

dr Michał Zieliński

Uniwersytet Mikołaja Kopernika

Instytut Fizyki, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

ul. Grudziądzka 5, 87-100 Toruń

AUTOREFERAT

I. Imię i nazwisko:

Michał Stanisław Zieliński

II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania:

- 2002 r.: Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, WFAiIS, stopień magistra, fizyka teoretyczna, promotor pracy – prof. dr hab. Włodzimierz Jaskólski, tytuł pracy: *Metoda silnego wiązania: wizualizacja nanostruktur i rozkładów gęstości.*
- 2002 r.: Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, WFAiIS, stopień magistra, fizyczne podstawy mikroelektroniki, promotor pracy – prof. dr hab. Waclaw Bała, tytuł pracy: *Wyznaczanie współczynnika załamania światła oraz grubości cienkich warstw organicznych (CuPc oraz PPV) metodą pryzmatu sprzężonego.*
- 2006 r.: Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, WFAiIS, stopień doktora nauk fizycznych (z wyróżnieniem), promotor pracy – prof. dr hab. Włodzimierz Jaskólski, tytuł pracy: *Wpływ efektów naprężeń na elektronowe i optyczne własności kropek kwantowych.*

III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

- 2006-2009: research officer, Quantum Theory Group, Institute for Microstructural Sciences, National Research Council of Canada – staż doktorski
- 2009-: adiunkt w Zakładzie Mechaniki Kwantowej, Instytut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

IV. Otrzymane nagrody i stypendia

- 2014 r.: Nagroda Rektora UMK II stopnia, indywidualna, naukowo-badawcza
- 2013 r.: Nagroda Rektora UMK I stopnia, indywidualna, naukowo-badawcza
- 2013-2016 r.: Stypendium MNiSW dla wybitnych młodych naukowców
- 2009 r.: Nagroda II stopnia TPKN oraz FNP im. Grzegorza Białkowskiego za najlepszą pracę doktorską w dziedzinie matematyki, fizyki, astronomii i chemii w latach 2006-2009
- 2002 r.: Nagroda PTF II stopnia za pracę magisterską
- 2000 oraz 2001 Stypendium Ministra Edukacji Narodowej

V. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki:

a. Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego

Cykl publikacji: Atomistyczne obliczenia efektów ekscytonowych w kropkach kwantowych.

b. Autor/autorzy, tytuł, rok wydania, nazwa wydawnictwa

(Szczegółowe omówienie mojego wkładu oraz wkładów współautorów znajduje się w załączonych oświadczeniach i wykazie prac)

- [H1] M. Zieliński, M. Korkusiński, and P. Hawrylak,
Atomistic tight-binding theory of multi-exciton complexes in a self-assembled InAs quantum dot,
Phys. Rev. B **81**, 085301 (2010)
Impact factor w 2010 roku: 3.772
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 65%
- [H2] M. Zieliński,
Including strain in atomistic tight-binding Hamiltonians: An application to self-assembled InAs/GaAs and InAs/InP quantum dots,
Phys. Rev. B **86**, 115424 (2012)
Impact factor w 2012 roku: 3.767
Mój wkład do publikacji: 100%
- [H3] M. Zieliński,
Multi-Scale Simulations of Semiconductor Nanostructures,
Acta. Phys. Pol. A **122**, 312 (2012)
(Proceedings of the WELCOME Scientific Meeting on Hybrid Nanostructures)
Mój wkład do publikacji: 100%
- [H4] M. Zieliński,
Valence band offset, strain and shape effects on confined states in self-assembled InAs/InP and InAs/GaAs quantum dots,
J. Phys. Condens. Matter **25**, 465301 (2013)
Impact factor w 2013 roku: 2.223
Mój wkład do publikacji: 100%
- [H5] M. Zieliński,
Influence of substrate orientation on exciton fine structure splitting of InAs/InP nanowire quantum dots,
Nanoscale Research Letters 2012, **7**:265
Impact factor w 2012 roku: 2.524
Mój wkład do publikacji: 100%
- [H6] M. Zieliński,
Excitonic fine structure of elongated InAs/InP quantum dots,
Phys. Rev. B **88**, 155319 (2013)
Impact factor w 2013 roku: 3.664
Mój wkład do publikacji: 100%

- [H7] M. Zieliński,
Fine structure of light-hole excitons in nanowire quantum dots,
Phys. Rev. B **88**, 115424 (2013)
Impact factor w 2013 roku: 3.664
Mój wkład do publikacji: 100%
- [H8] M. Zieliński, Y. Don, D. Gershoni,
Atomistic theory of dark excitons in self-assembled quantum dots of reduced symmetry,
Phys. Rev. B **91**, 085403 (2015)
Impact factor w roku publikacji: 3.664
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 75%
- [H9] M. Zieliński, K. Gołasa, M. R. Molas, M. Goryca, T. Kazimierczuk, T. Smoleński, A. Golnik, P. Kossacki, A.A.L. Nicolet, M. Potemski, Z. R. Wasilewski, and A. Babiński,
Excitonic complexes in natural InAs/GaAs quantum dots,
Phys. Rev. B **91**, 085303 (2015)
Impact factor w roku publikacji: 3.664
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 40%
Wkład do części teoretycznej: 100%
- [H10] M. B. Bavinck, M. Zieliński, B. Witek, T. Zehender, E. Bakkers, V. Zwiller,
Controlling a Nanowire Quantum Dot Bandgap Using a Straining Dielectric Envelope,
Nano lett. **12**, 6202 (2012)
Impact factor w 2012: 13.025
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 20%
Wkład do części teoretycznej: 100%
- [H11] P. Wojnar, M. Zieliński, E. Janik, W. Zaleszczyk, T. Wojciechowski, R. Wojnar, M. Szymura, Ł. Kłopotowski, L. T. Baczewski, A. Pietruchik, M. Wiater, S. Kret, G. Karczewski, T. Wojtowicz and J. Kossut,
Strain-induced energy gap variation in ZnTe/ZnMgTe core/shell nanowires,
Appl. Phys. Lett. **104**, 163111 (2014)
Impact factor w 2013/2014 roku: 3.515
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 20%
Wkład do części teoretycznej: 90%

c. Omówienie celu naukowego prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania:

Wstęp i motywacja badań

Kropki kwantowe są sztucznie wytwarzanymi strukturami półprzewodnikowymi o rozmiarach rzędu nanometrów [1]. Niewielkie, nanoskopowe, wymiary powodują, że ich struktura energetyczna jest dyskretna, a właściwości elektronowe i optyczne przypominają właściwości pojedynczych atomów. W odróżnieniu od naturalnych atomów, widma kropek kwantowych mogą być modyfikowane poprzez odpowiedni dobór sposobu ich wytwarzania, kontrolę rozmiaru, kształtu, czy składu chemicznego. Kropki kwantowe znajdują już dzisiaj liczne zastosowania w technice laserowej, czy w biologii w roli markerów fluorescencyjnych. Trwają zaawansowane prace nad zastosowaniami kropek kwantowych jako wydajnych źródeł pojedynczych fotonów [2,3] oraz splątanych par fotonów [4-6]. Niezależnie od zarówno obecnych, jak i przyszłych zastosowań, kropki kwantowe dają możliwość prowadzenia podstawowych badań nad przestrzennie ograniczonymi układami wieloelektronowymi.

Postęp w technikach doświadczalnych dokonany w ostatnich latach umożliwia obserwacje widm emisji ekscytonów (par elektron-dziura) związanych w pojedynczych kropkach kwantowych [7-9]. Widmo emisji typowej samoorganizującej (samorosnącej; ang. *self-organized*) kropki kwantowej [1] składa się z dubletu stanów nieaktywnych optycznie – ciemnych ekscytonów – oraz leżącego energetycznie wyżej dubletu stanów optycznie aktywnych – jasnych ekscytonów [9]. W języku przybliżenia masy efektywnej jasne stany ekscytonowe opisywane są jako konfiguracje elektronowo-dziurowe o anty-równoległym ustawieniu (kwazi-)spinów elektronu i dziury, podczas gdy stanom ciemnym odpowiadają konfiguracje z równoległym ustawieniem spinów obu nośników ładunku. Różnica energii między stanami ciemnymi i jasnymi określana jest mianem efektu wymiany elektronowo-dziurowej (ang. *electron-hole exchange splitting*). Natomiast rozszczepienie jasnego dubletu ekscytonowego (ang. *bright exciton splitting* lub ang. *fine structure splitting*) nosi zwyczajową nazwę „anizotropowej wymiany elektronowo-dziurowej” (ang. *anisotropic electron-hole exchange*). Rozszczepienie to wnosi fundamentalne [6] ograniczenie na możliwość wykorzystania kropek kwantowych do wspomnianej wcześniej generacji splątanych par fotonów w procesie tzw. kaskady emisji bieksyton-ekscyton [4]. Zrozumienie fizycznych podstaw rozszczepienia jasnego dubletu [H4-H7] oraz mechanizmów jego redukcji ma zatem fundamentalne znaczenie dla potencjalnych zastosowań kropek kwantowych.

