

Wrocław 22.05.2017

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Marcina Stachowicza pt. "Spektroskopowe badania domieszkowanych erbem warstw epitaksjalnych GaN, InGaN i struktur GaN:Er/AlN"

Przedłożona do oceny praca dotyczy analizy właściwości optycznych jonów Erbu wprowadzanych do różnych struktur otrzymywanych ze związków grupy III i V. W szczególności, badania dotyczą struktur GaN, GaN:Yb, InGaN oraz GaN/AlGaN domieszkowanych jonami Erbu.

Praca składa się z II rozdziałów. Pierwszy rozdział zawiera wprowadzenie do tematyki pracy, opis użytych metod eksperymentalnych oraz opis badanych w pracy struktur. Były to struktury GaN:Er, InGaN:Er (5 i 9 % In), oraz studnie kwantowe GaN:Er/AlGaN, gdzie Er wprowadzany był podczas wzrostu struktur. Dodatkowo badane były struktury GaN:Er,Yb, gdzie jony wprowadzane były metodą implantacji. Jest to bardzo ciekawy zestaw materiałów chociaż szkoda, że każdy z setów zawiera tak niewielką liczbę struktur. W moim odczuciu jest to nieco mała liczba struktur zaplanowana do badań, gdy planuje się skorelować właściwości strukturalne materiału z jego optycznymi cechami, tak aby wnioskować o tym jak można poprawić parametry materiałowe takich struktur.

Wszystkie struktury wytworzone zostały techniką MOCVD w grupie prof. Jianga z *Kansas State University*, USA. Autor w swoich badaniach wykorzystywał trzy techniki eksperymentalne: wysokorozdzielczą spektralnie spektroskopię emisyjną, czasowo rozdzielcze pomiary zaniku emisji oraz pomiary wzbudzenia emisji. Z pracy wynika, że wszystkie techniki eksperymentalne dostępne były w laboratorium, w którym pracował autor.

Rozdział drugi zawiera prezentację otrzymanych wyników oraz ich dyskusję. Wyniki otrzymane przez autora miały na celu zweryfikowanie poprawności zaproponowanego wcześniej układu subtelnych poziomów energetycznych jonów Er^{3+} w GaN, wykazanie, że jony Er^{3+} mogą pełnić rolę znacznika nieporządku w układzie InGaN oraz, że przy współ-domieszkowaniu jonami Yb^{3+} układu GaN: Er^{3+} można zwiększyć wydajność emisji jonów Er^{3+} .

Według mojej oceny, przedstawiona w pracy tematyka jest bardzo interesująca i bardzo ważna. Wykorzystanie jonów ziem rzadkich do uzyskania wydajnej elektroluminescencji w azotkach, w obszarach spektralnie niemożliwych lub trudnych do uzyskania w związkach azotkowych jedynie przez inżynierię ich składu jest z punktu widzenia licznych aplikacji bardzo interesujące i obiecujące. Jednym z ograniczeń stojących na drodze do sukcesu w tej tematyce, poza licznymi problemami technologicznym, jest dobre zrozumienie mechanizmu wzbudzenia jonów ziem rzadkich w takich układach, uzyskanie kontroli procesów wewnątrz-jonowej relaksacji nośników oraz poznanie roli lantanowców jaką odgrywają w samym procesie wzrostu warstw epitaksjalnych. Z całą pewnością jest to więc tematyka jak najbardziej nadająca się na bardzo interesujący doktorat.

Pierwszy rozdział pracy poprzedzony został opisem celów pracy. Fragment ten nie jest do końca czytelny dla recenzenta i nie wynika z niego, **co tak naprawdę jest dalekosiężnym celem podjętych w pracy badań?** W tej części pracy autor pisze, że prowadzi się obecnie badania nad polepszeniem emisji z Erbu do zastosowań w telekomunikacji. Na podstawie licznych dygresji w dalszej części pracy oraz tego fragmentu domyślać się można, że chodzi tutaj o wykonanie diody laserującej na 1.55 μm ? Jednak kolejne zdania w tej części rozprawy odnoszą się do wytworzenia wzmacniacza na bazie jonów Erbu, gdzie pompą zewnętrzną ma być laser o długości fali 980 nm. Według mnie, jest to bardzo istotna różnica, ponieważ dla obu aplikacji mechanizm pobudzania jonów Er jest inny (pompowanie elektryczne lub optyczne) i inna jest optymalizacja materiału pod każdą z tych aplikacji. Brak wyraźnego wskazania jaka jest planowana aplikacja dla badanych struktur powoduje trudności w zrozumieniu niektórych wyników w pracy – czy otrzymane wyniki są pozytywne czy negatywne.

