

Warszawa, dn. 06.12.2021

prof. dr hab. Jan Muszalski
Sieć badawcza Łukasiewicz
- Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Ernesta Rogowicza
pt. „Badanie dynamiki wzburzeń w półprzewodnikach i ich niskowymiarowych strukturach
w bliskiej i średniej podczerwieni”,
napisanej pod kierunkiem naukowym dr hab. inż. Marcina Sypereka, prof. PWR,
w Katedrze Fizyki Doświadczalnej, Wydziału Podstawowych Problemów Techniki,
Politechniki Wrocławskiej.

Wstęp

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Ernesta Rogowicza raportuje wyniki badań eksperymentalnych - dynamiki wzburzeń optycznych w studniach kwantowych Ga(Sb, Bi)/GaSb oraz (Ga, In)(Sb, Bi)/GaSb i w cienkich warstwach epitaksjalnych GeSn. Badania zostały przeprowadzone w zakresie spektralnym 1.7-2.7 μm .

Przeprowadzone badania są odpowiedzią na wciąż aktualne wyzwanie naukowe jakim jest znalezienie optymalnych materiałów lub konstrukcji dla półprzewodnikowych przyrządów fonicznych takich jak diody elektroluminescencyjne (LED) czy diody laserowe (LD) przydatnych do emisji w podanym wyżej zakresie spektralnym. Zakres spektralny powyżej pasma telekomunikacyjnego 1.55 μm a poniżej 3.5 μm jest ważny ze względu na liczne zastosowania zwłaszcza w spektroskopii dla potrzeb biologii i medycyny (linie absorpcji CH₄, CO₂, SO₂, O₃), w obrazowaniu dwufotonowym, i wielu innych. Jednocześnie obszar ten jest szczególnie trudny dla konstruktorów przyrządów fonicznych. Przyczyną jest silna rekombinacja Auger. W półprzewodnikach wykorzystujących materiały AIII-BV, ale też struktury kwantowe I rodzaju wykonane z tych materiałów efektywność rekombinacji Auger rośnie wykładniczo wraz z długością fali emisji. Dodatkowo w obecnie stosowanych przyrządach opartych o związki InGaAlAs//InP dla energii odpowiadających długości fali emisji zbliżonej do 1.75 μm przerwa energetyczna ma wartość podobną do wartości odczepienia pasma spin-orbita w pasmie walencyjnym. Powoduje to, że proces Auger (CHSH) zachodzi szczególnie wydajnie. Odpowiada za rekombinacje znacznej części nośników. Z kolei dla fal dłuższych, zbliżonych do długofalowej granicy zainteresowań autora rozprawy, w przyrządach, w których wykorzystuje się struktury InGaAlSb//GaSb dominującym procesem rekombinacji Auger jest kanał CHCC. Wysoka wydajność rekombinacji w kanale CHCC wyznacza limit praktycznego zastosowania jam kwantowych I rodzaju. Trudno znaleźć przykłady zastosowań laserów na QW I rodzaju powyżej 3.0-3.5 μm .

W konsekwencji, od lat trwają poszukiwania nowych rozwiązań. Jednym z nich są nowe konstrukcje np. struktury półprzewodnikowe II rodzaju - lasery typu W, ale również lasery typu ICL i QCL. Innym kierunkiem jest poszukiwanie nowych materiałów, bądź stopów półprzewodnikowych. W ten trend wpisuje się przedłożona rozprawa doktorska.

Ze strukturami jam kwantowych opartymi o związki i stopy antymonków z bizmitem związane są duże oczekiwania. Wbudowanie w niewielkim procencie atomów bizmutu w miejsca atomów antymonu $\text{GaSb}_{1-y}\text{Bi}_y$ i $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y$ powoduje istotną zmianę struktury pasma walencyjnego - zniesieniem rezonansu E_g i Δ_{so} . Skutkuje to ograniczeniem prawdopodobieństwa rekombinacji Auger w kanale CHSH.