Prowadzone ostatnio prace badawcze pokazały również możliwość badania własności ciemnych stanów ekscytonowych w eksperymentach optycznych [10]. Możliwa jest obecnie generacja ciemnego stanu ekscytonowego w ściśle określonym stanie spinowym za pomocą pojedynczego impulsu światła laserowego [P13]. Prace te otwierają drogę do wykorzystania ciemnych stanów ekscytonowych w praktycznej realizacji kubitów (ang. *qubit*) w kropkach kwantowych, przy czym jedną z zasadniczych kwestii jest znajomość czasów życia i mechanizmów rekombinacji ciemnych ekscytonów [H8].

Nowatorskie techniki eksperymentalne umożliwiają obecnie wytwarzanie półprzewodnikowych kropek kwantowych wbudowanych w kwazi-jednowymiarowe druty

kwantowe [11]. Technologia ta pozwala na dużą kontrolę położenia, rozmiaru oraz własności optycznych pojedynczych kropek [12,13]. Dodatkowo własności takich kropek kwantowych mogą być modyfikowane poprzez wzrost niedopasowanych sieciowo otoczek nanodrutów [H10]. Tego rodzaju podejście można określić mianem inżynierii odkształceń (ang. *strain engineering*) analogicznie do podobnych technik stosowanych w przemyśle półprzewodnikowym.

Wspomnianym wyżej badaniom doświadczalnym towarzyszył rozwój warsztatu teoretycznego. Już od lat dziewięćdziesiątych prowadzono prace teoretyczne nad widmami ekscytonów związanych w kropkach kwantowych. Badania te realizowane były zwykle w przybliżeniu ośrodka ciągłego, za pomocą metod takich jak metoda **kp** oraz przybliżenie masy efektywnej. Prace te umożliwiły zrozumienie głównych aspektów widm ekscytonowych, w szczególności osiągnięto zadowalającą zgodność z wynikami doświadczalnymi dla zbiorów („ensemble”) wielu kropek kwantowych. Badania doświadczalne dla pojedynczych kropek kwantowych, a w szczególności badania struktury subtelnej pojedynczych ekscytonów, wymusiły dalszy rozwój metod obliczeniowych, takich jak metoda empirycznego pseudopotencjału [14,15] (ang. *Empirical Pseudopotential Method*) oraz metoda ciasnego wiązania [16-18,H1-H10,P1,P8,P9] (ang. *Tight Binding*).

W ciągu ostatnich kilku lat prace teoretyczne oparte na podejściu atomistycznym, w tym prace autora referatu [H1-H9], pokazały, że fundamentalny wpływ na własności widmowe nanostruktur (w tym strukturę subtelną) ma symetria ich kształtu, symetria struktury krystalicznej materiału kropki oraz orientacja podłoża krystalicznego. Okazało się też, że ważną rolę odrywają również efekty niejednorodności składu chemicznego występujące w rzeczywistych kropkach kwantowych oraz atomistyczny charakter złącz materiału kropki kwantowej i materiału matrycy otaczającej kropkę. Od strony modelowania teoretycznego oznaczało to konieczność przejścia z opisu opartego na przybliżeniu ośrodka ciągłego do modelowania atomistycznego uwzględniającego wszystkie opisane wyżej efekty.

Celem niniejszego cyklu prac był rozwój i implementacja metod teoretycznych umożliwiających atomistyczny opis ekscytonowych własności nanostruktur [H1-H4], a następnie próba odpowiedzi na kluczowe pytania dotyczące struktury widmowej ekscytonów związanych w nanostrukturach półprzewodnikowych [H5-H11]. Prace te dotyczyły w szczególności widm multi-ekscytonowych oraz struktury subtelnej jasnych i ciemnych stanów ekscytonowych. Badania prowadzono dla samorosnących kropek kwantowych InAs/GaAs oraz InAs/InP, kropek kwantowych InAs wbudowanych w druty kwantowe InP, a także drutów kwantowych InP oraz ZnTe poddanych zewnętrznym odkształceniom.

Podejście teoretyczne

Jednym z intensywnie badanych rodzajów nanostruktur są samorosnące kropki kwantowe wytwarzane jako „wyspy” materiału półprzewodnikowego o mniejszej przerwie energetycznej otoczone przez materiał o szerokiej przerwie energetycznej. Domeny obliczeniowe (ang. *computational domain*; obszar/podprzestrzeń wykorzystana w symulacji) dla tego rodzaju nanostruktur zawierają około miliona i więcej atomów. Obliczenia typu *ab-initio*, dla tak dużej liczby atomów, nie są obecnie możliwe. Praktycznym rozwiązaniem jest rozbitcie tego złożonego problemu na serię obliczeń przybliżonych [15,19]. Ogólny opis zastosowanej przeze mnie i współpracowników metody przedstawiam poniżej, natomiast szczegółowy opis tego podejścia znajduje się w pierwszej pracy z cyklu [H1].

Efekty niedopasowania sieciowego

W pierwszym kroku procesu obliczeniowego uwzględniane jest niedopasowanie stałych krystalicznych materiału kropki kwantowej i otaczającej ją matrycy. Od strony obliczeniowej odpowiada to optymalizacji położeń wszystkich atomów w domenie, która prowadzi do minimum całkowitej energii sprężystej układu [20,21,H1,P9-P11]:

$$E_{TOT} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{nn} A_{ij} \left[(\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 - d_{ij}^2 \right]^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{nn} \sum_{k=j+1}^{nn} B_{ijk} \left[(\vec{R}_j - \vec{R}_i) \cdot (\vec{R}_k - \vec{R}_i) - \frac{1}{3} d_{ij} d_{ik} \right]^2.$$

W powyższym wyrażeniu \vec{R}_i opisuje położenie i -tego atomu, d_{ij} jest długością wiązania pomiędzy atomami i oraz j w idealnym (nieodkształconym) kryształ. A_{ij} oraz B_{ijk} są to parametry materiałowe. Sumowanie przebiega po wszystkich N atomach w układzie i ich najbliższych nn sąsiadach. Minimum E_{TOT} znajdowane jest za pomocą metody gradientów sprzężonych. Jakościową nowością wykorzystaną w pracy [H1] jest m.in. implementacja oraz wykonanie powyższych obliczeń w formie zrównoleglonej, na klastrach komputerowych, dla domen zawierających nawet ponad 100 milionów atomów. Z kolei praca [H2] szczegółowo opisuje m.in. wpływ różnych parametryzacji (A_{ij} , B_{ijk}) na wyniki obliczeń, natomiast w pracy [H3] badany jest m. in. wpływ rozmiaru i kształtu domeny obliczeniowej na wydajność procesu optymalizacji położeń atomowych i jakość wyników.

Stany jednocząstkowe

W drugim kroku procesu obliczeniowego wyznaczone są stany jednocząstkowe. Obliczenia te prowadzone są w przybliżeniu ciasnego wiązania (ang. *Tight Binding*), w którym parametry modelu (tzw. energie naważłowe oraz parametry przeskoku, ang. *hoppings*) traktowane są jako wielkości empiryczne. Funkcja falowa w modelu ciasnego wiązania dana jest w postaci liniowej kombinacji orbitali atomowych (ang. *Linear Combination of Atomic Orbitals*):

$$\phi = \sum_{\vec{R}\alpha} c_{\vec{R}\alpha} |\vec{R}\alpha\rangle,$$

gdzie suma przebiega po wszystkich położeniach atomów \vec{R} , α to indeks (spin)orbitalny, $c_{\vec{R}\alpha}$ jest współczynnikiem rozwinięcia w bazie orbitali $|\vec{R}\alpha\rangle$.

Dla nanostruktury zbudowanej z N atomów Hamiltonian ciasnego wiązania, w języku drugiej kwantyzacji, wygląda następująco:

$$\hat{H}_{TB} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{20} \varepsilon_{i\alpha} c_{i\alpha}^{\dagger} c_{i\alpha} + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha,\beta=1}^{20} \lambda_{i\alpha,i\beta} c_{i\alpha}^{\dagger} c_{i\beta} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{nn=4} \sum_{\alpha,\beta=1}^{20} t_{i\alpha,j\beta} c_{i\alpha}^{\dagger} c_{j\beta},$$

gdzie $c_{i\alpha}^{\dagger}$ ($c_{i\alpha}$) to operatory kreacji (anihilacji) elektronu na (spin)orbitalu α na atomie i -tym. $\varepsilon_{i\alpha}$ oraz $t_{i\alpha,j\beta}$ to wspomniane wcześniej energie nawęzłowe (atomowe) oraz parametry przeskoku („całki rezonansowe”). Parametr $\lambda_{i\alpha,i\beta}$ odpowiada w metodzie ciasnego wiązania za uwzględnienie efektu spin-orbitalnego, przy czym λ_a , λ_c związane są z rozszczepieniem spin-orbita dla stanów typu p odpowiednio anionu i kationu (szczegóły w pracy D.J. Chadi [22]). W zaimplementowanym przeze mnie modelu [H2,23] $sp^3d^5s^*$ na każdy atom przypada dwadzieścia spin-orbitali walencyjnych (w tym dziesięć spin-orbitali typu d).

