

Warszawa, 8 listopad 2016

Prof. dr hab. Czesław Skierbiszewski

Instytut wysokich Ciśnień

Polskiej Akademii Nauk

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Jana Kopaczka

**„Właściwości optyczne struktur półprzewodnikowych grupy III-V
rozrzedzonych bizmutem”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Jana Kopaczka jest pracą doświadczalną poświęconą badaniom własności materiałów (In)GaAs, (In,Al)GaSb, InP rozrzedzonych bizmutem. Mierzone były przejścia optyczne metodą fotoodbicia, oraz fotoluminescencji dla warstw oraz studni kwantowych w tych materiałach w celu ustalenia wpływu obecności atomów bizmutu na strukturę pasmową tych związków. Wykonane zostały również pomiary zależności fotoluminescencji od temperatury i mocy pobudzania oraz pomiary czasów zaniku fotoluminescencji w celu ustalenia dominujących mechanizmów rekombinacji promienistej i niepromienistej .

Praca jest napisana w języku polskim, liczy 123 strony, składa z 6 rozdziałów oraz spisu literatury i dorobku naukowego doktoranta. Pierwsze dwa rozdziały stanowią wstęp, rozdziały 3-5 zawierają wyniki doświadczalne, rozdział 6 zawiera podsumowanie pracy.

W ostatnich kilku latach intensywnie bada się stopy z rodziny związków mocno niedopasowanych sieciowo (z ang HMA – highly mismatch alloys) z grupy III-V-N oraz III-V-Bi z powodu ich nietypowych własności oraz możliwości zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych (a w szczególności diodach laserowych) pracujących w zakresie długości fal 1 μm – 5 μm . Początkowe zainteresowanie związkami (In,Ga)As-N, spowodowane było faktem, że wprowadzenie azotu do matrycy InGaAs powoduje modyfikacje tylko pasma przewodnictwa. Struktura pasma

walencyjnego (w tym na przykład wartość odszepienia spin-orbitalne pasma o symetrii Γ_7 w stosunku do wierzchołka pasma walencyjnego Γ_8 , Δ_{SO}) pozostaje niezmienną. Natomiast w materiałach rozrzedzanych bizmutem, tj. GaAs-Bi, GaAsb-Bi, InP-Bi stwierdzono, że modyfikowana jest jedynie struktura pasma walencyjnego. W tym przypadku silnie zmieniają się pasma lekkich oraz ciężkich dziur a także pasmo rozszczepione spin-orbitalnie. Teoretyczny opis zachowania się struktury pasmowej w materiałach HMA był zaproponowany przez wiele grup np. Alexa Zungera, Piotra Bogusławskiego (obliczenia ab-initio). Bardzo interesującym modelem był fenomenologiczny model oddziałujących pasm zaproponowany przez grupę Władka Walukiewicza: tzw band anti-crossing (BAC) dla związków III-V-N oraz valence band anti-crossing (VBAC) dla związków III-V-Bi. W ramach modelu BAC oraz VBAC za odmienny wpływ atomów azotu oraz bizmutu na strukturę pasmową materiałów III-V odpowiada położenie stanów zlokalizowanych tych atomów – odpowiednio na tle pasma przewodnictwa dla N oraz na tle pasma walencyjnego dla Bi.

Zainteresowanie stopami III-V-N-Bi generowane jest poprzez ich potencjalnie duże zastosowania w diodach laserowych w zakresie 1-5 μm . Na przykład, duża nieciągłość pasma przewodnictwa GaAs-GaN sprawia, że lasery na zakres 1.3–1.55 μm oparte na związkach InGaAsNSb/GaAs mają znacznie lepsze parametry pracy (np. stabilność termiczna) w porównaniu z wytwarzanymi laserami InGaP/GaP. Z kolei w przypadku III-V-Bi możliwe jest takie odsunięcie pasm walencyjnych lekkich i ciężkich dziur od pasma odszczepionego spin-orbitalnie aby wyeliminować rekombinację Augera. Zatem ważnym zadaniem dla dalszego rozwoju urządzeń optoelektronicznych opartych o materiały III-V-N-Bi jest zbadanie struktury pasmowej tych stopów.

Główne cele pracy jakie stawia sobie mgr inż. Kopaczek są następujące:

1. Zbadanie wpływu obecności atomów bizmutu na strukturę pasmową związków półprzewodnikowych grupy III-V-Bi oraz na procesy rekombinacji promienistej i niepromienistej w tych stopach.
2. Zbadanie zależności temperaturowych przejść optycznych w związkach półprzewodnikowych III-V-Bi.