Podobnie, nowym materiałem przydatnym dla potrzeb fotoniki jest stop GeSn. Stop ten składający się z pierwiastków grupy IV układu okresowego, ale w przeciwieństwie do krzemu i czystego germanu wyróżnia się prostą przerwą energetyczną. Jest zatem przydatny dla konstrukcji emiterów podczerwieni. Jego zaletą jest kompatybilność z technologią krzemową,

Aby jamy kwantowe $\text{InGaSbBi}/\text{GaSb}$ jak również warstwy GeSn były przydatne do wytwarzania przyrządów fonicznych muszą wykazywać niską rekombinację niepromienistą. Jednakże, na obecnym poziomie rozwoju technologii (epitaksji) materiały i struktury $\text{InGaSbBi}/\text{GeSn}$ są dalece niedoskonałe. W przypadku InGaSbBi główną przyczyną jest znacznie większy promień atomowy Bi niż Sb. Powoduje to, że warstwy z bizmitem są naprężone i często nie są homogeniczne w całej objętości próbek. Podobnie jest w przypadku GeSn. Warstwy GeSn osadzone są na buforach z Ge na Si. W konsekwencji warstwy te również są silnie naprężone. W szczególności warstwy o prostej przerwie energetycznej czyli >20% zawartości Sn. Wysokie naprężenia mają tendencje do relaksacji poprzez generacje dyslokacji niedopasowania, a to zmienia własności optyczne GeSn. Oba systemy materiałowe analizowane w przedłożonej rozprawie InGaSbBi i GeSn mają zatem wspólną cechę jaką są silne niedopasowanie stałych sieci (atomów) co skutkuje powstawaniem przestrzennie rozdzielnych obszarów bogatych i ubogich w odpowiednio Bi i Sn. Brak doskonałości krystalograficznej i homogeniczności powoduje lokalizację nośników, z kolei relaksacja naprężeń powoduje powstawanie dyslokacji tym samym istotnie wpływa na dynamikę rekombinacji nośników.

Dlatego też, istnieje pilna konieczność poznania właściwości i być może ograniczeń tych materiałów. Jak słusznie wskazuje Autor niniejszej rozprawy, konieczne są dogłębne badania materiałowe, w szczególności kanałów rekombinacji. Tak by można było w przyszłości wytwarzać warstwy wolne od rekombinacji niepromienistej.

Pan mgr inż. Ernest Rogowicz w swojej rozprawie badał czasy wzbudzeń przy niskim pobudzeniu ($9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) i w niskiej temperaturze 5-20 K. Pozwoliło to na wyeliminowanie rekombinacji Augera i zjawisk termicznych, a tym samym skoncentrowanie się na aspektach związanych z rekombinacjami pozostałymi kanałami. Skutkowało to też zwiększeniem precyzji pomiarów, również jednoznaczności interpretacji wyników.

W swojej rozprawie Autor raportuje wprawdzie wyniki prac nad budową warsztatu eksperymentalnego – układu do pomiarów odbicia przejściowego w konfiguracji pompa-sonda jak również budowę układu do diagnostyki impulsów generowanych przez laser impulsowy. Następnie opisuje wyniki pomiarów dynamiki wzburzeń optycznych w studniach kwantowych $\text{Ga}(\text{Sb}, \text{Bi})/\text{GaSb}$ oraz $(\text{Ga}, \text{In})(\text{Sb}, \text{Bi})/\text{GaSb}$ oraz dynamiki wzburzeń optycznych w cienkich warstwach GeSn. Pomiarów czasowo rozdzielcze zostały wykonane wykorzystując nie tylko samodzielnie zbudowany układ pomiarowy odbicia przejściowego w konfiguracji pompa-sonda, ale również układ do pomiarów luminescencji czasowo rozdzielczej. W swoich badaniach Autor z dużą wprawą posiłkuje się wynikami innych metod pomiarowych: fotoodbicia, fotoluminescencji, spektroskopii Ramana, transmisyjnej mikroskopii elektronowej, i wysokorozdzielczej dyfrakcji promieni X. Wyniki tych suplementarnych metod wykorzystuje dla pełnej charakteryzacji swoich próbek i wsparcia interpretacji wyników swoich optycznych badań czasowo-rozdzielczych.

Szczegółowe omówienie rozprawy

Rozprawa składa się z 6 rozdziałów, streszczenia, trzech dodatków, 22 wykresów i 33 rysunków, w sumie 158 stron, 289 referencji.