Ponadto, trudno znaleźć w tej części pracy dyskusję wprost, **jak prowadzone w pracy badania**, dotyczące subtelnych efektów obserwowanych w właściwościach optycznych jonów ziem rzadkich, **mają posłużyć któremuś z celów aplikacyjnych o których pisze autor?** Według mnie, we wprowadzeniu powinien się znaleźć choćby krótki fragment o zasadzie działania aplikacji pod jaką były optymalizowane struktury, tak aby recenzent lepiej rozumiał znaczenie otrzymywanych rezultatów.

W tej części pracy, pojawiają się także inne szczegółowe cele jakie autor planuje zrealizować w pracy. Jako pierwszy cel autor stawia sobie weryfikację schematu subtelnej struktury poziomów energetycznych jonów Er^{3+} w GaN. Nie do końca jest jasne **jak szczegółowy opis najniższej leżących stanów jonów Er^{3+} powiązany jest z poprawą jakości emisji ze struktur GaN:Er³⁺?**

Jako kolejny cel autor zaplanował wykorzystanie, otrzymanej w procesie porównania danych eksperymentalnych z teoretycznymi, struktury poziomów energetycznych jonów Er we wzorcowym związku GaN:Er do określenia nieporządku w InGaN, gdzie jony Er mogą zostać wykorzystane jako sonda nieporządku.

Jako cel kolejny, autor stawia sobie sprawdzenie czy domieszkowanie jonami Yb poprawia wydajność emisji z jonów Er. Czy w metodach elektrycznych podczas wzbudzenia elektrycznego jony nie są pobudzane w wyniku kolizyjnego zderzenia się z elektronami tzw. impact ionization? (podobnie jak w katodoluminescencji). Rozumiem, że mechanizm pobudzania jonów Yb jest taki sam jak Er – lokalizacja wzbudzenia na defekcie, którym jest sam jon. Dlaczego zatem jony Yb miałyby tutaj pomagać? Czy nie lepiej w miejsce każdego Yb podstawić kolejny Er i uniknąć dwustopniowego procesu pompowania jonów Er? Nie do końca jest dla recenzenta zrozumiałe jak miałyby ten mechanizm działać i poprawiać wydajność emisji jonów Er? Może raczej jony Yb mają istotny wpływ np. na rozbijanie klasterów Er lub poprawę jakości strukturalnej samej matrycy? Oczywiście wątpliwości te są znacznie mniejsze jeżeli docelowo

struktura ma być pompowana optycznie laserem 980 nm. Natomiast zdania jak poniżej, zamieszczone w pracy powodują istotne wątpliwości. „str.26: „przekrój czynny wzbudzenia elektrycznego Er^{3+} wynosi $6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ przy polaryzacji w kierunku zaporowym jest pięć rzędów wielkości większy niż w przypadku optycznego pobudzenia rezonansowego długością fali 980 nm.” Trudno znaleźć w pracy wyraźne merytoryczne uzasadnienie dla dodawania jonów Yb do struktur GaN:Er w celu poprawy wydajności ich elektroluminescencji.

W tej części pracy, autor opisując jako jeden z celów swojej pracy pisze: „Kolejny cel pracy to próba zwiększenia wydajności emisji przy $1.54 \mu\text{m}$ ”. Jak dobrze rozumiem, autor nie projektował struktur w swojej pracy, ani ich nie wytwarzał, więc postawienie sobie takiego celu jest chyba na wyrost i bez bezpośredniego dostępu do technologii cel taki jest trudny lub niemożliwy do zrealizowania.

W kolejnych fragmentach recenzji zostaną zawarte uwagi do poszczególnych rozdziałów.

Uwagi ogólne do rozdziału pierwszego.

