

Prof. dr hab. Tomasz Story
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
w Warszawie

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Szymona J. Zelewskiego
pod tytułem
„*Photoacoustic studies of novel semiconductor materials and structures*”**

Praca doktorska mgr. inż. Szymona Zelewskiego poświęcona jest doświadczalnemu badaniu optycznych właściwości nowych materiałów i struktur półprzewodnikowych przy wykorzystaniu unikatowej metody spektroskopii fotoakustycznej. Autor odwołuje się tu do bardzo ważnego problemu jakim jest konieczność opracowania nowych optycznych metod badania struktury elektronowej nowoczesnych materiałów i nanostruktur półprzewodnikowych, skutecznych w szczególności w warunkach nie pozwalających na zastosowanie znanych metod odbiciowych, transmisyjnych czy luminescencyjnych. W metodzie fotoakustycznej materiał pobudzany jest periodycznie modulowanym oświetleniem co powoduje odpowiednie zmiany temperatury warstwy przypowierzchniowej i generację fal akustycznych w otaczającym ośrodku gazowym. Detektorem sygnału akustycznego jest bardzo czuły mikrofon. Jak autor pokazuje w swojej pracy, ta jakościowo inna, od standardowych technik optycznych, metoda detekcji czyni spektroskopię fotoakustyczną niewrażliwą na takie czynniki jak skośny charakter przerwy energetycznej, efekty interferencyjne w cienkich warstwach czy silne rozpraszanie światła w ośrodkach nieuporządkowanych lub porowatych. Kluczowe znaczenie ma natomiast absorpcja promieniowania oraz procesy rekombinacji niepromienistej i transport ciepła. W zrealizowanych w pracy doktorskiej Szymona Zelewskiego badaniach te unikatowe cechy metody fotoakustycznej są bardzo dobrze wykorzystane do uzyskania ciekawych wyników dla ważnych nowych materiałów.

Osiągnięcie zamierzonych przez doktoranta celów wymagało: (1) zaprojektowania, zbudowania i przetestowania unikatowego fotoakustycznego układu pomiarowego oraz (2) przeprowadzenia pomiarów zależności spektralnych efektu fotoakustycznego w nowych materiałach półprzewodnikowych, w których spektroskopia fotoakustyczna dostarcza informacji o przerwie energetycznej a, wsparta innymi pomiarami optycznymi, także o kluczowym dla zastosowań optycznych rodzaju (prosta/skośna) struktury pasmowej.

Autor znakomicie zrealizował te zadania budując spektrometr fotoakustyczny o wysokiej czułości i dokonując pomiarów spektralnych efektu fotoakustycznego w wielu nowoczesnych materiałach, co pozwoliło na określenie podstawowych parametrów ich struktury pasmowej. Badane przez doktoranta materiały i struktury półprzewodnikowe pochodziły z różnych ośrodków na świecie ale zawsze stanowiły ważne i aktualnie badane układy. Doktorant dysponował także możliwością uzyskania wielu kluczowych informacji o właściwościach optycznych nowych materiałów innymi metodami optycznymi, w szczególności modulacyjnymi, dostępnymi w znakomicie wyposażonym Laboratorium Optycznej Spektroskopii Nanostruktur Politechniki Wrocławskiej.

Kluczowe dla recenzowanej rozprawy prace konstrukcyjne związane z budową spektrometru, pomiary efektu fotoakustycznego w obszarze przerwy energetycznej i analizę struktury elektronowej w nowoczesnych materiałach i strukturach doktorant wykonał pod kierownictwem promotorów: prof. dr. hab. Roberta Kudrawca z Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej oraz dr Pauliny Płochockiej-Maude z Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych CNRS w Tuluzie. Doktorant współpracował także z innymi jednostkami Politechniki Wrocławskiej i kilkoma grupami zagranicznymi (materiały półprzewodnikowe do badań).