1. Rozprawę rozpoczyna „Wstęp”, w którym autor przedstawia motywację, przedmiot i zakres swoich badań. Motywacja została już pokrótce przytoczona powyżej. Autor pokrótce przedstawia stan techniki dla laserów emitujących na falach do $3\mu\text{m}$. Jednoznacznie wskazuje na rekombinację Auger jako główne ograniczenie możliwości emisji jam kwantowych InGaSb w wybranym przez siebie zakresie spektralnym. Jednocześnie słusznie argumentuje, że zmiana konstrukcji laserów opartych na jamach kwantowych I rodzaju na nowe konstrukcje: lasery typu W lub ICL bądź QCL nie jest w pełni satysfakcjonująca. QW typu W poprzez przestrzenną separację elektronów i dziur charakteryzować się będą zawsze mniejszym elementem macierzowym niż QW typu I. Natomiast lasery QCL nie są zdolne do emisji na długościach fali poniżej $3\mu\text{m}$ z powodu ograniczonej nieciągłości pasm w paśmie przewodnictwa. Również lasery ICL nie są zdolne do emisji w pełnym zakresie spektralnym $1.7\text{--}3\mu\text{m}$. Dlatego, też Autor kieruje swoje zainteresowanie na nowe materiały - jamy kwantowe InGaSbBi//GaSb jako alternatywę dla dotychczasowych konstrukcji. Wskazuje, że diody laserowe, bazujące na jamach kwantowych InGaSbBi//GaSb mają atrakcyjne, wymienia cztery, zalety (1) są proste konstrukcyjnie, nie wymagają wyrafinowanej epitaksji jak ICL czy QCL; (2) wraz ze wzrostem zawartości Bi poprawie ulega przestrzenny efekt wiązania nośników w paśmie walencyjnym oraz (3) zwiększa się rozszczepienie spin-orbita w paśmie walencyjnym, (4) bariery GaSb efektywniej odprowadzają ciepło niż stopy wieloskładnikowe; (5) obszar aktywny pozbawiany jest aluminium co korzystnie wpływa na trwałość przyrządów.

Podobnie dla warstw GeSn autor pokrótce opisuje współczesny stan techniki zwracając uwagę, że jest to jedyny stop pierwiastków grupy IV o prostej przerwie energetycznej (dla Sn $>20\%$) zatem przydatny do efektywnej emisji promieniowania. Stop GeSn ten jest kompatybilny z technologią krzemową co czyni go atrakcyjnym dla zastosowań w zintegrowanej optyce krzemowej. Jednakże w dyspozycji autora były próbki o nie wielkiej zawartości Sn $\leq 12\%$, dla których to stop ten był materiałem o skośnej przerwie energetycznej.

Cecha wspólną obu typów materiałów jest dynamiczny rozwój badań motywowanych aplikacjami. Jednakże, dla obu rodzaju materiałów/struktur współczesna wiedza, mimo prowadzonych badań jest wciąż niepełna, dlatego też konieczne są prace badawcze w obszarze badań podstawowych. Dlatego też, podjęcie tej tematyki oceniać należy wysoko. Analiza dynamiki wzbudzeń niewątpliwie stanowić będzie istotny wkład w rozwój emiterów w dyskutowanym zakresie spektralnym.

Przeprowadzenie badań wiązało się ze znacznym wysiłkiem. Konieczne było stworzenie dedykowanych do tego celu układów pomiarowych. Dlatego też, autor podzielił badania na etapy definiując szczegółowe cele badawcze jako:

- budowa warsztatu eksperymentalnego do pomiarów odbicia przejściowego w konfiguracji pompa-sonda działającego w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni;
- budowa układu do diagnostyki impulsów laserowych w bliskiej i średniej podczerwieni oraz charakteryzacja impulsów generowanych przez to źródło;
- zbadanie dynamiki wzbudzeń optycznych w studniach kwantowych Ga(Sb, Bi)/GaSb oraz (Ga,In)(Sb, Bi)/GaSb emitujących w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni;
- zbadanie dynamiki wzbudzeń optycznych w cienkich warstwach GeSn.

Podział ten pokrywa się zasadniczo z podziałem dysertacji na rozdziały.

2. Kolejny Rozdział 2 „Struktury półprzewodnikowe” to wprowadzenie teoretyczne w zagadnienia poruszane w pracy. Autor przypomina podstawowe pojęcia związane z półprzewodnikami i strukturami półprzewodnikowymi. Dla jam kwantowych przytacza podstawowe informacje o energii stanów związanych jak i gęstości stanów. Informacje te są jednak bardzo podstawowe i trzeba je uznać za nie w pełni przystające do wyrafinowanych eksperymentów i zaawansowanych interpretacji wyników przedstawianych w kolejnych rozdziałach. Podobnie, bardziej szczegółowe informacje przytaczane w tym rozdziale: omówienie układu pasm - struktury I i II rodzaju, naprężeń, zniesienia degeneracji ciężkich i lekkich dziur, metody kp i struktury pasmowej materiałów i heterostruktur nie są wyraźnie skorelowane z zawartością części eksperymentalnej rozprawy. Podane informacje są zbyt ogólne. W konsekwencji do tej wiedzy Autor nie odnosi się w części eksperymentalnej swojej rozprawy. Zabrakło szczegółowej informacji; np. nie są policzone poziomy w badanych później QW więc nie wiadomo ile stanów związanych jest w pasmie przewodnictwa a ile w pasmie walencyjnym ? Jakie są energie stanów związanych ciężkich i lekkich dziur dla badanych dalej QW ?

