

Prof. dr hab. Roman Stępniewski
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski
ul. Pasteura 5
02-093 Warszawa
e-mail: Roman.Stepniewski@fuw.edu.pl

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

Rozprawa doktorska mgr inż. Szymona Zelewskiego dotyczy badań szerokiej grupy materiałów półprzewodnikowych za pomocą spektroskopii fotoakustycznej.

Zasadnicza część rozprawy została podzielona na 4 rozdziały. Zostały one poprzedzone krótkim wstępem przedstawiającym motywację skłaniającą do podjęcia tych badań oraz spisem publikacji i prezentacji konferencyjnych autora związanych z tematyką rozprawy.

Pierwszy rozdział stanowi wprowadzenie do rozprawy, w którym zostały omówione:

- 1) podstawowe mechanizmy absorpcji wynikające ze struktury pasmowej półprzewodników,
- 2) główne, optyczne metody badawcze struktury pasmowej
- 3) omówienie efektu fotoakustycznego
- 4) stosowane metody analizy widma efektu fotoakustycznego prowadzące do wyznaczenia wartości przerwy energetycznej badanego półprzewodnika.

Rozdział ten zawiera niezbędne informacje konieczne do analizy rezultatów pomiarowych przedstawionych w dalszej części pracy.

Rozdział drugi poświęcony jest omówieniu układu służącego pomiarom spektroskopii fotoakustycznej, skonstruowanego przez doktoranta. Zostały tu dokładnie omówione poszczególne elementy układu z podaniem szczegółowego uzasadnienia dokonanych wyborów dotyczącej konstrukcji i wykorzystywanych elementów składowych.

Zasadnicze wyniki eksperymentalne zostały przedstawione w rozdziale trzecim, podzielonym na pięć części, w których omówiono rezultaty otrzymane dla różnych grup badanych półprzewodników i ich nanostruktur:

- 1) nanodrutów InGaO i GaAsBi
- 2) nanopłytek CdSe

- 3) warstwowych półprzewodników Van der Waalsa
- 4) podwójnych perowskitów
- 5) warstw InGaN

Rozprawę kończy podsumowanie zawierające także dalsze propozycje prac badawczych oraz obszerna bibliografia, często wykorzystywana w rozprawie.

Poszczególne zagadnienia są omówione w sposób przejrzysty, ilustrowane starannie przygotowanymi rysunkami. Liczne fragmenty rozdziału trzeciego są cytataми z oryginalnych publikacji autora co czasami skutkuje efektami w mojej ocenie niepożądanymi. Przykładowo: Rys 2.6 zacytowany z pracy [5] przedstawia uproszczony schemat układu, nie do końca zgodny z szerszym omówieniem zawartym w rozprawie.

Rozprawa doktorska mgra Zelewskiego stanowi niewątpliwie „oryginalne rozwiązanie problemu naukowego” co jest wymaganiem ustawowym. Autor rozprawy:

- 1) utworzył nowe stanowisko badawcze komplementarne do już istniejących na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki, służące badaniom spektroskopowym półprzewodników i ich struktur,
- 2) przeprowadził pomiary spektroskopii fotoakustycznej dla reprezentantów pięciu grup półprzewodników, będących przedmiotem intensywnych badań w wielu ośrodkach,
- 3) Wykazał szczególną przydatność tego układu dla badania przejść optycznych o słabym natężeniu, oraz w przypadku zakłóceń wynikających z interferencji światła w badanej strukturze.
- 4) wykazał, że połączenie różnych technik eksperymentalnych: pomiarów absorpcji, luminescencji, widm pobudzania, elektroodbicia ze spektroskopią fotoakustyczną umożliwia pogłębioną analizę procesów pobudzanych światłem.

Pewne obawy budzi metodologia stosowana do interpretacji otrzymanych widm. Należy podkreślić, że, jak wielokrotnie podkreśla Pan Zelewski, efekt fotoakustyczny jest efektem skomplikowanym i jego ścisła analiza nie jest łatwa. Nie mniej w rozprawie brakuje mi krytycznej analizy podstawowego wzoru (1.18) na amplitudę sygnału fotoakustycznego cytowanego we wstępie jako „Rosencweig-Gersho theory”. (Szkoda, że nazwisko „Gersho” znikło w odnośniku [16].)

Autor rozprawy wielokrotnie (str 14, 19, 82, 90) korzysta z założenia, że sygnał fotoakustyczny jest proporcjonalny do współczynnika absorpcji. Nigdzie w rozprawie nie znajduję dyskusji dla jakich warunków można stosować takie przybliżenie wzoru (1.18). Tym gorzej, że z jedyne go podanego przybliżonego rozwiązania (wzór 1.22) cytowanego za pracą [6] wynika, że w przypadku „termicznie grubych próbek” taka proporcjonalność zachodzi jedynie w zakresie do około 20 % wartości sygnału nasycenia. Wprawdzie w Tabeli 1.1. autor wprowadza podział na 4

reżymy z jakimi możemy się spotkać badaniach ale w omówieniu tych reżymów podane są jedynie spodziewane zależności od częstotliwości modulacji.

