



Instytut Wysokich Ciśnień PAN
ul. Sokołowska 29/37,
01-142 Warszawa

Warszawa, 7 czerwca 2010

Recenzja Pracy Doktorskiej Pana Filipa Krzyżewskiego pod tytułem:
**„Wpływ oddziaływań i niejednorodności na dyfuzję adsorbantu
i dynamikę powierzchni rosnącego kryształu.”**

W ocenianej pracy przedstawione są wyniki modelowania procesów dyfuzji powierzchniowej atomów, zaadsorbowanych na powierzchniach krystalicznych o zadanych własnościach fizycznych, oddziałujących wzajemnie w różny sposób. Dyfuzja powierzchniowa jest jednym z najważniejszych procesów fizycznych, determinujących wyniki procesów krystalizacji będących podstawą współczesnej elektroniki. Dotyczy to w szczególności procesów wzrostu struktur niskowymiarowych takich jak studnie, czy kropki kwantowe. Kształt powierzchni wzrostu w trakcie epitaksji wpływa zasadniczo na jakość wytwarzanej struktury w sensie jej geometrii, ale także jednorodności składu chemicznego i zawartości domieszek w poszczególnych warstwach. Szereg równomiernie płynących stopni atomowych o gładkich krawędziach jest optymalnym modelem wzrostu studni kwantowych o jednorodnych własnościach fizycznych. Zmiana kształtu krawędzi stopni, czy też łączenie się stopni w stopnie wielowarstwowe („step bunching”) prowadzi do lokalnych, nieraz bardzo poważnych fluktuacji własności kryształu.

Wraz z rozwojem technik krystalizacji struktur niskowymiarowych, nastąpił spektakularny rozwój metod badań powierzchni z dokładnością atomową (takich jak AFM, STM, RHEED czy HR TEM) pozwalających opisywać morfologię rosnącego

kryształu kategoriami używanymi dotychczas głównie w modelach teoretycznych. Taka sytuacja stworzyła znakomitą możliwość weryfikacji wyników modelowania i doskonalenia algorytmów obliczeń w sposób prowadzący do maksymalnej zgodności modelu teoretycznego z eksperymentem. Możliwe więc jest na podstawie modelowania, przewidywanie wyników eksperymentów, a także projektowanie optymalnych procedur technologicznych. Dobrym przykładem jest modelowanie rekonstrukcji powierzchni rosnącego kryształu w funkcji potencjałów chemicznych faz macierzystych i zastosowanie wyników tego modelowania do optymalizacji wzrostu warstw epitaksjalnych GaAs, czy GaN metodą MBE, gdzie możliwe jest monitorowanie *in situ* struktury powierzchni podczas wzrostu.

W swojej pracy doktorskiej, Pan Filip Krzyżewski modeluje procesy dyfuzji kolektywnej cząstek zarówno metodami analitycznymi (Rozdziały 2,3 i 4) jak i numerycznymi (Rozdziały 4, 5 i 6).

W opisie analitycznym stosowana jest metoda rachunku wariacyjnego, używana wcześniej do analizy dyfuzji cząstek oddziałujących potencjałem czysto odpychającym na powierzchni jednorodnej, cząstek nieoddziałujących na powierzchni niejednorodnej z barierą Schwoebla oraz cząstek nieoddziałujących na dwuwymiarowej sieci jednorodnej.

Autor pracy rozszerza zakres zastosowania metody na bardziej złożone sytuacje fizyczne. Dla układów jednowymiarowych wprowadza m. in. dalekozasięgowe oddziaływanie potencjałami o charakterze oscylacyjnym często obserwowanymi dla atomów zaadsorbowanych na powierzchniach metali, natomiast dla układów dwuwymiarowych analizuje dyfuzję cząstek na powierzchniach niejednorodnych o rozkładach potencjału charakterystycznych dla dwóch ważnych technologicznie orientacji powierzchni kryształu. Wyniki tych badań zostały opublikowane w dwóch artykułach w *Physical Review B*.

W Rozdziale 3 przeanalizowane zostały własności dyfuzyjne układu cząstek oddziałujących za pomocą potencjału dalekozasięgowego, rozmieszczonych w węzłach jednowymiarowej sieci. Obliczone zostały współczynniki dyfuzji kolektywnej takich cząstek dla trzech charakterystycznych form potencjałów oddziaływania, w funkcji stopnia obsadzenia dostępnych węzłów, temperatury, a także parametrów określających formę potencjału. Pokazana została specyfika procesów dyfuzji powierzchniowej, w szczególności niemonotoniczny charakter zależności współczynników dyfuzji, powstawanie struktur uporządkowanych dla szczególnych

wartości stopnia obsadzenia i form potencjału. Takie obrazy fizyczne uświadamiać mogą prawdopodobne przyczyny niespójnych z pozoru wyników eksperymentów, obserwowanych na przykład dla monotonicznych zmian przesylenia w procesach krystalizacji, czy obserwowanych diametralnych zmian mechanizmów krystalizacji w zależności od położenia poziomu Fermiego w kryształach podłożowym. Rozdział napisany jest jasno, ściśle i co ważne, ukazuje urodę opisywanego procesu fizycznego. Przydałoby się zilustrowanie otrzymanych wyników przykładami obserwacji zachowań realnych układów. Myślę jednak, że brak takich ilustracji w tym i następujących rozdziałach wynikać może z obawy autora przed zamieszczeniem danych nie będących bezpośrednio wynikiem jego pracy.