Pierwsza uwaga dt. tego fragmentu pracy dotyczy zbyt uproszczonego według mnie przedstawienia schematów poziomów energetycznych jonów ziem rzadkich względem struktury pasmowej związków III-V. Sprawą kluczową dla sensowności domieszkowania jakichkolwiek związków jonami ziem rzadkich jest informacja nt. położenia ich poziomów energetycznych względem absolutnego zera wspólnego z poziomami energetycznymi matrycy. W wielu przypadkach zdarza się bowiem, że mimo dużej przerwy wzbronionej matrycy, np. pierwszy stan wzbudzony jonu wypada w paśmie przewodnictwa, co dyskwalifikuje taki jon jako centrum optyczne w takiej matrycy. Zagadnieniu temu poświęcone jest bardzo wiele prac m.in. P.Dorenbosa, w szczególności praca pt. *Location of lanthanide impurity levels in the III-V semiconductor GaN*, Appl. Phys. Lett. 89, 061122 (2006), która to praca według mnie powinna być punktem wyjścia dla wielu rozważań prowadzonych w przedłożonej pracy – w szczególności dla rozważań związanych z współ-domieszkowaniem matryc GaN jonami Yb^{3+} oraz Er^{3+} . Abstrahując od faktu czy model stosowany przez P.Dorenbosa, jest słuszny czy nie, w rozprawie o tej tematyce, powinien pojawić się przynajmniej komentarz dotyczący tego problemu. Dziwi zatem, że zagadnienie to jest całkowicie w rozprawie przemilczane. Zaproponowany przez autora układ poziomów energetycznych jonów względem pasma walencyjnego prowadzi do kolejnej, nie oczywistej dla recenzenta dyskusji dotyczącej Rys. 1.10 nt. głębokości poziomów względem pasma przewodnictwa i energii de-aktywacji termicznej emisji. Dyskusja ta prowadzona jest przy założeniu, że stan podstawowy w obu matrycach (GaN i Si) jest przyczepiony do pasma walencyjnego. Czy są ku temu przesłanki eksperymentalne lub teoretyczne?

Według recenzenta, zawarty w pracy stan nauki dla podejmowanych w pracy zagadnień przedstawiony został w stopniu jedynie satysfakcjonującym. Jest to dość wąska tematyka badawcza i doktorant powinien wykazać się w rozprawie znacznie lepszym rozpoznaniem

tematu. Brak tutaj szczegółowych informacji dt. np. otrzymywanych wydajności elektroluminescencji dla tego rodzaju struktur i jak np. mają się one względem innych rozwiązań stosowanych w azotkach czy parametrów wzmacniaczy bazujących na Er itp. Czytelnik powinien zostać przekonany, że badane struktury są, albo mają szansę być lepsze od istniejących rozwiązań. W tej części pracy, autor często operuje pojęciem wydajności emisji, jej optymalizacji, poprawie itp. Nie można jednak w pracy znaleźć żadnej liczby, która by mówiła z czego optymalizujemy i do czego zmierzamy. W moim odczuciu zdania typu „...wydajność emisji nadal jest daleka od satysfakcjonującej.” nie mają zbytnej wartości poznawczej.

Dziwi w tej części pracy także brak lub niewielka liczba odniesień do innych, licznych prac z podobnej tematyki prowadzonych w innych zespołach. Np. w pracy znajduje się jedynie jedno odniesienie do prac Łożykowskiego i Jadwisieńczaka z Ohio State Univ. USA, którzy od ok. 15 lat zajmują się spektroskopią jonów ziem rzadkich w azotkach (np. *Visible cathodoluminescence of GaN doped with Dy, Er, and Tm*, App. Phys. Lett., 74, 1129, 1999). W temacie tym, bardzo wiele zostało także zrobione przez grupę A.Steckla, którego wyniki również w niewielkim stopniu są we wstępie wyeksponowane (mimo kilku odniesień do prac tej grupy) i w moim odczuciu brak do nich należytej dygresji. W referencjach jest odniesienie jedynie do jednej pracy japońskiego zespołu Y. Fujiwary, który również jest chyba jednym z bardziej liczących się zespołów w tej tematyce?

Jako drobne niedociągnięcie pracy można uznać również fakt, że zamieszczona w pracy literatura oscyluje w okolicach roku 2000-2005, co we współczesnych technologiach jest dość mało aktualnym stanem wiedzy. Na 144 referencje zamieszczone w pracy, jedynie niecałe 40 jest powyżej 2005 roku, a mniej niż 10 powyżej roku 2015. Z faktu tego można by odnieść mylne wrażenie, że tematyka pracy przestała być interesująca.

