

Warszawa, 17 grudnia 2018 r.

Prof. dr hab. Tadeusz Suski

Instytut Wysokich Ciśnień

Polskiej Akademii Nauk

**Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr inż. Karoliny Żelaznej
zatytułowanej: „Optical properties of novel III-V-N alloys”**

Przedstawiona do recenzji Rozprawa Doktorska mgr inż. **Karoliny Żelaznej** została wykonana na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej. Jej promotorami byli prof. dr hab. Robert Kudrawiec oraz prof. Władysław Walukiewicz z Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, USA. Recenzowana rozprawa jest zasadniczo pracą doświadczalną z tym, że interpretacja wyników jest wsparta obliczeniami teoretycznymi w ramach tzw. „Band Anticrossing Model” (BAC) - Modelu niekrzyżujących się pasm. Prof. W. Walukiewicz jest twórcą tego fenomenologicznego modelu opisującego w zaskakująco dokładny sposób strukturę pasmową stopów półprzewodnikowych z tzw. niedopasowaniem „rozmiarowym” jak również wiele ich własności. W przypadku grupy materiałów badanych w ramach recenzowanej rozprawy, za takie niedopasowanie odpowiedzialny jest głównie azot, wprowadzony w sieć krystaliczną GaP lub $\text{GaP}_y\text{As}_{1-y}$, by w efekcie wytworzyć jakościowo nowy materiał $\text{GaN}_x\text{P}_y\text{As}_{1-x-y}$.

Należy podkreślić ogromne możliwości sterowania wielkością przerwy energetycznej w tym półprzewodniku oraz wprowadzenia poziomu pośredniczącego w absorpcji światła z dużego obszaru energetycznego z szerokopasmowego widma słonecznego. Efekty takie uzyskuje się po wprowadzeniu niewielkiej ilości azotu – zaledwie kilku procent. Wytworzenie dodatkowego stanu w przerwie energetycznej poprawia w znakomity sposób efektywność działania ogniw słonecznych. Wykorzystująca ten efekt nowa klasa ogniw słonecznych została nazwana Intermediate Band Solar Cells („ogniwa słoneczne z pośrednią przerwą energetyczną”). Nowe pasma (oznaczane w literaturze jako E_- i E_+) powstają w wyniku oddziaływania zlokalizowanych stanów azotowych z rozciągłymi stanami dna pasma przewodnictwa, charakterystycznymi dla omawianych stopów niezawierających azotu. W $\text{GaN}_x\text{P}_y\text{As}_{1-x-y}$ pasmo E_- stanowi wąskie pośrednie pasmo ulokowane w przerwie energetycznej pomiędzy wierzchołkiem pasma walencyjnego i pasmem E_+ , odgrywającym rolę pasma przewodnictwa.

Rozdział 1-szy stanowi wprowadzenie do najważniejszych zagadnień poruszanych w Rozprawie. Wyjaśnione zostają kwestie półprzewodnika z prostą i skośną przerwą energetyczną. Oba przypadki dotyczą stopu poczwórnego $\text{GaN}_x\text{P}_y\text{As}_{1-x-y}$. $\text{Ga}(\text{NAs})$ charakteryzuje się przerwą prostą a $\text{Ga}(\text{NP})$ skośną. Wprowadzenie niedopasowanego rozmiarowo anionu azotowego wywołuje drastyczną modyfikację struktury pasmowej $\text{Ga}(\text{NAs})$ lub $\text{Ga}(\text{NP})$, opisywaną modelem niekrzyżujących się pasm (BAC).