Kolejnym, zbyt pobieżnie moim zdaniem potraktowanym problemem jest modyfikacja kształtu krawędzi absorpcji przez oddziaływania kulombowskie. We wstępie (str.7) Pan Zelewski odkłada dyskusję efektów ekscytonowych do rozdziału 3.2., w którym są one szczególnie istotne.

W ten sposób ewentualny wpływ zjawisk ekscytonowych na widma analizowane np. w części 3.1 został całkowicie pominięty. Nie wchodząc w szczegóły zwracam uwagę, że wskutek oddziaływania kulombowskiego najczęściej kształt krawędzi absorpcji nie ma zależności pierwiastkowej wynikającej z gęstością stanów(szczegóły tego zagadnienia: C Tanguy PRL **22**, 4090 (1995)). Przykładowo, dla arsenku galu zostało to wykazane w pracy M.D. Sturge (Phys. Rev. **127**, 768 (1962)). Podobnych zależności można oczekiwać dla wszystkich próbek omawianych w części 3.1. W mojej ocenie efekty ekscytonowe powinny być omówiona dokładniej we wstępie, wraz z krytyczną dyskusją skuteczności metody Tauca stosowanej w analizie otrzymywanych widm.

Niezależnie od tych zastrzeżeń, niewątpliwa użyteczność metody Tauca, szczególnie w badaniach porównawczych różnych materiałów, **usprawiedliwia jej stosowanie** w przypadku braku dokładniejszych danych doświadczalnych dotyczących rzeczywistego przebiegu krawędzi absorpcji.

Skomplikowany charakter wpływu procesów ekscytonowych na badane efekty fotoakustyczne omówiony jest w części 3.2, gdzie w interpretacji omawianych wyników zwrócona jest uwaga na istotny wpływ re-emisji ekscytonowej, która jest procesem konkurencyjnym do efektu fotoakustycznego. O ile omówienie wpływu tego procesu na obserwowane widma w pełni mnie przekonuje, mam zastrzeżenia do prezentacji graficznej przedstawionej na rys 3.16(a). Na rysunku tym przedstawione są jednocześnie energie stanów jednoelektronowych (fermiony) oraz wzbudzeń o charakterze bozonowym jakie mogą występować w półprzewodniku: fotonów i ekscytonów. W szczególności te istotnie różne byty połączone są strzałkami oznaczającymi przejścia pomiędzy stanami, co jest moim zdaniem istotnym błędem. Zagadnienie to jest szczegółowo omówione np. w „Fundamentals of Semiconductors” P.Y. Yu and M Cardona. (rys. 6.20 ...a) One electron picture, b) Two-particle picture...). W tym kontekście zamiast określenia “band to band absorption” właściwsze jest np. „absorption related to unbound excitonic states” (patrz C. Tanguy). Pewnym usprawiedliwieniem dla Pana Zelewskiego może być fakt pojawiania się analogicznych, błędnych rysunków nawet w ważnej literaturze poświęconej tej tematyce (np. C. Kittel „Introduction to Solid State Physics”, EIGHTH EDITION, 2005 John Wiley & Sons, Inc., str. 437 Fig. 5, Fig. 6)

Problem z interpretacją otrzymywanych widm nie wiąże się tylko z efektami ekscytonowymi. W kolejnej części, dotyczącej badań materiałów warstwowych, bez szczególnego uzasadnienia, wbrew cytowanej pracy [53] autor stosuje szczególną wersję „knee method” przyjmując jako energię przerwy energetycznej środek krawędzi wzrostu sygnału. Być może w przypadku materiałów warstwowych taki wybór prowadzi do lepszej zgodności z innymi pomiarami. Wymaga on jednak poważniejszego uzasadnienia.

Niezależnie od przedstawionych powyżej uwag krytycznych, pragnę podkreślić, że są one najczęściej związane ze złożonym charakterem zjawisk jakie towarzyszą efektowi fotoakustycznemu. Ważne jest znać ograniczenia tej metody i jej ważne zalety, w szczególności w analizie przejść związanych z małym współczynnikiem absorpcji i w sytuacji zachodzenia efektów interferencyjnych. W mojej ocenie Pan Zelewski właściwie ocenia te ograniczenia i możliwości.

Zauważone przeze mnie niedociągnięcia zaliczyłbym do kategorii pryncypialnych, ale stosunkowo mało wpływających na główny cel prowadzonych badań jakimi było wyznaczenie przerw energetycznych w szerokiej klasie różnorodnych materiałów półprzewodnikowych.

Podsumowując, Pan Szymon Zelewski zaimplantował na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej nową metodę charakteryzacji optycznej materiałów półprzewodnikowych i skutecznie ją wykorzystał w badaniach wielu reprezentantów różnych, ważnych grup półprzewodników.

Rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i w związku z tym wnioskuje o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Mając na względzie wysoki poziom merytoryczny rozprawy, potwierdzony licznymi publikacjami w dobrych, recenzowanych czasopismach, wnioskuje o jej wyróżnienie. Za szczególne osiągnięcie mgra inż. Szymona Zelewskiego uważam powiązanie różnych technik charakteryzacji optycznej z metodą spektroskopii fotoakustycznej, umożliwiające pogłębioną analizę zjawisk optycznych w materiałach półprzewodnikowych.