Obiekty badań oraz aparatura pomiarowa

Rozprawa doktorska mgr inż. Jana Kopaczka dotyczy eksperymentalnego wyznaczenia struktury energetycznej związków (In)GaAs, (In,Al)GaSb, InP rozrzedzonych bizmutem, wpływu bizmutu na gaszenie fotoluminescencji w tych związkach. Próbki do badań – warstwy oraz studnie kwantowe wytwarzane były metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) w wiodących światowych laboratoriach zajmujących się tą tematyką: studnie kwantowe GaAsBi/GaAs na podłożu GaAs (Uniwersytet w Sheffield), warstwy GaSbBi, InGaSbBi oraz AlGaSbBi na podłożu GaSb (Uniwersytet w Warwick), warstwy InPBi na podłożu InP (Uniwersytet w Szanghaju), warstwy InGaAsBi na podłożu InP (Uniwersytet Delaware).

Do badań użyto bardzo zaawansowanego warsztatu eksperymentalnego rozwijanego w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej – techniki modulowanego fotoodbicia, bezkontaktowego elektroodbicia, fotoluminescencji oraz fotoluminescencji czasowo rozdzielonej. Dzięki zastosowaniu techniki modulowanego fotoodbicia określono energie przejść optycznych niemożliwe do zaobserwowania w klasycznych metodach spektroskopowych – co bardzo istotnie poszerzyło wiedzę o badanych materiałach i strukturach. Wyniki prac w dużym stopniu pomagają w zrozumieniu struktury pasmowej badanych materiałów. Pomiar modulowanego fotoodbicia umożliwił m. in. na wyznaczenie wpływu bizmutu na strukturę pasma walencyjnego w GaAsBi, GaSbBi, InPBi. Określono nieciągłości pasm przewodnictwa i walencyjnego w heterostrukturach GaAs/GaAsBi. Wyznaczono również zależność temperaturową przerwy energetycznej w stopach InAlGaAsSbBi. Pomiar fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzenia oraz fotoluminescencji rozdzielonej czasowo umożliwił zbadanie wpływu Bi na procesy lokalizacji i rekombinacji nośników.

Układ pracy oraz charakterystyka i ocena zawartości poszczególnych rozdziałów

Rozdziały 1 oraz 2 stanowią ogólne wprowadzenie.

Rozdział 1.1 zawiera ogólny wstęp i sformułowanie celów rozprawy doktorskiej. W rozdziałach 1.2- 1.4 opisano literaturowe dane na temat stanu wiedzy o badanych

półprzewodnikach GaAs, GaSb, InP GaN rozrzedzanych Bi. Rozdział 1.5 zawiera opis metod wzrostu tych struktur, natomiast w rozdziale 1.6 umieszczono opis metod charakteryzacji strukturalnej XRD oraz RBS. W rozdziale 2 autor skoncentrował się na opisie optycznych metod charakteryzacji: absorpcji, bezkontaktowego odbicia oraz elektroodbicia, fotoluminescencji oraz fotoluminescencji rozdzielone w czasie.

Rozdziały 3 - 5 stanowią najważniejszą część rozprawy doktorskiej i zawierają oryginalny materiał eksperymentalny istotnie poszerzający wiedzę na temat wpływu bizmutu własności struktur (In)GaAs, (In,Al)GaSb, InP.

W rozdziale 3.1 opisano wpływ bizmutu na strukturę pasmową GaAsBi. Przedstawiono tam pomiary fotoodbicia dla studni kwantowych GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs dla składów $x=2.1-5.9\%$. Wyniki eksperymentalne analizowano porównując je z obliczeniami ab initio (tutaj autor wyraźnie zaznacza że obliczenia DFT zostały wykonane przez mgra Macieja Polaka) oraz z modelem kp. Eksperymentalnie zidentyfikowano przejścia optyczne pomiędzy stanami ciężkich dziur i elektronów (11H oraz 22H). Analiza naprężeń w tych strukturach wskazuje że powinna być zniesiona degeneracja w punkcie $k=0$ pomiędzy ciężkimi i lekkimi dziurami. Jednakże nie zaobserwowano jednak przejść optycznych 11L z powodu zbyt małej różnicy energetycznej pomiędzy tymi stanami lekko i ciężkodziurowymi. Identyfikacja przejść optycznych w studniach kwantowych została przeprowadzona na podstawie wyliczeń poziomów energetycznych w studniach w modelu kp bez uwzględnienia nieparaboliczności pasm oraz zmiany masy efektywnej na dnie pasma. Tym nie mniej porównanie wyników eksperymentalnych z przewidywaniami teoretycznymi (obliczenia DFT) pozwoliło autorowi na wyciągnięcie bardzo ważnego wniosku na temat nieciągłości pasm przewodnictwa i walencyjnego w heterostrukturach GaAsBi/GaAs. Pokazano, że w materiałach GaAs_{1-x}Bi_x ($x=0.05-0.06$) zmienia się położenie zarówno pasma przewodnictwa jak i pasm walencyjnych i studnie kwantowe są I typu. Wyznaczenie nieciągłości pasm w układzie GaAs-GaBi jest niezwykle ciekawe ponieważ parametry GaBi znane są tylko z obliczeń i wstępne oszacowania wskazywały, że studnie GaAsBi/GaAs powinny być II typu.

W rozdziałach 3.2 oraz 3.3 badano wpływ rozrzedzania Bi na warstwy GaSbBi oraz InPBi stosując porównanie wyników eksperymentalnych otrzymanych metodą

fotoodbicia oraz modulowanego elektroodbicia z obliczeniami ab-initio oraz modelem VBAC.

W rozdziale 4 zbadano i opisano zależności położenia pasm przewodnictwa i pasm walencyjnych w funkcji temperatury dla związków GaAsBi, (In, Al)GaSbBi. Interesujące rezultaty otrzymano dla stopów $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$, gdzie pokazano, że dla 3.6% Bi wartość przerwy energetycznej E_g odpowiada wielkości rozszczepienia spinorbitalnego Δ_{SO} (~0.55 eV).

W rozdziale 5 zbadano wpływ Bi na mechanizmy rekombinacji promienistej i niepromienistej oraz efekty lokalizacji nośników. Określono w nim, że w przypadku studni kwantowych GaAsBi/GaAs za rekombinację nośników w niskich temperaturach odpowiadają defektowe stany akceptorowe. Jest to istotna wskazówka która pozwala na dalszą optymalizację wytwarzania tych struktur.

Rozdział 6 stanowi podsumowanie pracy.

Zestawienie literatury do której odwołuje się doktorant jest obszerne – lista zawiera 112 pozycji i wydaje się być odpowiednia.

Wyniki prac doktoranta opublikowane były w 9 artykułach z listy filadelfijskiej o wysokim indeksie cytowań (4xAppl. Phys. Letters, J. Phys D: Appl Phys., 2xJAP, SST, APEX). Podkreślić należy fakt że w 7 z nich mgr inż Jan Kopaczek jest pierwszym autorem. Jest on również autorem 5 wystąpień konferencyjnych (w tym 3 komunikatów ustnych). Do dorobku naukowego doktoranta należy zaliczyć również 6 innych publikacji nie związanych z tematyką rozprawy co świadczy o jego szerokich zainteresowaniach.

Za najważniejsze osiągnięcia pracy mgr inż Jana Kopaczka uważam:

1. Wyznaczenie nieciągłości pasm przewodnictwa i pasm walencyjnych w heterostrukturach GaAs/GaAsBi na podstawie pomiarów fotoodbicia w studniach kwantowych.
2. Wyznaczenie wpływu bizmutu na wielkość przerwy energetycznej E_g i odszczepienia spin-orbitalnego Δ_{SO} w stopach GaAsBi, GaSbBi oraz InPBi.

Chciałbym podkreślić, że bardzo wysoko oceniam zastosowany unikalny warsztat eksperymentalny (metodę foto-odbicia, bezkontaktowego elektroodbicia, fotoluminescencji czasowo rozdzielonej) dzięki któremu możliwe było zbadanie opisywanych zjawisk. Prezentowane wyniki eksperymentalne oraz opis teoretyczny w ramach modelu VBAC stanowi moim zdaniem ważny zestaw danych konieczny dla projektowania wydajnych diod laserowych pracujących w bliskiej podczerwieni. Z tego powodu publikowane wyniki będą miały dużą liczbę cytowań.

Lista uwag

1. W tym miejscu muszę zrobić uwagę na temat przewidywań modelowych z obliczeń ab-initio oraz modelu oddziałujących pasm (VBAC - Valence Band Aniti-Crossing) zaproponowanego przez grupę Władka Walukiewicza dla kryształów GaAsBi, GaSbBi, InPBi (oraz ich stopów z indem i aluminium) . Z obliczeń ab initio prezentowanych w tej pracy wynika, że wpływ Bi polega na przesunięciu pasm przewodnictwa i walencyjnych w stosunku do materiału matrycy (tj. GaAs, GaSb lub InP) – patrz rysunki 3.1.6, 3.2.5, 3.3.3. Natomiast model VBAC przewiduje DRAMATYCZNĄ reorganizację pasm walencyjnych – powstanie nowych pasm tak jak jest to pokazane na rysunku 5. Pytanie jest następujące: Czy istnieją argumenty eksperymentalne (np. obserwacje przejść z poziomu HH E. lub SO E.) na poprawność modelu VBAC? W jaki sposób można wytłumaczyć te rozbieżności pomiędzy obliczeniami DFT a modelem VBAC?

