

Warszawa, 08.08.2025

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Tristana Smółki pt. Optyczne właściwości półprzewodnikowych układów niskowymiarowych przeznaczonych do zastosowań w emiterach promieniowania z zakresu średniej podczerwieni.

Cel naukowy: *zbadanie optycznych właściwości nowych materiałów półprzewodnikowych mogących znaleźć zastosowanie jako obszary aktywne w emiterach na zakres średniej podczerwieni, wykorzystywanych na przykład do optycznej detekcji gazów*, jaki został postawiony przed Panem mgr. inż. Tristanem Smółką, był ciekawy, zasadny i istotny z punktu widzenia badań dotyczących zakresu szeroko rozumianej średniej podczerwieni. Dodanie niewielkiej ilości bizmutu do konwencjonalnych stopów III–V (takich jak GaSb, GaAs InAs, InP i InSb) prowadzi do powstania nowej klasy związków półprzewodnikowych zwanych „rozcieńczonymi bizmutkami”. Związki te wzbudziły duże zainteresowanie naukowców na całym świecie ze względu na ich potencjalne zastosowania optoelektroniczne w zakresie średniej i bliskiej podczerwieni oraz niezwykle, ale znaczące właściwości elektroniczne, takie jak silne *zaginanie* krzywej odzwierciedlającej zmianę wartości przerwy energetycznej (tzw. *bowing*) oraz silnie zwiększenie efektu rozszczepienia spin-orbita Δ_{SO} , przez co energia Δ_{SO} rośnie wraz ze składem. Rozcieńczone bizmutki wydają się szczególnie obiecujące dla laserów działających w zakresie średniej podczerwieni dzięki możliwości silnego zmniejszenia wartości E_g oraz kontrolowania relacji rozszczepienia spin-orbita i wartości przerwy energetycznej, co ogranicza straty spowodowane procesami Augera. Przedstawione w pracy badania właściwości optycznych oraz wyznaczenie kluczowych parametrów, takich jak (między innymi) energie pasma wzbronionego czy wartości rozszczepienia spin-orbita dla wybranych rozcieńczonych bizmutków, przyczyniają się do poszerzenia wiedzy, dzięki której możliwe będzie poprawianie takich parametrów urządzeń działających w zakresie średniej podczerwieni, jak moc wyjściowa, temperatura pracy czy prąd progowy.

Organizacja rozprawy:

Plan pracy jest uporządkowany i logiczny. Pracę podzielono na 5 rozdziałów. W przygotowaniu rozprawy Doktorant wykorzystał 118 pozycji literatury; dobór pozycji literatury świadczy o dobrej znajomości tematyki rozprawy doktorskiej. Doktorant zawarł pracę na 123 stronach, załączając streszczenie w języku polskim i angielskim, podziękowania oraz rozwinięcie skrótów. Następnie umieszczony został spis treści, po którym umieszczono kolejnych pięć rozdziałów pracy. Rozprawę zamyka bibliografia, spis rysunków i tabel. Strona edycyjna i szata graficzna pracy prezentują się w elegancki, dopracowany sposób.

Rozdział 1 stanowi zwarte, przejrzyste i zrozumiale napisane wprowadzenie do podjętych badań oraz przedstawia ich motywację. W podrozdziale 1.2 Autor zawarł kluczowe zadania badawcze pozwalające na osiągnięcie głównego celu rozprawy jakim jest zbadanie optycznych właściwości nowych materiałów półprzewodnikowych mogących znaleźć zastosowanie jako obszary aktywne w emiterach na zakres średniej podczerwieni.

W rozdziale 2 zawarty został ogólny wstęp teoretyczny dotyczący struktury pasmowej półprzewodników, przybliżenie masy efektywnej, twierdzenie Blocha a następnie opisane zostały heterostruktury półprzewodnikowe i typy nieciągłości pasm energetycznych oraz struktury o obniżonej wymiarowości. Następnie Doktorant omówił przejścia optyczne w heterostrukturach półprzewodnikowych oraz efekty ekscytonowe w półprzewodnikach. Rozdział 2 zawiera także podstawy działania laserów w kontekście ich znaczenia w spektroskopii oraz wykorzystania w optycznej detekcji gazów.