W tym rozdziale wartościowe są jednak informacje dotyczące ekscytonów i ekscytonu związanego w QW. Również pomocne w zrozumieniu dynamiki wzbudzeń są informacje na temat mechanizmów relaksacji nośników mechanizmów i podział na reżimy (1) reżim koherentnej ewolucji <200fs (2) nietermicznej dystrybucji nośników <2ps (3) reżim gorących nośników <100ps (4) reżim izotermiczny >100ps. Pomocne w zrozumieniu dalej raportowanych badań są też rysunki poglądowe 2.13a,b.

3. Kolejny rozdział „Techniki pomiarowe” interesująco i precyzyjnie opisuje prace własne autora rozprawy nad konstrukcją zestawów eksperymentalnych koniecznych dla pomiarów dynamiki wzbudzeń z piko sekundową rozdzielczością. Do badań czasowo rozdzielczych autor rozwinął i później wykorzystywał dwie techniki eksperymentalne: odbicia TRS (ang. Transient Reflectivity Spectroscopy) i fotoluminescencji czasowo rozdzielczej. Autor główny wysiłek skierował na TRS. Budowa układu pomiarowego TRS była jednym z założonych celów przedłożonej rozprawy. Wybór tej techniki podyktowany został jej przydatnością do analizy procesów rekombinacji zarówno radiacyjnej jak i nie promienistej co daje jej przewagę nad częściej wykorzystywaną fotoluminescencją czasowo rozdzielczą. W omawianym rozdziale Autor wyjaśnia precyzyjnie zarówno podstawy fizyczne TRS jak i własną realizację układu pomiarowego wykonaną w swoim laboratorium.

Zbudowany przez mgr inż. Ernesta Rogowicza układ TRS jest niewątpliwie przykładem nowoczesnej realizacji. Autor zbudował układ działający w modzie dwukolorowym lub precyzyjniej nie zdegenerowanym, tzn. próbka była pobudzana impulsem z lasera impulsowego o wysokiej energii kwantu, a sondowana impulsem światła niskoenergetycznego, którego energia (długość fali) mogła być zmieniana wedle potrzeb operatora. Źródłem impulsów pompujących o czasie trwania ~140fs i repetycji 76MHz był laser tytanowo szafirowy pracujący w reżimie fazowej synchronizacji modów. Wykorzystując układ mechanicznego przesuwu retro-reflektora w torze wiązki pompującej układ pozwalał na zmianę opóźnienia impulsu sondującego względem pompującego o maksymalnie 10ns z rozdzielczością 13fs (wynikającą 1500mm przesuwu z 2 μ m krokiem). Impulsy sondujące były generowane z użyciem optycznego oscylatora parametrycznego OPO zmieniającego długość fali impulsów pompy z przedziału 700-1080nm na 1090-1650 nm i 1750-3750 nm. Ponieważ w procesie OPO długość impulsu ulega wydłużeniu do ~200fs. Ta wartość ostatecznie określała czasową rozdzielczość układu pomiarowego. Monochromator umieszczony w torze detekcji wiązki sondującej pozwalał na pomiary spektralnie rozdzielcze. Układ pomiarowy TRS został oprogramowany w środowisku LabVIEW.

Drugim układem pozwalającym mgr inż. Ernestowi Rogowiczowi mierzyć dynamikę wzbudzeń był układ czasowo rozdzielczej fotoluminescencji TRPL (Time Resolved Photoluminescence). Zbudowany przez autora niniejszej rozprawy układ pomiarowy wykorzystywał ten sam laser tytanowo szafirowy pracujący w reżimie fazowej synchronizacji modów. Do detekcji zaś sygnału był wykorzystany detektor TCSPC (Time-Correlated Single Photon Counting) - detektor pojedynczych fotonów, którego konstrukcja oparta została o nadprzewodzący nanodrut z NdN, był czuły na promieniowanie z zakresu 1.6-2.3 μ m. Rozdzielczość czasowa

układu wynosiła ~ 80 ps. W tym rozdziale Autor zamieszcza szczegółowy opis działania detektora pozwala to zrozumieć trudności przeprowadzenia pomiaru TRPL doboru parametrów pracy detektora i intensywności sygnału luminescencji.

