Załącznik 3

## Sławomir Kret

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk

Autoreferat

## Spis Treści:

				str.			
1.	Wyksz	Wykształcenie i stopnie naukowe.					
2.	Inform	Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.					
3.	. Informacje o opublikowanych pracach naukowych i twórczych pracach zawodowych						
4.	Wskaz	Wskazanie głównego osiągnięcia naukowego:					
	Jednotematyczny cykl publikacji na temat:						
	Ilościowa transmisyjna elektronowa mikroskopia wysokorozdzielcza w fizyce						
	i technologii heterostruktur półprzewodnikowych.						
	4.1. Przewodnik do prac wchodzących w skład jednotematycznego cyklu publikacji						
		4.1.1.	Poczatkowy stan wiedzy.	9			
		4.1.2.	Defekty i ich układy przestrzenne w warstwach buforowych.	10			
		4.1.3.	Chemiczna nanoanaliza koherentnych heterostruktur.	17			
		4.1.4.	Spis literatury do przewodnika.	28			
5.	Omów	vienie po	zostałych osiągnięć naukowo – badawczych.	30			
	5.1.	Osiągni	ięcia naukowe przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora.	30			
		5.1.1.	Praca magisterska.	30			
		5.1.2.	Praca w przemyśle.	30			
		5.1.3.	Doktorat.	30			
	5.2.	2. Osiągnięcia naukowe w innych niż habilitacja tematach badawczych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora.					
		5.2.1.	Półprzewodnikowe struktury kwantowe.	33			
		5.2.2.	Prace nad rozwojem metod badawczych.	36			
		5.2.3.	Warstwy epitaksjalne.	37			
		5.2.4.	Defekty.	38			
		5.2.5.	Nanodruty.	39			
		5.2.6.	Inne tematy.	41			
	5.3.	5.3. Staże i praca naukowa za granicą.					
	5.4.	.4. Działalność recenzencka.					
	5.5.	5.5. Udział w projektach badawczych.					
	5.6.	5.6.Pozostałe osiągnięcia.4					
	5.7.	<ul> <li>5.7. Wykaz referatów wygłoszonych na międzynarodowych lub krajowych</li> <li>40 konferencjach tematycznych lub warsztatach.</li> </ul>					
	5.8.	Wykaz	wygłoszonych seminariów.	47			

## 1. Wykształcenie i stopnie naukowe.

(/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.)

1998 Doktorat	Université Pierre et Marie Curie PARIS 6, Paryż, Francja specjalność Physique des Solides (fizyka ciała stałego). Praca doktorska pt. " <i>Analyse quantitative à l'échelle atomique par</i> <i>traitement d'images de microscopie électronique "haute résolution" dans</i> <i>des hétérostructures III-V et II-VI fortement désadaptées<sup>1</sup></i> ". Promotorzy: dr Cloude Delamarre i prof. dr hab. Jacek Kossut. W 1999 r. uznany jako równoważny stopniu doktora nauk fizycznych przez Radę Naukową Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk.
1989 Wyższe	Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej. Praca magisterska pt.: " <i>Struktura wieloskładnikowych metalicznych powłok</i> <i>otrzymywanych metodą impulsowo-plazmową na przykładzie wybranych</i> <i>stopów żaroodpornych"</i> . Promotor prof. dr hab. Krzysztof Zdunek.



## 2. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

od 1998-	Instytut Fizyki PAN w Zespole Mikroskopii Elektronowej na
	stanowiskach: fizyk, asystent, adiunkt.
1993-1998	Równoległe studia doktoranckie w Instytucie Fizyki PAN oraz na
	Université Pierre et Marie Curie PARIS 6.
1989-1992	Naukowo-Produkcyjne Centrum Półprzewodników w Warszawie dział
	konstrukcji i technologii elementów dyskretnych. Stanowisko: technolog
	wiodący).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> W tłumaczeniu na język polski: "Ilościowa analiza relaksacji naprężeń w skali atomowej z wykorzystaniem przetwarzania obrazów wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej w heterostrukturach kwantowych III-V oraz II-VI silnie niedopasowanych".

## 3. Informacje o opublikowanych pracach naukowych i twórczych pracach zawodowych.

Dorobek naukowy obejmuje 93 oryginalne prace, w tym 87 po uzyskaniu stopnia doktora Według Bazy ISI Web of Science na dzień 14.05.2012

indeks Hirscha wynosi H=12

całkowita ilość publikacji 86

ilość cytowań 553 (456 bez autocytowań)

Aktualna wersja statystyki Web of Science http://www.researcherid.com/rid/D-5585-2012 Sumaryczny impact factor wynosi **122,1**.

Prace opublikowane zostały w recenzowanych czasopismach fizycznych oraz specjalistycznych poświęconych zagadnieniom nanotechnologii oraz mikroanalizy i mikroskopii elektronowej o wysokiej międzynarodowej renomie:

- 1. Applied Physic's Letters: 5
- 2. Journal of Applied Physics: 5
- 3. Journal of Physics :Condensed Matter: 2
- 4. Ultramicroscopy: 1
- 5. Microscopy and Microanalysis: 2
- 6. Japanese Journal of Applied Physics: 1
- 7. Philosophical Magazine: 2
- 8. Nanotechnology: 5
- 9. Nano Letters: 2
- 10. Micron: 1
- 11. Journal of Microscopy Oxford: 2
- 12. Physica Status Solidi A, B: 6

Pełny spis publikacji i prezentacji konferencyjnych w języku polskim zamieszczono w załączniku 5:

134 prezentacje konferencyjne (120 po uzyskaniu tytułu doktora), w tym:

- a) 11 wykładów zaproszonych, w tym 6 wygłoszonych osobiście po uzyskaniu stopnia doktora
- b) 62 prezentacje ustne, w tym 55 po uzyskaniu stopnia doktora, 17 wygłoszonych osobiście
- c) 71 prezentacji plakatowych, w tym 64 po uzyskaniu stopnia doktora
- d) całkowita liczba wygłoszonych seminariów 16

## 4. Wskazanie głównego osiągnięcia naukowego.

Jako głownie osiągniecie naukowe zgodnie z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.) wskazuję jednotematyczny cykl publikacji na temat:

# Ilościowa transmisyjna elektronowa mikroskopia wysokorozdzielcza w fizyce i technologii heterostruktur półprzewodnikowych.

- H1 "Measurement of dislocation core distribution by digital processing of high-resolution transmission electron microscopy micrographs: a new technique for studying defects", <u>S. Kret</u>, Paweł Dłużewski, Piotr Dłużewski, E. Sobczak, Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 12, no. 49, pp. 10313-10318, 2000
- H2 "On the measurement of dislocation core distributions in a GaAs/ZnTe/CdTe heterostructure by high-resolution transmission electron microscopy", <u>S. Kret</u>, Paweł Dłużewski, Piotr Dłużewski, J-Y. Laval, Philosophical Magazine, vol. 83, no. 2, pp. 231-244, 2003
- H3 "Analysis of strain in the {1120} prismatic fault in GaN using digital processing of high-resolution transmission electron microscopy images", <u>S. Kret</u>, P. Ruterana, G. Nouet, Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 12, no. 49, pp. 10249-10256, 2000
- H4 "Investigation of threading dislocation atomic configurations in GaN by HRTEM, geometrical phase analysis and atomistic modelling", <u>S. Kret</u>, J. Chen, P. Ruterana, G. Nouet, Institute of Physics: Conference Series, vol. 169, pp. 319-322, 2001
- H5 "The dislocations of low-angle grain boundaries in GaN epilayers: a HRTEM quantitative study and finite element stress state calculation", <u>S. Kret</u>, P. Dłużewski, G. Maciejewski, V. Potin, J. Chen, P. Ruterana, G. Nouet, Diamond and Related Materials, vol. 11, pp. 910-913, 2002
- H6 "Piezoelectric field around threading dislocation in GaN determined on the basis of high-resolution transmission electron microscopy image", G. Maciejewski, <u>S. Kret</u>, P. Ruterana, Journal of Microscopy Oxford, vol. 223, no. 3, pp. 212-215, 2006
- H7 "Quantitative measurement of In fluctuation inside MOCVD InGaN QWs", P. Ruterana,
   <u>S. Kret</u>, M.A. Poisson, Materials Science and Engineering B, vol. 93, no. 1-3, pp. 185-188, 2002
- H8 "Composition fluctuation in InGaN quantum wells made from molecular beam or metalorganic vapor phase epitaxial layers", P. Ruterana, <u>S. Kret</u>, A. Vivet, G. Maciejewski, P. Dłużewski, Journal of Applied Physics, vol. 91, no. 11, pp. 8979-8985, 2002,
- H9 "Modelling of indium rich clusters in MOCVD In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN multilayers", G. Jurczak,
   G. Maciejewski, <u>S. Kret</u>, P. Dłużewski, P. Ruterana, Journal of Alloys and Compounds, vol. 382, pp. 10-16, 2004

- H10 "Contribution to quantitative measurement of the In composition in GaN/InGaN multilayers", <u>S. Kret</u>, G. Maciejewski, P. Dłużewski, P. Ruterana, N. Grandjean, B. Damilano, Materials Chemistry and Physics, vol. 81, pp. 273-276, 2003
- H11 "Homogenous indium distribution in InGaN/GaN laser active structure grown by LP-MOCVD on bulk GaN crystal revealed by transmission electron microscopy and x-ray diffraction", <u>S. Kret</u>, P. Dłużewski, A. Szczepańska, M. Żak, R. Czernecki, M. Kryśko, M. Leszczyński, G. Maciejewski, Nanotechnology, vol. 18, pp. 465707 (9), 2007
- H12 "Inhomogeneities of InGaN/GaN MOVPE multi quantum wells grown with a two temperatures process studied by transmission electron microscopy", <u>S. Kret</u>, F. Ivaldi, K. Sobczak, R. Czernecki, M. Leszczyński, Physica Status Solidi A, vol. 207, no. 5, pp. 1101-1104, 2010
- H13 "TEM characterization of MBE grown CdTe/ZnTe axial nanowires", P. Dłużewski,
   E. Janik, <u>S. Kret</u>, W. Zaleszczyk; D. Tang, G. Karczewski, T. Wojtowicz, Journal of
   Microscopy, vol. 237, no. 3, pp. 337-340, 2010

Fizyka i technologia przyrządów półprzewodnikowych wzajemnie stymulują swój rozwój schodząc na poziom coraz mniejszych wymiarów oraz sięgając po materiały o różnych przerwach wzbronionych i własnościach fizycznych. Osiągnięcie wysokiej sprawności komercyjnych przyrządów w coraz większym stopniu zależy od zrozumienia subtelnych zjawisk zachodzących w nanoskali oraz w skali atomowej, wpływających na zjawiska kwantowe wykorzystywane do generacji czy też detekcji światła lub wpływające na procesy transportu ładunku w bramkach tranzystorów. Kluczowym zagadnieniem staje się ilościowy opis lokalnej struktury i zrozumienie jej wpływu na własności w tej skali. Wysokorozdzielcza mikroskopia elektronowa (High Resolution Transmission Electron Microscopy HRTEM) może dostarczyć bezpośrednio potrzebne informacje strukturalne w skali atomowej. Moja działalności naukowa koncentrowała się na rozwijaniu metod analizy i interpretacji wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej pozwalających na uzyskanie wiarygodnych ilościowych danych oraz zastosowaniu ich w badaniach ważnych z punktu widzenia fizyki i technologii heterostruktur półprzewodnikowych. Działalność ta wpisuje się w ogólniejsze cele naukowe:

- 1 Rozwój mikroskopowych metod analizy składu pierwiastkowego i lokalnej struktury na poziomie atomowym odpowiednim dla kwantowych nanostruktur.
- 2 Poznanie procesów akomodacji niedopasowania sieciowego w warstwach buforowych prowadzące do opracowania metody zmniejszenia gęstości defektów w niedopasowanych sieciowo heterostrukturach.
- 3 Poznanie związku pomiędzy strukturą atomową rdzeni dyslokacji a ich zdolnością do niepromienistej rekombinacji nośników.
- 4 Identyfikacja strukturalnych przyczyn mających wpływ na efektywność laserów i diod świecących na bazie półprzewodników azotkowych.
- 5 Zwiększenie efektywności i zakresu spektralnego emisji światła poprzez modyfikowanie struktury granic i przestrzennego rozmieszczenia atomów indu w studniach kwantowych (QWs) InGaN/GaN.
- 6 Opracowanie nowej generacji czujników parametrów środowiskowych oraz emiterów

światła w oparciu o osiowe oraz typu core-shell nanodruty ZnCd(Mg, Mn)Te.

Współczesna fizyka i technologia nanostruktur półprzewodnikowych opartych na związkach III-V (GaAs, (In)GaAs) oraz II-VI (CdTe, ZnTe(Mn, Mg)), materiałach azotkowych (In)GaN wykorzystuje procesy epitaksji. Przy czym, podstawowe znaczenie ma epitaksja z wiązek molekularnych (MBE) oraz metody MOVPE (Metalo Organic Vapor Phase Epitaxty) oraz ich pochodne. Potencjalne możliwości kształtowania własności heterostruktur, jakie daje strategia wytwarzania ich z wykorzystaniem stopów potrójnych wydają się być niezwykle obiecujące. Niestety, swoboda manipulowania składem i łączenia materiałów ograniczona jest przez ich własności fizykochemiczne. Materiały o różnej przerwie wzbronionej mają z reguły niedopasowane parametry sieciowe oraz różne prężności par, temperatury topnienia oraz współczynniki rozszerzalności termicznej. Tworzenie heterostruktur na bazie takich materiałów wiąże się z powstawaniem defektów strukturalnych i niedoskonałości powierzchni rozdziału. Z termodynamicznego punktu widzenia większość stopów półprzewodnikowych jest niestabilna i charakteryzuje się tendencją do separacji faz np. (InGaAs, InGaN, InAIN – rozpad spinoidalny).

Dodatkowo procesy wzrostu epitaksjalnego są zjawiskami silnie nierównowagowymi a otrzymana struktura jest wynikiem splotu czynników termodynamicznych i kinetycznych zachodzących zarówno wewnątrz jak i na powierzchni wzrastanego materiału. W rezultacie otrzymujemy strukturę daleką od idealnego monokryształu i doskonałych powierzchni rozdziału. Defekty w postaci dyslokacji, błędów ułożenia, domen inwersyjnych, bliźniaków, nisko kątowych granic mozaiki, gradient defektów punktowych, wbudowanych pól naprężeń i powiązanych z nimi pól elektrycznych (piezoelektryczne materiały) zmieniają w dużym stopniu własności heterostruktur. Obserwuje się spadek ruchliwości nośników, ponadto defekty działają jako centra rekombinacji niepromienistej.

Podstawowymi technikami umożliwiającymi uzyskanie tego typu informacji o nie doskonałościach struktury powszechnie stosowanych w technologii wzrostu warstw epitaksjalnych są techniki: mikroskopia sił atomowych (AFM), rentgenowska dyfraktometria i refraktometria oraz metody optyczne. W przypadku technik AFM otrzymujemy jedynie informacje o stanie powierzchni, a w przypadku metod rentgenowskich i optycznych otrzymywana jest informacja uśredniona ze stosunkowo dużej objętości materiału. **Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) pozwala uzyskać informacje o strukturze** lokalnej z wnętrza materiału z bardzo małej jego objętości. Celem prowadzonych przeze mnie badań nie była jednak wizualizacja defektów, ale wypracowanie metody opisu struktury za pomocą liczb, które mogą być skonfrontowane z modelami teoretycznymi i pomiarami makroskopowymi.

## Główne osiągnięcia prac wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej:

- 1. Opracowanie metody automatycznej detekcji i analizy ilościowej rozległych układów defektów w oparciu o tensor gęstości dyslokacji (H1, H2).
- 2. Wykazanie, że akomodacja niedopasowania sieciowego na powierzchni rozdziału CdTe/GaAs realizowana jest głównie przez siatkę dyslokacji niedopasowania typu Lomera o rozszczepionych rdzeniach (H1, H2).
- Wykazanie, że wektor translacji granicy pryzmatycznego błędu ułożenia w GaN może ulegać zmianie oraz, że w płaszczyźnie błędu ułożenia mogą powstawać dyslokacje o rozmytych rdzeniach (H3).
- Praktyczna realizacja koncepcji przeniesienia eksperymentalnie obserwowanych konfiguracji defektów na siatkę elementów skończonych w celu modelowania ich wzajemnych oddziaływań (H5, H6).
- Wykazanie, że większość obserwowanych eksperymentalnie rdzeni dyslokacji w silnie zdefektowanych buforowych warstwach epitaksjalnych ma strukturę znacznie odbiegającą od równowagowej konfiguracji atomów przewidywanych przez modele teoretyczne (H1-H6).
- 6. Wykazanie, że dla dyslokacji krawędziowej w GaN potencjał wywołany efektem piezoelektrycznym związany z polami odkształceń wokół rdzenia jest mały w stosunku do całkowitego potencjału obserwowanego eksperymentalnie. Oznacza to, że źródłem ładunku związanego z dyslokacją mogą być raczej zerwane wiązania lub domieszkowanie (H6).
- 7. Opracowanie metody ilościowego określania koncentracji indu w oparciu o pomiary dystorsji sieci na obrazach HRTEM i modelowanie relaksacji w cienkim przekroju dla wyznaczonej eksperymentalnie geometrii próbki (H7, H8, H10, H11).
- Opracowanie metody określania grubości cienkiej (o grubości poniżej 30 nm), przezroczystej dla elektronów foli GaN dla warunków dwu wiązkowych przy nieosiowym oświetleniu (H11).
- Określenie na podstawie symulacji z zastosowaniem modeli atomowych heterostruktur i dynamicznej teorii rozpraszania elektronów, optymalnych warunków prowadzenia wysokorozdzielczych obserwacji elektronomikroskopowych minimalizujących efekty delokalizacji i modyfikacji pól przemieszczeń dla heterostruktur CdTe/GaAs oraz GaN/InGaN (H2, H4, H8, H9, H10, H11).
- Detekcja różnic w koncentracji i rozmieszczeniu atomów indu pomiędzy poszczególnymi studniami kwantowymi InGaN/GaN w obrębie jednego obszaru aktywnego-wielostudni MQW (multi quantum wells) (H7, H8, H11).
- 11. Wykazanie, że możliwe jest powstawanie w procesie wzrostu metodą MOVPE zagrzebanych w studni kwantowej bogatych w ind klasterów o wymiarach 1-3 nm w studniach o nominalnej zawartości indu na poziomie 15% (H7, H8, H9).
- 12. Ujawnienie, że podczas dwu temperaturowego procesu wzrostu MOVPE zachodzi desorpcja indu z nie przykrytych studni kwantowych, co prowadzi do powstania stopni na powierzchni studni i formowania w płaszczyźnie "meandrów" o anizotropowej morfologii w formie pasków (H12).
- 13. Określenie szerokości obszaru przejściowego w osiowych, katalitycznych nanodrutach ZnTe/CdTe (H13).

## 4.1 Przewodnik do prac wchodzących w skład jednotematycznego cyklu publikacji.

## 4.1.1 Początkowy stan wiedzy.

Współcześnie istnieje szeroka gama technik transmisyjnej mikroskopii elektronowej pozwalających na uzyskanie informacji o lokalnym składzie chemicznym z rozdzielczością nanometrową m. in. takie jak: spektroskopia EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), Z-kontrast. Dostępność tych technik pod koniec XX wieku jak również ich rozdzielczość przestrzenna była jednak ograniczona. W szczególności metody spektroskopowe z trudem uzyskiwały rozdzielczość kilku nanometrów. Określanie ilościowe pól odkształceń z wykorzystaniem metod dyfrakcyjnych wymagało wielu uproszczeń i symulacji a osiągalna rozdzielczość przestrzenna była rzędu kilku nanometrów.

Jednocześnie wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa - HRTEM wykorzystująca kontrast fazowy osiągnęła w kilku dostępnych na świecie mikroskopach wysokonapięciowych rozdzielczość atomową, co wiąże się jednak z silnymi zniszczeniami radiacyjnymi powodowanymi przez wiązkę elektronową o energii 1-3 MeV. Dostępne w większości dużych ośrodków naukowych mikroskopy o napięciu przyspieszającym w zakresie od 200 do 300 kV osiągały rozdzielczość rzędu 0,2 nm, co pozwalało na uzyskiwanie "obrazów strukturalnych" większości półprzewodników (z wyjątkiem diamentu). W przypadku materiałów o strukturze sfalerytu możliwe stało się uzyskanie obrazu płaszczyzn typu 111 i 002 a nawet 220, a w przypadku materiałów o strukturze wurcytu obrazy płaszczyzn 0002. Obrazy takie zawierają bezpośrednie informacje nie tylko o strukturze ale i o lokalnej odległości międzypłaszczyznowej.

W tym okresie zapoczątkowano [1] wykorzystanie bezpośrednich pomiarów lokalnych dystorsji sieci do określania składu pierwiastkowego studni kwantowych przeprowadzając komputerową analizę obrazów i stosując prawo Vegarda do związków potrójnych. Moja działalność naukowa w okresie doktoratu (patrz 5.1.3) była związana między innymi z metodologią pomiaru tego typu deformacji na pojedynczych zdjęciach HRTEM.