W rozdziale 3 Doktorant opisał materiały silnie niedopasowane sieciowo w szczególności GaNAs (rozcieńczone azotki) czy GaAsBi (rozcieńczone bizmutki) które, budzą zainteresowanie z uwagi na fakt, że nawet niewielkie stężenia (rzędu 1% lub mniej) pierwiastków N albo Bi powodują duże zmiany w strukturze pasmowej tych związków. Rozcieńczony stop bizmutowy GaAsBi jest komplementarny do rozcieńczonych azotków, ponieważ włączenie Bi do GaAs zaburza pasmo walencyjne, podczas gdy N w GaAs zaburza pasmo przewodnictwa. Oba stopy wykazują gigantyczny efekt zakrzywiania się przerwy energetycznej, w którym niewielka ilość pierwiastka izoelektronowego (N lub Bi) powoduje duże zmniejszenie przerwy energetycznej. Doktorant w rozdziale 3 przedstawił także model niekrzyżujących się pasm w celu opisanego, w jaki sposób wąskie, zlokalizowane pasmo domieszkowe oddziałuje ze zdelokalizowanymi stanami pasma w materiale macierzystym.

W rozdziale 4 omówione zostały techniki pomiarowe wykorzystywane w badaniach prowadzonych w doktoracie. W tym rozdziale zostały przedstawione trzy uzupełniające się metody pomiarowe wykorzystywane do rejestrowania odpowiedzi w zakresie średniej podczerwieni takie jak: spektroskopia Fouriera, czasowo-rozdzielcza fotoluminescencja i absorpcja przejściowa metodą pompa-sonda.

Po zapoznaniu się z rozdziałami 1-4 stwierdzam, iż **rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną mgr. inż. Tristana Smółki w dyscyplinie nauki fizyczne.**

W rozdziale 5 Doktorant umieścił otrzymane wyniki oraz ich analizę dotyczącą warstw GaSbBi. Wyniki przedstawione w tym rozdziale zostały opublikowane w pracy: *Influence of the Bismuth Content on the Optical Properties and Photoluminescence Decay Time in GaSbBi Films*, T. Smółka i inni. ACS Omega 2023 8 (39), 36355-36360. W podrozdziale 5.1 Doktorant porównał dwie próbki *GaSbBi* z różną zawartością bizmutu pokazując w szczególności wpływ Bi na czasy zaniku luminescencji. Następnie w podrozdziale 5.2 Doktorant skupił się na badaniach dotyczących warstw InSbBi oraz InAsSbBi. W podrozdziale tym został opisany wpływ Bi oraz domieszki As na przerwę energetyczną i rozszczepienie spin-orbita Δ_{SO} w InSbBi (oraz w InAsSbBi) oraz dynamikę nośników mierzoną metodą pompa-sonda. Badania wartości rozszczepienia spin-orbita Δ_{SO} mają duże znaczenie w kontekście rekombinacji Augera, w szczególności, gdy wartość Δ_{SO} jest większa niż przerwa energetyczna badanego materiału. Wówczas pewne kanały biorące udział w procesach Augera mogą stać się mniej prawdopodobne, co z kolei może zwiększać czas życia nośników i poprawiać jakość przyszłych urządzeń. Przeprowadzone pomiary potwierdzają, że Bi wyraźnie obniża energię przerwy wzbronionej InSb. Jednocześnie stwierdzony został istotny spadek energii pasma dziur odszczepionych Δ_{SO} -większy,

niż wskazywały wcześniejsze przewidywania teoretyczne. Badania dynamiki nośników metodą pompa-sonda pokazały, że w InSbBi czas rekombinacji nie ulega znaczącym zmianom przy zwiększaniu ilości bizmutu. Natomiast wprowadzenie dodatkowo niewielkiej ilości As do InSbBi wyraźnie zwiększyło czas zaniku PL do setek ps, co można wiązać z kwestią zmniejszenia się energii Δ_{SO} . Wyniki zawarte w podrozdziale 5.2 będą przedmiotem kolejnej pracy o tytule roboczym: „*Influence of bismuth on the energy gap, spin orbit splitting and carrier dynamics in In(As)SbBi layers*„. Opis rozwinięcia tych badań został zawarty w podrozdziale 5.3, w którym Doktorant opisuje heterostrukture InAsSbP/InAsSb, zbadane w celu optymalizacji procesów rekombinacji promienistej, a następnie uzyskania stabilnych parametrów pracy diody LED w temperaturze pokojowej. Zastosowanie barier opartych na czteroskładnikowym stopie InAsSbP, pozwoliło na uzyskaniu doskonałego dopasowania sieciowego struktury do podłoża InAs oraz zapewniło możliwość precyzyjnego strojenia składu i przerwy energetycznej. To z kolei, umożliwiło wytworzenie korzystnych przesunięć pasm (zarówno w paśmie przewodnictwa, jak i w paśmie walencyjnym), niezbędnych do efektywnego uwięzienia nośników w wąskopasmowej warstwie aktywnej InAsSb. Wyniki opisane w podrozdziale 5.3 zostały zawarte są w publikacji *Photoluminescence Spectroscopy of the InAsSb-Based p-i-n Heterostructure*, T. Smółka i inni. Materials 2022, 15, 1419. Podrozdział 5.4 dotyczy badań studni kwantowych typu drugiego InAsSb/GaAsSb. W szczególności w rozdziale tym zostały zbadane charakterystyczne czasy zaniku dla próbek różniących się czasem „*sakingu*” antymonowego. Podsumowanie najważniejszych wyników pracy doktorskiej zostały zawarte w rozdziale 6.

W pracy doktorskiej mgr inż. Tristan Smółka przedstawił rezultaty licznych badań spektroskopowych dla nowych stopów materiałów półprzewodnikowych oraz struktur niskowymiarowych (warstw GaSbBi, warstw InSb(As)Bi, heterostruktur InAsSb/InAsSbP i studni kwantowych typu II). Ważnym wynikiem jest pokazanie że, w przypadku warstw GaSbBi zastosowanie atomów bizmutu znacznie zmniejsza wartość przerwy energetycznej stopu. Niezwykle istotnym jest potwierdzenie hipotezy klasteryzacji dla większych zawartości bizmutu w materiale. W przypadku warstw InSb(As)Bi ważnym wynikiem jest pokazanie możliwości znacznej redukcji przerwy energetycznej do 7 μm poprzez zmianę zawartości Bi oraz dalszą redukcję energii przerwy energetycznej, związaną ze zmniejszeniem naprężeń, dzięki dodatkowemu domieszkowaniu warstw arsenem. Istotnym wynikiem jest jednoczesny pomiar energii przerwy wzbronionej oraz energii odszczepionego pasma spin-orbita. Porównanie eksperymentalnych wartości energii przerwy wzbronionej oraz energii odszczepionego pasma spin-orbita, z obliczeniami teoretycznymi, pozwoliło na modyfikację tych obliczeń, co jest istotne dla dalszych badań tych materiałów. Wyniki badań dla heterostruktur p-i-n opartych na InAsSb(P) są ważne z punktu widzenia przyszłych urządzeń do pracy w zakresie średniej podczerwieni. Natomiast, badanie serii studni kwantowych z potencjałem typu „W” ze zmiennym parametrem tzw. czasu „*soakingu*” antymonowego jest zasadnicze dla sprzężenia zwrotnego, pomiędzy fizyką wzrostu warstw a ich jakością, co jest ważne dla projektowania wzrostu wysokiej jakości struktur i ich optymalizacji. Dobór metod eksperymentalnych, wnikliwa analiza uzyskanych danych oraz porównanie wyników z wynikami obliczeń teoretycznych i wyciągnięcie wniosków z przeprowadzonych badań **wskazują na dużą umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez mgr. inż. Tristana Smółkę**. Wyniki badań zawartych w pracy doktorskiej zostały opublikowane w trzech pracach w czasopismach (*SPIE Proceedings Series*, *ACS Omega* i *Materials*). W publikacjach tych Doktorant jest pierwszym autorem. Dodatkowo jeden manuskrypt, oparty na wynikach zawartych w doktoracie, jest w przygotowaniu. Ponadto

Doktorant jest autorem/współautorem 11 innych publikacji. Mgr inż. Tristan Smółka prezentował wyniki swoich badań na wielu międzynarodowych konferencjach tematycznych oraz brał udział w kilku projektach badawczych, wykazując znaczącą aktywność naukową.

Obowiązkiem recenzenta jest również krytyczna analiza niedoskonałości rozprawy. Chciałabym zatem podzielić się kilkoma wątpliwościami i pytaniami, które nasunęły mi się podczas lektury.

- Zależność przerwy energetycznej od temperatury w półprzewodnikach wynika głównie z dwóch różnych efektów: rozszerzalności cieplnej kryształu oraz zmian temperatury drgań sieci krystalicznej. Zachowanie temperaturowe niektórych pików PL opisywane jest często modelem Varshniego. Niesie to za sobą pewne ryzyko, gdyż w modelu tym z jednego dopasowania wyznaczane są trzy parametry, z pewnym błędem. Warto może zatem zastanowić się, z jakim błędem wyznaczono te parametry. Interesującym byłoby sprawdzić czy użycie innych modeli np.: modelu Bosego-Einsteina czy Pässlera nie dałoby lepszych dopasowań, w przypadku badanych w pracy warstw i struktur.
- W podrozdziale 5.1.2 pokazano temperaturowe zależności PL dla próbki GaSb z zawartością Bi 5.8% (analogicznie jak w publikacji T. Smółka i inni. ACS Omega 2023). Zasadne byłoby pokazanie w pracy rysunków analogicznych dla próbki z zawartością Bi 8%.
- W pracy wskazane byłoby zwrócić większą uwagę na analizę błędu pomiarowego, w szczególności należałoby opisać jak wyznaczono zawartość Bi czy As lub Sb w próbkach i z jaką dokładnością.
- Rysunek 5.3 pokazuje ewolucję temperaturową widma fotoluminescencji dla próbek A i B. Widmo zostało dopasowane przy pomocy podwójnej funkcji Gaussa (czerwone i niebieskie krzywe). Sygnał o wyższej energii (niebieski) jest związany z rekombinacją ekscytonową, natomiast pik o niższej energii (czerwony) może pochodzić ze stanów zlokalizowanych związanych z klasteryzacją atomów bizmutu. Warto byłoby przedyskutować dlaczego pozycja energetyczna pików „czerwonych” jest nieco inna a „niebieskich” tożsama dla dedykowanej próbki dla zadanych temperatur 4K i 30K.
- Podrozdział 5.2 dotyczy warstw In(As)SbBi. W podrozdziale tym Doktorant wymienia trudności technologiczne wynikające z dużej objętości atomu Bi i jego niskiej rozpuszczalności, co skutkuje segregacją. Chętnie usłyszę szczegóły dotyczące rozmiaru jonu Bi w matrycy InSb, wartości związanych z tym naprężeń oraz granicy rozpuszczalności i rodzaju wytrąceń z tym związanych. Podobnie w przypadku Sb oraz As w warstwach InAsSbP.
- Rysunek 2.2 prezentujący typy nieciągłości pasm jest poprawny dla nieciągłości typu I, natomiast, zapewne przez niedopatrzenie, przerwy energetyczne E_{g1} i E_{g2} są takie same, w przypadku nieciągłości typu II i III (co nie zgadza się z opisem pod rysunkiem).
- W przygotowaniu rozprawy Doktorant wykorzystał 118 pozycji literatury (jednak występują pewne braki w pozycjach literaturowych [9], [13-19], [28], [36], [74], [95] oraz zawirowania z listą autorów w pozycjach [77], [79], [81], [87-89], [94]).

Powyższe uwagi nie zmieniają mojej wysokiej oceny przedstawionych osiągnięć naukowych mgr. inż. Tristana Smółki. W mojej ocenie przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wymogi formalne stawiane pracom doktorskim w dziedzinie nauki fizyczne. Prezentuje ona **oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego i świadczy o wysokich kompetencjach naukowych Autora i jego gotowości do prowadzenia samodzielnej działalności badawczej**. Stwierdzam, że rozprawa doktorska pt.: *Optyczne właściwości półprzewodnikowych układów niskowymiarowych przeznaczonych do zastosowań w emiterach promieniowania z zakresu średniej podczerwieni* mgr. inż. Tristana Smółki spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Grzegorz Pielichowski