Pod względem edytorskim praca jest napisana bardzo dobrze. Zachowana jest także logika i konsekwencja w prowadzonej dyskusji, nawet jeżeli nie do końca recenzent zgadza się z niektórymi wyciąganymi wnioskami. Razić może jedynie stosowanie przez autora skrótu *Autor et al.* w polskiej wersji językowej pracy oraz pisanie o dopasowaniu danych zaniku emisji „podwójnym eksponensem”. Chyba bardziej poprawne było by pisanie o dopasowaniu funkcją podwójnie wykładniczą.

Uwagi dotyczące rozdziału II

Według recenzenta, nieco mylący jest schemat przedstawiony na **Rys. 1.8**. Autor pisze w pracy, że domieszkiwanie jonami Er tworzy poziomy defektowe blisko poziomu $^4I_{13/2}$, z którego zachodzi transfer do jonów Er. W dalszej części autor pisze, że poziom ten jest 200 meV od pasma przewodnictwa. Rysunek pokazuje chyba co innego, lub jest to mało czytelny dla recenzenta fragment pracy.

Struktura GaN:Er (0.45, 0.9, 2.26% Er)

W tej części rozprawy autor analizując otrzymane wyniki stara się wzmocnić swoje hipotezy odnosząc otrzymane wyniki do danych literaturowych. W efekcie zawarta w tej części rozprawy dyskusja jest dość dojrzała aczkolwiek często wyniki, wyjaśnienia i potwierdzenia są ze sobą wymieszane, co utrudnia jasne zrozumienie myśli przewodniej.

W szczególności, autor niemal bez komentarza przechodzi nad faktem, że dla części linii emisyjnych, ich intensywność rośnie z temperaturą i dopiero powyżej pewnej temperatury maleje. Dopiero pod koniec rozdziału pojawia się bardzo krótki komentarz, że: „zauważyć można, że w wyższych temperaturach pojawiają się linie PL, które pochodzą z przejść z kolejnego, wyższego poziomu energetycznego stanu $^4I_{13/2}$ do odpowiednich poziomów w stanie podstawowym $^4I_{15/2}$. Gdy temperatura wzrasta, dodatkowa energia pozwala na obsadzenie kolejnego, wyższego poziomu. Dlatego intensywność linii emisyjnych w obszarze 6490- 6520 cm^{-1} maleje, a intensywność termicznie aktywowanych linii (6551 do 6626.5 cm^{-1}) rośnie z temperaturą.” Nie do końca wiadomo jednak, których wyników (pasm emisji) ten komentarz dokładnie dotyczy. **Jaki jest powód obserwowanych zależności temperaturowych?**

Autor prezentując wyniki pomiarów na Rys.2.5 (i 2.7) używa linii ciągłej zamiast serii punktów odzwierciedlających realne wartości pomiarowe, które mogłyby zostać uzupełnione o ewentualną krzywą poglądową. Ten sposób prezentacji wyników powtarza się w całej pracy. W mojej ocenie, nie jest to poprawna prezentacja wyników eksperymentalnych.

Analizując Rys.2.17 przedstawiający wyniki obliczeń i eksperymentu autor pisze, że dane eksperymentalne są zbieżne z eksperymentem. Jest to dość subiektywne odczucie i brak komentarza jakie odchylenia są tutaj dopuszczalne. Patrząc na przedstawiony schemat, różnice pomiędzy wynikami eksperymentu, a obliczeń są dość wyraźne dla niektórych poziomów.

Rys.2.19 (i 2.20) nie posiada wartości na osi OY, co utrudnia ocenę o ile zmalała całkowita intensywność emisji ze wzrostem temperatury. Ponadto, autor przemilcza tutaj fakt, że dla pobudzania powyżej przerwy obserwujemy narost emisji podczas, gdy dla pobudzania rezonansowego nie? **Dlaczego obserwujemy tak różne zachowania dla różnych długości fali wzbudzającej?** Nie ma też dobrego wyjaśnienia **dlaczego obserwowane jest silniejsze gaszenie emisji dla pobudzania rezonansowego?**