W obu opisanych układach pomiarowych TRS i TRPL badane próbki były umieszczane w kriostacie wyposażonym w chłodziarkę helową pozwalającą na przeprowadzanie pomiarów w niskich temperaturach, ale również na pomiary w funkcji temperatury 20 K-300 K.

Trzecim układem pomiarowym zbudowanym przez mgr inż. Ernesta Rogowicza był układ do pomiaru długości impulsów metodą autokorelacji z wykorzystaniem absorpcji dwu fotonowej diody PIN z InGaAs. Układ ten posłużył do analizy długości impulsów generowanych przez OPO. W istocie był zatem wykorzystany do kalibracji układu TRS.

Niewątpliwą zaletą tego rozdziału jest klarowny, szczegółowy opis układów pomiarowych opatrzony licznymi uwagami praktycznymi wskazującymi na sposoby uniknięcia podstawowych trudności. Uzupełnieniem są cenne dodatki A i B zamieszczone na końcu rozprawy. Dodatek A poświęcono odpowiednio opisowi oprogramowania sterującego eksperymentem TRS. Dodatek B to przepis na justowanie układu w pomiarach TRS i autokorelacji tak by mieć pewność koincydencji przestrzennej wiązek na powierzchni badanej próbki, bądź fotodiody PIN w pomiarach autokorelacji.

4. Kolejne trzy rozdziały raportują wyniki badań eksperymentalnych próbek epitaksjalnych będących w posiadaniu Autora niniejszej rozprawy. Jako pierwsze mgr inż. Ernest Rogowicz badał jamy kwantowe GaSbBi/GaSb (Rozdział 4) i InGaSb:Bi/GaSb (Rozdział 5).

W dyspozycji Autora było w sumie 6 próbek, każda z trzema QW rozseparowanymi barierami z GaSb o grubościach zapobiegającymi sprzężeniu stanów związanych w studniach. Struktury były osadzone na GaSb metodą MBE. Procesy epitaksjalne wykonano na Uniwersytecie w Montpellier (ref 204, 205) i (ref. 73, 75). Dobrze, że Autor rozprawy nie poprzestał tylko na odwołaniach do uprzednio opublikowanych prac i mimo że nie był odpowiedzialny za wzrost epitaksjalny struktur, szczegółowo opisuje warunki osadzania. Pozytywnie oceniam również przytoczenie wyników charakteryzacji materiałowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, RDS (Rutherford Backscattering Spectrometry), jak i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Badania te mogły sugerować, że QW były o doskonałej jakości krystalograficznej. Dodatkowo próbki scharakteryzowano pomiarami fotoluminescencji zależnej od mocy pobudzenia i od temperatury i część z nich, wykorzystując technikę fotoodbicia. Choć pomiary te przeprowadzono w zaprzyjaźnionym laboratorium Politechniki Wrocławskiej to ich interpretacja jest zasługą mgr inż. Ernesta Rogowicza.

Raportując wyniki badań Autor podzielił 6 posiadanych próbek na dwa zestawy, kierując się składem chemicznym QW. Pierwszy zestaw to 3 próbki z 3QW z GaSbBi o grubościach odpowiednio 6.6, 10.4, i 14.4 nm i wysokiej zawartości Bi (9.7, 11.1 i 11.1%), drugi zestaw to 3 próbki z QW z InGaSbBi różniące się zawartością Bi (6, 7, 8%) przy zachowaniu pozostałych parametrów: składu In (3.7%) i grubości (15nm) niezmiennych.

Właściwości optyczne obu zestawów próbek zostały scharakteryzowane przez Autora za pomocą opisanych uprzednio technik czasowo rozdzielczych TRS i TRPL. Wszystkie pomiary wykonano w zakresie 0.47-0.67eV, czyli: 2640-1850nm. Jak już wspomniano, wyniki tych pomiarów i ich interpretacje zamieścił Autor w dwu kolejnych rozdziałach swojej dysertacji poświęconych QW z GaSbBi (Rozdział 4) i InGaSbBi (rozdział 5).