W praktycznych obliczeniach [H2-H10] korzystałem ze zbioru parametrów ε , λ , t z pracy [23] (w pracy [H1] korzystano z innych parametryzacji). Parametry te zostały uzyskane poprzez dopasowanie struktur pasmowych półprzewodników (energii oraz mas efektywnych) uzyskanych w obliczeniach ciasnego wiązania do danych doświadczalnych i wyników obliczeń *ab-initio*.

Uwzględnienie odkształceń w Hamiltonianie ciasnego wiązania

Fundamentalnym problemem w praktycznych obliczeniach dla nanostruktur jest uwzględnienie w Hamiltonianie ciasnego wiązania położen atomowych zmodyfikowanych w pierwszym kroku obliczeń. Położenia te, a zatem długości wiązań i kąty między wiązaniami, z definicji różnią się od położen w idealnym kryształcie objętościowym, dla których pierwotnie wyznaczono parametry modelu (ε , λ , t). Zagadnieniu temu poświęcona jest praca [H2]. Rozwiązaniem problemu jest znalezienie funkcyjnej zależności parametrów ciasnego wiązania od położen atomów. W szczególności obok zależności parametrów niediagonalnych t od długości wiązań i kątów między nimi [24,25], konieczne jest uwzględnienie wpływu odkształceń sieci krystalicznej na diagonalne [23,26,H2] elementy macierzy Hamiltonianu (ε). W pracy [H2] wyprowadzono poprawkę do elementów diagonalnych dla nanostruktur, poprzez przekształcenie analogicznego wyrażenia dla odkształconego dwuosiowo kryształu objętościowego. Przykładowo dla orbitalu d_{xy} poprawka ta wygląda następująco:

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_d + \frac{2b_d}{nn} \sum_i^{nn} (d_i/d_i^0) \left[\frac{m_i}{m_i^0} - \frac{1}{2} \left(\frac{n_i}{n_i^0} + \frac{l_i}{l_i^0} \right) \right],$$

gdzie ε_d to nieodkształcona energia orbitalna, nn – liczba najbliższych sąsiadów, d_i to długość wiązania, n_i , l_i , m_i to cosinusy kierunkowe opisujące orientację wiązania w przestrzeni. Wielkości z indeksem 0 i bez indeksu opisują odpowiednio idealne i odkształcone wartości. Modyfikacja parametrów diagonalnych jest w modelu $sp^3d^5s^*$ kluczowa dla jakościowej i ilościowej zgodności wyników obliczeń ciasnego wiązania z doświadczeniem. Dotyczy to zarówno odkształconych kryształów objętościowych (potencjały deformacyjne), jak i nanostruktur półprzewodnikowych (m.in. efektywne przerwy energii wzbronionej).

Problemy numeryczne

Dla kropki kwantowej zbudowanej z miliona atomów macierz ciasnego wiązania (\hat{H}_{TB} w bazie $|\vec{R}\alpha\rangle$) w parametryzacji $sp^3d^5s^*$ ma rozmiar 20×10^6 na 20×10^6 . Ze względu na przybliżenie najbliższych sąsiadów jest to jednak macierz rzadka, co umożliwia przechowywanie jedynie niezerowych elementów macierzowych Hamiltonianu, których liczba jest proporcjonalna do N , a nie N^2 .

Znajdowanie wektorów i wartości własnych realizowane jest za pomocą zrównoleglonej wersji algorytmu Lanczosa [27]. Algorytm ten pozwala na wydajne obliczenia wartości i wektorów własnych ze ściśle określonego zakresu energii (okolice przerwy energetycznej kryształu objętościowego). Co ważne w algorytmie Lanczosa (podobnie jak w analogicznym algorytmie Arnoldiego [28]) nie przeprowadza się operacji bezpośrednio na macierzy, ale jedynie wykonuje operację mnożenia macierzy przez wektor. Możliwe jest zatem bieżące generowanie niezerowych elementów macierzowych Hamiltonianu, bez konieczności przechowywania ich w pamięci komputera. To podejście, zastosowane przez autora we wszystkich pracach z cyklu, umożliwia obecnie obliczenia ciasnego wiązania na klastrach komputerowych dla liczby atomów rzędu 5×10^6 oraz rozmiarów macierzy Hamiltonianu rzędu 10^8 .

Ekscytyny

Obliczenia metodą ciasnego wiązania dają w rezultacie strukturę stanów jednocząstkowych. Stany powyżej efektywnej przerwy energetycznej nazywane są stanami elektronowymi, podczas gdy stany poniżej przerwy nazywane są dziurami. Rodowód tej nomenklatury bierze się m.in. z opisu stanów własnych kryształu objętościowego oraz podziału na stany pasma przewodnictwa (elektrony) i stany pasma walencyjnego (dziury).

W typowym eksperymencie fotoluminescencyjnym obserwuje się widma pochodzące od rekombinacji par elektronowo-dziurowych (ekscytonów). Przy czym obok pojedynczych ekscytonów możliwe jest istnienie kompleksów wielu ekscytonów (multi-ekscytonów) zarówno neutralnych ładunkowo (np. biekscyton), jak i naładowanych (np. trion X⁻). Finalnym etapem procesu są obliczenia wielociałowe, przy czym Hamiltonian dla układu oddziałujących elektronów i dziur, w języku drugiej kwantyzacji wygląda następująco [19,H1]:

$$\hat{H}_{ex} = \sum_i E_i^e e_i^+ e_i + \sum_i E_i^h h_i^+ h_i + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl}^{ee} e_i^+ e_j^+ e_k e_l + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl}^{hh} h_i^+ h_j^+ h_k h_l - \sum_{ijkl} V_{ijkl}^{eh,dir} e_i^+ h_j^+ h_k e_l + \sum_{ijkl} V_{ijkl}^{eh,exch} e_i^+ h_j^+ e_k h_l,$$

gdzie i, j, k, l to indeksy stanów jednocząstkowych, a energie E_i^e oraz E_i^h to energie jednocząstkowe wyznaczone w obliczeniach ciasnego wiązania. V_{ijkl}^{ab} to całki Kulombowskie i wymienne (w nomenklaturze ang. *Coulomb matrix elements*). Para indeksów górnych opisuje rodzaj cząstek [e – elektron, h – dziura (ang. *hole*)], których dotyczy całka oraz jej rodzaj (*dir* – ang. *Coulomb direct*, całka kulombowska; *exch* – ang. *exchange*, całka wymienna).

Hamiltonian wieloekscytonowy zapisywany jest w bazie konfiguracji ekscytonowych utworzonych z kilku najniższych stanów elektronowych i dziurowych. W zależności od kontekstu tego rodzaju podejście określa się zwykle mianem metody oddziaływania konfiguracji (ang. *configuration interaction*) lub metody dokładnej diagonalizacji (ang. *exact diagonalization*). Typowo w obliczeniach uwzględniamy 6 (12 ze spinem) najniższych stanów elektronowych oraz 6 (12 ze spinem) stanów dziurowych. Odpowiada to uwzględnieniu w obliczeniach elektronowych i dziurowych powłok typu s, p oraz d w samorosnących kropkach kwantowych. W takim przypadku liczba konfiguracji dla pojedynczego ekscytonu wynosi 144, dla trionów 792, dla bieksytonu 4356 i silnie rośnie dla pozostałych kompleksów.

W bazie 12 stanów elektronowych i 12 stanów dziurowych należy wyznaczyć 4×12^4 całek V_{ijkl} . Całki te zdefiniowane są jako:

$$V_{ijkl} = \int \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{\epsilon(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_k(\vec{r}_2) \phi_l(\vec{r}_1) dV_1 dV_2,$$

gdzie $\epsilon(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ odpowiada za ekranowanie oddziaływania kulombowskiego w półprzewodniku, ϕ to stany jednocząstkowe LCAO wyznaczone metodą ciasnego wiązania. Koszt obliczeniowy V_{ijkl} skaluje się jak $O(N^4)$, gdzie N jest liczbą atomów. Przy wykorzystaniu szeregu przybliżeń [H1] możliwa jest redukcja kosztu obliczeniowego do $O(N^2)$, co więcej proces ten może być efektywnie zrównoleglony. Niemniej jednak dla dużych N (rzędu 10^6) wyznaczanie całek V_{ijkl} stanowi zwykle najbardziej czasochłonny etap obliczeń.

Widmo energii ekscytonów uzyskiwane jest poprzez diagonalizację macierzy Hamiltonianu, następnie wyznaczone są widma przejść optycznych ekscytonów. Widma te opisują możliwe procesy rekombinacji kompleksu N ekscytonów do układu $N - 1$ ekscytonów (bądź stanu próżni dla pojedynczego ekscytonu). Widma przejść optycznych wyznaczone są w oparciu o wartości własne i stany własne Hamiltonianów N i $N - 1$ ekscytonowych oraz złotej reguły Fermiego [H1].