Autor na kolejnych rysunkach dopasowuje otrzymane wyniki zaproponowanym modelem. Tą część dyskusji uważam za bardzo słabą. Z Rys.2.21 widać, że stosowany model nie jest właściwy ponieważ nie dopasowuje całego przebiegu temperaturowego. Takie cząstkowe dopasowanie do wyników istotnie wpłynie na otrzymane wartości energii de-aktywacji emisji. Jeżeli autor uważa, że nie, należałoby to udowodnić. Ponadto, wypadałoby pokazać lub opisać dlaczego został zastosowany taki model, a nie inny do dopasowania temperaturowego gaszenia emisji z jonów Er. Model zaproponowany przez autora stosowany jest w większości półprzewodników. Przejścia 4f w jonach ziem rzadkich, jak wiadomo, są dość dobrze ekranowane od lokalnego otoczenia i zazwyczaj mówi się raczej o słabym sprzężeniu elektron-fonon. Zależności intensywności przejść emisyjnych od temperatury w lantanowcach zależą zatem od tego

czy mamy słabe czy silne sprzężenie elektron-fonon. Fakt ten nie jest dyskutowany w pracy i nie wiadomo na jakiej podstawie autor przyjął stosowany model i którego dotyczy on przypadku.

Co więcej, autor opisując Rys. 2.21 pisze: "Jak nietrudno teraz dostrzec, przebiegi temperaturowe (rys.2.21) charakteryzują się prostą zależnością eksponencjalną", co według mnie nie jest prawdą. Na podstawie otrzymanych wyników autor proponuje, że mamy tutaj do czynienia ze wstecznym transferem energii z jonów Er do defektów, który to proces aktywuje się w wyższych temperaturach, co skutkuje spadkiem emisji z jonów Er^{3+} . Autor proponuje, że różnica pomiędzy poziomami 13/2 i 15/2 (0.83 eV), a energią głębokiego defektu opisywanym w literaturze o energii ok. 0.93 eV jest tutaj kompensowana przez fonony (100 meV). W konsekwencji, ze wzrostem temperatury rośnie prawdopodobieństwo takiego wstecznego transferu i spada intensywność emisji. Jeżeli jest to prawdą, to należałoby się spodziewać, że ze wzrostem temperatury skraca się również czas zaniku dla emisji z jonów Er^{3+} . Obserwując wyniki na Rys.2.24 widzimy jednak, że **czas zaniku nie jest zależny od temperatury? Dlaczego?** Ponadto autor pisze, że zaniki te da się dopasować funkcją wykładniczą lecz nigdzie w pracy nie ma przedstawionego wyniku takiego dopasowania. Podobna sytuacja pojawia się w wielu innych miejscach pracy, gdzie autor zestawia w tabelach wyniki czasów zaników otrzymanych z dopasowania modelem, nie pokazując samych dopasowań modelu do danych?

Szczególnie zastanawia w tej części pracy, brak informacji o drganiach sieci w GaN. Ile fononów i jakie mody mogą brać udział w takim procesie wstecznego transferu energii? Czy 188 meV to proces 2, 5 czy 10 fononowy? Z danych eksperymentalnych, jakie autor zawarł w pracy wynika, że do pomiarów Ramana wystarczyło by wstawić jedynie w tor detekcji filtr krawędziowy dobrej jakości, tak aby móc mierzyć widma Ramana. Dziwi zatem, że nie wykonano takiego eksperymentu, gdy wiele danych w pracy dt. efektów związanych z drganiami sieci.

Ponadto na str. 64 autor pisze "...pozwoliło na przeprowadzenie teoretycznych obliczeń i analizy poziomów energetycznych Er^{3+} w polu krystalicznym GaN, które uzupełnią dane eksperymentalne." Nie jest jednak w pracy jasno napisane czy autor te obliczenia przeprowadzał samodzielnie czy zostały one wykonane przez osobę z autorem współpracującą? Jeżeli wykonał je autor, czy było to jedynie wykorzystanie istniejącego oprogramowania czy samodzielne napisanie kodu do takich obliczeń? Bez tych informacji trudno ocenić wkład autora w ten aspekt pracy.

Podsumowując tą część rozprawy za bardzo ciekawe należy uznać podejście autora, polegające na segregacji linii emisyjnych na podstawie ich zachowań temperaturowych. Umożliwiło to autorowi wyznaczenie położenia wszystkich poziomów energetycznych dla stanów ${}^4I_{15/2}$ i ${}^4I_{13/2}$ w jonach erbu wprowadzonych do GaN. Za niebanalne należy uznać także pomiary widm wzbudzenia, które również przyczyniły się do wyznaczenia położenia praktycznie wszystkich poziomów energetycznych jonów Er^{3+} w azotku galu dla stanu podstawowego ${}^4I_{15/2}$ oraz trzech najniższych stanów wzbudzonych ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$ oraz ${}^4I_{9/2}$. Widma te pozwoliły także na postawienie

tezy, że w badanym materiale uformowało się jedno dominujące centrum erbowe o dobrze określonej pozycji, którą przypuszczalnie jest pozycja podstawnikowa E_{rGa} . Są to ważne i dobrze udokumentowane wnioski.