W obu rozdziałach, dla obu zestawów próbek Autor przebadał i szczegółowo przeanalizował niskotemperaturową (5-20 K) zależność mocy emisji PL w zależności od mocy pobudzenia i czasu narastania i relaksacji (TRS i TRPL). To ostatecznie pozwoliło mu na wyznaczenie czasów relaksacji (3-20ps) do stanu podstawowego w obu typach QW i życia ekscytronów (140-270ps) zależnych od szerokości QW (6.6-14.4 nm) dla QW z GaSbBi i znacznie dłuższych nawet 814 ps dla QW z InGaSbBi, o niskiej 6% zawartości Bi. Autor przebadał również dyspersje czasów relaksacji TRS i TRPL w funkcji energii emisji. Dla QW z GaSbBi dyspersja była znikoma natomiast dla QW z InGaSbBi bardzo silna. Dla QW InGaSbBi o najniższej zawartości Bi czas relaksacji PL spadł z 814ps dla $E_{PL}=607$ meV do zaledwie 93ps dla $E_{PL}=644$ meV.

Wyniki te pozwoliły ostatecznie na wywnioskowanie, że w badanych próbkach w niskich temperaturach (5 K) emisja jest determinowana przez rekombinację ekscytonów zlokalizowanych na fluktuacjach składu/ szerokości QW i że udział rekombinacji niepromienistej jest istotny. Świadczyć ma o tym skrócenie czasu relaksacji nośników wraz ze wzrostem procentowym bizmutu w QW z InGaSbBi i silna dyspersja tego czasu w tych QW. Obserwowany brak dyspersji w QW z GaSbBi wytłumaczony został ostatecznie poprzez silną rekombinację niepromienistą obecną w próbkach z wysoką zawartością procentową Bi w QW z GaSbBi.

Jak wspomniano powyżej, mgr inż. Ernest Rogowicz w swej rozprawie wyniki pomiarów dynamiki wzbudzeń w QW i ich interpretacje omawia oddzielnie w dwu kolejnych rozdziałach. Domyślać należy się, że odzwierciedla to historyczne następstwo prac badawczych. W zakresie opisu pomiarów takie podejście można uznać za uzasadnione. Niestety rozdzielenie interpretacji tychże wyników i ich dyskusji na dwa rozdziały nie było trafne. W konsekwencji w Rozdziale 4 Autor podaje interpretacje wyników, która została negatywnie zweryfikowana poprzez badania przytoczone w kolejnym Rozdziale 5. Takie przedstawienie wyników należy ocenić negatywnie. Nie ułatwia to czytelnikowi zrozumienia dynamiki wzbudzeń w QW z GaSb z rozpuszczonym Bi.

Uważna lektura obu rozdziałów pozwala dostrzec różnice w charakteryzacji optycznej obu zestawów próbek posiadanych przez autora rozprawy. Próbki z QW z InGaSbBi zostały zmierzone z wykorzystaniem fotoodbicia. Pomiar ten nie został wykonany dla próbek z QW z GaSbBi. Odwrotnie, dla zestawu próbek z QW z InGaSbBi nie została przeprowadzona analiza zmiany znaku amplitudy $\Delta R/R_0$ pomiaru TSR, która była wykonana dla QW z GaSbBi. Jakkolwiek, oba pomiary powinny dać ten sam wynik to ciekawe byłoby porównanie tychże. Ciekawe byłoby też porównanie parametru γ dopasowania krzywej formuły Aspensa dla próbek o wysokim składzie Bi (QW z GaSbBi), czy rzeczywiście ulega poszerzeniu odzwierciedlając ewentualne pogorszenie jakości optycznej ?

Porównując wyniki pomiarów optycznych dla obu zestawów próbek nasuwa się też pytanie jak różniły się naprężenia w badanych próbkach ? Czy mniejsza zawartość Bi a większa In wpłynęła na stałą sieci stopów, z których były wykonane QW w obu zestawach próbek, a tym samym na poziom relaksacji? Do pełnego opisu badanych próbek brakuje również policzonych poziomów związanych QW w pasmie przewodnictwa i walencyjnym QW. Być może pozwoliło by to na wyjaśnienie intrygującego faktu dlaczego tylko dla próbki o najwęższej QW i o niskiej zawartości Bi w widmach fotoodbicia zaobserwowano przejście na lekkie dziury.

5. Ostatnim 6 Rozdziałem jest „Dynamika wzbudzeń optycznych w cienkich warstwach GeSn”. Rozdział ten jest poświęcony w całości badaniu dynamiki wzbudzeń w warstwach epitaksjalnych GeSn osadzanych na wirtualnym substracie (tzn. na 700nm, zrelaksowanym buforze z Ge osadzonym na Si).

