Politechnika Wrocławska Instytut Fizyki

Michał Baranowski

Dynamika nośników w półprzewodnikowych studniach kwantowych na podłożu z GaAs, emitujących w zakresie bliskiej podczerwieni

Praca doktorska

Promotor: prof. dr hab. inż. Jan Misiewicz

Wrocław 2013

Pracę tę dedykuję Rodzicom, którzy mieli dość cierpliwości, by odpowiadać na nie kończące się pytania "Dlaczego…?".

Podziękowania

Serdecznie dziękuję mojemu Promotorowi, Panu Profesorowi Janowi Misiewiczowi za stworzenie wspaniałych warunków do prowadzenia pracy naukowej oraz za pomoc i wsparcie jakich udzielał mi podczas całych moich studiów doktoranckich.

Szczególnie podziękowania należą się dr Marcinowi Syperkowi oraz dr hab. Robertowi Kudrawcowi, którzy w znacznym stopniu przyczynili się do mojego rozwoju naukowego.

Dziękuję pozostałym Koleżankom i Kolegom z Zespołu Spektroskopii Struktur Półprzewodnikowych Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej za stworzenie przyjaznej atmosfery, która ułatwiała wymianę doświadczeń naukowych.

Spis treści

1 Wprowadzenie
2. Półprzewodnikowe studnie kwantowe5
2.1 Podstawowe właściwości fizyczne studni kwantowych typu I i II7
2.2 Dynamika relaksacji nośników ładunku w studni kwantowej
2.3 Wpływ ogonów gęstości stanów na właściwości optyczne studni kwantowych28
3 Układ do pomiarów fotoluminescencji rozdzielonej w czasie35
4 Opis badanych studni kwantowych
4.1 Studnie typu II GaAsSb/GaAs oraz GaAsSb/GaInAs/GaAs
4.2 Studnie kwantowe GalnNAs(Sb)/GaAs41
5 Dynamika nośników w studniach kwantowych typu II43
5.1 Dynamiczne uginanie się pasm w studniach GaAsSb/GaAs oraz GaInAs/GaAsSb/GaAs44
5.2 Transfer nośników pomiędzy stanami zlokalizowanymi i rozciągłymi w studni GaAs _{0.8} Sb _{0.2} /GaAs55
6 Dynamika nośników w studniach kwantowych GaInNAs/GaAs63
6.1 Dynamika fotoluminescencji w studniach GaInNAs/GaAs64
6.2 Modelowanie dynamiki nośników w półprzewodnikach rozrzedzonych azotem68
7 Wpływ wygrzewania na wydajność wychwytu nośników oraz jakość optyczną studni GaInNAsSb/GaAs
7.1 Analiza pomiarów fotoluminescencji oraz fotoluminescencji rozdzielonej w czasie82
7.2 Wpływ wygrzewania na zagięcie pasm w strukturze90
8 Podsumowanie95
Dorobek naukowy97
Bibliografia101

1 Wprowadzenie

Rozwijające się intensywnie od połowy ubiegłego wieku techniki epitaksjalne oraz litografia przyczyniły się do gwałtownego rozwoju różnych dziedzin nauki i techniki, takich jak fizyka ciała stałego, elektronika czy optoelektronika. Technologie typu MBE (ang. *Molecular Beam Epitaxy*) czy MOCVD (ang. *Metalorganic Vapour Phase Epitaxy*) umożliwiają osadzanie warstw o grubościach rzędu pojedynczych atomów do setek nanometrów, co daje niesamowite możliwości tworzenia nowego rodzaju materiałów. Warstwy te mogą różnić się właściwościami fizycznymi, takimi jak współczynnik załamania, przerwa energetyczne itp. i jednocześnie tworzyć wspólną strukturę monokrystaliczną (tzw. heterostruktury), co umożliwia wytwarzanie materiałów o unikalnych własnościach fizycznych, niespotykanych w naturze. Dzięki tym technologiom stało się możliwe wytworzenie niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych, takich jak studnie czy kropki kwantowe, które po dzień dzisiejszy są przedmiotem intensywnych badań o aspekcie podstawowym, jak i aplikacyjnym oraz stanowią podstawę działania wielu urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych, które są obecnie nieodłączną częścią życia.

Struktury niskowymiarowe stanowią podstawę działania współczesnych laserów półprzewodnikowych, bez których trudno wyobrazić sobie dzisiejszą cywilizację informacyjną. Użycie niskowymiarowych struktur w laserach półprzewodnikowych wyraźnie poprawiło ich parametry eksploatacyjne. Znacząco zmniejszyły się natężenia prądu progowego czy wrażliwość na zmiany temperatury. Z uwagi na swoje niewielkie rozmiary lasery półprzewodnikowe znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach życia codziennego. Możemy je znaleźć w odtwarzaczach i nagrywarkach CD, DVD, Blu-Ray, drukarkach i kserokopiarkach. Wykorzystywane są również w celach militarnych (w systemach naprowadzania) jak i medycynie. Bardzo istotnym obszarem zastosowań laserów półprzewodnikowych są nowoczesne światłowodowe sieci telekomunikacyjne.

Dzisiejsze lasery półprzewodnikowe, przystosowane do emisji promieniowania o długości fali 1.3 μm i 1.55 μm (II i III okno optyczne w światłowodach kwarcowych), wykonuje się w postaci wyrafinowanych konstrukcji najczęściej typu DFB (ang. *Distributed Feedback Laser*), bazujących na materiale InP. Należy jednak zauważyć, że

Wprowadzenie

lasery, których konstrukcja bazuje na studniach kwantowych GaInAsP/InP z rozłożonym sprzężeniem zwrotnym mają szereg wad, takich jak: wysoka cena, słaba przewodność cieplna czy mała moc promieniowania. Dodatkowo nie można bazując na tego typu studniach wytworzyć struktur typu VCSEL (ang. *Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser*), które są szczególnie pożądane w systemach światłowodowych [1]. Powodem tych niekorzystnych cech jest niewystarczająca nieciągłości pasma przewodnictwa (ang. *Band-offset*) między GaInAsP i InP oraz brak materiałów dopasowanych sieciowo do InP o znacząco różniących się współczynnikach załamania.

Z opisanych powyżej powodów już od kilkunastu lat trwają prace badawcze, mające na celu zastąpienie technologii wykorzystującej podłoża z InP technologią arsenkowo-galową przy produkcji laserów emitujących w zakresie bliskiej podczerwieni. Technologia arsenkowo-galowa jest bardzo dobrze poznana pod kątem produkcji laserów półprzewodnikowych i bardzo dobrze sprawdza się przy konstrukcji laserów typu VCSEL. Głównym problemem przy takim podejściu jest znalezienie materiałów dopasowanych sieciowo do GaAs emitujących w zakresie 1.3 µm lub 1.55 µm, cechujących się dobrą jakością optyczną. W trakcie poszukiwań odpowiedniego systemu materiałowego, wytworzono szereg różnego rodzaju niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych (studni i kropek kwantowych), emitujących w zakresie bliskiej podczerwieni. Są to między innymi: silnie naprężone studnie GalnAs/GaAs, studnie GalnNAs(Sb)/GaAs (tzw. *dilute nitrides*) oraz kropki kwantowe InAs/GaAs, które z mniejszym lub większym sukcesem wykazały przydatność przy budowie laserów emitujących w zakresie bliskiej podczerwieni [2], [3], [4], [5], [6], [7]

Należy podkreślić, że wiele z opracowanych systemów materiałowych, poza aspektami aplikacyjnymi, cechuje się również interesującymi właściwościami fizycznymi, ciekawymi z czysto poznawczego punktu widzenia. Pomimo znacznego zainteresowania badaczy tego typu strukturami i dużej liczby publikacji, opisujących ich właściwości optyczne, mała liczba prac dotyczy dynamiki relaksacji nośników i fotoluminescencji w tego typu studniach kwantowych. Taki stan rzeczy wynika po części z faktu, iż przez długi czas brak było odpowiednich detektorów na zakres bliskiej podczerwieni, dysponujących odpowiednią rozdzielczością czasową. Należy zauważyć, iż dynamika nośników wpływa

Wprowadzenie

na wszystkie charakterystyczne właściwości optyczne materiałów, obserwowane w klasycznych pomiarach fotoluminescencji, przez co głębsze jej zrozumienie jest bardzo pomocne również w interpretacji wyników innego rodzaju pomiarów. Pomiary fotoluminescencji rozdzielonej w czasie pozwalają wprost obserwować takie interesujące efekty fizyczne, jak transfer energii pomiędzy różnymi stanami czy dynamiczną zmianę ugięcia pasm.

W rozprawie przedstawiono rezultaty badań, dotyczących dynamiki nośników oraz fotoluminescencji z półprzewodnikowych studni kwantowych na podłożu z GaAs, emitujących w zakresie bliskiej podczerwieni, takich jak studnie typu II GaAsSb/GaAs i GaAsSb/GaInAsSb/GaAs oraz studnie wytworzone z użyciem półprzewodników rozrzedzonych azotem – GalnNAs(Sb)/GaAs. Główną techniką eksperymentalną, wykorzystaną w tych badaniach były pomiary fotoluminescencji rozdzielonej w czasie za pomocą InGaAs-owej kamery smugowej. Wyniki pomiarów uzupełnione są innymi technikami eksperymentalnymi, takimi jak fotoodbicie czy bezkontaktowe elektroodbicie. Analiza wyników eksperymentalnych poparta jest modelowaniem teoretycznym, wykorzystującym do opisu dynamiki ładunku metody równań kinetycznych oraz symulacje Monte-Carlo. Wszystkie badania zostały wykonane w Laboratorium Optycznej Spektroskopii Nanostruktur Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej, kierowanym przez prof. Jana Misiewicza.

Do szczegółowych celów niniejszej pracy należą:

- Zbadanie transferu nośników pomiędzy stanami zlokalizowanymi i zdelokalizowanymi w studniach kwantowych, emitujących w zakresie bliskiej podczerwieni.
- 2. Zbadanie efektu dynamicznego uginania się pasm w studniach typu II.
- Wykorzystanie techniki fotoluminescencji rozdzielonej w czasie do określenia jakości optycznej struktur.

2. Półprzewodnikowe studnie kwantowe

Kluczowym zagadnieniem przy konstrukcji wszelkiego rodzaju urządzeń półprzewodnikowych jest dobór materiałów o odpowiednich właściwościach fizycznych, umożliwiających osiągnięcie pożądanych cech eksploatacyjnych. W szczególności, w przypadku materiałów wykorzystywanych do konstrukcji obszarów czynnych laserów półprzewodnikowych oraz detektorów, kluczowym parametrem jest przerwa energetyczna. Istnieją trzy główne metody modyfikacji przerwy energetycznej lub ogólniej struktury pasmowej (*band engineering*) półprzewodników:

- Mieszanie dwóch lub większej liczby półprzewodników uzyskując w ten sposób stop o nowej przerwie energetycznej i stałej sieciowej.
- 2. Wytworzenie heterostruktury, w której cienka warstwa (o szerokości porównywalnej z falą de Broglie'a elektronu) półprzewodnika o mniejszej przerwie energetycznej umieszczona jest pomiędzy warstwami o większej przerwie energetycznej, tworząc tak zwaną studnię kwantową w ten sposób można modyfikować gęstość stanów oraz efektywną przerwę energetyczną.
- Wytworzenie naprężenia w strukturze poprzez wzrost warstwy niedopasowanej sieciowo do podłoża – zmieniając w ten sposób przerwę energetyczną, gęstość stanów oraz masę efektywną elektronów i dziur. Dodatkowo naprężenie usuwa degenerację poziomów ciężko i lekkodziurowych.

Przerwę energetyczną materiału można regulować w największym zakresie, używając pierwszej z przedstawionych metod modyfikacji właściwości fizycznych półprzewodników. Jednakże, jak dalej zostanie to przedstawione, tworzenie studni kwantowych, w których występują naprężenia jest nieodzownym elementem wzrostu struktur emitujących w zakresie bliskiej podczerwieni na podłożach z GaAs.

Gdy tworzymy stop typu A_xB_{1-x} poprzez mieszanie dwóch półprzewodników, stała sieciowa wypadkowego materiału dana jest przez prawo Vegarda:

$$a_{stopu} = xa_A + (1 - x)a_B,$$
 (2.1)

stosowane w przypadku stopów, w których nie występuje wyraźna separacja faz i gdy oba składniki stopu mają tę samą strukturę krystaliczną. O ile stała sieciowa może być dobrze wyznaczona przy pomocy liniowej interpolacji, o tyle zależność przerwy energetycznej stopu opisana jest bardziej skomplikowaną formułą:

$$E_g^{stopu} = x E_g^A + (1 - x) E_g^B + x (1 - x) C,$$
 (2.2)

gdzie *C* jest tak zwanym parametrem zakrzywienia. Rysunek 2.1 przedstawia zależność przerwy energetycznej od stałej sieciowej dla różnych stopów półprzewodnikowych. Z rysunku tego widać, że nie istnieją klasyczne półprzewodniki emitujące w zakresie bliskiej podczerwieni (0.7 eV-1 eV), które byłyby dopasowane sieciowo do GaAs.



Rys. 2.1 Zależność przerwy energetycznej od stałej sieciowej półprzewodników III-V oraz ich stopów trójskładnikowych [8].

Dlatego też większość struktur, przeznaczonych do zastosowań w bliskiej podczerwieni, wytwarzanych na podłożu z GaAs, jest naprężona. Naprężenie definiuje się jako:

$$\epsilon = \frac{a_p - a_w}{a_p},\tag{2.3}$$

gdzie a_p i a_w oznaczają odpowiednio stałą sieciową podłoża i osadzanej warstwy. Dla małych wartości naprężenia ($\epsilon < 0.1$) wzrastana warstwa początkowo odtwarza strukturę krystaliczną podłoża (ma taką samą stałą sieciową co podłoże). Jednakże, wraz ze wzrostem grubości warstwy rośnie energia naprężenia. Gdy osadzana warstwa jest zbyt gruba, może zrelaksować, tworząc dyslokacje i innego typu defekty strukturalne, które znacząco obniżają jakość oraz sprawność urządzeń. Dlatego też umiejętność wytwarzania struktur półprzewodnikowych wolnych od dyslokacji jest kluczowym wzywaniem przy produkcji urządzeń półprzewodnikowych. W rzeczywistości moment, w którym zaczną powstawać dyslokacje zależy od wielu czynników, takich jak warunki wzrostu czy różnica współczynników rozszerzalności cieplnej. Maksymalna grubość warstwy osadzanej może jednakże zostać oszacowana na podstawie wzoru

$$d_k \approx \frac{a_p}{2|\epsilon|},\tag{2.4}$$

co w wypadku osadzania In_{0.35}Ga_{0.65}As na podłożu GaAs daje grubość krytyczną d_k około 11 nm. Grubość taka jest już na tyle mała, iż możemy mówić, że mamy do czynienia ze studnią kwantową. Jak widać z powyższego opisu, użycie studni kwantowych jest nie tyle wyborem, ale koniecznością w przypadku wytwarzania obszarów czynnych urządzeń bazujących na technologii arsenkowo-galowej. Szczęśliwie jednak, użycie studni kwantowych w emiterach i detektorach światła ma wiele zalet [9], a dodatkowo trzy opisane metody regulacji przerwy energetycznej zapewniają odpowiednią swobodę przy projektowaniu urządzeń.

2.1 Podstawowe właściwości fizyczne studni kwantowych typu I i II

Jak już zostało wspomniane, umieszczenie cienkiej warstwy (około 10 nm) półprzewodnika o mniejszej przerwie energetycznej pomiędzy warstwami o przerwie większej skutkuje powstaniem studni kwantowej. Jedną z kluczowych kwestii, gdy dwa półprzewodniki o różnych przerwach energetycznych tworzą heterostrukturę, jest wzajemne ułożenie krawędzi pasm walencyjnych i przewodnictwa. W ogólności można sobie wyobrazić trzy sytuacje przedstawione na rysunku 2.2. Gdy dolna krawędź pasma przewodnictwa i górna krawędź pasma walencyjnego materiału o mniejszej przerwie energetycznej znajdują się w obrębie przerwy wzbronionej materiału o większej przerwie energetycznej, mówimy o studni kwantowej typu I. W takiej sytuacji najniższy poziom elektronowy, jak i najwyższe poziomy dziurowe lokalizują się w tym samym obszarze (tzn. w materiale o mniejszej przerwie energetycznej). Taki typ ułożenia pasm

tworzą między innymi studnie typu: InGaAs/GaAs, GaInNAs(Sb)/GaAs, GaNAsSb/GaAs [8], [10], [11], [12].



Rys. 2.2 Różne możliwości ułożenia pasm w heterostrukturach tworzących studnie kwantowe.

W przypadku, gdy najniżej położona krawędź pasma przewodnictwa znajduje się w jednej warstwie materiału, a najwyżej położona krawędź pasma walencyjnego w innej oraz dodatkowo najniższa krawędź pasma przewodnictwa znajduje się powyżej górnej krawędzi pasma walencyjnego, mówimy o studni kwantowej typu II. W materiałach tego typu efektywna przerwa energetyczna (czyli różnica energii pomiędzy najwyżej położonym pasmem walencyjnym, a najniżej położonym pasmem przewodnictwa) może być bardzo mała, dzięki czemu struktury tego typu znajdują zastosowanie głównie w przyrządach emitujących w zakresie średniej podczerwieni. Jednakże, w przypadku struktur emitujących w zakresie bliskiej podczerwieni, również można znaleźć studnie kwantowe typu II, np. GaAsSb/GaAs [13]

Możliwa jest również sytuacja gdy dno pasma przewodnictwa jednego materiału znajduje się poniżej górnej krawędzi pasma walencyjnego drugiego materiału. Struktury tego typu są nazywane półprzewodnikami ze złamaną przerwą energetyczną lub studniami typu III.

Wyznaczenie sposobu ułożenia pasm dla różnego typu heterostruktur nie jest zadaniem łatwym i dosyć często modele teoretyczne zawodzą przy wyznaczeniu

nieciągłości pasm. W przypadku wielu systemów materiałowych ułożenie pasm jest wyznaczane eksperymentalnie i parametryzowane za pomocą różnego rodzaju empirycznych formuł [8], [10]–[13].

Przy wyznaczaniu wzajemnego położenia krawędzi pasm w heterostrukturach należy również uwzględnić wpływ naprężenia na strukturę pasmową osadzanej warstwy. Gdy warstwa o większej stałej sieciowej jest osadzana na podłożu o mniejszej stałej sieciowej (np. warstwa GalnAs osadzana na podłożu z GaAs), wówczas ulega ona dwuosiowemu ściskaniu w płaszczyźnie (co zostało schematycznie przedstawione na rysunku 2.3). Powoduje to równoczesne zmniejszanie się stałej sieciowej warstwy w płaszczyźnie oraz, na skutek elastyczności sieci krystalicznej, zwiększanie się parametru sieci w kierunku prostopadłym do złącza (objętość komórki elementarnej jest zachowana).



Rys. 2.3 Schemat osadzania warstwy,której stała sieciowa jest większej niż podłoża. Komórka elementarna warstwy osadzanej ulega ściśnięciu w płaszczyźnie wzrostu oraz rozciągnięciu w kierunku prostopadłym.

Jest to równoważne obecności dwóch składowych naprężenia: hydrostatycznej i osiowej. Odkształcenie kryształu zapisuje się przy pomocy tensora naprężenia (bądź tensora deformacji), który dla materiałów o strukturze blendy cynkowej o orientacji (001) ma niezerowe tylko składowe diagonalne, które można wyrazić następująco:

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{a_p - a_w}{a_p} = \epsilon, \tag{2.5}$$

$$\epsilon_{zz} = -2\frac{C_{12}}{C_{11}}\epsilon, \qquad (2.6)$$

gdzie C_{12} i C_{11} są stałymi tensora sztywności osadzanej warstwy. Obecność naprężenia powoduje przesuniecie krawędzi pasm przewodnictwa i walencyjnego oraz usuwa degenerację stanów dziur ciężkich i lekkich dla **k**=0. Przesunięcie pasma przewodnictwa opisane jest następującą relacją [14]:

$$\delta E_c = a_c \left(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} \right) = 2a_c \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \epsilon, \qquad (2.7)$$

gdzie a_c jest hydrostatycznym potencjałem deformacyjnym dla pasma przewodnictwa. Przesunięcia krawędzi pasm dziur ciężkich i lekkich wynoszą natomiast odpowiednio [14]:

$$\delta E_{hh} = -P_{\epsilon} - Q_{\varepsilon}, \qquad (2.8)$$

$$\delta E_{lh} = -P_{\epsilon} - Q_{\varepsilon}. \tag{2.9}$$

Wielkości P_{ϵ} i Q_{ϵ} zdefiniowane są w następujący sposób:

$$P_{\epsilon} = -2a_{\nu} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \epsilon, \qquad (2.10)$$

$$Q_{\epsilon} = -b_{\nu} \left(1 + 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\right)\epsilon, \qquad (2.11)$$

gdzie a_v i b_v są odpowiednio hydrostatycznym i osiowym potencjałem deformacyjnym dla pasma walencyjnego.

Gdy znane jest ułożenie krawędzi pasm w heterostrukturze, można próbować obliczyć strukturę pasmową studni kwantowej. Najczęściej stosowanym podejściem jest model $k \cdot p$, który w najprostszej wersji nazywany jest formalizmem masy efektywnej. W formalizmie tym, równanie Schröedingera zastępuje się następującym równaniem, zwanym przybliżeniem masy efektywnej:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + V(x, y, z)\right]\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z).$$
 (2.12)

W tym podejściu, oddziaływanie elektronu z potencjałem atomów sieci krystalicznej zawarte jest w masie efektywnej elektronu oraz zależności energii krawędzi pasm od położenia. Przybliżenie masy efektywnej daje stosunkowo dobre wyniki przy obliczaniu poziomów energetycznych stanów związanych w paśmie przewodnictwa oraz może być traktowane jako pierwsze przybliżenie energii stanów związanych w paśmie walencyjnym.



Rys. 2.4 Schemat studni kwantowej typu I.

Stosując powyższy formalizm do obliczania struktury energetycznej pojedynczej studni kwantowej typu I, zaprezentowanej na rysunku 2.4, otrzymamy następujące równanie dla stanów elektronowych:

$$\begin{bmatrix} -\hbar^{2} \\ 2m_{b}^{*} \\ \nabla^{2} + V_{0} \end{bmatrix} \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z), \text{ dla } |z| > \frac{L}{2},$$

$$\begin{bmatrix} -\hbar^{2} \\ 2m_{s}^{*} \\ \nabla^{2} \end{bmatrix} \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z), \text{ dla } |z| < \frac{L}{2},$$
(2.13)

gdzie masy efektywne m_b^* oraz m_s^* są masami efektywnymi elektronu odpowiednio w barierze oraz w studni. Ponieważ ruch elektronu w płaszczyźnie *xy* (płaszczyźnie studni) jest ruchem swobodnym, opisuje go fala płaska $\exp(i\boldsymbol{r}_{\perp}\boldsymbol{k}_{\perp})$, gdzie $\boldsymbol{r}_{\perp} = [x, y]$ jest wektorem położenia w płaszczyźnie *xy*, *a* $\boldsymbol{k}_{\perp} = [k_x, k_y]$ jest wektorem falowym. Całkowita funkcja falowa elektronu ma następującą postać:

$$\psi(x, y, z) = \varphi(z) \exp(i\mathbf{r}_{\perp}\mathbf{k}_{\perp}).$$
(2.14)

Podstawiając funkcję falową (2.14) do równania (2.13), otrzymujemy układ równań różniczkowych na tzw. funkcję obwiedni $\varphi(z)$:

$$\begin{bmatrix} -\hbar^2 \\ 2m_b^* \\ \partial z^2 \end{bmatrix} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_\perp}{2m_b^*} + V_0 \\ \varphi(z) = E\varphi(z), \, \mathrm{dla} \, |z| > \frac{L}{2}, \\ \begin{bmatrix} -\hbar^2 \\ 2m_s^* \\ \partial z^2 \end{bmatrix} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_\perp}{2m_s^*} \\ \varphi(z) = E\varphi(z), \, \mathrm{dla} \, |z| < \frac{L}{2}. \end{aligned}$$
(2.15)

Ich ogólne rozwiązanie dla poszczególnych warstw przyjmuje następującą postać:

$$\varphi(z) = \begin{cases} A_1 e^{ik_b z +} B_1 e^{-ik_b z} \, dla \, z < -\frac{L}{2} \\ A_2 e^{ik_w z +} B_2 e^{-ik_w z} \, dla \, |z| < \frac{L}{2} \\ A_3 e^{ik_b z +} B_3 e^{-ik_b z} \, dla \, z > \frac{L}{2} \end{cases}$$
(2.16)

gdzie składowe wektora falowego w kierunku z dla bariery oraz studni wynoszą odpowiednio:

$$k_b = \sqrt{\frac{2m_b^*}{\hbar^2}(E - V_0) - k_\perp^2},$$
(2.17)

$$k_{s} = \sqrt{\frac{2m_{s}^{*}}{\hbar^{2}}E - k_{\perp}^{2}}.$$
 (2.18)

Od funkcji falowej elektronu związanego w studni kwantowej oczekujemy spełnienia następujących warunków:

• Funkcja $\varphi(z)$ powinna być całkowalna w kwadracie oraz maleć wykładniczo do zera w obszarze barier, co implikuje, że wektor falowy w barierze, k_b , powinien mieć wartość urojoną, czyli:

$$E \le V_0 + \frac{\hbar^2 k_\perp^2}{2m_b^*}$$
(2.19)

oraz, że współczynniki A_1 oraz B_3 muszą być równe 0.

