V, Borgström M T, Wunnicke O, Verheijen M A and Bakkers E P A M 2007 Single quantum dot nanowire LEDs *Nano Lett.* **7** 367–71
- [108] Pandey A, Min J, Reddeppa M, Malhotra Y, Xiao Y, Wu Y, Sun K and Mi Z 2023 An Ultrahigh Efficiency Excitonic Micro-LED *Nano Lett.* **23** 1680–7
- [109] Kroemer H and Griffiths G 1983 Staggered-Lineup Heterojunctions as Sources of Tunable Below-Gap Radiation: Operating Principle and Semiconductor Selection *IEEE Electron Device Lett.* **4** 20–2
- [110] Kroemer H 2001 Nobel Lecture: Quasielectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks *Rev. Mod. Phys.* **73** 783
- [111] Ledentsov N N, Böhrer J, Beer M, Heinrichsdorff F, Grundmann M, Bimberg D, Ivanov S V., Meltser B Y, Shaposhnikov S V., Yassievich I N, Faleev N N, Kop'Ev P S and Alferov Z I 1995 Radiative states in type-II GaSb/GaAs quantum wells *Phys. Rev. B* **52** 14058
- [112] Jo M, Sato M, Miyamura S, Sasakura H, Kumano H and Suemune I 2012 Origin of the blueshift of photoluminescence in a type-II heterostructure *Nanoscale Res. Lett.* **7** 1–5
- [113] Sellers I R, Whiteside V R, Kuskovsky I L, Govorov A O and McCombe B D 2008 Aharonov-Bohm excitons at elevated temperatures in type-II ZnTe/ZnSe quantum dots *Phys. Rev. Lett.* **100** 136405
- [114] Zhang Y, Wu Z, Zheng J, Lin X, Zhan H, Li S, Kang J, Bleuse J and Mariette H 2012 ZnO/ZnSe type II core-shell nanowire array solar cell *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **102** 15–8
- [115] Cao Y, Wu Z, Ni J, Bhutto W A, Li J, Li S, Huang K and Kang J 2012 Type-II Core/Shell Nanowire Heterostructures and Their Photovoltaic Applications *Nano-Micro Lett.* **2012** *43* **4** 135–41
- [116] Xu F, Yang X G, Luo S, Lv Z R and Yang T 2014 Enhanced performance of quantum dot solar cells based on type II quantum dots *J. Appl. Phys.* **116** 133102
- [117] Pedetti S, Ithurria S, Heuclin H, Patriarche G and Dubertret B 2014 Type-II CdSe/CdTe core/crown semiconductor nanoplatelets *J. Am. Chem. Soc.* **136** 16430–8
- [118] Cragg G E and Efros A L 2010 Suppression of auger processes in confined structures *Nano Lett.* **10** 313–7
- [119] Lo S S, Mirkovic T, Chuang C-H, Burda C, Scholes G D, Lo S S, Mirkovic T, Scholes G D, Chuang C and Burda C 2011 Emergent Properties Resulting from Type-II Band Alignment in Semiconductor Nanoheterostructures *Adv. Mater.* **23** 180–97

- [120] Ivanov S A, Piryatinski A, Nanda J, Tretiak S, Zavadil K R, Wallace W O, Werder D and Klimov V I 2007 Type-II core/shell CdS/ZnSe nanocrystals: Synthesis, electronic structures, and spectroscopic properties *J. Am. Chem. Soc.* **129** 11708–19
- [121] Schrier J, Demchenko D O, Wang L W and Alivisatos A P 2007 Optical properties of ZnO/ZnS and ZnO/ZnTe heterostructures for photovoltaic applications *Nano Lett.* **7** 2377–82
- [122] Schaller R D and Klimov V I 2004 High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: Implications for solar energy conversion *Phys. Rev. Lett.* **92** 186601
- [123] Semonin O E, Luther J M, Choi S, Chen H Y, Gao J, Nozik A J and Beard M C 2011 Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell *Science (80-.).* **334** 1530–3
- [124] Nozik A J 2002 Quantum dot solar cells *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **14** 115–20
- [125] Cirloganu C M, Padilha L A, Lin Q, Makarov N S, Velizhanin K A, Luo H, Robel I, Pietryga J M and Klimov V I 2014 Enhanced carrier multiplication in engineered quasi-type-II quantum dots *Nat. Commun.* **2014 51** **5** 1–8
- [126] Bayer M, Ortner G, Stern O, Kuther A, Gorbunov A A, Forchel A, Hawrylak P, Fafard S, Hinzer K, Reinecke T L, Walck S N, Reithmaier J P, Klopff F and Schäfer F 2002 Fine structure of neutral and charged excitons in self-assembled In(Ga)As/(Al) GaAs quantum dots *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **65** 1953151–19531523
- [127] Young R J, Stevenson R M, Atkinson P, Cooper K, Ritchie D A and Shields A J 2006 Improved fidelity of triggered entangled photons from single quantum dots *New J. Phys.* **8** 29
- [128] Govorov A O, Ulloa S E, Karrai K and Warburton R J 2002 Polarized excitons in nanorings and the optical Aharonov-Bohm effect *Phys. Rev. B* **66** 081309
- [129] Kuskovsky I L, Mourokh L G, Roy B, Ji H, Dhomkar S, Ludwig J, Smirnov D and Tamargo M C 2017 Decoherence in semiconductor nanostructures with type-II band alignment: All-optical measurements using Aharonov-Bohm excitons *Phys. Rev. B* **95** 165445
- [130] Bayer M, Korkusinski M, Hawrylak P, Gutbrod T, Michel M and Forchel A 2003 Optical Detection of the Aharonov-Bohm Effect on a Charged Particle in a Nanoscale Quantum Ring *Phys. Rev. Lett.* **90** 4
- [131] Kim H D, Okuyama R, Kyhm K, Eto M, Taylor R A, Nicolet A L, Potemski M, Nogues G, Dang L S, Je K C, Kim J, Kyhm J H, Yoen K H, Lee E H, Kim J Y, Han I K, Choi W and Song J 2016 Observation of a Biexciton Wigner Molecule by Fractional Optical Aharonov-Bohm Oscillations in a Single Quantum Ring *Nano Lett.* **16** 27–33

- [132] Makowiecki M Zakaz Pauliego dla układu wielu cząstek URL: https://pl.wikibooks.org/wiki/Mechanika_kwantowa/Zakaz_Pauliego_dla_układu_wielu_cząstek dostęp 01.06.2023
- [133] Szewczyk A, Wiśniewski A, Puźniak R and Szymczak H 2012 *Magnetyzm i nadprzewodnictwo* (Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN SA)
- [134] Ungier W 1989 Electron-hole exchange interaction in a biexciton molecule *Solid State Commun.* **69** 53–5
- [135] Del Debbio L Quantum Mechanics: Lecture 16 (Edinburgh: University of Edinburgh)
- [136] Hartree D R and Hartree W 1935 Self-consistent field, with exchange, for beryllium *Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci.* **150** 9–33
- [137] Sherrill C D and Schaefer H F 1999 The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches *Adv. Quantum Chem.* **34** 143–269
- [138] van Vleck J H 1932 The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities (London: Oxford University Press)
- [139] Fognini A, Ahmadi A, Daley S J, Reimer M E and Zwiller V 2017 Universal finestructure eraser for quantum dots *Opt. Express* **26** 24487
- [140] Juska G, Dimastrodonato V, Mereni L O, Gocalinska A and Pelucchi E 2013 Towards quantum-dot arrays of entangled photon emitters *Nat. Photonics* **2013** 777 527–31
- [141] Kuroda T, Mano T, Ha N, Nakajima H, Kumano H, Urbaszek B, Jo M, Abbarchi M, Sakuma Y, Sakoda K, Suemune I, Marie X and Amand T 2013 Symmetric quantum dots as efficient sources of highly entangled photons: Violation of Bell's inequality without spectral and temporal filtering *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **88** 041306
- [142] Huber D, Reindl M, Huo Y, Huang H, Wildmann J S, Schmidt O G, Rastelli A and Trotta R 2017 Highly indistinguishable and strongly entangled photons from symmetric GaAs quantum dots *Nat. Commun.* **2017** 81 **8** 1–7
- [143] Langbein W, Borri P, Woggon U, Stavarache V, Reuter D and Wieck A D 2004 Control of fine-structure splitting and biexciton binding in In_xGa_{1-x}As quantum dots by annealing *Phys. Rev. B* **69** 161301
- [144] Rastelli A, Ulhaq A, Kiravittaya S, Wang L, Zrenner A and Schmidt O G 2007 In situ laser microprocessing of single self-assembled quantum dots and optical microcavities *Appl. Phys. Lett.* **90** 073120
- [145] Benyoucef M, Wang L, Rastelli A and Schmidt O G 2009 Toward quantum interference of photons from independent quantum dots *Appl. Phys. Lett.* **95** 261908
- [146] Stevenson R M, Young R J, See P, Gevaux D G, Cooper K, Atkinson P, Farrer I, Ritchie D A and Shields A J 2006 Magnetic-field-induced reduction of the exciton polarization splitting in InAs quantum dots *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73** 033306

- [147] Stevenson R M, Young R J, Atkinson P, Cooper K, Ritchie D A and Shields A J 2006 A semiconductor source of triggered entangled photon pairs *Nat. 2006 4397073* **439** 179–82
- [148] Hudson A J, Stevenson R M, Bennett A J, Young R J, Nicoll C A, Atkinson P, Cooper K, Ritchie D A and Shields A J 2007 Coherence of an entangled exciton-photon state *Phys. Rev. Lett.* **99** 266802
- [149] Muller A, Fang W, Lawall J and Solomon G S 2009 Creating polarization-entangled photon pairs from a semiconductor quantum dot using the optical stark effect *Phys. Rev. Lett.* **103** 217402
- [150] Kowalik K, Krebs O, Lemaître A, Laurent S, Senellart P, Voisin P and Gaj J A 2005 Influence of an in-plane electric field on exciton fine structure in InAs-GaAs self-assembled quantum dots *Appl. Phys. Lett.* **86** 041907
- [151] Ward M B, Dean M C, Stevenson R M, Bennett A J, Ellis D J P, Cooper K, Farrer I, Nicoll C A, Ritchie D A and Shields A J 2014 Coherent dynamics of a telecom-wavelength entangled photon source *Nat. Commun. 2014 51* **5** 1–6
- [152] Bennett A J, Pooley M A, Stevenson R M, Ward M B, Patel R B, De La Giroday A B, Sköd N, Farrer I, Nicoll C A, Ritchie D A and Shields A J 2010 Electric-field-induced coherent coupling of the exciton states in a single quantum dot *Nat. Phys. 2010 612* **6** 947–50
- [153] Seidl S, Kroner M, Högele A, Karrai K, Warburton R J, Badolato A and Petroff P M 2006 Effect of uniaxial stress on excitons in a self-assembled quantum dot *Appl. Phys. Lett.* **88** 203113
- [154] Trotta R, Martín-Sánchez J, Daruka I, Ortix C and Rastelli A 2015 Energy-tunable sources of entangled photons: A viable concept for solid-state-based quantum relays *Phys. Rev. Lett.* **114** 150502
- [155] Aharonov Y and Bohm D 1959 Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory *Phys. Rev.* **115** 485–91
- [156] Ribeiro E, Govorov A O, Carvalho W and Medeiros-Ribeiro G 2004 Aharonov-Bohm signature for neutral polarized excitons in type-II quantum dot ensembles *Phys. Rev. Lett.* **92** 126402
- [157] Lorke A, Luyken R J, Govorov A O, Kotthaus J P, Garcia J M and Petroff P M 2000 Spectroscopy of Nanoscopic Semiconductor Rings *Phys. Rev. Lett.* **84** 2223
- [158] Kleemans N A J M, Blokland J H, Taboada A G, Van Genuchten H C M, Bozkurt M, Fomin V M, Gladilin V N, Granados D, García J M, Christianen P C M, Maan J C, Devreese J T and Koenraad P M Excitonic behavior in self-assembled InAs/GaAs quantum rings in high magnetic fields
- [159] Danilevich A 2007 *1D quantum rings* (Nurnberg)

- [160] Kuskovsky I L, MacDonald W, Govorov A O, Mourokh L, Wei X, Tamargo M C, Tadic M and Peeters F M 2007 Optical Aharonov-Bohm effect in stacked type-II quantum dots *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **76** 035342
- [161] Winbow A G, Hammack A T, Butov L V. and Gossard A C 2007 Photon storage with nanosecond switching in coupled quantum well nanostructures *Nano Lett.* **7** 1349–51
- [162] High A A, Hammack A T, Butov L V., Mouchliadis L, Ivanov A L, Hanson M and Gossard A C 2009 Indirect excitons in elevated traps *Nano Lett.* **9** 2094–8
- [163] Birkholz M 1995 Crystal-field induced dipoles in heteropolar crystals II: Physical significance *Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter* **96** 333–40
- [164] Zhang Y, Liu Y, Lin Wang Z, Zhang Y, Liu Y and Wang Z L 2011 Fundamental Theory of Piezotronics *Adv. Mater.* **23** 3004–13
- [165] Zhou J, Fei P, Gu Y, Mai W, Gao Y, Yang R, Bao G and Wang Z L 2008 Piezoelectric-potential-controlled polarity-reversible Schottky diodes and switches of ZnO wires *Nano Lett.* **8** 3973–7
- [166] Gao Z, Zhou J, Gu Y, Fei P, Hao Y, Bao G and Wang Z L 2009 Effects of piezoelectric potential on the transport characteristics of metal-ZnO nanowire-metal field effect transistor *J. Appl. Phys.* **105** 113707
- [167] Yu R, Wang X, Peng W, Wu W, Ding Y, Li S and Wang Z L 2015 Piezotronic Effect in Strain-Gated Transistor of a-Axis GaN Nanobelt *ACS Nano* **9** 9822–9
- [168] Wang X, Peng W, Yu R, Zou H, Dai Y, Zi Y, Wu C, Li S and Wang Z L 2017 Simultaneously Enhancing Light Emission and Suppressing Efficiency Droop in GaN Microwire-Based Ultraviolet Light-Emitting Diode by the Piezo-Phototronic Effect *Nano Lett.* **17** 3718–24
- [169] Zhang Y and Wang Z L 2012 Theory of Piezo-Phototronics for Light-Emitting Diodes *Adv. Mater.* **24** 4712–8
- [170] Wang L, Liu S, Gao G, Pang Y, Yin X, Feng X, Zhu L, Bai Y, Chen L, Xiao T, Wang X, Qin Y and Wang Z L 2018 Ultrathin Piezotronic Transistors with 2 nm Channel Lengths *ACS Nano* **12** 4903–8
- [171] Han W, Zhou Y, Zhang Y, Chen C Y, Lin L, Wang X, Wang S and Wang Z L 2012 Strain-gated piezotronic transistors based on vertical zinc oxide nanowires *ACS Nano* **6** 3760–6
- [172] Zhang Y, Hu G, Zhang Y, Li L, Willatzen M and Wang Z L 2019 High performance piezotronic devices based on non-uniform strain *Nano Energy* **60** 649–55
- [173] Han X, Chen M, Pan C and Wang Z L 2016 Progress in piezo-phototronic effect enhanced photodetectors *J. Mater. Chem. C* **4** 11341–54

- [174] Rai S C, Wang K, Chen J, Marmon J K, Bhatt M, Wozny S, Zhang Y and Zhou W 2015 Enhanced Broad Band Photodetection through Piezo-Phototronic Effect in CdSe/ZnTe Core/Shell Nanowire Array *Adv. Electron. Mater.* **1** 1400050
- [175] Wen X, Wu W and Wang Z L 2013 Effective piezo-phototronic enhancement of solar cell performance by tuning material properties *Nano Energy* **2** 1093–100
- [176] Zhu L, Wang L, Xue F, Chen L, Fu J, Feng X, Li T, Lin Wang Z, Zhu L, Wang L, Xue F, Chen L, Fu J, Li T, Wang Z L and Feng X 2017 Piezo-Phototronic Effect Enhanced Flexible Solar Cells Based on n-ZnO/p-SnS Core-Shell Nanowire Array *Adv. Sci.* **4** 1600185
- [177] Tinjod F, Gilles B, Moehl S, Kheng K and Mariette H 2003 II-VI quantum dot formation induced by surface energy change of a strained layer *Appl. Phys. Lett.* **82** 4340–2
- [178] Wojnar P, Bougerol C, Bellet-Amalric E, Besombes L, Mariette H and Boukari H 2011 Towards vertical coupling of CdTe/ZnTe quantum dots formed by a high temperature tellurium induced process *J. Cryst. Growth* **335** 28–30
- [179] Starodub D, Gusev E P, Garfunkel E and Gustafsson T 2012 SILICON OXIDE DECOMPOSITION AND DESORPTION DURING THE THERMAL OXIDATION OF SILICON *Surf. Rev. Lett.* **6** 45–52
- [180] Higashi G S, Chabal Y J, Trucks G W and Raghavachari K 1998 Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface *Appl. Phys. Lett.* **56** 656
- [181] Wang M C P and Gates B D 2009 Directed assembly of nanowires *Mater. Today* **12** 34–43
- [182] Kim T W, Choo D C, Lee D U, Lee H S, Jang M S and Park H L 2002 Coalescence and electron activation energy in CdTe/ZnTe nanostructures *Appl. Phys. Lett.* **81** 487
- [183] Kazimierczuk T, Smoleński T, Goryca M, Kłopotowski, Wojnar P, Fronc K, Golnik A, Nawrocki M, Gaj J A and Kossacki P 2011 Magnetophotoluminescence study of intershell exchange interaction in CdTe/ZnTe quantum dots *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84** 165319
- [184] Smoleński T, Kazimierczuk T, Goryca M, Wojnar P and Kossacki P 2015 Mechanism and dynamics of biexciton formation from a long-lived dark exciton in a CdTe quantum dot *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **91** 155430
- [185] Lee H S 2013 Time-resolved and temperature-dependent photoluminescence studies on CdTe/ZnTe quantum dots with different ZnTe capping layer thicknesses *Thin Solid Films* **547** 272–5
- [186] Deleporte E, Berroir J M, Delalande C, Magnea N, Mariette H, Allegre J and Calatayud J 1992 Excitonic effects in separate-confinement quantum-well heterostructures CdTe/(Cd,Zn)Te *Phys. Rev. B* **45** 6305–8

- [187] Tinjod F, Moehl S, Kheng K, Gilles B and Mariette H 2004 CdTe/Zn_{1-x}MgxTe self-assembled quantum dots: Towards room temperature emission *J. Appl. Phys.* **95** 102–8
- [188] Karczewski G, Maćkowski S, Kutrowski M, Wojtowicz T and Kossut J 1999 Photoluminescence study of CdTe/ZnTe self-assembled quantum dots *Appl. Phys. Lett.* **74** 3011–3
- [189] Chauvin N, Salem B, Bremond G, Guillot G, Bru-Chevallier C and Gendry M 2006 Size and shape effects on excitons and biexcitons in single InAs/InP quantum dots *J. Appl. Phys.* **100** 073702
- [190] Dialynas G E, Xenogianni C, Tsintzos S, Trichas E, Savvidis P G, Constantinidis G, Renard J, Gayral B, Hatzopoulos Z and Pelekanos N T 2008 Anti-binding of biexcitons in (2 1 1)B InAs/GaAs piezoelectric quantum dots *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **40** 2113–5
- [191] Wu J, Walukiewicz W, Yu K M, Ager J W, Haller E E, Miotkowski I, Ramdas A K, Su C-H, Sou I K, Perera R C C and Denlinger J D 2003 Origin of the large band-gap bowing in highly mismatched semiconductor alloys *Phys. Rev. B* **67** 035207