Wydajność obliczeń

Domeny obliczeniowe dla typowych samorosnących kropek kwantowych zawierają samą kropkę kwantową, jak i pewien fragment matrycy otaczającej kropkę. W kolejnej pracy z cyklu [H3] pokazano, że ilość materiału matrycy, który należy uwzględnić w obliczeniach, a więc rozmiar domen obliczeniowych, istotnie zależy od etapu prowadzonych obliczeń. Wieloskalowe (ang. *multi-scale*) podejście zaproponowane w [H3] wynika z obserwacji, że ze względu na dalekozasięgowy charakter efektów odkształceń domeny w tym etapie obliczeń zawierać mogą nawet 10^8 atomów, ale już domeny konieczne do uzyskania zbieżnych wyników dla obliczeń ciasnego wiązania mogą być istotnie mniejsze, rzędu 10^6 atomów. W kolejnym etapie, tj. obliczeniach wielociałowych można jeszcze bardziej zredukować rozmiar domeny. Efektywnie prowadzi do trzech różnych, progresywnie mniejszych domen w kolejnych fazach obliczeń. Co więcej możliwa jest dalsza redukcja złożoności obliczeniowej, kosztem niewielkiego spadku dokładności, poprzez zmniejszenie rozmiaru domeny obliczeniowej w płaszczyźnie kropki kwantowej, przy zachowanym jednocześnie rozmiarze domeny w kierunku prostopadłym (tj. kierunku wzrostu nanostruktury).

Widma energii i przejść optycznych kropek kwantowych

Potencjał wiążący nośniki ładunku w kropkach kwantowych, elektrony i dziury, zależy od wielu czynników w szczególności od energetycznej różnicy (offsetu) krawędzi pasm materiału kropki i materiału otaczającej jej matrycy (ang. *band offset*), zależy też od rozmiaru kropki kwantowej, jej kształtu oraz składu chemicznego. Badaniem wymienionych efektów zajmuje się praca [H4].

Offset pasma walencyjnego

W pracy [H4] pokazano, że offset pasma walencyjnego jest jednym z kluczowych parametrów w pół-empirycznych obliczeniach struktury elektronowej nanostruktur. Pokazano również, że charakter potencjału wiążącego w kropkach kwantowych istotnie zależy od nietrywialnej „interakcji” offsetu pasma walencyjnego oraz przestrzennego rozkładu odkształceń. W szczególności ilościowo pokazano, że efekty odkształceń są odpowiedzialne za charakterystyczną strukturę powłokową widm samorosnących kropek kwantowych o kształcie dysku. Pokazano, że efekty odkształceń nie mogą być zanedbane nawet dla układów o relatywnie niewielkim (3%) niedopasowaniu stałych sieci oraz dużym offsecie (rzędu 400 meV) pasma walencyjnego, takich jak kropki kwantowe InAs/InP. Z drugiej strony pokazano, że to właśnie efekty odkształceń (a nie offset pasma walencyjnego) są odpowiedzialne za brak struktury powłokowej stanów dziurowych w kropkach kwantowych InAs/GaAs o kształcie soczewki. Tego rodzaju struktura widmowa stanów dziurowych jest w dużym stopniu rezultatem atomistycznego charakteru złącza InAs/GaAs i prowadzi do specyficznych widm dodatnio naładowanych ekscytonów [29] w tych systemach.

W pracy [H4] pokazano również, że efektywna głębokość potencjału wiążącego ma istotny wpływ na takie własności widmowe kompleksów ekscytonowych, jak energie wiązania naładowanych ekscytonów oraz bieksytonu, a także na strukturę subtelną pojedynczego ekscytonu.

Orientacja podłoża krystalicznego

W kolejnej pracy z cyklu [H5] badano własności widmowe kropek kwantowych InAs wbudowanych w druty kwantowe InP w zależności od kierunku orientacji podłoża krystalicznego. Badano kropki kwantowe o kształcie dysku, a zatem o wysokiej symetrii kształtu, a zmianie ulegała jedynie orientacja przestrzenna sieci krystalicznej tworzącej kropkę. W szczególności badano własności widmowe dla typowych orientacji krystalicznych ([001] oraz [111]) dla których na mocy symetrii [30] zanika rozszczepienie jasnego, a dla [111] również ciemnego dubletu ekscytonowego.

W dalszej kolejności badano teoretycznie kropki „wyhodowane” na podłożach krystalicznych od orientacji zmieniającej się od [112] do [119]. Pokazano, że zmianie orientacji podłoża towarzyszą niewielkie oscylacje efektywnej przerwy energetycznej, przy czym widmo stanów jednocząstkowych pozostaje praktycznie niezmienione. Z drugiej strony pokazano, że struktura subtelna stanu ekscytonowego dla tego rodzaju kropek kwantowych jest zwykle istotnie różna od zera, mimo wysokiej symetrii kształtu kropki. Rozszczepienie jasnego dubletu zależy przy tym istotnie od orientacji podłoża osiągając wartość maksymalną dla orientacji [112]. Pokazano, że przyczyną tego efektu jest istnienie atomowej grubości teras (ang. *facet*) na złączu kropka kwantowa/drut kwantowy.

Widma kropek asymetrycznych

W kolejnej pracy z cyklu [H6] badano kropki kwantowe InAs/InP, zarówno samorosnące, jak i wbudowane w druty kwantowe. Dla samorosnących kropek kwantowych o kształcie dysku pokazano kluczową rolę warstwy zwilżającej jako źródła asymetrii kształtu prowadzącej do niezerowego rozszczepienia jasnego dubletu ekscytonowego. Pokazano także, że rozszczepienie to rośnie z wysokością kropki kwantowej oraz jest odwrotnie proporcjonalne do średnicy kropki kwantowej. W pracy wskazano również na fundamentalną rolę efektów odkształceń jako czynnika odpowiedzialnego za ilościowy charakter wspomnianego rozszczepienia.

Zasadniczym elementem pracy [H6] były badania wpływu deformacji kształtu kropek kwantowych na widma ekscytonowe. Badano deformacje z kształtu cylindrycznego do kształtu elipsoidalnie rozciągniętego wzdłuż nierównoważnych osi krystalicznych [110] oraz [110]. W prostych modelach fenomenologicznych to właśnie deformacja kształtu wskazywana była jako jedyne źródło rozszczepienia jasnego dubletu [9], przy zaniedbaniu jednocześnie (ze względu na ograniczenia modelowe) wpływu asymetrii sieci krystalicznej. W pracy [H6] pokazano, że oba wkłady są równie istotne, przy czym w określonych sytuacjach wkład od deformacji kształtu ma znak przeciwny od wkładu pochodzącego od asymetrii sieci. W nieoczekiwany w prostych modelach sposób, prowadzi to do redukcji rozszczepienia anizotropowego na skutek modyfikacji kształtu kropki. Przy czym stopień deformacji kształtu, dla którego następuje wspomniana redukcja, istotnie zależy od rozmiaru kropki kwantowej, a struktura subtelna kropki kwantowej o mniejszej średnicy jest bardziej podatna na deformacje.

W pracy [H6] pokazano, że ze względu na brak warstwy zwilżającej oraz wysoką symetrię kształtu, kropki kwantowe w drutach kwantowych są potencjalnymi kandydatami do generacji splątanych par fotonów, potwierdzając tym samym analogiczne wnioski uzyskane dzięki obliczeniom metodą empirycznego potencjału [30]. W pracy [H6] zauważono jednak, że na przeszkodzie w realizacji tego zadania mogą stanąć efekty niejednorodności składu chemicznego występujące w rzeczywistych kropkach $\text{In}_x\text{As}_{1-x}\text{P}/\text{InP}$.

Wartości rozszczepienia jasnego dubletu uzyskane w metodzie ciasnego wiązania [H6] dobrze zgadzają się z wynikami doświadczalnymi. Z drugiej strony wartości te obliczone metodą empirycznego potencjału [30] są typowo o rząd wielkości mniejsze od wyników doświadczalnych. Niedoszacowanie rozszczepienia jasnego dubletu w metodzie empirycznego pseudopotencjału, wskazuje na pewne istotne ograniczenia tego modelu, taką świadomość mają już także współtwórcy tej metody [31].

Podsumowując praca [H6] dotyczyła szczegółowych badań struktury subtelnej w kropkach kwantowych InAs/InP . Dodam, że praca ta została wyróżniona przez redaktorów *Physical Review B* jako „*Editors' choice*”.

Kropki o lekkodziurowym stanie podstawowym

Badania nad kropkami kwantowymi InAs w drutach kwantowych InP kontynuowano w pracy [H7]. W pracy tej pokazano, że wraz ze wzrostem wysokości kropki kwantowej charakter podstawowego stanu dziurowego zmienia z ciężkodziurowego na lekkodziurowy. W rezultacie zmienia się charakter stanów ekscytonowych, a w szczególności struktura subtelna widma pojedynczego ekscytonu. Podstawowy stan ekscytonu lekkodziurowego jest stanem ciemnym, pierwszy i drugi stan wzbudzony są kwazi-zdegenerowane i są stanami jasnymi. Znajdują się one kilkaset mikro-elektronowoltów poniżej trzeciego stanu wzbudzonego, który jest również stanem jasnym. Rekombinacja z pierwszego i drugiego stanu wzbudzonego prowadzi do emisji spolaryzowanej w płaszczyźnie kropki, podobnie jak w typowych kropkach samorosnących. W odróżnieniu od tradycyjnych kropek kwantowych występuje także silna emisja z trzeciego stanu wzbudzonego, która spolaryzowana jest w kierunku prostopadłym, tj. kierunku wzrostu kropki.