Podstawowymi parametrami wykorzystywanymi do obliczeń poziomów E_+ i E_- są: energia krawędzi pasma przewodnictwa materiału matrycy-„gospodarza”, E_M oraz energia E_N określająca położenie poziomu azotowego w stosunku do wierzchołka pasma walencyjnego. Ze względu na silnie zlokalizowany charakter stanu azotowego, położenie poziomu E_N względem poziomu próżni, czyli wartość E_N , nie zależy od składu chemicznego stopu półprzewodnikowego, od temperatury i ciśnienia. Następnym ważnym elementem prowadzonych obliczeń jest element macierzowy V_{NM} , opisujący oddziaływanie tych stanów i stanów rozciągniętych z dna pasma przewodnictwa matrycy. V_{NM} zależy pierwiastkowo od składu stopu, czyli od x . Ważnym rezultatem przeprowadzanych obliczeń jest uzyskanie informacji o dyspersji energii stanów E_+ i E_- . Pozwala to przewidzieć wzrost masy efektywnej elektronów.

Istotna dla przyszłych interpretacji wyników przeprowadzonych w Rozprawie pomiarów, jest ewolucja charakteru dna pasma przewodnictwa w badanym stopie poczwórnym $\text{GaN}_x\text{P}_y\text{As}_{1-x-y}$. Stop ten można traktować jako utworzony z GaAs i GaP , w którego strukturę wprowadzony jest w niewielkiej ilości azot. GaAs jest materiałem o prostej przerwie energetycznej, podczas gdy GaP jest półprzewodnikiem o skośnej przerwie z minimum pasma przewodnictwa ulokowanym w punkcie X strefy Brillouina. Poziom azotu w GaAs jest rezonansowy z pasmem przewodnictwa podczas gdy w GaP leży on poniżej minimum X. Sytuacja taka określa różny charakter pasm E_- (i E_+) w obu stopach. W $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x-y}$ pasmo E_- (E_+) budują stany pasma przewodnictwa (stany N) w przypadku $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x-y}$ udział obu stanów w tworzeniu pasm E_- i E_+ ulega zamianie. W konsekwencji dodawanie azotu do $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x-y}$ powinno przeprowadzić ten stop w obszar półprzewodnika z prostą przerwą energetyczną. Rysunki 1.4 i 1.5 ze wstępu Rozprawy klarownie ilustrują tę skomplikowaną sytuację.

W Rozdziale 1 doktorantka przedstawia listę najważniejszych wyników osiągniętych w trakcie realizacji Rozprawy.

Wykorzystując próbki $\text{GaN}_x\text{P}_y\text{As}_{1-x-y}$ z obszarów istnienia tego stopu ale dotąd nieeksplorowanych naukowo lub wykorzystywanych do innych badań, uzyskano nowe wyniki, które umożliwiły potwierdzenie następujących faktów:

1. wprowadzenie kilku procent atomów azotu do stopu GaPAs ma drastyczny wpływ na strukturę elektronową;
2. modyfikacja struktury pasmowej tego złożonego półprzewodnika jest bardzo dobrze opisywana poprzez Model Niekrzyżujących się Pasm (BAC);
3. Oddziaływanie BAC prowadzi do utworzenia wąskiego, pośredniczącego pasma E-, z minimum w punkcie Γ strefy Brillouina. W wyniku tego, zmienia się charakter podstawowej przerwy wzbronionej ze skośnej na prostą;
4. Skład stopu $\text{GaN}_x\text{P}_y\text{As}_{1-x-y}$ wpływa na intensywność przejść optycznych z pasma walencyjnego do pasma pośredniego (IB, czyli E-) i z pasma pośredniego do pasma przewodnictwa;
5. Położenie energetyczne pasma IB nie zmienia się istotnie z temperaturą;
6. Uzyskano potwierdzenie faktu zależnej od składu chemicznego lokalizacji nośników w $\text{GaN}_x\text{P}_y\text{As}_{1-x-y}$.

Recenzent zgadza się ze stwierdzeniem doktorantki o wypełnieniu tych zamierzeń.

Uważam, że Wstęp (Rozdział 1) jest napisany przystępnie i zwięźle.