Rozprawa zawiera część wprowadzającą (uzasadnienie podjęcia tej tematyki badawczej oraz spis publikacji i prezentacji doktoranta) a także wstęp (rozdział 1), w którym przedstawiono miejsce spektroskopii fotoakustycznej pośród różnych optycznych metod badania półprzewodników; rozdział 2, w którym omówiono zaprojektowanie i zbudowanie przez autora układu do pomiarów metodą spektroskopii fotoakustycznej; a także rozdział 3, zawierający oryginalne wyniki badawcze doktoranta obejmujące wyniki pomiarów fotoakustycznych uzupełnione pomiarami elektroodbicia i fotoluminescencji a także wnioski dotyczące struktury elektronowej nowych materiałów. Podsumowania rozprawy i omówienia nowych perspektyw badawczych dokonano w rozdziale 4. Na końcu rozprawy podana jest także literatura przedmiotu (254 pozycje).

W rozdziale 1 przypomniane są podstawowe informacje na temat struktury elektronowej półprzewodników i różnych optycznych metod jej badania. Autor przedstawia także tło historyczne, ważne zastosowania i model teoretyczny (Rosencwaiga-Gersho) efektu fotoakustycznego w kryształach. Jest to ciekawie i dobrze napisane, pożyteczne omówienie tych zagadnień ważne dla zrozumienia całości rozprawy, stosowanych praktycznych sposobów wyznaczania przerwy energetycznej różnorodnych struktur półprzewodnikowych oraz założeń konstrukcyjnych spektrometru fotoakustycznego.

Rozdział 2 poświęcony jest szczegółowemu omówieniu budowy i działania spektrometru fotoakustycznego wykonanego przez doktoranta w ramach realizacji niniejszej pracy doktorskiej. Szczegółowo omówiona jest specjalistyczna głowica mikrofonowa – kluczowy element w detekcji sygnału fotoakustycznego. Zawarte są tu także informacje na temat wykorzystanych źródeł światła i elektronicznych układów zasilania i sterowania pomiarem. Zamiarem autora było podanie tych informacji w sposób pozwalający na ich wykorzystanie przy budowie innych spektrometrów fotoakustycznych.

W rozdziale 3 przedstawiono wyniki oryginalnych pomiarów autora wykonanych przy wykorzystaniu spektrometru fotoakustycznego (omówionego w rozdziale 2) a także uzupełniających pomiarów fotoluminescencji i elektroodbicia. Pomiary te doktorant wykonał dla bardzo wielu próbek z kilku rodzin współcześnie badanych materiałów i struktur półprzewodnikowych: (1) nanodrutów $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$, (2) nanodrutów GaAs i Ga(As,Bi), (2) koloidalnych nanopłytek CdSe, (3) szeregu warstwowych materiałów van der Waalsa (dwuchalkogenków Mo, Hf, W, Re i Sn oraz monochalkogenków Ga i In), (4) podwójnych perowskitów $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ i (5) epitaksjalnych warstw optoelektronicznego materiału $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$.

Dla wszystkich tych materiałów autor metodą fotoakustyczną wyznacza przerwę energetyczną oraz identyfikuje (poprzez porównanie z wynikami tradycyjnych

pomiarów optycznych) charakter (prosta/skośna) struktury pasmowej. Pośród wielu uzyskanych ważnych wyników można wskazać: (1) pokazanie trendów chemicznych (przerwa energetyczna – chalkogen/parametr sieci) w wielu dwuwymiarowych kryształach van der Waalsa (rys. 3.24, 3.25), (2) wyznaczenie przerwy energetycznej dla zespołu nanodrutów półprzewodnikowych pomimo silnego rozpraszania światła uniemożliwiającego tradycyjne pomiary optyczne i (3) wyznaczenie przerwy energetycznej w podstawieniowym roztworze stałym $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ - ważnym materiale optoelektronicznym. Przedstawione wyniki są dla niektórych materiałów i struktur jedynymi wiarygodnymi danymi optycznymi.

Rozdział 4 stanowi krótkie podsumowanie wyników pracy doktorskiej uzyskanych dla kilku ważnych rodziny nowoczesnych materiałów i nanostruktur półprzewodnikowych z pokazaniem możliwości (i ograniczeń) metody spektroskopii fotoakustycznej w porównaniu do innych optycznych technik konwencjonalnych czy modulacyjnych. Przedstawione są także plany i wstępne wyniki fotoakustycznych badań nowych materiałów i zjawisk (przejścia fazowe, przewodnictwo ciepłe nanostruktur).