Do głównych słabości tej części rozprawy należy zaliczyć brak wnikliwej analizy otrzymanych wyników temperaturowych, która mogłaby zostać wsparta rozwiązaniem równań różniczkowych pozwalających na dokładniejsze i bardziej wiarygodne wnioski dt. otrzymanych energii de-aktywacji oraz pomiarami Ramana, które mogły by dać lepsze zrozumienie obserwowanych wyników.

Obniżającym nieco jakość tej części pracy jest fakt, że we wstępie do tego rozdziału autor pisze o 3 strukturach o różnej koncentracji erbu. Niestety, w całym rozdziale pojawia się jedynie jeden rysunek z widmem emisji dla tych trzech struktur. W dalszej części pracy przedstawione są wyniki otrzymane jedynie dla jednej struktury (nie do końca wiadomo której). Szkoda, bo zestawienie energii de-aktywacji termicznej emisji dla trzech struktur, lub pomiary zaników emisji dla różnych struktur pozwoliłoby być może na lepsze zrozumienie mechanizmów gaszenia emisji.

InGaN:Er (In: 5% i 9%, Er:2.5%)

We wstępie do tego rozdziału autor pisze, że *“Dobrze zdefiniowana pozycja domieszki ziemi rzadkiej w sieci krystalicznej jest warunkiem koniecznym dla użycia jej jako sondy nieporządku stopowego, w szczególności pożądana jest pozycja podstawnikowa.”* Z drugiej strony, w badanych strukturach stosowana jest dość wysoka koncentracja jonów Er (2.5%) – wyższa niż w poprzednich strukturach. Mając na uwadze powyższe fakty zabrakło mi w tej części pracy pogłębionej dyskusji nt. segregacji Indu oraz Erbu w tego rodzaju strukturach.

Ponadto na Rys. 2.42 i 2.43 autor pokazuje widma zaniku emisji, gdzie dopasowanie wykonano przy zastosowaniu niezależnych przybliżeń linią prostą w skali logarytmicznej. Dla rzetelności prowadzonej dyskusji oczekiwałbym raczej dopasowania modelem całego zaniku wraz z zamodelowanym narostem emisji.

Podsumowanie: Ten rozdział pracy uważam za najciekawszy i zawierający najbardziej rzetelnie opracowane wyniki eksperymentalne, dotyczące głównie pomiarów widm wzbudzenia. Otrzymane w tej części wyniki sugerują, że zawartość 5% In w InGaN nie powoduje wygenerowania mierzalnej koncentracji nowej klasy centrów erbowych. Jedynym obserwowany wpływ indu na właściwości erbu manifestuje się w niejednorodnym poszerzeniu stopowym jonów Er^{3+} . W efekcie można przyjąć, że w stopie InGaN z 5% zawartości In występuje tylko jedno, dominujące w luminescencji centrum erbowe o strukturze podobnej jak w czystym GaN. Tym samym autor pokazał, że jon Er^{3+} może służyć jako znacznik nieporządku w stopach InGaN.

Jako słaby element w tej części pracy wskazałbym jedynie analizę zaników emisji i dyskusję na podstawie otrzymanych z dopasowań wartości zaników i narostów emisji. Autor nie odnosi się

tutaj również do faktu, że dla tego rodzaju matrycy nie obserwujemy narostu intensywności emisji w niskich temperaturach jak w przypadku GaN. Jeżeli, jak pisał autor narost ten jest związany z populacją wyższych poziomów jonów Erbu chyba powinien być również obserwowany dla próbki z 5% In?

GaN:Er i GaN:Er,Yb

Opisując **Rys.2.46** autor pisze, że: „...Porównanie to pozwala sądzić, że istnieje przekaz energii od Yb^{3+} do Er^{3+} .” Nie do końca rozumiem na jakiej podstawie wyciągnięto ten wniosek? Według mnie, prezentowana różnica w intensywności pomiędzy próbkami jest bardzo mała – możliwe, że nawet w granicy błędu. Są to różne próbki, poddane dwóm różnym procesom, mogące różnić się liczbą defektów, klasterów, może koncentracją Er itp. Nie jest to zatem wynik przekonywujący. Na pewno pomocne by tu było wykonanie pomiarów emisji dla serii próbek o różnych koncentracjach Yb^{3+} .

Według mnie, prezentowane skomplikowane dopasowanie zastosowane na **Rys.2.49** wymagałoby chyba pokazania jakiejś statystyki lub co najmniej składowych dopasowania. Ponadto

Uważam również, że dane przedstawione na **Rys.2.50** mogłyby zostać otrzymane i pokazane w znacznie bardziej przekonujący sposób. Położenia poziomów energetycznych jonów Er są dość dobrze znane i w tym zakresie należałoby zagęścić pomiary tak aby rzeczywiście dostać dowód istnienia w tych miejscach pasm wzbudzenia. Ponadto, w opisie tego rysunku, dodanie dodatkowej skali w eV lub nm znacznie by ułatwiło dalsze czytanie wniosków, gdzie autor odnosząc się do tych danych operuje w nm (980 czy 530 nm). Ponadto, wyciąganie wniosków nt. wzbudzania jonów Yb w procesie transferu energii z Er przy 530 nm na podstawie tak słabego jakościowo widma jest mało wiarygodne i według mnie jest to jedynie spekulacja.

Nie do końca jest dla mnie także zrozumiały fragment pracy odnoszący się do **Rys. 2.51**.

„Prezentowane na rys. 2.51 widma sugerują, że transfer energii od Er^{3+} do Yb^{3+} w podwójnie domieszkowanym GaN zachodzi równolegle z procesem przekazu energii od Yb^{3+} do Er^{3+} .”

Dlaczego autor uważa, że pasma emisji na tym rysunku zaznaczone linią przerywaną należą do jonów Yb, a nie Er? I jak z tego wyniku wynika tak poważny wniosek jak teza o wstecznym transferze energii?

Na stronie **114** autor pisze: „stany wzbudzone obu jonów mają podobne energie najwyższego i najniższego poziomu, przy czym najniższy poziom wzbudzonego stanu $^4I_{11/2}$ erbu leży nieco powyżej najniższego poziomu stanu wzbudzonego $^2F_{5/2}$ iterbu, a najwyższy poziom wzbudzonego stanu $^2F_{5/2}$ iterbu leży powyżej najwyższego poziomu wzbudzonego stanu $^4I_{11/2}$ erbu.”

Jak dobrze rozumiem kolejne fragmenty tego rozdziału, dla takiego układu poziomów powinniśmy spodziewać się transferu energii z Yb do Er z asystą fononów? Jeżeli teza ta jest prawdziwa ważnym dla tego rozdziału byłoby dodanie wyników intensywności emisji w funkcji temperatury (podobnie jak o było wykonane we wcześniejszych rozdziałach), które mogłyby dać jakiś dowód, że mamy w tym układzie do czynienia z takim procesem. Co więcej, widma prezentowane na Rys. 2.51 sugerują odwrotną sytuację – emisja w niższej temperaturze jest wyższa niż w wyższej. Wydaje się zatem, że w niskiej temperaturze transfer energii z Yb do Er jest wydajny mimo braku dostępnej energii od drgań sieci. Niezrozumiałe jest tu dla mnie również zdanie na str.114. *„Dość silny efekt gaszenia termicznego uniemożliwia obserwację transferu energii w wyższych temperaturach, kiedy to powinien być on bardziej wydajny dzięki asyście fononów w procesie przekazu energii...”*.

Dodatkowo, na Rys. 2.56 brak jest krzywych dopasowania oraz nie wiadomo, który zanik dotyczy jakiego pasma emisji? Dziwi także, że narost emisji w GaN:Er jest wolniejszy niż w GaN:Er,Yb. Jest to wynik nie oczywisty. Dla wiarygodności należałoby pokazać na tym rysunku zanik impulsu zmierzony przy podobnych parametrach czasowych jak pozostałe krzywe zaniku.

Ponadto na stronie 126 autor pisze: *„Pierwsze podejście, czyli uczulanie emisji kodomieszkowaniem Yb, okazało się być dość nieefektywne w niskich temperaturach”*. Recenzent nie wie na podstawie, których wyników w pracy wyciągnięta została ta konkluzja? Np. z Rys. 2.51 wynika, że emisja Er^{3+} jest najsilniejsza w 20K ?

Dodatkowo, opisując Rys. 2.47 wydaje się chyba, że autor pomylił kolory w tekście z tymi na rysunku.

Podsumowanie: W moim odczuciu w tej części pracy autor w dość rzetelny i przekonujący sposób na podstawie widm PLE pokazał, iż zachodzi proces przekazu energii od jonów Yb^{3+} do jonów Er^{3+} w podwójnie domieszkowanym materiale $GaN:(Er^{3+}+Yb^{3+})$. Jednak na podstawie zawartych w tym rozdziale wyników nie jestem przekonany iż, zachodzi transfer energii od Er^{3+} do Yb^{3+} . Zabrakło mi też pogłębionej dyskusji o tym jak domieszkowanie Yb^{3+} wpływa na strukturę warstw GaN i jak to może wpływać na emisję jonów Er.

GaN:Er/AlGaN

Struktury, dla których w ostatnim rozdziale zostały zawarte wyniki badań są bardzo interesujące i obiecujące. Jednakże recenzent nie wie jak ma ocenić tą część pracy. Uważam, że dodanie tego rozdziału jako dorobku naukowego autora jest dość kuriozalne. Rozdział ten zawiera najbardziej usystematyzowany dobór struktur. Niestety, jeżeli recenzent dobrze zrozumiał zaistniałą sytuację autor nie wykonał żadnych pomiarów dla opisywanych w tym rozdziale struktur ani też nie brał udziału w ich wytwarzaniu. Ponadto, rysunki zawarte w tym rozdziale nie zostały przetłumaczone na język polski, co sugeruje, że autor nie miał nawet dostępu do otrzymanych danych eksperymentalnych? Autor pisze, że tego rodzaju struktury

zostały przez niego zaprojektowane i brał udział w interpretacji wyników. Fakty te trudno jest w moim odczuciu udokumentować. W szczególności, że próby wykorzystania lokalizacji ekscytonów w nanostrukturach aby zwiększyć wydajność wzbudzania jonów ziem rzadkich są znane w literaturze od bardzo dawna.

PODSUMOWANIE

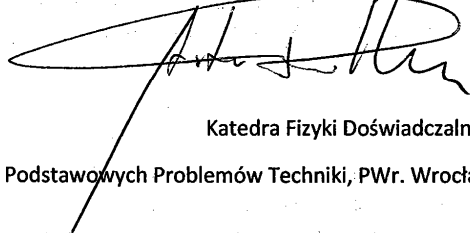
Główną treścią tej pracy są pomiary spektroskopowe kilku struktur GaN:Er; GaN:Er,Yb; InGaN:Er (5 i 9 % In) oraz opis wyników otrzymanych dla nanostruktur GaN:Er/AlGaN.

Z rezultatów zawartych w pracy wynika, że wykorzystane do badań techniki eksperymentalne autor opanował w stopniu bardzo dobrym oraz w stopniu dobrym/bardzo dobrym opanował również merytorycznie podejmowaną tematykę badawczą. Przedstawiona w większości pracy interpretacja otrzymanych wyników jest spójna i dojrzała. Zawiera one pewne drobne braki, które w nieznacznym stopniu wpływają na ocenę całokształtu przedłożonej pracy.

Za szczególnie ciekawy i kompletny wydaje się rozdział dotyczący badań struktur InGaN oraz część badań dotycząca struktury GaN:Er. Wyniki otrzymane w pracy zostały opublikowane w pięciu artykułach, w których w trzech, Pan Marcin jest pierwszym autorem.

Mając powyższe fakty na uwadze stwierdzam, że rozprawa spełnia wymogi związane z uzyskaniem stopnia doktora. W związku z tym, zgodnie z Art. 26 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dziennik Ustaw Nr 65 poz.595 wraz ze zmianami z Dziennik Ustaw z 2005 roku Nr 164, poz. 1365) wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie Pana mgr Marcina Stachowicza do dalszych etapów procedury doktorskiej w celu uzyskania stopnia doktora nauk fizycznych.

Dr hab. Inż. Artur Podhorodecki, Prof. PWr.



Katedra Fizyki Doświadczalnej,
Wydział Podstawowych Problemów Techniki, PWr. Wrocław