

Stanisław Krukowski
Instytut Wysokich Ciśnień PAN
01-142 Warszawa
ul Sokołowska 29/37

Rada
Wydziału Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

**Recenzja rozprawy habilitacyjnej dr Wojciecha Mieczysława Linharta pt
*Badania nad własnościami optoelektronicznymi półprzewodników z grupy III-V
rozrzedzonych bizmutem i azotem***

Rozprawa habilitacyjna dr Wojciecha Mieczysława Linharta pt. „*Badania nad własnościami optoelektronicznymi półprzewodników z grupy III-V rozrzedzonych bizmutem i azotem*” zawiera trzynaście publikacji poświęconych badaniom własności optycznych związków półprzewodnikowych III-V, w tym GaNSb, GaSbBi, InNSb, InSbBi, InNAsSb oraz GaAsBi. Są to półprzewodniki mieszane związków GaSb, GaBi, GaAs, InAs, In Sb InSb oraz GaN i InN. Za wyjątkiem GaN związki te tworzą rodzinę półprzewodników o wąskiej przerwie energetycznej. GaN jest półprzewodnikiem o szerokiej prostej przerwie energetycznej, natomiast InN ma przerwę energetyczną klasyfikowaną w obszarze wąskiej przerwy, ale traktowany jest jak członek rodziny półprzewodników azotkowych AlN, GaN i InN. Pierwsze dwa charakteryzują się szeroką przerwą, a InN jest traktowany wspólnie z nimi. Prace H1 - H13 zostały opublikowane w okresie od 2013 do 2020 roku, a więc w okresie 8 lat, wyłącznie w czasopiśmie naukowych o stosunkowo niezłej renomie, takich jak Journal of Applied Physics, Journal of Physics D: Applied Physics, Applied Physics Letters, Applied Physics Express, Journal of Crystal Growth oraz Semiconductor Science and Technology. Są to czasopisma, w których standardowo publikuje się prace z dziedziny fizyki półprzewodników, stanowi to więc solidną podstawę do aplikacji o stopień doktora habilitowanego nauk fizycznych. Dr Linhart jest pierwszym autorem 4 publikacji. Naturalnie 13 prac w ramach rozprawy habilitacyjnej wystarcza do spełnienia podstawowych wymogów związanych z nadaniem stopnia doktora habilitowanego.

Zgodnie z bazą naukową Scopus dr Wojciech Mieczysław Linhart jest autorem i współautorem 43 prac. Należy podkreślić że są to prace publikowane w czasopiśmie o relatywnie wysokim czynniku oddziaływania (impact factor), co wpływa pozytywnie na ogólną ocenę jego dorobku naukowego. Potwierdza to również liczba cytowań 1253, w tym 1015 bez autocytań wszystkich współautorów. Po względem danych statystycznych dorobek dr Linharta oceniam więc jako bardzo dobry.

Prace dr Linharta tworzą zwarty cykl o ściśle określonej tematyce i metodologii, poświęcone wyznaczeniu własności optycznych półprzewodników mieszanych z wyraźnie określonym celem ich zastosowań w dziedzinie przyrządów optoelektronicznych w dziedzinie optoelektroniki w podczerwieni. Podstawowym parametrem fizycznym półprzewodnika określającym możliwe zastosowania optoelektroniczne jest szerokość i charakter przerwy energetycznej. Dlatego też znaczny ułamek tych prac był poświęcony wyznaczeniu tej przerwy dla kryształów mieszanych. Ogólny charakter tej zależności wyznacza prawo Wegerda, zgodnie z którym przerwa energetyczna jest liniową funkcją ułamka atomowego kationów lub anionów w sieci krystalicznej. Zazwyczaj postuluje się że występuje odchylenie od liniowej zależności w postaci wyrazu drugiego rzędu. Jego wielkość określa parametr ugięcia (bowing parameter). Jednak w pewnych przypadkach taki prosty charakter tej zależności nie wystarcza do odtworzenia obserwowanych zależności.