W Rozdziale 4 rozważane były układy dwuwymiarowe, w których dyfundujące cząstki oddziałują jedynie punktowo natomiast powierzchnia, na której zachodzi proces dyfuzji, jest niejednorodna. Niejednorodność była zadawana poprzez dwa rozkłady potencjału, charakterystyczne dla dwóch typowych niskoindeksowych płaszczyzn kryształu. W wyniku obliczeń otrzymane zostały zależności współczynników dyfuzji kolektywnej od gęstości cząstek dla układów o strukturze pasków i kratki. Pokazano, że dla obydwu tych układów współczynniki dyfuzji gwałtownie rosną dla obsadzenia węzłów równego 0.5, w przypadku silnych niejednorodności wyrażanych przez parametr „r” będący stosunkiem parametrów przeskoku dla głębokich i płytkich studni tworzących struktury. Wartość 0.5 oznacza duży stopień obsadzenia, przy której jak się wydaje, oddziaływania między dyfundującymi cząstkami mogą znacznie zmodyfikować otrzymane wyniki. Czy można to skomentować w świetle wyników Rozdziału 3?

Wykazanie sprzężenia procesów dyfuzji nieoddziałujących cząstek, zachodzącej w dwu prostopadłych kierunkach, wywołanego niejednorodnością podłoża i oddziaływaniem punktowym jest bardzo eleganckim wynikiem tej części pracy.

W Rozdziale 4 przeprowadzone zostało również modelowanie dyfuzji na tych samych powierzchniach niejednorodnych metodą symulacji Monte Carlo. Otrzymano bardzo dobrą zgodność z wynikami obliczeń analitycznych, chociaż jak zauważa Autor, w symulacji nie widać subtelnych różnic w zachowaniu cząstek na powierzchni o strukturze pasków i kratki, które wykazuje metoda analityczna. Wyniki Rozdziału 4 wykazują ogromną przydatność metody wariacyjnej do ścisłej analizy dyfuzji powierzchniowej w układach dwuwymiarowych i stanowią oryginalny wkład Autora w ważną dziedzinę fizyki powierzchni.

Rozdziały 5 i 6 poświęcone są modelowaniu wzrostu kryształu GaN na powierzchniach odchylonych o mały kąt od niskoindeksowej płaszczyzny (0001). Taki wybór powierzchni pozwolił określić stan początkowy powierzchni kryształu jako ciąg równoległych stopni atomowych o gładkich krawędziach i określonych rozmiarach tarasów utworzonych przez te stopnie. Wydaje się, że opis modelu użytego do symulacji MC jest nieco zbyt skrótowy. W szczególności Rys. 5.1 i 5.2 mogłyby zawierać więcej informacji takich jak oznaczenia podstawowych kierunków krystalograficznych, czy wyróżnienie par węzłów wybranych do symulacji. Również w Rozdziale 6 przydałaby się graficzna ilustracja modelu trójwymiarowego. Nie umniejsza to wartości otrzymanych rezultatów, a jedynie obniża nieco jakość prezentacji.

W wyniku przeprowadzonych symulacji metodą Monte Carlo stworzone zostały kwazi-stacjonarne obrazy rosnącej powierzchni kryształu GaN powstałe w wyniku procesów dyfuzji powierzchniowej i wbudowywania się w kryształ zaadsorbowanych atomów galu. Odtworzone zostały najbardziej charakterystyczne cechy takich powierzchni obserwowane w realnych sytuacjach eksperymentalnych takie jak: falowanie krawędzi stopni (step meandering), powstawanie stopni o wysokości dwóch monowarstw, czy utrata stabilności struktury typu „step flow”.

Rozszerzenie możliwości obliczeniowych poprzez zastosowanie procesora graficznego daje nadzieję, że wyniki osiągnięte w tej pracy mogą stanowić doskonałe narzędzie rozwiązywania ważnych problemów eksperymentalnych, takich jak np. otrzymanie jednorodnych studni kwantowych InGaN o dużej zawartości indu, niezbędnych do konstrukcji laserów półprzewodnikowych emitujących światło zielone. Wyniki Rozdziałów 5 i 6 zostały opublikowane w dwóch artykułach w Journal of Non-Crystalline Solids. Dziwić nieco może wybór periodyku skoro prace dotyczą wzrostu kryształu. Wydaje się, korelacja wyników otrzymanych w tej pracy z wynikami wzrostu epitaksjalnego metodą MBE z plazmowym źródłem azotu (układ najmniej skomplikowany chemicznie – bliski modelowemu) spotkałaby się z bardzo dużym zainteresowaniem środowiska i recenzentów. Dlatego ciekawe by było podjęcie próby przełożenia ważnych zmiennych używanych w modelowaniu na język używany w doświadczeniu. Mam tu na myśli zmienne typu βJ , czy $\beta \mu$. Wyrażenie temperatury w sposób jawny przy znanych energiach wiązań w kryształach GaN i potencjałów chemicznych składników byłoby dobrą miarą przystawiania sytuacji modelowej do realnej sytuacji eksperymentalnej.

Pracę Pana Filipa Krzyżewskiego uważam za bardzo interesującą i ważną. Wykazuje ona profesjonalizm Autora w posługiwaniu się i twórczym rozwijaniu zaawansowanych procedur analitycznych i numerycznych oraz w ich zastosowaniu do badania układów fizycznych o dużym znaczeniu technologicznym. Wyrażone w tej opinii uwagi i zapytania wynikają głównie z zainteresowania, jakie ta praca we mnie wzbudziła. W związku z powyższym stwierdzam, że praca Pana Filipa Krzyżewskiego pod tytułem: „**Wpływ oddziaływań i niejednorodności na dyfuzję adsorbentu i dynamikę powierzchni rosnącego kryształu**” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie jej do obrony.

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'I' and 'G' with a long horizontal stroke extending to the right.

Doc. dr hab. Izabella Grzegory