Nie znalazłem jednak w tym miejscu próby omówienia jak jakościowo inny (od standardowych metod optycznych) sposób detekcji sygnału w technice fotoakustycznej (poprzez wzbudzenie fal akustycznych) może wpływać na wykorzystanie tej metody w innych ważnych obszarach, np. do badania właściwości optycznych nanostruktur półprzewodnikowych w silnych polach magnetycznych, w niskich temperaturach czy w układach z obniżoną symetrią sieci krystalicznej i rozszczepionymi stanami pasmowymi?

Rozprawa jest przygotowana bardzo starannie i czyta się z przyjemnością, w szczególności zwraca uwagę precyzyjne omówienie założeń konstrukcyjnych, wykorzystanych przyrządów i procedur oraz wyników testów układu fotoakustycznego. Dostrzegłem zaledwie jedną „literówkę”: na stronie 70, w podpisie do rysunku 3.16 (a) zamiast „*phonon*” powinno być „*photon*”?

Praca doktorska mgr. inż. Szymona J. Zelewskiego zawiera szereg nowych i bardzo wartościowych wyników badawczych, które krótko można ująć następująco:

1. Zaprojektowanie, zbudowanie i wykonanie testów spektrometru fotoakustycznego do badania właściwości optycznych nowoczesnych materiałów półprzewodnikowych.
2. Dokonanie, za pomocą tego układu, szeregu ważnych obserwacji doświadczalnych, a w szczególności:
 - wyznaczenie trendów chemicznych w wielkości przerw energetycznych i rodzaju (prosta lub skośna) struktury elektronowej szeregu rodzin dwuwymiarowych kryształów van der Waalsa;
 - wyznaczenie przerwy energetycznej dla zespołu nanodrutów półprzewodnikowych pomimo silnego rozpraszania światła uniemożliwiającego tradycyjne pomiary optyczne;
 - wyznaczenie przerwy energetycznej w podstawieniowym roztworze stałym $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ - ważnym materiale optoelektronicznym;
 - odkrycie bardzo silnego efektu fotoakustycznego w nanodrutach $(\text{In,Ga})_2\text{O}_3$.

Warto także podkreślić, że doktorant ma już imponujący dorobek publikacyjny. W krótkim okresie 4 lat (2016-2019) Sz. Zelewski opublikował 8 prac oryginalnych związanych z tematyką jego rozprawy doktorskiej (9-ta praca została przyjęta do druku). Są to publikacje w prestiżowych czasopismach fizycznych i fizyko-chemicznych: *Applied Physics Letters*, *ACS Applied Materials and Interfaces*, *Scientific Reports* czy *Advanced Energy Materials*. Sz. Zelewski ma też w swoim dorobku współautorstwo rozdziału w monografii *Novel Compound Semiconductor Nanowires – Materials Devices and Applications* (2017). W 4 pracach Sz. Zelewski jest pierwszym autorem.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Szymona J. Zelewskiego pt. „*Photocoustic studies of novel semiconductor materials and structures*” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim z fizyki i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.

Wnoszę także o wyróżnienie tej rozprawy w związku z jej szczególnymi walorami:

- podjęciem i znakomitym zrealizowaniem ambitnego zadania badawczego dotyczącego zaprojektowania i zbudowania spektrometru fotoakustycznego do badania właściwości optycznych nowoczesnych materiałów półprzewodnikowych;
- dokonaniem za pomocą tego układu szeregu ważnych obserwacji doświadczalnych, np. wyznaczenie trendów chemicznych w wielkości przerw energetycznych i rodzaju (prosta lub skośna) struktury elektronowej szeregu rodzin dwuwymiarowych kryształów van der Waalsa;
- opublikowaniem przez doktoranta szeregu prac w bardzo prestiżowych międzynarodowych czasopismach fizycznych i fizyko-chemicznych, w tym np. jako pierwszy autor prac w *Applied Physics Letters* (2016), *Scientific Reports* (2017) oraz *ACS Applied Materials and Interfaces* (2019).

Touwen Stok