Obok szerokich możliwości wykorzystania inżynierii przerwy energetycznej, drugą, ogromną zaletą omawianych stopów jest ich dobre dopasowanie sieciowe do krzemu, szczególnie dla wysokich koncentracji fosforu. Daje to możliwości szerokiej integracji z technologiami krzemowymi. Przytoczone powyżej cechy $\text{GaN}_x\text{P}_y\text{As}_{1-x-y}$ wskazują od razu na jego wagę zarówno w odkrywaniu nieoczywistych własności fizycznych tego stopu półprzewodnikowego jak i na jego perspektywę aplikacyjną. Nie mam wątpliwości, że wybór tego półprzewodnika jako „bazy materiałowej” do prowadzenia badań i uzyskania cennych wyników stanowił dobrze przemyślaną decyzję.

Jest jeszcze jeden ważny aspekt uprzywilejowujący Laboratorium prof. R. Kudrawca w badaniach tej nowej klasy stopów półprzewodnikowych. Owocuje tutaj rozwinięcie na światową skalę optycznych technik pomiarowych typu spektroskopia modulacyjna: CER-bezkontaktowe elektroodbicie, modulowane odbicie i fotoodbicie. Ich opis, ze szczególnym uwzględnieniem efektów związanych z zakrzywieniem pasm przy różnym domieszkowaniu zawiera Rozdział 2. Powyższe techniki pomiarowe zostały uzupełnione o bardziej tradycyjne metody (również w opisie), takie jak fotoluminescencja, pobudzanie fotoluminescencji, spektroskopia transmisyjna i absorpcyjna. Ich wielką przydatność wykazuje recenzowana Rozprawa. Należy wspomnieć również o trzech metodach zastosowanych dla określenia struktury badanych próbek: dyfrakcji promieni rentgenowskich, spektroskopii odbicia

wstecznego Rutherforda (RBS) i analizę reakcji jądrowych (NRA). Krótkie opisy tych technik pomiarowych można znaleźć w kolejnych podrozdziałach Rozdziału 2.

W Rozdziale 3 przedstawione zostały struktury wykorzystane w realizacji tematyki Rozprawy Doktorskiej mgr inż. Karoliny Żelaznej. Znaczną część sukcesu przeprowadzonych pomiarów należy przypisać odpowiednio dobranym próbkom. Ich dokładny opis wraz z krótkim wprowadzeniem na temat zastosowanej tutaj metody wzrostu zawiera Rozdział 3. W Rozprawie wykorzystano 21 próbek, wszystkie wytworzono metodą wiązek molekularnych MBE na podłożach GaP (001). Zestaw 9 próbek pochodził z Laboratorium CNRS, INSA, w Rennes i stanowił zarówno struktury GaNP jak i GaNPAs, domieszkowanie azotem w koncentracjach od 1.3 do 3.1 %, głównie około 2,5%. Zastosowano koncentracje As od 0 do 40% (co dało dla fosforu koncentracje odpowiednio 60-100%). Druga grupa (12 próbek) została przygotowana na Uniwersytecie Kalifornijskim, San Diego. Oprócz dwóch próbek referencyjnych GaPAs (bez azotu) wytworzono próbki GaNPAs głównie domieszkowane donorem Si w różnych koncentracjach, dwie natomiast zawierały domieszkę akceptora Be.

Rozdział 4-ty zawiera wyniki badań przeprowadzonych przez mgr inż. Karolinę Żelazną w obrębie tematyki dotyczącej określenia struktury pasmowej GaNP(As). Należy wspomnieć, że wyniki te zostały opublikowane w wartościowej pracy K. Żelazna et al. „Nitrogen-related intermediate band in P-rich $\text{GaN}_x\text{P}_y\text{As}_{1-x-y}$ alloys”, w „wysoko-impaktowym” czasopiśmie Scientific Reports, 7, 15703 (2017). Rysunki zawarte w tej publikacji są identyczne z tymi zamieszczonymi w Rozprawie. W odróżnieniu od istniejących wyników innych autorów dotyczących stopów $\text{GaN}_x\text{P}_y\text{As}_{1-x-y}$ z zawartością fosforu $y \sim 0.4$, optymalnych dla konstrukcji ogniw słonecznych z pośrednią przerwą energetyczną (IBSC), doktorantka koncentruje się na materiałach z $y > 0.6$. Okazuje się, że takie składy badanego stopu są również interesujące z punktu widzenia realizacji IBSC. Wprowadzenie azotu prowadzi do utworzenia pasma pośredniego i zachowane zostaje bardzo dobre dopasowanie stałych sieci do krzemu. Wyniki eksperymentalne opisane w Rozdziale 4 można wyjaśnić w spójny sposób stosując model BAC. Szczególnie wartościowy jest Rys. 4.1(a) opisujący obliczone zmiany położenia energetycznego poszczególnych pasm w zależności od koncentracji fosforu (w pełnym zakresie składów) i azotu (od $x=0.01$ do 0.05). Zależności dyspersyjne dla $y > 0.4$, przedstawione na kolejnych wykresach wykazują, że pasmo E- jest bardzo wąskie i wyraźnie odseparowane od pasma E+.

