

Stanisław Krukowski  
Instytut Wysokich Ciśnień PAN  
01-142 Warszawa  
ul Sokołowska 29/37

Rada Naukowa  
Instytutu Fizyki PAN  
w Warszawie

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Marcina Mińkowskiego  
pt Dyfuzja cząstek w ośrodkach anizotropowych i jej rola w procesie samoorganizacji  
warstw krystalicznych**

Rozprawa doktorska mgr Marcina Mińkowskiego pt. „*Dyfuzja cząstek w ośrodkach anizotropowych i jej rola w procesie samoorganizacji warstw krystalicznych*” jest poświęcona zagadnieniom z dyfuzją klasyczną cząstek na powierzchniach krystalicznych, w tym na powierzchniach półprzewodników i metali. Praca poświęcona jest kilku różnym obrazom dyfuzji, dyfuzji pojedynczych cząstek, dyfuzji kolektywnej i wyznaczeniu mechanizmów dyfuzji i sposobów ich opisu. Innym wydzielonym zagadnieniem jest samoorganizacja warstw, w której to istotną rolę odgrywają procesy dyfuzyjne.

Praca doktorska mgr Mińkowskiego składa się z ośmiu rozdziałów: wstępu, wprowadzenie do procesów dyfuzji klasycznej, opisu dyfuzji atomów galu na powierzchni GaAs(0001), dyfuzji miedzi na powierzchniach Cu(111) oraz Ag(111), dwu rozdziałów poświęconych dyfuzji kolektywnej cząstek nieoddziałujących i oddziałujących, kolejnego rozdziału poświęconego samoorganizacji struktur w procesie wzrostu supersieci warstw PbTe/CdTe na podłożach CdTe oraz ostatniego rozdziału zawierającego podsumowanie wyników. Na końcu pracy znajduje się spis literatury zawierający 71 pozycji.

W rozdziale pierwszym autor proces dyfuzji w sformułowaniu klasycznym. Robi to zarówno w odniesieniu do dyfuzji w sformułowaniu mikroskopowym jak i w formalizmie makroskopowym w ujęciu stosowanym do praw zachowania. Następnie wprowadza dyfuzję węzłową dla sieci krystalicznych. Kolejnym krokiem jest opis dyfuzji za pomocą metody wariacyjnej, zastosowanej do analizy Równania Master opisującego dyfuzję, jako proces Markowa. W wyniku tego otrzymuje równanie na współczynnik dyfuzji  $D$ .

W kolejnym rozdziale mgr Mińkowski dyskutuje problem dyfuzji atomu galu na powierzchni GaAs(001). Jest to rozdział zawierający dwa aspekty stanowiące istotne novum w rozważaniach procesów dyfuzji. Pierwszym z nich jest fakt analizy procesów dyfuzji na powierzchniach o silnej rekonstrukcji. Zjawiska rekonstrukcji są wszechobecne w strukturach powierzchni półprzewodników. W pracach poświęconych procesom krystalizacji półprzewodników identyfikuje się rekonstrukcję, jako istotny czynnik wpływający na mechanizm wzrostu kryształów i warstw półprzewodników. Jednak poza ogólnymi deklaracjami nie identyfikuje się związku pomiędzy rekonstrukcjami powierzchni, a mechanizmami wzrostu na tych powierzchniach. Rozpatrywana praca definiuje ten związek w terminach dyfuzji powierzchniowej, co jest szczególnie cenne. Innym nowym aspektem poruszonym w tym rozdziale jest sposób analizy dyfuzji węzłowej, w której zachodzi proces przeskoków po zbiorze wielu nierównoważnych węzłów sieci. Otwiera to drogę do analizy dyfuzji po sieciach złożonych, w tym podsieciach o różnym typie, prowadzącym do występowania nierównoważnych ścieżek dyfuzji. W sumie rozdział ten wprowadza istotne nowe pojęcia, które mają duży potencjał rozwojowy w badaniach w przyszłości.