2. Na stronie 61 autor stosuje prosty fenomenologiczny wzór na uwzględnienie położenia krawędzi pasm walencyjnych w modelu VBAC (wzór 3.1.8) . Wyniki na podstawie tego równania prezentowane są na rysunku 3.1.7. Jakie są wartości parametrów stosowanych do obliczeń: ΔE_{Bi} oraz C_{BiM} ?

3. Analiza przejść optycznych w studniach kwantowych wymaga precyzyjnej znajomości położenia elektronowych i dziurowych stanów związanych. Ich energie zależą m. in. od masy efektywnej (o czym pisze i dyskutuje autor) oraz od

nieparaboliczności pasm (a w przypadku pasma lekkodziurowego możemy spodziewać się silnej nieparaboliczności). Pytanie jest następujące: Jaki wpływ na energie przejść optycznych ma fakt nieuwzględnienia w modelu kp zmiany masy na dnie pasma oraz nieparaboliczności pasm?

4. Na stronie 107 pokazano wykres zależności przejść optycznych otrzymanych metodą fotoodbiccia (PR) oraz fotoluminescencji (PL). Jakie są powody dramatycznej nieciągłości energii przejść PL w okolicy 150-200K dla próbek o składzie Bi powyżej 5%?

5. Czy badano czasy zaniku fotoluminescencji dla próbek $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$? Szczególnie interesujący jest obszar gdzie $E_g \sim \Delta_{\text{SO}}$.

Ocena strony redakcyjnej pracy

W pracy autor nie ustrzegł się pewnej liczby usterek natury technicznej i językowej które wymienione zostały poniżej.

1. Str 15. W zdaniu „Rysunek 5a przedstawia strukturę pasma walencyjnego, w sąsiedztwie $k = 0$, w związku $\text{GaBi}_{0.04}\text{As}_{0.96}/\text{GaAs}$ obliczoną...” powinno być: „Rysunek 5a przedstawia strukturę pasma walencyjnego, w sąsiedztwie $k = 0$, w związku $\text{GaBi}_{0.04}\text{As}_{0.96}$ obliczoną...”
2. Str 16. W zdaniu „ ...co w rezultacie może przełożyć się na redukcję procesów rekombinacji Augera (CHSH)..” użyto skrótu CHSH nie tłumacząc co on oznacza (ang. Conduction-Heavy hole Spin orbit Heavy hole). Jest on dopiero ‘rozszyfrowany’ na stronie 65.
3. Str 18. Podobnie jest ze skrótem IVBA (ang. Inter-Valence Band Absorption) . Jest on dopiero opisany na str 65.
4. Na rysunku 3.2.4 (str 67) prezentowane są wyniki bez zaznaczonej temperatury pomiarów (15K).

Konkluzja

Mgr inż. Jan Kopaczek w swojej pracy uzyskał szereg ciekawych i wartościowych wyników dotyczących własności warstw i struktur studni kwantowych związków AlInGaAsSb-Bi . Badania dotyczyły wpływu bizmutu na strukturę pasmową oraz wydajność fotoluminescencji. W szczególności ważne jest (z punktu widzenia przyszłych aplikacji) ustalenie nieciągłości pasma przewodnictwa w heterostrukturach GaAs/GaAsBi oraz wyznaczenie wpływu bizmutu na ewolucje przerwy energetycznej i odszczepieni spin-orbitalnego w stopach GaAsBi , GaSbBi oraz InPBi . Wyniki prezentowane w rozprawie doktorskiej stanowią znaczne rozszerzenie wiedzy na temat technologii tej ważnej dla optoelektroniki grupy materiałów.

O wysokim poziomie prowadzonych badań przez mgr inż. Jana Kopaczka najlepiej świadczy fakt, że wyniki uzyskane w rozprawie są opublikowane w 9 artykułach wśród których w 7 jest on pierwszym autorem.

Analiza przedstawionych rezultatów pozwala stwierdzić, że postawione na początku cele pracy zostały zrealizowane.

Oceniam rozprawę doktorską Pana Jana Kopaczka bardzo wysoko, pomimo drobnych uchybień wypunktowanych powyżej. Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie wymogi określone w ustawie o stopniach i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i dlatego wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Jana Kopaczka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ze względu na liczne walory naukowe recenzowanej pracy, publikacje w dobrych czasopismach jakie powstały w trakcie wykonywania niniejszej pracy doktorskiej stawiam wniosek o jej wyróżnienie.

Czesław Skierbiszewski