 Funkcja falowa musi być ciągła na złączach dwóch półprzewodników. Co prowadzi do następujących warunków:

$$\lim_{z \to (-L/2)^{-}} \varphi(z) = \lim_{z \to (-L/2)^{+}} \varphi(z),$$

$$\lim_{z \to (L/2)^{-}} \varphi(z) = \lim_{z \to (L/2)^{+}} \varphi(z).$$
(2.20)

 Gęstość prądu prawdopodobieństwa na granicy dwóch półprzewodników również musi zachować ciągłość:

$$\lim_{z \to (-L/2)^{-}} \frac{1}{m_b} \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z} = \lim_{z \to (-L/2)^{+}} \frac{1}{m_s} \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z},$$

$$\lim_{z \to (L/2)^{-}} \frac{1}{m_s} \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z} = \lim_{z \to (L/2)^{+}} \frac{1}{m_b} \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z}.$$
(2.21)

Podstawiając wyrażenie (2.16) do warunków zszycia (2.20) oraz (2.21), otrzymamy jednorodny układ równań, który zapisany w formie macierzowej ma następującą postać:

$$\begin{bmatrix} e^{-ik_b \left(-\frac{L}{2}\right)} & -e^{ik_s \left(-\frac{L}{2}\right)} & -e^{-ik_s \left(-\frac{L}{2}\right)} & 0\\ -\frac{ik_b}{m_b} e^{-ik_b \left(-\frac{L}{2}\right)} & -\frac{ik_s}{m_s} e^{-ik_s \left(-\frac{L}{2}\right)} & \frac{ik_s}{m_s} e^{-ik_s \left(-\frac{L}{2}\right)} & 0\\ 0 & e^{ik_s \left(\frac{L}{2}\right)} & e^{-ik_s \left(\frac{L}{2}\right)} & -e^{-ik_b \left(\frac{L}{2}\right)}\\ 0 & \frac{ik_s}{m_s} e^{ik_s \left(\frac{L}{2}\right)} & -\frac{ik_s}{m_s} e^{-ik_s \left(\frac{L}{2}\right)} & -\frac{ik_b}{m_b} e^{ik_b \left(\frac{L}{2}\right)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_1\\ A_2\\ B_2\\ A_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0\\ 0\\ 0\\ 0 \end{bmatrix}.$$
(2.22)

Układ taki posiada nietrywialne rozwiązania tylko wtedy, gdy jego wyznacznik się zeruje, co prowadzi do następującego układu równań:

$$\frac{k_s}{m_s} \operatorname{tg} \frac{k_s L}{2} = \frac{k_b}{m_b},$$

$$\frac{k_s}{m_s} \operatorname{ctg} \frac{k_s L}{2} = -\frac{k_b}{m_b}.$$
(2.23)

Równania (2.23) nie mają rozwiązań analitycznych i trzeba je rozwiązywać numerycznie, co pozwala wyznaczyć dozwolone energie elektronów, ukryte w parametrach k_s i k_b za pośrednictwem wyrażeń (2.17) i (2.18). W związku z tym, że ruch elektronów ograniczony jest tylko w jednym wymiarze, a w płaszczyźnie studni jest swobodny, dozwolone wartości energii układają się w podpasma, co jest przedstawione na rysunku 2.5.



Rys. 2.5 Schemat ilustrujący tworzenie się podpasm w studni kwantowej.

Analizując układ równań (2.23) dla różnych wartości wektora k_{\perp} , można wyznaczyć dyspersję poszczególnych podpasm, czyli zależność energii elektronu od wektora falowego. W przypadku gdy masy efektywne elektronu w studni i barierze są jednakowe, energie poszczególnych podpasm opisane są wzorem:

$$E_i(k_{\perp}) = E_i + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_h^*},$$
 (2.24)

gdzie E_i jest energią *i*-tego stanu związanego o zerowym wektorze falowym w płaszczyźnie studni. W rzeczywistości, masy efektywne nośników w barierach i studniach są zazwyczaj różne i wyrażenie takie nie jest poprawne. W praktyce jednak dosyć często stosuje się przybliżenie paraboliczne (2.24). Powstawanie podpasm w studniach kwantowych ma również wpływ na gęstość stanów. W materiałach objętościowych gęstość stanów opisana jest zależnością pierwiastkową, podczas gdy w studni kwantowej ma ona kształt schodkowy:

$$N(E) = \sum_{i} \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \sigma(E - E_i), \qquad (2.25)$$

gdzie σ jest funkcją skokową Heaviside'a. Schemat gęstości stanów w studni kwantowej przedstawiony jest na rysunku 2.6. Zmiana postaci funkcji gęstości stanów powoduje, że widmo fotoluminescencji ze studni kwantowych jest węższe (około dwukrotnie) niż z materiałów objętościowych. Taki kształt gęstości stanów pozwala również łatwiej osiągnąć wzmocnienie oraz obniżyć wartości prądu progowego w laserach półprzewodnikowych.



Rys. 2.6 Schematyczny rozkład gęstości stanów w studni kwantowej

Liczba dozwolonych poziomów energetycznych w studni jest skończona i zależy od wysokości bariery V_0 , szerokości studni L oraz masy efektywnej elektronu. Gdy zwiększamy odstępy między barierami, pojawiają się nowe poziomy związane i równocześnie energia stanów związanych maleje, zmniejsza się też odległość między nimi. Można wykazać, że niezależnie od szerokości, czy głębokości studni istnieje zawsze co najmniej jeden stan związany. Gdy studnia jest dostatecznie szeroka, odległości między podpasmami są na tyle małe, że dwuwymiarowy charakter ruchu zanika i właściwości fizyczne takiego systemu są takie jak materiałów objętościowych. Przedstawione powyżej podejście do obliczania struktury energetycznej studni kwantowych jest mocno uproszczone i nie uwzględnia wielu występujących w takich strukturach zjawisk, które w pewnych przypadkach są bardzo istotne.

Jednym z takich efektów jest wzajemne oddziaływanie pomiędzy elektronami i dziurami. W momencie wzbudzenia półprzewodnika elektron jest przenoszony z pasma walencyjnego, pozostawiając po sobie nieobsadzony stan – dziurę, która zachowuje się jak dodatnio naładowana cząstka. Elektron i dziura mogą utworzyć parę, związaną oddziaływaniem Kulombowskim, którą nazywamy ekscytonem. Dozwolone stany ekscytonu w materiale objętościowym opisane są przez następujący Hamiltonian:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_r^2 \varepsilon_0^2 |r_e - r_h|} + E_g.$$
(2.26)

Jest to klasyczne zagadnienie dwóch ciał, które może być sprowadzone do zagadnienia jednego ciała [15], po rozwiązaniu którego otrzymuje się następujące wyrażenie na energię ekscytonu:

$$E_n(\mathbf{K}) = E_g - \frac{E_X}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2\mu},$$
 (2.27)

gdzie E_X jest energią wiązania ekscytonu, a n jest numerem poziomu wzbudzenia ekscytonu (dla stanu podstawowego n = 1). Energia wiązania ekscytonu wyraża się następująco:

$$E_x = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \varepsilon_r^2 \varepsilon_0^2}$$
(2.28)

gdzie ε_r , ε_0 to odpowiednio względna przenikalność dielektryczna materiału i próżni, a μ jest masą zredukowaną elektronu i dziury:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}.$$
 (2.29)

Wielkość $\hbar^2 K^2/2\mu$ jest energią kinetyczną środka masy układu elektron-dziura, promień ekscytonu w materiale objętościowym wynosi:

$$R_X = \frac{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}.$$
 (2.30)

Równanie (2.27) jest niczym innym, jak krzywą dyspersji swobodnych ekscytonów, co przedstawiono schematycznie na rysunku 2.7. Z powodu przyciągającego charakteru oddziaływania pomiędzy elektronem i dziurą, energia rekombinacji takiej pary ulega zmniejszeniu w porównaniu do energii rekombinacji swobodnego elektronu i dziury.



Rys. 2.7 Dyspersja energii swobodnego ekscytonu.

Zastosowanie powyższych wzorów do materiału GaAs prowadzi do następujących wartości energii wiązania i promienia ekscytonu:

$$E_X = 4.7 \text{ meV}, \qquad R_x = 115 \text{ Å}.$$
 (2.31)

W przypadku studni kwantowych, z uwagi na przestrzenne ograniczenie nośników (funkcji falowej), określenie energii wiązania ekscytonu nie jest już tak łatwe. Z reguły obliczenia takie prowadzi się przy wykorzystaniu rachunku zaburzeń [15], [16]. Pewne cechy ekscytonu w studni kwantowej są jednak bardzo podobne do zachowania takiej kwazicząstki w materiale objętościowym. Energia ekscytonu w studni kwantowej wynosi:

$$E(\mathbf{K}) = E_g + E_h + E_e - E_X(n) + \frac{\hbar^2 K^2}{2\mu},$$
 (2.32)

gdzie E_h i E_e są poziomami energetycznymi odpowiednio swobodnych dziur i elektronów. W przypadku studni kwantowej, wektor K opisuje ruch ekscytonu w płaszczyźnie heterostruktury. W studniach kwantowych typu I energia wiązania ekscytonu wzrasta z powodu przestrzennego ograniczenia funkcji falowych elektronów i dziur w małym obszarze. Należy zauważyć, że szerokość studni jest często mniejsza od promienia ekscytonu w materiale objętościowym. W wyniku tego ekscyton jest "ściskany" i jego promień ulega zmniejszeniu, a energia wiązania wzrasta. Obliczenia teoretyczne sugerują, że energia wiązania w wąskich studniach może wzrosnąć nawet czterokrotnie, a promień eksyctonu ulec dwukrotnemu zmniejszeniu w stosunku do ekscytonu w materiale objętościowym [15]. W studniach typu II zachodzi odwrotna sytuacja – z powodu przestrzennego odseparowania nośników promień ekscytonu ulega wydłużeniu, a siła jego wiązania maleje.

Rekombinacja ekscytonów w półprzewodnikach typu AIII-BV jest istotna przede wszystkim w niskiej temperaturze. Z powodu stosunkowo niskiej energii wiązania ekscytonu w tych materiałach (od kilku do kilkunastu meV), ekscytony ulegają rozrywaniu (dysocjacji) w temperaturach powyżej 100 K – 150 K.

Kolejnym aspektem, istotnym przy obliczaniu struktury pasmowej w studniach kwantowych, są zmiany profilu potencjału na skutek obecności dużej liczby nośników ładunku w obszarze studni. Szczególnie w studniach typu II, potencjał indukowany przez nośniki może znacząco zmieniać położenie poziomów energetycznych i kształt funkcji falowych w stosunku do pustej studni [13], [17]. Wynika to z faktu, że elektrony i dziury, przebywając w sąsiednich warstwach, nie ekranują się wzajemnie. W takim wypadku rozwiązanie równia Schröedingera na funkcje obwiedni musi być obliczone w sposób samouzgodniony z równaniem Poissona [15], [16]:

$$\begin{cases} \left[\frac{-\hbar^2}{2m^*(z)}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_\perp}{2m^*(z)} + V(z) + \Phi(z)\right]\varphi(z) = E\varphi(z), \\ \frac{\mathrm{d}^2\Phi(z)}{\mathrm{d}z^2} = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon_r\varepsilon_0}, \end{cases}$$
(2.33)

gdzie $\Phi(z)$ jest potencjałem pochodzącym od nośników zlokalizowanych w studni (zarówno elektronów jak i dziur), $\rho(z)$ jest powierzchniową gęstością nośników, określoną wzorem:

$$\rho(z) = \sum_{i} n_i \ |\varphi_i|^2, \tag{2.34}$$

gdzie n_i jest gęstością powierzchniową nośników, okupujących *i*-ty stan o energii E_i [16],

$$n_i = \sum_i m_i \frac{k_b T}{\pi \hbar^2} \ln \left[1 + \exp\left(\frac{F - E_i}{k_b T}\right) \right].$$
(2.35)

W powyższym wzorze k_b jest stałą Boltzmanna, T oznacza temperaturę, a F to kwazipoziom Fermiego. Wielkość m_i jest uśrednioną masą efektywną, w której wzięto pod uwagę nieparaboliczność pasm, wynikającą z zależności masy efektywnej $m^*(z)$ od położenia:

$$\frac{1}{m_i} = \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi_i(z)|^2 \frac{1}{m^*(z)} dz.$$
 (2.36)

Jak widać, potencjał pochodzący od nośników zlokalizowanych w studni, $\Phi(z)$, zależy od funkcji obwiedni $\varphi(z)$ (elektronów i dziur), a równocześnie $\varphi(z)$ zależy od $\Phi(z)$. Dlatego też rozwiązanie powyższego problemu przebiega w sposób samouzgodniony, co jest schematycznie przedstawione na rysunku 2.8.



Rys. 2.8 Algorytm rozwiazywania równania Schröedingera samouzgodnionego z równaniem Poissona.

W pierwszym kroku rozwiązywane jest równanie Schröedingera dla elektronów i dziur w pustej studni. Następnie, wykorzystując obliczone poziomy energetyczne i przebieg funkcji obwiedni $\varphi(z)$ dla ustalonej całkowitej gęstości nośników ($\sum_i n_i$), określa się położenie quasi-poziomów Fermiego oraz przestrzenny rozkład nośników $\rho(z)$. W następnym kroku rozwiązywane jest równanie Poissona, określające potencjał $\Phi(z)$, po czym ponownie rozwiązywane jest równanie Schröedingera z uwzględnieniem wyznaczonego potencjału. Cała procedura jest powtarzana do momentu, gdy funkcje falowe i energie poszczególnych poziomów przestaną się zmieniać. Oczywiście, w przypadku takich obliczeń metody analityczne nie mogą być użyte i równania Schröedingera oraz Poissona rozwiązywane są metodami numerycznymi np. metodą strzałów lub różnic skończonych [15], [18], [19].

2.2 Dynamika relaksacji nośników ładunku w studni kwantowej

Podczas pobudzania półprzewodnika impulsem laserowym elektrony wzbudzane są z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, co wyprowadza półprzewodnik ze stanu równowagi termodynamicznej. Jego powrót do stanu równowagi można podzielić na cztery częściowo przekrywające się etapy, charakteryzujące się różnymi skalami czasowymi i dominującymi procesami dyssypacji energii:

- 1) Reżim koherentnej ewolucji układu przez bardzo krótki czas po wzbudzeniu półprzewodnika impulsem laserowym relacje fazowe pomiędzy funkcjami falowymi elektronów/dziur/ekscytonów oraz polem elektromagnetycznym są zachowane. W tym czasie można obserwować takie zjawiska jak oscylacje Blocha czy kwantowe dudnienie, będące manifestacją podstaw mechaniki kwantowej. Relacje fazowe w półprzewodniku ulegają bardzo szybkiej destrukcji (pojedyncze pikosekundy) w wyniku oddziaływania nośników między sobą oraz siecią krystaliczną.
- 2) Reżim nietermicznej dystrybucji nośników w początkowym etapie relaksacji nośników ich rozkład nie może być scharakteryzowany przy pomocy temperatury. W tym przedziale czasu dominują takie procesy relaksacji jak rozpraszanie elektron-dziura, rozpraszanie na fononach optycznych czy rozpraszanie pomiędzy różnymi minimami energii w pasmach (ang. *intervalley scatering*), które prowadzą do powstania termicznej dystrybucji nośników. Czas trwania tego etapu to również pojedyncze pikosekundy.
- 3) Reżim gorących nośników rozkład nośników może być już opisany temperaturą, która z reguły jest większa od temperatury sieci krystalicznej i może być różna dla elektronów i dziur. Wyrównywanie się temperatur

nośników i sieci krystalicznej następuje głównie w wyniku rozpraszania nośników na fononach akustycznych. Czas "stygnięcia nośników" trwa do około 100 ps

4) Reżim izotermiczny – gdy temperatura nośników jest już taka sama jak sieci krystalicznej, rozpoczyna się okres izotermiczny, w którym relaksacja układu następuję głównie poprzez rekombinację nośników. Wyniki badań, przedstawione w tej pracy dotyczą w większości tego etapu relaksacji nośników, dlatego też poniżej zostaną dokładniej opisane procesy rekombinacji nośników.

Rekombinacja nośników, czyli powrót elektronów do pasma walencyjnego, może zachodzić na dwa główne sposoby:

- energia wzbudzenia elektronu, wracającego do pasma walencyjnego emitowana jest w postaci fotonu, mówimy wówczas o rekombinacji promienistej
- (ii) energia elektronu wzbudzonego do pasma przewodnictwa jest oddawana sieci krystalicznej w postaci ciepła (drgań sieci – fononów) wówczas zachodzi proces rekombinacji niepromienistej.

Rekombinację promienistą można podzielić na dwa główne typy: rekombinację swobodnych elektronów i dziur (tak zwana rekombinacja pasmo-pasmo) oraz rekombinację ekscytonową.

Przebieg rekombinacji pasmo-pasmo jest schematycznie przedstawiony na rysunku 2.9. Elektron o energii E_2 rekombinuje z dziurą o energii E_1 . W przypadku takiego przejścia istotne jest, że rekombinacja może zachodzić tylko pomiędzy elektronami i dziurami o tym samym wektorze falowym.



Rys. 2.9 Schemat rekombinacji pasmo-pasmo.

Wynika to z faktu, że długość wektora falowego fotonu $(2\pi/\lambda)$ jest znikomo mała w porównaniu z wektorem falowym elektronu w sieci krystalicznej (~ $2\pi/a$). W związku z tym, aby spełniona była zasada zachowania wektora falowego, przejścia mogą zachodzić tylko pomiędzy elektronami i dziurami o tym samym wektorze falowym. Kształt widma fotoluminescencji w przypadku tego typu przejścia zależy od:

- Obsadzenia stanów elektronowych i dziurowych o danych energiach $f_e(E_2)$ i $f_h(E_1)$.
- Prawdopodobieństwa przejścia, czyli kwadratu modułu elementu macierzowego przejścia pomiędzy dwoma stanami |M|².
- Zredukowanej gęstości stanów $N(h\nu)$, gdzie $h\nu = E_2 E_1$.

i opisany jest następującą formułą:

$$I(h\nu) = |M|^2 f_e(E_2) f_h(E_1) N(h\nu)$$
(2.37)

Aby mógł zajść proces rekombinacji pasmo–pasmo, stan o energii E_2 musi być zajęty przez elektron, a stan o energii E_1 musi być pusty, czyli $f_e(E_2)f_h(E_1) = f(E_2)[1 - f(E_1)]$, gdzie f(E) jest funkcją Fermiego-Diraca. W przypadku słabego pobudzania i słabego domieszkowania półprzewodnika iloczyn $f_e(E_2)f_h(E_1)$ można przybliżyć następującym wyrażeniem:

$$f_e(E_2)f_h(E_1) \approx \exp\left(\frac{-h\nu}{k_BT}\right).$$
(2.38)

Wartość kwadratu modułu elementu macierzowego może być uznana za stałą w pobliżu krawędzi pasm. W przypadku materiałów objętościowych gęstość stanów jest proporcjonalna do $\sqrt{h\nu - E_g}$, a w studni kwantowej $N(h\nu) = const$ (przy uwzględnieniu przejść miedzy pierwszym poziomem dziurowym i elektronowym), co ostatecznie daje następujące krzywe, opisujące kształt widma dla materiałów objętościowych:

$$I(h\nu) \sim \sqrt{h\nu - E_g} \exp\left(\frac{-h\nu}{k_B T}\right)$$
(2.39)

oraz dla studni:

$$I(h\nu) \sim \exp\left(\frac{-h\nu}{k_B T}\right). \tag{2.40}$$

Jak widać, zmiana w kształcie gęstości stanów w przypadku studni kwantowych powoduje zmianę kształtu widma rekombinacji pasmo–pasmo. Szerokość połówkowa widma rekombinacji pasmo-pasmo idealnej studni kwantowej powinna być ponad dwukrotnie węższa niż w wypadku materiałów objętościowych.

Tempo rekombinacji pasmo-pasmo zależne jest od liczby elektronów (n) i dziur (p) wygenerowanych w półprzewodniku (jest to tak zwany proces bimolekularny). Im więcej jest nośników, tym łatwiej jest "znaleźć" elektronowi dziurę, z którą może zrekombinować. Kinetyka takiego procesu może być opisana następującymi równaniami:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = -Bnp,\tag{2.41}$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = -Bnp,\tag{2.42}$$

gdzie *B* jest współczynnikiem bimolekularnej rekombinacji. Przy pobudzaniu półprzewodnika niedomieszkowanego, liczba elektronów w paśmie przewodnictwa jest taka sama jak liczba dziur w paśmie walencyjnym. Wówczas powyższe równania upraszczają się do postaci:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = -Bn^2. \tag{2.43}$$

W przypadku procesu bimolekularnego czas rekombinacji promienistej, τ_{rad} , nie jest wielkością stałą i zależy od liczby swobodnych nośników. Jego chwilowa wartość jest opisana zależnością:

$$\frac{1}{\tau_{rad}(t)} = Bn(t). \tag{2.44}$$

Należy tutaj podkreślić, że w przypadku studni kwantowej jej kształt ma bardzo istotne znaczenie dla tempa rekombinacji. Wartość współczynnika *B* jest proporcjonalna do $|M|^2$, który z kolei w studniach kwantowych zależny jest od całki przekrycia funkcji falowych obwiedni elektronów i dziur [20]:

$$B \sim |M|^2 \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \varphi_h^i \varphi_e^j \right|^2 \mathrm{d}z, \qquad (2.45)$$

gdzie indeksy *i* oraz *j* numerują odpowiednio stany elektronów i dziur. Zależność ta sprawia, że tempo rekombinacji zależy od kształtu studni, który wpływa na kształt funkcji falowych. W szczególności, w przypadku studni typu II, gdzie elektrony i dziury są rozdzielone przestrzennie, wartość całki przykrycia jest mała, co sprawia, że rekombinacja w tych studniach jest znacznie wolniejsza niż w strukturach typu I

W przypadku rekombinacji ekscytonu również musi być spełniona zasada zachowania wektora falowego. Skutkuje to tym, że optycznie aktywne mogą być tylko ekscytony o zerowym wektorze falowym, inaczej mówiąc — o zerowej energii kinetycznej środka masy. Dla idealnej studni kwantowej widmo ekscytonu powinno być opisane funkcją typu delta Diraca, jednakże w rzeczywistości widmo rekombinacji ekscytonów cechuje się pewnym poszerzeniem i dosyć dobrze może być opisane przy pomocy funkcji Gaussa. Szerokość tego poszerzenia zależna jest od jakości studni kwantowej i w przypadku bardzo dobrych struktur wykonanych z GaAs może być rzędu 0.1meV [21].

Kinetyka rekombinacji ekscytonów jest procesem monomolekularnym, co oznacza, że ekscyton charakteryzuje się stałym czasem rekombinacji promienistej, τ_{rad} , a zanik populacji ekscytonów opisany jest prostym równaniem:

$$\frac{dn_X}{dt} = -\frac{n_X}{\tau_r},\tag{2.46}$$

którego rozwiązaniem jest funkcja wykładnicza $n_X(t) = n_{X0}\exp(-t/\tau_{rad})$. Podobnie jak to ma miejsce w przypadku rekombinacji pasmo–pasmo, charakterystyczny czas rekombinacji ekscytonów zależy od parametrów studni kwantowej. Czas rekombinacji ekscytonu jest krótszy w wąskich studniach (większe przekrycie funkcji falowych), a dłuższy w studniach szerokich [22]. Należy podkreślić, że w studniach kwantowych rekombinacja ekscytonowa jest dominująca w niskich temperaturach [21], [23], [24], [25] co związane jest z tym, że wiązanie się elektronów i dziur w ekscytony jest procesem szybszym niż bimolekularna rekombinacja [26].

Oprócz opisanych procesów rekombinacji promienistej w półprzewodnikach istnieje wiele mechanizmów rekombinacji niepromienistej, dzięki którym energia wzbudzenia zamieniana jest na drgania sieci krystalicznej. W przypadku studni kwantowych wyróżnia się następujące procesy rekombinacji niepromienistej:

- 1. Rekombinacja wielofononowa w idealnym półprzewodniku rekombinacja wzbudzonego elektronu do pasm walencyjnego przy jednoczesnej emisji wielu fononów byłaby niemal niemożliwa, gdyż prawdopodobieństwo takiego procesu jest proporcjonalne do ~ $\exp(-E_g/E_{fononu})$. Jednakże prawdopodobieństwo wielofononowej rekombinacji znacząco wzrasta, gdy nośnik zlokalizowany jest na punktowym defekcie (np. atom w pozycji międzywęzłowej), co tłumaczy się przy pomocy modelu współrzędnych konfiguracyjnych [27]. Dlatego też dosyć często pogorszeniu jakości strukturalnej towarzyszy pogorszenie się jakości optycznej struktur półprzewodnikowych. Proces rekombinacji niepromienistej staje się bardziej wydajny wraz ze wzrostem koncentracji defektów punktowych, co ma bezpośrednie przełożenie na sprawność urządzeń półprzewodnikowych. Wydajność tego procesu zależy również od temperatury (cechuje się pewną energią aktywacji) i jego wydajność wzrasta wraz ze wzrostem temperatury sieci krystalicznej.
- Rekombinacja Auger w procesie tym energia, powstała wskutek rekombinacji elektronu z dziurą, jest przekazywana trzeciej cząstce, elektronowi lub dziurze, która jest wzbudzana na wyższy poziom w obrębie swojego pasma. Wzbudzona

w ten sposób cząstka relaksuje do krawędzi pasma, emitując przy tym fonony. Wydajność rekombinacja Augera jest proporcjonalna do $\sim n^2 p$, gdy trzecią cząstką uczestniczącą w rekombinacji jest elektron lub $\sim np^2$, gdy cząstką tą jest dziura. Ten rodzaj rekombinacji niepromienistej ma znaczący wkład, gdy koncentracja nośników jest duża i zwykle nie ma większego znaczenia w pomiarach fotoluminescencji. Jednakże jej obecność ma kluczowe znaczenie dla sprawności laserów półprzewodnikowych.

- 3. Ucieczka nośników ze studni gdy wartości nieciągłości pasm na granicy dwóch półprzewodników są porównywalne z termiczną energią elektronów lub dziur, nośnik może zostać uwolniony ze studni i przeniesiony do obszaru bariery [28], [29]. Wydajność tego procesu jest niska w temperaturach kriogenicznych, jednak w przypadku temperatur pokojowych może mieć kluczowe znaczenie dla obserwowanego spadku intensywności fotoluminescencji.
- 4. Dysocjacja ekscytonów jak zostało już w wspomniane, w niskiej temperaturze dominuje rekombinacja ekscytonowa. Ekscyton jako całość jest elektrycznie obojętny, co sprawia, że jest on mniej czuły na wpływ różnego rodzaju naładowanych defektów. Jednakże wraz ze wzrostem temperatury ekscytony zaczynają rozpadać się. W takiej sytuacji prawdopodobieństwo złapania nośników przez defekty punktowe wzrasta, a w raz z nim wydajność rekombinacji niepromienistej [30], [31], [32], [33].

W związku ze złożonym charakterem rekombinacji niepromienistej oraz faktem, że zależy ona silnie od jakości strukturalnej materiału, którą trudno uwzględnić w modelach teoretycznych, procesy te badane są głownie w sposób eksperymentalny. Najczęściej stosowanym podejściem jest badanie temperaturowych zależności intensywności fotoluminescencji. Zależność intensywności fotoluminescencji od temperatury z reguły może być dobrze opisana przy pomocy następującej formuły [27], [34]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp(-E_A/k_B T)},$$
(2.47)

gdzie A jest stosunkiem czasu promienistej rekombinacji do charakterystycznego czasu rekombinacji niepromienistej, $A = \tau_r / \tau_{nr}$, a E_A jest energią aktywacji procesu niepromienistej rekombinacji. Analiza pomiarów za pomocą formuły 2.47 pozwala

określić energię aktywacji procesów gaszenia fotoluminescencji i na jej podstawie wnioskować na temat dominującego mechanizmu niepromienistej rekombinacji.