Kropki kwantowe o lekkodziurowym stanie ekscytonowym mogą znaleźć zastosowania w informatyce kwantowej i telekomunikacji [32,33]. W mojej pracy zaproponowano metodę uzyskania takich kropek jako wariantu standardowych kropek w nanodrutach. Według mojej wiedzy była to pierwsza praca, obok równoległej pracy w *Nature Physics* [34], w dziedzinie własności widmowych ekscytonów lekkodziurowych w kropkach kwantowych.

Ciemne ekscytony

W kolejnej pracy z cyklu badano własności widmowe ciemnych stanów ekscytonowych. W pracy [H8] badano kropki kwantowe InAs/GaAs o wysokiej i zredukowanej symetrii. Wypadkowa symetria kropek kwantowych jest kombinacją symetrii kształtu oraz symetrii sieci krystalicznej. W przypadku kropek o wysokiej symetrii kształtu tzn. dysku, soczewki, bądź piramidy, całkowita symetria kropki jest opisywana przez grupę C_{2v} . W skład struktury

subtelnej takiej kropki kwantowej wchodzi dwa niezdegenerowane stany jasne. Światło emitowane z tych stanów jest spolaryzowane wzdłuż kierunków krystalicznych [110] oraz [1 $\bar{1}$ 0]. Energetycznie poniżej stanów jasnych znajdują się dwa, także niezdegenerowane, stany ciemne. W prostym modelu masy efektywnej [9] emisja ze stanów ciemnych jest na mocy symetrii dokładnie równa zero. W modelu wielopasmowym, takim jak metoda ciasnego wiązania, efekty mieszania pasm lekkich i ciężkich dziur sprawiają, że dozwolona jest także rekombinacja z jednego z ciemnych stanów ekscytonowych. Przejściu temu odpowiada słaba emisja spolaryzowana na kierunku [001], tj. kierunku równoległym do kierunku wzrostu kropki kwantowej. Intensywność tej emisji silnie zależy od kształtu kropki kwantowej i stanowi około 10^{-7} intensywności emisji ze stanów jasnych dla kropek kwantowych o podstawie cylindrycznej, sięgając do 10^{-4} emisji ze stanów jasnych dla kropek typu piramidalnego. Struktura widmowa tego rodzaju jest charakterystyczna dla wszystkich kropek kwantowych o symetrii C_{2v} i ciężkodziurowym stanie podstawowym.

Kropki kwantowe uzyskiwane w procesie epitaksjalnego wzrostu niezmiernie rzadko mają jednak symetrię kształtu bliską idealnej. W pracy [H8] badano efekt łamania symetrii kształtu, poprzez dodanie płaszczyzny (ang. *facet*) na granicy soczewkowanej kropki kwantowej InAs i otaczającej jej matrycy GaAs. Grupą symetrii takiej kropki jest C_s . Badana redukcja symetrii w małym stopniu wpływa na własności widmowe stanów jasnych, jednak fundamentalnie zmienia się widmo stanów ciemnych. W kropkach kwantowych o symetrii C_s ciemne stany ekscytonowe mieszają się ze stanami jasnymi, uzyskując tym samym niezerowe siły oscylatorów. Możliwa jest zatem emisja z obu nominalnie ciemnych stanów ekscytonowych i jest on spolaryzowana w tej samej płaszczyźnie, co emisja ze stanów jasnych. Emisja ta jest silnie anizotropowa, a jaśniejsza z „ciemnych” linii ekscytonowych osiąga nawet 1/1500 intensywności emisji z jasnych stanów ekscytonowych. Wyznaczone teoretycznie spektrum oraz własności polaryzacyjne są jakościowo zgodne z równoległe opublikowanymi wynikami doświadczeń [P13]. Wyniki te pokazują, że ciemne stany ekscytonowe mogą być bezpośrednio dostępne w eksperymentach optycznych, z możliwymi potencjalnymi zastosowaniami jako długozyciowe, neutralne ładunkowo kubity.

Fluktuacje składu

Skład chemiczny rzeczywistych kropek kwantowych odbiega zwykle od wyidealizowanych założeń modelowych. W szczególności dotyczy to samorosnących kropek kwantowych $In_xGa_{1-x}As/GaAs$, dla których wkład atomów galu (atomów matrycy) może przekraczać pięćdziesiąt procent.

Efekty niejednorodności składu badane były, w różnym kontekście, w omawianych już wyżej pracach z cyklu. W pracy [H6] badano wpływ fluktuacji składu na strukturę subtelną zdeformowanych kropek kwantowych InAs/InP i pokazano, że fluktuacje istotnie redukują rozszczepienie jasnego dubletu dla kropek kwantowych o silnie anizotropowym kształcie. Z drugiej strony dla kropek o kształcie cylindrycznym, takich jak kropki w drutach kwantowych, to właśnie niejednorodność składu daje główny przyczynek do rozszczepienia jasnego dubletu. W kolejnych pracach z cyklu [H7,H8] pokazano, że ekscyton lekkodziurowy oraz widmo ciemnych ekscytonów są jakościowo „odporne” na efekty fluktuacji składu.

Niemniej jednak efekty niejednorodności składu wpływają silnie na ilościowy charakter widm ekscytonowych, w szczególności na rozszczepienia i polaryzacje linii.

Skrajnym przypadkiem układów, których własności z definicji zależą od niejednorodności składu, są kropki kwantowe powstające jako fluktuacje w warstwie zwilżającej [35] (ang. *natural quantum dots*). Teoretyczne i doświadczalne badania własności widmowych tych kropek są przedmiotem pracy [H9]. W pracy tej pokazano, że o ile energia emisji ekscytonowej słabo zależy od niejednorodności składu, to własności innych kompleksów ekscytonowych, takie jak energie wiązania biexcytonu oraz trionów (X^-, X^+), zależą od tego efektu zasadniczo. W pracy [H9] pokazano doświadczalnie i wytłumaczono teoretycznie korelacje pomiędzy energiami wiązania tych kompleksów, które w szczególnych przypadkach mogą nawet prowadzić do odwrócenia kolejności linii ekscytonowych. Praca [H9] wskazuje także na istotne fundamentalne ograniczenia, związane z niejednorodnością składu chemicznego nanostruktur, dla metod przewidywania kształtu kropek kwantowych w oparciu o ich własności widmowe (ang. *inverse approach*, [36]).

Otoczka SiO₂

Podobnie jak w przypadku atomów naturalnych, optyczne i elektronowe właściwości kropek kwantowych mogą być modyfikowane w sposób dynamiczny (już po zakończeniu procesu wzrostu) poprzez przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego lub magnetycznego. Zaletą sztucznych struktur półprzewodnikowych, w stosunku do atomów naturalnych, jest możliwość przykładania także zewnętrznego nacisku, skutkującego powstaniem efektywnego pola odkształceń [P8, P9]. Zewnętrzna deformacja może być uzyskana za pomocą urządzeń mechanicznych, wykorzystujących np. efekt piezoelektryczny. Inny sposób, możliwy dla kropek w drutach kwantowych, polega na przykryciu drutu kwantowego dodatkową warstwą (powłoką) materiału niedopasowanego sieciowo.

W pracy [H10] doświadczalnie badano i wykonano teoretyczne obliczenia właściwości optycznych kropek kwantowych $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ wbudowanych w druty kwantowe InP , znajdujące się pod wpływem zewnętrznych odkształceń, których źródłem jest cienka warstwa SiO_2 . Odkształcenia te występują obok typowych dla kropek kwantowych odkształceń związanych z niedopasowaniem sieciowym materiału kropki i drutu kwantowego. Te dwa rodzaje deformacji nie sumują się w prosty sposób, a kombinacja wbudowanych oraz zewnętrznych odkształceń prowadzi do przesunięć pozycji atomowych, które nie są zwykłą wypadkową obu rodzajów odkształceń.

W pracy [H10] na podstawie obliczeń trafnie oszacowano charakter i wielkość odkształceń oraz eksperymentalnie zmierzonych energii emisji ekscytonowej. Pokazano, że wyniki obliczeń atomistycznych stanowią wskazówkę, jak poprzez odpowiedni dobór warunków wpływać na tworzenie nanostruktur o ściśle określonych cechach spektralnych. Cienka warstwa SiO_2 daje możliwość w dużym stopniu kontrolowanej zmiany energii emisji ekscytonowej w zakresie od -116 meV do 55 meV [H10] w stosunku do układu bez otoczki. Co więcej proces nakładania otoczki jest odwracalny: układ po usunięciu (wytrawieniu) otoczki ma takie same własności widmowe, jak przed jej naniesieniem. Taki zakres kontroli

własności widmowych badanych kropek kwantowych, być może umożliwi ich zastosowanie w telekomunikacji oraz kryptografii kwantowej.

Nanodrutu ZnTe/ZnMgTe

Obok typowych nanostruktur wytwarzanych z materiałów grup III-V układu okresowego, w ostatnich latach prowadzone są badania dotyczące wytwarzania nanostruktur z materiałów z grup II-VI. Polskie ośrodki badawcze są jednymi z przodujących w tej dziedzinie. Ostatnia praca z omawianego cyklu [H11] powstała we współpracy z grupami doświadczalnymi z Instytutu Fizyki PAN oraz Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN.