W dyspozycji Autora pracy było 6 próbek GaSn o zawartości Sn 0% i od 6% do 12%. Struktury te były naprężone co pokazały pomiary X-ray a stopień relaksacji Autora rozprawy wyznaczył dodatkowo w badaniach ramanowskich. Wstępna charakterystyka warstw za pomocą technik PR i PL w niskiej temperaturze 5K pozwoliła na potwierdzenie że próbki te mają skośną przerwę energetyczną, i że jej wartość podlega przestrzennej fluktuacji. Obserwowaną fotoluminescencję przypisuje Autor rekombinacji nośników ze stanów zlokalizowanych poniżej pasma wzbronionego (poziomy domieszkowe, domieszki/defekty związane na dyslokacjach).

W badaniach dynamiki wzbudzeń mgr inż. Ernest Rogowicz analizował zarówno czasy narastania jak i relaksacji sygnałów TRS i TRPL w funkcji energii impulsu sondującego (TRS) lub detekcji (TRPL). W eksperymencie TRS przebadał zarówno narastanie jak i zanik sygnału. Dla obu procesów zaobserwował dwa charakterystyczne czasy. Krótki czas narastanie $<4\text{ps}$ przypisuje relaksacji nośników do dna pasma Γ i rozpraszaniu gorących i stermalizowanych nośników do minimów L i X. Obserwowany długi czas (40ps) narastania przypisuje zaś zwiększaniu się obsadzeni stanów defektowych. Podobnie dwa charakterystyczne czasy ($\leq 0.5\text{ns}$ i $\approx 1\text{ns}$) przyporządkował autor zanikowi sygnału TRS. Szczegółowo analizując wartości i zmiany tych czasów w funkcji energii Autor wskazuje na kanały rekombinacji poprzez stany defektowe elektronów i

dziur, rekombinacje z minimum L poprzez stany defektowe jak również rekombinacje powierzchniową. Nie rozstrzygając czy na powierzchni Ge/GeSn czy GeSn/powietrze. Tak jak poprzednie rozdział ten zakończony jest ciekawym podsumowaniem. Głównym wnioskiem jest to, że obserwowana fotoluminescencja pochodzi od przejść w obrębie optycznie aktywnych dyslokacji, a nie jest przejściem pasmo-pasmo. Ma to oczywiście fundamentalne znaczenie dla konstruktorów przyrządów fotonicznych.

Uwagi końcowe

Podsumowując całość przedłożonej rozprawy, oceniam ją wysoko, uważam za bardzo ciekawą, raportującą wyrafinowane pomiary wraz z zaawansowaną dogłębną interpretacją. Za najbardziej wartościową część przedłożonej rozprawy uważam oczywiście część eksperymentalną: zarówno rozdział poświęcony budowie układu pomiarowego TRS jak i trzy następne raportujące wyniki wyrafinowanych pomiarów. Rozdziały te niewątpliwie – świadczą o dużej wiedzy i zdolnościach eksperymentalnych Autora rozprawy. W przypadku pomiarów PR i PL Autor każdorazowo podkreśla kto wykonał pomiary, jednocześnie wskazuje siebie jako autora ich fizycznej interpretacji. Ułatwia to ocenę wkładu mgr inż. Ernesta Rogowicza. Rozdziały eksperymentalne są poprzedzone wstępem, a na końcu zamieszczono cenne podsumowanie otrzymanych wyników. Każdorazowo analiza wyników eksperymentalnych poparta jest licznymi odwołaniami do literatury przedmiotu. Niewątpliwie rozdziały te zawdzięczają swoją doskonałość temu że zostały już opublikowane w recenzowanych czasopismach „ACS Applied Electronic Materials” i „Semiconductor Science and Technology”.

Niektóre mankamenty pracy zostały już wymienione powyżej. Należą do nich przede wszystkim rozdział 2 Struktury półprzewodnikowe, ale też całkowity brak rozdziału 7 - rozdziału podsumowującego całość przeprowadzonych badań. Autor przeprowadził ciekawe i w wielu aspektach pionierskie badania wykorzystując dwa (trzy) zestawy próbek. Próbki te choć chemicznie (InGaSbBi i GeSn) i strukturalnie (QW i materiał objętościowy) różne, mają cechy wspólne (naprężenia, brak doskonałości krystalograficznej, a zatem pewien poziom zdefektowania) były też badane identycznymi technikami pomiarowymi w podobnym zakresie spektralnym. Ponadto oczekuje się, że badane materiały/struktury znajdą podobne zastosowania w konstrukcjach nowych przyrządów optoelektronicznych/fotonicznych. Dlatego też pewne podsumowanie podkreślające wzajemne powiązanie badań uważam za konieczne.