Kryształy mieszane o wysokiej jakości, niezbędne do zastosowań optoelektronicznych można otrzymywać w przypadku gdy odpowiednie związki binarne mają identyczne symetrie sieci krystalograficznej. Tak jest w przypadku większości tych kryształów, które posiadają strukturę krystalograficzną blendy cynkowej, tzn. sieci regularnej. Wówczas parametrem decydującym jest różnica parametru sieciowego (stałej sieciowej). Trudnymi przypadkami są kryształy o znacznej różnicy stałej sieciowej, takie jak badane w pracach rozprawy. Inny, bardziej nietypowy przypadek to różne sieci krystaliczne, takie jak kryształy azotków GaN i InN, które posiadają strukturę wurcytu, tzn. sieci heksagonalnej. Dlatego też otrzymywane kryształy mieszane z azotkami mają niewysokie zawartości azotu, i takie były badane w pracach rozprawy. W szczególności takie są dwie pierwsze prace z rozprawy, H1 i H2 które są poświęcone zagadnieniu wpływu domieszki azotu na własności optyczne kryształów mieszanych GaNSb. Wpływ ten realizuje się poprzez przekrycie ze stanami pasma przewodnictwa. Nietypowe jest jednak to że duży wkład do przekrycia dają stany par N-N co powoduje zmiany pasma przewodnictwa, które zostały opisane w trzypasmowym modelu nieprzecinania się pasm (BAC - band anticrossing) Andersona. Otrzymane wyniki pomiarów absorpcji optycznej opublikowane w pracy H1 oraz jej temperaturowej zależności w H2 potwierdzają wnioski z modelu. Istnieje opis jakościowy tych wyników jednak, istotnym brakiem tych wyników jest fakt że nie ma zależności przerwy, czy też struktury pasmowej w funkcji koncentracji azotu. W ogólnej ocenie wyniki te stanowią wartościowy wkład do fizyki układu GaNSb, w szczególności zastosowanie wpływu par N-N w modelu Andersona jest nowym pomysłem.

Kolejna, pojedyncza praca H3 stanowi niezależne podejście do innego przedstawiciela rodziny tych związków, a mianowicie do InNSb. W zasadzie związki galu i indu wykazują podobne własności z tym jednak że są też istotne różnice. Podobnie jak poprzednio w GaNSb, wraz ze wzrostem zawartości azotu w InNSb przerwa energetyczna ulega zmniejszeniu od wartości 0.174 eV dla czystego InSb, co tłumaczy się przez model nieprzecinania się pasm. W modelu tym używa się przekrycia z poziomem azotu, który w InSb powinien być 0.75 eV ponad wierzchołkiem pasma walencyjnego. W przypadku InSb nie postuluje się istotnego wkładu od par N-N, co redukuje model do dwupasmowego, i w zasadzie jednej całki przekrycia. W wyniku tego otrzymuje się dwa podpasma, które zostały policzone w modelu $k \cdot p$ Pidgeona-Browna. Wyniki otrzymane z modelu nieprzecinania się pasm (BAC - band anticrossing) były porównywane z pomiarami optycznymi w pracy H3, co pozwoliło wyznaczyć wartość całki przekrycia i otrzymać dobrą zgodność przewidywań modelu i wyników pomiarów optycznych. Praca H3 jest więc znaczącym wkładem do fizyki układu InNSb.

Kolejne trzy prace H4, H5 i H6 poświęcone są badaniom układu GaSbBi. Prace te mają inny charakter, większość wyników dotyczy wzrostu tych kryształów, w tym również ich charakterystyki. Badany jest wzrost metodą MBE, przy czym zawartość Bi jest znacząco wyższa niż uprzednio N, do 10 at%. Prace te zawierają również wartościowe dane na temat wzrostu oraz jakości krystalograficznej warstw GaSbBi. Otrzymanie tych danych było szczególnie trudne, dlatego że stała sieciowa GaBi jest słabo znana, więc wyznaczenie zawartości Bi z pomiarów rentgenowskich i zależności Wegarda nie było możliwe. Zastosowano więc rozpraszanie wsteczne Rutherforda (RBS - Rutherford backscattering) co pozwoliło na zgrubne wyznaczenie składu. Otrzymane warstwy były charakteryzowane za pomocą wielu metod, w tym X-ray oraz absorpcji optycznej. Wyniki wskazują na znaczący postęp w technologii wzrostu warstw GaSbBi w ciągu tych prac. Pierwsze pomiary optyczne opublikowane w pracy H4 wskazują na niską jakość warstw, tak że wyznaczenie przerwy jest wątpliwe, jednak dalszy postęp pozwolił otrzymać zależność przerwy w funkcji zawartości Bi, opublikowaną w pracy H6. Wskazuje ona na zmniejszenie wielkości przerwy od 0.72 eV dla czystego GaSb do około 0.5 eV dla $\text{GaSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ dla $x = 5$ at%. Oznacza to że podobnie jak dla N, przerwa energetyczna zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości Bi, co ponownie tłumaczone jest w modelu nieprzecinania się pasm (BAC - band anticrossing). Prace te należy uzupełnić o prace H12, poświęconej własnościom optycznym studni GaSbBi/GaSb. Naturalnie studnie nie są badane przez absorpcję, a przez fotoluminescencję (PL). Wyniki otrzymane w tej pracy są w dobrej zgodności z przewidywaniami poprzednich prac, w szczególności te dotyczące zależności energii przejść optycznych od zawartości Bi (zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej) a ponadto wyniki te wykazują dobrą zgodność energii przejść od szerokości studni GaSbBi. Wyniki te, stanowią więc wartościowy wkład zarówno do technologii jak i

do fizyki układu GaSbBi. Nie mogę jednak zrozumieć dlaczego praca H12 jest traktowana osobno, a nie razem z H4, H5 i H6.

Inne prace, H7 oraz H10 stanowią podobne przejście kationu, zamianę Ga na In. Analogicznie rozpatruje się zależność własności od składu, w tym przerwy energetycznej od zawartości Bi. Wyniki są w pełni analogiczne, zwiększenie koncentracji Bi prowadzi do zmniejszenia przerwy energetycznej, co obserwowane jest w pomiarach absorpcji optycznej w pracy H7. Podobnie jak poprzednio praca ta zawiera również wartościowe dane na temat wzrostu oraz jakości krystalograficznej warstw InSbBi. Jak poprzednio, było to szczególnie trudne, gdyż stała sieciowa InBi jest słabo znana, więc wyznaczenie zawartości Bi z pomiarów rentgenowskich i zależności Wegarda nie było możliwe. Zastosowano więc rozpraszanie wsteczne Rutherforda (RBS - Rutherford backscattering) co pozwoliło na zgrubne wyznaczenie składu. Praca H10 stanowi rozszerzenie prac H7 oraz H12 o badania emisji optycznej. Zaobserwowano znaczącą poprawę własności optycznych przy zwiększeniu zawartości In, co jest szczególnie wartościowym odkryciem gdyż analogiczny efekt występuje w przypadku GaN i InN. Ten efekt jest przypisywany lokalizacji ekscytonów w obszarach bogatych w In daleko od linii dyslokacyjnych, co redukuje rekombinację Shockley-Read-Hall (SRH). Wydaje się że podobne zjawisko wpływa na własności antymonków co zostało odnotowane w pracy H10. Obydwie prace są więc znaczącym wkładem do fizyki niejednorodnych związków półprzewodnikowych.

Następne trzy prace H8, H9 i H11 stanowią przejście do fizyki układów poczwórnych poprzez dołączenie arsenu. Prace te są analogiczne do poprzedniej sekwencji badań. Praca H8 dotyczy GaAsNBi, analogicznie do GaNSb, czyli pracy H1. Obecność N i Bi prowadzi do analogicznych efektów zmniejszenia przerwy wraz ze wzrostem zawartości N, obserwowanej w pracy H1, czy też Bi obserwowanej w pracach H4, H5 i H6. Podobnie więc jak i poprzednio w pracy H8 zastosowano model nieprzecinania się pasm (BAC - band anticrossing) do GaAs. Wyniki pomiarów optycznych otrzymane w pracy H8 są w pełni zgodne z tym modelem, zarówno zależności od zawartości N i Bi jak i zależności temperaturowe przerwy. Otrzymane wyniki potwierdzają spójność modelu BAC zarówno do opisu własności arsenków jak i antymonków. Kolejna praca H9 jest skierowana na wyjaśnienie wpływu Sb na własności optyczne układów InNAs(Sb). W pracy wykazano że obecność antymonu wpływa na polepszenie własności optycznych tych układów, przy czym jest to surfaktant zmniejszający gęstość defektów co powoduje polepszenie własności optycznych. Zdefiniowano dwa różne czynniki wpływające na polepszenie tych własności: (i) dezaktywację defektów związane z przesunięciem pasma przewodnictwa w dół, (ii) podwyższenie gęstości wakansji. Jest to znaczące odkrycie nowych własności antymonu. Kolejna praca H11, jest związana z własnościami studni GaAsBi/GaAs. Praca potwierdza obniżenie energii emisji optycznej związane ze zmniejszeniem przerwy energetycznej wraz ze zwiększeniem zawartości Bi. Ponadto w zależności temperaturowej obserwowany jest S-shape, typowy dla studni azotkowych.

Ostatnia praca z cyklu, H13 jest praca poświęconą całej klasie materiałów, a mianowicie układów ze zmienną zawartością bizmutu, w tym arsenków i antymonków. Wykazano że obecność Bi powoduje zmniejszenie przerwy energetycznej we wszystkich układach. Podobny efekt zachodzi na skutek obecności azotu w tych układach. Wynik ten otrzymano w ramach modelu BAC spójnie dla tych związków, arsenków i antymonków zarówno dla bizmutu jak i azotu. Wyniki te zostały potwierdzone w obserwacjach widm fotoluminescencji (PL) dla szeregu tych układów. Ponadto zaobserwowano zmniejszenie energii emisji PL w funkcji temperatury co interpretowano w ramach modelu Varshni.

W podsumowaniu cyklu tych prac można stwierdzić że otrzymano szereg wartościowych wyników dotyczących własności fizycznych dla układów mieszanych związków półprzewodnikowych, w tym arsenków i antymonków dla domieszek azotu i bizmutu. Uzyskano spójną interpretację tych wyników w ramach modelu BAC. Jest to znaczący wynik w dziedzinie badań podstawowych w naukach fizycznych. Ponadto uzyskano szereg wyników technologicznych dla tych układów dla wzrostu metodą MBE. Jest to znaczący postęp do zastosowania tych układów w technologiach optoelektronicznych. W sumie otrzymane wyniki stanowi wystarczająca podstawę do uzyskania stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk fizycznych.

Podsumowując ocenę dorobku naukowego stwierdzam że dr Linhart w pełni spełnia wymogi związane z uzyskaniem stopnia doktora habilitowanego. W związku z tym zgodnie z Art. 219 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dziennik Ustaw 2018 poz. 1668), ze zmianami (Dziennik Ustaw 2023 poz. 212) wnioskuję do Rady Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie dr Wojciecha Mieczysława Linharta do dalszego postępowania kwalifikacyjnego w celu nadania stopnia doktora habilitowanego nauk fizycznych.

Prof. dr hab. Stanisław Krukowski

Warszawa 25.11.2023