Badaniu mikroskopowemu poddawany jest cienki przekrój heterostruktury, który w wyniku pocieniania uległ częściowej relaksacji, dlatego wraz ze współpracownikami z grupy prof. A. Lefebvrea z Uniwersytetu w Lille zapoczątkowaliśmy analizę wpływu procesów relaksacji cienkiej folii na dokładność pomiarów mikroskopowych. Do analizy tej zastosowano metodę elementów skończonych. Prace te zostały opublikowane już po obronie doktoratu [2]. Dobrym podsumowaniem stanu wiedzy z tego okresu jest szeroko cytowany artykuł przeglądowy Kret et al. [3].

Ogromne znaczenie dla dokładności pomiarów dystorsji ma dobór warunków obserwacji szczególnie w przypadku kryształów **nie-centrosymetrcznych** takich jak potrójne podstawieniowe związki półprzewodnikowe (problem ten ma mniejsze znaczenie w przypadku roztworów przypadkowych np. SiGe). Problem wpływu gradientu funkcji transferu kontrastu CTF (Contrast Transfer Function) mikroskopu został poruszony po raz pierwszy w tym kontekście w pracy konferencyjnej [4], w której jestem współautorem. Aberracje optyki mikroskopów elektronowych są główną przyczyną błędów tego typu pomiarów wprowadzając delokalizację i modyfikując pola deformacji na obrazach wysokorozdzielczych. Kolejnym problemem jest uśrednianie informacji w kierunku padania wiązki z całego przekroju preparatu.

Aspekty związane ze rozumieniem tych procesów i ich wpływu na pomiary ilościowe stanowiły istotną część moich prac, ponieważ mają one znaczący wpływ na poprawność wyników badań.

#### 4.1.2 Defekty i ich układy przestrzenne w warstwach buforowych.

Dla epitaksji wielu materiałów półprzewodnikowych brak jest tanich i odpowiednio dużych podłoży dopasowanych sieciowo. Z tego względu opracowuje się strategie wzrostu heteroepitaksjalnego na niedopasowanych sieciowo i strukturalnie podłożach. Okazuje się, że możliwe jest otrzymanie warstw i struktur kwantowych o relatywnie niskiej gęstości defektów na skrajnie niedopasowanych sieciowo podłożach. Jednym z przykładów jest wzrost heterostruktur na bazie CdTe/ZnTe na podłożu GaAs, gdzie niedopasowanie sieciowe pomiędzy CdTe a GaAs jest rzędu 15%.

Jedną ze strategii prowadzących do zmniejszenia gęstości defektów jest wyhodowanie warstwy buforowej wystarczająco grubej by doprowadzić do procesu anihilacji defektów. Lepszym rozwiązaniem jest jednak doprowadzenie do sytuacji, w której niedopasowanie sieciowe pomiędzy warstwą epitaksjalną a podłożem zostanie zaakomodowane bezpośrednio na granicy podłoże - warstwa poprzez siatkę dyslokacji niedopasowania. Dyslokacje takie nie mogą propagować się do warstwy buforowej.

W przypadku materiałów o strukturze sfalerytu niedopasowanie sieciowe jest najskuteczniej akomodowane przez dyslokacje 90 stopniowe typu Lomera o strukturze rdzenia 5/7 [5]. Dyslokacje 90 stopniowe o nieregularnej strukturze rdzenia oraz pary dyslokacji 60 stopniowych są mniej efektywne. Szczególnie niekorzystny jest wpływ niesparowanych dyslokacji 60 stopniowych, które mogą propagować się do warstwy epitaksjalnej oraz powodują lokalne rotacje sieci.

Metody prowadzące do uzyskiwania określonych typów dyslokacji niedopasowania ciągle są otwartym problemem naukowym i technologicznym. Można wpływać na topologię siatki dyslokacji niedopasowania i na strukturę ich rdzeni poprzez stosowanie różnego rodzaju "trików" technologicznych. Stosuje się podłoża o określonej geometrii stopni atomowych, domieszkowanie, wygrzewanie etc. Wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa umożliwia otrzymywanie obrazów siatki dyslokacji niedopasowania na przekrojach poprzecznych granicy podłoże/warstwa i identyfikację struktury rdzeni.

Problem polega jednak na właściwym odczytaniu obrazu wysokorozdzielczego, który nie może być interpretowany jako prosty rzut struktury krystalicznej. Obraz w kontraście fazowym jest zapisem intensywności pola interferencyjnego powstałego po przejściu płaskiej fali elektronowej przez kryształ i zaburzonego przez optykę mikroskopu [6].

Szczególnie skomplikowana jest interpretacja obrazów obiektów nieperiodycznych, jakim są dyslokacje i granice fazowe. Jednym ze sposobów rozwiązania tego problemu są symulacje komputerowe oraz rekonstrukcja amplitudy i fazy z serii obrazów uzyskiwanych przy różnych parametrach ogniskowania soczewki obiektywu lub przy nachyleniu wiązki padającej. Są to jednak skomplikowane metody, trudne do zastosowania w systematycznych badaniach związanych z optymalizacją technologii wzrostu epitaksjalnego.

W pracy [H1] zaproponowano koncepcję polegającą na tym, że wektor Burgersa, ale również struktura rdzenia dyslokacji, może być określona na podstawie analizy symetrii pola dystorsji sieci generowanego w bezpośrednim sąsiedztwie rdzenia dyslokacji. Pomiary dystorsji sieci na obrazach wysokorozdzielczych mogą być wykonane wieloma metodami [3]. W przypadku analizy obrazów defektów bardzo wygodną metodą jest metoda fazy geometrycznej (Geometric Phase Analysis GPA) zaproponowana przez M. Hytcha et al. w [7].

Metoda ta to adoptowana dla nanoskali, komputerowa wersja metody "Moire" stosowanej w mechanice do pomiarów odkształceń od 1948 r [8]. W metodzie tej precyzyjnie wyznacza się przesunięcie prążków sieciowych odkształconego kryształu względem prążków sieciowych nieodkształconego kryształu. W praktyce metoda ta realizowana jest w przestrzeni Fouriera i wykorzystywane są refleksy (lub piki) Bragowskie odpowiadające periodowi prążków sieciowych wykorzystanych do takiej rekonstrukcji.

Pomiary przemieszczeń dla dwóch różnych kierunków krystalograficznych pozwalają otrzymać dwuwymiarowy tensor dystorsji sieci. W pracy [H1] zastosowałem metodę fazy geometrycznej do analizy dystorsji sieci w obszarze siatki dyslokacji niedopasowania. Jest to jedno z pierwszych doniesień literaturowych na ten temat.

Do analizy wybrałem obszar próbki, gdzie grubość przekroju w obszarze CdTe i GaAs jest stała po obu stronach granicy. W przypadku kryształu o grubości około 10-15 nm i rozogniskowania Shercera soczewki obiektywu, maksimum funkcji transferu kontrastu mikroskopu jest bliskie częstościom przestrzennym odpowiadającym odległościom pomiędzy płaszczyznami 111, co daje najlepszy stosunek sygnału do szumu. Jednocześnie przesunięcia fazowe związane z funkcją CFT mikroskopu dla tego zakresu częstości przestrzennych są minimalne.

W rezultacie uzyskałem cztery składowe tensora  $\beta$  dystorsji sieci. Pola dystorsji sieci wokół każdej z dyslokacji różniły się istotnie. Jednocześnie wektory Burgersa wyznaczone za pomocą konturów Burgersa pokazały, że wszystkie dyslokacje są dyslokacjami Lomera o wektorze Burgersa a/2 [1-10]. W wyniku dyskusji z profesorem Pawłem Dłużewskim, który jest specjalistą w dziedzinie kontynualnej teorii dyslokacji, doszliśmy do wniosku, że na postawie tak otrzymanego tensora dystorsji sieci  $\beta$ ij możliwe jest obliczenie tensora gęstości dyslokacji  $\alpha$ . Tensor ten wprowadzony przeszło 50 lat temu przez Nye [9] i zdefiniowany jest jako

 $\widetilde{\alpha} = - \operatorname{curl} \beta.$ 

Na wizualizacjach składowych tensora gęstości dyslokacji  $\alpha_{13}$  i  $\alpha_{23}$  widoczne są jako piki o średnicy około 0,2 nm. Składowe tego tensora obliczone są w układzie współrzędnych pikseli obrazu mikroskopowego. Ponieważ wektor Burgersa w kontynualnej teorii dyslokacji zdefiniowany jest jako całka powierzchniowa obszaru rdzenia Sc.  $\hat{b} = -\int_{Sc} \tilde{\alpha} ds$ , to składowe wektora Burgersa mogą być obliczone jako suma wszystkich pikseli w obszarze rdzenia. Pomimo różnic w rozkładach i kształtach maksimów/minimów tensora gęstości dyslokacji, obliczone w ten sposób składowe wektora Burgersa są identyczne i odpowiadają wektorowi Burgersa dyslokacji Lomera.

Ponieważ na powierzchni rozdziału w heterostrukturze GaAs/CdTe(Zn) zachodzi zmiana składu pierwiastkowego, a jednocześnie zachowana jest ciągłość strukturalna, to mamy do czynienia z "chemiczną" zmianą tensora dystorsji sieci. Z tego powodu w pracy [H2], wychodząc z założeń teorii dużych odkształceń, wprowadzono pojęcie "prawdziwego" wektora

Burgersa, który jest konieczny dla opisu heterostruktur i pozwala uzyskać wielkości wektora Burgersa w odniesieniu do sieci referencyjnej<sup>2</sup>.

Mapy tensora gęstości dyslokacji uzyskane w pracy [H2] jasno pokazują, że dyslokacje położone blisko siebie mają zupełnie inny jego rozkład. Po oddzielnym scałkowaniu tych rozkładów otrzymano jednak identyczny wektor Burgersa dla każdej z dyslokacji. Tylko jedna z dyslokacji D11 na obserwowanym obszarze o długości 50 nm jest dyslokacją 60 stopniową (druga dyslokacja 60° znajduje się powyżej powierzchni rozdziału). Jednocześnie jedynie dyslokacja D5 ma zlokalizowany rdzeń, a z kolei dyslokacja D7 może być traktowana jako para dyslokacji 60-cio stopniowych. Pomimo, że rozdzielczość użytego mikroskopu była niewystarczająca na bezpośrednie określenie struktury atomowej poszczególnych rdzeni, to analiza rozkładu gęstości dyslokacji pozwoliła na wnioskowanie o rodzaju rdzenia.

Prace nad metodami wyznaczania rozkładu gęstości dyslokacji na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych były prowadzone w ramach dwóch projektów KBN [Pro2, Pro3]. Moje pomiary dystorsji sieci wykonane na granicy warstwy epitaksjalnej GaAs/ZnTe/CdTe zostały następnie wykorzystane w dalszych pracach [10, 11] dotyczących opracowania metody obliczenia rozkładu naprężeń dla układu dyslokacji niedopasowania na heterogranicy. W zakresie silnych odkształceń prawo Hooka przestaje obowiązywać ze względu na fakt, że większość materiałów jest sztywniejsza na ściskanie niż na rozciąganie. Dzięki zastosowaniu nieliniowej mechaniki z wykorzystaniem wyższych rzędów współczynników sztywności było możliwe obliczenie rozkładów pola naprężeń wokół układu dyslokacji niedopasowania dla konkretnego przykładu granicy w heterostrukturze. Eksperymentalne wartości tensora ß zostały przypisane węzłom siatki elementów skończonych. Otrzymane w wyniku iteracji wyniki wskazują, że dyslokacje powodują ekspansję obszaru granicy tego rodzaju heterogranicy. Ten nieliniowy efekt ma duże znaczenie praktyczne w przypadku rozpatrywania makroskopowych wygięć płytek, na których prowadzi się wzrost epitaksjalny. Dodatkowo więc pomiary dystorsji w pracach [H1] i [H2] dokonane na obrazach wysokorozdzielczych przekroju heterostruktur mogą służyć jako generator realnych układów defektów, co wydaje sie być obiecującą metodą modelowania i optymalizacji wzrostu heterostruktur.

Drugim badanym przeze mnie niedopasowanym sieciowo systemem heteroepitaksjalnym były warstwy GaN na SiC i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zastosowanie podłoży SiC jest szczególnie uzasadnione dla konstrukcji przyrządów azotkowych dużej mocy i pracujących w szczególnie trudnych wysokotemperaturowych warunkach. Niedopasowanie sieciowe GaN do 6H-SiC jest rzędu 3,4%. W przypadku podłoży szafirowych dużą zaletą jest ich dostępność, ale w tym przypadku niedopasowanie sieciowe jest rzędu ~16%.

Analiza defektów strukturalnych warstw GaN i AlN była przedmiotem prac, grupy kierowanej przez Directeur de la Recherche (DR) Gerarda Noneta w laboratorium CRISMAT – LERMAT w Caen, zapoczątkowanych w roku 1995. Mój udział w tych badaniach wiąże się ze stażem po doktorskim odbytym w ramach projektu europejskiego IPAM (HPRN-CT-1999-00040 (IPAM Interface analysis at atomic level and Properties of Advanced Materials)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Przykładowo składowa b<sub>1</sub> dla dyslokacji D1 w konfiguracji aktualnej ma wartość -0,454 nm ale w odniesieniu do podłoża GaAs jest to -0,401 czyli dokładnie tyle ten wektor miałby w sieci GaAs. Jednocześnie, jeśli porównamy wartość -0,454 z taką samą dyslokacją w czystym CdTe, która powinna wynosić -0,4583 nm to różnica ta świadczy, że w obszarze dyslokacji znajduje się stop CdZnTe. Atomy cynku pochodzą z bardzo cienkiej (kilka monowarstw) warstwy nukleacyjnej ZnTe (o mniejszym niedopasowaniu sieciowym do GaAs).

koordynowanego przez Directeur de Reserch (DR) Pierra Ruteranę. Mój wkład polegał głównie na zastosowaniu metod ilościowych analizy obrazów wysokorozdzielczych do analizy defektów ale również struktur koherentnych.

Obecnie większość autorów głównie na podstawie modelowania komputerowego, ale również wyników eksperymentalnych skłania się do wniosku, że dyslokacje śrubowe i mieszane są efektywniejszymi centrami rekombinacji niepromienistej i skuteczniej redukują barierę potencjału niż dyslokacje krawędziowe [12, 13]. Obraz ten nie jest całkiem spójny. Niedawne badania katodoluminescencyjne wykonane przez M. Albrescht et al. [14] sugerują, że domieszkowanie może zmienić aktywność elektryczną dyslokacji, czyli uczynić dyslokacje typu  $\vec{a}$  aktywną a mieszaną  $\vec{a} + \vec{c}$  nieaktywną. Niezależnie od tego jest jasne, że zmniejszenie gęstości defektów poprawia własności przyrządów. Kluczowym problemem było i jest zrozumienie i identyfikacja mechanizmów propagacji, anihilacji oraz wzajemnych reakcji dyslokacji prowadzących do zmniejszenia ich gęstości.

Moje prace dotyczące tych zagadnień, koncentrowały się na analizie wybranych układów defektów w realnych materiałach. Nie chodziło mi o analizę struktury atomowej pojedynczych izolowanych defektów, ale o uchwycenie zmian strukturalnych pojawiających się w momencie, gdy defekty oddziaływają ze sobą. Pomiary dystorsji sieci oraz analiza tensora gęstości dyslokacji są dobrymi narzędziami pozwalającymi prześledzić relatywnie duży obszar zdefektowanego kryształu w sposób ilościowy.

Praca [H3] poświęcona jest analizie struktury pryzmatycznego błędu ułożenia {11-20} będącego członkiem większej grupy defektów płaskich (Translation Domain Boundaries – TDB). Analizowano dwa długie połączone i oddziaływujące ze sobą segmenty tego defektu planarnego, który zaczyna się na swobodnej krawędzi kryształu (pustce wewnątrz kryształu) a kończy dyslokacją. W poprzednich pracach zespołu dr G. Noneta wykazano, że struktura atomowa tego defektu odpowiada modelowi Druma [15, 16], a całkowity prostopadły wektor przemieszczenia (Rigid Body Shift RBS) takiej granicy wynosi 0,53*a* [17].

W pracy [H3] natomiast wykazałem, że pole odkształceń powstające podczas koalescencji wysp może zaburzyć tę strukturę zmieniając wektor przesunięcia, ale również generując dyslokacje wzdłuż płaszczyzny błędu ułożenia.

W celu przeprowadzenia ilościowej analizy zdjęć wysokorozdzielczych konieczne jest obserwacji mikroskopowych. W pracy [H3] optymalnych warunków dobranie wysokorozdzielcze badania mikroskopowe przeprowadzone zostały z wykorzystaniem mikroskopu TOPCON 002B przy napięciu przyspieszającym 200 kV z rozdzielczością punktową 0,18 nm. Obiektyw tego mikroskopu charakteryzuje się stosunkowo małym współczynnikiem aberracji sferycznej 0,4 mm. Do formowania obrazów HRTEM kryształu GaN-u w projekcji [0001] miały wkład jedynie wiązki ugięte typu  $01\overline{10}$  i częściowo wiązki typu  $11\overline{20}$ . Pozostałe wiązki ugięte zostały obcięte przez aperturę umieszczoną w tylnej płaszczyźnie ogniskowej obiektywu. Dokonałem weryfikacji tych warunków na drodze symulacji obrazów wykorzystując dynamiczną teorię rozpraszania elektronów. Obliczenia wykonałem dla kryształu doskonałego oraz obszaru defektów za pomocą algorytmu multislice z wykorzystaniem oprogramowania EMS [18]. Symulacje te wykazały, że na obrazach, w których jasne maksima odpowiadają tunelom (obszarom o małej gęstości elektronów), pozycje tych maksimów są stabilne i niewrażliwe na drobne zmiany grubości i rozogniskowania nawet w pobliżu rdzeni defektów.

Analiza lokalnej dystorsji sieci dla segmentu SF1 wykazała, że długości wektora translacji błędu ułożenia jest równy wartości teoretycznej 0,53*a* jedynie w pobliżu luki, gdzie możliwa jest relaksacja naprężeń. Natomiast długości wektora translacji pozostałej części segmentu SF1 zmienia się i osiąga warność 0,6a. W przypadku segmentu SF2 analiza rozkładu tensora gęstości dyslokacji jasno pokazuje obecność dyslokacji o nie zlokalizowanych rdzeniach w płaszczyźnie błędu ułożenia. Rozmycie pików  $\alpha$  jest rzędu kilku stałych sieciowych. Całkowanie powierzchniowe rozkładów pól  $\alpha$ , pomimo różnic w kształtach i rozciągłości pików  $\alpha$  wykazuje, że wszystkie dyslokacje D1-D4 mają takie same składowe wektora Burgersa. Na podstawie analizy rozkładu tensora gęstości dyslokacji stworzono model struktury segmentu SF2.

Przykład z pracy [H3] udowadnia, że wprowadzona przeze mnie do interpretacji obrazów wysokorozdzielczych metoda analizy z wykorzystaniem tensora gęstości dyslokacji daje syntetyczny obraz skomplikowanych układów defektów. Uzyskane w pracy [H3] wyniki świadczą, że realne struktury odbiegają znacznie od modeli atomowych tego typu defektów, zbudowanych przy założeniu w pełni zrelaksowanego otoczenia. Większy niż teoretyczny wektor translacji błędu ułożenia oraz obecność dyslokacji w płaszczyźnie granicy sugerują, że realne struktury magazynują znacznie więcej energii elastycznej niż może to wynikać z modeli teoretycznych izolowanych defektów. Praca ta zainicjowała dalsze badania prowadzone w grupie dr Noueta [19, 20], oraz inne zespoły badawcze [21], próbujących oszacować energię różnych typów TBD w epitaksjalnych warstwach GaN, a w szczególności granic TBT zawierających dyslokacje i zlokalizowane pola odkształceń ujawnionych po raz pierwszy dzięki mojej analizie.

W warstwach buforowych GaN rosnących w kierunku [0001] mamy często do czynienia z mozaiką powstałą na skutek koalescencji tworzących się w początkowych etapach wzrostu wysp. Wzajemne dopasowywanie się rosnących wysp prowadzi do powstawania nisko (a czasami wysoko) kątowych granic. Analiza zdjęć wysokorozdzielczych wykonanych w projekcji [0001] warstw GaN pozbawionych podłoża z zastosowaniem analizy dystorsji sieci oraz tensora gęstości dyslokacji ujawnia sposób w jaki zachodzi proces koalescencji takich wysp i powstających układów dyslokacji krawędziowych. W pracach [22] oraz [H4] przeanalizowałem ilościowo układ dwóch zrośniętych wysp.

Okazało się, że dezorientacja obydwu tych części warstwy epitaksjalnej zmienia się stopniowo od 2° do 6° na odcinku 20 nm a wzrost dezorientacji wiąże się ze zmniejszeniem odległości pomiędzy dyslokacjami krawędziowymi na tej granicy od 2 nm do 10 nm. Podobne ale izolowane dyslokacje były badane w pracy V. Potin et al. [23]. Jeden z tych modeli rdzenia z pierścieniami zawierającymi 5 i 7 atomów wykorzystano do stworzenia superkomórki zawierającej izolowaną dyslokację krawędziową typu  $\vec{a}$ . Do superkomórki wprowadzono relaksację przy zastosowaniu zmodyfikowanego potencjału Stilingera Webera [24]. Równowagowe pozycje atomowe superkomórki posłużyły mi do obliczenia symulowanego obrazu wysokorozdzielczego.

Następnie dokonałem porównania składowych tensora dystorsji sieci dla symulowanych obrazów z rozkładem dystorsji sieci dla dyslokacji tworzących granice nisko kątowe. Wartości oraz symetria rozkładu dystorsji w przypadku składowych  $\beta_{11}$  i  $\beta_{22}$  wykazują dużą zgodność pomiędzy symulacjami i eksperymentem. W przypadku składowych  $\beta_{12}$  i  $\beta_{21}$  (składowe związane z rotacją sieci) symetria rozkładu dystorsji dla dyslokacji na granicy niskokątowej uległa silnemu zaburzeniu. Jest to związane z lokalną różnicą orientacji

#### dwóch części kryształu oraz z oddziaływaniem z sąsiadującymi dyslokacjami.

Następnie wykorzystując tego typu modele dyslokacji o różnych strukturach rdzenia, w pracy [H4] przeanalizowałem możliwość określania struktury rdzenia na podstawie rozkładu tensora gęstości dyslokacji. W analizie uwzględniłem parametry techniczne mikroskopu TOPCON 2B o napięciu przyspieszającym 200 kV oraz parametry mikroskopu o napięciu przyspieszającym 1MeV. W symulacjach zmniejszałem również współczynnik aberracji sferycznej (w tym okresie pojawiły się pierwsze doniesienia o uruchomieniu mikroskopów z korektorem aberracji sferycznej). Najmniejsze rozszczepienie pików  $\alpha$  równe 0,2a wykazuje rdzeń o konfiguracji 7/5 atomów. Dla rdzeni z pierścieniami cztero i ośmio atomowymi rozszczepienie jest większe - odpowiednio 0,35a i 0,45a, przy grubości preparatu 10 nm i rozogniskowaniu Shercera. W przypadku mikroskopów z napięciem przyspieszającym rzędu 200 kV rozróżnienie pomiędzy rdzeniem 5/7 oraz 4 i 8 jest możliwe w wąskim zakresie rozogniskowań. W przypadku mikroskopów wysokonapięciowych lub z korektorami aberracji sferycznej możliwe jest jednoznaczne zidentyfikowanie struktury rdzenia na podstawie analizy rozkładu pola  $\alpha$ .

Rozszczepienia pola α dla rdzeni w symulacjach teoretycznych okazały się znacznie mniejsze niż te obserwowane eksperymentalnie dla dyslokacji na granicy niskokątowej, które są rzędu 1,5-2a czyli prawie 10x większe. Porównanie obserwacji z symulacjami, jasno pokazało, że granice niskokątowe są w stanie silnie nie równowagowym, struktura ich rdzeni jest nieregularna i magazynują dużą energię elastyczną.

Symulacja układu zawierająca 14 dyslokacji z wykorzystaniem potencjałów empirycznych znacznie przekraczała ówczesne możliwości obliczeniowe. Prace kontynuowałem we współpracy z grupą profesora Pawła Dłużewskiego, z Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN, która dysponowała narzędziami pozwalającymi na dalszą analizę tego typu rozległych układów dyslokacji z wykorzystaniem podejścia kontynualnego wychodząc od eksperymentalnego tensora gęstości dyslokacji.

W pracy [H5] zastosowano procedurę analogiczną do tej opisanej w przypadku granicy CdZnTe/GaAs [11]. Wyznaczone przeze mnie rozkłady tensora gęstości dyslokacji zostały wprowadzone jako wartości początkowe do siatki elementów skończonych definiując geometrię zadania. Obliczeń dokonano z uwzględnieniem anizotropowości i nieliniowych zależności pomiędzy odkształceniem a naprężeniem dla dużych deformacji. W rozpatrywanym przypadku w obliczeniach zmniejszono współczynniki sztywności w obszarze rdzeni dyslokacji. Jest to uzasadnione faktem, że kąty pomiędzy wiązaniami oraz odległości miedzy atomami są dalekie od tych w krysztale doskonałym. Trudno więc zakładać, że właściwości elastyczne obszaru rdzeni są takie jak dla materiału doskonałego. Dokładny opis i uzasadnienie takiego podejścia można znaleźć w pracach [10 i 11].

Warunki brzegowe zastosowane do obliczeń są właściwe dla objętościowego materiału (a nie cienkiej foli). Czyli warunki brzegowe dla obliczeń metodą elementów skończonych zakładają płaski stan odkształcenia w tym brak przemieszczeń w kierunku Z (kierunku padania wiązki elektronów na preparat) natomiast w kierunkach x i y zastosowano warunki periodyczne. Procedura iteracyjna użyta w obliczeniach, startując z początkowych wartości dystorsji zmierzonych dla cienkiej foli, odtwarza stan odkształcenia podobny do tego, jaki był w próbce przed pocienianiem. Oznacza to jednocześnie, że można obliczyć składowe σzz. Otwiera to możliwości usunięcia jednego z ograniczeń transmisyjnej mikroskopii elektronowej: utratę

informacji w kierunku padania wiązki elektronowej oraz modyfikację stanu naprężeń podczas preparatyki. Dokładny opis zastosowanej metody elementów skończonych został opisany w pracy [25].

Wyniki obliczeń z pracy [H5] pokazują, że rdzenie silnie oddziaływujących dyslokacji dalekie są od stanu równowagi. Oznaczałoby to, że obliczenia teoretyczne właściwości elektronowych dla dyslokacji krawędziowych typu *ā* powinny uwzględniać te silne deformacje rdzeni obserwowane eksperymentalnie w silnie zdefektowanej warstwie buforowej. Z drugiej strony gęstość dyslokacji osiągana w obszarze aktywnym przyrządów jest wielokrotnie mniejsza niż rozpatrywany układ dyslokacji. I należy przypuszczać, że struktura rdzeni dyslokacji izolowanych jest zbliżona do modeli obliczanych dla warunków równowagowych. Natomiast wydaje się jednak możliwe, że struktura rdzeni dyslokacji krawędziowej może być zaburzana nie tylko poprzez pola naprężeń ale również domieszkowanie. Być może dałoby się wytłumaczyć w ten sposób rozbieżności w wynikach pomiarów własności katodoluminescencyjnych dyslokacji krawędziowych np. takich jakie stwierdzono w pracy [14]. Aspekt niedoskonałości struktury rdzeni nie był dotychczas badany ani z punktu widzenia modelowania ani powiązania własności z realną strukturą atomową rdzeni w półprzewodnikach azotkowych.

Informację na temat domieszkowania rdzeni dyslokacji można pośrednio uzyskać mierząc ładunek/potencjał związany z rdzeniem za pomocą holografii elektronowej. Jak dotychczas niewiele jest prac na ten temat oraz występują rozbieżności w otrzymywanych wynikach. GaN jest materiałem piezoelektrycznym wiec w pobliżu niedoskonałego rdzenia na skutek silnych asymetrycznych odkształceń można spodziewać się silnych pól elektrycznych, które mogą zaburzać pomiary potencjału związanego z rdzeniem.

W pracy [H6] sprawdzono znaczenie tego efektu. W pomiarach z wykorzystaniem holografii elektronowej linie dyslokacji nieznacznie odchylano od kierunku wiązki elektronowej nachylając kryształ aby uniknąć warunków kanałowania wiązki elektronów [26]. Natomiast w obrazach wysokorozdzielczych linia dyslokacji krawędziowej jest równoległa do wiązki elektronów. Oba przypadki z punktu widzenia relaksacji w cienkiej folii i wpływu swobodnej powierzchni są bardzo zbliżone.

Zmierzone na obrazach wysokorozdzielczych pola dystorsji wokół dyslokacji krawędziowej mogą posłużyć do wyznaczenia potencjału związanego z efektem piezoelektrycznym. W pracy [H6] wykorzystano do tego celu równania konstytutywne łączące przemieszczenia i pole elektryczne z uwzględnieniem stałych materiałowych. Równania te rozwiązano numerycznie na siatce elementów skończonych. Podobnie jak w poprzednich pracach, eksperymentalne wartości dystorsji sieci dla układu dyslokacji zostały wczytane jako wartości początkowe.

Przedstawione w pracy [H6] wyniki są pierwszą próbą określenia pola piezoelektrycznego w nanoskali z wykorzystaniem wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej. Wykazano, że pole elektryczne związane z linią dyslokacji może osiągnąć wartość  $\pm 8$  kV cm<sup>-1</sup>. W rozpatrywanym przypadku obliczony potencjał okazał się bardzo mały  $\pm 0,012$  V w porównaniu z wartością –3 V mierzoną w eksperymentach holograficznych [26] ale istotny, jeśli porównać go z wartościami 0,1 V zmierzonymi metodą Scanning Surface Potential Microscopy (SSPM) w domieszkowanych magnezem i krzemem próbkach GaN [27]. Z punktu widzenia własności fizycznych problem ładunku dyslokacji ciągle nie jest wyjaśniony i wymaga dalszych prac.

#### 4.1.3 Chemiczna nanoanaliza koherentnych heterostruktur.

Rozdzielczość metod spektroskopowych takich jak EDS, EELS, które są tradycyjnie wykorzystywane dla analizy chemicznej, ograniczona jest nie tylko poprzez średnicę sondy elektronowej, ale również stosunek sygnału do szumu i odporność próbki na naświetlanie wysokoenergetycznymi elektronami. Pomimo faktu, że współczesne mikroskopy wyposażone w korektory aberracji sferycznej pozwalają formować sondę elektronową o średnicy subnanometrycznej to mapowanie składu pierwiastkowego relatywnie dużych obszarów wielostudni 50x50 nm z bardzo dużą rozdzielczością przestrzenną ciągle jest wyzwaniem nawet dla najnowszych generacji mikroskopów i detektorów. Ponadto metody spektroskopowe wymagają długotrwałego oświetlania preparatu wysokoenergetyczną wiązką elektronową.

W przypadku koherentnych nanostruktur takich jak studnie kwantowe (QW) i kropki kwantowe (QDs), zawierających nie dopasowane sieciowo związki potrójne aktywne obszary diod laserowych (LD) możliwe jest wykorzystanie pomiaru lokalnego parametru sieci na wysokorozdzielczych obrazach elektronomikroskopowych (HRTEM) do mapowania lokalnego składu pierwiastkowego. Analizę taką można przeprowadzić na podstawie jednego zdjęcia HRTEM uzyskanego dla relatywnie niskiej dawki elektronów.

Aktywnym obszarem przyrządów opartych na GaN takich jak diody LED czy diody laserowe jest wielostudnia kwantowa InGaN/GaN. W praktycznych realizacjach obszar aktywny zawiera również warstwy epitaksjalne GaN służące jako światłowód oraz warstwę AlN blokującą odpływ elektronów z obszaru aktywnego. Ponadto obszar ten jest domieszkowany magnezem i krzemem dla uzyskania złącza p-n. Jakość obszaru aktywnego determinuje główne parametry takich przyrządów. Długość fali emitowanego światła zależy od koncentracji indu i szerokości studni i barier kwantowych. Okazuje się jednak, że w przypadku struktur hodowanych w polarnej orientacji [0001] wpływ na własności i długość fali emitowanego światła (red shift) ma kwantowy efekt Starka (Quantum Confinement Stark Effect, QCSE). Jest on szczególnie istotny w przypadku niskich składów indu i studni o szerokości większej niż 3 nm [28].

Dodatkowo fluktuacje potencjału w studni związane z niejednorodnością składu i szerokością studni komplikują zrozumienie własności optycznych tego rodzaju przyrządów. Wewnętrzna wydajność kwantowa zależy silnie od doskonałości strukturalnej aktywnego obszaru zbudowanego z wielostudni kwantowych, gdzie różnice w geometrii poszczególnych studni powodują poszerzenie piku emisji. Mechanizmy odpowiedzialne za wysoką sprawność emisji światła w przyrządach półprzewodnikowych były przedmiotem dyskusji i wielu badań naukowych w ciągu ostatnich 10 lat. Pomimo to, nie do końca wyjaśniono wszystkie aspekty tego zjawiska, szczególnie w zakresie własności strukturalnych.

Wysoka efektywność pierwszych diod LED opartych na warstwach z ogromną gęstością dyslokacji >  $10^{10}$  cm<sup>-2</sup> [29], wzbudziła kontrowersje i zapoczątkowała debatę dotyczącą mechanizmów lokalizacji nośników w studniach kwantowych InGaN/GaN.

Obecnie, większość badaczy zgadza się z poglądem (na podstawie obliczeń teoretycznych i pomiarów optycznych), że emisja światła ze studni kwantowej związana jest z silnie zlokalizowanym efektem ekscytonowym. Lokalizacja nośników w studni kwantowej występuje w obszarze od 1 do 3 nm. Natomiast ciągle nie jest jasne, jaka jest strukturalna przyczyna lokalizacji elektronów i dziur, uniemożliwiająca im dryfowanie do dyslokacji i dokonywanie rekombinacji niepromienistej. Jedną z koncepcji jest lokalizacja dziur w skali

atomowej na łańcuchach atomów In-N-In-N [30, 31]. Występowanie takich łańcuchów jest możliwe statystycznie w jednorodnym stopie. Tak wiec nie należy się spodziewać żadnych szczególnych zmian strukturalnych. Mechanizm ten wydaje się dobrze tłumaczyć własności studni o zawartości indu mniejszej niż 15%. Rozważany jest również inny mechanizm zakładający, że elektrony i dziury nie są zlokalizowane w tym samym miejscu [32].

Ciągle branym pod uwagę modelem dla studni o większej zawartości indu jest lokalizacja ekscytonów na bogatych w ind klasterach o nanometrycznych rozmiarach. Model ten jest oparty na silnych argumentach. Teoretyczne obliczenia termodynamiczne pokazują, że związek InGaN jest niestabilny w temperaturze wzrostu warstw i składów powyżej 20% indu [33], co jednak może nie być prawdą w przypadku naprężonych dwuosiowo warstw epitaksjalnych [34]. Badania PL (Photoluminescence) studni InGaN pokazują charakterystyczne przesunięcia maksimum widma w funkcji temperatury (tzn. S – shape) [35], co wynika z fluktuacji potencjału o różnej głębokości i często jest wiązane z występowaniem fluktuacji składu indu.

Model nanometrycznych klasterów indowych lokalizujacych ekscytony bvł zaproponowany przez badania TEM [36] i potwierdzany przez wiele innych grup badawczych i do dnia dzisiejszego jest obiektem kontrowersji i dyskusji. Rozwiniecie tego zagadnjenja zostanie zaprezentowane przy okazji omawiania wyników moich prac [H7 - H9]. Fluktuacje potencjału studni kwantowej mogą być wywołane również innymi czynnikami np. zmiana szerokości studni [37]. Wzrost szerokości studni o zawartości indu 25% o jedną ML powoduje przesunięcie energii piku PL o 58 meV [38]. Niejednorodności strukturalne w większej skali takie jak wielkie fluktuacje grubości studni w skali większej niż 10 nm [39, H12] oraz rozległe segregacje indu [40] mogą skutecznie ekranować dyslokacje uniemożliwiając nośnikom swobodne przemieszczanie się w strukturze.

Ostatnio część autorów przychyla się do zdania, że za emisję światła w studniach kwantowych odpowiedzialny jest więcej niż jeden mechanizm. Istotnym zagadnieniem z punktu widzenia własności strukturalnych jest spadek efektywności świecenia struktur InGaN w przypadku zwiększania prądu wzbudzenia, co może być związane z wysycaniem miejsc, gdzie możliwa jest lokalizacja ekscytonów [41]. Być może wprowadzenie dobrze kontrolowanych niejednorodności strukturalnych może zwiększyć liczbę miejsc lokalizacji ekscytonów i przełamać to ograniczenie. Poszukiwanie optymalnej struktury dla uzyskania maksymalnej efektywności świecenia dla szerokiego zakresu długości emitowanego światła jest ciągle otwartym problemem naukowym i technologicznym w tej klasie materiałów.

Tak wiec precyzyjne określenie własności strukturalnych wielostudni kwantowych wydaje się być kluczowym zagadnieniem. Zastosowanie transmisyjnej mikroskopii elektronowej do badań aktywnych obszarów w LD i LED pozwala na określenie szeregu istotnych parametrów takich jak:

- geometria studni kwantowych: szerokości, składy, asymetria profilu koncentracji indu, czyli tzw. współczynnik segregacji,
- długo zasięgowa fluktuacja składu w płaszczyźnie studni,
- długo zasięgowa zmiana szerokości studni,
- stan granic rozdziału bariera/studnia: rozdyfundowanie i/lub chropowatość,
- krótko-zasięgowa segregacja składu, małe bogate w ind klastery,
- jednorodność wielostudni, powtarzalności profilu składu pierwiastkowego poszczególnych studni kwantowych,
- charakterystyka strukturalna pozostałych elementów obszaru aktywnego (światłowodu,

warstwy blokującej elektrony, zwierciadeł, defektów związanych z domieszkowaniem etc.).

W odróżnieniu od badań metodami dyfrakcji rentgenowskiej gdzie konieczne jest zastosowanie symulacji i próbek testowych, większość wymienionych parametrów można otrzymać bezpośrednio z pomiarów TEM dla całej złożonej struktury. W szczególności możliwe jest otrzymanie wizualizacji ewentualnych geometrycznych i chemicznych niejednorodności w skali kilku mikronów z zastosowaniem kontrastu dyfrakcyjnego, kontrastu liczby atomowej Z lub kontrastu fazowego (HRTEM). Uzyskanie dokładnych liczb określających te parametry, wiąże się jednak z koniecznością przeprowadzenia symulacji numerycznych. Wymaga to poznania zjawisk wpływających na zniekształcenia informacji w obrazach uzyskiwanych dla tego rodzaju nie centrosymetrycznego systemu materiałowego charakteryzującego się również silną anizotropią własności fizycznych.

Pewne kontrowersje budzi zastosowanie badań TEM do określania subtelnych cech studni kwantowych takich jak lokalne w skali sub-nanometrycznej segregacje indu i określanie struktury powierzchni rozdziału. Wynikają one głównie ze słabej znajomości wrażliwości tego rodzaju związków półprzewodnikowych na oddziaływanie wysokoenergetycznej wiązki elektronów i słabego poznania mechanizmów powstawania defektów radiacyjnych oraz różnic w realizacji eksperymentów w różnych laboratoriach. Dodatkowo w przypadku analizy obiektów o rozmiarach rzędu 1-2 nm musimy brać pod uwagę ograniczenia związane z projekcją i uśredniania informacji w przekrojach TEM jak również kwestie jakości tych przekrojów, których grubość nie powinna przekraczać 10 nm.

Oprócz analizy defektów jednym z moich zadań w projekcie IPAM było dokonanie pomiarów rozkładu indu w wielostudniach kwantowych InGaN/GaN z zastosowaniem pomiarów dystorsji sieci na obrazach HRTEM.

Precyzyjny pomiar i rekonstrukcja rzeczywistego profilu składu w bezwzględnych liczbowych wartościach wymaga bardziej zaawansowanego podejścia niż przedstawiłem to w pracy przeglądowej z roku 2000 [3]. Konieczne jest uwzględnienie szeregu dodatkowych efektów i zjawisk takich jak:

- 1. InGaN jest materiałem wrażliwym na wiązkę elektronową, tak wiec konieczne jest zastosowanie technik redukujących zaabsorbowaną dawkę elektronów.
- 2. InGaN i GaN są kryształami niecentrosymetrycznymi i z tego powodu proces formowania obrazu w kontraście fazowym jest złożony, a informacja o deformacji kryształu może ulec skomplikowanemu przekształceniu i delokalizacji. Chodzi tu zarówno o sam proces rozpraszania elektronów w krysztale jak i zniekształceniu informacji poprzez niedoskonały układ optyczny mikroskopu.
- InGaN jest anizotropowym i piezoelektrycznym kryształem, dlatego powierzchnie swobodne przezroczystego dla elektronów przekroju poprzecznego w wyniku relaksacji części naprężeń modyfikują w niejednorodny sposób otrzymane na podstawie pomiaru dystorsji sieci profile składu pierwiastkowego.
- 4. W przypadku badania fluktuacji składu pierwiastkowego w studni kwantowej, należy brać pod uwagę tylko najcieńsze obszary preparatu ze względu na fakt uśredniania informacji w kierunku padania wiązki elektronowej.

Prace [H7] i [H8] są poświęcone zastosowaniu pomiaru dystorsji sieci na obrazach HRTEM do określenia składu pierwiastkowego wielostudni kwantowych hodowanych metodą MOVPE i MBE. Dla związku InGaN teoretyczne obliczenia przewidują niestabilność strukturalną związaną z rozpadem spinoidalnym [33] w przypadku ich znacznego podgrzania. By

zapobiec ewentualnym zmianom strukturalnym trawienie preparatów zostało przeprowadzone w warunkach chłodzenia ciekłym azotem. Wysokorozdzielcza mikroskopia została wykonana z wykorzystaniem mikroskopu TOPCON 002B wyposażonego w działo o emisji termicznej LaB<sub>6</sub> pracującego przy napięciu przyspieszającym 200 kV, przy punktowej zdolność rozdzielczej 0,18 nm. Wielowiązkowe obrazy HRTEM uzyskano dla kierunku wiązki równoległego do [11-20]. Obraz tworzyły wiązki typu 0001, 0002, 0004, 1-100, 1-102. Dla tego typu obrazów symulacje pokazują, że kontrast jest bardzo czuły na zmiany grubości folii. Było to podstawą do określenia grubości analizowanych obszarów z dokładnością  $\Delta t = 5$ nm. Pomiary dystorsji sieci wykonane zostały z zastosowaniem algorytmu poszukiwania lokalnych maksimów kontrastu z wykorzystaniem udziału wszystkich wiązek tzn. bez odcięcia wyższych częstości przestrzennych.

Dla uwzględnienia zjawiska relaksacji w cienkiej folii zaproponowałem zastosowanie modelowania metodą elementów skończonych 2D w płaszczyźnie xy<sup>3</sup> uwzględniających realną geometrię cienkiego przekroju wielostudni kwantowej tzn. szerokości studni i barier. Warunki brzegowe zostały wybrane w taki sposób by zrekonstruować realny stan odkształcenia w próbce TEM. Obliczenia przeprowadzono w płaszczyźnie xy z uwzględnieniem dodatkowej deformacji w kierunku osi Z. W tym kierunku sieci GaN i InGaN są koherentne i mają wspólny parametr sieci a<sub>z</sub>, który zależy od względnej grubości podłoża, szerokości studni i barier, składów chemicznych i stałych elastycznych.

W omawianych pracach wykazałem, że można przeliczyć mierzoną eksperymentalnie na obrazach HRTEM składową dystorsji sieci  $\varepsilon_{xx}$  na absolutną koncentrację indu używając prostego wzoru  $x_{In}=A\varepsilon_{xx}$ , gdzie parametr A jest określony na podstawie obliczeń FEM i zależy jedynie od grubości folii. Należy zaznaczyć, że skalowanie to uwzględnia również fakt, że obszar bariery, który wykorzystywany jest w pomiarach dystorsji jako obszar odniesienia, jest poddany niewielkiemu ściskaniu w kierunku 0002. Moim podstawowym wkładem w pracę [H8] było zaproponowanie koncepcji określania bezwzględnej zawartości indu opartej na modelowaniu FEM rozkładu odkształceń w przekroju TEM heterostruktury. Zasugerowałem typ warunków brzegowych odpowiedni dla preparatu TEM. Skonstruowanie modelu FEM, implementacja warunków brzegowych oraz obliczenia wykonane zostały przez dr Grzegorza Maciejewskiego w grupie kierowanej przez prof. Pawła Dłużewskiego z IPPT PAN.

W wyniku zastosowania powyższej procedury skalującej dla próbki MBE w postaci 10 nanometrowej grubości folii, której grubość określono na postawie porównania symulacji i obrazu prążków ekstynkcyjnych, otrzymano rozkład składu pierwiastkowego 2D w rzucie na płaszczyznę xz. Maksymalne koncentracje są w granicach 27 at% co jest wartością większą niż zakładana technologicznie nominalna koncentracja 15-17 at%. Uśredniony profil koncentracji pokazuje, że odbiega on znacznie od profilu prostokątnego. Jednocześnie możemy zaobserwować, że środkowa studnia wykazuje mniejszą maksymalną koncentrację indu o około 2-3 at%. Z całkowanego profilu średniego możliwe jest określenie całkowitej zawartości indu w studni kwantowej wyrażonej w monowarstwach czystego InN. Obliczając, na podstawie scałkowanego profilu, średnią zawartość indu otrzymujemy wartości odpowiednio 16%, 13,5% i 16%. Są to wartości bliskie zakładanemu technologicznie składowi a tak wyznaczony parametr nie zależy od kształtu profilu składu.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> W przypadku pracy [H8] oś X ||do kierunku wzrostu [0001], oś Y || do wiązki elektronowej i os Z|| do studni kwantowych, grubość folii t mierzona jest wzdłuż kierunku Y.

Skalowanie odkształcenie/skład zostało przeprowadzone przy założeniu jednorodnego rozkładu indu w studni kwantowej. W przypadku próbki MOVPE, mamy do czynienia jednak z bogatymi w ind klastrami, które są wyraźnie widoczne również na obrazie HRTEM. W wyniku zastosowania opisanej procedury do przeliczenia dystorsji sieci na skład indu otrzymujemy wartości maksymalne koncentracji w zakresie 22-45 at%. Jest jednak oczywiste, że małe klastery bogate w ind znajdują się w matrycy o niższej zawartości indu, wiec interesujące jest określenie ich wielkości i rzeczywistej zawartości indu, która musi być większa niż 45%. W tym celu przeprowadzono serię symulacji z wykorzystaniem metody elementów skończonych różnych układów niewielkich klasterów indowych zagrzebanych w studni kwantowej. W obliczeniach zachowano jako stałą całkowitą zwartość indu na poziomie 16% i grubości folii 7 nm. W wyniku tego typu modelowania stwierdzono, że w badanym cienkim przekroju próbki MOVPE może istnieć tylko jeden bogaty w ind (>80%) klaster o wymiarach 2x3 nm. W przypadku próbki MBE możliwe jest nakładanie się i istnienie dwóch mniejszych klasterów o rozmiarze poniżej 1,6 nm.

Tak więc praca [H8] prezentuje metodę określania bezwzględnej koncentracji indu w studniach kwantowych. Udowodniono możliwość określenia różnic strukturalnych pomiędzy poszczególnymi studniami. Praca [H8] pokazuje również, że istnieją wyraźne różnice w obserwowanym rozkładzie indu pomiędzy próbką MOVPE i MBE o podobnych nominalnych koncentracjach, badanych w podobnych warunkach. Rozkład ten w przypadku próbki MOVPE ewidentnie przybiera formę bogatych w ind klasterów. W przypadku próbki MBE stwierdzone fluktuacje mogą być również związane z istnieniem mniejszych skupisk indu o nieuformowanym kształcie. Istotne jest tutaj podkreślenie, że badano bardzo cienkie przekroje o grubości poniżej 10 nm co jednak nie jest wystarczające dla jednoznacznego określenia kształtu segregacji o wielkości 0,5-1 nm ze względu na efekt projekcji.

W tym miejscu trzeba odnotować, że prezentowane wyniki obserwacji TEM klasterów bogatych w ind są przedmiotem kontrowersji i debaty.

Doniesienia o podobnych do obserwowanych przez nas klasterach zawierających ponad 80% indu można znaleźć w pracach D. Gerthsen et al. [42, 43]. Smeeeton et al. [44] natomiast wykazał, że silne fluktuacje dystorsji sieci w obszarze studni kwantowej mogą być wynikiem zmian strukturalnych wynikających z naświetlania wysokoenergetyczną wiązką elektronową. Formowanie się "fałszywych klasterów" indowych zachodziło w tym przypadku w wyniku zastosowania dużej gęstości prądu emitowanego z działa elektronowego z emisją polową (FEG-field emission gun). Jednak kolejny eksperyment przeprowadzony w grupie profesor D. Gerstain dla podobnych gęstości prądu [45] wykazał, że istotne zmiany strukturalne w studniach kwantowych zachodzą po 2 minutach naświetlania. W naszym przypadku wykorzystywaliśmy mikroskop z działem LaB<sub>6</sub>, gdzie gęstość prądu jest około 10x mniejsza a modyfikacja struktury zachodziła po znacznie dłuższym czasie. Niedawne obserwacje przeprowadzone w Berkeley na preparatach, z których na drodze trawienia pierwiastkowego usunięto warstwę amorficzną, potwierdzają jednoznacznie istnienie prawdziwych klasterów bogatych w ind powstałych podczas procesu wzrostu warstwy a nie podczas obserwacji czy preparatyki TEM [46].

Autorzy tej pracy donoszą, że podczas 2 minutowego naświetlania zaobserwowali jedynie nieznaczny wpływ wiązki elektronów przy gęstości prądu rzędu 20–40 A/cm<sup>2</sup>. W publikacji z roku 2006 [47] stwierdzają oni, że święcąca na zielono studnia kwantowa In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N przy średniej 20 at% koncentracji indu zawiera bogate w ind klastery o wymiarach 1-3 nm o ponad 40 at% koncentracji indu.

W niedawnym eksperymencie przeprowadzonym przez S.E. Bennett et al. [48], naświetlona wysokoenergetycznymi elektronami i referencyjna próbka wielostudni była badana metodą Tomografii Sondy Atomowej (Atom Probe Tomography APT). W wyniku tego badania stwierdzono różnice strukturalne pomiędzy próbką referencyjną i naświetloną. Jednakże stwierdzone różnice w rozkładzie indu wydają się małe w porównaniu z ogólną degradacją strukturalną próbki spowodowaną 64 minutowym naświetlaniem wiązką elektronową. Trzeba tu nadmienić, że 2 minuty są całkowicie wystarczające do wykonania serii obrazów HRTEM.

Prace grupy z Berkeley oraz moje własne badania odnoszą się do bardzo cienkich obszarów o grubości poniżej 10 nm. Badania i wnioski, Smeeeton et al. [44], dotyczące formowania się "fałszywych klasterów" prowadzone były dla warunków dwuwiązkowych i stosunkowo grubych preparatów - około 20 nm. Tak wiec, jak sami autorzy przyznają, nie są w stanie wykryć fluktuacji składu indu w skali 1-3 nm ze względu na efekt projekcji. Jednocześnie trzeba podkreślić, że wszyscy obserwują zmiany strukturalne w studniach InGaN przy dłuższym naświetlaniu. Tak więc dyskusja dotycząca istnienia manometrycznych skupisk atomów indu nie została jeszcze zakończona. Mój komentarz na ten temat oraz propozycja mechanizmu odpowiedzialnego za ten proces przedstawione zostały w pracy [H11].

Niezależnie od przyczyny powstania, nanometryczne fluktuacje mierzonych wartości lokalnej dystorsji sieci istnieją na eksperymentalnych obrazach próbek wyhodowanych metodą MOVPE prezentowanych w pracach [H7] i [H8]. Zrozumienie w jaki sposób fluktuacje obserwowane na "płaskich" mapach dystorsji reprezentują rzeczywisty przestrzenny układ atomów może pozwolić określić ich strukturę co może pomóc w ustaleniu mechanizmu ich powstania.

Praca [H9] w dużej części poświęcona jest modelowaniu metodą elementów skończonych 3D klasterów bogatych w ind w cienkich przekrojach TEM z zastosowaniem nieliniowej mechaniki. Obliczenia te zostały wykonane głównie przez dr Grzegorza Jurczaka i dr Grzegorza Maciejewskiego w pracowni kierowanej przez profesora Pawła Dłużewskiego. Mój udział polegał na zaproponowaniu całościowej koncepcji zastosowania sekwencji symulacji i analizy obrazów do wyjaśnienia charakterystycznych fluktuacji dystorsji sieci mierzonych na eksperymentalnych obrazach HRTEM w obrębie studni kwantowej. Zaproponowałem również geometryczne modele zagrzebanych klasterów, wygenerowałem na podstawie wyników FEM3D pozycje atomów w superkomórce, wykonałem symulacje obrazów HRTEM, dokonałem analizy eksperymentalnych i symulowanych obrazów. Ponadto sformułowałem wnioski końcowe odnoszące się do porównania iteracyjnie ulepszonego modelu struktury z danymi eksperymentalnymi, oraz wpływu procesu dynamicznego rozpraszania elektronów w krysztale i formowania obrazu w mikroskopie na zniekształcenie i delokalizację informacji o dystorsji sieci na otrzymywanych mapach.

Analiza zaproponowana w pracy [H9] bierze pod uwagę większość efektów, które mogą wpływać na pomiary dystorsji sieci. Odtworzone są realne warunki procesu relaksacji w cienkim przekroju poprzecznym studni kwantowej zawierającej bogaty w ind klaster, w tym anizotropia i nieliniowe zachowanie materiału w warunkach silnych deformacji. Uwzględnione zostały w pełni efekty dynamiczne rozpraszania elektronów dla wielowiązkowych obrazów HRTEM. Dzięki temu wykazano, że pole dystorsji sieci mierzone na symulowanym obrazie HRTEM odbiega pod względem kształtów i wartości od wartości uzyskanych przez zrzutowanie pozycji atomów w super komórce użytej do tych symulacji. Jednocześnie stwierdzono, że dla zoptymalizowanych warunków i przekrojów poprzecznych cieńszych niż 10 nm w przypadku

wielowiązkowych, osiowych obrazów HRTEM różnice te nie przekraczają wartości  $\Delta \epsilon \pm 0,004$  kształt i błąd określenia wielkości klastera mierzonego według kryteriów HWHM nie przekracza 0,3 nm. Wyniki prezentowane w pracy [H9] potwierdzają istnienie 2-3 nm zagrzebanych klasterów bogatych w ind w obrębie studni kwantowej w badanych próbkach MOVPE.

Na obrazie wysokorozdzielczym HRTEM pozycja maksimum kontrastu jest określona poprzez konstruktywną interferencję wszystkich lub co najmniej dwóch wiązek, które przeszły przez aperturę obiektywu. W pracach [H7 – H9] do określenia tensora dystorsji sieci został wykorzystany algorytm poszukiwania maksimów lokalnych [3]. W pracy [H10] metoda analizy fazy geometrycznej (Geometric Phase Analysis GPA) została wykorzystana do badania wpływu parametrów tworzenia obrazu HRTEM na precyzję rekonstrukcji rzeczywistego profilu koncentracji w studni kwantowej w przypadku wielowiązkowych obrazów HRTEM w warunkach osiowego oświetlenia wiązką elektronową. W odróżnieniu od algorytmu PF przy zastosowaniu metody GPA rekonstrukcja dystorsji jest dokonywana z wykorzystaniem jednego lub dwóch nie równoległych prążków sieciowych (odpowiadających jednej lub dwóm wiązkom ugiętym). W pracy [H10] analizowałem różnice pomiędzy profilem teoretycznym a zrekonstruowanym z symulowanego obrazu HRTEM z wykorzystaniem różnych zestawów prążków sieciowych.

W analizie tej wykorzystałem model cienkiego przekroju TEM studni kwantowej z prostokątnym profilem koncentracji indu. Pozycje atomów w superkomórce zostały określone zgodnie z wynikami modelowania procesu relaksacji w cienkiej folii metodą elementów skończonych. Serie obrazów symulowanych zostały obliczone za pomocą metody multislice dla warunków odpowiadających tworzeniu obrazu w mikroskopie TOPCON 2B przy różnym rozogniskowaniu obiektywu. Następnie obrazy te poddane zostały analizie GPA.

We wnioskach tego artykułu stwierdzono, że algorytm PF jest bardziej odpowiedni do analizy tego rodzaju wielowiązkowych obrazów HRTEM w porównaniu do metody GPA. Wynika to z faktu, że dla "niecentrosymetrycznych kierunków"<sup>4</sup> informacja o deformacji kryształu jest rozdzielona w bardzo skomplikowany sposób. Dodatkowo informacja ta jest modyfikowana przez funkcje przenoszenia kontrastu mikroskopu CTF (a właściwie poprzez niezależne zmiany fazy poszczególnych wiązek ugiętych). Tak więc wyniki zaprezentowane w pracach [H9] i [H10] pokazują, że jedynie wykorzystanie wszystkich informacji znajdujących się na wysokorozdzielczych obrazach HRTEM, czyli wykorzystanie w analizie danych z wszystkich silnych wiązek ugiętych, pozwala odtworzyć istniejący w realnym materiale profil koncentracji, co ma miejsce w przypadku wykorzystania algorytmu PF. Więcej szczegółów i wyjaśnień na ten temat jest przedstawionych w pracy [H11].

W pracach [H9] i [H10] do interpretacji i walidacji map dystorsji sieci i przeliczenia ich na koncentracje indu zastosowałem realistyczne symulacje komputerowe dla modeli cienkich przekrojów jednorodnych studni o profilu prostokątnym i studni z zagrzebanymi klasterami bogatymi w ind. Wykazałem, że możliwe jest precyzyjne określenie profilu składu pierwiastkowego w studni kwantowej na podstawie wielowiązkowych obrazów HRTEM uzyskanych w warunkach osiowego oświetlenia. Określiłem też ograniczenia (zakres grubości preparatów, rozogniskowania, czasów ekspozycji) oraz błędy tej metody. Podsumowuję to interpretacją wyników uzyskanych w laboratorium CIMAP i wykorzystanie mikroskopu TOPCON 002B w badaniach studni kwantowych InGaN/GaN.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Oznacza, że na dyfrakcji elektronowej amplituda i faza refleksu g są inne niż -g.

Po powrocie do Instytutu Fizyki PAN część mojej działalności naukowej poświęciłem dalszym badaniom heterostruktur azotkowych. Część tych badań realizowana była z wykorzystaniem próbek pochodzących z Unipressu w ramach projektu kierowanego przez Grzegorza Maciejewskiego [Pro8]. Mikroskop JEOL 2000EX, będący wówczas na wyposażeniu IF PAN, charakteryzuje się znacznie gorszymi parametrami w stosunku do TOPCON 002B. Główna różnica związana jest z większym współczynnikiem aberracji sferycznej obiektywu, która w przypadku JEOL 2000EX wynosi 1,7-1,8 mm i 0,4 mm w przypadku mikroskopu TOPCON 002B. To wiąże się bezpośrednio z gorszą punktową zdolnością rozdzielczą odpowiednio 0,27 nm i 0,19 nm.

Ograniczona rozdzielczość mikroskopu dostępnego w IF PAN wyklucza badania heterostruktur InGaN/GaN metodą kontrastu fazowego w warunkach osiowego oświetlenia. Odległość międzypłaszczyznowa 0002 w GaN wynosi 0,25 nm co przekracza rozdzielczość punktową mikroskopu JEOL 2000EX.

W pracy [H11] rozwiązuję ten problem poprzez użycie trybu obrazowania prążków sieciowych w warunkach **nie osiowego oświetlenia**. Obserwacje wielostudni kwantowych były przeprowadzone dla kierunków [11-20] i [1-100]. Obrazy prążków sieciowych 0002 zostały otrzymane poprzez obrót preparatu o  $3^{\circ}$ –  $4^{\circ}$  wokół kierunku [0001] od osi pasa oraz jednoczesne odchylenie padającej wiązki elektronowej o kąt równy połowie kąta pomiędzy refleksami 0002 i 0000.

Warunki te są optymalne dla mikroskopu JEOL 2000EX, ale różnią się od tych sugerowanych w pracy [49] dla mapowania składu pierwiastkowego, gdzie wiązka 0002 powinna znajdować się w osi optycznej. W naszym przypadku ustawienie wiązki 0002 w osi optycznej oznaczało, że wiązka nieugięta znalazłaby się poza brzegiem apertury kontrastu a dodatkowo zostałaby stłumiona przez funkcję transferu kontrastu mikroskopu oraz limit informacyjny mikroskopu. W konsekwencji kontrast prążków i stosunek sygnału do szumu byłby bardzo słaby.

Prawidłowość wybranych warunków sprawdziłem poprzez symulacje obrazów dla studni z prostokątnym profilem składu. Symulacje były podobne do tych przeprowadzonych w pracy [H10] dla oświetlenia osiowego a wiec z uwzględnieniem wygięcia kolumn atomowych i realistycznym odtworzeniem propagacji fali elektronowej przez zdeformowany kryształ. Wynik tych obliczeń został pokazany na rysunku 1b [H11].

Obserwowana pozycja studni kwantowej przesuwa się nieznacznie w funkcji rozogniskowania obiektywu. Tym niemniej maksymalne wartości deformacji i szerokość studni nie zmieniają się przy zmianie rozogniskowania. Proces formowania obrazu nie wprowadza znaczącego dodatkowego poszerzenia granic pomiędzy studnią i barierą, ale szerokość studni mierzona według kryterium FWHM jest o 0,4 mm mniejsza w porównaniu do zrzutowanych wyników FEM, czyli jednocześnie szerokość jest bliska wyjściowemu prostokątnemu profilowi koncentracji indu.

Doskonałość strukturalna wielostudni kwantowej jest krytyczna dla wydajności emiterów światła wykorzystujących tego rodzaju struktury. W pracy tej udoskonaliłem metodologię ilościowej mikroskopii wysokorozdzielczej aby móc analizować cały aktywny obszar InGaN/GaN zawierający 10 studni kwantowych co wymagało analizy obszarów o wymiarach 220x220 nm. Zachowanie stałych warunków tworzenia obrazu w kontraście fazowym dla tak dużych obszarów jest trudne ze względu na zmiany grubości folii, pozycji Z i orientacji próbki.

Dla określenia jednorodności lub ewentualnych różnic pomiędzy poszczególnymi

studniami konieczne jest rozwiązanie problemu wpływu zmian grubości preparatu. W pracy [H11] lokalna grubość folii mierzona jest z wykorzystaniem metody "prążków grubości". Obrazy uzyskane w warunkach nie osiowego oświetlenia przy niewielkich odchyleniach od osi pasa [11-20] i [1-100] charakteryzują się dobrze zdefiniowanymi prążkami ekstynkcyjnymi. Symulacje metodą funkcji Blocha w zakresie nachyleń próbki od 0° do 4,5° przeprowadzone dla kryształu GaN pokazują, że "prążki grubości" mają stały period poczynając od odchylenia 1,5° od osi pasa. Wykorzystując informacje o położeniu minimów i maksimów tych prążków można zmierzyć lokalną grubość folii. Dokładność wyznaczenia grubości jest lepsza niż 5 nm. Mapy dystorsji sieci dla całego obrazu są uzyskane metodą GPA (w przypadku obrazów otrzymanych w warunkach dwuwiązkowych cała informacja o odkształceniach znajduje się w wiązce ugiętej 0002 i metoda ta nie wprowadza zniekształceń w przeciwieństwie do obrazów wielowiązkowych), ale uśrednione profile zostały obliczone z obszarów o takiej samej grubości folii.

Znając lokalną grubość folii i stosując procedurę podobną do tej opisanej w pracy [H10] otrzymano bezwzględne wartości koncentracji indu. Następnie na podstawie profilu średniego dla każdej studni oddzielnie określono średni skład, całkowitą zawartości InN, współczynnik segregacji, szerokość studni według różnych kryteriów. Wartości średnie obliczone dla wszystkich 10-ciu studni zostały porównane z wynikami wysokorozdzielczej dyfraktometrii promieni X.

Wyniki prezentowane w pracy [H11] są jednym z nielicznych w literaturze bezpośrednim porównaniem bezwzględnych wartości koncentracji indu i parametrów wielostudni InGaN/GaN otrzymanych na podstawie systematycznej ilościowej analizy TEM z pomiarami dyfraktometrii rentgenowskiej. Osiągnięto dobrą zgodność pomiędzy średnim składem indu w całym obszarze wielostudni (z uwzględnieniem studni i barier) określonym niezależnie na podstawie badań TEM i XRD. Różnica w bezwzględnej średniej koncentracji indu była w granicach od  $\Delta x=0,001$  do 0,008 (na poziomie średniego składu od 0,027 do 0,060). Różnice w określeniu periodu wielostudni były na poziomie 0,5 nm. Trzeba podkreślić, że tylko te dwie wartości są dostępne bezpośrednio z badań X-ray. Pozostałe wielkości takie jak szerokość studni i barier oraz koncentracja indu w studniach jest wynikiem symulacji i dopasowania krzywych eksperymentalnych i symulowanych, i wymaga wprowadzenia dodatkowych danych (np. stosunek czasu wzrostu studnia/bariera). W badaniach TEM wielkości te są dostępne bezpośrednio. Nie należy również zapominać, że obszary próbkowania badań TEM i XRD są drastycznie różne i różnice w wynikach mogą wynikać z niejednorodności w większej skali. Zaproponowane w pracy [H11] ilościowe pomiary studni w obszarach o jednakowej grubości mają bardzo dużą dokładność względną i umożliwiają porównywanie poszczególnych studni między sobą. W literaturze jest niewiele doniesień o ilościowej analizie całych obszarów wielostudni a moje wyniki prezentują największe analizowane jednocześnie obszary. Różnice pomiędzy studniami w obu badanych próbkach okazały się bardzo małe w porównaniu do podobnych badań [50] gdzie nie brano pod uwagę zmiany grubości folii.

Dodatkowo w pracy [H11] przedstawiono rezultaty eksperymentu naświetlania wielostudni kwantowej o dużej zawartości indu wysokoenergetyczną wiązką elektronów, co stanowi wkład do dyskusji dotyczącej obecności bogatych w ind klasterów indowych. Na podstawie analizy obrazów otrzymanych przy różnych czasach naświetlania próbki wiązką elektronową doszedłem do wniosku, że zmiany strukturalne wywołane naświetlaniem nie prowadzą do formowania objętościowych bogatych w ind klasterów podobnych do tych

badanych w pracach [H7] i [H8], gdzie jakość obrazu HRTEM była bardzo dobra. Możliwym wyjaśnieniem silnej modulacji kontrastu jest dyfuzja atomów indu na powierzchnię folii i formowanie małych wysp bogatych w ind. Powodowałoby to pofałdowanie folii, co bardzo wpływa na kontrast dyfrakcyjny, ale w mniejszym stopniu zmienia uśrednioną po grubości składową dystorsji sieci  $\varepsilon_{0002}$ .

Metodologia mapowania składu pierwiastkowego z wykorzystaniem obrazów prążków sieciowych, opracowana dla mikroskopu JEOL 2000EX w pracy [H12] posłużyła do badania wielostudni kwantowej otrzymanej metodą MOVPE w dwu temperaturowym procesie (2T). W tym przypadku mamy do czynienia z fluktuacjami składu i szerokości studni w skali 30-120 nm. Wymagało to analizy jeszcze większych niż w pracy [H11] obszarów. Prace te zostały przeprowadzone już w ramach projektu europejskiego RAINBOW "Wysoka jakość i właściwości materiałów opartych na InN i innych półprzewodnikach azotkowych bogatych w ind", w którym jestem koordynatorem prac prowadzonych w Instytucie Fizyki PAN w ramach konsorcjum 14 akademickich i przemysłowych partnerów.

Wysoka wrażliwość na wiązkę elektronową InGaN o dużej zawartości indu wymagała zastosowania technik ograniczających całkowitą dawkę analizowanych obszarów. Wszystkie analizy zaprezentowane w pracy [H12] dotyczą obrazów uzyskanych podczas pierwszych 10 sekund naświetlania. Badane wielostudnie wykazywały istotne zmiany strukturalne w skali nanometrycznej zachodzące w czasie kilku minut. Dla uzyskania przekroju poprzecznego, w którym na dystansie 200-300 nm grubość preparatu jest stała, tzn. zmiany grubości nie przekraczają 5 nm zaproponowałem udoskonaloną procedurę trawienia jonowego z zastosowaniem chłodzenia ciekłym azotem i stopniowym zmniejszaniem energii jonów.

Mapowanie koncentracji indu jednoznacznie pokazuje, że podczas dwu temperaturowego procesu bogata w ind, niezabezpieczona warstwa InGaN, ulega degradacji podczas osiągania temperatury niezbędnej do wzrostu GaN prawdopodobnie na drodze desorpcji indu. Na drugiej odkrytej powierzchni studni tworzą się stopnie o wysokości od 1 do 4 monowarstw. Chropowatość ta zmniejsza się podczas wzrostu bariery GaN. Jednakże w kolejnie wzrastanych studniach kwantowych również dolna powierzchnia studni wykazuje chropowatości. Niekiedy studnia kwantowa jest prawie przerwana, a szerokość studni spada do 2 monowarstw a koncentracja indu wynosi jedynie 5 at% przy średniej rzędu 20 at%.

Obserwowane na przekrojach poprzecznych wielostudni chropowatości powierzchni granic studnia/bariera w kierunkach [11-20] i [1-100] wykazują różnicę w morfologii. Może to oznaczać, że niejednorodności grubości studni mogą mieć formę pasków. W pracy [H12] przeanalizowałem obrazy uzyskane w kontraście dyfrakcyjnym w kierunku [0001] ujawniające strukturę paskową, z zastosowaniem transformaty Fouriera, aby uzyskać informację o anizotropowości tego typu struktur. Na podstawie położenia maksimów amplitudy wyznaczyłem charakterystyczny wymiar płaski (boczny) (Lateral Characteristic Dimension - LCD), który dobrze koreluje się z wymiarami stopni zaobserwowanymi na przekrojach poprzecznych.

Tego rodzaju strukturalne niejednorodności mają silny wpływ na lokalizację nośników jak sugerowano w pracy [39] dla podobnych struktur. Stopnie na granicy studnia/bariera mogą działać jako centra lokalizacji ekscytonów i poprawiać efektywność emisji światła ale jednocześnie poszerzać widmo PL.

Odkrycia opisane w pracy [H12] zainspirowały poszukiwania sposobu zabezpieczenia bogatej w ind warstwy przed desorpcją indu poprzez nałożenie cienkiej zabezpieczającej warstwy GaN w temperaturze wzrostu InGaN. Analiza takich wielostudni została

przeprowadzona pod moim kierownictwem przez doktoranta Francesco Ivaldiego. Wyniki tej pracy przedstawione zostały w artykule [51]. W pracy tej pokazaliśmy, że w przypadku próbek z warstwą zabezpieczającą pozycja maksimum widma PL wykazuje przesuniecie w kierunku koloru zielonego w porównaniu z niezabezpieczonymi studniami InGaN. Przesunięcie to jest spójne z wynikami analiz QHRTEM (Quantitative – HRTEM), które wykazały większą koncentrację indu oraz bardziej jednorodną szerokość studni hodowanych z zastosowaniem zabezpieczającej warstwy LT GaN.

Z drugiej strony wykazaliśmy, że pomimo dobrej jakości warstwy LT-GaN, periodyczność wielostudni jest gorsza niż próbek odniesienia, co jest zgodne z pomiarami dyfraktometrii rentgenowskiej. W tym miejscu pragnę podkreślić, że dane o strukturze wielostudni z wielkimi fluktuacjami szerokości studni zaprezentowane w pracy [H12] i [51] są bardzo trudne do uzyskania na podstawie analizy jedynie szczegółów widm dyfraktometrii rentgenowskiej. Obecnie jedynie Tomografia Sondy Atomowej oraz w pewnym stopniu AFM pozwala na uzyskanie bezpośredniej informacji z wystarczającą rozdzielczością przestrzenną o strukturze studni kwantowych w płaszczyźnie xy. Metodologia mapowania składu pierwiastkowego, którą opracowałem, została wykorzystana w kolejnych pracach realizowanych w ramach projektu RAINBOW nie tylko w IF PAN ale i CIMAP [52] w badaniach heterostruktur azotkowych zawierających ind.

Metoda pomiaru deformacji na obrazach HRTEM została adoptowana w pracy [H13] do analizy aksjalnych nanodrutów ZnTe/CdTe wyhodowanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych z wykorzystaniem mechanizmu wzrostu VLS (Vapour Liquid Solid) i użyciem katalizatora opartego na eutektyce AuGa. Przeprowadziłem ilościowe pomiary odległości międzypłaszczyznowych prążków sieciowych {111} na obrazie HRTEM uzyskanym w projekcji <112> z wykorzystaniem metody GPA w obszarze przejściowym pomiędzy ZnTe i CdTe.

Szerokość obszaru przejściowego określono na 56 nm. Stosunkowo duża szerokość tego obszaru wiąże się z wykorzystaniem mechanizmu VLS, gdzie krystalizacja nanodrutu odbywa się z fazy ciekłej. Zastąpienie atomów cynku atomami kadmu w roztworze katalizatora nie jest natychmiastowe. Wynik ten jest istotnym krokiem w kierunku formowania kropki kwantowej CdTe we wnętrzu nanodruta ZnTe. Kropki kwantowe w tego typu nanodrutach mogą znaleźć zastosowanie jako źródło światła emitujące pojedynczy foton "on demand". Informacja na temat szerokości obszaru przejściowego umożliwiła dalsze prace w IF PAN nad zmniejszeniem jego szerokości, a w rezultacie praktyczną realizację optycznie aktywnej kropki kwantowej CdTe w 2011 r [53].

#### 4.1.4 Spis literatury do przewodnika.

<sup>6</sup> D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York, 1996

- <sup>8</sup> R. Weller, B.M. Shepard, Proc. Soc. for Experimental Stress Analysis, 6 35 (1948)
- <sup>9</sup> J.F. Nye, Acta Met., **1** 153 (1953)

<sup>10</sup> P. Dłużewski, G. Maciejewski, S. Kret, Nonlinear finite element analysis of residual stresses in semiconductor epilayers, CD-Proc. ECCM-2001 - European Conference on Computational Mechanics, Kraków, Polska, 26-29.06.2001

- <sup>11</sup> P. Dłużewski, G. Maciejewski, G. Jurczak, S. Kret, J-Y. Laval, Nonlinear FE analysis of residual stresses induced by dislocations in heterostructures Comp. Mater. Sci. 29 379 (2004)
- <sup>12</sup> T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, et al., Appl. Phys. Lett. 76 3421 (2000)
- <sup>13</sup> E.G. Brazel, M.A. Chin and V. Narayanamurti, Appl. Phys. Lett. 74 2367 (1999).
- <sup>14</sup> M. Albrecht, J. L. Weyher, Lucznik, Grzegory, S. Porowski, Appl. Phys. Lett. 92 231909 (2008)
- <sup>15</sup> P. Vermaut, P. Ruterana, G. Nouet, Phil. Mag. A, 76, 1215 (1997)
- 16 C.M. Drum, Phil. Mag. A 11 313 (1965)
- <sup>17</sup> P. Vermaut, A. Béré, P. Ruterana, G. Nouet, A. Hairie, E. Paumier, Thin Solid Films **319** 153 (1998)
- <sup>18</sup> P. Stadelman, Ultamicroscopy **21** 131 (1987)
- <sup>19</sup> G.P. Dimitrakopulos, et al., J. Phys. Condens. Matter. 14 12709 (2002)
- <sup>20</sup> J. Kioseoglou, et al., Comp. Mater. Sci. 27 43 (2003)
- <sup>21</sup> E.C. Do, Y.H. Shin, B.J. Lee, J. Phys.: Condens. Matter. 21 325801 (2009).
- <sup>22</sup> S. Kret, P. Ruterana, J. Chen, G. Nouet, Analysis of strain in sub-grains with variable misorientation in GaN
- epilayers by digital processing of HRTEM images Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 639, G11.54 (6), (2001)
- <sup>23</sup> V. Potin, P. Ruterana, G. Nouet, et al., Phys. Rev. B **61** 5587 (2000).
- <sup>24</sup> N. Aichoune, P. Ruterana, A. Hairie, G. Nouet, E. Paumier, Comp. Mater. Sci. 17 380 (2000)

<sup>25</sup> P. Dłużewski, G. Jurczak, G. Maciejewski, S. Kret, et al., Finite element simulation of residual stresses in epitaxial layers Mater. Sci. Forum, 404 141 (2002)

- <sup>26</sup> D. Cherns, C. Jiao, Phys. Rev. Lett. **87** 205504 (2001)
- <sup>27</sup> A. Krtschil, A. Dadgar, A. Krost, J. Cryst. Growth, **248** (suppl.) 542 (2003)
- <sup>28</sup> A. Hangleiter, F. Hitzel, S. Lahmann, U. Rossow, Appl. Phys. Lett. 83 1169 (2003)
- <sup>29</sup> S. Nakamura, Science **281** 956 (1998)
- <sup>30</sup> L.W. Wang, Phys. Rev. B **63** 245107 (2001)
- <sup>31</sup> S.F. Chichibu et al., Nat. Mater. 5 810 (2006)
- <sup>32</sup> S. Kalliakos, et al., Appl. Phys. Lett. **80** 428 (2002)
- <sup>33</sup> Ho I-h, G.B. Stringfellow, Appl. Phys. Lett. 69 2701 (1996)
- 34 S.Y. Karpov, MRS Internet J. N. S. R. 3 16 (1998)
- <sup>35</sup> Yong-Hoon Cho, et al., Appl. Phys. Lett. **73** 1370 (1998)
- <sup>36</sup> Y. Narukawa, et al., Appl. Phys. Lett. **70** 981 (1997)
- <sup>37</sup> M. Leroux, et al., Phys. Rev. B 58 R13371 (1998)]
- <sup>38</sup> D.M. Graham, et al., J. Appl. Phys. **97** 103508 (2005)
- <sup>39</sup> N.K. van der Laak, R.A. Oliver, M.J. Kappers, C.J. Humphreys, Appl. Phys. Lett. **90** 121911 (2007)
- <sup>40</sup> Yong-Hoon Cho, et al., Appl. Phys. Lett. 83 2578 (2003)
- <sup>41</sup> S. Hammersley, et al., J. Appl. Phys. **111** 083512 (2012)

R. Bierwolf, et al., Ultramicroscopy 49 273 (1993)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> S. Kret, T. Benabbas, C. Delamarre, Y. Androussi, A. Dubon, J. Y. Laval, A. Lefebvre, High resolution electron microscope analysis of lattice distortions and In segregation in highly strained In0.35 Ga0.65As coherent islands grown on GaAs (001) J. Appl. Phys. 86 1988 (1999)

S. Kret, P. Ruterana, A. Rosenauer, D. Gerthsen, Extracting quantitative information from high resolution electron microscopy Phys. Stat. Sol. B 227 247 (2001)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> T. Plamann, M.J. Hytch, S. Kret, J.Y. Laval, C. Delamarre, Strain mapping in semiconductor heterostructures using HREM Microscopy of Semiconductive Materials 1999, Proceedings Book Series: Instytute of Physics Conference Series, vol. 164, pp. 23-26, 1999,

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> A. Rocher, E. Snoeck, Mater. Sci. Eng. B **67** 62 (1999)

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> M.J. Hytch, E. Snoeck, R. Kilaas, Ultramicroscopy 74 131 (1998)

- <sup>42</sup> D. Gerthsen, E. Hahn, B. Neubauer, et al., Phys. Stat. Sol. A 177 145 (2000).
- <sup>43</sup> D. Gerthsen, E. Hahn, B. Neubauer, et al., Phys. Stat. Sol. C 0 1668 (2003)
- <sup>44</sup> T.M. Smeeton, M.J. Kappers, J.S. Barnard, et al., Appl. Phys. Lett. 83 5419 (2003).
- <sup>45</sup> T. Li, E. Hahn, D. Gerthsen, et al., Appl. Phys. Lett. 86 241911 (2005).
- <sup>46</sup> T. Bartel, J.R. Jinschek, B. Freitag, et al., Phys. Stat. Sol. A 203 167 (2006).
- <sup>47</sup> J.R. Jinschek, R. Erni, N.F. Gardner, et al., Sol. State Commun. 137 230 (2006).
- <sup>48</sup> S. E. Bennett, et al., Appl. Phys. Lett. **99**, 021906 (2011).
- 49 A. Rosenauer, D. Gerthsen, V. Potin, Phys. Stat. Sol. A 203 176 (2006)
- <sup>50</sup> D. Gerthsen, et al., Phys. Stat. Sol. C 0 1668 (2003)
- <sup>51</sup> F. Ivaldi, S. Kret, A. Szczepańska, R. Czernecki, M. Kryśko, S. Grzanka, M. Leszczyński, *Impact of thin LT-GaN cap layers on the structural and compositional quality of MOVPE grown InGaN quantum wells investigated by TEM*, Acta Phys. Pol. A **119**, 660 (2011)
   <sup>52</sup> "Investigation of the In composition in InGaN/GaN quantum wells deposited by MOVPE and/or MBE with
- <sup>52</sup> "Investigation of the In composition in InGaN/GaN quantum wells deposited by MOVPE and/or MBE with emission from violet to green", G.R. Mutta, P. Ruterana, J.L. Doualan, M.P. Chauvat, F. Ivaldi, S. Kret, N.A.K. Kaufmann, A. Dussaigne, D. Martin, N. Grandjean, Physica Status Solidi B, 248, 1187, (2011),
- <sup>53</sup> P. Wojnar, E. Janik, L.T. Baczewski, S. Kret, G. Karczewski, T. Wojtowicz, M. Goryca, T. Kazimierczuk, P. Kossacki, *Growth and optical properties of CdTe quantum dots in ZnTe nanowires* Appl. Phys. Lett. 99 113109 (2011)

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

## 5.1 Osiągnięcia naukowe przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

#### 5.1.1 Praca magisterska

Tematem mojej pracy magisterskiej było badanie procesu osadzania żaroodpornych powłok na bazie wieloskładnikowych stopów niklu z zastosowaniem metody impulsowoplazmowej. Moje zadania obejmowały optymalizację procesu osadzania, w tym symulacje magneto-hydro-dynamiczne współosiowego działa plazmowego, określenie trwałości warstw i ich odporności na utlenianie. Główna część mojej pracy magisterskiej była poświęcona badaniom strukturalnym osadzanych warstw i określeniu zmian zachodzących podczas cyklicznego ich utleniania. W badaniach wykorzystywałem mikroskopię optyczną, skaningową mikroskopię elektronową (SEM), proszkową dyfrakcję promieni X, spektroskopię dyspersji długości fali WDX (Wavelength Dispersive X-ray). Na ostatnim roku studiów uzyskałem stypendium ufundowane przez Naukowo Produkcyjne Centrum Półprzewodników w Warszawie (CEMI).

#### 5.1.2 Praca w przemyśle

Po obronie pracy magisterskiej w 1989 r rozpocząłem pracę w CEMI w dziale konstrukcji i technologii elementów dyskretnych. Jako technolog wiodący byłem odpowiedzialny za technologię tranzystorów mocy konstrukcji mesa. Brałem też aktywny udział w pracach zespołu zajmującego się opracowaniem nowych konstrukcji i wdrożeniem do produkcji wysokonapięciowych tranzystorów planarnych w układzie darlingtona z potrójną dyfuzją dla zastosowań w układach zapłonowych dla motoryzacji. Zakres moich zadań obejmował konstrukcję masek fotolitograficznych, oraz współudział w opracowaniu procesów dyfuzji na linii produkcyjnej. Prace te doprowadziły do wyprodukowania serii próbnej nowej generacji tranzystorów, nigdy wcześniej nie produkowanych w Polsce, jeszcze przed upadkiem i likwidacją zakładu na początku 1993 roku.

#### 5.1.3 Doktorat

W marcu 1993 roku rozpocząłem równoległe studia doktoranckie w Instytucie Fizyki PAN oraz na Université Pierre et Marie Curie PARIS 6, co było możliwe dzięki uzyskaniu stypendium doktoranckiego Ministère de la Recherche rządu francuskiego w ramach francuskopolskiego programu współpracy między Groupe de Physique de Solides, Universités Paris VII et Paris VI, Laboratoire de Physique du Solide Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris (LPS-ESPCI), IF PAN i UNIPRESS. Prace nad doktoratem rozpocząłem w nowo uruchomionym laboratorium MBE w Środowiskowym Laboratorium Fizyki i Wzrostu Kryształów Niskowymiarowych kierowanym przez profesora dr. hab. Jacka Kossuta, gdzie zajmowałem się głównie pomiarem relaksacji sieci in-situ podczas wzrostu MBE naprężonych struktur CdTe/ZnTe i GaAs/CdTe. Wykonanie pierwszych tego typu pomiarów w Polsce było możliwe dzięki adaptacji oprogramowania do pomiarów oscylacji intensywności obrazu RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction).

Modyfikacje jakich dokonałem na precyzyjne pomiary odległości "streeków" na obrazach wideo RHEED i zaobserwowanie zmian parametru sieci podczas wzrostu warstw insitu. Pomiary dynamiki relaksacji dla wzrostu ZnTe na CdTe zostały zaprezentowane na konferencji w Jaszowcu [pk1] i opublikowane [p87]. Publikacja ta zaowocowała współpracą z Ferencem Rieszem z Hungarian Academy of Sciences, Research Institute for Technical Physics and Materials Science i pracami, gdzie uzyskane wyniki zostały skonfrontowane z modelem relaksacji [P85, pk6].

W okresie doktoratu ściśle współpracowałem z Zespołem Mikroskopii Elektronowej IF PAN kierowaną w tym czasie przez dr Elżbietę Mizerę, gdzie rozpocząłem badania z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Bezpośrednio przed wyjazdem do Francji wziąłem udział w Autumn School of Electron Microscopy w Halle w Niemczech, która zainspirowała i ukierunkowała moje zainteresowania w dziedzinie ilościowej mikroskopii elektronowej. W czasie pobytu w LPS-ESPCI w Paryżu zajmowałem się badaniami, z wykorzystaniem wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej, samoorganizujących się kropek kwantowych InGaAs pochodzących z laboratorium CHREA (Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses applications) we Francji oraz studni kwantowych CdMnTe otrzymywanych metodą MBE z wykorzystaniem metody digital alloying z Instytutu Fizyki PAN.

Badania te wykonywałem pod kierunkiem DR Clouda Delamarre i DR J-Y. Lavala przy współpracy z dr. G. Schiffmacherem w dziedzinie symulacji obrazów HRTEM. Obserwacje wysokorozdzielcze prowadziliśmy, wspólnie wykorzystując mikroskop Philips CM20 zainstalowany w Ecole Cental pod Paryżem, dzięki uprzejmości profesora Bernarda Jouffreya. W tym czasie stworzyłem od podstaw oprogramowanie umożliwiające ilościową analizę zdjęć wysokorozdzielczych w celu analizy lokalnych dystorsji sieci z wykorzystaniem algorytmu poszukiwania lokalnych maksimów. Umożliwiło mi to efektywne mapowanie dystorsji sieci na obrazach HRTEM.

Metodę tą zastosowałem do mapowania 2D dystorsji w warstwach epitaksjalnych InGaAs na podłożu GaAs. Wykazałem, że ze względu na stosunkowo wysoką energię tworzenia dyslokacji w tym systemie, relaksacja naprężeń może zachodzić początkowo bez tworzenia defektów a poprzez tworzenie koherentnych wysp – kropek kwantowych zgodnie z mechanizmem Stranskiego-Krastanowa. Wyniki tych badań zostały zaprezentowane w 1996 na konferencji Réseau Francilien de Microscopie Electronique w Paryżu [pk5] i na 6 kolejnych konferencjach [pk7, pk8, pk9, pk11, pk12, pk13], w tym jeden referat zaproszony, oraz zostały one opublikowane [p82, p83, p84]. Był to pierwszy wynik eksperymentalnego mapowania 2D zrelaksowanych elastycznie, nie przykrytych samoorganizujących się wysp InGaAs. Mapowania te obrazowały deformacje sieci w kierunku prostopadłym i równoległym do powierzchni<sup>\*</sup>.

Mapy eksperymentalne wykazywały dużą zgodność z rozkładami teoretycznymi potwierdzając mechanizm tego typu relaksacji elastycznej poprzez wygięcie płaszczyzn sieciowych {022}. Wyniki te miały duże znaczenie z punktu widzenia zrozumienia wzrostu i własności optycznych kropek kwantowych na bazie InGaAs.

W okresie tym pod kierunkiem DR J-Y. Lavala zajmowałem się również analizą granic fazowych i struktury w epitaksjalnych warstwach nadprzewodzących typu YBaCuO/PrBaCuO [pk2, pk3, pk4]. Wspólnie z dr. Henri Souchay z Ecole Centale Paris rozpocząłem analizę obrazów HRTEM z wykorzystaniem metody fazy geometrycznej (GPA). Współpraca ta znalazła odbicie w prezentacjach konferencyjnych [pk10, pk14].

Pracując nad doktoratem prowadziłem również badania Digital Magnetic Quantum Wells, które zostały wyhodowane w IF PAN metodą MBE. Dzięki zastosowaniu wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej pokazałem bezpośrednio, że metodą MBE wytworzono supersieci

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Wcześniej Tillman et al. opublikował jednowymiarowe pomiary odległości płaszczyznowych {002} dla podobnych wysp InGaAs pomijając jednak odkształcenia w kierunku {022}, K. Tillman, D. Gerthsen, P. Pfundstein, A. Forster, and K. Urban, J. Appl. Phys. **78**, 3824 ~1995.

CdMnTe/CdTe z wyraźnie zdefiniowanymi granicami, nawet w przypadku, gdy pojedyncze warstwy miały grubości rzędu 2-6 monowarstw [p86], co potwierdza skuteczność metody wzrostu i tłumaczy obserwowane własności magnetyczne tego rodzaju studni kwantowych.

## 5.2 Osiągnięcia naukowe w innych niż habilitacja tematach badawczych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Po obronie doktoratu w Paryżu w maju 1998r zostałem zatrudniony w IF PAN na stanowisku fizyka a następnie asystenta w Zespole Mikroskopii Elektronowej Środowiskowego Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych. Kontynuowałem analizę zgromadzonego podczas pobytu we Francji materiału eksperymentalnego dotyczącego samoorganizującch się wysp InGaAs, profilowanych studni kwantowych CdMnTe otrzymanych techniką "digital alloying". Materiał ten tylko częściowo znalazł się w doktoracie. Efektem pogłębionych analiz jest artykuł [p79], w którym przedstawiono dodatkowe informacje o trójwymiarowym rozkładzie indu w nieprzykrytej wyspie InGaAs uzyskane dzięki porównaniu map dystorsji 2D i wyników modelowana rozkładu dystorsji metodą elementów skończonych. W artykule tym zaproponowano model tłumaczący przyczynę ucieczki atomów indu z obrzeża do centrum wysp. W artykule [p68] temat rozkładu atomów indu w koherentnych wyspach InGaAs został rozwinięty, a otrzymane wcześniej rezultaty potwierdzone z zastosowaniem spektroskopii EDS.

Pomiary EDS zostały przeprowadzone w ESPCI w Paryżu na nowym mikroskopie z emisją polową, który uruchomiono w 1998 już po obronie mojego doktoratu. Aspekt związany z koncentracją naprężeń w punkcie kontaktu rosnących wysp InGaAs i w następstwie generowaniu w tym miejscu dyslokacji został opublikowany w [p80]. Tematom tym poświęcony był też referat zaproszony na Konferencji Mikroskopowej w Durbanie [pk36]. Kontynuowałem również tematykę związaną z badaniem profilowanych magnetycznych studni kwantowych II-VI a wyniki tych prac były przedmiotem prezentacji [pk15 i pk16] i opublikowane w [p78]. Moje badania potwierdziły, że metodą "Digital Alloying" w procesie MBE można bardzo precyzyjnie kształtować profil składu chemicznego w studni kwantowej co zademonstrowałem na przykładzie studni CdTe/CdMnTe z trapezowym profilem składu manganu [K1]. Tematyce poruszanej w doktoracie poświęcone były też seminaria wygłoszone na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego [Se1, Se2].

6 lipca 1999 Rada Naukowa Instytutu Fizyki PAN uznała równorzędność mojego stopnia naukowego doktora specjalność "physique des solides" uzyskanego we Francji z polskim stopniem naukowym doktora nauk fizycznych. W grudniu 1999 zostałem zatrudniony w IF PAN na stanowisku adiunkta.

W tym samym czasie nawiązałem współpracę z profesorem dr. hab. Pawłem Dłużewskim z IPPT PAN dotyczącą zastosowania metod kontynualnej teorii dyslokacji w badaniach HRTEM i wziąłem udział w projekcie poświeconym tej tematyce [pro2]. W roku 2000 wyjechałem na staż po doktorski w ramach projektu europejskiego IPAM (Interface analysis at atomic level and Properties of Advanced Materials). Współpraca z IPPT i udział w projekcie IPAM w dużym stopniu ukierunkował moją późniejszą działalność naukową, co jest szerzej omówione w części mojego autoreferatu dotyczącego osiągnięć habilitanta.

Po powrocie ze stażu po doktorskiego włączyłem się w prace projektu Multimetox [pro4], którego kierownikiem był dr hab. Piotr Dłużewski. Udział mój obejmował prace dotyczące technik preparatyki próbek TEM [pk38], analizy struktury stopu CoCu [pk48, pk50] oraz nadprzewodzących warstw Nd<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.23</sub>MnO<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [pk35].

W okresie tym podsumowałem swoją dotychczasową wiedzę na temat ilościowych metod analizy obrazów HRTEM w dwóch pracach przeglądowych opublikowanych w [p73] (64 cytowania) oraz jako rozdział 9ty w książce "Nitride Semiconductors: Handbook on Materials and Devices" [RK1]. W pierwszej pracy dokonałem przeglądu literatury ilustrując go wynikami zaczerpniętymi z własnych prac oraz częściowo korzystając z materiałów dostarczonych przez prof. A. Rosenauera i prof. D. Gerthsena. Rozdział w książce [RK1] zilustrowany został jedynie wynikami badań, w których bezpośrednio brałem udział, a przegląd dotyczy w dużym stopniu metod użytecznych w badaniu struktur na bazie półprzewodników azotkowych. Miałem również okazję do wygłoszenia serii obszernych referatów zaproszonych poświęconych tej tematyce na konferencjach i szkołach organizowanych w Polsce i Hiszpanii w latach 2000-2008 [pk53, pk49, pk66, pk61, pk62, pk77] oraz wygłosiłem seminaria w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN [se3, se4], IF PAN [se5], Uniwersytecie w Lille [se6], Wydziale Fizyki UW [se7], Uniwersytecie Humboldta w Berlinie [se8].

Środowiskowe Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych Instytutu Fizyki PAN jest miejscem, gdzie spotykają się i krzyżują tematy badawcze realizowane w wielu laboratoriach z Instytutu Fizyki oraz warszawskich i europejskich centrów badawczych. Głównym zadaniem tego laboratorium jest charakteryzacja próbek dostarczanych przez współpracujące grupy badawcze. Do zadań laboratorium należy również rozwój metod odpowiednich dla uzyskania precyzyjnych informacji niezbędnych dla rozwoju technologii i zrozumienia własności materiałów i struktur będących w kręgu zainteresowania środowiska. Ze względu na szeroki zakres realizowanych w Zespole Mikroskopii Elektronowej tematyki, opis moich osiągnięć naukowych odnosi się bezpośrednio tylko do części prac, w których brałem udział i które są udokumentowane publikacją lub prezentacją konferencyjną. Poniżej przedstawiam jedynie krótkie omówienie własnego wkładu i ich znaczenia w poszczególnych pracach i realizowanych tematach badawczych.

## 5.2.1 Półprzewodnikowe struktury kwantowe

#### Kropki kwantowe CdTe

Już w trakcie mojego stażu po doktorskiego włączyłem się w badania układów i korelacji kropek kwantowych CdTe w ramach projektów [pro1, pro3]. W tym celu udoskonaliłem napisane podczas doktoratu oprogramowanie umożliwiające analizę obrazów HRTEM zawierających do 500000 kolumn atomowych jak również zaimplementowałem algorytmy niezbędne do analizy obrazów z wykorzystaniem metody Fazy Geometrycznej (Geometric Phase Analysis GPA). Dzięki temu mogłem analizować rozległe układy struktur II-VI zawierających supersieci kropek kwantowych CdTe w matrycy ZnTe. Największym moim osiągnieciem związanym z tą tematyką było wykrycie uporządkowania małych kropek kwantowych (nanowtrąceń CdZnTe) w matrycy ZnTe w próbkach, gdzie przekładka ZnTe jest cieńsza od 25 monowarstw i brak takiej korelacji dla grubszych przekładek. Wyniki te są zgodne z wynikami badań optycznych, gdzie obserwuje się lokalizacje ekscytonów na sparowanych wyspach CdTe [pk24, pk26, pk28, pk52, p74, 11]. Odkrycie to zostało również potwierdzone przez badania nisko kątowej dyfrakcji promieni-X (Small Angle X-ray Scattering - SAXS).

Dodatkowo w badaniach tych stwierdzono możliwość tworzenia pseudo kryształu utworzonego przez skorelowane nanowtrącenia CdTe [p72]. Supersieci małych kropek kwantowych były wdzięcznym obiektem do testowania zaawansowanego podejścia do interpretacji obrazów HRTEM w oparciu o symulacje komputerowe. W pracach [K3, pk27] wykazuję, na postawie pomiaru parametru sieci na obrazach HRTEM, że nanowtrącenia w

rzeczywistości nie są czystym CdTe (jak zakładano w poprzednich publikacjach), ale zawierają jedynie od 35 do 80 % kadmu w CdZnTe.

Dalsze analizy zdjęć wykonanych w różnych projekcjach i skonfrontowanie wyników z modelem rozkładu atomu kadmu potwierdził hipotezę rozcieńczonych kropek kwantowych CdZnTe [pk41, pk47, pk54]. Równowagowe pozycje atomów zostały obliczone z zastosowaniem potencjału S-W przez dr. Piotra Traczykowskiego z IPPT.

#### Kropki kwantowe SiGe

Część mojej aktywności naukowej poświęcona była studiowaniu samoorganizujących się struktur na bazie SiGe. Mój wkład w te badania polegał na określeniu składu chemicznego z wykorzystaniem metody analizy dystorsji sieci na obrazach HRTEM przekrojów poprzecznych kropek kwantowych. W pracy [p45] wyznaczone w ten sposób rozkłady Ge i Si w przykrytych kropkach kwantowych SiGe okazały się spójne z wynikami pomiarów uśrednionych składów na podstawie badań X-ray Absorption Fine-Structure - XAFS (przeprowadzonymi przez dr I. Demczenko i prof. dr hab. K. Jabłońską) jak również z lokalnymi pomiarami EDS (przeprowadzonymi przez J-Y. Lavala i mgr. M. Żaka). Informacje o rozkładzie Ge i wymiarach kropek pozwoliły na wyjaśnienie niskoenergetycznej części obserwowalnego eksperymentalnie widma emisji dla tego rodzaju kropek kwantowych. Praca [p39] poświęcona jest opracowaniu metody określania kształtu i profilu składu chemicznego w nieprzykrytych samoorganizujących się wyspach SiGe. W rzucie płaskim obrazy dużych koherentnych wysp SiGe, uzyskane techniką ciemnego pola, wykazują charakterystyczny kontrast prążków pseudo Moire.

Mój wkład w tą pracę polegał na opracowaniu metody symulacji tego typu kontrastu na podstawie trójwymiarowego modelu odkształceń kropki SiGe wraz z podłożem, obliczonych metodą elementów skończonych. Przeprowadzona analiza wyników symulacji wykazała, że możliwe określenie kształtu kropki (dome (kopuła), piramida) oraz ustalenie czy kropka ma jednorodny skład chemiczny czy też występuje w niej gradient tego składu. W stosunku do badań z wykorzystaniem mikroskopii wysokorozdzielczej zaletą tej metody jest możliwość jednoczesnej analizy wielu kropek w dużym polu widzenia rzędu mikrometrów. W kolejnej pracy [p21] analizowano proces zmian strukturalnych zachodzących podczas pokrywania kropek SiGe o różnych kształtach i wielkościach ultracienkimi warstwami krzemu. W wyniku analiz danych HRTEM, EDS i AFM wykazano, że już bardzo niewielka warstwa Si niezwykle silnie zaburza równowagę pomiędzy energią elastyczną a powierzchniową koherentnej wyspy prowadząc do gwałtownych zmian w morfologii wysp, co w skrajnych przypadkach prowadzi do transformacji kropki kwantowej w studnię kwantową. Wyniki prac nad kropkami SiGe zostały zaprezentowane na kilku konferencjach krajowych i międzynarodowych [pk58, pk67].

#### Naturalne kropki kwantowe InAs/GaAs

Wniosłem również wkład w badania nad lokalizacją ekscytonów wykrytych metodą µ-luminescencji przez prof. dr. hab. Adama Babińskiego w warstwie zwilżającej InAs/GaAs występującej pomiędzy większymi samoorganizującymi się kropkami kwantowymi. Przeprowadzona przeze mnie analiza dystorsji sieci na zdjęciach wysokorozdzielczych uzyskanych przez dr Jolantę Borysiuk wykazała, że istnieją fluktuacje koncentracji indu w obrębie warstwy zwilżającej InGaAs o rozciągłości kilku nm. Odkrycie to umożliwiło interpretację widm µ-PL jako sygnału pochodzącego z naturalnych kropek kwantowych a nie od samoorganizujących się kropek kwantowych [p30, p31, p25, pk90].

#### Kropki kwantowe InN i InGaN

W roku 2008 rozpocząłem realizację projektu europejskiego RAINBOW [pro14] (jako kierownik części realizowanej w IF PAN).

Jednym z tematów realizowanych w ramach tego projektu były zagadnienia wzrostu kropek kwantowych InN oraz InGaN metodą MOVPE i ich potencjalnego wykorzystania do konstrukcji przyrządów optoelektronicznych i emiterów światła w zakresie dłuższych fal (zielony, bursztynowy) realizowane w bezpośredniej współpracy z Technische Universität Berlin z grupą Experimental Nanophysics and Photonics oraz z firmą AIXTRON SE.

Badania te były przedmiotem nadzorowanych przeze mnie prac doktoranta Francesco Ivaldiego, zatrudnionego w ramach projektu RAINBOW. W wyniku tych prac opisano zmiany strukturalne, jakie zachodzą w wyniku przykrywania kropek kwantowych InGaN i InN warstwą GaN w różnych temperaturach. W pracy [p6] przeanalizowano zmiany strukturalne zachodzące podczas przykrywania kropki InN niskotemperaturowym GaN. Pomimo niskiej temperatury osadzania warstwy GaN (520°C) kropki InN uległy silnej degradacji tworząc warstwę zwilżającą. Badania QHRTEM oraz XRD potwierdzają fakt utworzenia zawiązku potrójnego InGaN. Wyniki tych prac opublikowano w Japanese Journal of Applied Physics [P6]. Z kolei proces pokrywania kropek samoorganizujących InGaN powstałych na 20% warstwie zwilżającej InGaN w warunkach rampy temperaturowej do temperatury wzrostu GaN doprowadziło do rozpadu InGaN i utworzenia wydzieleń metalicznego indu, co zostało potwierdzone na drodze identyfikacji piku plazmonowego dla metalicznego indu [pk128] w widmach EELS tych wydzieleń. Wyniki te będą przedmiotem przyszłej publikacji.

#### Wygrzewane wielostudnie InGaN/GaN

Zbadano zmiany strukturalne na poziomie atomowym zachodzące w wielostudniach kwantowych InGaN, otrzymywanych metodą NH<sub>3</sub>-MBE (pochodzących z EPFL z grupy kierowanej przez profesora Nicolasa Grandjeana) podczas wygrzewania ich w reaktorze HVPE w zakresie temperatur 880-975 °C. Stwierdzono, że rozkład koncentracji indu zmienia się na skutek różnych procesów transportu masy. Zaobserwowano również zmianę morfologii powierzchni warstw z pofalowanej na płaską. Badano również zmianę lokalnych własności elektronowych takich studni kwantowych metodą VEELS - Valence Electron Energy-Loss Spectroscopy).

Eksperymentalne spektra zostały porównane z wynikami obliczeń ab initio z wykorzystaniem programu WIEN2K. Wyniki badań zaprezentowano na następujących konferencjach: E-MRS 2011 w Nicei [113], MSM-2011 w Cambridge [118], ICNS-9 w Glasgow [125] i XIVth Int. Conf. on Electron Microscopy w Wiśle [119], oraz opublikowano w Journal of Physics Conference Series [P3]. Analiza wyników i obliczenia ab initio były realizowane przez Francesco Ivaldiego a mój udział polegał na wykonaniu większości pomiarów na mikroskopie Titan.

## Druty i pierścienie kwantowe InAs/GaAs i InAs/InP

W ramach nieformalnej współpracy z uniwersytetem w Kadyksie w Hiszpanii z grupą kierowaną przez profesora Sergio Molinę powstały prace związane z badaniem struktury wielowarstw zagrzebanych drutów kwantowych InAs/InP [p56] oraz wielowarstw dysków kwantowych InAs/GaAs [p55]. Wnioski prezentowane w tych pracach w dużym stopniu oparte

są o moje analizy zdjęć wysokorozdzielczych przekrojów struktur dostarczonych przez współautorów. Wyniki te zostały również zamieszczone w doktoracie pani Teresy Ben [<sup>†</sup>].

## 5.2.2 Prace nad rozwojem metod badawczych

#### Algorytmy analizy obrazów

Przebywając dwukrotnie na Uniwersytecie w Kadyksie miałem okazję współpracować również z dr. Pedro Galindo w tematyce analizy obrazów HRTEM. Wspólnie z nim rozpocząłem, a później konsultowałem, prace nad zaproponowanym przez niego algorytmem Peek-Pair opartym na przekształceniu afinicznym co zakończyło się wspólną publikacją w Ultramicroscopy [p46]. Prace zaowocowały następnie napisaniem przez dr. Pedro Galindo komercyjnego programu umożliwiającego analizę dystorsji sieci na obrazach HRTEM zawierających defekty. <u>http://www.hremresearch.com/Eng/plugin/PPAEng.html</u>

#### Korekcja obrazów STEM

Miałem też możliwość zdalnego uczestnictwa w pracach nad uruchomieniem i diagnostyką prototypowego mikroskopu "Super Stem I" w Daresbury w Anglii. Był to transmisyjny skaningowy mikroskop VG HB 501, który został doposażony w nowej generacji korektor aberracji sferycznej firmy NION. Moja rola polegała na analizie dystorsji generowanej przez zewnętrzne zakłócenia i elektronikę tego mikroskopu i zaproponowaniu procedury ich korekcji [p49]. Brałem też udział w analizie pierwszych wyników uzyskanych dla kropek kwantowych GaAs/InGaAs przez dr Anę Sanchez z wykorzystaniem tego prototypowego mikroskopu [p51].

#### Ilościowa Wysokorozdzielcza Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa

Duża część prac metodycznych mających na celu uwzględnienie procesów relaksacji w cienkiej folii, dzięki zastosowaniu obliczeń FEM oraz uwzględnieniem funkcji aparaturowych mikroskopów, została szeroko opisana w części 4 autoreferatu.

#### Nowe metody TEM

Dzięki realizacji projektu [Pro15] i instalacji w 2010 r. w Instytucie Fizyki PAN wysokorozdzielczego analitycznego mikroskopu FEI Titan 80-300 pojawiły się nowe możliwości badawcze i zniknęły ograniczenia narzucone przez niewielką rozdzielczość mikroskopu JEOL 2000EX. Korekcja aberracji soczewek obiektywu umożliwia obserwację struktur z rozdzielczością atomową a monochromatyczna wiązka, w połączeniu z czułym detektorem EELS, badanie lokalnej struktury elektronowej. Jedną z technik, którą rozwijałem wraz z będącą na stażu po doktorskim dr Angelique Letruit, zatrudnioną w ramach projektu RAINBOW było zastosowanie pomiaru pozycji piku plazmonowego w widmie EELS do mapowania lokalnej koncentracji indu w InAlN. Wyznaczono doświadczalnie i skorelowano z obliczeniami ab-initio zależność pomiędzy koncentracją indu a pozycją maksimum energii

<sup>&</sup>lt;sup>††</sup> Doktorat Uniwersytetu w Kadyksie 2006 " CONTROL DE LA DIST. Y MORF. DE NANO-HILOS/ANILLOS SEMICOND. III-V AUTOENSAMB. CRECIDOS MEDIANTE MBE " Teresa Ben Fernandez http://www.uca.es/grupos-inv/TEP120/docs-del-grupo/tesis\_dirigidas/737.

plazmonów. Wyniki zostały zaprezentowane na konferencji E-MRS 2011 w Nicei [114] a praca na ten temat została opublikowana w [p1].

Rozwój metod oraz eksplorację możliwości nowego przyrządu realizuję w ramach uzyskanego grantu habilitacyjnego [pro17]. Adoptowałem i zaprezentowałem metodę ujemnego współczynnika aberracji sferycznej do wizualizacji atomów azotu w strukturach azotowych, co umożliwia bezpośrednią analizę polarności wiązań w GaN/InGaN [pk120]. Obecnie pracuję nad rozwojem ilościowej mikroskopii skaningowej z zastosowaniem detektora HAADF (High-Angle Annular Dark-Field) i detektorów BF/DF. Testuję również możliwość zastosowania holografii elektronowej do mapowania ładunku w heterostrukturach (złącza p-n) a wspólnie z dr. Marcinem Klepką opracowujemy metodę preparatyki z wykorzystaniem techniki wycinania preparatów zogniskowaną wiązką jonów FIB (Focused Ion Beam) odpowiednią dla holografii elektronowej.

#### 5.2.3 Warstwy epitaksjalne

## Materiały dla spintroniki MnAs/GaMnAs, MnSb krzem implantowany manganem

Kolejnym podjętym tematem są warstwy epitaksjalne materiałów do zastosowań w spintronice. W pracy [p53] określiłem strukturę samoorganizujących się kropek kwantowych MnAs powstających podczas wygrzewania GaMnAs przykrytego amorficznym arsenem.

W pracy [p32] analizuję wpływ wygrzewania na zamiany strukturalne zachodzące w krzemie implantowanym jonami Mn. Między innymi wykazałem, że w materiale implantowanym w temperaturze 610K i wygrzewanym w 870K powstają trzy obszary o różnych strukturach. W warstwie przestrzelonej dominują błędy ułożenia, w warstwie z maksymalną koncentracją Mn wydzielenia koherentne o wymiarach 3-6 nm, a poniżej znajduje się strefa defektów powstałych na skutek reorganizacji międzywęzłowych atomów krzemu wybitych podczas implantacji (defect end-of- range) typu {311}.

Dzięki wsparciu centrum doskonałości CEPHEUS i uprzejmości dr. Martina Hytcha z centrum CEMES w Tuluzie w roku 2005 miałem możliwość przeprowadzenia badań na mikroskopie transmisyjnym Tecnai G2 F20 S-Twin wyposażonym w korektor aberracji sferycznej obiektywu oraz GIF "Gatan Image Filter" energii elektronów (był to w tym czasie jeden z pierwszych mikroskopów dysponujących takimi możliwościami). Dzięki zastosowaniu metody EF-TEM (Energy Filtered TEM - mikroskopii transmisyjnej z filtracją energii elektronów) udowodniłem, że powstające wydzielenia koherentne są bogate w mangan [pk69], co potwierdziły również wyniki EXAFS wykonane przez dr Annę Wolską i profesor dr hab. Krystynę Jabłońską [p28, pk68]. Pobyt w CEMES uświadomił mi możliwości i znaczenie nowych technik badawczych (w tym czasie niedostępnych w Polsce) i zdopingował do poszukiwania możliwości prowadzenia tego rodzaju badań.

W ramach projektu [pro11] brałem również udział w określaniu struktury warstw epitaksjalnych MnSb na GaAs [p22], oraz na podstawie badań TEM określiłem kształty, wymiary i strukturę wydzieleń MnSb w warstwach epitaksjalnych GaMnSb [p9, p11, pk106].

#### 3C-SiC

Kontynuowałem również badania warstw buforowych. W układzie Si/3C-SiC niedopasowanie sieciowe jest rzędu 20%. 3C-SiC jest obiecującym materiałem na tranzystory mocy typu MOSFET i może być też zastosowany jako podłoże pod struktury na bazie GaN. Dzięki współpracy z dr. Marcinem Zielińskim, który prowadzi badania nad wzrostem epitaksjalnym warstw SiC na krzemie w przedsiębiorstwie Novasic, oraz laboratorium CRHEA

we Francji, miałem możliwość wykonania badań tego rodzaju warstw epitaksjalnych. W pracach [p37, p27] badaliśmy strukturalne przyczyny asymetrycznego wyginania się zdezorientowanych płytek krzemowych z kilku mikronowymi warstwami 3C-SiC na podłożu krzemowym [001].

Wyniki pomiarów XRD nie wykazały asymetrii w parametrze sieci w kierunku [110] i [1-10] natomiast obserwacje TEM wykazały asymetrię związaną z ukierunkowaniem błędów ułożenia. Dzięki zastosowaniu techniki mikroskopii wysokorozdzielczej w warunkach nie osiowego oświetlenia udało się uzyskać wysokiej jakości obrazy HRTEM granicy 3C-SiC i Si na mikroskopie JEOL 2000EX. Dalsze analizy zdjęć wysokorozdzielczych wykazały, że odległość pomiędzy dyslokacjami typu Lomera na płaskich fragmentach wynosi od 1.4 do 1.5 nm czyli jest bliska teoretycznej 1.4 nm w przypadku, gdyby zachodziła całkowita relaksacja [pk93, pk90]. Wykonałem również badania strukturalne warstw 3C-SiC na podłożach w orientacji [111] [p20].

#### InN

Wspólnie z doktorantem Francesco Ivaldim przeprowadziłem badania strukturalne grubych warstw InN na polarnych i niepolarnych podłożach określając gęstość i rodzaje defektów i korelując je z parametrami wzrostu. Nie polarne próbki były całkowicie zrelaksowane jak stwierdzono na podstawie analizy dystorsji sieci na obrazach HRTEM i wyników XRD i AFM. Wyniki tych badań zostały przedstawione na konferencjach ICNS-9 w Glasgow [116] i na E-MRS 2011 w Nicei [119]. Artykuł na ten temat został przyjęty do druku w Journal of Applied Physics.

#### InAlN

Przeprowadzono badania struktury warstw InAlN otrzymanych metodą MOVPE na podłożu GaN w zakresie składów od 8 do 36 % z wykorzystaniem metody XANES. Wyniki skonfrontowano z wynikami analizy lokalnej przeprowadzonej z zastosowaniem mikroskopii HRTEM, STEM i EDS. Stwierdzono występowanie silnych lokalnych gradientów składu oraz określono limit rozpuszczalności indu w AlN na około 18 at %. Wyniki przedstawiono na konferencjach [pk127, pk122, pk115] i opublikowano w [p13].

#### 5.2.4 Defekty

W roku 2010 zapoczątkowałem nowy temat współpracy z CIMAP z Francji dotyczący heteroepitaksjalnego wzrostu GaSb na GaAs i GaP. Antymonek galu wzbudza coraz większe zainteresowanie ze względu na wysoką mobilność nośników i możliwość zbudowania szybkich energooszczędnych przyrządów półprzewodnikowych. Współpraca ta wiąże sie z konsultowaniem wyników otrzymanych przez Yi Wanga podczas przygotowywania jego pracy doktorskiej. Przeprowadziłem badania mikroskopowe przygotowanych przez niego próbek z wykorzystaniem nowego mikroskopu, zainstalowanego w IF PAN - FEI TITAN 80-300 z wykorzystaniem wysokorozdzielczej skaningowej mikroskopii transmisyjnej oraz mikroskopii HRTEM z korekcją aberracji sferycznej, co umożliwiło bezpośrednią wizualizację konfiguracji atomowej rdzeni. Prace te będą przedmiotem publikacji oraz pracy doktorskiej Yi Wanga (obrona przewidziana na 20 czerwca 2012 r.). Do tej pory nasza współpraca zaowocowała jedną publikacja [p7, accepted to APL2012].

#### 5.2.5 Nanodruty

#### ZnTe i ZnSe

Obok badania heterostruktur struktur azotkowych dużą część mojej aktywności naukowej poświęciłem badaniom struktury nanodrutów półprzewodnikowych. Nanodruty na bazie ZnTe zostały wyhodowane w Środowiskowym Laboratorium Fizyki i Wzrostu Kryształów Niskowymiarowych kierowanym przez profesora dr. hab. Jacka Kossuta. Moja aktywność w tej tematyce została zapoczątkowana w 2006 od prac [p63, pk71, p48, pk75], gdzie wspólnie z dr. hab. Piotrem Dłużewskim opracowujemy technikę preparatyki TEM dla nanodrutów. W pracach tych wyznaczono podstawowe dane dotyczące wielkości, kształtów, orientacji krystalograficznej nanodrutów katalitycznych wyhodowanych metodą MBE na podłożu GaAs [001] [110] and [111] z zastosowaniem katalizatora na bazie eutektyki AuGa. Zidentyfikowana za pomocą TEM obecność kulki katalizatora na końcu każdego nanodrutu udowadniała, że rosną one zgodnie z mechanizmem VLS (Vapour-Liquid-Solid).

Podobne wyniki otrzymaliśmy dla nanodrutów ZnSe [p47]. Wyniki bardziej szczegółowej analizy struktury nanodrutów ZnTe zostały opublikowane w pracy [p40]. W pracy tej, na podstawie serii obrazów uzyskanych przy różnych nachyleniach udowodniłem, że kształt przekroju poprzecznego może ulegać zmianie podczas wzrostu od sześciokątnego do trójkątnego. Pokazałem również, że gęstość błędów ułożenia w płaszczyźnie [111] prostopadłej do kierunku wzrostu może zmieniać się w szerokim zakresie. Stwierdziłem istnienie nanodrutów, które w górnej swej części wolne są od defektów. Badania przekrojów poprzecznych warstw nanodrutów przeprowadzone wspólnie z dr. hab. Piotrem Dłużewskim wykazały, że nanodruty wzrastane na podłożu GaAs najchętniej rosną w kierunku [111]B. Badania składu chemicznego granicy nanodrutu ZnTe oraz katalizatora metodą EDS przeprowadzone wspólnie z dr. Holmem Kirmse na Uniwersytecie Humboldta w Berlinie wykazały obecność Au, Ga, Zn oraz Te w kropli katalizatora, co jest silnym argumentem potwierdzającym fakt wzrostu tego typu nanodrutów zgodnie z mechanizmem VLS. Badania EELS i HRTEM potwierdziły również obecność cienkiej, 2-3 nm warstwy ZnO [p38]. Szczegółową analizę kontrastu HRTEM błędów ułożenia {111} występujących w nanodrutach przeprowadzono w pracy [pk80, pk84]. Nasze badania TEM wykazały również, że nanodruty katalityczne ZnTe w reaktorze MBE wykazują wzrost poprzeczny na ścianach wystawionych na strumienie atomów powodując rozrost "facets" (111) i (0-1-1) [p33].

#### ZnMnTe i ZnMgTe

W całym zakresie badanych składów do x=0.6 nanodruty ZnMnTe krystalizują w strukturze sfalerytu. W stosunku do nie domieszkowanych nanodrutów ZnTe zaobserwowaliśmy kilka znaczących różnic strukturalnych. Mniejsza w stosunku do nanodrutów ZnTe jest gęstość błędów ułożenia w płaszczyznach {111} prostopadłych do osi nanodrutów. Zaobserwowałem również nanodruty z błędami ułożenia w innych płaszczyznach {111}. Pomiary EELS i EDS wykazały, że rozmieszczenie manganu wewnątrz nanodruta jest jednorodne w zakresie składów od 0 do 60 % a jego powierzchnia również pokryta jest 3 nanometrową warstwą ZnO powstałą prawdopodobnie po wyjęciu próbki z reaktora MBE [p42, p18, p26, p36, pk91].

W przypadku nanodrutów ZnMgTe otrzymanych metodą MBE/VLS, ich struktura jest bardzo podobna do nanodrutów ZnTe, do koncentracji magnezu rzędu x=0,3. W szczególności górna część nanodrutów jest wolna od defektów. Powyżej tej wartości nanodruty ciągle krystalizują w strukturze sfalerytu, ale ich struktura nie jest już tak dobra. Obserwujemy powstawanie krótkich segmentów bliźniaczych a powierzchnia nanodrutów wykazuje grubą, 10 nm warstwę materiału amorficznego [pk92, p35].

#### ZnO i ZnCoO

Brałem udział w badaniach nanodrutów ZnO ZnCoO rosnących z par na podłożu Si [p44] gdzie stwierdziłem istnienie nanodrutów o średnicy od 10 do 100 nm o doskonałej, pozbawionej defektów strukturze wurcytu.

#### GaMnAs

W przypadku nanodrutów GaMnAs wyhodowanych metodą MBE na podłożu GaAs, badania TEM wykazały obecność wielu rozgałęzień a dzięki badaniu EDS stwierdzono zwiększoną koncentrację atomów manganu na końcach. Pozwoliło to wysnuć hipotezę, że wzrost tego typu nanodrutów jest katalizowany przez powierzchniową segregację manganu i utworzenie związku MnAs [p41]. W pracy [p24] na podstawie badań TEM wykazujemy, że nanodruty o zawartości manganu poniżej 5% rosną w kierunku <111> a powyżej tej wartości w kierunku <110>.

#### Naodruty aksjalne i Core-Shell

Opracowanie technologii wzrostu nanodrutów ZnTe oraz nanodrutów rozcieńczonych ZnMnMgTe metodą MBE/VLS umożliwiło podjęcie zadania wyhodowania nanodrutów aksialnych oraz core-shell w celu uzyskania efektów emisji światła. Jednym z zagadnień było sprawdzenie jak szybko można zmieniać skład chemiczny nanodruta w tego rodzaju procesie. Szersze omówienie zagadnienia na przykładzie nanodrutów CdTe wzrastanych na końcu nanodruta ZnTe znajduje się w opisie osiągnięcia habilitanta.(część 4).

Nanodruty core-shell ZnTe-ZnO mają bardzo dobre własności absorpcji szerokiego widma światła a ich zastosowanie w bateriach słonecznych może być bardzo obiecujące. Badania strukturalne HRTEM nandorutów ZnTe wytworzonych metodą MBE/VLS pokrytych tlenkiem cynku w procesie ALD wykazały, że powłoka ma strukturę polikrystaliczną i tworzy zwartą i szczelną otoczkę. Struktura rdzenia ZnTe nie ulega żadnym zmianom strukturalnym podczas tego procesu [p17]. Okazuje się, że strukturę tego typu można również otrzymać na drodze utleniania nandrutów ZnTe w kontrolowanej atmosferze. W pracy [p10], dzięki zastosowaniu obrazowania w ciemnym polu, ujawniam istnienie nie utlenionego rdzenia ZnTe wewnątrz utlenionej otoczki ZnO.

Z kolei badania HRTEM oraz analiza tych obrazów dzięki zastosowaniu analizy fazy i amplitudy w zmodyfikowanej metodzie GPA wykazała, że powierzchnia rdzenia w przeciwieństwie do osadzania ZnO metodą ALD nie jest gładka. Niektóre rosnące krystality otoczki niejednorodnie wrastają w rdzeń. Pomimo tego otoczka ta jest szczelna [pk110]. Okazuje się, że proces utleniania może prowadzić do innego rodzaju struktur - nanorurek o ściankach zbudowanych z nanokrystalicznego ZnO. Rdzeń ZnTe zostaje usunięty i częściowo zastąpiony stopem Au/Te powstałym przez wsteczny ruch złotego katalizatora i ucieczkę cynku do powierzchni nanodrutu [pk129, pk133, pk132].

Kolejne badania metodami Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej (HRTEM, EDS, SAD) prowadzone w ramach mojego grantu habilitacyjnego [pro16] wykazały, że możliwe jest otrzymanie nanodrutów CdTe o strukturze polimorficznej i heksagonalnej hodowanych metodą MBE. Takie nanodruty powstają podczas wzrostu w niskich temperaturach około 250°C. Jest to

poniżej temperatury eutektycznej katalizatora AuGa co sugeruje, że mamy do czynienia z mechanizmem wzrostu raczej typu VSS niż VLS. Heksagonalne nanodruty CdTe zarodkują na wcześniej wyhodowanych w wyższej temperaturze nanodrutach ZnTe o strukturze kubicznej tworząc obszar przejściowy CdZnTe o długości do 250 nm. Wyniki te zaprezentowano na konferencji Microscopy of Semiconducting Materials (MSM XVII), Cambridge, UK [pk126].

#### 5.2.6. Inne Tematy.

Realizowałem również badania w ramach innych tematów badawczych takich jak badanie struktury materiałów naświetlanych laserem we współpracy dr. D. Klinger, badaniu piezoelektrycznych cząstek w PMMA. We współpracy z dr. hab. Jarosławem Stolarskim z instytutu Paleobiologii PAN badałem kompozyty biologiczne (organika – aragonit) - strukturę szkieletów koralowców. Prace te były prezentowane na konferencjach a niektóre z nich opublikowane. (Patrz lista publikacji i prezentacji załącznik 5).

Przedstawiony, szeroki zakres badań może stwarzać wrażenie przyczynkowości. Jednak informacje o strukturze lokalnej są bardzo istotne i niemożliwe do uzyskania w inny sposób. Bez tych informacji nie jest możliwe jednoznaczne i prawidłowe zinterpretowanie danych dyfrakcyjnych i optycznych, które są uśrednieniem różnorodności występującej w skali nanometrowej. Często nawet pojedynczy rezultat rzuca nowe światło i otwiera drogę do właściwych interpretacji. Jednocześnie należy pamiętać, że badania TEM są niszczące, pracochłonne i drogie i w związku z tym nie mogą być stosowane systematycznie dla dużej liczby próbek. Ograniczony czas pozwolił mi rozwinąć jedynie niektóre z tematów. Mikroskopia elektronowa, która w ostatnich latach przeżywa rewolucję technologiczną i uzyskała w Polsce znaczące wsparcie sprzętowe, pozwala obecnie na badanie nie tylko struktury ale i innych własności lokalnych. Otwiera to perspektywy dalszych badań. Konieczne jest jednak podjęcie wysiłku upowszechnienia dostępu do zaawansowanych technik szerszym grupom badaczy i współpracy z odradzającym się przemysłem wysokiej technologii w Polsce.

### 5.3 Staże i praca naukowa za granicą

- 2003-2004 Visiting scientist; Laboratoire de Structure et Proprietes de l'Etat Solide Université des Sciences et Technologies de Lille, Francja (3 miesiace):
- 2000-2001 Post Doctoral Research Associate w Laboratoire de Cristallographie et Science des Matériaux ISMRA, Francja (2 lata):
- 1994-1998 studia doktoranckie w Laboratories de Physiques du Solides Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles in Paris, Francja (4 lata):

#### 5.4 Działalność recenzencka

Recenzje artykułów w czasopismach: Journal of Alloys and Compound, Archives of Mechanics, Physica Status Solidi, Journal of Applied Physics, Solid State Phenomena, Trans. Tech. Publications.

#### 5.5 Udział w projektach badawczych

Prol	1997-2000	wykonawca, PBZ 28.11/P8,
		grant zamawiany pt. "Dwu, jedno i zero wymiarowe półprzewodnikowe
		heterostruktury kwantowe z tellurków metali II grupy i rozcieńczonych
		półprzewodników magnetycznych w aspekcie zastosowań
		optoelektronicznych", Instytut Fizyki PAN,
Pro2	1999-2001	główny wykonawca, 7 T07A 004 16,
		"Wykorzystanie tensorowych miar defektów struktury do analizy
		rozkładów samonaprężeń i dystorsji sieci w warstwach epitaksjalnych",
		Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN,
Pro3	1998-2002	wykonawca, P03B 103 14,
		"Nanostruktury w świetle badań rentgenowskich i elektrono
		mikroskopowych", Instytut Fizyki PAN,
Pro4	2000-2004	wykonawca, G5RT-CT-2000-05001,
		Europejska sieć naukowa: "Metal oxide multilayers obtained by cost-
		effective new CVD technologies for magnetoelectronic microsystems and
		nanotechnologies", MULTIMETOX, Instytut Fizyki PAN, koordynator:
		University of Barcelona, Spain
Pro5	2000-2004	wykonawca, ICA1-CT-2000-70018,
		CELDIS "Physics and Fabrication of Low Dimensional Structures for
		Technologies of Future Generations", Instytut Fizyki PAN
Pro6	2003-2004	kierownik PAN-CNRS. Projekt nr 14476:
		"Analiza lokalna struktury atomowej heterostruktur", Instytut Fizyki PAN
Pro7	2003-2005	wykonawca G1MA-CI-2002-4017 (CEPHEUS)
		"Centre of Photon, Electron and Ion Advanced Methods for Natural
		Science", Instytut Fizyki PAN
Pro8	2004-2007	główny wykonawca, 4 T07A 010 26,
		"Wpływ warunków wzrostu epitaksjalnego na samonaprężenia, pękanie i
		formowanie się kropek kwantowych w warstwach azotkowych, Instytut
		Podstawowych Problemów Techniki PAN

Pro9	2006-2008	wykonawca, N507 030 31/0735,
		"Technologia katalitycznego wzrostu metodą epitaksji z wiązek
		molekularnych (MBE) nanodrutów półprzewodnikowych AIIBVI dla
		potrzeb elektroniki przyszłości", Instytut Fizyki PAN
Pro10	2007-2010	wykonawca, N515 015 32/099,7
		"Nanodruty półprzewodnikowe na bazie ZnO: technologia wytwarzania i
		własności", Instytut Fizyki PAN
Pro11	2007-2010	wykonawca, N202 052 32/1189.
		"Magnetyczne kompozyty na bazie MnSb dla nanoelektroniki
		przyszłości", Instytut Fizyki PAN.
Pro12	2007-2010	wykonawca N N202 0634 33.
		"Elektryczne sterowanie stanem spinowym kronek kwantowych z CdTe
		domieszkowanych manganem". Instytut Fizyki PAN
Pro13	2007-2013	wykonawca, POIG.01.02-00-008/08
		"Kwantowe nanostruktury półprzewodnikowe do zastosowań w biologii i
		medycynie". Instytut Fizyki PAN
Pro14	2008-2012	Kierownik w IF-PAN projektu europeiskiego RAINBOW 213238-2
		FP7-PEOPLE-2007-1-1-ITN. The People Programme Initial Training
		Networks, "High quality material and intrinsic properties of InN and
		indium rich nitride allovs" koordynator CIMAP Universytet Caen
		Francja
Pro15	2009-2011	główny wykonawca, POIG.02.01.00-14-032/08
		"Analityczny, wysokorozdzielczy, transmisyjny mikroskon elektronowy
		dla nanonauki, nanotechnologii i spintroniki". Instytut Fizyki PAN
Pro16	2009-2012	kierownik SpubM decyzia NR 1242/7 PR LIE/2010/7 z dnia 5 lutego 2010
		"Wysoka jakość i właściwości materiałów opartych na InNi i innych
		półprzewodnikach azotkowych bogatych w ind" Instytut Fizyki PAN
Pro16	2010-2012	kierownik, N N202 204438
		"Nowe metody ilościowej transmisyjnej mikroskopij elektronowej w
		fizyce i technologii nanostruktur półprzewodnikowych" Instytut Fizyki
		PAN
	100 C	

## 5.6 Pozostałe osiągnięcia

## Dydaktyka

- Prowadzenie w latach 2006-2012 wykładu: Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa" w ramach cyklu wykładów: Fizyka, technologia oraz modelowanie wzrostu kryształów, ICM 90 minut.
- "QHRTEM as the practical method for semiconductor heterostructures characterization", 2 godziny wykładu i 10 godzin ćwiczeń podczas szkoły "Escuela TEM UCA 2004 "Microscopia Electronica con Resolucion Atomica", Universidad de Cadiz, Hiszpania.
- Summer School on Stress/Strain Determination by TEM Methods, Wisła 14-16 wrzesień 2006. Ćwiczenia 4 godziny z praktycznego stosowania komputerowych metod analizy obrazów HRTEM.
- 4. Przeprowadzenie 14 godzin ćwiczeń w dziedzinie ilościowej analizy obrazów HRTEM w ramach międzynarodowych warsztatów organizowany w ramach centrum Cepheus, (efektem

tych działań jest upowszechnienie technik analizy obrazów HRTEM na Uniwersytecie w Kadyksie oraz Uniwersytecie w Salonikach).

- Nadzorowanie pracy badawczej i konsultowanie wyników doktoranta Francesco Ivaldiego (obrona przewidziana na wrzesień 2012).
- Konsultowanie części wyników doktoranta Yi Wanga z Universytetu Cean, (obrona przewidziana na 20 czerwca 2012).
- Konsultowanie części wyników doktor Teresy Ben, Uniwersytet w Kadyksie (praca obroniona w 2006 r.).

#### Prace organizacyjne

- Udział w naukowym i organizacyjnym komitecie konferencji: Experimental and Computing Methods in High Resolution Diffraction Applied for Structure Characterization of Modern Materials, HREDAMM, June 13-17, 2004, Zakopane http://info.ifpan.edu.pl/cepheus/HREDAMM2004/index.htm
- Współorganizator warsztatów: International Mini-Workshop on Practical Aspects of Quantitative Analysis of HRTEM Images, 19-23 kwiecień, 2004, Warszawa <u>http://info.ifpan.edu.pl/cepheus/mw/mwprog.html</u> w ramach Centrum Doskonałości Cepheus, 5 dni, 30 uczestników z 3 krajów, 10 godzin ćwiczeń
- Przewodniczący komitetu organizajacego warsztatów: Workshop on Advanced Method for Interpretation of TEM, X-Ray and SIMS Measurements in Nano and Atomic Scale, 3 June 2005, Warsaw, Poland.

Trzydniowe warsztaty, 18 wykładów, 5 godzin ćwiczeń, 10ciu wykładowców z zagranicy zaproszonych dzięki wsparciu Centrum Doskonałości Cepheus, 72 uczestników z 8 krajów. http://info.ifpan.edu.pl/cepheus/Workshop/WORKSHOP2005.htm

#### Popularyzacja nauki

- W latach 1999-2000 Lekcje dla grup uczniów ze szkół średnich i wyższych na temat: "Transmisyjna mikroskopia elektronowa".
- W latach 2003-2006 Festiwal Nauki, Prezentacja metodyki badań Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej.
- W latach 2006-2010 Ocenianie prac do Turnieju Młodych Fizyków.
- 2011 Przygotowanie i ocena zadań kwalifikacyjnych warsztatów dla uzdolnionej młodzieży organizowanego prze Krajowy Fundusz na Rzecz Dzieci.
- Warsztaty badawcze z fizyki magnetyzmu, nadprzewodnictwa i półprzewodników oraz biofizyki w Instytucie Fizyki PAN, 23-28 stycznia 2011 dla uzdolnionej młodzieży organizowanego przez Krajowy Fundusz na Rzecz Dzieci, opieka nad dwójką stażystów (Kacper Łanda, Michał Glapa) realizujących temat: Szybkie elektrony ujawniają tajemnice kryształów czyli mikroskopia z rozdzielczością atomową.
- Udział w realizacji filmu popularno naukowego: "Wartość Elektronu" w ramach projektu [pro15].
- Udział w realizacji filmu popularno naukowego: "Mikro Nano Piko" w ramach projektu [pro15].

#### Współpraca międzynarodowa

- 1. 2000-2012- directeurs de recherche P. Ruterana, Le Laboratoire l'ENSICAEN-CNRS Uiversité de Caen, Francja.
- 2008-2012- Projekt PAN-CNRS, Projekt RAINBOW konsorcjum międzynarodowe, 13 partnerów.
- 3. 2004-2008- professor S. Molina, dr P. Galindo, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering and Inorganic Chemistry, University of Cadiz; Hiszpania.
- 3. prof. W. Neumann, Dr. rer. nat. H. Kirmse, Uniwersytet Humboldta, Berlin, Niemcy.
- 4. 2008-2001- M. Zielinski, NOVASiC, Savoie Technolac, Le Bourget du Lac, Francja.
- 5. 1993-2008- dr J-Y. Laval, Laboratoire de Physique du Solide, l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, Francja (nieformalna).
- 1996-2006- dr A. Lefebre, Y. Androussi, Université des Sciences et Technologies de Lille, Francja, (nieformalna).
- 9. dr M. Hytch, Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS w Tuluzie, Francja (nieformalna).
- 10. dr Ana Sanchez, Universytet Worwick, Anglia.

## Tworzenie warsztatu pracy

W roku 1998 - udział w projekcie zakupu Wysokorozdzielczego Mikroskopu Elektronowego z emisją polową dla LPS-ESPCI w Paryżu. Brałem udział w przygotowaniu specyfikacji technicznej projektu i testach mikroskopów i osprzętu u producentów.

W roku 2008 działający nieprzerwanie od 20 lat mikroskop transmisyjny w IF PAN nie spełniał już oczekiwań co do jakości otrzymywanych wyników ze względu na ograniczoną rozdzielczość i brak możliwości analitycznych. W latach 2008-2011 zaangażowałem się w projekt zakupu, instalacji i uruchomienia nowego transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Mój udział w tym przedsięwzięciu, kierowanym przez dr. hab. Piotra Dłużewskiego, oceniam jako znaczący. Wspólnie z dr. hab. P. Dłużewskim opracowaliśmy koncepcję techniczną i naukową projektu. Brałem udział w przygotowaniu wniosku, tworzeniu specyfikacji przetargowej oraz w tworzeniu koncepcji adaptacji pomieszczeń, nadzorowaniu procesu ich adaptacji oraz instalacji mikroskopu transmisyjnego i mikroskopu skaningowego posiadającego możliwość wycinania preparatów TEM z wykorzystaniem zogniskowanej wiązki Jonów (FIB Focused Ion Beam) http://awtem.ifpan.edu.pl/Kronika/index.html).

Po uruchomieniu aparatury, w latach 2010-2012, brałem udział w procesie uzyskania akredytacji Pracowni Mikroskopii Elektronowej zakończonym uzyskaniem certyfikatu PCA. W tej pracowni pełnię funkcję kierownika technicznego.

# 5.7 Wykaz referatów wygłoszonych na międzynarodowych lub krajowych konferencjach tematycznych lub warsztatach

- "Cartographie á l'échelle atomique des contraintes dans des boîtes quantiques GaAs/As(1x)Inx fortement désadaptées", S.Kret, C.Delamarre, A.Dubon, J-Y.Laval, Première Rencontre Franco-Caribéenne Pointe-â-Pître, Guadeloupe, France, 26-29 Mai 1997
- "Analysis of strain in the {1120} prismatic fault in GaN using digital processing of highresolution transmission electron microscopy images", S.Kret, P.Ruterana, G.Nouet, Int. Conf. on Extended Defects in Semiconductors, Brighton, UK, 18-22.07.2000,
- "Investigation of threading dislocation atomic configurations in GaN by HRTEM, geometrical phase analysis and atomistic modelling", S.Kret, J.Chen, P.Ruterana, G.Nouet, Microscopy of Semiconductive Materials, Oxford, 25-29 March, 2001
- 4. "Sample preparation for TEM", **S.Kret**, MULTIMETOX TEM'2002, International Workshop on Microstructural Characterisation of Oxide Films and Multilayers by TEM and HREM, Warsaw, Poland, 26-27 Sept. 2002,
- "Quantitative transmission electron microscopy investigation of localized stress in heterostructures", S.Kret, P.Dłużewski, G.Maciejewski, G.Jurczak, P.Ruterana, J.Chen, P.Dłużewski, E.Janik, E-MRS 2003 Fall Meeting, Warsaw, Poland, 15-19 Sept., 2003,
- "Quantitative electron microscopy of the semiconductors nanostructures, Part I/PartII, Extraction of the quantitative data from HRTEM images: on-line demonstration of image processing", S.Kret, Intergranular and Interphase Boundaries, Experimental Techniques of Investigation and Computer Simulation Methods Workshop, Politechnika Warszawska, 01-04.09.2004, (INVITED)
- "Introduction to Geometric Phase Methods of strain measurement", S.Kret, International Mini-Workshop on Practical Aspects of Quantitative Analysis of HRTEM Images, Warsaw, 19-23.04.2004,
- 8. "Workshop targets-QHRTEM overview", **S.Kret**, Int. Mini-Workshop on Practical Aspects of Quantitative Analysis of HRTEM Images, Warszawa, Polska, 2004
- 9. "Application of the FEM in quentitative high resolution transmission electron microscopy": Part I, **S.Kret**, Summer School on Stress/Strain Determination by TEM Methods, on XX Conf. on Applied Crystallography, 14-16.09.2006, Wisła, Poland (INVITED)
- "Application of the FEM in quentitative high resolution transmission electron microscopy", S.Kret, Summer School on Stress/Strain Determination by TEM Methods, on XX Conf. on Applied Crystallography, 14-16.09.2006, Wisła, Poland, (INVITED)
- "Quantitative high resolution transmission electron microscopy", S.Kret, Summer School on Stress/Strain Determination by TEM Methods, on XX Conf. on Applied Crystallography, 14-16.09.2006, Wisła (INVITED)
- 12. "Analysis of diffraction contrast transmission electron miccroscopy images of strained nanostructures", **S.Kret**, NANOTEM SCHOOL, Cadiz, Hiszpania, 2008, **(INVITED)**
- 13. "Quantitative TEM of InN and XRD investigations", S.Kret, Kick-off meeting projektu RAINBOW, Crepon, Francja, 2008
- "The asymmetry of planar defect density in 3C-SiC grown on disoriented silicon substrates", S.Kret, A.Szczepańska, M.Zielinski, T.Chassagne, M.Portail, 7-th Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, Warszawa, Polska, 2008

- 15. "Nanoscale disorder in heterostructures based on nitride semiconductor determination by STEM, HRTEM and EFTEM", **S.Kret**, A.Letrouit, F.Ivaldi, A.Szczepańska, B.Kurowska, XIVth Int. Conf. on Electron Microscopy, Wisła, Polska, 2011, **(INVITED)**
- "Spontaneous structural transformation of MOVPE InAlN epilayers on GaN templates", S.Kret, F.Ivaldi, A.Letrouit, A.Szczepańska, J.Carlin, N.Kaufmann, N.Grandjean, E-MRS 2011 Spring Meeting, Nicea, Francja, 2011
- "TEM and XANES study of MOVPE grown InAlN layers with different indium content", S.Kret, A.Wolska, M.Klepka, F.Ivaldi, J.Carlin, N.Kaufmann, N.Grandjean., MSM XVII Microscopy of Semiconducting Materials 2011, Cambridge, W.Brytania, 2011
- "TEM investigation of high indium containing InGaN precipitations grown by MOVPE", S.Kret, F.Ivaldi, A.Kadir, C.Meissner, T.Schwaner, M.Pristovsek, B.Kurowska, M.Kneissl, M.Klepka, 9th Int. Conf. On Nitride Semiconductors, Glasgow, W.Brytania, 2011

## 5.8 Wykaz wygłoszonych seminariów

- Se1 "Elektronomikroskopowe badanie niejednorodności strukturalnych w studniach i kropkach kwantowych", S.Kret, Seminarium fizyki materiałów, Wydział Fizyki UW, 14.12.1999
- Se2 "Elektronomikroskopowe pomiary lokalnych dystorsji sieci w heterostrukturach półprzewodnikowych", S.Kret, seminarium z fizyki ciała stałego, Wydział Fizyki UW, 24.03.2000
- Se3 "Zastosowanie wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej do pomiaru lokalnych dystorsji sieci w półprzewodnikowych warstwach epitaksjalnych", S.Kret, Seminarium Ośrodka Mechaniki, Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, 10.03.2000,
- Se4 "Pomiary lokalnych dystorsji sieci w zdefektowanych warstwach GaN", **S.Kret**, seminarium Zespołu Mechaniki Mikro i Nano Struktury Kryształów, Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, 03.12.2000,
- Se5 "Ilościowa Mikroskopia elektronowa w badaniach nanostruktur", **S.Kret**, Seminarium Rentgenowskie, IF PAN, 5.02.2003
- Se6 "Image processing and finite element modeling in quantitative interpretation of HRTEM images", S.Kret, seminarium laboratorium Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 7.11.2003.
- Se7 "Charakteryzacja kropek kwantowych InGaAs i CdZnTe metodami ilościowej mikroskopii elektronowej", S.Kret, Seminarium Badań Strukturalnych, Instytut Fizyki Doświadczalnej, Wydział Fizyki UW, 17.11.2004
- Se8 "Application of the strain measurement from HREM to chemical composition and piezoelectric field determination in InGaN and CdZnTe nanostructures", S.Kret, seminarium, Uniwersytet Humboldta, Berlin, maj 2006
- Se9 "Quantitative TEM of InN and XRD investigations", S.Kret, Kick-off meeting projektu RAINBOW, Crépon, France, 3- 5 November 2008
- Se10 "Mapowanie koncentracji indu w strukturach kwantowych InGaN/GaN metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej", S.Kret, Seminarium Rentgenowskie w IF PAN, 2.06. 2009

- Sel1 "Parametry techniczne i możliwości badawcze mikroskopu FEI Titan CUBED 80-300", S.Kret, Seminarium AWTEM, "Zaproszenie do współpracy" w ramach projektu "Analityczny, wysokorozdzielczy, transmisyjny mikroskop elektronowy dla nanonauki, nanotechnologii i spintroniki", POIG-6, IF PAN, Warszawa, 17.06.2010 r
- Se12 "Pracownia Mikroskopii Elektronowej IF PAN, Parametry techniczne i możliwości badawcze mikroskopu FEI Titan CUBED 80-300 oraz HELIOS 600, S.Kret, uroczystość otwarcia PME w ramach projektu POIG6, IF PAN, Warszawa, 10.12.2010
- Se13 "TEM and XRD of In reach nitride alloys", **S.Kret**, Rainbow Mid-Term Meeting, Madrid, Spain, 30 August 2010,
- Se14 "Transmisyjna mikroskopia skaningowa STEM", **S.Kret**, Seminarium AWTEM, Seminarium promocyjne projektu AWTEM, "Możliwości pomiarowe mikroskopu elektronowego Titan-Cubed 80-300", 30.03. 2011
- Se15 "Skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa", S.Kret, Seminarium promocyjne projektu AWTEM "Od instalacji do eksploatacji", S.Kret, Seminarium AWTEM -"Analityczny, wysokorozdzielczy, transmisyjny mikroskop elektronowy dla nanonauki, nanotechnologii i spintroniki", Instytut Fizyki PAN, 26.09.2011

Warszawa 19.06.2012 Stacomir Kret