Innymi pomniejszymi słabościami przedstawianej rozprawy są:

- Zbyt szeroki tytuł „Badanie dynamiki wzbudzeń w półprzewodnikach i ich niskowymiarowych strukturach w bliskiej i średniej podczerwieni”. Autor definiuje bliską i średnią podczerwień jako zakresy spektralne odpowiednio 0.78-2.5 μ m i 2-20 μ m. Tymczasem wszystkie pomiary dotyczą zaledwie 1.7-2.7 μ m.
- Czytelnikowi rozprawy pomogłoby w lekturze wyjaśnienie w rozdziale 2 zagadnień poruszanych w części eksperymentalnej. Jako przykłady takich zagadnień można wymienić:
 - jak obecność defektów strukturalnych ma wpływ na „na kształt (rozkład spektralny) intensywności fotoluminescencji w czasie” (str. 56, 22 linia od góry);
 - dlaczego: „amplituda $\Delta R(t \approx 0 \text{ ps})/R_0$ przy odpowiedniej energii E_{probe} powinna podlegać zmianie znaku wokół podstawowej krawędzi absorpcji studni kwantowej. (Str. 80)”;
 - dlaczego „rozważania teoretyczne [154], [222], [223] i obserwacje eksperymentalne [138], [224], [225] pokazują, że oczekiwane wartości promienistego czasu życia swobodnych ekscytronów w półprzewodnikowej studni kwantowej na bazie materiałów III-V powinny mieścić się w zakresie 10-50ps, w zależności od temperatury i warunków pobudzenia” (Str. 85);
 - dlaczego „... Linhart i współautorzy [76] sugerują, że system materiałowy zawierający In posiada lepszą jakość optyczną dzięki znacznemu zmniejszeniu lokalizacji nośników w porównaniu do materiału, który go nie zawiera [76]. (str. 87);
 - jak „Efektywność wychwytywania nośników przez stany pułapkowe N_T rośnie wraz z temperaturą [152]”

- W tym kontekście trzeba wspomnieć, że nie jest jasne co Autor miał na myśli pisząc, że „...dodanie indu do stopu Ga(Sb, Bi) powinno dodatkowo poprawić niedopasowanie sieci w porównaniu z dodawaniem Bi do matrycy GaSb, ponieważ InSb i InBi mają większy parametr sieci niż GaSb” (Str. 87, 17 linia od góry).

Wymienione powyżej zagadnienia Autor rozprawy porusza w rozdziałach poświęconych opisom eksperymentów poprzez odwołania do załączonej bibliografii. Liczne cytowanie prac jest właściwe dla artykułów naukowych, jest też konieczne i chwalebne w przypadku rozprawy doktorskiej. Jednakże rozprawa doktorska powinna w szerszym zakresie wyjaśniać zagadnienia teoretyczne bezpośrednio związane z rozprawą. Inny jest cel publikacji naukowej (często wielo-autorskiej), a inny rozprawy doktorskiej (pracy jednego autora). Recenzent jest zobowiązany ocenić czy „rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata” [1]. Dlatego też szerszy opis, mniej skrótowy jest konieczny.

- W tekście rozprawy Autor kilkakrotnie operuje uogólnieniami, uchyla się od niezbędnej w pracach naukowych precyzji słowa, przykładem może być zdanie (Str. 102, linia 11 od dołu) „Dynamika relaksacji wzbudzeń w epitaksjalnych warstwach GeSn do tej pory nie została dogłębnie zbadana, głównie ze względu na problematyczny zakres spektralny dla najbardziej odpowiednich eksperymentów spektroskopii rozdzielczej w czasie, które należałoby zastosować, aby otrzymać możliwie szeroki obraz dynamiki wzbudzeń optycznych”. Szkoda, że Autor nie napisał co to jest „problematyczny zakres spektralny”? jaki to zakres ? i dlaczego problematyczny ? „Najbardziej odpowiednie eksperymenty” to jakie ? „Możliwie szeroki obraz dynamiki wzbudzeń” czyli jaki ? jaka wiedza składa się na szeroki obraz ?

Podsumowanie

Podsumowując całość stwierdzam, że przedłożona rozprawa pt. „Badanie dynamiki wzburzeń w półprzewodnikach i ich niskowymiarowych strukturach w bliskiej i średniej podczerwieni”, napisana przez mgr inż. Ernesta Rogowicza pod kierunkiem naukowym dr hab. inż. Marcina Sypereka, prof. PWr, spełnia przepisane ustawą [1] wymagania stawiane rozprawie doktorskiej i wnioskuje o dopuszczenie do obrony.

1 Dz. U. 2018 poz. 1668 USTAWA z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Art. 187. 1. Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej.