

**INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK**  
**INSTITUTE OF PHYSICS, POLISH ACADEMY OF SCIENCES**

02-668 WARSZAWA, Al. LOTNIKÓW 32/46  
fax: + (48-22) 843-0926; <http://info.ifpan.edu.pl>

**dr hab. Piotr Wojnar, prof. IFPAN**  
email: [wojnar@ifpan.edu.pl](mailto:wojnar@ifpan.edu.pl)

tel. +(48-22)-116-3202

Warszawa, 22 listopada 2021r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Ernesta Rogowicza pt. „Badanie dynamiki wzbudzeń w półprzewodnikach i ich niskowymiarowych strukturach w bliskiej i średniej podczerwieni”

Celem przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej jest zbadanie dynamiki wzbudzeń optycznych w studniach kwantowych Ga(Sb,Bi)/GaSb, (Ga,In)(Sb,Bi)/GaSb oraz w cienkich warstwach  $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$ . Cechą wspólną tych struktur jest fakt, że emitują one światło w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni. Mogą one zatem stanowić alternatywę do obecnie stosowanych źródeł światła emitujących w wyżej wspomnianym zakresie spektralnym. Ponadto wszystkie badane struktury należą do stopów mocno niedopasowanych, w których dynamika wzbudzeń optycznych nie została do tej pory szczegółowo zbadana. Badania te mogą natomiast dostarczyć cennych informacji dotyczących zarówno charakteru emisji optycznej, jak i procesów fizycznych odpowiedzialnych za jej intensywność, co z kolei może mieć kluczowe znaczenie w ich potencjalnych zastosowaniach.

Nowatorski charakter przedstawionych w niniejszej rozprawie wyników potwierdza fakt opublikowania ich w dwóch bardzo dobrych czasopismach naukowych:

1. E. Rogowicz, M.W. Linhart, M. Syperek, J. Kopaczek, O. Delorme, L. Cerutti, E. Luna, E. Tournie, J. B. Rodriguez, R. Kudrawiec, „Optical properties and dynamics of excitons in Ga(Sb, Bi)/GaSb quantum wells: evidence for regular alloy behavior”. *Semiconductor Science and Technology* **35**, 025024 (2020)
2. E. Rogowicz, J. Kopaczek, J. Kutrowska-Girzycka, M. Myronov, R. Kudrawiec, M. Syperek, „Carrier dynamics of thin germanium-tin epilayers”, *ACS Applied Electronics* **3**, 344, (2021)

Mgr Ernest Rogowicz jest pierwszym autorem w obydwu publikacjach, co świadczy o jego znaczącym wpływie w ich powstawaniu. Trzecia publikacja dotycząca własności studni kwantowych  $(\text{Ga,In})(\text{Sb,Bi})/\text{GaSb}$  jest w przygotowaniu i sądząc po opisanych w niniejszej rozprawie wynikach nie będzie ona odbiegać jakościowo od publikacji, które się już ukazały.

Rozprawa doktorska liczy sobie 156 stron i podzielona jest na sześć rozdziałów. Najważniejsze wyniki przedstawione są w rozdziale czwartym, piątym i szóstym, gdzie opisane są wyniki badań dynamiki wzbudzeń optycznych kolejno dla studni kwantowych  $\text{Ga}(\text{Sb,Bi})/\text{GaSb}$ , studni kwantowych  $(\text{Ga,In})(\text{Sb,Bi})/\text{GaSb}$  oraz dla cienkich warstw  $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$ .

W rozdziale pierwszym przedstawiony jest ogólny kontekst przeprowadzonych badań na podstawie istniejącej literatury. W szczególności przedstawiona jest w nim motywacja do wytwarzania źródeł i detektorów światła w bliskiej i średniej podczerwieni, oraz trudności z otrzymaniem tych przyrządów o zadowalających parametrach. Opisane są także nowe koncepcje wytwarzania źródeł światła działających w tym zakresie spektralnym polegające na wykorzystaniu stopów mocno niedopasowanych. Po krótko opisane są główne osiągnięcia uzyskane na tym obszarze badawczym, oraz zacytowane najważniejsze publikacje dotyczące tego zagadnienia. W kolejnym kroku zdefiniowane zostały główne cele dysertacji, którymi jest wytworzenie warsztatu eksperymentalnego pozwalającego na przeprowadzenie badań dynamiki relaksacji wzbudzeń optycznych w bliskiej i średniej podczerwieni oraz uzupełnienie literatury o informacje dotyczące głównych procesów relaksacji optycznej w studniach kwantowych  $\text{Ga}(\text{Sb,Bi})/\text{GaSb}$ ,  $(\text{Ga,In})(\text{Sb,Bi})/\text{GaSb}$  oraz w cienkich warstwach  $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$ . Chciałbym podkreślić tutaj bardzo ambitny i nowatorski charakter tych zadań ze względu na fakt, że bardzo długo nie było dostępnych komercyjnie źródeł i detektorów światła w zakresie bliskiej i dalekiej podczerwieni posiadających odpowiednią rozdzielczość czasową.

*W rozdziale pierwszym zostało wspomniane, że rozcieńczone stopy półprzewodników III-V z bizmutem charakteryzują się dużym sprzężeniem spinowo-orbitalnym, co prowadzi do redukcji procesów rozpraszania Augera. Jest to jedną z głównych motywacji do badanie tych materiałów. Pomocne dla Czytelnika w tym miejscu byłoby wyjaśnienia, dlaczego sprzężenie spinowo-orbitane tak znacząco wpływa na redukcję procesów Augera, oraz na podstawie jakich eksperymentów zostało to stwierdzone.*

W rozdziale drugim rozprawy doktorskiej wprowadzone zostały najważniejsze zagadnienie potrzebne do zrozumienia wyników pomiarów zaprezentowanych w następujących rozdziałach. Począwszy od podstawowych własności półprzewodników wprowadzane są kolejno podstawowe informacje dotyczące struktur niskowymiarowych, własności półprzewodnikowych studni kwantowych, wpływu naprężenia na strukturę pasmową półprzewodników, stanów ekscytonowych zarówno w materiale objętościowym jak i w studni kwantowej, oraz opis dynamiki relaksacji wzbudzeń optycznych w półprzewodnikowych studniach kwantowych. Pomimo tego, że wiedza o wszystkich tych zagadnieniach została już opisana w kilku podręcznikach i publikacjach przeglądowych, to



jednak przedstawiony w niniejszej rozprawie wstęp zrobił na mnie bardzo dobre wrażenie ze względu na klarowność języka oraz odpowiedni dobór przedstawionych zagadnień, które tworzą spójną całość. W mojej opinii stanowi on doskonałe wprowadzenie dla osób nie znających wcześniej fizyki związanej z półprzewodnikowymi studniami kwantowymi i może z powodzeniem zostać wykorzystany do celów dydaktycznych. Ponadto wszystkie teksty źródłowe zostały w nim zacytowane w sposób prawidłowy.

Szczegółowy opis technik badawczych wykorzystanych w niniejszej dysertacji, a w szczególności spektroskopii odbicia przejściowego w układzie pompa-sonda, fotoluminescencji rozdzielczej w czasie oraz układu do diagnostyki impulsów laserowych w bliskiej i średniej podczerwieni został zamieszczony w rozdziale trzecim. Świadczy on o dogłębnym poznaniu przez Autora wszystkich elementów badanych układów. Należy w tym miejscu podkreślić, że współudział mgr. Ernesta Rogowicza w projektowaniu i uruchamianiu zaawansowanych układów badawczych jest bez wątpienia jednym z bardziej istotnych elementów niniejszej rozprawy doktorskiej.

Rozdział czwarty dedykowany jest już właściwym wynikom badań spektroskopii optycznej przeprowadzonych na studniach kwantowych Ga(Sb,Bi)/GaSb. Należy tutaj podkreślić, że wszystkie struktury opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej wykonane zostały przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych w najlepszych ośrodkach badawczych. Wysoka jakość krystaliczna badanych struktur została potwierdzona przy użyciu kilku komplementarnych technik badawczych, a ich własności optyczne należą do najlepszych raportowanych w literaturze światowej. Fakt ten znacznie zwiększa wagę przeprowadzonych badań dynamiki wzbudzeń optycznych przeprowadzonych na tych strukturach, które zostały opisane w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej.

W pierwszej kolejności przeprowadzone zostały badania fotoluminescencji zintegrowanej w czasie w funkcji mocy pobudzenia i temperatury dla studni kwantowych Ga(Sb,Bi)/GaSb. Ze względu na liniową zależność intensywności linii emisyjnych w funkcji mocy pobudzenia oraz braku zależności typu S położenia linii w funkcji temperatury, Autor rozprawy dochodzi do wniosku, że za obserwowaną emisję optyczną odpowiadają najprawdopodobniej słabo zlokalizowane stany w studni kwantowej. Nie jest ona natomiast związana z rekombinacją nośników na głębokich stanach domieszkowych znajdujących się w przerwie wzbronionej, jak to miało miejsce w studniach kwantowych Ga(Sb,Bi)/GaSb badanych przez inne zespoły. Wniosek ten jest w mojej opinii jak najbardziej uzasadniony i potwierdza wysoką jakość badanych struktur.

*W pomiarach fotoluminescencji w funkcji temperatury (wykres 4.4) pojawiają się linie w energiach wyższych niż luminescencja ze stanu podstawowego studni kwantowej. Z czym związane są te linie? Z fluktuacjami potencjału w studni kwantowej, czy może stanami wzbudzonymi w studni kwantowej?*

PW

W zasadniczej części rozdziału czwartego przedstawione zostały pomiary niskotemperaturowej dynamiki wzbudzeń optycznych w studniach kwantowych Ga(Sb,Bi)/GaSb. Bardzo istotny i dobrze uzasadniony eksperymentalnie jest tutaj wniosek, że w procesie relaksacji promienistej ze studni kwantowej decydującą rolę odgrywa dynamika ekscytonów (par elektron-dziura), a nie osobno dynamika elektronów i dziur. Został on wyciągnięty na podstawie obserwacji podobnej dynamiki wzbudzeń otrzymanej przy użyciu techniki odbicia przejściowego i zaniku fotoluminescencji. Ponadto wyznaczony został czas relaksacji wewnątrzprasmowej wzbudzeń optycznych do stanu podstawowego studni kwantowej, wynoszący od 3 do 20ps, oraz czas życia ekscytonów w studni kwantowej, który zmieniał się w przedziale od 149-270ps w zależności od grubości studni. Zmiany te można wytłumaczyć lokalizacją ekscytonów na niejednorodnościach studni kwantowej, których wpływ zwiększa się wraz ze zmniejszaniem się jej średniej szerokości studni. W rozdziale piątym natomiast analogicznym pomiarom zostały poddane studnie kwantowe (Ga,In)(Sb,Bi)/GaSb, w których obecność indu skutkuje redukcją przerwy wzbronionej, a co za tym idzie przesunięciem się emisji optycznej w stronę dłuższych fal. W wynikach czasowo-rozdzielczych obecność indu prowadzi do znacznego wydłużenia czasu życia ekscytonów w studniach kwantowych, co jest spójne ze spodziewaną silniejszą lokalizacją nośników ze względu na niejednorodny rozkład indu. Wykazana została ponadto silna zależność dyspersyjna czasu życia dla energii odpowiadających emisji ze studni kwantowych, która nie była obserwowana wcześniej w studniach bez indu. Jej interpretacja uwzględnia proces przeskakiwania ekscytonów między stanami zlokalizowanymi w warunkach, kiedy odległość między obszarami lokalizującymi nośniki jest względnie mała. Ponieważ dynamika procesów wzbudzeń optycznych w studniach kwantowych Ga(Sb,Bi)/GaSb i (Ga,In)(Sb,Bi)/GaSb nie była do tej pory szczegółowo zbadana, były to pierwsze tego typu pomiary raportowane w literaturze światowej. Były one przeprowadzone z należytą starannością, a przedstawiona interpretacja jest w mojej opinii spójna ze wszystkimi wynikami eksperymentalnymi i zgodna z ogólnym stanem wiedzy na temat wzbudzeń optycznych w studniach kwantowych.

*W rozdziale piątym wykazano, że zależność dyspersyjna czasów zaniku wyraźnie spłaszcza się, a średni czas życia ekscytonów w studniach kwantowych (Ga,In)(Sb,Bi)/GaSb maleje wraz ze wzrostem zawartości bizmutu w studniach. Naturalnym wytłumaczeniem jest tutaj pojawienie się niepromienistego kanału rekombinacji związanego z obecnością bizmutu, co słusznie zostało zauważone przez Autora. Efekt ten jest widoczny przy porównaniu wyników uzyskanych dla studni kwantowych zawierających 6% i 7% bizmutu. Jest on jednak znacznie słabszy przy porównaniu wyników dla studni zawierających 7% i 8%. Czy jest na to jakieś wytłumaczenie?*

*Mam także kilka drobnych uwag natury technicznej. W wielu pracach przebiegi czasowe przedstawione są w skali logarytmicznej, co pozwala na szybką weryfikację, czy mamy do czynienia z zanikiem (lub wzrostem) jedno- czy wielowykładniczym. Czy istnieje powód, dla którego w na większości wykresów zastosowana została skala liniowa?*

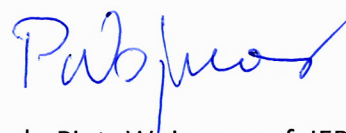
*Na wykresach 4.4 i 5.2 trudno jest rozróżnić widma zmierzone dla poszczególnych mocy pobudzania, a w legendzie wykresu 5.5 wystąpił drobny błąd: czarne koła odpowiadają czasowi  $\tau_{TRS}$ , a nie  $\tau_{PL}$ .*

Rozdział szósty dedykowany jest badaniom dynamiki wzbudzeń optycznych w cienkich warstwach  $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$ . Materiał ten przyciąga uwagę środowiska naukowego ze względu na spodziewaną zmianę charakteru przerwy energetycznej ze skośnej na prostą wraz ze wzrostem zawartości Sn, a więc z możliwością zastosowań w wydajnych źródłach światła emitujących w podczerwieni, które, co więcej, byłyby zgodne z technologią krzemową. Wyniki prezentowane w tym rozdziale zostały opublikowane w prestiżowym czasopiśmie ACS Applied Electronics. Dynamika wzbudzeń optycznych w tym materiale jest znacznie bardziej skomplikowana niż w przypadku studni kwantowych  $(\text{Ga,In})(\text{Sb,Bi})/\text{GaSb}$ . Główną przyczyną jest skośna przerwa energetyczna  $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$  we wszystkich badanych próbkach o zawartości Sn od 6 do 12%, która jest konsekwencją naprężenia ściskającego występującego w badanych warstwach. Emisja optyczna natomiast związana jest z rekombinacją elektronów i dziur na stanach zlokalizowanych poniżej przerwy wzbronionej. Zarówno proces relaksacji do stanów zlokalizowanych jak i proces rekombinacji elektronów i dziur opisany jest funkcją dwu-wykładniczą. Identyfikacja wszystkich procesów relaksacji optycznej mających miejsce po wzbudzeniu optycznym jest istotna nie tylko ze względów poznawczych, ale może mieć decydujące znaczenie przy projektowaniu przyrządów elektronicznych. Dyskusja wyników przeprowadzona w tym rozdziale jest bardzo wnikliwa i nie budzi moich zastrzeżeń.

*Jako jeden z procesów rekombinacji nośników została zidentyfikowana rekombinacja Shockley-Read-Hall'a. Czy w zależności temperaturowej energii fotoluminescencji widoczny jest charakterystyczny dla tego procesu kształt typu S?*

Podsumowując, mgr Ernest Rogowicz wytworzył unikatowy w skali światowej układ do badań optycznych w bliskiej i średniej podczerwieni, oraz przeprowadził na nim szczegółowe badania dynamiki wzbudzeń optycznych w studniach kwantowych  $\text{Ga}(\text{Sb,Bi})/\text{GaSb}$ ,  $(\text{Ga,In})(\text{Sb,Bi})/\text{GaSb}$  i cienkich warstwach  $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$ . Uważam, że uzyskane przez niego wyniki stanowią wartościowy wkład w literaturę światową dotyczącą stopów mocno niedopasowanych. Rozprawa doktorska jest ponadto napisana starannie, sformułowania są jasne i precyzyjne, wszystkie rysunki i wykresy wykonane z należytą dokładnością, a właściwa literatura zacytowana w odpowiedni sposób.

Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska mgr. Ernesta spełnia wszystkie ustawowe i zwyczajowe wymagania dotyczące uzyskania stopnia doktora. Wniosuję o dopuszczenie mgr. Ernesta Rogowskiego do dalszych etapów procedury.



dr hab. Piotr Wojnar, prof. IFPAN