W ramach przeprowadzonych przez doktorantkę pomiarów warstw epitaksjalnych GaNP, wyznaczone zostały energie dwóch typów przejść optycznych. Oba zawierają dwie składowe. Pierwszą określają przejścia do pasma E- odpowiednio z pasma walencyjnego oraz z

poziomu odszczepionego oddziaływaniem spin-orbita $E_+ + \Delta_{SO}$. Drugi, to przejścia do pasma E_+ oraz $E_+ + \Delta_{SO}$. Przejścia w ramach pierwszego typu (i ich zależność od zawartości azotu) wyznaczone były metodami fotoluminescencji, absorpcji i fotomodulowanej transmisji. Przejścia drugiego typu badano metodą bezkontaktowego odbicia. Połączenie wyników uzyskanych tymi kilkoma metodami, umożliwiło ustalenie nieistniejącej do tej pory pełnej zależności poziomów E_- i $E_- + \Delta_{SO}$ oraz E_+ i $E_+ + \Delta_{SO}$ od zawartości azotu w stopach GaNP. Nie została do momentu opublikowania pracy w Scientific Reports eksperymentalnie określona wartość rozszczepienia Δ_{SO} . Δ_{SO} jest niezależne od koncentracji azotu w badanych strukturach. Dodatkowo, pomiary te pozwoliły stwierdzić, że przerwa energetyczna pomiędzy pasmem walencyjnym i poziomem E_+ ma charakter przerwy prostej. Również opis zaobserwowanych zmian położenia poszczególnych pasm przy pomocy modelu BAC jest poprawny i badane próbki stanowią materiał do konstrukcji ogniw słonecznych z pośrednią przerwą energetyczną.

W dalszej części Rozdziału 4, doktorantka relacjonuje podobne pomiary struktury pasmowej stopu $\text{GaN}_{0.025}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$. W tym przypadku wszystkie energie przejść optycznych rosną z zawartością fosforu. Zmniejsza się natomiast wielkość Δ_{SO} .

Dla obu omówionych powyżej zestawów struktur zostały również określone wielkości stałej absorpcji α_0 , wyznaczonej z relacji współczynników absorpcji $\alpha(E) = \alpha_0 [(E - E_g)/E_g]^{0.5}$. α_0 wykazuje słabą zależność od zawartości azotu oraz brak zmienności w strukturach z rosnącą (do 40%) koncentracją Arseniu.

W Rozdziale 5 przedstawione zostały wyniki pomiarów domieszkowanych i niedomieszkowanych struktur GaNPAs z zawartością fosforu około 40% (K. Żelazna et al. „Photoreflectance studies of optical transitions in GaNPAs intermediate band solar cell absorbers”, Solar Energy Materials and Solar Cells 188, 99 (2018)). Jak można łatwo wydedukować z tytułu opublikowanej pracy miała ona silną motywację aplikacyjną. Dla takiej koncentracji fosforu oddziaływanie stanów azotowych ze stanami kryształu macierzystego z pasma przewodnictwa jest istotnie wzmocnione ze względu na ich minimalną odległość energetyczną (Model BAC). W efekcie tworzy się efektywna przerwa energetyczna między pasmem pośrednim IB i pasmem przewodnictwa CB eliminująca termalizację nośników pomiędzy tymi stanami. W celu zwiększenia prądu w baterii słonecznej z pośrednią przerwą energetyczną, zawierającą absorber $\text{GaN}_x\text{P}_{0.4}\text{As}_{1-0.4-y}$, powinien ten obszar być lekko domieszkowany na typ n. Spowoduje to przesunięcie poziomu Fermiego powyżej dna pasma przewodnictwa w okolicach jego punktu Γ . W trakcie przeprowadzonych pomiarów fotoodbicia na strukturach domieszkowanych krzemem (różne koncentracje Si i