W pracy [H11] badano wpływ otoczki $Zn_{1-x}Mg_xTe$ na energie emisji z rdzenia nanodrutu ZnTe. Od strony teoretycznej w pracy [H11] wykorzystano część metod obliczeniowych rozwiniętych w toku wcześniejszych badań [H10] nad nanodrutami InP w otoczce SiO_2 . W pracy [H11] pokazano, że wraz ze wzrostem udziału magnezu w składzie otoczki, jak i ze wzrostem grubości otoczki nanodrutu, maleje energia emisji z rdzenia ZnTe. Spadek efektywnej przerwy energetycznej rdzenia spowodowany jest wpływem odkształceń o charakterze rozciągającym, których źródłem jest niedopasowana sieciowo otoczka. Poprzez odpowiedni dobór parametrów wzrostu (a zatem grubości i składu otoczki) możliwa jest kwazi-ciągła kontrola tego przesunięcia nawet do -120 meV w stosunku do układu nieodkształconego. Wyniki obliczeń zgadzają się ilościowo i jakościowo z rezultatami prac doświadczalnych.

Podsumowanie

Omówiony cykl prac dokumentuje rozwój i implementację atomistycznych metod teoretycznych służących do obliczeń własności ekscytonowych dla nanostruktur półprzewodnikowych zawierających milion i więcej atomów [H1-H11]. Wyniki zebrane w powyższym cyklu dały odpowiedź na szereg pytań dotyczących własności ekscytonowych półprzewodnikowych kropek kwantowych, w tym energii wiązania kompleksów ekscytonowych oraz ekscytonowej struktury subtelnej: widm jasnych i ciemnych ekscytonów. W cyklu pokazano fundamentalny wpływ symetrii kształtu, sieci krystalicznej oraz efektów niejednorodności składu chemicznego na rozszczepienie jasnego dubletu ekscytonowego oraz widma ciemnych ekscytonów. Zrozumienie fizycznych podstaw rozszczepienia jasnego dubletu oraz mechanizmów jego redukcji ma istotne znaczenie dla potencjalnych zastosowań kropek kwantowych w generacji par splątanych fotonów. Z kolei badania ciemnych ekscytonów doprowadzić do wykorzystania tych stanów jako kubitów w informatyce kwantowej.

W pracach cyklu pokazano w szczególności, że:

- Obliczenia atomistyczne dla nanostruktur wymagają wieloetapowego [H1] i wieloskalowego [H3] podejścia oraz rozwiązania szeregu istotnych problemów numerycznych. W pierwszym kroku wyznaczane są położenia atomów minimalizujące energię odkształceń układu. W drugim kroku prowadzone są obliczenia jednocząstkowe z wykorzystaniem wariantu metody ciasnego wiązania uwzględniającym orbitale d oraz efekt spin-orbita. W ostatnim etapie wykonywane są obliczenia wielociałowe dające w rezultacie widma energii i przejść optycznych kompleksów ekscytonowych. Wszystkie algorytmy komputerowe wykorzystane w cyklu prac zostały samodzielnie zaimplementowane przez autora. W szczególności dotyczy to wysokowydajnych, zrównoleglonych wersji programów przeznaczonych do obliczeń na maszynach równoległych klastrach obliczeniowych.
- Modyfikacja parametrów diagonalnych [H2] jest w parametryzacji $sp^3d^5s^*$ kluczowa dla jakościowej i ilościowej zgodności wyników uzyskanych metodą ciasnego wiązania z doświadczeniem [H2]. Dotyczy to zarówno odkształconych kryształów objętościowych, jak i nanostruktur półprzewodnikowych.
- Offset pasma walencyjnego jest jedynym z ważniejszych parametrów empirycznych wpływających na dokładność wyników obliczeń dla nanostruktur [H4].
- Efekty odkształceń nie mogą być zaniedbane nawet dla układów o relatywnie niewielkim (3%) niedopasowaniu sieciowym i są odpowiedzialne za charakterystyczną strukturę powłokową widm samorosnących kropek kwantowych InAs/InP o kształcie dysku oraz o kształcie soczewki [H4]. Z drugiej strony pokazano, że efekty odkształceń są odpowiedzialne za brak struktury powłokowej dla stanów dziurowych w kropkach kwantowych InAs/GaAs o kształcie soczewki.
- Orientacja podłoża krystalicznego [H5] ma zasadniczy wpływ na własności widmowe ekscytonów w kropkach kwantowych InAs w drutach kwantowych InP. Jako przyczynę tego efektu wskazano niską symetrię sieci krystalicznej oraz istnienie atomowej grubości teras (ang. *facet*) na złączu materiałów kropki kwantowej i

nanodrutu. Efekt ten może być uwzględniony jedynie w podejściu atomistycznym, takim jak to wykorzystane w pracy [H5].

- Wkład do rozszczepienia jasnego dubletu, pochodzący od deformacji kształtu kropki kwantowej, może mieć przeciwny znak od wkładu pochodzącego od asymetrii sieci krystalicznej [H6]. W nieoczekiwany w prostych modelach sposób, prowadzi to do redukcji rozszczepienia jasnego dubletu ekscytonowego („rozszczenia anizotropowego”) na skutek modyfikacji kształtu kropki. Redukcja rozszczepienia jasnego dubletu, dzięki kaskadzie emisji bieksyton-ekscyton umożliwia w zasadzie zastosowanie tego rodzaju zdeformowanych kropek InAs/InP jako źródeł splełanych fotonów. Praca [H6] została wyróżniona przez redaktorów *Physical Review B* jako „*Editors' choice*”.
- W wysokich kropkach kwantowych InAs w drutach kwantowych InP możliwe jest istnienie lekkodziurowego stanu podstawowego [H7]. Praca [H7] była pierwszą pracą omawiającą własności ekscytonów lekkodziurowych w kropkach kwantowych. Kropki kwantowe o takich własnościach mogą znaleźć nowatorskie zastosowania w informatyce i telekomunikacji.
- Obniżenie symetrii kształtu kropek kwantowych może prowadzić do mieszania ciemnych i jasnych stanów ekscytonowych [H8]. Stany ciemne uzyskują niezerowe siły oscylatorów, a emisja z tych stanów jest silnie anizotropowa. Wynik ten został niedawno potwierdzony doświadczalnie i stanowi on istotny krok na drodze rozwoju optycznych metod manipulacji ciemnymi stanami ekscytonowymi. Ciemny stan ekscytonowy może efektywnie pełnić rolę długożyciowego, neutralnego ładunkowo kubitu z potencjalnymi zastosowaniami w informatyce kwantowej.
- Kropki kwantowe w drutach kwantowych ze względu na wysoką symetrię, m.in. brak warstwy zwilżającej oraz orientację podłoża krystalicznego, są potencjalnymi kandydatami do celów generacji splełanych fotonów [H5,H6]. Z drugiej strony obecne w rzeczywistych kropkach kwantowych efekty niejednorodności składu chemicznego obniżają symetrię tych układów i wprowadzają dolne ograniczenie na rozszczepienie jasnego dubletu [H6]. Uzyskane w moich pracach wyniki dobrze zgadzają się z rezultatami doświadczalnymi.
- Efekty niejednorodności składu chemicznego mają fundamentalny wpływ na widma kropek kwantowych [H9] w warstwie zwilżającej (ang. *natural quantum dots*). W szczególności dotyczy to energii wiązania kompleksów ekscytonowych i może w niektórych przypadkach prowadzić nawet do odwrócenia kolejności linii widmowych.
- Otoczka z materiału niedopasowanego sieciowo umożliwia, w dość szerokim zakresie, kontrolę energii emisji z kropek kwantowych InAs wbudowanych w druty kwantowe InP [H10] oraz drutów kwantowych ZnTe [H11]. Czynnikiem odpowiedzialnym za modyfikację energii emisji są odkształcenia o charakterze rozciągającym, których źródłem jest otoczka. Wyniki obliczeń zgadzają się z rezultatami doświadczalnymi, a duży zakres kontroli własności widmowych badanych nanostruktur być może otworzy drogę do ich zastosowań w telekomunikacji i informatyce.

W skład cyklu prac wchodzi m.in. 6 prac jednoautorskich, w tym m.in. 3 prace w *Physical Review B*, praca w *Journal of Physics: Condensed Matter* oraz artykuł w *Nanoscale Research Letters*. Rozpoczynająca cykl praca w *Physical Review B* była owocem mojego stażu podoktorskiego w *National Research Council of Canada*. Pozostałe prace wieloautorskie powstały we współpracy z grupami doświadczalnymi z uznanych ośrodków polskich (prace w *Applied Physics Letters* i *Physical Review B*) oraz zagranicznych. W szczególności artykuł opublikowany w *Nano letters*, był rezultatem współpracy z grupą profesora Vala Zwillera z Politechniki w Delft (*TU Delft*), a jedna z prac w *Physical Review B* była owocem współpracy z grupą profesora Davida Gershoniego z *Israel Insitutue of Technology (Technion)*.