Jednoczesna obecność procesów rekombinacji promienistej i niepromienistej musi być uwzględniana podczas analizy wyników pomiarów fotoluminescencji rozdzielonej w czasie. Przykładowo, jeżeli założymy, iż w badanej studni dominującym mechanizmem rekombinacji promienistej jest rekombinacja ekscytonów o czasie życia τ_r , a dodatkowo występuje monomolekularna rekombinacja niepromienista o czasie τ_{nr} , to ewolucja populacji ekscytonów będzie opisana następującym równaniem kinetycznym:

$$\frac{dn_X}{dt} = -\frac{n_X}{\tau_{rad}} - \frac{n_X}{\tau_{nr}} = n_X \left(\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}}\right),$$
(2.48)

którego rozwiązaniem jest funkcja postaci $n_X(t) = n_{X0} \exp(-t(1/\tau_{rad} + 1/\tau_{nr}))$. Ponieważ w przypadku rekombinacji monomolekularnej intensywność fotoluminescencji jest proporcjonalna do liczby rekombinujących cząstek, ewolucja czasowa fotoluminescencji będzie opisana następującą zależnością:

$$I(t) \sim n(t) \sim \exp(-t/(1/\tau_{rad} + 1/\tau_{nr})) = \exp(-t/(\tau_{PL})), \quad (2.49)$$

gdzie τ_{PL} jest charakterystycznym czasem zaniku fotoluminescencji. Jak widać z powyższego prostego przykładu, czas zaniku fotoluminescencji mierzony w eksperymencie nie jest czasem promienistej rekombinacji ekscytonu, a wypadkową procesów rekombinacji promienistej i niepromienistej:

$$\frac{1}{\tau_{PL}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}}.$$
 (2.50)

W ogólności dynamika nośników w strukturach półprzewodnikowych może być dużo bardziej skomplikowana i dosyć często do jej opisu koniecznym staje się używanie układów równań kinetycznych, aby uwzględnić wszystkie efekty rekombinacji nośników. W szczególności w strukturach emitujących w zakresie bliskiej podczerwieni duża liczba różnego rodzaju defektów strukturalnych znacząco wpływa na dynamikę nośników oraz kształt widma fotoluminescencji.

2.3 Wpływ ogonów gęstości stanów na właściwości optyczne studni kwantowych

Przedstawione w poprzednim podrozdziale procesy rekombinacji promienistej opisane były dla przypadku idealnego kryształu lub studni półprzewodnikowej. Jednak w realnych studniach półprzewodnikowych zawsze występują różnego rodzaju stany w obrębie przerwy wzbronionej, związane z defektami strukturalnymi lub atomami domieszek (intencjonalnych lub nieintencjonalnych). W studniach stosunkowo dobrej jakości (np. studni GaAs/AlGaAs) można obserwować szereg różnego rodzaju przejść optycznych wyraźnie oddzielonych od rekombinacji swobodnych nośników/ekscytonów, związanych z lokalizacją nośników/ekscytonów na akceptorach lub donorach [35], [36]. Jednakże w przypadku studni kwantowych, wykonanych z trój lub czteroskładnikowych stopów półprzewodnikowych, koncentracja różnego rodzaju stanów lokalizujących wewnątrz przerwy wzbronionej jest na tyle duża, że tworzą one tak zwane ogony gęstości stanów we wnętrzu przerwy wzbronionej, co jest schematycznie przedstawione na rysunku 2.10. Ogony gęstości stanów powstają w wyniku szeregu różnego rodzaju niedoskonałości strukturalnych studni kwantowej, które powodują lokalne fluktuacje potencjału. Zmiany te mogą zostać wywołane między innymi poprzez:

- Fluktuacje szerokości studni z reguły studnie kwantowe wykazują fluktuacje szerokości studni rzędu kilku monowarstw atomowych.
- Fluktuacje składu w stopach półprzewodnikowych o trzech lub większej liczbie składników, występują fluktuacje w koncentracji poszczególnych pierwiastków tworzących stop, a w skrajnych przypadkach separacja faz.
- Defekty punktowe przez defekt punktowy rozumiemy defekt, który zaburza periodyczność potencjału sieci krystalicznej tylko w obszarze kilku komórek elementarnych. Istnieje szereg różnego rodzaju defektów punktowych, takich jak: wakanse, atomy w pozycjach międzywęzłowych, atomy zamienione miejscami itp.


Rys. 2.10 Schematyczne przedstawienie gęstość stanów w studni kwantowej przy dużej koncentracji defektów. Kolorem ciemnoszarym zaznaczone są ogony gęstości stanów.

Istnienie ogonów gęstości stanów jest charakterystyczne dla większości studni na podłożach z GaAs, przeznaczonych do zastosowań w podczerwieni. Istnienie licznych centrów lokalizujących w znaczący sposób wpływa na własności emisyjne studni kwantowych. Do powszechnie obserwowanych zjawisk, należą między innymi:

- silne poszerzenie widma fotoluminescencji,
- przesunięcia Stokesa,
- anomalna zależność energii maksimum oraz poszerzenia fotoluminescencji od temperatury,
- silna dyspersja czasów zaniku fotoluminescencji.

Poszerzenie widma fotoluminescencji w studniach kwantowych, takich jak GalnNAs/GaAs czy GaAsSb/GaAs jest wyraźnie większe niż w przypadku studni GaAs/AlGaAs. O ile w tych ostatnich poszerzenie widma fotoluminescencji w temperaturach poniżej 10 K może być poniżej 0.1meV, o tyle w przypadku studni trój- i czteroskładnikowych poszerzenie widma fotoluminescencji, nawet w niskiej temperaturze, może wynosić kilkadziesiąt meV [37], [38]. Znaczące poszerzenie

związane jest z szerokim rozkładem stanów lokalizujących w tego typu studniach kwantowych oraz poszerzeniem widma emisji ekscytonów swobodnych, związanym z fluktuacjami szerokości oraz składu studni kwantowej. Ogony gęstości stanów powodują, że widmo fotoluminescencji staje się wyraźnie niesymetryczne i poszerzone w stronę niższych energii w zakresie niskich temperatur [39], co dobrze widoczne jest na przykładzie widma fotoluminescencji ze studni GaNAs/GaAs zaprezentowanego na rysunku 2.11.



Rys. 2.11 Widmo fotoluminescencji studni GaNAs/GaAs dla różnych temperatur wraz z wynikami pomiarów PLE (*photoluminescence excytation*), wyznaczającymi położenie przerwy energetycznej [39].

Obecność ogonów gęstości stanów sprawia, że maksimum widma fotoluminescencji w niskiej temperaturze (<100 K) jest wyraźnie przesunięte poniżej przerwy energetycznej (Rys 2.11). Dodatkowo wielkość tego przesunięcia zmienia się wraz ze zmianami temperatury. Jest to tak zwany efekt *S-shape*, który polega na tym, że zależność energii maksimum widma fotoluminescencji odbiega od typowej zależności przerwy energetycznej od temperatury, opisanej relacją Varshniego lub Bosego-Einsteina [38], [40], [41]. Na rysunku 2.12. zaprezentowany jest efekt *S-shape* w studni GaNAs/GaAs.



Rys. 2.12 Efekt S-shape w studni GaNAs/GaAs [41].

Przesunięcie maksimum widma fotoluminescencji poniżej przerwy energetycznej wynika z faktu, że znaczna cześć ekscytonów rekombinuje, będąc zlokalizowanymi na defektach, tworzących ogon gęstości stanów. Początkowe przesunięcie ku czerwieni, widoczne na rysunku 2.12, związane jest z indukowaną termicznie redystrybucją nośników na stanach lokalizujących. Przy dalszym wzroście temperatury zlokalizowane ekscytony są uwalnianie ze stanów pułapkowych lub rekombinują niepromieniście, dzięki czemu energia maksimum fotoluminescencji zaczyna zbliżać się do przerwy energetycznej, ostatecznie zrównując się z nią. Należy zauważyć, że efekt *S-shape* obserwowany jest tylko przy umiarkowanych gęstościach mocy pobudzania. Przy zbyt silnym pobudzaniu ogony gęstości stanów zostają wysycone i dominująca jest rekombinacja swobodnych ekscytonów. Wówczas energia maksimum fotoluminescencji zmienia się zgodnie z zależnością Varshniego [33].

W studniach kwantowych o wysokiej jakości optycznej poszerzenie widma fotoluminescencji wzrasta monotonicznie z temperaturą. Rekombinacja ekscytonów poprzez stany zlokalizowane powoduje, że zależność ta staje się niemonotoniczna. Przykładowy przebieg poszerzenia widma w funkcji temperatury dla studni GaNAs przedstawiony jest na rysunku 2.13. Początkowy szybki wzrost poszerzenia związany jest z redystrybucją ekscytonów w obrębie stanów lokalizujących oraz z tym, że widmo emisji powstaje w wyniku rekombinacji ekscytonów swobodnych oraz zlokalizowanych. Następnie można zaobserwować zmniejszenie się poszerzenia, co oznacza, że zaczyna dominować rekombinacja ze swobodnych ekscytonów. Można zauważyć, że temperatura, dla której występuje lokalne minimum w wartości poszerzenia, koreluje się dobrze z temperaturą, przy której energia emisji pokrywa się z wartością przerwy energetycznej (Rys. 2.12 i 2.13). Dalszy wzrost poszerzenia związany jest już z efektem termicznym.



Rys. 2.13 Zależność szerokości połówkowej widma fotoluminescencji od temperatury w studni GaNAs/GaAs [41].

Relaksacja ekscytonów w obrębie populacji stanów lokalizujących jest także przyczyną obserwowania dyspersji czasów zaniku fotoluminescencji [40], [42]. W niskich temperaturach można zaobserwować, że zanik fotoluminescencji po stronie niskoenergetycznej widma jest wyraźnie dłuższy niż w jego wysokoenergetycznej części (patrz Rys.2.14). Różnice w czasach zaniku wiążą się z transferem ekscytonów z płytkich stanów lokalizujących do stanów głębszych. Sprawia to, że do głębokich stanów lokalizujących wciąż dostarczane są ekscytony, co wydłuża czas zaniku fotoluminescencji. Równocześnie relaksacja ekscytonów z płytkich stanów lokalizujących do głębszych stanów z płytkich stanów lokalizujących do głębszych wieleksacja ekscytonów z płytkich stanów lokalizujących do głębszych stanów stanów lokalizujących do głębszych stanów stanów stanów stanów lokalizujących do głębszych stanów st



Rys. 2.14 Zależność czasów zaniku fotoluminescencji od energii emisji dla materiału GalnNAs [42].

Schemat układu, wykorzystanego do pomiarów prezentowanych w niniejszej pracy, przedstawiony jest na rysunku 3.1. Układ ten składa się z lasera impulsowego tytan-szafir (Coherent Mira-HP z optyczną pompą dużej mocy Coherent Verdi-V18), generującego ciąg impulsów o czasie trwania około 150 fs każdy z częstotliwością 76 MHz, co odpowiada około 13 ns separacji pomiędzy kolejnymi impulsami w ciągu. Długość fali fotonów w impulsie może być strojona w zakresie (700– 1000) nm, a maksymalna moc średnia emitowanego promieniowania wynosi ok. 4W. W celu wydłużenia odstępu w czasie pomiędzy kolejnymi impulsami w ciągu (co jest konieczne przy pomiarach zjawisk relaksacji, zachodzących w przedziale czasowym większym niż odległość między kolejnymi impulsami), wykorzystywany był przełącznik elektrooptyczny na bazie kryształu SiO₂ z modulowaną siatką Braga (APE Pulse-Picker), synchronizowany z częstotliwością lasera tytan-szafir.



Rys. 3.1 Schemat układu pomiarowego do pomiarów fotoluminescencji rozdzielonej w czasie przy wykorzystaniu kamery smugowej.

Wiązka laserowa, pobudzająca badaną strukturę, skupiona była na powierzchni próbki przy pomocy soczewki do plamki o średnicy ok. 200 μm (co przy średniej mocy pobudzania 1mw daje gęstość mocy w impulsie około 3 10^5 W/cm²). Moc wiązki pobudzającej była regulowana za pomocą filtrów szarych o zmiennej gęstości optycznej. Badane struktury umieszczone były w helowym kriostacie przepływowym, umożliwiającym zmianę temperatury próbki w zakresie (4.2 – 300) K. Emitowane z próbki promieniowanie, było zbierane w układzie soczewek i kierowane na szczelinę wejściową monochromatora (Acton SP2300i) o długości drogi optycznej 30 cm. Rozdzielony spektralnie sygnał mógł być kierowany na wyjście monochromatora, zaopatrzone w liniowy detektor CCD, wykonany na bazie materiału InGaAs (Princeton Instruments OMA-V) lub kamere smugową (Hamamatsu C10910-01). Detektor CCD pozwalał mierzyć widma fotoluminescencji scałkowane w czasie, podczas gdy kamera smugowa umożliwiała pomiary ewolucji czasowej fotoluminescencji. Z uwagi na to, że głównym tematem pracy jest dynamika relaksacji nośników ładunku i ekscytonów oraz dynamiczna zmiana struktury pasmowej w niskowymiarowych strukturach kwantowych, najbardziej istotną rolę odgrywa eksperyment fotoluminescencji rozdzielczej w czasie, na podstawie którego prowadzona jest analiza jakościowa i ilościowa zjawisk relaksacji. Kluczowym elementem wykorzystywanego układu eksperymentalnego jest kamera smugowa. Dlatego też poniżej zamieszczony jest nieco szerszy opis tego urządzenia.

Kamera smugowa jest urządzeniem, które konwertuje czasową ewolucję intensywności sygnału fotoluminescencji na sygnał rozdzielony przestrzennie. W tym sensie jej działanie jest bardzo podobne do działania oscyloskopu, co jest przedstawione na rysunku 3.2. Rozdzielony spektralnie (po wyjściu z monochromatora) sygnał fotoluminescencji jest kierowany na szczelinę wejściową kamery smugowej, a następnie obraz szczeliny rzutowany jest na fotokatodę. Fotony padające na fotokatodę wybijają z niej elektrony, które następnie są przyśpieszane w polu elektrycznym, wytworzonym pomiędzy katodą a anodą. Liczba fotoelektronów wyemitowanych z katody jest proporcjonalna do intensywności padającego sygnału.



Rys. 3.2. Schemat układu pomiarowego do pomiarów fotoluminescencji rozdzielonej w czasie przy wykorzystaniu kamery smugowej.

Fotoelektrony, przemieszczając się w stronę anody, przechodzą przez obszar kondensatora, w którym pole skierowane jest prostopadle do pola między katodą a anodą. Wartość napięcia na okładkach kondensatora zmienia się w sposób liniowy w czasie. Zmiany napięcia na kondensatorze są zsynchronizowane z impulsami pobudzającymi próbkę. Fotoelektrony pojawiające się w obszarze kondensatora w różnych chwilach odchylane są z różną siłą, a po wyjściu z obszaru kondensatora trafiają na tzw. wzmacniacz obrazu (MCP – ang. microchannel plate), gdzie ulegają zwielokrotnieniu, po czym padają na ekran fosforencyjny. Ponieważ fotoelektrony wygenerowane w różnych chwilach doznają różnego odchylenia przy przelocie przez kondensator, trafiają one w inne miejsce ekranu fosforencyjnego, tworząc smugę. W ten sposób czasowa zmiana intensywności sygnału konwertowana jest na zależność przestrzenną. Obraz smugi, powstały na ekranie fosforencyjnym może być rejestrowany przy użyciu kamery CCD. Kamera smugowa sprzężona jest z monochromatorem, więc w wyniku pomiaru otrzymuje się sygnał, który jest równocześnie rozdzielony spektralnie i czasowo.

Jak wspomniano, stosowana kamera smugowa wyposażona jest w fotokatodę, wykonaną z materiału InGaAs, chłodzoną przy użyciu układu Peltier'a. Umożliwia ona przeprowadzanie efektywnych pomiarów w zakresie (800 – 1300) nm. Opisywana kamera smugowa pozwalała na pomiary przebiegów czasowych w oknach o długości od

150 ps do 100 μs. W zależności od wybranego zakresu czasowego zmienia się rozdzielczość czasowa kamery w związku z zastosowaną elektroniką sterującą. Maksymalna czasowa rozdzielczość kamery wynosi ok. 3 ps. Z powodu zastosowania w układzie pomiarowym elementów dyspersyjnych wartość ta efektywnie wynosi około 10 ps dla najkrótszego okna czasowego.

4 Opis badanych studni kwantowych

4.1 Studnie typu II GaAsSb/GaAs oraz GaAsSb/GaInAs/GaAs

Studnie kwantowe GaAs_{1-x}Sb_x/GaAs były intensywnie badane po kątem wykorzystania ich przy konstrukcji urządzeń półprzewodnikowych, takich jak lasery emitujące w w okolicach 1.3 μm [43], [44], [45], detektory podczerwieni [46] czy tranzystory bipolarne [47]. Stanowią one bardzo ciekawy przykład układu materiałowego, który może charakteryzować się ułożeniem pasm typu I [48], [49] lub typu II [13], [37], [50], [51], [52], w zależności od ilości antymonu (*x*) oraz stopnia naprężenia warstwy GaAs_{1-x}Sb_x [13], [53]. Typ II ułożenia pasm w studniach GaAs_{1-x}Sb_x/GaAs związany jest z występowaniem naprężenia ściskającego, które wypycha dno pasma przewodnictwa w warstwie GaAs_{1-x}Sb_x powyżej dna pasma przewodnictwa arsenku galu (Rysunek 4.1). W studniach tego typu występuje głęboki potencjał wiążący dla dziur w warstwie GaAs_{1-x}Sb_x oraz stosunkowo płytka studnia dla elektronów w warstwie GaAs.



Rys. 4.1 Ułożenie pasm w studni kwantowej GaAs_{0.7}Sb_{0.3}/GaAs z uwzględnieniem naprężenia (linia ciągła) oraz bez (linia przerywana) [13]

Pewnego rodzaju rozwinięciem koncepcji zastosowania studni kwantowychGaAs_{1-x}Sb_x/GaAs do laserów telekomunikacyjnych są studnie GaAs₁₋ _xSb_x/Ga_{1-y}In_yAs/GaAs [54], [55], [56], [57]. Schemat ułożenia pasm w tego typu studni zaprezentowany jest na poniższym rysunku.



Rys. 4.2 Schemat ułożenia pasm w studni kwantowej GaAsSb/GaInAs/GaAs [56]

Dziury w tego typu studniach zlokalizowane są w warstwie GaAs_{1-x}Sb_x, podczas gdy elektrony lokalizują się w warstwie Ga_{1-y}In_yAs. Dzięki pogłębieniu potencjału wiążącego dla elektronów, studnie tego typu charakteryzują się mniejszą efektywną przerwą energetyczną niż proste studnie GaAs_{1-x}Sb_x/GaAs o tej samej zawartości antymonu.

Wyniki przedstawione w rozdziale 5. uzyskane zostały na podstawie badań dynamiki fotoluminescencji, przeprowadzonych na podwójnej studni kwantowej GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs oraz studni kwantowej GaAs_{0.82}Sb_{0.18}/Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs. Studnia kwantowa GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs wytworzona była na podłożu GaAs o orientacji (100) przy pomocy techniki epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). Wzrost studni kwantowej został poprzedzony wzrostem trzech warstw przejściowych: 100 nm warstwy GaAs, 20 okresami supersieci GaAs(2 nm)/AlAs (2 nm), które następnie zostały przykryte warstwą GaAs o grubości 200 nm. Obszar aktywny struktury składa się z dwóch warstw GaAs_{0.8}Sb_{0.2} o grubości 7 nm, rozdzielonych barierą wykonaną z GaAs o grubości 20 nm. Obszar aktywny przykryty jest warstwą GaAs o grubości 100 nm.

Opis badanych studni kwantowych

Struktura zawierająca studnię GaAs_{0.82}Sb_{0.18}/Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs również była wytworzona przy użyciu techniki MBE na podłożu z GaAs. Struktura ta składa się z warstwy buforowej GaAs o grubości 350 nm oraz 9-nanometrowego obszaru studni złożonego z warstwy GaAs_{0.82}Sb_{0.18} o grubości 3 nm oraz warstwy Ga_{0.8}In_{0.2}As o grubości 6 nm. Obszar studni kwantowej przykryty jest 50 nanometrową warstwą arsenku galu.

Struktura ze studnią GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs została wytworzona w *Institute for Microstructural Sciences, National Research Council of Canada* przez zespół J. A. Gupta. Druga ze struktur pochodzi z *Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, CNRS France* i została wytworzona przez grupę prowadzoną przez J. C. Harmanda.

4.2 Studnie kwantowe GaInNAs(Sb)/GaAs

Półprzewodniki AIII-BV rozrzedzone azotem stanowią najintensywniej badaną grupę materiałów, z których można wytworzyć studnie kwantowe na podłożu z GaAs, emitujące w zakresie bliskiej podczerwieni [58], [59]. Wynika to z unikalnych właściwości fizycznych tych materiałów, które dają dodatkowy stopień swobody w inżynierii przerwy energetycznej. Wbudowanie małych ilości azotu (rzędu kilku procent) do GaAs lub Ga₁₋ _xIn_xAs powoduje znaczące zmniejszenie przerwy energetycznej (o kilkadziesiąt meV na każdy 1% azotu) wypadkowego materiału przy równoczesnej redukcji stałej sieciowej [60], [61], [62], co jest zjawiskiem niespotykanym w innych stopach półprzewodników z grupy AIII – BV (z reguły zmniejszeniu przerwy energetycznej towarzyszy wzrost stałej sieciowej [8]).

Półprzewodniki rozrzedzone azotem cechują się niestety niską jakością optyczną, która pogarsza się wraz ze wzrostem koncentracji azotu [63], [64], [65], [66]. Oprócz spadku intensywności fotoluminescencji można w tych materiałach obserwować wszystkie efekty typowe dla obecność ogonów gęstości stanów (Rozdział 2). Niskotemperaturowe widma fotoluminescencji są mocno poszerzone spektralnie oraz asymetryczne, a fotoluminescencja wykazuje charakterystyczną zależność położenia maksimum od temperatury w literaturze anglojęzycznej nazywaną "*S-shape"* [39], [40], [41], [67]. Czasy zaniku fotoluminescencji silnie zależą od energii emisji i ulegają silnemu skróceniu wraz ze wzrostem temperatury z powodu procesów rekombinacji

Opis badanych studni kwantowych

niepromienistej [40], [42], [68], [69]. W celu poprawy jakości optycznej studni oraz warstw wykonanych z Ga_{1-x}ln_xN_yAs_{1-y}, powszechnie stosuje się wygrzewanie struktur po procesie wzrostu [66], [70], [71], [72]. Zabieg ten pozwala znacząco poprawić jakość optyczną wytwarzanych struktur, ale nie usuwa całkowicie opisanych powyżej efektów. Inną metodą poprawy jakość studni Ga_{1-x}ln_xN_yAs_{1-y} jest zastosowanie antymonu w procesie wzrostu, tworząc w efekcie materiał GalnNAsSb [2,70]. Antymon w znaczący sposób poprawia morfologię oraz jakość optyczną struktur, gdyż działa jako surfaktant, zmniejszając separację faz [73], [74], [75]. Antymon zmniejsza również przerwę energetyczną. Jednakże nawet w przypadku zastosowania antymonu wygrzewanie jest konieczne w celu poprawy jakości optycznej studni GalnNAsSb/GaAs [71], [72], [76].

Badania wpływu stanów lokalizujących na dynamikę ekscytonów w studniach kwantowych Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y}/GaAs przedstawione w rozdziale 6. zostały przeprowadzone na strukturze zawierającej pojedynczą studnię kwantową Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs. Studnia ta miała szerokość 7.5 nm. Wzrost warstwy studni zachodził w temperaturze 440^oC, bariery natomiast w temperaturze 600^oC. Po procesie wzrostu cała struktura była poddana wygrzewaniu przez 1 minutę w temperaturze 775 ^oC w celu poprawy jej jakości optycznej. Struktura ta pochodzi z *Institute for Microstructural Sciences, National Research Council of Canada* i była wytworzona przez J. A. Gupta.

Badania dotyczące wpływu temperatury wygrzewania na jakość optyczną studni Ga_{0.66}In_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.022}/GaAs zostały wykonane dla serii pojedynczych studni kwantowych wygrzewanych w różnych temperaturach. Studnie o szerokości 7.5 nm wykonane były z materiału Ga_{0.66}In_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.022}. W celu kompensacji naprężenia, studnie otoczone były warstwami GaN_{0.008}As_{0.992} o grubości 20 nm. Całość była następnie przykryta warstwą GaAs o grubości 50 nm. Po procesie wzrostu studnie były wygrzewane przez 1 minutę w temperaturach z zakresu od 680^oC do 800^oC z krokiem 20^oC. Struktury te zostały wytworzone przez zespół Prof. J. S. Harrisa w Solid State and Photonics Laboratory, Stanford University.

5 Dynamika nośników w studniach kwantowych typu II

Pomimo interesujących właściwości fizycznych studni kwantowych typu II, do tej pory badania dynamiki nośników w tego typu strukturach ograniczają się do jednej publikacji, która przedstawia wyniki eksperymentów, przeprowadzonych na studni ZnSe/BeTe [17]. W przypadku studni GaAsSb/GaAs i GaAsS/GaInAs/GaAs znaleźć można wiele artykułów, w których opisano ich właściwości optyczne [51], [52], [56], [57], jednakże do tej pory nie prezentowano wyników badań, skupiających się na dynamice nośników w tego typu strukturach oraz efekcie dynamicznej zmiany struktury pasmowej.

W niniejszym rozdziale zaprezentowane są rezultaty badań nad dynamiką nośników ładunku w studniach kwantowych typu II GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs oraz GaAs_{0.82}Sb_{0.18}/Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs. Wyniki badań fotoluminescencji rozdzielonej w czasie sugerują, że emisja z tych struktur jest pod silnym wpływem zmieniającego się w czasie ugięcia pasm (zależnego od chwilowej koncentracji nośników), wynikającego z przestrzennej separacji elektronów i dziur w tego rodzaju studniach. Na dynamikę nośników wpływa również ich transfer do stanów w obrębie przerwy wzbronionej. Prezentowane wyniki pomiarów fotoluminescencji rozdzielonej w czasie zostały uzyskane przy nierezonansowym pobudzaniu struktury (energia fotonów wynosiła 1.55 eV). Średnia moc wiązki pobudzającej była zmieniana w zakresie od 5 mW do 20 mW, a częstotliwość repetycji impulsów wynosiła 3.8 MHz. Sygnał czasoworozdzielczy był rejestrowany przy użyciu kamery smugowej. Pomiary fotoluminescencji (scałkowanej w czasie) badanych studni kwantowych przeprowadzono przy użyciu lasera o pracy ciągłej, emitujacego światło o długości fali 532 nm. Widma te były analizowane przy użyciu monochromatora o długości drogi optycznej 0,30 m i rejestrowane za pomocą detektora linowego CCD.

5.1 Dynamiczne uginanie się pasm w studniach GaAsSb/GaAs oraz GaInAs/GaAsSb/GaAs

Rysunki 5.1 i 5.2 przedstawiają wyniki pomiarów fotoluminescencji rozdzielonej w czasie, przeprowadzonych w temperaturze 5 K za pomocą kamery smugowej dla dwóch struktur, zawierających odpowiednio podwójną studnię kwantową GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs (Rys. 5.1) oraz studnię GaAs_{0.82}Sb_{0.18}/Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs (Rys. 5.2). Widma te przedstawiają czasową ewolucję intensywności fotoluminescencji z badanych struktur dla różnych energii emitowanych fotonów. W przypadku studni GaAs_{0.82}Sb_{0.18}/Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs oprócz przejścia związanego z emisją ze studni kwantowej po wysokoenergetycznej części widma można zaobserwować pasmo emisyjne, charakteryzujące się wydłużonym czasem zaniku. Pasmo to interpretowane jest jako pochodzące z defektów zlokalizowanych w podłożu GaAs. Ta część widma nie będzie przedmiotem dalszej analizy.

Główna różnicą pomiędzy badanymi strukturami, jaką można zaobserwować na podstawie przedstawionych widm ewolucji fotoluminescencji oraz rysunku 5.3, jest długość czasu zaniku emisji. Zgodnie z oczekiwaniami wprowadzenie dodatkowej warstwy GalnAs do struktury GaAsSb/GaAs spowodowało modyfikacje w strukturze pasmowej studni kwantowej, co wpłynęło na istotne zmiany m.in. w przekryciu funkcji falowych stanu elektronowego i dziurowego. Zmiana ta może być wprost zaobserwowana w dynamice fotoluminescencji. Jak już zostało wspominanie w poprzednim rozdziale, w studniach GaAs_{0.82}Sb_{0.18}/Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs mamy do czynienia z silnym potencjałem wiążącym zarówno dla elektronów jak i dla dziur. Funkcje falowe elektronów i dziur są silnie zlokalizowane odpowiednio w warstwie GalnAs oraz GaAsSb. W przypadku studni GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs wysokość bariery dla elektronów jest stosunkowo niska. Należy się spodziewać, że w połączeniu z małą masą efektywną elektronu spowoduje to, iż jego funkcja falowa wnika głębiej w barierę GaAs. Ten ostatni efekt skutkuje silniejszym przekryciem funkcji falowych elektronów i dziur w przestrzeni rzeczywistej w porównaniu do studni GaAs_{0.82}Sb_{0.18}/Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs. W efekcie przekłada się to na większe prawdopodobieństwo rekombinacji pary elektron-dziura i szybszy zanik fotoluminescencji w studniach GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs.

Dynamika nośników w studniach kwantowych typu II



Rys. 5.1 Ewolucja czasowa intensywności fotoluminescencji ze studni GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs. Widmo zostało zmierzone w temperaturze 5 K przy średniej mocy pobudzania 5 mW.



Rys. 5.2 Ewolucja czasowa intensywności fotoluminescencji ze studni GaAs_{0.82}Sb_{0.18}/Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs. Widmo zostało zmierzone w temperaturze 5 K przy średniej mocy pobudzania 10 mW. Pomimo różnic wynikających z przekrycia funkcji falowych elektronu i dziury w przestrzeni rzeczywistej, w obu strukturach widać wiele podobieństw w ewolucji czasowej widm fotoluminescencji. Można zauważyć, że w przypadku obu struktur wraz z upływem czasu maksimum fotoluminescencji przesuwa się w stronę niższych energii (Rys. 5.1 i 5.2). Dodatkowo widać, że w początkowym etapie ewolucji widmo jest znacznie szersze niż w końcowym. Świadczy to o złożonym charakterze procesów relaksacji, prowadzących do obserwowanej ewolucji czasowej fotoluminescencji w badanych strukturach, która jest przedmiotem dalszej szczegółowej analizy.



Rys. 5.3 Krzywa zaniku fotoluminescencji ze studni GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs (kolor niebieski) oraz studni GaAs_{0.82}Sb_{0.18}/Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs (kolor czerwony). Zaniki zostały zmierzone dla energii odpowiadającej maksimum fotoluminescencji całkowanej po czasie. Moc pobudzania 5mW dla obydwu struktur.

W celu dogłębnego zbadania charakteru ewolucji fotoluminescencji rozdzielczej w czasie, analizie poddano horyzontalne profile widma fotoluminescencji dla różnych odstępów czasu po wzbudzeniu struktury impulsem laserowym. Rysunek 5.4 przedstawia schemat tej analizy na przykładzie studni GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs. W chwili początkowej ($\Delta t = 0$) pasmo emisji w pobliżu przejścia podstawowego studni kwantowej jest silnie asymetryczne, co może sugerować, że składa się ono z więcej niż jednego rodzaju przejścia optycznego. Okazuje się, że w początkowym etapie ewolucji widmo fotoluminescencji może być dobrze odtworzone przy użyciu dwóch funkcji Gaussa. Sugeruje to, że w początkowym etapie zaniku fotoluminescencji, obserwowane

Dynamika nośników w studniach kwantowych typu II

są co najmniej dwa rodzaje przejść optycznych, zachodzących po wysoko- i niskoenergetycznej stronie widma. W późniejszym etapie ewolucji widmo fotoluminescencji staje się bardziej symetryczne i może być już dobrze opisane przy pomocy pojedynczej funkcji Gaussa. Podobne zachowanie fotoluminescencji zostało zaobserwowane w przypadku drugiej Z badanych struktur (GaAs_{0.82}Sb_{0.18}/Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs). przypadku obu W studni kwantowych wysokoenergetyczna część widma zachowuje się w sposób zupełnie odmienny od niskoenergetycznej, co można zobaczyć na rysunku 5.4. Szczegółowa analiza parametrów, takich jak czasowa ewolucja maksimum pasma niskoi wysokoenergetycznej części widma oraz ich wzajemnych intensywności zaprezentowana jest na rysunku 5.5.



Rys. 5.4 Schemat analizy horyzontalnych profili czasowej ewolucji fotoluminescencji na przykładzie widma ze struktury GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs.

Maksimum wysokoenergetycznego piku przesuwa się z upływem czasu ku czerwieni (około 6 meV w przypadku studni GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs i około 10 meV dla studni GaAs_{0.82}Sb_{0.18}/Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs), równocześnie jego intensywność systematycznie maleje i po pewnym czasie wysokoenergetyczna emisja zanika całkowicie. W tym samym czasie, w początkowym etapie ewolucji niskoenergetyczne przejście nie przesuwa się spektralnie, a jego intensywność nie zmienia się w istotny sposób. Dopiero w momencie, gdy zanika wysokoenergetyczne pasmo emisji, intensywność fotoluminescencji z niskoenergetycznego przejścia zaczyna maleć oraz przesuwać się w stronę niższych

energii. Takie zachowanie nisko- oraz wysokoenergetycznej części widma sugeruje, że te dwa kanały emisji są rzeczywiście związane odpowiednio z rekombinacją ze stanów zlokalizowanych (ogonów gęstości stanów) oraz przejściem podstawowym ze studni kwantowej. Interpretacja ta jest poparta wynikami eksperymentalnymi oraz obliczeniami teoretycznymi, prezentowanymi w dalszej części pracy.



Rys. 5.5 Zależność położenia maksimum wysokoenergetycznego (pełne punkty) oraz niskoenergetycznego (puste punkty) przejścia od czasu. Wielkość punktów oznacza intensywność przejścia.

Przestrzenna separacja nośników o przeciwnych ładunkach w strukturach typu II powoduje, że w takich studniach nośniki wytwarzają pole elektryczne w pobliżu heterozłącza. Pole to może w znaczący sposób modyfikować potencjał studni kwantowej, co ma wpływ na energię przejść optycznych. Wielkość tych zmian zależna jest od liczby nośników, znajdujących się w obszarze studni kwantowej. Modyfikacje struktury pasmowej oraz energia poziomów energetycznych w studniach kwantowych mogą być badane teoretycznie poprzez samouzgodnione rozwiązanie równania Schröedingera z równaniem Poissona dla różnych koncentracji nośników. Poniżej przedstawione są wyniki takich obliczeń numerycznych, przeprowadzonych (według schematu opisanego w rozdziale 2) dla studni GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs. Obliczenia zostały wykonane w przybliżeniu masy efektywnej z uwzględnieniem naprężenia. Ułożenie pasm oraz pozostałe niezbędne parametry zostały zaczerpnięte z prac [8], [13].

Rysunek 5.6 przedstawia w jaki sposób zmieniają się kwadrat modułu funkcji falowych i potencjał studni kwantowej (w paśmie walencyjnym oraz przewodnictwa) przy wzroście koncentracji nośników. Wyraźnie widoczne jest, że wraz ze wzrostem gęstości nośników: (i) wygięcie pasm staje się silniejsze oraz (ii) funkcje falowe elektronów wnikają głębiej w obszar warstwy GaAsSb.



Rys. 5.6 Obliczona struktura pasmowa studni GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs dla różnych koncentracji nośników. Linie czerwone i niebieskie przedstawiają kwadrat modułu funkcji falowej dwóch pierwszych stanów elektronowych i dziurowych odpowiednio

Konsekwencjami tych dwóch efektów są:

- Monotoniczne przesuwanie się energii przejścia podstawowego wraz ze wzrostem koncentracji nośników we wnętrzu studni (Rys.5.7 (a))
- Zmiana przekrycia funkcji falowych przy zmianie koncentracji nośników, co w konsekwencji zmienia czas rekombinacji promienistej (Rys. 5.7 (b)).

W tej części pracy, główna uwaga zostanie poświęcona przesunięciom energii przejścia, wywołanym zmianą gęstości nośników. Obliczone czasy rekombinacji typu pasmo-pasmo zostaną omówione w dalszej część rozprawy.

Jak widać na rysunku 5.7 (a), wraz ze wzrostem gęstości nośników energia przejścia podstawowego studni kwantowej wzrasta. W związku z tym można oczekiwać,

że wytworzona nierównowagowa populacja elektronów i dziur (po pobudzeniu struktury impulsem laserowym), rekombinując, będzie w sposób dynamiczny zmieniała wygięcie pasm wewnątrz studni oraz energię przejścia podstawowego. Zgodnie z powyższym, wraz z upływem czasu energia piku fotoluminescencji, pochodzącej z przejścia podstawowego studni kwantowej, powinna przesuwać się w stronę niższych energii. Dokładnie takie zachowanie wysokoenergetycznego piku emisji, utożsamianego z rekombinacją pary elektron-dziura na stanie podstawowym studni kwantowej, jest obserwowane w analizowanych widmach fotoluminescencji ze studni GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs oraz GaAs_{0.82}Sb_{0.18}/Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs (Rys. 5.5). Dodatkowo należy się spodziewać, że wraz ze wzrostem mocy pobudzania ewolucja wysokoenergetycznego piku emisji będzie rozpoczynała się od wyższych energii. Dlatego też, w celu weryfikacji tych oczekiwań przeprowadzone zostały pomiary ewolucji fotoluminescencji dla różnych mocy pobudzania. Dane uzyskane w wyniku tych pomiarów zostały przeanalizowane w wyżej opisany sposób, a rezultaty tych analiz przedstawione są na rysunku 5.8.



Rys. 5.7 (a) Obliczona energia przejścia podstawowego w studni GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs oraz (b) obliczony czas rekombinacji pary elektron-dziura jako funkcja gęstości nośników. Zakreskowany obszar oznacza reżim gęstości nośników uzyskany w eksperymencie.

Na rys. 5.8 widać, że wraz ze wzrostem mocy pobudzania rośnie energia początkowego położenia maksimum wysokoenergetycznej części emisji, co jest w pełnej zgodności z

przewidywaniami teoretycznymi. Dlatego też można uznać, że obserwowana w widmach fotoluminescencji wysokoenergetyczna emisja i odpowiadające jej przejście optyczne są istotnie związane z rekombinacją pary elektron-dziura ze stanu podstawowego studni kwantowej.



Rys. 5.8 Zależność położenia maksimum wysokoenergetycznego (pełne punkty) oraz niskoenergetycznego (puste punkty) przejścia dla różnych mocy pobudzania od czasu. Wielkość punktów oznacza intensywność przejścia.

Gdyby niskoenergetyczne przejście było również związane z emisją ze stanów studni kwantowej, charakter tej emisji powinien być podobny. Zachowuje się ono tymczasem w sposób zupełnie odmienny. Wyraźnie widoczne jest, że zmiany mocy pobudzania mają znikomy wpływ na niskoenergetyczny pik emisji. Jak już zostało napisane, w początkowym etapie ewolucji niskoenergetyczne pasmo nie przesuwa się spektralnie oraz jego intensywność nie zmienia się w istotny sposób. Dopiero, gdy zanika emisja z wysokoenergetycznej części, intensywność fotoluminescencji z niskoenergetycznego przejścia zaczyna maleć oraz przesuwać się w stronę niższych energii. Zachowanie się niskoenergetycznego przejścia optycznego może być dobrze wytłumaczone, jeśli przyjmie się, że pochodzi ono z emisji ze stanów zlokalizowanych (LS – ang. *localized states*). Z uwagi na silne przestrzenne ograniczenie funkcji falowych elektronów lub dziur zlokalizowanych na defektach oczekuje się, że będą one słabo zaburzone poprzez pole elektryczne obecne w strukturze. Stabilność położenia spektralnego emisji ze stanów

zlokalizowanych początkowo związana jest z tym, że w reżimach mocy pobudzania stosowanych w eksperymencie stany te są całkowicie zapełnione. Natomiast późniejsze przesuwanie się ku czerwieni piku fotoluminescencji, związanego z emisją z tych stanów związane jest z redystrybucją nośników w obrębie populacji stanów zlokalizowanych i jest typowym efektem dla emisji związanej z ogonem gęstości stanów [39], [77].

W celu dodatkowego potwierdzenia tego, że w badanych studniach rzeczywiście występuje efekt lokalizacji, przeprowadzone zostały standardowe pomiary fotoluminescencji z wykorzystaniem lasera pracującego w trybie ciągłym i została zbadana zależność energii maksimum fotoluminescencji w funkcji temperatury (Rys. 5.9).



Rys. 5.9 Zależność położenia maksimum fotoluminescencji od temperatury dla studni GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs oraz GaAs_{0.82}Sb_{0.18}/Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs.

W przypadku obydwu struktur zależność ta wykazuje odchylenie od empirycznych przewidywań, opisywanych za pomocą relacji Varshni-ego lub Bose-Einsteina. Takie zachowanie powszechnie tłumaczone jest efektem lokalizacji nośników na fluktuacjach potencjału [38], [40], [41], [78] (generowanych przez różnego rodzaju defekty, nierówności międzypowierzchni czy fluktuacje składu). Przeprowadzony eksperyment dodatkowo potwierdził tezę o pochodzeniu niskoenergetycznego piku i obecności stanów lokalizujących w obszarze przerwy wzbronionej. W przypadku rekombinacji nośników poprzez stany zlokalizowane energia emitowanego fotonu jest pomniejszona o energię lokalizacji, związaną m.in. z głębokością fluktuacji potencjału, co powoduje, że

maksimum fotoluminescencji (np. dla studni kwanowej czy litego materiału) znajduje się poniżej przerwy energetycznej w niskich temperaturach (i dla umiarkowanych mocy pobudzania). Wraz ze wzrostem temperatury nośniki są uwalniane ze stanów lokalizujących lub rekombinują niepromieniście, przez co widmo fotoluminescencji przesuwa się w stronę wyższych energii. Przy dalszym wzroście temperatury widmo fotoluminescencji zaczyna podążać za temperaturowymi zmianami przerwy energetycznej zgodnie z relacją Varshni-ego lub Bose-Einsteina. Obecność stanów lokalizujących w systemie GaAs/GaAsSb może być powodowana szeregiem czynników, takich jak duża różnica w stałych sieciowych pomiędzy GaAsSb i GaAs [8], powodująca defekty strukturalne [79], segregacją faz [80] czy słabą mieszalnością GaSb w GaAs [81].

Nieco szerszego omówienia wymaga zależność intensywności fotoluminescencji od czasu dla stanów zlokalizowanych. Jak to już zostało zaznaczone na rysunkach 5.5 i 5.8 (poprzez wielkość punktów), w początkowym etapie ewolucji intensywność emisji niskoenergetycznego przejścia jest stała, co sugeruje, że w wypadku stanów zlokalizowanych występuje efekt całkowitego zapełnienia stanów podobny do tego, który można obserwować np. w kropkach kwantowych [82]. Intensywność emisji ze stanów zlokalizowanych zaczyna maleć w sposób istotny dopiero w momencie zaniku emisji ze studni kwantowej. Efekt ten jest jeszcze lepiej widoczny w krzywych zaniku fotoluminescencji dla przejść ze stanów zlokalizowanych oraz studni, przedstawionych na rysunku 5.10. Po początkowym szybkim naroście intensywności fotoluminescencji emisja ze stanów zlokalizowanych charakteryzuje się plateau, które w wypadku studni GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs trwa około 3 ns, a wypadku studni GaAs_{0.82}Sb_{0.18}/Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs 15 ns. Zanik ze stanów zlokalizowanych gwałtownie przyspiesza, gdy emisja ze stanów w studni kwantowej zanika. Takie zachowanie sygnału fotoluminescencji może świadczyć o tym, że w badanych strukturach występuje transfer nośników pomiędzy stanem podstawowym studni kwantowej, a stanami zlokalizowanymi. Obserwowane na rys. 5.10 plateau wynika z tego, że obsadzenie stanów zlokalizowanych jest wciąż uzupełniane przez nośniki pochodzące ze studni kwantowej.





Dlatego też intensywność emisji z stanów zlokalizowanych jak i jej pozycja spektralna nie ulegają znaczącym zmianom na tym etapie ewolucji czasowej (Patrz rys. 5.8). Jednakże gdy rezerwuar nośników w postaci studni kwantowej zaczyna się opróżniać na skutek między innymi emisji spontanicznej, proces uzupełniania stanów zlokalizowanych, a w konsekwencji spadek intensywność fotoluminescencji z tych stanów. Równocześnie z powodu niecałkowitego obsadzenia stanów zlokalizowanych, możliwa staje się relaksacja nośników wewnątrz ogona gęstości stanów. Ten efekt powoduje spektralne przesuniecie się emisji ze stanów zlokalizowanych ku czerwieni w końcowym etapie zaniku fotoluminescencji. Dokładna analiza wpływu transferu nośników pomiędzy stanami zlokalizowanymi a stanami rozciągłymi w studni kwantowej na dynamikę fotoluminescencji na przykładzie studni GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs jest przedmiotem kolejnego podrozdziału.

5.2 Transfer nośników pomiędzy stanami zlokalizowanymi i rozciągłymi w studni GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs

Rysunek 5.11 (a) i (b) przedstawia krzywe zaniku fotoluminescencji ze studni GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs, zmierzone w różnych temperaturach dla energii odpowiadających emisji ze stanu podstawowego studni kwantowej (1.198 eV dla 10 K) oraz stanów zlokalizowanych (1.185 eV dla 10 K). Na wykresach tych można zaobserwować, że w zakresie temperatur (10 – 50) K zarówno dla emisji ze studni jak i stanów zlokalizowanych szybki zanik fotoluminescencji poprzedzony jest dość powolnym spadkiem jej intensywności.



Rys. 5.11 Krzywe zaniku fotoluminescencji dla energii odpowiadających emisji ze studni kwantowej (a) oraz emisji ze stanów zlokalizowanych (b). Linią ciągłą zaznaczone są krzywe dopasowania przy założeniu wykładniczego zaniku intensywności fotoluminescencji. (c) Czasy zaniku fotoluminescencji dla emisji ze stanów studniowych oraz zlokalizowanych.

Wraz ze wzrostem temperatury można zaobserwować cztery efekty: (i) czas zaniku fotoluminescencji ze studni kwantowej ulega stopniowemu wydłużeniu, (ii) obszar *plateau* staje się coraz mniej wyraźny (ulega skróceniu), (iii) skraca się czas zaniku fotoluminescencji ze stanów zlokalizowanych oraz (iv) wydłuża ze studni kwantowej. Obszar szybkiego zaniku fotoluminescencji został dopasowany przy założeniu zaniku

wykładniczego (czarne linie na rysunkach 5.11 (a) i (b)). Wyznaczone w ten sposób czasy przedstawione są na rysunku 5.11 (c). Czas zaniku fotoluminescencji ze studni kwantowej wydłuża się wraz ze wzrostem temperatury od 0.6 ns do 2.5 ns, podczas gdy czas zaniku fotoluminescencji ze stanów zlokalizowanych skraca się z 4 ns do około 3 ns przy wzroście temperatury od 10 K do 110 K. Powyżej temperatury 110 K emisja ze stanów zlokalizowanych niemal całkowicie zanika.

W celu dokładnego zrozumienia obserwowanych efektów, na podstawie wykonanych poprzednio obliczeń struktury pasmowej studni GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs (w przybliżeniu jednocząstkowym) wyznaczono parametry takie jak czas życia pary elektrondziura w stanie podstawowym studni kwantowej wg. relacji 5.1 oraz 5.2 [16]:

$$\tau_{QW} = \frac{1}{f_{QW}(n_{QW})} \frac{3\pi\varepsilon_0 2m_0 c^3}{ne^2 \omega_0^2},$$
(5.1)

gdzie

$$f_{QW}(n_{QW}) = \frac{2}{m_0} \frac{1/2m_0 \int |E_p \varphi_h \varphi_e|^2 dx}{E}$$
(5.2)

jest to tak zwana siła oscylatora (która zależy w tym wypadku od liczby nośników w studni), m_0 jest masą elektronu, E_p jest energią Kane, charakterystyczną dla danego materiału [8], n to współczynnik załamania, E to energia przejścia, a c to prędkość światła. Rezultaty obliczeń przedstawione są na rysunku 5.7 (b). W przypadku reżimów mocy stosowanych w eksperymencie czas rekombinacji promienistej nie zmienia się w sposób bardzo istotny i zawiera się w przedziale (5.5 – 6.0) ns, jednakże jest on wyraźnie dłuższy od eksperymentalnie wyznaczonego czasu zaniku fotoluminescencji ze studni kwantowej GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs w temperaturze 10 K, który wynosi jedynie 0.6 ns. Tak duża rozbieżność między obserwowanym czasem zaniku fotoluminescencji, a wartością teoretyczną oznacza, że proces rekombinacji nośników okupujących stany w studni kwantowej jest nie tylko wynikiem procesów rekombinacji promienistej, ale również wydajnych procesów rekombinacji niepromienistej, które znacząco skracają obserwowany czas zaniku fotoluminescencji.

Dynamika nośników w studniach kwantowych typu II

W poprzednim podrozdziale zostały przedstawione wyniki eksperymentalne, wskazujące na transfer nośników pomiędzy studnią kwantową a stanami zlokalizowanymi. Uwzględnienie tego zjawiska pozwala również na wytłumaczenie obserwowanych zmian w dynamice fotoluminescencji przy wzroście temperatury oraz dużych rozbieżności między przewidywaniami teoretycznymi а wynikami eksperymentalnymi. Tuż po wzbudzeniu, z powodu szybkiej relaksacji nośników zarówno do stanów studni kwantowej jak i do stanów zlokalizowanych, następuje chwilowe wysycenie tych ostatnich. Na tym etapie ewolucji tempo zaniku fotoluminescencji ze stanu podstawowego studni kwantowej jest determinowane głównie przez czas promienistej rekombinacji par elektron-dziura (okres powolnego spadku intensywności na rys. 5.11). Stała zaniku w tym przedziale wynosi około 4.5 ns, co jest już dosyć bliskie granicy oszacowanej na podstawie obliczeń teoretycznych. Jednakże wraz z upływem czasu nośniki zlokalizowane na stanach w obrębie przerwy energetycznej studni kwantowej rekombinują, zostawiając po sobie wolne stany. W niskiej temperaturze te stany są szybko obsadzane wskutek wychwytu nośników znajdujących się w studni. Proces ten sprawia, że zanik fotoluminescencji ze studni kwantowej gwałtownie przyśpiesza i obserwuje się skrócenie czasu zaniku emisji ze studni. Równocześnie zjawisko to powoduje, że stany zlokalizowane pozostają wysycone do czasu całkowitego opróżnienia stanów w studni kwantowej. Gdy emisja ze studni kwantowej ustaje, widoczne jest przyśpieszenie zaniku emisji ze stanów zlokalizowanych, co wynika z faktu, że nie są one już dopełniane. Należy podkreślić, że w niskiej temperaturze dominuje jednostronny transfer nośników ze stanów o wyższej energii do stanów o energii niższej. Jednak przy podnoszeniu temperatury wzrasta prawdopodobieństwo procesu odwrotnego tzn. uwalniania nośników ze stanów zlokalizowanych do studni kwantowej. W wyniku tego efektywność relaksacji nośników ze studni kwantowej do stanów zlokalizowanych ulega spowolnieniu i obserwowane jest wydłużenie czasu zaniku fotoluminescencji. Ponieważ w wyższych temperaturach stany zlokalizowane nie są już tak efektywnie uzupełniane, czas zaniku fotoluminescencji z nich ulega skróceniu. Nie należy się jednak spodziewać, że w temperaturze pokojowej czas zaniku fotoluminescencji będzie odpowiadał obliczeniom teoretycznym, gdyż wzrost temperatury powoduje również aktywację rekombinacji szeregu procesów

niepromienistej różnych od wspomnianej wymiany nośników pomiędzy stanami zlokalizowanymi, a stanami studni kwantowej.

W celu sprawdzenia scenariusza opisanego powyżej, zaproponowano trójpoziomowy model relaksacji, którego schemat przedstawiony jest na rysunku 5.12,

stany wzbudzone



Rys. 5.12 . Schemat modelu relaksacji nośników w układzie studni kwantowej z uwzględnieniem stanów zlokalizowanych.

ujęty w formie prostego układu równań kinetycznych (5.3):

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}n_E}{\mathrm{d}t} = -\frac{n_E}{\tau_{E \to QW}} - \frac{n_E}{\tau_{E \to LS}}, \\ \frac{\mathrm{d}n_{QW}}{\mathrm{d}t} = -\frac{n_{QW}}{\tau_{QW}} - \left(1 - \frac{n_{LC}}{N_{LC}}\right) \frac{n_{QW}}{\tau_{QW \to LS}} + \left(1 - \frac{n_{QW}}{N_{QW}}\right) \left(\frac{n_{LS}}{\tau_{LS \to QW}} + \frac{n_E}{\tau_{E \to QW}}\right), \quad (5.3)\\ \frac{\mathrm{d}n_{LS}}{\mathrm{d}t} = -\frac{n_{LS}}{\tau_{LS}} - \left(1 - \frac{n_{QW}}{N_{QW}}\right) \frac{n_{LS}}{\tau_{LS \to QW}} + \left(1 - \frac{n_{LS}}{N_{LS}}\right) \left(\frac{n_{QW}}{\tau_{QW \to LS}} + \frac{n_E}{\tau_{E \to QW}}\right). \end{cases}$$

Po procesie wzbudzenia nośniki o gęstości n_E relaksują do stanu podstawowego studni kwantowej oraz stanów zlokalizowanych z charakterystycznymi czasami $\tau_{E \to QW}$ oraz $\tau_{E \to LS}$ wynoszącymi 1 ps (czas ten odpowiada rzędowi częstotliwości rozpraszania na fononach akustycznych w GaAs, który stanowi główny mechanizm dyssypacji energii nośników w niskiej temperaturze w końcowym etapie relaksacji [83], [84]). Następnie nośniki znajdujące się w stanie podstawowym studni kwantowej n_{QW} lub stanach zlokalizowanych n_{LS} mogą zrekombinonwać promieniście. W prezentowanych symulacjach czasy rekombinacji promienistej ze stanów studni kwantowej i zlokalizowanych wynoszą odpowiednio $\tau_{QW} = 4.5$ ns oraz $\tau_{LS} = 3.5$ ns. Nośniki

zlokalizowane na defektach mogą być również wzbudzane termicznie, uwalniając się ze stanu zlokalizowanego do stanów studni kwantowej. Proces termicznego wzbudzenia nośnika zlokalizowanego do stanów w studni kwantowej jest charakteryzowany przez czas $\tau_{LS \rightarrow OW}$, a proces odwrotny, czyli wychwyt nośników ze studni kwantowej przez stany lokalizujące, charakteryzuje się czasem $au_{QW \to LS}$. Czynniki $\left(1 - \frac{n_{LC}}{N_{LC}}\right)$ oraz $\left(1-rac{n_{QW}}{N_{OW}}
ight)$ uwzględniają efekt wypełnienia stanów. Kluczową rolę w wyjaśnieniu obserwowanych efektów odgrywa czas transferu nośników do stanów zlokalizowanych $\tau_{QW \rightarrow LS}$ oraz charakterystyczny czas procesu odwrotnego $\tau_{LS \rightarrow QW}$. Wzajemny stosunek tych dwóch wielkości determinuje wydajność transferu nośników swobodnych do stanów zlokalizowanych. Wyniki symulacji, przedstawione na rysunku 5.13 (b), zostały otrzymane dla różnych wartości stosunku $\frac{\tau_{QW \to LS}}{\tau_{LS \to OW}} = \delta$ i wartości $\tau_{QW \to LS} = 1$ ps. Mała wartość parametru δ odpowiada niskiej temperaturze, w której następuje głównie wychwyt nośników przez stany lokalizujące. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie prawdopodobieństwo aktywacji nośników ze stanów zlokalizowanych, co oznacza, że wartość δ wzrasta. Na rysunku 5.13 zaprezentowane zostało porównanie wyników eksperymentalnych z wynikami symulacji.



Rys. 5.13 (a) Zmierzone krzywe zaniku fotoluminescencji, odpowiadające emisji ze stanów zlokalizowanych (linia czerwona) oraz studni kwantowej (linia niebieska) dla trzech różnych temperatur. (b) Wyniki symulacji dla różnych wartości parametru δ .

Zestawienie to dowodzi, że model z powodzeniem odtwarza zjawiska obserwowane w eksperymencie, tym samym potwierdzając słuszność przyjętego scenariusza relaksacji nośników. Zwiększenie tylko wartość parametru δ (pozostałe parametry nie były zmieniane w trakcie symulacji) wydłuża czas emisji ze studni kwantowej, przy jednoczesnym skróceniu zaniku ze stanów zlokalizowanych. Model z powodzeniem odtwarza również charakterystyczne *plateau*, obserwowane w początkowym etapie zaniku fotoluminescencji.

Na końcu tego rozdziału należy wspomnieć o zastosowanym w trakcie analizy wyników eksperymentalnych założeniu, że mamy do czynienia z rekombinacją monomolekularną. Jak opisano w rozdziale 2., kinetyka rekombinacji promienistej ekscytonów oraz swobodnych nośników różnią się w swej naturze. O ile rekombinacja ekscytonów jest procesem monomolekularnym i intensywność fotoluminescencji jest wprost proporcjonalna do liczby nośników, o tyle w przypadku rekombinacji typu pasmo-pasmo tempo rekombinacji jest proporcjonalne do iloczynu koncentracji dziur i elektronów. Należy podkreślić, że prezentowane badania nie rozstrzygają, który z typów rekombinacji promienistej jest dominujący w badanych strukturach. Z jednej strony w studniach typu II oczekuje się, że przestrzenna separacja nośników będzie przeciwdziałać formowaniu się ekscytonów, a przynajmniej znacznego obniżenia energii jego wiązania [85]. Z drugiej strony w badanej studni GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs bariera w paśmie przewodnictwa jest stosunkowo mała, więc nie można całkowicie wykluczyć formowania się ekscytonów (przynajmniej w niskiej temperaturze). Efekt lokalizacji może również prowadzić do przestrzennej korelacji elektronów i dziur, tworząc w ten sposób warunki do formowania się ekscytonów. Uwzględnienie tych wszystkich efektów przy analizie danych oraz formułowaniu równań kinetycznych byłoby bardzo skomplikowane. W celu weryfikacji, czy zastosowane uproszczenia nie są zbyt daleko idące, przeprowadzone zostały również symulacje przy założeniu wyłącznie rekombinacji bimolekularnej. Okazało się, że wyniki uzyskane w tych dwóch różnych podejściach nie różnią się od siebie jakościowo (w sensie obserwowanego zjawiska transferu nośników), dlatego też dla prostoty i przejrzystości przy analizie danych zdecydowano się na założenie o monomolekularnej naturze obserwowanej fotoluminescencji.

Dynamika nośników w studniach kwantowych typu II

przeprowadzona widm Podsumowując, analiza czasoworozdzielczych fotoluminescencji ze studni kwantowych GaAsSb/GaAs oraz GaAsSb/GaInAs wykazała, że emisja z tych struktur jest pod wpływem zmieniającego się w czasie ugięcia pasm. Dynamiczna zmiana potencjału studni kwantowej typu II związana jest z przestrzenną separacją nośników, które wytwarzają zależne od ich koncentracji pole elektryczne, które modyfikuje energię przejścia podstawowego. Energia ta silnie zależny od chwilowej koncentracji nośników, wraz ze spadkiem koncentracji których następuje przesunięcie emisji ku czerwieni. Obserwacje eksperymentalne zostały poparte obliczeniami struktury energetycznej studni kwantowej za pomocą samouzgodnionego rozwiązania równania Schröedingera z równaniem Poissona. Dodatkowo został wykazany istotny wpływ stanów lokalizujących, znajdujących się poniżej przerwy energetycznej, na dynamikę fotoluminescencji. W niskiej temperaturze obecność tych stanów skutkuje silnym skróceniem czasów zaniku fotoluminescencji ze studni kwantowej. Wzrost temperatury powoduje uwalnianie nośników ze stanów lokalizujących, co przekłada się na wydłużanie czasu zaniku fotoluminescencji ze studni kwantowej.

6 Dynamika nośników w studniach kwantowych GaInNAs/GaAs

W rozdziale tym przedstawione są wyniki badań eksperymentalnych oraz teoretycznych, dotyczących dynamiki relaksacji nośników i fotoluminescencji w studni kwantowej Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs, a w szczególności wpływu temperatury na dynamikę nośników w tym systemie materiałowym. Badania nad dynamiką nośników w studniach kwantowych GaNAs/GaAs oraz GaInNAs/GaAs były jak dotąd przedmiotem kilku prac eksperymentalnych [40], [42], [68], jak i teoretycznych [86]. Jednakże wpływ temperatury na charakterystyczne cechy kinetyki sygnału fotoluminescencji w tego typu studniach kwantowych nie był poruszany. Celem niniejszego rozdziału jest wykazanie, że wszystkie charakterystyczne cechy dynamiki fotoluminescencji ze struktur półprzewodnikowych rozrzedzanych azotem mogą być wyjaśnione oraz odtworzone w oparciu o model przeskakujących ekscytonów zaproponowany przez Baranovskii-ego [87]. Dzięki wprowadzonym modyfikacjom, prezentowany w niniejszym rozdziale model pozwala na uwzględnienie wpływu temperatury, mocy pobudzania oraz rekombinacji niepromienistej na dynamikę nośników i kinetykę fotoluminescencji.

Do pomiarów fotoluminescencji rozdzielonej w czasie wykorzystano układ opisany w rozdziale 3. Ponadto wyniki pomiarów fotoluminescencji rozdzielonej w czasie zostały uzupełnione o pomiary fotoluminescencji, przeprowadzone przy użyciu lasera półprzewodnikowego pracującego w trybie ciągłym oraz pomiary fotoodbicia. Dokładny opis układu do pomiarów fotoodbiciowych opisany jest w pracy [88]. Składał się on z lampy halogenowej jako źródła światła oraz lasera emitującego wiązkę o długości fali równej 660 nm, zapewniającego modulację ugięcia pasm w strukturze. Wiązka laserowa była modulowana za pomocą mechanicznego modulatora z częstotliwością 275 Hz. Sygnał fotoodbiciowy po przejściu przez monochromator o długości drogi optycznej 0.5m był rejestrowany w technice *lock-in* za pomocą termoelektrycznie chłodzonej diody GalnAs typu *pin.*

6.1 Dynamika fotoluminescencji w studniach GaInNAs/GaAs

Rysunek 6.1 przedstawia ewolucję w czasie widma fotoluminescencji dla stanu podstawowego studni kwantowej $Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs$, zmierzoną w czterech różnych temperaturach przy pobudzaniu impulsowym o średniej mocy 2 mW. Na rysunku tym można zaobserwować efekty charakterystyczne dla dynamiki fotoluminescencji w studniach GalnNAs/GaAs. Dla najniższych temperatur (rysunek 6.1 (a) i (b)) widma zaniku fotoluminescencji są wyraźnie asymetryczne, czas zaniku fotoluminescencji (τ_{PL}) jest dłuższy po ich niskoenergetycznej stronie w porównaniu z wysokoenergetyczną częścią.



Rys. 6.1 Obraz z kamery smugowej, przedstawiający zanik fotoluminescencji ze studni kwantowej Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs QW dla różnych temperatur próbki,

Porównanie krzywych zaniku dla różnych energii emitowanych fotonów w temperaturze 5 K przedstawione jest na rysunku 6.2, gdzie wyraźnie widoczne są różnice w tempie zaniku fotoluminescencji dla różnych energii detekcji. Dla poszczególnych krzywych zostały wyznaczone czasy zaniku fotoluminescencji przy założeniu wykładniczej ewolucji intensywności fotoluminescencji ($I(t) \sim \exp(-t/\tau_{PL})$). Czasy te przedstawione są na
rysunku 6.3 na tle scałkowanego po czasie widma fotoluminescencji. W temperaturze 5 K czasy zaniku fotoluminescencji zmieniają się w zakresie od około 0.3 ns dla wysokoenergetycznej części widma do około 2.0 ns dla jego niskoenergetycznej części. Obserwowana dyspersja czasów zaniku jest typowa dla struktur półprzewodnikowych, w których występują stany lokalizujące poniżej przerwy energetycznej [39], [42].



Rys. 6.2 Krzywe zaniku fotoluminescencji ze studni Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs dla różnych energii detekcji, mierzone w temperaturze 5 K.

Wraz ze wzrostem temperatury widma zaniku fotoluminescencji stają się bardziej symetryczne, tzn. nie występują już tak znaczące różnice w czasach zaniku pomiędzy nisko- i wysokoenergetyczną częścią widma. Dodatkowo czasy zaniku fotoluminescencji dla wszystkich energii detekcji skracają się, co jest widoczne na rysunkach 6.1 (c) i (d) oraz na rysunku 6.3. Zależność temperaturowa czasów zaniku fotoluminescencji dla energii 1.033 eV przedstawia rysunek 6.4 (a). Przy wzroście temperatury od 5 K do 60 K charakterystyczny czas zaniku fotoluminescencji skraca się od około 1 ns do około 0.06 ns. Zmianie ulega równocześnie dyspersja czasów zaniku. Na rysunku 6.3 można zobaczyć, że różnice pomiędzy wysoko- i niskoenergetycznymi czasami zaniku są znacznie mniejsze w temperaturze 40 K niż w temperaturze 5 K. Inaczej mówiąc,

dyspersja czasów zaniku staje się słabsza wraz ze wzrostem temperatury. W celu opisu tych zmian w sposób ilościowy została zaproponowana wielkość *Ds* (ang. *"Dispersion strength"*), która jest zdefiniowana w następujący sposób:

$$Ds = \frac{\tau_{PL}^{LE} - \tau_{PL}^{HE}}{\tau_{PL}^{LE}} \cdot 100\%,$$
(6.1)

gdzie wielkość τ_{PL}^{LE} jest czasem zaniku fotoluminescencji dla niskich energii (1.018 eV), a τ_{PL}^{HE} jest czasem zaniku dla wysokoenergetycznej części widma (1.041 eV). Energie te zostały wybrane w taki sposób, aby wyższa energia była tuż poniżej przerwy energetycznej, a niska energia odpowiada najniższej energii, dla której dane eksperymentalne były wysokiej jakości (wysoki stosunek sygnał/szum).



Rys. 6.3 Dyspersja czasów zaniku fotoluminescencji ze studni kwantowej Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs.

W rozważanym zakresie temperatur, (5 – 60) K, zmiana przerwy energetycznej jest znikoma [89], przez co energie związane z danym poziomem (grupą poziomów energetycznych) wybrane do analizy temperaturowych zmian dyspersji czasów zaniku są stałe w całym zakresie temperatur. Jak wynika z rysunku 6.4 (b) siła dyspersji *Ds* ulega systematycznemu zmniejszaniu od około 80% w temperaturze 5 K do 40% w temperaturze 60 K. Opisane powyżej zachowania widm czasoworozdzielczych fotoluminescencji są typowe dla półprzewodników AIII-BV rozrzedzonych azotem [40],

[42], [68]. Obserwowaną dyspersję czasów zaniku fotoluminescencji powszechnie tłumaczy się jako efekt relaksacji ekcytonów zlokalizowanych na stanach poniżej przerwy energetycznej, tworzących ogon gęstości stanów. Należy jednak podkreślić, że w dotychczasowej literaturze nie było prac wyjaśniających obserwowane efekty w sposób systematyczny, uwzględniający chociażby wpływ temperatury, czy mocy pobudzania na zmianę charakteru dyspersji oraz dynamikę sygnału fotoluminescencji.



Rys. 6.4 (a) Zależność czasu zaniku fotoluminescencji ze studni Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs od temperatury dla energii 1.033 eV. (b) Zależność siły dyspersji *Ds* od temperatury.

Opis teoretyczny dynamiki fotoluminescencji w półprzewodnikach, w których występuje duża liczba stanów lokalizujących był tematem kilku artykułów, w których zarówno podejścia analityczne [86], [90] jak i numeryczne [91] zostały wykorzystane do opisu wyników eksperymentalnych. Przedstawione tam analizy były jednak ograniczone do najniższych temperatur (<10K) i zakładały, iż gęstość par elektron-dziura w strukturze jest na tyle niska, że ogony gęstości stanów mogą być traktowane jako całkowicie nieobsadzone. Warunek ten może być trudny do spełnienia w przypadku pomiarów fotoluminescencji rozdzielonej w czasie, gdyż badane struktury pobudzane są przy pomocy lasera impulsowego gdzie chwilowa moc w impulsie jest rzędu kW przy średniej mocy pobudzania rzędu mW. W kolejnym podrozdziale prezentowane dane eksperymentalne będą poddane analizie za pomocą zmodyfikowanego modelu przeskakujących ekscytonów, który pozwala wyjaśnić oraz odtworzyć wyniki

eksperymentalne, charakterystyczne dla dynamiki fotoluminescencji w studniach kwantowych GaInNAs/GaAs.

6.2 Modelowanie dynamiki nośników w półprzewodnikach rozrzedzonych azotem

W roku 1998 Baranovskii wraz ze współpracownikami zaproponowali, wykorzystanie modelu przeskakujących ekscytonów (ang. hopping excitons) [92] do wyjaśnienia zachowania się fotoluminescencji w półprzewodnikach, w których występują ogony gestości stanów [87]. Był on wielokrotnie stosowany do opisu fotoluminescencji w półprzewodnikach rozcieńczanych azotem [86], [93], [94], jak i innych, w których występują liczne stany lokalizujące poniżej przerwy energetycznej [91], [95], [96], [97]. Jednakże w oryginalnej formie model ten nie uwzględniał efektu saturacji stanów lokalizujących, przez co wpływ mocy pobudzania nie mógł być w żaden sposób uwzględniony w symulacjach. Dodatkowo prezentowane w literaturze wyniki dotyczące dynamiki fotoluminescencji nie brały uwagę wpływu temperatury na zmiany obserwowane w zanikach fotoluminescencji. Poniżej przedstawiony jest zmodyfikowany model przeskakujących ekscytonów wraz z opisem kluczowych zmian, które pozwalają wziąć pod uwagę wpływ mocy pobudzania, temperatury oraz rekombinacji niepromienistej na dynamikę fotoluminescencji. Umożliwia on wyjaśnienie wszystkich charakterystycznych efektów, obserwowanych w pomiarach fotoluminescencji rozdzielonej w czasie ze studni kwantowych GalnNAs/GaAs, przedstawionych w poprzednim podrozdziale.

W modelu przeskakujących ekscytonów zakłada się, że związane siłą kulombowską pary elektron-dziura zachowują się w swoim zbiorze jak nieoddziałujące kwazicząstki, charakteryzujące się czasem życia τ_{rad} , które mogą być wychwytywane przez lokalne minima potencjału. Do modelowania dynamiki ekscytonów i wszystkich procesów z nią związanych, takich jak rekombinacja promienista oraz niepromienista, wykorzystywana jest technika Monte Carlo. W modelu tym bada się ewolucją czasową zbioru ekscytonów na pewnej dwuwymiarowej płaszczyźnie (o wymiarach $L \times L$) studni kwantowej, zawierającej N losowo rozmieszczonych (rozkład jednorodny) stanów lokalizujących. Energia poszczególnych stanów lokalizujących jest wybierana w sposób

losowy, jednakże w przestrzeni energii tworzą one wykładniczy ogon gęstości stanów (*DOS*) poniżej stanów studni kwantowej (krawędzi ruchliwości, ang. *mobility edge*). W przedstawionych dalej rozważaniach energia lokalizacji ma wartość ujemną, a jako poziom o zerowej wartości energii przyjmuje się krawędź ruchliwości.

$$DOS(E) = \frac{N}{L^2 E_0} \exp\left(\frac{E}{E_0}\right),$$
(6.2)

gdzie E_0 jest średnią głębokością lokalizacji. Taki rozkład energii stanów lokalizujących jest ogólnie przyjęty dla półprzewodników AIII-BV rozrzedzonych azotem [40], [41], [86], [93], [94], [98]. Ekscyton spułapkowany na stanie lokalizującym może zrekombinować promieniście, zostać aktywowany do stanów studni kwantowej (stać się ekscytonem swobodnym) lub przeskoczyć do innego centrum lokalizującego. Częstotliwość procesu rekombinacji promienistej jest odwrotnością czasu życia ekscytonu na stanie zlokalizowanym:

$$\nu_R = \tau_{rad}^{-1}.\tag{6.2}$$

Częstotliwość aktywacji ekscytonu zlokalizowanego na fluktuacji potencjału o energii E_i wynosi:

$$\nu_a = \nu_0 \exp\left(\frac{E_i}{k_b T}\right),\tag{6.3}$$

a przeskoku z zajętego stanu lokalizującego *i* do wolnego stanu lokalizującego *j* zdefiniowana jest przez formułę Millera-Abrahamsa:

$$v_{ij} = v_0 \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{\alpha} - \frac{E_j - E_i + |E_j - E_i|}{2k_b T}\right),$$
(6.4)

gdzie r_{ij} jest przestrznną separacją stanów lokalizujących o indeksach *i*, *j*, α jest długością zaniku funkcji falowej środka masy ekscytonu zlokalizowanego na defekcie, k_b jest stałą Boltzmanna, a *T* temperaturą. W powyższych trzech wzorach v_0 jest charakterystyczną częstotliwością przeskoku ekscytonów. Całkowita częstotliwość zaniku ekscytonu, zlokalizowanego na danym stanie lokalizującym wynosi:

$$v_i = v_r + v_{nr} + v_a + \sum_{i \neq j} v_{ij},$$
 (6.5)

gdzie wielkość v_{nr} jest częstotliwością niepromienistej rekombinacji ekscytonu, której sposób wprowadzenia do obliczeń zostanie szerzej opisany w dalszej części tego rozdziału. Czas pomiędzy kolejnymi procesami określany jest za pomocą:

$$t_i = -\frac{1}{\nu_i \ln(\theta)},\tag{6.6}$$

gdzie θ jest losową liczbą z przedziału (0,1).

Aby wziąć pod uwagę procesy rekombinacji niepromienistej, w pracy [93] został zaproponowany następujący scenariusz. Ekscyton aktywowany ze stanu zlokalizowanego do stanów rozciągłych studni kwantowej może być ponownie wychwycony przez centrum rekombinacji promienistej lub niepromienistej (wprowadzone są dwa rodzaje stanów lokalizujących, na jednych ekscyton rekombinuje w sposób promienisty, na drugich - niepromienisty). W takim modelu stosunek liczby centrów obu typów determinuje wydajność emisji (zjawisko gaszenia fotoluminescencji). W prezentowanym modelu zakłada się, że ten sam stan lokalizujący może mieć dwoistą naturę, może działać jako centrum rekombinacji promienistej lub niepromienistej. Kryterium rozróżnienia stanowi energia termiczna k_bT , determinowana przez temperaturę sieci krystalicznej. W niskich temperaturach, gdy energia termiczna jest mniejsza od energii wiązania ekscytonu, możliwa jest jego rekombinacja promienista. Gdy energia termiczna przekracza wartość energii wiązania pary elektron-dziura, wówczas ekscytony zlokalizowane na takim centrum zaczynają rekombinować w sposób niepromienisty. Wprowadzenie takiego mechanizmu rekombinacji niepromienistej do prezentowanego modelu umotywowane jest wynikami zawartymi w pracach [33], [99], które sugerują, że w zakresie niskich temperaturach w półprzewodnikach rozrzedzonych azotem za proces gaszenia fotoluminescencji odpowiedzialna jest dysocjacja ekscytonów. Biorąc ten fakt pod uwagę, przyjęto, że częstotliwość niepromienistej rekombinacji opisana jest następującą zależnością:

$$v_{nr} = v_d \exp\left(-\frac{E_X}{k_b T}\right),\tag{6.7}$$

gdzie E_X jest energią wiązania ekscytonu, a v_d jest częstością jego dysocjacji. Kolejną modyfikacją, jaka została poczyniona w stosunku do pierwotnej wersji modelu Baranovskii-ego, jest możliwość przeprowadzania symulacji dla różnej liczby ekscytonów

obecnych w rozważanym obszarze studni kwantowej oraz uwzględnienie rekombinacji ekscytonów swobodnych.

Podsumowując, w wykorzystanym w tej pracy modelu zakłada się możliwość zajścia następujących zdarzeń, przedstawionych schematycznie na rysunku 6.5:

 Swobodny ekscyton może zrekombinować promieniście, zdysocjować, lub być wychwyconym przez nieokupowany stan lokalizujący. Częstość wychwytu obliczana jest w następujący sposób:

$$v_{cap} = v_0 \frac{N_f}{N},\tag{6.8}$$

gdzie N_f jest liczbą nieobsadzonych stanów lokalizujących. Ekscyton swobodny rekombinuje z pewną losową energią z rozkładu normalnego, co odtwarza efekt poszerzenia jego linii emisyjnej, związany z niejednorodnościami składu materiału i szerokości studni.

 (ii) Zlokalizowany ekscyton może zrekombinować promieniście lub niepromieniście, zostać zaktywowany do krawędzi ruchliwości lub przeskoczyć do innego nieokupowanego stanu lokalizującego.



Rys. 6.5 Schemat możliwych procesów relaksacji, zawartych w modelu przeskakujących ekscytonów.

Algorytm symulacji, który pozwala uwzględnić obecność wielu ekscytonów, przedstawiony jest na rysunku 6.6. Dla chwili t = 0 tworzona jest lista zawierająca n_0 swobodnych ekscytonów. Dla pierwszego ekscytonu z listy losowany jest dany proces (z

prawdopodobieństwem proporcjonalnym do jego częstotliwości) oraz wyznaczany jest czas, po którym nastąpi kolejny losowy proces. Po każdym takim losowaniu ekscytony są sortowane na liście według czasu zajścia kolejnego procesu. W momencie gdy, ekscyton zrekombinuje (promieniście lub niepromieniście) jest on usuwany z listy. Dodatkowo w przypadku rekombinacji promienistej zapisywana jest energia rekombinującego ekscytonu i czas rekombinacji. Na podstawie tych danych tworzone są widma oraz krzywe zaniku fotoluminescencji. Procedury losowania procesów dla poszczególnych ekscytonów oraz sortowania powtarzane są do momentu, gdy wszystkie ekscytony zrekombinują.



Rys. 6.6 Algorytm symulacji dynamiki ekscytonów w ramach modelu przeskakujących ekscytonów.

Dla pewnej ustalonej populacji centrów lokalizujących symulacje są powtarzane wielokrotnie w celu uśrednienia i uwiarygodnienia wyników. W przypadku rekonstrukcji pomiarów makrofotoluminescencji (czyli takich, jakie są przedstawione w tej pracy) wyniki są dodatkowo uśredniane dla wielu populacji stanów lokalizujących w celu odtworzenia warunków eksperymentu, gdzie emisja zbierana jest ze znacznego obszaru próbki [100]. Kluczowymi dla wyników symulacji są następujące bezwymiarowe parametry: $v_0 \tau_{rad}$, $v_d \tau_{rad}$, $N\alpha^2/L^2$, E_X oraz E_0 [87], [93], [94]. Parametr $N\alpha^2/L^2$ wyznacza siłę sprzężenia pomiędzy stanami lokalizującymi i wzrasta wraz z koncentracją

stanów lokalizujących. W studniach GaInNAs/GaAs przyjmuje on wartości z przedziału (0.1, 1) [93]. $\nu_d \tau_r$ oraz E_X determinują wydajność oraz temperaturę, przy której aktywują się procesy rekombinacji niepromienistej, podczas gdy E_0 wpływa na poszerzenie widma fotoluminescencji. Prezentowane symulacje zostały przeprowadzone dla liczby stanów lokalizujących N = 2000. Wartości większości parametrów można wyznaczyć na podstawie pomiarów fotoluminescencji scałkowanej po czasie oraz w eksperymencie fotoodbicia, co zostanie zaprezentowane poniżej. Jedynym parametrem, który został założony w prezentowanych symulacjach jest $\nu_0 = 10^{12} \text{s}^{-1}$.

Rysunki 6.7 (a) i (b) przedstawiają odpowiednio widmo fotoodbicia (puste kropki) oraz scałkowane po czasie widma fotoluminescencji ze studni kwantowej Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs zmierzone przy niskiej i wysokiej intensywności mocy pobudzania. Wysoka intensywność (HE) pobudzania odpowiada sytuacji gdy struktura była pobudzana za pomocą skupionej wiązki lasera impulsowego (średnia moc 2 mW), a niska intensywność (LE) odpowiada pobudzaniu badanej studni kwantowej za pomocą nieskupionego światła z lasera pracującego w trybie ciągłym o mocy 5 mW. Krawędź ruchliwości (energia emisji swobodnego ekscytonu) w badanej strukturze może zostać określona na podstawie widma fotoodbicia, ponieważ z uwagi na absorpcyjny charakter tej metody jest ona nieczuła na stany zlokalizowane [101]. W celu określenia energii swobodnego ekscytonu widmo fotoodbiciowe został dopasowane przy użyciu wyrażenia Aspnesa [102]. Dodatkowo na dole wykresu 6.7(a) przedstawiony jest moduł rezonansu fotoodbiciowego [103]. Wyraźnie widoczne jest, że maksima widm fotoluminescencji, mierzonych zarówno przy niskiej jak i wysokiej intensywności pobudzania, znajdują się poniżej energii rezonansu fotoodbiciowego (energii swobodnego ekscytonu). Obserwowane przesunięcie maksimum fotoluminescencji w kierunku poniżej przerwy energetycznej (przesunięcie Stokesa) wyraźnie wskazuje, że obserwowana emisja pochodzi z rekombinacji zlokalizowanych ekscytonów. W celu określenia parametrów charakteryzujących populację stanów zlokalizowanych w badanej studni kwantowej, wykorzystano widmo zmierzone przy niskiej intensywności pobudzania. W tym wypadku założono, że populacja stanów zlokalizowanych może być traktowana jako nieobsadzona (znikome zapełnienie stanów zlokalizowanych), co w symulacjach odpowiada sytuacji, gdy tylko jeden ekscyton jest wprowadzony do struktury w chwili początkowej. W

pracach [98], [100] zostało wykazane, że poszerzenie fotoluminescencji (FWHM Akr. ang. full width at half maximum) zależy tylko od parametru E_0 , czyli średniej energii lokalizacji. Zależność ta jest liniowa i poszerzenie widma fotoluminescencji wynosi $FWHM = 3E_0$. W przypadku badanej studni kwantowej prowadzi to do $E_0 \approx 7$ meV. Równocześnie przesuniecie maksimum widma fotoluminescencji zależy zarówno od parametru E_0 jaki i $N\alpha^2/L^2$, ale gdy wartość E_0 jest już znana, określenie wielkości parametru $N\alpha^2/L^2$ możliwe jest na podstawie przesunięcia Stokesa.



Rys. 6.7 (a) Zmierzone widmo fotoodbicia studni Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs w temperaturze 5K (punkty) wraz z dopasowaną krzywą rezonansową (szara linia) oraz modułem rezonansu (przerywana linia); (b) Unormowane widma fotoluminescencji, uzyskane przy niskiej (LE) i wysokiej (HE) intensywności pobudzania wraz z symulowanymi widmami; (c) Termiczny zanik intensywności fotoluminescencji, uzyskany przy dużej intensywności pobudzania wraz z dopasowaniem przy pomocy krzywej Arrheniusa oraz wynikami symulacji.

Dobrą zgodność pomiędzy danymi eksperymentalnymi i symulacjami uzyskano dla $N\alpha^2/L^2 = 0.2$. Wyniki symulacji widma scałkowanego po czasie dla początkowej liczby ekscytonów n = 1 zaznaczone są czerwoną przerywaną linią na rysunku 6.7 (b), dane

eksperymentalne odpowiadające niskiej intensywności pobudzania oznaczono trójkątami. Należy zauważyć, że w przypadku pobudzania małej liczby nośników za pomocą lasera pracującego w trybie ciągłym wartość przesunięcia Stokesa wynosi około 20 meV i jest blisko dwa razy większa niż przy pobudzaniu struktury impulsem laserowym o dużej intensywności (ok. 13 meV). Oznacza to, że w drugim przypadku znacznie większa liczba nośników znajduje się w strukturze i stany lokalizujące są częściowo wysycone przy pomiarach fotoluminescencji rozdzielonej w czasie. Fakt ten musi być uwzględniony w symulacji. Okazuje się, że gdy początkowa liczba ekscytonów wynosi $n_0 = 1000$, czyli jest równa połowie liczby stanów lokalizujących, symulowane widmo fotoluminescencji bardzo dobrze odtwarza widmo zmierzone przy dużej intensywności pobudzania (kreskowana niebieska linia oraz odwrócone trójkąty na rysunku 6.7 (b)). Wartości parametrów $v_d \tau_{rad}$ (który jest *de facto* współczynnikiem A we wzorze (2.47)) oraz E_X mogą zostać wyznaczone z pomiarów termicznego gaszenia fotoluminescencji. Zmiany intensywności fotoluminescencji ze wzrostem temperatury zaprezentowane są na rysunku 6.7(c) (czarne romby) wraz z dopasowaniem przy pomocy formuły Arrheniusa (2.47) (czarna linia). Najlepsze dopasowanie zostało uzyskane dla wartości parametrów $v_d \tau_r = 27$ oraz $E_X = 8 \text{ meV}$ i takie wartości zostały użyte w symulacjach. Uzyskana wartość energii wiązania ekscytonu jest bliska wartości wyznaczonej w pracy [104] (8.5 meV) dla podobnej studni kwantowej. Wyniki symulacji termicznego gaszenia intensywności fotoluminescencji są również zaprezentowane na rysunku 6.7(c) (czerwone kwadraty). Także w tym wypadku uzyskano dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi. Ostatnim parametrem, potrzebnym w symulacjach dynamiki fotoluminescencji jest czas życia ekscytonu τ_{rad} , który został dobrany w ten sposób, by symulowane krzywe zaniku odpowiadały krzywym eksperymentalnym. W przypadku opisywanej studni kwantowej przyjęto $au_{rad} = 0.83$ ns. Wartości wszystkich parametrów użytych w modelu zebrane są w tabeli I.

$ au_{rad}$	ν_d	v_0	Ν	$N\left(\frac{\alpha}{L}\right)^2$	E ₀	E _{nr}	n_0
0.83 ns	30 ns ⁻¹	1000 ns ⁻¹	2000	0.2	7 meV	8 meV	1000

Tabela I Wartości parametrów użytych w symulacjach.

Rysunek 6.8 przedstawia porównanie zaników fotoluminescencji, zmierzonych w temperaturze 5 K (otwarte punkty) z wynikami symulacji (czerwona linia) dla trzech energii emitowanych fotonów. Zgodność pomiędzy danymi eksperymentalnymi a symulacjami jest bardzo dobra dla wszystkich trzech energii. W celu dokładniejszego porównania wyników pomiarów z obliczeniami teoretycznymi, krzywe zaniku (zarówno uzyskane w wyniku symulacji jak i pomiarów) zostały dopasowane przy pomocy zaniku wykładniczego ($I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_{PL})$).



Rys. 6.8 Porównanie zmierzonych krzywych zaniku fotoluminescencji ze studni Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs (punkty) oraz wyników symulacji (czerwona krzywa) dla różnych energii emisji.

Wyznaczone czasy zaniku fotoluminescencji w temperaturach 5 K i 40 K dla różnych energii przedstawione są na rysunku 6.9. Wyraźnie widać, że model przeskakujących ekscytonów odtwarza efekt dyspersji czasów zaniku fotoluminescencji. Wskazuje to, że dyspersja czasów zaniku jest rezultatem przeskakiwania ekscytonów z płytkich stanów lokalizujących do stanów głębszych. Czasy zaniku fotoluminescencji ulegają skróceniu po wysokoenergetycznej stronie widma w wyniku transferu ekscytonów do niżej położonych stanów lokalizujących. Równocześnie transfer

ekscytony nie posiadają wystarczającej energii termicznej, by zostać aktywowanymi do wyżej położonego stanu. W wyniku asymetrii pomiędzy częstotliwością przeskoków ekscytonów "w górę" oraz w "dół", czas zaniku fotoluminescencji po niskoenergetycznej stronie jest wydłużony, na skutek uzupełniania głębszych stanów lokalizujących przez relaksujące ekscytony. Wraz ze wzrostem temperatury energia termiczna ekscytonów wzrasta, wynikiem czego rośnie również efektywność transferu ekscytonów z głębokich do płytkich stanów lokalizujących. Objawia się to zmniejszeniem dyspersji czasów zaniku fotoluminescencji. Ponadto wraz ze wzrostem temperatury skraca się czas zaniku dla wszystkich energii emisji.



Rys. 6.9 Porównanie dyspersji zmierzonych czasów zaniku fotoluminescencji ze studni Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs (okrągłe punkty) z wynikami symulacji (kwadratowe punkty) dla temperatur 5 K (kolor niebieski) oraz 40 K (kolor czerwony).

Skrócenie czasów zaniku fotoluminescencji związane jest z termiczną aktywacją procesów rekombinacji niepromienistej, co jest w opisywanym modelu uwzględnione poprzez równanie (6.7). Rysunek 6.10 (a) przedstawia porównanie czasów zaniku fotoluminescencji uzyskanych z pomiarów fotoluminescencji rozdzielonej w czasie (punkty) i z symulacji (linia ciągła) dla energii 1.033 eV. Dla niskich temperatur (< 40 K) zgodność pomiędzy obliczeniami teoretycznymi i eksperymentem jest bardzo dobra. Dla wyższych temperatur (> 40 K) zgodność jest nieco słabsza, co może świadczyć o

aktywacji innych procesów rekombinacji niepromienistej, które nie są uwzględnione w modelu (np. ucieczka nośników ze studni do barier [28], [33]).



Rys. 6.10 porównanie symulowanych zależności czasu zaniku fotoluminescencji dla energii emisji 1.033 eV (a) oraz siły dyspersji *Ds* (b) od temperatury z wynikami eksperymentalnymi dla studni Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs.

Zmiany siły dyspersji fotoluminescencji *Ds*, uzyskane w wyniku pomiarów (kwadraty na rys. 6.10) jak i symulacji (linia ciągła na rys. 6.10), przedstawione są na rysunku 6.10 (b). Model przeskakujących ekscytonów, jak widać, dobrze odtwarza również temperaturowe zmiany dyspersji czasów zaniku. Jak już zostało napisane, podniesienie temperatury powoduje wzrost prawdopodobieństwa transferu ekscytonów z głębszych do płytszych stanów lokalizujących, przez co maleje różnica pomiędzy czasami zaniku fotoluminescencji pomiędzy nisko i wysokoenergetyczną częścią widma. W efekcie tego różnica czasów zaniku fotoluminescencji dla różnych części widma oraz siła dyspersji (*Ds*) zmniejszają się, co przedstawione jest na rysunku 6.10 (b).

Podsumowując, pokazano, że w niskiej temperaturze emisja ze studni Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs zdominowana jest przez rekombinację ekscytonów zlokalizowanych na stanach poniżej przerwy energetycznej. Z powodu relaksacji nośników do najniżej położonych stanów lokalizującujących, w widmach fotoluminescencji występuje dyspersja czasów zaniku w niskiej temperaturze. Wzrost temperatury wpływa na dynamikę nośników i fotoluminescencji, co objawia się poprzez: (i) redukcję czasów zaniku fotoluminescencji oraz (ii) zmiany (osłabienie) ich dyspersji.

Jak zostało pokazane, wszystkie przedstawione charakterystyczne efekty dla dynamiki fotoluminescencji w tego typu studniach mogą być wytłumaczone przy użyciu modelu przeskakujących ekscytonów, którego parametry można wyznaczyć z prostych pomiarów fotoluminescencji scałkowanej w czasie oraz fotoodbicia.

W niniejszym rozdziale przedstawione są wyniki badań wpływu temperatury wygrzewania na wydajność emisji oraz wychwytu nośników (ang. *carrier collection*) przez studnię kwantową Ga_{0.66}In_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.022}/GaN_{0.008}As_{0.992}/GaAs. Wyniki te wskazują, że wzrost intensywności fotoluminescencji ze studni GalnNAsSb wynika nie tylko z poprawy jakości optycznej materiału, z którego wykonana jest studnia kwantowa ale również z poprawy wydajności wychwytu nośników. Okazuje się, że wydajność fotoluminescencji z takich struktur jest wypadkową wydajności wychwytu oraz wydajności emisji promienistej nośników ze studni, dla których optymalne temperatury wygrzewania mogą być różne. Korelacja wyników pomiarów fotoluminescencji rozdzielonej w czasie z pomiarami bezkontaktowego elektroodbicia (*contactless electroreflectance* CER) wskazuje, że zmiany w wydajności kolekcji nośników przez studnie kwantową związane są ze zmianą zagięcia pasm w warstwach w bezpośrednim sąsiedztwie obszaru studni kwantowej pod wpływem wygrzewania w różnych temperaturach.

Wszystkie pomiary przedstawione w tym rozdziale zostały wykonane w temperaturze pokojowej. Pomiary widm fotoluminescencji zostały przeprowadzone przy użyciu lasera półprzewodnikowego, pracującego w trybie ciągłym, emitującego światło o długość fali 660 nm. Widmo fotoluminescencji było analizowane przy użyciu monochromatora o długości drogi optycznej 0.3 m i rejestrowane za pomocą InGaAsowej kamery CCD. W pomiarach fotoluminescencji rozdzielonej w czasie wykorzystany był układ opisany w rozdziale 3. W przypadku pomiarów bezkontaktowego elektroodbicia próbka była montowana w kondensatorze z półprzezroczystą elektrodą zrobioną z siatki miedzianej. Odległość próbki od półprzezroczystej okładki wynosiła około 0.2 mm. Do kondensatora przyłożone było napięcie modulujące o częstotliwości 285 Hz i amplitudzie 1.8 kV. Informacje na temat układu do pomiarów bezkontaktowego elektroodbicia można znaleźć w pracy [88].

7.1 Analiza pomiarów fotoluminescencji oraz fotoluminescencji rozdzielonej w czasie

Jest ogólnie przyjętym, że związana z wygrzewaniem poprawa jakości optycznej materiałów półprzewodników rozcieńczonych azotem wynika z usuwania defektów punktowych, związanych z wbudowywaniem się azotu [66], [70]. Poprawa jakości optycznej jest zazwyczaj badana i oceniana przy pomocy pomiarów intensywności fotoluminescencji, która powinna być największa dla materiału o najlepszej jakości. O ile takie rozumowanie nie budzi większych wątpliwości w przypadku materiałów objętościowych, o tyle w przypadku studni kwantowej intensywność fotoluminescencji zależy nie tylko od jakości materiału, z którego jest ona wykonana, ale również od wydajności wychwytu nośników przez studnię kwantową, która z kolei zależy od jakości optycznej barier oraz zagięcia pasm w pobliżu studni kwantowej. W szczególności w przypadku studni kwantowych typu GalnNAsSb/GaAs zostało wykazane, że ugięcie pasm w ich pobliżu może zmieniać się w znaczny sposób na skutek wygrzewania [105]. Związane jest to z tym, że niewygrzany materiał GaInNAsSb ma wiele defektów, które wiążą poziom Fermiego w pobliżu jego energii stabilizacji [106]. W procesie wygrzewania większość tych defektów jest usuwana (lub zmienia swoją naturę), wskutek czego przesuwa się położenie poziomu Fermiego w materiale GalnNAsSb, zmieniając równocześnie zagięcie pasm w pobliżu studni kwantowej [105], co może mieć wpływ na wydajność wychwytu nośników. Aspekt ten do tej pory nie był badany w przypadku studni kwantowych wytworzonych z użyciem półprzewodników rozrzedzonych azotem, jednakże wiadomo, że obecność wbudowanego pola elektrycznego w strukturze, zawierającej studnię kwantową może poprawić wydajność kolekcji nośników, co zostało pokazane dla studni, w których występuje gradient składu [107], [108], [109].

Rysunek 7.1 przedstawia widma fotoluminescencji (zmierzone w temperaturze pokojowej) ze studni kwantowych Ga_{0.66}In_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.022}/GaN_{0.008}As_{0.992}/GaAs wygrzewanych w różnych temperaturach, zmierzone przy pobudzaniu laserem emitującym światło o długości fali 660 nm, pracującym w trybie ciągłym. Można zaobserwować, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania maksimum

fotoluminescencji przesuwa się w stronę wyższych energii. Jest to dobrze znany efekt dla tego układu materiałowego, związany z rekonfiguracją otoczeń atomów azotu (z galowych na indowe) pod wpływem wygrzewania [110], [111].

W przypadku studni kwantowych wygrzewanie ma dwojaki wpływ na wydajność procesów rekombinacji niepromienistej: (i) zmienia liczbę defektów punktowych, odpowiedzialnych za rekombinację niepromienistą [68], [112], [113] oraz (ii) zmniejsza nieciągłość pasm, co może skutkować przyśpieszoną ucieczką nośników ze studni [28], [29]. Należy podkreślić, że wygrzewanie w zbyt wysokiej temperaturze może również prowadzić do tworzenia dodatkowych defektów. Zarówno rekombinacja poprzez defekty punktowe jak i ucieczka nośników ze studni zmniejszają intensywność fotoluminescencji i w ten sposób wpływają na jakość optyczną struktury. W rozdziale tym kwestia tego, który z tych mechanizmów jest dominujący nie będzie rozstrzygana, nie ma to jednak większego znaczenia dla przedstawionej dalej analizy.



Rys. 7.1 Widmo fotoluminescencji w temperaturze pokojowej ze studni kwantowych Ga_{0.66}In_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.022}/ GaN_{0.008}As_{0.992}/GaAs wygrzewanych w różnych temperaturach.

Analizując widma fotoluminescencji przedstawione na rysunku 7.1, można dojść do wniosku, że optymalną temperaturą wygrzewania dla badanych studni jest 720^oC, gdyż intensywność fotoluminescencji jest wtedy największa. Wydajność fotoluminescencji ze studni kwantowej (η) zależna jest od dwóch czynników: (i) liczby

nośników, które dotrą do studni kwantowej (badane struktury, zarówno przy pobudzaniu laserem impulsowym jak i pracującym w trybie ciągłym, były pobudzane powyżej bariery GaAs) czyli wydajności wychwytu nośników (η_{col}) oraz (ii) liczby nośników, które zrekombinują promieniście czyli wydajności rekombinacji promienistej (η_{rad}). Typowy pomiar scałkowanej po czasie fotoluminescencji daje informację jedynie na temat iloczynu tych dwóch wielkości:

$$I_{PL} \sim \eta = \eta_{col} \eta_{rad} \tag{7.1}$$

i na jego podstawie trudno jest uzyskać informacje na temat η_{col} i η_{rad} w sposób niezależny. Informację na temat tych dwóch wielkości można jednak uzyskać, badając relaksację nośników w studni kwantowej poprzez obserwację ewolucji intensywności fotoluminescencji. Przy założeniu, że kształt studni kwantowej pod wpływem wygrzewania nie ulega znaczącej zmianie (inaczej mówiąc siła oscylatora przejścia podstawowego nie zmienia się), można przyjąć, że czas rekombinacji promienistej (τ_{rad}) jest stały we wszystkich badanych strukturach. Przy takim założeniu różnice w czasach zaniku fotoluminescencji (τ_{PL}) ze studni wygrzewanych w różnych temperaturach wynikają z różnych czasów rekombinacji niepromienistej (τ_{nr}). Ponieważ czas zaniku fotoluminescencji związany jest z czasami rekombinacji promienistej i niepromienistej poprzez następującą formułę:

$$\frac{1}{\tau_{PL}} = \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_{rad}},$$
(7.2)

można przyjąć, że η_{rad} jest proporcjonalna do τ_{PL} (dłuższy czas zaniku oznacza słabszą wydajność rekombinacji niepromienistej). Z drugiej strony wydajność kolekcji nośników jest odwrotnie proporcjonalna do czasu narostu fotoluminescencji τ_R [108]. Krzywa narostu fotoluminescencji analizowana jest zazwyczaj przy pomocy następującej formuły:

$$I_{PL}(t) = A\left(\exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{PL}}\right)\right),\tag{7.3}$$

z której można wyznaczyć czas narostu fotoluminescencji τ_R . Dla wszystkich wygrzewanych struktur krzywe zaniku wzięte w maksimum fotoluminescencji zostały

przeanalizowane w ten sposób. Wyznaczone czasy narostu fotoluminescencji przedstawione są na rysunku 7.2 (a) wraz z przykładowym dopasowaniem (rys. 7.2 (b)).



Rys. 7.2 (a) Zależność czasu narostu fotoluminescencji od temperatury wygrzewania studni kwantowych Ga_{0.66}In_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.022}/ GaN_{0.008}As_{0.992}/GaAs, (b) krzywa zaniku dla próbki wygrzewanej w temperaturze 720⁰C wraz z dopasowaniem przy pomocy formuły (7.3).

Fotoluminescencja ze wszystkich struktur wykazuje szybki narost w granicach (20-40) ps. Takie czasy narostu są typowe dla półprzewodników typu III-V w temperaturze pokojowej [114], [115]. Jak widać, wyznaczone czasy narostu fotoluminescencji są na granicy rozdzielczości układu eksperymentalnego (20 ps) i obarczone są znaczną niepewnością pomiarową. Dlatego też w celu badania zmian wydajności w kolekcji nośników zdecydowano o zastosowaniu innego kryterium.

Rysunek 7.3 przedstawia schematycznie proces relaksacji nośników znajdujących się w barierze. Nośniki takie mogą zostać wychwycone przez studnię lub utracone w wyniku procesu rekombinacji w barierze. Czas wychwytu przez studnię oznaczony jest jako τ_{col} , podczas gdy τ_B oznacza czas rekombinacji w barierze. Nośniki, które dotrą do studni kwantowej rekombinują z czasem τ_{PL} (który jest wypadkową czasów rekombinacji

promienistej i niepromienistej). Kinetyka takiego dwupoziomowego układu może być opisana przy pomocy następującego układu równań różniczkowych:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}n_B}{\mathrm{d}t} = -\frac{n_B}{\tau_B} - \frac{n_B}{\tau_{col}} \\ \frac{\mathrm{d}n_{QW}}{\mathrm{d}t} = \frac{n_B}{\tau_B} - \frac{n_{QW}}{\tau_{PL}} \end{cases}$$
(7.4)





gdzie n_B i n_{QW} oznaczają liczbę nośników odpowiednio w barierze i w studni. Powyższy układ równań został rozwiązany dla różnych czasów wychwytu τ_{col} i czasów zaniku fotoluminescencji ze studni τ_{PL} przy założeniu, że w chwili początkowej wszystkie nośniki znajdowały się w barierze. Uzyskane zależności czasowe liczby nośników w studni przedstawione są na rysunku 7.4. Na podstawie tych krzywych można wnioskować, że wydłużenie czasu wychwytu τ_{cap} z 0.02 ns do 0.05 ns przy zachowaniu pozostałych parametrów bez zmian powoduje znaczący spadek maksymalnej liczby nośników w studni (rys. 7.4(a)). Skrócenie czasu zaniku fotoluminescencji z 0.7 ns do 0.2 ns nie zmienia tymczasem w sposób znaczący maksymalnej liczby nośników w studni, a jedynie zwiększa tempo ich ubywania. Rezultat ten oznacza, że wartość maksimum krzywej zaniku fotoluminescencji (która jest proporcjonalna do liczby nośników w studni) może być wykorzystana jako miara wydajności wychwytu nośników przez studnie kwantową. Im wyższa maksymalna wartość krzywej zaniku fotoluminescencji, tym krótszy czas τ_{col} i większa wydajność wychwytu nośników η_{col} .



Rys. 7.4 Zależności czasowe $n_{QW}(t)$ dla różnych wartości au_{cap} i au_{PL} , uzyskane w wyniku rozwiązania układu równań (7.4).

Rysunek 7.5 przedstawia krzywe zaniku dla trzech studni kwantowych GalnNAsSb, wygrzanych w różnych temperaturach. Widoczne jest, że krzywe zaniku fotoluminescencji z tych trzech struktur charakteryzują się różnymi: (i) czasami zaniku fotoluminescencji, (ii) maksymalnymi intensywnościami i (iii) polami pod krzywą. Dla serii studni kwantowych wygrzewanych w różnych temperaturach zostały wyznaczone następujące parametry: (i) τ_{PL} , (ii) I_0 czyli maksymalna wartość krzywej zaniku oraz (iii) I_{PL} , oznaczający pole pod krzywą tzn. scałkowaną po czasie intensywność fotoluminescencji. Zostały one naniesione na wykres, przedstawiony na rysunku 7.6. Zgodnie z przedstawioną powyżej dyskusją, te trzy parametry: τ_{PL} , I_0 i I_{PL} są proporcjonalne odpowiednio do η_{rad} , η_{col} i η . Najdłuższy czas zaniku fotoluminescencji τ_{PL} skraca się wraz z ich wzrostem (rysunek 7.6 (a)). Oznacza to, że wzrasta wydajność rekombinacji niepromienistej i pogarsza się jakość optyczna obszaru studni kwantowej.



Rys. 7.5 Krzywe zaniku fotoluminescencji dla trzech studni kwantowych Ga_{0.66}In_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.022}/ GaN_{0.008}As_{0.992}/GaAs wygrzewanych w różnych temperaturach. Krzywe zaniku odpowiadają maksimum widma fotoluminescencji.

Dosyć często jako miarę jakości optycznej struktur przyjmuje się również poszerzenie połówkowe widma fotoluminescencji (FWHM), które zaprezentowane jest na rysunku 7.7. Jak widać, najmniejszą wartością poszerzenia widma charakteryzują się studnie wygrzewane w temperaturach 680°C i 700°C. Dla studni wygrzewanych w wyższych temperaturach poszerzenie to wzrasta o około 30%. Rezultat ten bardzo dobrze zgadza się z wnioskami wyciągniętymi z analizy czasów zaniku fotoluminescencji. Próbki o najmniejszym poszerzeniu widma fotoluminescencji charakteryzują się najdłuższym czasem jej zaniku, co świadczy o najlepszej jakości materiału studni kwantowej.

Największa wartość parametru I_0 czyli najlepsza wydajność wychwytu nośników obserwowana jest dla studni wygrzewanej w temperaturze 760°C (rys. 7.6(b)), podczas gdy największa intensywność fotoluminescencji scałkowanej po czasie I_{PL} obserwowana jest dla próbki wygrzewanej w temperaturze 720°C (rys 7.6(c)). Warto podkreślić, że pomiary intensywności fotoluminescencji (rys. 7.1) wzbudzanej przy pomocy lasera pracującego w trybie ciągłym wskazują, że optymalną temperaturą wygrzewania jest 720°C, co jest spójne z rezultatem przedstawionym na rysunku 7.6(c). Wskazuje to, że intensywność scałkowanej fotoluminescencji związana jest z iloczynem wydajności wychwytu nośników przez studnię kwantową oraz rekombinacji promienistej, ale

optymalne temperatury wygrzewania dla tych dwóch procesów (wychwytu i rekombinacji promienistej) mogą być różne (jak w przypadku opisywanych struktur).



Rys. 7.6 (a) Czasy zaniku fotoluminescencji τ_{PL} , (b) maksymalna intensywność krzywej zaniku I_0 oraz (c) scałkowana intensywność fotoluminescencji I_{PL} dla studni kwantowych Ga_{0.66}In_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.022}/ GaN_{0.008}As_{0.992}/GaAs wygrzewanych w różnych temperaturach.



Rys. 7.7 Zależność poszerzenia połówkowego widma fotoluminescencji od temperatury wygrzewania dla studni kwantowych Ga_{0.66}In_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.022}/

GaN_{0.008}As_{0.992}/GaAs.

Najlepszą jakością optyczną (wydajnością rekombinacji promienistej) cechuje się studnia wygrzewana w temperaturze 700°C, ale z uwagi na słabą wydajność wychwytu nośników przez nią, intensywność scałkowanej po czasie fotoluminescencji jest stosunkowo niska. Z drugiej strony studnia kwantowa wygrzewana w temperaturze 760°C ma najwyższą wydajność wychwytu nośników, ale z uwagi na silną rekombinację niepromienistą w jej obszarze (krótki czas τ_{PL}) całkowita wydajność η również nie jest najwyższa. Największa intensywność scałkowanej fotoluminescencji obserwowana jest dla struktury wygrzewanej w temperaturze 720°, która ma zarówno dosyć wysoką wydajność kolekcji nośników jak i rekombinacji promienistej.

7.2 Wpływ wygrzewania na zagięcie pasm w strukturze

W celu znalezienia fizycznych przyczyn zmian wydajności wychwytu nośników przez studnię kwantową w wyniku wygrzewania w różnych temperaturach, przeprowadzone zostały pomiary bezkontaktowego elektroodbicia, które pozwalają badać natężenie wbudowanego pola elektrycznego w strukturach półprzewodnikowych [105], [106], [116]. Rysunek 7.8 przedstawia widmo bezkontaktowego elektroodbicia dla studni kwantowej Ga_{0.66}In_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.022}/GaN_{0.008}As_{0.992}/GaAs wygrzewanej w temperaturze 760⁰C. W widmie tym oprócz przejść optycznych, pochodzących ze studni kwantowej Ga_{0.66}In_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.02} (11H – przejście pomiędzy pierwszym poziomem elektronowymi i pierwszym ciężkodziurowym, 2 HH przejście pomiędzy drugim poziomem elektronowymi i drugim ciężkodziurowym) oraz barier GaNAs (LH przejście lekkodziurowe i HH przejście ciężkodziurowe), można zaobserwować wyraźne przejścia związane z absorpcją światła przez GaAs (dla energii 1.42 eV). Z uwagi na fakt, że głębokość próbkowania w technice bezkontaktowego elektroodbicia jest mała [117], rezonans związany z przejściem w GaAs można przypisać do wierzchniej warstwy przykrywającej studnię kwantową. Powyżej przejścia w warstwie GaAs można zaobserwować także oscylacje Franza-Kelysha (FKO), które są charakterystyczne dla absorpcji w warstwach objętościowych z wbudowanym jednorodnym polem elektrycznym.



Rys. 7.8 Widmo bezkontaktowego elektroodbicia dla studni kwantowych Ga_{0.66}ln_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.022}/ GaN_{0.008}As_{0.992}/GaAs wygrzewanych w temperaturze 760⁰C. Strzałki wskazują na energię przejść optycznych z obszaru studni GaInNAsSb, barier GaNAs oraz warstwy wierzchniej GaAs. Cyfry oznaczają numery ekstremów oscylacji FKO.

Natężenie pola elektrycznego w wierzchniej warstwie GaAs może być wyznaczone poprzez analizę oscylacji FKO [106]. Ich Lokalne ekstrema opisane są następującą zależnością:

$$n\pi = \varphi_0 + \frac{4}{3} \left[\frac{E_n - E_g}{\hbar \theta} \right]^{3/2},$$
 (7.5)

gdzie n jest numerem ekstremum, φ_0 jest fazą, E_n oznacza energię n-tego ekstremum, E_g to wartość energii przerwy wzbronionej, a θ jest energią elektrooptyczna, określoną wzorem:

$$(\hbar\theta)^3 = \frac{e^2\hbar^2 F^2}{2\mu},$$
(7.6)

gdzie μ jest masą zredukowaną elektronu i dziury, która dla GaAs wynosi 0.055 m₀ [8]. Przekształcając równania (7.5) i (7.8), można pokazać, że zależność $\frac{4}{3\pi} (E_n - E_g)^{3/2}$ od n jest liniowa, a jej współczynnik nachylenia jest proporcjonalny do natężenia pola elektrycznego F. Rysując wykresy tej zależności, można zatem określić natężenie wbudowanego pola elektrycznego.





Rysunek 7.9 przedstawia takie wykresy dla badanych studni kwantowych Ga_{0.66}In_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.022}/GaN_{0.008}As_{0.992}/GaAs. W przypadku próbki wygrzewanej w temperaturze 680^OC nie udało się zaobserwować oscylacji FKO, co oznacza, że wbudowane pole elektryczne jest bardzo słabe. Porównując nachylenie prostych na rysunku 7.9 można zauważyć, że wygrzewanie modyfikuje natężenie pola elektrycznego w strukturze. Zmiany te związane są ze zmianą koncentracji defektów w warstwie studni, co przekłada się na zmianę gęstości ładunku i odległości poziomu Fermiego od dna pasma przewodnictwa w obszarze studni [105], [118], co jest schematycznie przedstawione na rysunku 7.9. Przy założeniu, że wygrzewanie nie wpływa na położenie poziomu Fermiego na powierzchni warstwy GaAs [105], zmiany w koncentracji defektów

wewnątrz studni będą modyfikować wartość natężenia wbudowanego pola elektrycznego.

Wyznaczone wartości pola elektrycznego w warstwie GaAs (wypełnione czarne romby) wraz z parametrem I_0 (kwadraty) przedstawione są na rysunku 7.10 jako funkcja temperatury wygrzewania. Wyraźnie widoczna jest korelacja pomiędzy parametrem I_0 (czyli wydajnością wychwytu nośników) a natężeniem pola elektrycznego w warstwie GaAs, przykrywającej studnię kwantową. Najsilniejsze pole elektryczne (oberwane w strukturze wygrzewanej w 760°C) odpowiada najwyższej wydajność wychwytu nośników przez studnię kwantową. Równocześnie małe natężenie pola elektrycznego skutkuje spadkiem wydajności wychwytu nośników.



Rys. 7.10 Wartość natężenia wbudowanego pola elektrycznego w warstwie GaAs przykrywającej studnie Ga_{0.66}In_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.022}/ GaN_{0.008}As_{0.992}/GaAs wygrzane w różnych temperaturach wraz z maksymalną wartością krzywej zaniku fotoluminescencji.

Obserwowane zmiany mogą być zrozumiane, jeśli weźmie się pod uwagę to, że głównym źródłem fotoluminescencji w badanych strukturach są nośniki generowane w warstwie GaAs, przykrywającej studnię kwantową (struktura była pobudzana powyżej przerwy wzbronionej GaAs). Silne pole elektryczne w warstwie GaAs kieruje elektrony w stronę

studni kwantowej, dzięki czemu docierają one do niej szybciej i w większej liczbie (co jest schematycznie przedstawione na rysunku 7.9). Rola dziur w tym procesie prawdopodobnie nie jest zbyt istotna z uwagi na ich niską ruchliwość w porównaniu do elektronów przez co nie są on tak podatne na zmiany wbudowanego pola elektrycznego.

Podsumowując niniejszy rozdział, pokazano, że wygrzewanie wpływa na wydajność fotoluminescencji w studniach kwantowych Ga_{0.66}In_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.022}/ GaN_{0.008}As_{0.992}/GaAs w dwojaki sposób: (i) poprzez poprawę jakości optycznej materiału studni oraz (ii) wzrost wydajności wychwytu nośników przez studnię kwantową. Całkowita wydajność fotoluminescencji jest iloczynem dwóch czynników, η_{rad} i η_{col} , dla których optymalne temperatury wygrzewania mogą być różne. Porównanie wyników pomiaru wbudowanego pola elektrycznego w warstwie przykrywającej studnię GaAs (uzyskanych przy wykorzystaniu techniki bezkontaktowego elektorodbicia) z pomiarami fotoluminescencji rozdzielonej w czasie wskazuje, że zagięcie pasm w pobliżu studni kwantowej ma kluczowe znaczenie dla tempa relaksacji nośników do studni kwantowej.

8 Podsumowanie

W zostały wyniki niniejszej pracy przedstawione badań dynamiki fotoluminescencji i nośników dla struktur emitujących w zakresie bliskiej podczerwieni, wytworzonych na podłożu z GaAs, takich jak studnie kwantowe typu II: GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs i GaAs_{0.82}Sb_{0.18}/Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs oraz studnie wytworzone z użyciem rozrzedzonych półprzewodników azotem: Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs, Ga_{0.66}In_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.022}/GaN_{0.008}As_{0.992}/GaAs. Badania te wykazały złożony charakter dynamiki nośników w badanych strukturach. Procesy relaksacji w tego typu studniach kwantowych są silnie zaburzane poprzez dużą koncentrację defektów strukturalnych, takich jak defekty punktowe, fluktuacje składu i szerokości studni czy separacje faz, tworzących ogony gęstości stanów poniżej przerwy energetycznej. Dodatkowo w przypadku studni kwantowych typu II ewolucja czasowa fotoluminescencji jest pod silnym wpływem przestrzennej separacji nośników.

W szczególności w rozdziale 5. wykazano na przykładzie dwóch różnych studni kwantowych typu II (GaAs_{0.8}Sb_{0.2}/GaAs, GaAs_{0.82}Sb_{0.18}/Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs), że zagięcie pasm spowodowane przestrzenną separacją nośników zmienia się w czasie wraz ze zmniejszaniem ich koncentracji. Wpływa to bezpośrednio na energię emitowanych fotonów, dzięki czemu dynamiczna zmiana ugięcia pasm może być obserwowane w eksperymencie fotoluminescencji rozdzielonej w czasie. Dodatkowo w strukturach tych można było zaobserwować zjawisko wymiany nośników pomiędzy stanami w studni kwantowej a ogonem gęstości stanów. W niskiej temperaturze efekt ten objawia się silnym skróceniem czasów zaniku fotoluminescencji ze studni kwantowej. Wzrost temperatury powoduje uwalnianie nośników ze stanów lokalizujących, co przekłada się na wydłużanie czasu zaniku fotoluminescencji ze studni kwantowej.

W rozdziale 6. przedstawiono charakterystyczne cechy dynamiki fotoluminescencji w studniach kwantowych wytworzonych z użyciem półprzewodników rozrzedzonych typu AIII-BV azotem na przykładzie pojedynczej studni Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs, wraz z symulacjami dynamiki nośników/fotoluminescencji. Zaprezentowany model przeskakujących ekscytonów pozwolił na odtworzenie

Podsumowanie

wszystkich zjawisk charakterystycznych dla ewolucji czasowej fotoluminescencji w tego typu materiałach. Wyniki symulacji pokazują, że proces przeskakiwania ekscytonów pomiędzy stanami zlokalizowanymi w obrębie przerwy wzbronionej jest odpowiedzialny za dyspersję czasów zaniku fotoluminescencji. Należy podkreślić, że parametry potrzebne w symulacjach, wyznaczone z prostych pomiarów fotoluminescencji całkowanej w czasie oraz fotoodbicia, pozwalają na odtworzenie wyników eksperymentalnych nie tylko w sensie jakościowym ale również ilościowym.

Wykorzystując spektroskopię rozdzieloną w czasie, w rozdziale 7. pokazano, że proces wygrzewania studni kwantowych wytworzonych z użyciem materiału GalnNAsSb wpływa na wydajność fotoluminescencji w dwojaki sposób: (i) poprzez poprawę jakości optycznej materiału studni oraz (ii) wzrost wydajności wychwytu nośników przez studnię kwantową. Należy zauważyć, że klasyczny pomiar fotoluminescencji całkowanej w czasie nie daje możliwości badania tych dwóch efektów w sposób niezależny. Korelacja wyników uzyskanych w pomiarach fotoluminescencji rozdzielonej w czasie z pomiarami bezkontaktowego elektroodbicia wykazała, że różnice w wydajności wychwytu nośników przez studnię kwantową na skutek wygrzewania wynikają ze zmian pola elektrycznego w warstwach otaczających studnię. Związane jest to z położeniem poziomu Fermiego w warstwie Ga_{0.66}In_{0.34}N_{0.008}As_{0.97}Sb_{0.022}, które to na skutek zmiany liczby defektów po procesie wygrzewania przesuwa się.

Należy zauważyć, że obecność stanów lokalizujących w pobliżu przejścia podstawowego studni kwantowych, wykonanych w oparciu o materiał GaAs, emitujących w zakresie bliskiej podczerwieni, stanowi swego rodzaju "wspólny mianownik" dla wszystkich prezentowych tu badań. Obecność stanów lokalizujących jest nieodłączną cechą tych struktur, wynikającą z braku dobrego dopasowania sieciowego do GaAs i ze złożoności stopów z których wytwarza się obszar studni kwantowej. W niniejszej pracy wykazano że stany te wpływają na dynamikę fotoluminescencji w sposób bezpośredni – poprzez procesy transferu nośników, jak i pośredni, poprzez np. modyfikację położenia poziomu Fermiego i zmiany pola elektrycznego w warstwach bezpośrednio otaczających studnię.

Dorobek naukowy

I. Publikacje

Podkreślone prace związane są bezpośrednio z wynikami przedstawionymi w rozprawie.

- M. Syperek, M. Baranowski, G. Sęk, J. Misiewicz, A. Löffler, S. Höfling, S. Reitzenstein, M. Kamp, and A. Forchel, "Impact of wetting-layer density of states on the carrier relaxation process in low indium content self-assembled (In,Ga)As/GaAs quantum dots," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 87, no. 12, 2013.
- M. Baranowski, R. Kudrawiec, M. Latkowska, M. Syperek, J. Misiewicz, T. Sarmiento, and J. S. Harris, "Enhancement of photoluminescence from GaInNAsSb quantum wells upon annealing: Improvement of material quality and carrier collection by the quantum well," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 25, no. 6, 2013.
- M. Baranowski, R. Kudrawiec, M. Latkowska, M. Syperek, and J. Misiewicz, "Monte Carlo simulations of the influence of localization centres on carrier dynamics in GaInNAs quantum wells," *Acta Physica Polonica A*, vol. 122, no. 6, pp. 1022–1025, 2012.
- M. Baranowski, M. Latkowska, R. Kudrawiec, M. Syperek, J. Misiewicz, K. G. Sadasivam, J. Shim, and J. K. Lee, "Time-resolved photoluminescence studies of the optical quality of InGaN/GaN multi-quantum well grown by MOCVD -Antimony surfactant effect," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 27, no. 10, 2012.

- R. Reisfeld, V. Levchenko, T. Saraidarov, E. Rysiakiewicz-Pasek, M. Baranowski,
 A. Podhorodecki, J. Misiewicz, and T. Antropova, "Steady state and femtosecond spectroscopy of Perylimide Red dye in porous and sol-gel glasses," *Chemical Physics Letters*, vol. 546, pp. 171–175, 2012.
- M. Baranowski, R. Kudrawiec, M. Latkowska, M. Syperek, J. Misiewicz, and J. A. Gupta, "Dynamics of localized excitons in Ga 0.69In 0.31N 0.015As 0.985/GaAs quantum well: Experimental studies and Monte-Carlo simulations," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 20, 2012.
- M. Baranowski, M. Latkowska, R. Kudrawiec, and J. Misiewicz, "Hopping excitons in GaInNAs - Simulation of micro-and macrophotoluminescence spectra," *Acta Physica Polonica A*, vol. 120, no. 5, pp. 899–901, 2011.
- M. Baranowski, M. Syperek, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, J. A. Gupta, X. Wu, and R. Wang, "Carrier dynamics in type-II GaAsSb/GaAs quantum wells," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 24, no. 18, 2012.
- M. Baranowski, M. Latkowska, R. Kudrawiec, and J. Misiewicz, "Model of hopping excitons in GaInNAs: Simulations of sharp lines in microphotoluminescence spectra and their dependence on the excitation power and temperature," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 23, no. 20, 2011.
- M. Baranowski, R. Kudrawiec, M. Syperek, J. Misiewicz, H. Zhao, M. Sadeghi, and S. M. Wang, "Contactless electroreflectance, photoluminescence and timeresolved photoluminescence of GaInNAs quantum wells obtained by the MBE method with N-irradiation," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 26, no. 4, 2011.
- 11. M. Baranowski, M. Syperek, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, J. A. Gupta, X. Wu, and R. Wang, "Carrier dynamics between delocalized and localized states in type-II

GaAsSb/GaAs quantum wells," Applied Physics Letters, vol. 98, no. 6, 2011.

 M. Syperek, R. Kudrawiec, M. Baranowski, G. Sęk, J. Misiewicz, D. Bisping, B. Marquardt, A. Forchel, and M. Fischer, "Time resolved photoluminescence of In(N)As quantum dots embedded in GaIn(N)As/GaAs quantum well," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 4, 2010.

II. Prezentacje na konferencjach

- <u>plakat "Application of hopping excitons model to description of</u> <u>photoluminescence properties in GaInNAs" International Workshop on Nitride</u> <u>Semiconductors 2012</u>
- plakat "Monte-Carlo simulations of the influence of localization centers on a carrier dynamics in GaInNAs quantum wells", 41th "Jaszowiec" International School and Conference on the Physics of Semiconductors 2012, 8-15 czerwca 2012
- 3. <u>komunikat ustny "Experimental study and simulations of carrier dynamics in</u> <u>GaInNAs/GaAs quantum well". E-MRS Spring Meeting 2012 14-18 Maj 2012</u>
- <u>plakat "Dynamics of localized excitons in Ga_{0.69}In_{0.31}N_{0.015}As_{0.985}/GaAs</sub></u> <u>quantum well: Experimental studies and Montecarlo simulations", PhoBiA</u> <u>Annual Nanophotonics International Conference PANIC 2011 25-27 kwiecień</u> <u>2012</u>
- poster "Hopping excitons in GaInNAs alloys: Radiative versus non-radiative recombination at various temperatures", 40th Jaszowiec International School and Conference on the Physics of Semiconductors 2011 25.06-01.07 2011
- plakat Influence of antimony on the optical quality of GaInN:Sb multi quantum Wells, 40th Jaszowiec International School and Conference on the Physics of Semiconductors 2011 25.06-01.07 2011
- plakat Time resolved photoluminescence studies for GaInNAsSb quantum wells emitting at 1.3 μm, 40th Jaszowiec International School and Conference on the Physics of Semiconductors 2011 25.06-01.07 2011

- <u>komunikat ustny "Time resolved photoluminescence of GalnNAsSb quantum</u> wells annealed at different temperatures", PhoBiA Annual Nanophotonics <u>International Conference PANIC 2011 25-27 Maj 2011</u>
- <u>plakat "Time resolved photoluminescence studies of GaInNAsSb quantum</u> wells emitting at 1.3 μm" M. E-MRS Spring Meeting, 2011.
- <u>plakat "Investigation of photoluminescence dynamics in type II GaAs/GaAsSb</u> <u>double quantum well", POLISH-GERMAN WORKSHOP ON THE OPTICAL</u> <u>PROPERTIES OF NANOSTRUCTURES Wrocław, 14–16 Luty 2011</u>
- <u>komunikat ustny "Investigation of photoluminescence dynamics in type II</u> <u>GaAs/GaAsSb double quantum well at cryogenic temperature"</u>, <u>PhoBiA Annual</u> <u>Nanophotonic International Conference - PANIC 2010</u>, 28-30 kwietnia 2010
- komunikat ustny "Investigation of photoluminescence dynamics in type II GaAs/GaAsSb double quantum well", 39 Jaszowiec 2010 International School and conference on the physics of semiconductor 2010
- plakat "The influence of As/III pressure ratio and annealing temperature on optical properties of GaInNAs quantum wells", E-MRS Spring Meeting 2010.
Bibliografia

- Robert Sarzała, Lasery złączowe dla sytemów światłoodowej telekomunikacji optycznej II generacji: Fizyczna symulacja działania oraz optymalizacja wybranych struktur laserwych.
 Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej,, 2004.
- [2] S. R. Bank, H. Bae, L. L. Goddard, H. B. Yuen, M. A. Wistey, R. Kudrawiec, and J. S. Harris, "Recent Progress on 1.55- #956;m Dilute-Nitride Lasers," IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 43, no. 9, pp. 773 –785, Sep. 2007.
- [3] F. Salomonsson, C. Asplund, P. Sundgren, G. Plaine, S. Mogg, and M. Hammar, "Lowthreshold, high-temperature operation of 1.2 mu;m InGaAs vertical cavity lasers," Electronics Letters, vol. 37, no. 15, pp. 957–958, Jul. 2001.
- C. Asplund, P. Sundgren, S. Mogg, M. Hammar, U. Christiansson, V. Oscarsson, C. Runnstrm, E. Odling, and J. Malmquist, "1260 nm InGaAs vertical-cavity lasers," Electronics Letters, vol. 38, no. 13, pp. 635 –636, Jun. 2002.
- [5] K. Hild, I. P. Marko, S. R. Johnson, S.-Q. Yu, Y.-H. Zhang, and S. J. Sweeney, "Influence of de-tuning and non-radiative recombination on the temperature dependence of 1.3 μm GaAsSb/GaAs vertical cavity surface emitting lasers," Applied Physics Letters, vol. 99, no. 7, pp. 071110–071110–3, Aug. 2011.
- [6] M. Yamada, T. Anan, K. Kurihara, K. Nishi, K. Tokutome, A. Kamei, and S. Sugou, "Room temperature low-threshold CW operation of 1.23 mu;m GaAsSb VCSELs on GaAs substrates," Electronics Letters, vol. 36, no. 7, pp. 637–638, Mar. 2000.
- [7] O. B. Shchekin and D. G. Deppe, "Low-threshold high-T/sub 0/ 1.3-/spl mu/m InAs quantum-dot lasers due to p-type modulation doping of the active region," IEEE Photonics Technology Letters, vol. 14, no. 9, pp. 1231 –1233, Sep. 2002.
- [8] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys," Journal of Applied Physics, vol. 89, no. 11, pp. 5815– 5875, Jun. 2001.
- [9] Suhara Toshiaki, Semiconductor Laser Fundamentals. New York: Marcel Dekker, Inc, 2004.
- [10] R. Kudrawiec, H. B. Yuen, S. R. Bank, H. P. Bae, M. A. Wistey, J. S. Harris, M. Motyka, M. Gladysiewicz, and J. Misiewicz, "Electromodulation spectroscopy of interband transitions in GaInNAsSb/GaAs quantum wells with high indium content," physica status solidi (a), vol. 204, no. 2, pp. 364–372, 2007.
- [11] R. Kudrawiec, K. Ryczko, J. Misiewicz, H. B. Yuen, S. R. Bank, M. A. Wistey, H. P. Bae, and J. S. Harris, "Band-gap discontinuity in GaN0.02As0.87Sb0.11/GaAs single-quantum wells investigated by photoreflectance spectroscopy," Applied Physics Letters, vol. 86, no. 14, pp. 141908–141908–3, Mar. 2005.
- [12] J. Misiewicz, R. Kudrawiec, K. Ryczko, G. S k, A. Forchel, J. C. Harmand, and M. Hammar, "Photoreflectance investigations of the energy level structure in GaInNAs-based quantum wells," Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 16, no. 31, pp. S3071–S3094, Aug. 2004.
- [13] G. Liu, S.-L. Chuang, and S.-H. Park, "Optical gain of strained GaAsSb/GaAs quantum-well lasers: A self-consistent approach," Journal of Applied Physics, vol. 88, no. 10, pp. 5554– 5561, Nov. 2000.
- [14] S. L. Chuang, Physics of Optoelectronic Devices. New York: Wiley, 1995.
- [15] Paul Harrison, Quantum Wells, Wires and Dots. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [16] Gerald Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures. Wiley– Interscience, 1991.

- [17] S. V. Zaitsev, A. A. Maksimov, I. I. Tartakovskii, D. R. Yakovlev, M. Bayer, and A. Waag, "Radiative and nonradiative recombination in type-II ZnSe/BeTe quantum wells," Phys. Rev. B, vol. 76, no. 3, p. 035312, Jul. 2007.
- [18] Włodzimierz Salejda Michał H. Tyc, Marcin Just, Algebraiczne metody rozwiązywania równania Schrödingera. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2002.
- [19] Fortuna Zenon Macukow Bohdan, Wąsowski Janusz, Metody numeryczne. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2006.
- [20] T. Matsusue and H. Sakaki, "Radiative recombination coefficient of free carriers in GaAs-AlGaAs quantum wells and its dependence on temperature," Applied Physics Letters, vol. 50, no. 20, pp. 1429–1431, May 1987.
- [21] T. C. Damen, J. Shah, D. Y. Oberli, D. S. Chemla, J. E. Cunningham, and J. M. Kuo,
 "Dynamics of exciton formation and relaxation in GaAs quantum wells," Phys. Rev. B, vol. 42, no. 12, pp. 7434–7438, Oct. 1990.
- [22] J. Feldmann, G. Peter, E. O. Göbel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, and R. J. Elliott, "Linewidth dependence of radiative exciton lifetimes in quantum wells," Phys. Rev. Lett., vol. 59, no. 20, pp. 2337–2340, Nov. 1987.
- [23] B. Deveaud, T. C. Damen, J. Shah, and C. W. Tu, "Dynamics of exciton transfer between monolayer-flat islands in single quantum wells," Applied Physics Letters, vol. 51, no. 11, pp. 828–830, Sep. 1987.
- [24] H. W. Yoon, D. R. Wake, and J. P. Wolfe, "Effect of exciton-carrier thermodynamics on the GaAs quantum well photoluminescence," Phys. Rev. B, vol. 54, no. 4, pp. 2763–2774, Jul. 1996.
- [25] B. Deveaud, F. Clérot, N. Roy, K. Satzke, B. Sermage, and D. S. Katzer, "Enhanced radiative recombination of free excitons in GaAs quantum wells," Phys. Rev. Lett., vol. 67, no. 17, pp. 2355–2358, Oct. 1991.
- J. Szczytko, L. Kappei, J. Berney, F. Morier-Genoud, M. T. Portella-Oberli, and B. Deveaud, "Determination of the Exciton Formation in Quantum Wells from Time-Resolved Interband Luminescence," Phys. Rev. Lett., vol. 93, no. 13, p. 137401, Sep. 2004.
- [27] Ivan Pelant Jan Valenta, Luminescence Spectroscopy of Semiconductors. New York: Oxford University Press, 2012.
- [28] H. D. Sun, S. Calvez, M. D. Dawson, J. A. Gupta, G. C. Aers, and G. I. Sproule, "Thermal quenching mechanism of photoluminescence in 1.55 μm GaInNAsSb/Ga(N)As quantumwell structures," Applied Physics Letters, vol. 89, no. 10, pp. 101909–101909–3, Sep. 2006.
- [29] G. Rainò, A. Salhi, V. Tasco, R. Intartaglia, R. Cingolani, Y. Rouillard, E. Tournié, and M. De Giorgi, "Subpicosecond timescale carrier dynamics in GaInAsSb/AlGaAsSb double quantum wells emitting at 2.3 μm," Applied Physics Letters, vol. 92, no. 10, pp. 101931– 101931–3, Mar. 2008.
- [30] D. S. Jiang, H. Jung, and K. Ploog, "Temperature dependence of photoluminescence from GaAs single and multiple quantum-well heterostructures grown by molecular-beam epitaxy," Journal of Applied Physics, vol. 64, no. 3, pp. 1371–1377, Aug. 1988.
- [31] M. Yamanaka, H. Itoh, M. Morifuji, and C. Hamaguchi, "Thermal dissociation of excitons in a type-I GaAs/AlAs superlattice studied by time-resolved photoluminescence measurements," Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, vol. 7, no. 3–4, pp. 581–585, May 2000.
- [32] S. Khatsevich, D. H. Rich, X. Zhang, W. Zhou, and P. D. Dapkus, "Temperature dependence of excitonic recombination in lateral epitaxially overgrown InGaN/GaN quantum wells studied with cathodoluminescence," Journal of Applied Physics, vol. 95, no. 4, pp. 1832– 1842, Feb. 2004.

- [33] M. Hugues, B. Damilano, J.-Y. Duboz, and J. Massies, "Exciton dissociation and hole escape in the thermal photoluminescence quenching of (Ga,In)(N,As) quantum wells," Phys. Rev. B, vol. 75, no. 11, p. 115337, Mar. 2007.
- [34] J. D. Lambkin, L. Considine, S. Walsh, G. M. O'Connor, C. J. McDonagh, and T. J. Glynn, "Temperature dependence of the photoluminescence intensity of ordered and disordered In0.48Ga0.52P," Applied Physics Letters, vol. 65, no. 1, pp. 73–75, Jul. 1994.
- [35] D. C. Reynolds, K. G. Merkel, C. E. Stutz, K. R. Evans, and P. W. Yu, "Observation of the donor-bound light-hole free exciton in AlGaAs-GaAs quantum wells," Journal of Applied Physics, vol. 67, no. 1, pp. 439–442, Jan. 1990.
- [36] P. O. Holtz, M. Sundaram, J. L. Merz, and A. C. Gossard, "Observation of the acceptorbound exciton confined in narrow GaAs/Al_{x}Ga_{1-x}As quantum wells in photoluminescence excitation," Phys. Rev. B, vol. 40, no. 14, pp. 10021–10024, Nov. 1989.
- [37] M. Dinu, J. E. Cunningham, F. Quochi, and J. Shah, "Optical properties of strained antimonide-based heterostructures," Journal of Applied Physics, vol. 94, no. 3, pp. 1506– 1512, Aug. 2003.
- [38] S. Shirakata, M. Kondow, and T. Kitatani, "Temperature-dependent photoluminescence of high-quality GaInNAs single quantum wells," Applied Physics Letters, vol. 80, no. 12, pp. 2087–2089, Mar. 2002.
- [39] I. A. Buyanova, W. M. Chen, G. Pozina, J. P. Bergman, B. Monemar, H. P. Xin, and C. W. Tu, "Mechanism for low-temperature photoluminescence in GaNAs/GaAs structures grown by molecular-beam epitaxy," Applied Physics Letters, vol. 75, no. 4, pp. 501–503, Jul. 1999.
- [40] A. Kaschner, T. Lüttgert, H. Born, A. Hoffmann, A. Y. Egorov, and H. Riechert,
 "Recombination mechanisms in GalnNAs/GaAs multiple quantum wells," Applied Physics
 Letters, vol. 78, no. 10, pp. 1391–1393, Mar. 2001.
- [41] R. J. Potter and N. Balkan, "Optical properties of GaNAs and GalnAsN quantum wells," Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 16, no. 31, pp. S3387–S3412, Aug. 2004.
- [42] R. A. Mair, J. Y. Lin, H. X. Jiang, E. D. Jones, A. A. Allerman, and S. R. Kurtz, "Time-resolved photoluminescence studies of InxGa1–xAs1–yNy," Applied Physics Letters, vol. 76, no. 2, pp. 188–190, Jan. 2000.
- [43] F. Quochi, D. C. Kilper, J. E. Cunningham, M. Dinu, and J. Shah, "Continuous-wave operation of a 1.3-/spl mu/m GaAsSb-GaAs quantum-well vertical-cavity surface-emitting laser at room temperature," IEEE Photonics Technology Letters, vol. 13, no. 9, pp. 921 – 923, Sep. 2001.
- [44] V. M. Ustinov and A. E. Zhukov, "GaAs-based long-wavelength lasers," Semiconductor Science and Technology, vol. 15, no. 8, pp. R41–R54, Aug. 2000.
- [45] O. Blum and J. F. Klem, "Characteristics of GaAsSb single-quantum-well-lasers emitting near 1.3 #x03BC;m," IEEE Photonics Technology Letters, vol. 12, no. 7, pp. 771 –773, Jul. 2000.
- [46] X. Sun, S. Wang, X. G. Zheng, X. Li, J. C. Campbell, and A. L. Holmes, "1.31 μm GaAsSb resonant-cavity-enhanced separate absorption, charge and multiplication avalanche photodiodes with low noise," Journal of Applied Physics, vol. 93, no. 1, pp. 774–776, Jan. 2003.
- [47] P.-J. Niu, H. Hu, H.-W. Dong, W. Wang, and J. Zhou, "GaAs/GaAs0.89Sb0.11 double heterojunction bipolar transistors (DHBTs) grown by SSMBE with a GaAs decomposition source," pp. 630–635, Jan. 2005.
- [48] A. D. Prins, D. J. Dunstan, J. D. Lambkin, E. P. O'Reilly, A. R. Adams, R. Pritchard, W. S. Truscott, and K. E. Singer, "Evidence of type-I band offsets in strained GaAs_{1-x}Sb_{x}/GaAs quantum wells from high-pressure photoluminescence," Phys. Rev. B, vol. 47, no. 4, pp. 2191–2196, Jan. 1993.

- [49] J.-B. Wang, S. R. Johnson, S. A. Chaparro, D. Ding, Y. Cao, Y. G. Sadofyev, Y.-H. Zhang, J. A. Gupta, and C. Z. Guo, "Band edge alignment of pseudomorphic GaAs_{1-y}Sb_{y} on GaAs," Phys. Rev. B, vol. 70, no. 19, p. 195339, Nov. 2004.
- [50] X. D. Luo, C. Y. Hu, Z. Y. Xu, H. L. Luo, Y. Q. Wang, J. N. Wang, and W. K. Ge, "Selectively excited photoluminescence of GaAs1–xSbx/GaAs single quantum wells," Applied Physics Letters, vol. 81, no. 20, pp. 3795–3797, Nov. 2002.
- [51] Y. S. Chiu, M. H. Ya, W. S. Su, and Y. F. Chen, "Properties of photoluminescence in type-II GaAsSb/GaAs multiple quantum wells," Journal of Applied Physics, vol. 92, no. 10, pp. 5810–5813, Nov. 2002.
- [52] R. Teissier, D. Sicault, J. C. Harmand, G. Ungaro, G. Le Roux, and L. Largeau,
 "Temperature-dependent valence band offset and band-gap energies of pseudomorphic GaAsSb on GaAs," Journal of Applied Physics, vol. 89, no. 10, pp. 5473–5477, May 2001.
- [53] G. Ji, S. Agarwala, D. Huang, J. Chyi, and H. Morkoç, "Band lineup in GaAs_{1-x}Sb_{x}/GaAs strained-layer multiple quantum wells grown by molecular-beam epitaxy," Phys. Rev. B, vol. 38, no. 15, pp. 10571–10577, Nov. 1988.
- [54] M. Peter, K. Winkler, M. Maier, N. Herres, J. Wagner, D. Fekete, K. H. Bachem, and D. Richards, "Realization and modeling of a pseudomorphic (GaAs1–xSbx–InyGa1–yAs)/GaAs bilayer-quantum well," Applied Physics Letters, vol. 67, no. 18, pp. 2639–2641, Oct. 1995.
- [55] J. F. Klem, O. Blum, S. R. Kurtz, I. J. Fritz, and K. D. Choquette, "GaAsSb/InGaAs type-II quantum wells for long-wavelength lasers on GaAs substrates," in Papers from the 18th north american conference on molecular beam epitaxy, 2000, vol. 18, pp. 1605–1608.
- [56] R. Kudrawiec, G. Sęk, K. Ryczko, J. Misiewicz, and J. C. Harmand, "Photoreflectance investigations of oscillator strength and broadening of optical transitions for GaAsSb– GaInAs/GaAs bilayer quantum wells," Applied Physics Letters, vol. 84, no. 18, pp. 3453– 3455, Apr. 2004.
- [57] S.-W. Ryu and P. D. Dapkus, "Optical characterization and determination of conduction band offset of type-II GaAsSb/InGaAs QW," Semiconductor Science and Technology, vol. 19, no. 12, pp. 1369–1372, Dec. 2004.
- [58] A. Erol, Ed., Dilute III-V Nitride Semiconductors and Material Systems: Physics and Technology, 1st ed. Springer, 2008.
- [59] M. Henini, Dilute Nitride Semiconductors. Elsevier Science, 2005.
- [60] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, and Y. Yazawa, "GaInNAs: A Novel Material for Long-Wavelength-Range Laser Diodes with Excellent High-Temperature Performance," Japanese Journal of Applied Physics, vol. 35, no. Part 1, No. 2B, pp. 1273– 1275, 1996.
- [61] M. Weyers, M. Sato, and H. Ando, "Red Shift of Photoluminescence and Absorption in Dilute GaAsN Alloy Layers," Japanese Journal of Applied Physics, vol. 31, no. Part 2, No. 7A, pp. L853–L855, 1992.
- [62] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, "Band Anticrossing in GalnNAs Alloys," Phys. Rev. Lett., vol. 82, no. 6, pp. 1221–1224, Feb. 1999.
- [63] L. . Li, Z. Pan, W. Zhang, Y. . Lin, X. . Wang, and R. . Wu, "Quality improvement of GalnNAs/GaAs quantum wells grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy," Journal of Crystal Growth, vol. 227–228, pp. 527–531, Jul. 2001.
- [64] R. Kudrawiec, "Correlation between the optical quality and the Fermi level position in GaInNAs alloys," Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 41, no. 24, p. 245107, Dec. 2008.
- [65] W. K. Loke, S. F. Yoon, T. K. Ng, S. Z. Wang, and W. J. Fan, "Effect of In and N incorporation on the properties of lattice-matched GaInNAs/GaAs grown by radio frequency plasma-assisted solid-source molecular beam epitaxy," Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 20, no. 5, pp. 2091–2095, 2002.

- [66] S. G. Spruytte, C. W. Coldren, J. S. Harris, W. Wampler, P. Krispin, K. Ploog, and M. C. Larson, "Incorporation of nitrogen in nitride-arsenides: Origin of improved luminescence efficiency after anneal," Journal of Applied Physics, vol. 89, no. 8, pp. 4401–4406, Apr. 2001.
- [67] R. Kudrawiec, G. Sek, J. Misiewicz, L. H. Li, and J. C. Harmand, "Investigation of recombination processes involving defect-related states in (Ga,In)(As,Sb,N) compounds," The European Physical Journal Applied Physics, vol. 27, no. 1–3, pp. 313–316, Jul. 2004.
- [68] R. Kudrawiec, M. Syperek, M. Latkowska, J. Misiewicz, V.-M. Korpijärvi, P. Laukkanen, J. Pakarinen, M. Dumitrescu, M. Guina, and M. Pessa, "Influence of non-radiative recombination on photoluminescence decay time in GaInNAs quantum wells with Ga- and In-rich environments of nitrogen atoms," Journal of Applied Physics, vol. 111, no. 6, pp. 063514–063514–5, Mar. 2012.
- [69] Z. Sun, Z. Y. Xu, X. D. Yang, B. Q. Sun, Y. Ji, S. Y. Zhang, H. Q. Ni, and Z. C. Niu, "Nonradiative recombination effect on photoluminescence decay dynamics in GalnNAs/GaAs quantum wells," Applied Physics Letters, vol. 88, no. 1, pp. 011912– 011912–3, Jan. 2006.
- [70] Z. Pan, L. H. Li, W. Zhang, Y. W. Lin, R. H. Wu, and W. Ge, "Effect of rapid thermal annealing on GaInNAs/GaAs quantum wells grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy," Applied Physics Letters, vol. 77, no. 9, pp. 1280–1282, Aug. 2000.
- [71] J. A. Gupta, G. I. Sproule, X. Wu, and Z. R. Wasilewski, "Molecular beam epitaxy growth of GalnNAs(Sb) double quantum wells with bright and narrow photoluminescence," Journal of Crystal Growth, vol. 291, no. 1, pp. 86–93, May 2006.
- [72] H. B. Yuen, S. R. Bank, H. Bae, M. A. Wistey, and J. S. Harris, "Effects of strain on the optimal annealing temperature of GaInNAsSb quantum wells," Applied Physics Letters, vol. 88, no. 22, pp. 221913–221913–3, Jun. 2006.
- [73] J. Massies and N. Grandjean, "Surfactant effect on the surface diffusion length in epitaxial growth," Phys. Rev. B, vol. 48, no. 11, pp. 8502–8505, Sep. 1993.
- [74] E. Tournié, N. Grandjean, A. Trampert, J. Massies, and K. H. Ploog, "Surfactant-mediated molecular-beam epitaxy of III–V strained-layer heterostructures," Journal of Crystal Growth, vol. 150, Part 1, pp. 460–466, May 1995.
- [75] X. Yang, M. J. Jurkovic, J. B. Heroux, and W. I. Wang, "Molecular beam epitaxial growth of InGaAsN:Sb/GaAs quantum wells for long-wavelength semiconductor lasers," Applied Physics Letters, vol. 75, no. 2, pp. 178–180, Jul. 1999.
- [76] H. P. Bae, S. R. Bank, H. B. Yuen, T. Sarmiento, E. R. Pickett, M. A. Wistey, and J. S. Harris, "Temperature dependencies of annealing behaviors of GaInNAsSb/GaNAs quantum wells for long wavelength dilute-nitride lasers," Applied Physics Letters, vol. 90, no. 23, pp. 231119–231119–3, Jun. 2007.
- [77] Y.-C. Lu, C.-Y. Chen, H.-C. Wang, C. C. Yang, and Y.-C. Cheng, "Carrier trapping effects on photoluminescence decay time in InGaN/GaN quantum wells with nanocluster structures," Journal of Applied Physics, vol. 101, no. 6, pp. 063511–063511–7, Mar. 2007.
- [78] Y.-H. Cho, G. H. Gainer, A. J. Fischer, J. J. Song, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, "'S-shaped' temperature-dependent emission shift and carrier dynamics in InGaN/GaN multiple quantum wells," Applied Physics Letters, vol. 73, no. 10, pp. 1370–1372, Sep. 1998.
- [79] D. Huang, J. Chyi, J. Klem, and H. Morkoç, "Optical properties of molecular beam epitaxially grown GaAs1–xSbx (0<x<0.5) on GaAs and InP substrates," Journal of Applied Physics, vol. 63, no. 12, pp. 5859–5862, Jun. 1988.
- [80] R. E. Nahory, M. A. Pollack, J. C. DeWinter, and K. M. Williams, "Growth and properties of liquid-phase epitaxial GaAs1-xSbx," Journal of Applied Physics, vol. 48, no. 4, pp. 1607– 1614, Apr. 1977.

- [81] J. R. Pessetto and G. B. Stringfellow, "AlxGa1-xAsySb1-y phase diagram," Journal of Crystal Growth, vol. 62, no. 1, pp. 1–6, Jun. 1983.
- [82] S. Grosse, J. H. H. Sandmann, G. von Plessen, J. Feldmann, H. Lipsanen, M. Sopanen, J. Tulkki, and J. Ahopelto, "Carrier relaxation dynamics in quantum dots: Scattering mechanisms and state-filling effects," Phys. Rev. B, vol. 55, no. 7, pp. 4473–4476, Feb. 1997.
- [83] J. Shah, Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures, 2nd enlarged ed. 1999. Springer, 1999.
- [84] J. Singh, Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures, 1st ed. Cambridge University Press, 2007.
- [85] N. N. Ledentsov, J. Böhrer, M. Beer, F. Heinrichsdorff, M. Grundmann, D. Bimberg, S. V.
 Ivanov, B. Y. Meltser, S. V. Shaposhnikov, I. N. Yassievich, N. N. Faleev, P. S. Kop'ev, and Z.
 I. Alferov, "Radiative states in type-II GaSb/GaAs quantum wells," Phys. Rev. B, vol. 52, no. 19, pp. 14058–14066, Nov. 1995.
- [86] O. Rubel, W. Stolz, and S. D. Baranovskii, "Spectral dependence of the photoluminescence decay in disordered semiconductors," Applied Physics Letters, vol. 91, no. 2, pp. 021903– 021903–3, Jul. 2007.
- [87] S. D. Baranovskii, R. Eichmann, and P. Thomas, "Temperature-dependent exciton luminescence in quantum wells by computer simulation," Phys. Rev. B, vol. 58, no. 19, pp. 13081–13087, Nov. 1998.
- [88] R. Kudrawiec and J. Misiewicz, "Photoreflectance and contactless electroreflectance measurements of semiconductor structures by using bright and dark configurations," Review of Scientific Instruments, vol. 80, no. 9, pp. 096103–096103–3, Sep. 2009.
- [89] I. Suemune, K. Uesugi, and W. Walukiewicz, "Role of nitrogen in the reduced temperature dependence of band-gap energy in GaNAs," Applied Physics Letters, vol. 77, no. 19, pp. 3021–3023, Nov. 2000.
- [90] C. Gourdon and P. Lavallard, "Exciton Transfer between Localized States in CdS1–xSex Alloys," physica status solidi (b), vol. 153, no. 2, pp. 641–652, 1989.
- [91] S. Imhof, C. Wagner, A. Thränhardt, A. Chernikov, M. Koch, N. S. Köster, S. Chatterjee, S. W. Koch, O. Rubel, X. Lu, S. R. Johnson, D. A. Beaton, and T. Tiedje, "Luminescence dynamics in Ga(AsBi)," Applied Physics Letters, vol. 98, no. 16, pp. 161104–161104–3, Apr. 2011.
- [92] M. Silver, G. Schoenherr, and H. Baessler, "Dispersive Hopping Transport from an Exponential Energy Distribution of Sites," Phys. Rev. Lett., vol. 48, no. 5, pp. 352–355, Feb. 1982.
- [93] O. Rubel, M. Galluppi, S. D. Baranovskii, K. Volz, L. Geelhaar, H. Riechert, P. Thomas, and W. Stolz, "Quantitative description of disorder parameters in (Galn)(NAs) quantum wells from the temperature-dependent photoluminescence spectroscopy," Journal of Applied Physics, vol. 98, no. 6, pp. 063518–063518–7, Sep. 2005.
- [94] O. Rubel, S. D. Baranovskii, K. Hantke, B. Kunert, W. W. Rühle, P. Thomas, K. Volz, and W. Stolz, "Model of temperature quenching of photoluminescence in disordered semiconductors and comparison to experiment," Phys. Rev. B, vol. 73, no. 23, p. 233201, Jun. 2006.
- [95] K. Kazlauskas, G. Tamulaitis, A. Žukauskas, M. A. Khan, J. W. Yang, J. Zhang, G. Simin, M. S. Shur, and R. Gaska, "Double-scaled potential profile in a group-III nitride alloy revealed by Monte Carlo simulation of exciton hopping," Applied Physics Letters, vol. 83, no. 18, pp. 3722–3724, Nov. 2003.
- K. Kazlauskas, G. Tamulaitis, P. Pobedinskas, A. Žukauskas, M. Springis, C.-F. Huang, Y.-C. Cheng, and C. C. Yang, "Exciton hopping in In_{x}Ga_{1-x}N multiple quantum wells," Phys. Rev. B, vol. 71, no. 8, p. 085306, Feb. 2005.

- K. Kazlauskas, A. Žukauskas, G. Tamulaitis, J. Mickevičius, M. S. Shur, R. S. Q. Fareed, J. P. Zhang, and R. Gaska, "Exciton hopping and nonradiative decay in AlGaN epilayers," Applied Physics Letters, vol. 87, no. 17, pp. 172102–172102–3, Oct. 2005.
- [98] H. Grüning, K. Kohary, S. D. Baranovskii, O. Rubel, P. j. Klar, A. Ramakrishnan, G. Ebbinghaus, P. Thomas, W. Heimbrodt, W. Stolz, and W. w. Rühle, "Hopping relaxation of excitons in GaInNAs/GaNAs quantum wells," physica status solidi (c), vol. 1, no. 1, pp. 109–112, 2004.
- [99] M. Latkowska, R. Kudrawiec, G. Sęk, J. Misiewicz, J. Ibáñez, M. Henini, and M. Hopkinson, "Thermal quenching of single localized excitons in GaInNAs layers," Applied Physics Letters, vol. 98, no. 13, pp. 131903–131903–3, Mar. 2011.
- [100] M. Baranowski, M. Latkowska, R. Kudrawiec and J. Misiewicz, "Hopping Excitons in GalnNAs - Simulation of Micro- and Macrophotoluminescence Spectra," Acta Physica Polonica A, vol. 120, no. 899, p. 899, 2011.
- [101] R. Kudrawiec, G. Sęk, K. Ryczko, J. Misiewicz, P. Sundgren, C. Asplund, and M. Hammar, "The nature of optical transitions in Ga0.64In0.36As1−xNx/GaAs single quantum wells with low nitrogen content (x≤0.008)," Solid State Communications, vol. 127, no. 9–10, pp. 613–618, Sep. 2003.
- [102] D. E. Aspnes, "Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance," Surface Science, vol. 37, pp. 418–442, Jun. 1973.
- [103] R. Kudrawiec, G. Sęk, J. Misiewicz, L. H. Li, and J. C. Harmand, "Influence of carrier localization on modulation mechanism in photoreflectance of GaAsN and GaInAsN," Applied Physics Letters, vol. 83, no. 7, pp. 1379–1381, Aug. 2003.
- [104] M. Geddo, G. Guizzetti, M. Capizzi, A. Polimeni, D. Gollub, and A. Forchel, "Photoreflectance evidence of the N-induced increase of the exciton binding energy in an InxGa1-xAs1-yNy alloy," Applied Physics Letters, vol. 83, no. 3, pp. 470–472, Jul. 2003.
- [105] R. Kudrawiec, H. B. Yuen, S. R. Bank, H. P. Bae, M. A. Wistey, J. S. Harris, M. Motyka, and J. Misiewicz, "Fermi level shift in GaInNAsSb/GaAs quantum wells upon annealing studied by contactless electroreflectance," Applied Physics Letters, vol. 90, no. 6, pp. 061902–061902–3, Feb. 2007.
- [106] R. Kudrawiec, H. B. Yuen, S. R. Bank, H. P. Bae, M. A. Wistey, J. S. Harris, M. Motyka, and J. Misiewicz, "On the Fermi level pinning in as-grown GalnNAs(Sb)/GaAs quantum wells with indium content of 8%–32%," Journal of Applied Physics, vol. 104, no. 3, pp. 033526–033526–6, Aug. 2008.
- [107] S. Morin, B. Deveaud, F. Clerot, K. Fujiwara, and K. Mitsunaga, "Capture of photoexcited carriers in a single quantum well with different confinement structures," IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 27, no. 6, pp. 1669–1675, Jun.
- [108] L. V. Dao, M. B. Johnston, M. Gal, L. Fu, H. H. Tan, and C. Jagadish, "Improved carrier collection in intermixed InGaAs/GaAs quantum wells," Applied Physics Letters, vol. 73, no. 23, pp. 3408–3410, Dec. 1998.
- [109] B. Deveaud, D. Morris, A. Regreny, M. R. X. Barros, P. Becker, and J. M. Gérard, "Quantum-mechanical versus semiclassical capture and transport properties in quantum well laser structures," Opt Quant Electron, vol. 26, no. 7, pp. S679–S689, Jul. 1994.
- [110] R. Kudrawiec, G. Sęk, J. Misiewicz, D. Gollub, and A. Forchel, "Explanation of annealinginduced blueshift of the optical transitions in GaInAsN/GaAs quantum wells," Applied Physics Letters, vol. 83, no. 14, pp. 2772–2774, Oct. 2003.
- [111] J. S. Harris, R. Kudrawiec, H. B. Yuen, S. R. Bank, H. P. Bae, M. A. Wistey, D. Jackrel, E. R. Pickett, T. Sarmiento, L. L. Goddard, V. Lordi, and T. Gugov, "Development of GalnNAsSb alloys: Growth, band structure, optical properties and applications," physica status solidi (b), vol. 244, no. 8, pp. 2707–2729, 2007.

- [112] T. Ahlgren, E. Vainonen-Ahlgren, J. Likonen, W. Li, and M. Pessa, "Concentration of interstitial and substitutional nitrogen in GaNxAs1-x," Applied Physics Letters, vol. 80, no. 13, pp. 2314–2316, Apr. 2002.
- [113] X. J. Wang, Y. Puttisong, C. W. Tu, A. J. Ptak, V. K. Kalevich, A. Y. Egorov, L. Geelhaar, H. Riechert, W. M. Chen, and I. A. Buyanova, "Dominant recombination centers in Ga(In)NAs alloys: Ga interstitials," Applied Physics Letters, vol. 95, no. 24, pp. 241904–241904–3, Dec. 2009.
- [114] J. Shah, B. Deveaud, T. C. Damen, W. T. Tsang, A. C. Gossard, and P. Lugli, "Determination of intervalley scattering rates in GaAs by subpicosecond luminescence spectroscopy," Phys. Rev. Lett., vol. 59, no. 19, pp. 2222–2225, Nov. 1987.
- [115] B. Q. Sun, M. Gal, Q. Gao, H. H. Tan, and C. Jagadish, "On the nature of radiative recombination in GaAsN," Applied Physics Letters, vol. 81, no. 23, pp. 4368–4370, Dec. 2002.
- [116] M. Gladysiewicz, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, G. Cywinski, M. Siekacz, P. Wolny, and C. Skierbiszewski, "The surface boundary conditions in GaN/AlGaN/GaN transistor heterostructures," Applied Physics Letters, vol. 98, no. 23, pp. 231902–231902–3, Jun. 2011.
- [117] M. Motyka, R. Kudrawiec, and J. Misiewicz, "On the deepness of contactless electroreflectance probing in semiconductor structures," physica status solidi (a), vol. 204, no. 2, pp. 354–363, 2007.
- [118] S. Kurtz, J. F. Geisz, D. J. Friedman, W. K. Metzger, R. R. King, and N. H. Karam, "Annealinginduced-type conversion of GaInNAs," Journal of Applied Physics, vol. 95, no. 5, pp. 2505– 2508, Mar. 2004.