odpowiadających temu donorowi elektronów) stwierdzono, że amplituda modulacji intensywności sygnału tzw. „peak-to-peak intensity” dla przejść E_- i E_+ osiąga maksimum dla koncentracji elektronów $1-5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. W tym obszarze domieszkowania obserwuje się dobrze wykształcone piki odpowiadające również przejściom $E_- + \Delta_{so}$ oraz $E_+ + \Delta_{so}$. Intensywności sygnału dla obu przejść są podobne w tym zakresie domieszkowania, pozwala to wyselekcjonować takie struktury jako absorbery odpowiadające najlepiej wymogom stawianym przed wydajnymi ogniwami słonecznymi z pośrednią przerwą. Powtórzenie pomiarów fotoodbicia dla serii struktur z większą od poprzedniej zawartością Si oraz domieszkowanych akceptorem Be wykazuje bardzo rozmyte struktury widm odpowiadające tym opisanym dla poprzedniej serii struktur. Za przyczynę obniżenia amplitudy/intensywności (rozmycie pików) badanych przejść doktorantka uważa redukcję powierzchniowej warstwy zubożonej wywołaną efektywnym domieszkowaniem struktur.

Kolejnym zagadnieniem mającym związek z poprzednimi obserwacjami (badania z Rozdziału 5, był problem wygięcia pasm na powierzchni badanych struktur w zależności od typu domieszkowania (akceptory Si i donory Be). Obserwowane w pomiarach fotoodbicia oscylacje Franz’a-Kiełdysza wynikające z obecności na powierzchniach struktur pól elektrycznych są analizowane w celu określenia wielkości tych pól.

Rozdział 6 poświęcony jest absorpcyjnym badaniom temperaturowej zależności przerwy energetycznej w GaNPAs. Przerwa ta określona jest przejściami optycznymi pomiędzy pasmem walencyjnym i podpasmem E_- . Widma absorpcyjne zostały wyznaczone w eksperymentach transmisji i odbicia światła na szeregu niedomieszkowanych struktur GaNP i że potwierdzają niezależność temperaturową energii stanów N oraz ograniczenie przesunięcia temperaturowego stanu E_- . Wiąże się ten efekt z jego silnym oddziaływaniem z poziomem azotowym charakteryzującym się dużą lokalizacją. Energia tak określonej przerwy wyznaczana jest z liniowego przybliżenia zależności α^2 od energii. Należy stwierdzić, że to przybliżenie jest mniej oczywiste dla struktur z wysoką zawartością azotu i arsenu. Pojawia się efekt nieporządku stopowego. Natomiast eksperymentalnie wyznaczone przebiegi przerwy zabronionej bardzo dobrze są opisywane zależnością wprowadzoną przez model BAC. Rysunek 6.4. ilustruje niezależność przesunięcia temperaturowego przerwy w $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ od zawartości azotu w stopie oraz obniżenie tego przesunięcia o około 30% w stosunku do GaP. W próbkach $\text{GaN}_x\text{P}_y\text{As}_{1-x-y}$ z zawartością arsenu do 40%, i odpowiednio obniżoną zawartością fosforu do 60%, temperaturowe zmiany przerwy są zależne od ilości azotu i wahają się między 90-110 meV. Są bardzo podobne do redukcji przerwy charakterystycznej dla GaAs.

Rozdział 7 poświęcony jest badaniom efektów lokalizacji nośników wywołanych fluktuacjami potencjału w próbkach, wywołanych głównie niejednorodnościami w rozkładzie przestrzennym pierwiastków tworzących wieloskładnikowe stopy $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ oraz $\text{GaN}_x\text{P}_y\text{As}_{1-x-y}$. Według opinii recenzenta dotyczy to głównie azotu. Pomiaru temperaturowej zależności energii emisji dostarczają wielu efektów wskazujących na rolę takich fluktuacji. Należą do nich: i) duże przesunięcie Stokes'a pomiędzy pomiarami absorpcyjnymi i emisyjnymi (fotoluminescencja - PL) i redukcja tego przesunięcia do zera w wysokich temperaturach koło 300K, ii) duże różnice w zależności temperaturowej energii piku fotoluminescencyjnego w zależności od długości fali lasera wykorzystywanego do pobudzenia emisji. Stosowano laser impulsowy 266 nm i laser pracy ciągłej 405 nm. W przypadku użycia lasera 405 nm, energia PL wykazuje niższe wartości niż dla lasera 266 nm a kształt temperaturowej zależności energii PL przypomina wyraźnie zaakcentowany efekt nazywany „S-shape”. Charakteryzuje on wiele stopów półprzewodnikowych z niedopasowaniem sieciowym (np. InGaN). Efekt ten jest bardziej widoczny dla struktur $\text{GaN}_x\text{P}_y\text{As}_{1-x-y}$. S-shape widać mniej wyraźnie dla pobudzania obu typów struktur przez laser 266 nm. Dodatkowo, widma luminescencji lasera 405nm wykazują dla pewnych temperatur rozdzielone energetycznie dwa piki. Wykazujące czasami podobną intensywność. Jeżeli założyć większą efektywną gęstość mocy lasera 266 nm, to prawdopodobny wydaje się scenariusz istotnego „zalewania” pobudzonymi nośnikami minimów (maksimów) potencjału w pasmie przewodnictwa (walencyjnym) przy pobudzaniu fotoluminescencji laserem o krótszej fali emisji. Stąd słabiej w tym przypadku wyartykułowany „S-shape” w zależnościach energii emisji od temperatury. Dwa piki występujące w widmach przy pobudzeniu laserem 405 nm mogą sugerować tendencję do „dwufazowości” pejzażu fluktuacyjnego. Czyli istnieją dwie dominujące konfiguracje składów odpowiadające za te dwie oddzielone energetycznie grupy przejść emisyjnych.

Nie ma również wątpliwości, że jak stwierdza doktorantka fluktuacje potencjału zależne od składu stopów są obecne w badanych strukturach i że obecność ta prowadzi do silnych lokalizacji ekscytonów i/lub nośników biorących udział w efektach rekombinacji promienistej.

Podsumowanie

Lektura recenzowanej rozprawy skłoniła recenzenta do wyrażenia pozytywnej opinii w następujących kwestiach:

1. Rozprawa doktorska charakteryzuje się wielowątkowością. Jest to nieczęsto spotykany bardzo pozytywny przypadek.

2. Rozprawa mgr inż. K. Żelaznej stanowi kolejną, elegancką demonstrację potencjału fenomenologicznego modelu BAC. Jego klarowność i prostota pozwalają posługiwać się tym narzędziem zarówno w celu opisu obserwowanych własności różnych niedopasowanych stopów półprzewodnikowych jak i stwarza możliwości przewidzenia wielu potencjalnych zachowań tych materiałów. Nie zmienia tej opinii fakt wykorzystywania wcześniej modelu BAC do opisu własności stopów GaNPAs o innych zawartościach poszczególnych jego składników niż te badane przez doktorantkę.
3. Szeroka gama rozwiązywanych problemów badawczych wymagała właściwego dobrania próbek. Warunek ten został spełniony.
4. Imponuje wielorakość zastosowanych technik eksperymentalnych. Są one komplementarne względem siebie i dostarczają wystarczającej ilości informacji dla wyprowadzenia w znakomitej większości przypadków jednoznacznych wniosków.
5. Ciekawym wątkiem podjętym w rozprawie było wykazanie istotnej roli fluktuacji potencjału w badanych stopach oraz relacji między lokalizacją ekscytonów lub indywidualnych nośników w tych niejednorodnych materiałach.
6. W motywacji prowadzonych badań w sposób klarowny przedstawiono ściśle relacje pomiędzy wynikami badań doktorantki i aspektami aplikacyjnymi uzyskanych rezultatów w obszarze baterii słonecznych, szczególnie ważnych dla konstrukcji baterii z pośrednią przerwą energetyczną. Należą do nich:
 - i) stwierdzenie faktu występowania prostej przerwy w punkcie Γ strefy Brillouina.
 - ii) wykazanie słabej zależności temperaturowej przerwy energetycznej w badanych stopach
 - iii) wskazanie możliwości wyboru konkretnych stopów z rodziny GaNPAs, dopasowanych do technologii krzemowych i spełniających wymogi materiałowe i przyrządowe dla baterii z pośrednią przerwą energetyczną,
 - iv) wykazanie ważnej roli domieszek: donorowej-Si i akceptorowej-Be w optymalizacji parametrów elektrycznych takich baterii.
 - v) w przypadku efektów opartych o emisję i absorpcję światła - określenie efektów fluktuacji potencjału ze względu na stopową naturę badanych materiałów i ich związku z lokalizacją nośników.

Recenzent ma również kilka uwag krytycznych:

1. to czego zabrakło moim zdaniem w Rozprawie, to odpowiedź na pytanie czy i w jakich przypadkach korzystne mogło być wyjście w interpretacjach poza model BAC. Zakłada on na

przykład jednorodny rozkład składników niedopasowanego stopu, szczególnie anionów azotowych. Wyraźnie widać niespełnienie tego warunku w temperaturowych badaniach emisji i absorpcji światła. Są duże przesunięcie Stokes'a, tzw. „S-shape” w przebiegu energii emisji, również różnice w energiach emisji wzbudzanej laserami o różnych długościach fali wynikają z tego efektu.

2. Doktorantka w niewielkim stopniu dyskutuje błędy towarzyszące pomiarom i wyznaczanym parametrom.

3. Uważam podsumowanie rozprawy za zbyt lakoniczne.

Drugorzędne uwagi redakcyjne: w tekście rozprawy są błędy językowe, wynikające z niezastosowania poprawnej formy czasowników angielskich w 3-ciej osobie liczby pojedynczej. Pomyłony jest podpis pod Rys. 7.9.

Konkluzja końcowa

Zakres badań przeprowadzonych w recenzowanej Rozprawie obejmował zagadnienia bardzo ciekawe, trudne, wciąż rozumiane w niedostatecznym stopniu i ważne zarówno badawczo jak i aplikacyjnie. To stwierdzenie zawiera również fakt aktualności podjętej tematyki. Analiza przedstawionych rezultatów pozwala stwierdzić, że postawione na początku cele pracy zostały zrealizowane w zadowalającym stopniu.

Osiągnięcia publikacyjne mgr inż. Karoliny Żelaznej w tematyce rozprawy uważam za wystarczające. Są to dwie prace, w których występuje jako pierwszy autor. Ukazały się w czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania-ponad 5. Trzeci artykuł (z dalszą pozycją na liście autorów) ukazał się również w tego typu czasopiśmie. Czwarty artykuł czeka na opublikowanie w redakcji Solar Energy Materials and Solar Cells. Dodatkowo doktorantka jest współautorem 5 opublikowanych prac spoza tematyki rozprawy (dwa artykuły z pierwszym autorstwem).

Oceniam rozprawę doktorską Pani mgr inż. Karoliny Żelaznej jako satysfakcjonującą recenzenta i wnioskuje z pełnym przekonaniem o jej wyróżnienie.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wymogi określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuje o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Żelaznej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Tadeusz Suski