Z artykułów w moim dorobku, powstałych po doktoracie a nie będących częścią cyklu, za szczególnie istotne uznaję pracę w *Physical Review Letters* powstałą we współpracy z drem G. W. Bryantem z *NIST (National Institute of Standards and Technology)* oraz niedawno opublikowaną pracę w *Physical Review X* powstałą we współpracy ze wspomnianą wcześniej grupą prof. Davida Gershoniego z *Technionu*. Szczegółowe omówienie tych i pozostałych publikacji z mojego dorobku naukowego znajduje się w kolejnym rozdziale.

VI. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

a. Publikacje nie ujęte w cyklu publikacji, powstałe po uzyskaniu stopnia doktora

(szczegółowe dane o moim wkładzie do poniższych publikacji znajdują się w załączonym wykazie prac)

- [P1] W. Jaskólski, M. Zieliński, G.W. Bryant, J. Aizpurua,
Strain effects on the electronic structure of strongly coupled self-assembled InAs/GaAs quantum dots: Tight-binding approach,
Phys. Rev. B **74**, 195339 (2006)
Impact factor w 2006 roku: 3.107
- [P2] J. Diaz, M. Zieliński, W. Jaskólski, G.W. Bryant,
Tight-binding theory of ZnS/CdS nanoheterostructures. The role of strain and d orbitals,
Phys. Rev. B **74**, 205309 (2006)
Impact factor w 2006 roku: 3.107
- [P3] J.G. Diaz, W. Jaskolski, M. Zieliński, G.W. Bryant,
Pressure-induced optoelectronic properties of InP nanocrystals: Tight-binding approach,
Phys. Stat. Solidi C **3**, 3832 (2006)
Impact factor w 2006 roku: 1.221
- [P4] J.G. Diaz, G.W. Bryant, W. Jaskolski, and M. Zieliński,
Theory of InP nanocrystals under pressure,
Phys. Rev. B **75**, 245433 (2007)
Impact factor w 2007 roku: 3.172

- [P5] M. Chwastyk, P. Róžański, and M. Zieliński,
Atomistic Calculation of Coulomb Interactions in Semiconductor Nanocrystals: Role of Surface Passivation and Composition Details,
Acta. Phys. Pol. A **122**, 324 (2012)
Impact factor w 2012 roku: 0.531
- [P6] E. S. Kadantsev, M. Zieliński, M. Korkusiński, and P. Hawrylak,
Ab initio calculation of band edges modified by (001) biaxial strain in group IIIA-VA and group IIB-VIA semiconductors: Application to quasi-particle energy levels of strained InAs/InP quantum dot,
J. Appl. Phys. **107**, 104315 (2010)
Impact factor w 2010 roku: 2.064
- [P7] E. S. Kadantsev, M. Zieliński, and P. Hawrylak,
Band engineering in nanowires: Ab initio model of band edges modified by (111) biaxial strain in group IIIA-VA semiconductors,
Phys. Rev. B **86**, 085411 (2012)
Impact factor w 2012 roku: 3.767
- [P8] G.W. Bryant, M. Zieliński, N. Malkova, J. Sims, W. Jaskolski, J. Aizpurua,
Effect of mechanical strain on the optical properties of quantum dots: Controlling exciton shape, orientation, and phase with a mechanical strain,
Phys. Rev. Letters **105**, 067404 (2010)
Impact factor w 2010 roku: 7.621
- [P9] G.W. Bryant, M. Zieliński, N. Malkova, J. Sims, W. Jaskólski, J. Aizpurua,
Controlling the optics of quantum dots with nanomechanical strain,
Phys. Rev. B **84**, 235412 (2011)
Impact factor w 2011 roku: 3.691
- [P10] M. Korkusiński, P. Hawrylak, M. Zieliński, W. Sheng, G. Klimeck,
Building semiconductor nanostructures atom by atom,
Microelectronics Journal **39**, 318 (2008)
Impact factor w 2008 roku: 0.787
- [P11] M. Korkusiński, M. Zieliński, P. Hawrylak,
Multiexciton complexes in InAs self-assembled quantum dots,
J. Appl. Phys. **105**, 122406 (2009)
Impact factor w 2009 roku: 2.072
- [P12] W. D. Sheng, M. Korkusinski, A. D. Guclu, M. Zieliński, P. Potasz, E. Kadantsev, O. Voznyy, and P. Hawrylak,
Electronic and optical properties of semiconductor and graphene quantum dots,
Frontiers of Physics **7**, 328 (2012)
Impact factor w 2012 roku: 1.591

- [P13] I. Schwartz, E. R. Schmidgall, L. Gantz, D. Cogan, E. Bordo, Y. Don, M. Zielinski, and D. Gershoni,
Deterministic Writing and Control of the Dark Exciton Spin Using Single Short Optical Pulses,
Phys. Rev. X **5**, 011009 (2015)
Impact factor w roku publikacji: 8.463
- [P14] F. Delgado, S. Loth, M. Zielinski, and J. Fernandez-Rossier,
The emergence of classical behaviour in magnetic adatoms,
EPL (Europhysics Letters) **109**, 57001 (2015)
Impact factor w roku publikacji: 2.269

b. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Wyłączając publikacje, które ukazały się przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora oraz prace wchodzące w cykl opisany w poprzednim rozdziale moja pozostała aktywność obejmuje tematykę związaną z różnymi aspektami fizyki nanostruktur. Prace te nie zostały włączone do cyklu ze względu na to, że były prowadzone w metodologii rozwiniętej w czasie pracy doktorskiej [P1,P8,P9], różniły się tematyką [P2-P7], były pracami o charakterze w dużym stopniu przeglądowym [P10-P12] lub dotyczyły badań własności nanostruktur [P13,P14] odmiennych od tych studiowanych w cyklu prac zgłoszonych jako osiągnięcie habilitacyjne.

W pracy [P1] badano własności podwójnych kropek kwantowych InAs/GaAs („kwazimolekuł”) w funkcji odległości między kropkami. W pracy tej pokazano m.in., że („molekularny”) stan dziurowy zmienia swój charakter z wiążącego na antywiązący w funkcji odległości między kropkami. Efekt ten został potwierdzony w pracach doświadczalnych (m.in. w pracy w Nature Physics **4**, 291 w 2008 roku), a praca [P1] obecnie jest cytowana 48 razy (wg Web of Science). W pracy [P2] badano jednocząstkowe własności nanokryształów ZnS/CdS typu *core-shell*. Z kolei przedmiotem badań prac [P3] oraz [P4] były własności widmowe nanokryształów InP poddanych zewnętrznym odkształceniom. Do tematyki nanokryształów wróciłem w pracy [P5], w której badano rolę pasywacji powierzchni oraz stechiometrii w nanokryształach InAs oraz GaAs.

Osobną grupę prac stanowi mini-cykl [P6] oraz [P7], w którym wykonano obliczenia *ab-initio* ewolucji krawędzi pasm półprzewodników pod wpływem odkształceń osiowych wzdłuż kierunku [001] (praca [P6]; półprzewodniki z grup III-V oraz II-VI) oraz wzdłuż w kierunku [111] (praca [P7]; półprzewodniki z grup III-V). W pracach tych wyznaczono m.in. potencjały deformacyjne, a także zależności położenia pasm energetycznych od długości wiązań. Zależności te opublikowano w postaci w której mogą one być wykorzystane w obliczeniach atomistycznych dla nanostruktur. W obu powyższych pracach rolę efektów odkształceń zilustrowano także przykładami dla kropek kwantowych.

Kolejny mini-cykl prac stanowią [P8] oraz [P9], prace te (podobnie jak [P1-P4]) stanowią owoc długoletniej współpracy z grupą dra G.W. Bryanta z NIST. W pracach tych badane są własności jedno- i wielocząstkowe kropek kwantowych w tzw. nanobelkach (ang. *nanocantilevers*). Wśród tych artykułów na wyróżnienie zasługuje z pewnością praca [P8]

opublikowana w *Physical Review Letters*. Była to pierwsza praca pokazująca wpływ zewnętrznych odkształceń na strukturę subtelną ekscytonów w kropkach kwantowych InAs/GaAs.

Kolejne trzy publikacje [P10-P12] mają charakter głównie przeglądowy. W pracy [P10] opisano atomistyczny sposób liczenia efektów odkształceń, badania te zilustrowano na przykładzie stosu kilku kropek kwantowych. W pracy [P11] omawiano różne wyniki obliczeń dla kropek kwantowych uzyskane zarówno w metodzie masy efektywnej, metodzie **kp**, jak i zaprezentowano widma wielu ekscytonów uzyskane metodologią atomistyczną. Wreszcie praca [P12] stanowi przegląd szerokiego spektrum metod i zagadnień teoretycznych dotyczących zarówno samorosnących kropek kwantowych, jak i kropek kwantowych opartych o grafen.

Kolejną, nie włączoną do cyklu habilitacyjnego, jest praca [P13] opublikowana w *Physical Review X*. W pracy tej pokazano możliwość generacji ciemnego stanu ekscytonowego w ściśle określonym stanie spinowym za pomocą pojedynczego impulsu światła laserowego. Stan ten efektywnie będący kubitem, można w pełni kontrolować za pomocą krótkich impulsów optycznych (o wiele rzędów wielkości krótszych od czasu życia i czasu koherencji kubitu). Dzięki możliwej integracji kropek kwantowych z komponentami fotonicznymi, kubity oparte na ciemnych ekscytonach mają szanse na istotne zastosowania w informatyce kwantowej.

Ostatnią z prac omawianych poza cyklem jest artykuł [P14] opublikowany w *EPL (Europhysics Letters)*. W pracy tej badane są właściwości „nanomagnesów” w postaci łańcuchów atomów ze spinem umieszczonych na powierzchni przewodnika. Praca ta zajmuje się w szczególności warunkami przejścia ze stanu kwantowego, bez magnetyzacji, do reżimu klasycznego z mierzalną magnetyzacją. W pracy badano m.in. wpływ kwazi-swobodnych elektronów podłoża oraz zlokalizowanych spinów na charakter tego przejścia. Wskazano też łańcuchy atomów z momentem magnetycznym jako układy bardzo dobrze nadające się do ogólnych badań przejść kwantowo-klasycznych.

Michał Zieliński

Dane bibliometryczne

ResearcherID: C-2587-2013

Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science : 240

Indeks Hirscha według bazy Web of Science : 9

Łączna liczba publikacji: 32

Średnia liczba cytowań na publikację: 7.5

Literatura

- [1] L. Jacak, P. Hawrylak, and A. Wojs,
Quantum Dots,
Springer, Berlin (1998).
- [2] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, A. Imamoglu,
A Quantum Dot Single-Photon Turnstile Device,
Science **290**, 2282 (2000)
- [3] A. J. Shields,
Semiconductor quantum light sources,
Nature Photonics **1**, 215 (2007)
- [4] O. Benson, C. Santori, M. Pelton, Y. Yamamoto,
Regulated and Entangled Photons from a Single Quantum Dot,
Phys. Rev. Lett. **84**, 2513 (2000)
- [5] R. M. Stevenson, R. J. Young, P. Atkinson, K. Cooper, D. A. Ritchie, A. J. Shields,
A semiconductor source of triggered entangled photon pairs,
Nature **439**, 179 (2006)
- [6] N. Akopian, N. H. Lindner, E. Poem, Y. Berlatzky, J. Avron, D. Gershoni, B. D. Gerardot, P. M. Petroff,
Entangled Photon Pairs from Semiconductor Quantum Dots,
Phys. Rev. Lett. **96**, 130501 (2006)
- [7] J. Y. Marzin, J. M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier, G. Bastard,
Photoluminescence of Single InAs Quantum Dots Obtained by Self-Organized Growth on GaAs,
Phys. Rev. Lett. **73**, 716 (1994)
- [8] E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, D. Spektor, J. M. Garcia, and P. M. Petroff,
Multiexciton Spectroscopy of a Single Self-Assembled Quantum Dot,
Phys. Rev. Lett. **80**, 4991 (1998)
- [9] M. Bayer, G. Ortner, O. Stern, A. Kuther, A. A. Gorbunov, A. Forchel, P. Hawrylak, S. Fafard, K. Hinzer, T. L. Reinecke, S. N. Walck, J. P. Reithmaier, F. Kloppe, and F. Schafer,
Fine structure of neutral and charged excitons in self-assembled In(Ga)As/(Al)GaAs quantum dots,
Phys. Rev. B **65**, 195315 (2002)
- [10] E. Poem, Y. Kodriano, C. Tradonsky, N. H. Lindner, B. D. Gerardot, P. M. Petroff & D. Gershoni,
Accessing the dark exciton with light,
Nature Physics **6**, 993 (2010)

- [11] M. H. M. van Weert, N. Akopian, U. Perinetti, M. P. van Kouwen, R. E. Algra, M. A. Verheijen, E. P. A. M. Bakkers, L. P. Kouwenhoven, V. Zwiller,
Selective Excitation and Detection of Spin States in a Single Nanowire Quantum Dot,
Nano Lett. **9**, 1989 (2009)
- [12] Dan Dalacu, K. Mnaymneh, X. Wu, J. Lapointe, G. C. Aers, P. J. Poole, R. L. Williams,
Selective-area vapor-liquid-solid growth of tunable InAsP quantum dots in nanowires,
Appl. Phys. Lett. **98**, 251101 (2011)
- [13] D. Dalacu, K. Mnaymneh, J. Lapointe, X. Wu, P. J. Poole, G. Bulgarini, V. Zwiller, M. E. Reimer,
Ultraclean Emission from InAsP Quantum Dots in Defect-Free Wurtzite InP Nanowires,
Nano Lett. **12**, 5919 (2012)
- [14] L. W. Wang, A. Zunger,
Linear combination of bulk bands method for large-scale electronic structure calculations on strained nanostructures,
Phys. Rev. B **59**, 15806 (1999)
- [15] A. J. Williamson, L. W. Wang, A. Zunger,
Theoretical interpretation of the experimental electronic structure of lens-shaped self-assembled InAs/GaAs quantum dots,
Phys. Rev. B **62**, 12963 (2000)
- [16] K. Leung, K. Whaley,
Electron-hole interactions in silicon nanocrystals,
Phys. Rev. B **56**, 7455 (1997)
- [17] S. Lee, L. Jonsson, J. W. Wilkins, G. W. Bryant, and G. Klimeck,
Electron-hole correlations in semiconductor quantum dots with tight-binding wave functions,
Phys. Rev. B **63**, 195318 (2001)
- [18] R. Santoprete, B. Koiller, R. B. Capaz, P. Kratzer, Q. K. K. Liu, M. Scheffler,
Electron-hole correlations in semiconductor quantum dots with tight-binding wave functions,
Phys. Rev. B **68**, 235311 (2003)
- [19] W. Sheng, S.J. Cheng, P. Hawrylak,
Multiband theory of multi-exciton complexes in self-assembled quantum dots,
Phys. Rev. B **71**, 035316 (2005)
- [20] P. N. Keating,
Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure,
Phys. Rev. **145**, 637 (1966)

- [21] R. M. Martin,
Elastic Properties of ZnS Structure Semiconductors,
Phys. Rev. B **1**, 4005 (1970)
- [22] D. J. Chadi,
Spin-orbit splitting in crystalline and compositionally disordered semiconductors,
Phys. Rev. B **16**, 790 (1977)
- [23] J.M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, F. Bassani,
Empirical spds tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method
and material parameters*,
Phys. Rev. B **57**, 6493 (1998)
- [24] W. A. Harrison,
Electronic Structure and the Properties of Solids,
(Freeman, New York, 1980).
- [25] J. C. Slater, G. F. Koster,
Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem,
Phys. Rev. **94**, 1498 (1954)
- [26] T. B. Boykin, G. Klimeck, R. C. Bowen, F. Oyafuso,
*Diagonal parameter shifts due to nearest-neighbor displacements in empirical tight-
binding theory*,
Phys. Rev. B **66**, 125207 (2002)
- [27] Jane K. Cullum, Ralph A. Willoughby,
Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations,
Progress in Scientific Computing (1985)
- [28] W. E. Arnoldi,
The principle of minimized iterations in the solution of the matrix eigenvalue problem,
Quarterly of Applied Mathematics **9**, 17 (1951).
- [29] M. Ediger, G. Bester, A. Badolato, P. M. Petroff, K. Karrai, A. Zunger, R. J.
Warburton,
*Peculiar many-body effects revealed in the spectroscopy of highly charged quantum
dots*,
Nature Physics **3**, 774 (2007)
- [30] R. Singh, G. Bester,
Nanowire Quantum Dots as an Ideal Source of Entangled Photon Pairs,
Phys. Rev. Lett. **103**, 063601 (2009)
- [31] R. Singh, G. Bester,
*Effects of atomic ordering on the electronic and optical properties of self-assembled
 $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ semiconductor quantum dots*,
Phys. Rev. B **84**, 241402 (2011)

- [32] D. Sleiter and W. F. Brinkman,
Using holes in GaAs as qubits: An estimate of the Rabi frequency in the presence of an external rf field,
Phys. Rev. B **74**, 153312 (2006)
- [33] R. Vrijen, E. Yablonovitch,
A spin-coherent semiconductor photo-detector for quantum communication,
Physica E **10**, 569 (2001)
- [34] Y. H. Huo, B. J. Witek, S. Kumar, J. R. Cardenas, J. X. Zhang, N. Akopian, R. Singh, E. Zallo, R. Grifone, D. Kriegner, R. Trotta, F. Ding, J. Stangl, V. Zwiller, G. Bester, A. Rastelli, O. G. Schmidt,
A light-hole exciton in a quantum dot,
Nature Physics **10**, 46 (2014)
- [35] A. Babiński, J. Borysiuk, S. Kret, M. Czyż, A. Golnik, S. Raymond, Z. R. Wasilewski,
Natural quantum dots in the InAs/GaAs wetting layer,
Appl. Phys. Lett. **92**, 171104 (2008)
- [36] V. Mlinar, M. Bozkurt, J. M. Ulloa, M. Ediger, G. Bester, A. Badolato, P. M. Koenraad, R. J. Warburton, and A. Zunger,
Structure of quantum dots as seen by excitonic spectroscopy versus structural characterization: Using theory to close the loop,
Phys. Rev. B **80**, 165425 (2009)