Kolejny rozdział rozprawy jest poświęcony dyfuzji monomerów, tj atomów miedzi oraz dimerów Cu na powierzchniach kryształów podgrupy I, tzn. Cu(1110 oraz Ag(111). Metale te krystalizują w sieci regularnej płasko centrowanej, tzn. w strukturze najgęstszej upakowania. Rozważane powierzchnie są powierzchniami o najwyższej gęstości atomów. Powierzchnie te

charakteryzują się obecnością dwu rodzajów węzłów, w których należy oczekiwać lokalizacji zaadsorbowanych atomów miedzi: sieci regularnej oraz sieci heksagonalnej gęstego upakowania. Jest to o tyle istotne, że odległość pomiędzy tymi węzłami jest niewielka, co stwarza warunki sprzyjające tworzeniu się i dyfuzji dimerów, który to proces jest eksperymentalnie obserwowany. Niezależnie od tego obserwowane są procesy dyfuzji monomerów, tzn. pojedynczych atomów Cu. Autor analizuje dyfuzję monomerów Cu, co stanowi ciekawy przykład zastosowania metod wprowadzonych w rozdziale poprzednim. Jeszcze bardziej złożony jest proces dyfuzji dimerów, które zawiera więcej nierównoważnych położeń. Autor analizuje mechanizm dyfuzji i otrzymuje wyniki dla różnych rodzajów przemieszczania się dimerów, w tym translacyjnego i rotacyjnego. Jeszcze bardziej złożony jest ruch atomów Cu na powierzchni Ag(111). W tym przypadku występuje dodatkowe położenie dimera, co skutkuje zwiększeniem złożoności procesu. Rozdział ten w sposób przekonujący demonstrowa siłę nowej, wprowadzonej metody analizy ruchu dyfuzyjnego w sieciach złożonych.

Kolejne dwa rozdziały poświęcone są dyfuzji kolektywnej cząstek na powierzchniach anizotropowych, w tym na sieciach regularnych i heksagonalnych. Autor wykazuje silną anizotropię dyfuzji w zależności od rodzaju sieci, nawet w przypadku cząstek nieoddziałujących. Wprowadzenie oddziaływania pomiędzy cząstkami prowadzi do zmiany jej tempa jak również do powstawania równowagowych struktur uporządkowanych. Prowadzi to do dodatkowego czynnika anizotropii, związanego z ruchem wzdłuż i w poprzek tworzonych struktur.

Ostatnie zagadnienie dyskutowane w rozprawie, tj. samoorganizacja struktur PbTe na powierzchniach CdTe stanowi przedmiot kolejnego siódmego rozdziału. Badania te mają silny związek z eksperymentem, gdyż warstwy takie były otrzymywane w wielu laboratoriach. Układ PbTe/CdTe jest szczególnie ciekawy gdyż są to kryształy drastycznie różniące się własnościami. PbTe jest związkami IV-VI o strukturze regularnej NaCl, typowej dla kryształów silnie jonowych. Natomiast CdTe jest związkami II-VI o strukturze regularnej blendy cynkowej, a więc typowej dla kryształów silnie kowalencyjnych w tym dla kryształów półprzewodników. W wyniku tego związki te nie tworzą związków mieszanych. Prowadzi to do silnej separacji tych związków. Badania eksperymentalne wykazały istnienie dwu zjawisk w zależności od temperatury procesu: dla niskich temperatur otrzymuje się warstwy supersieci PbTe/CdTe, dla temperatur wyższych uzyskuje się warstwy kolumnowe separowane pionowo, natomiast dla temperatur bardzo wysokich następuje zupełna separacja na dwa podukłady. Autor rozprawy analizuje przebieg procesów segregacji przy użyciu wspólnej sieci dla CdTe i PbTe, w tym przypadku jest to sieć CdTe. Separacja faz wynika z przyjętej wysokiej energii związanej z istnieniem granicy pomiędzy CdTe i PbTe. Model zawiera typy dyfuzji: objętościowa i powierzchniowa. Dyfuzja jest aktywowana termicznie. Proces dyfuzji polega na zamianie atomów, jest to więc algorytm wymiany Guttmanna, oryginalnie stosowany do opisu zmian układów spinowych. Pomimo stosowania sieci regularnej, wymuszono anizotropię dyfuzji poprzez dodatkową różnicę energii wymuszającą skoki częściej wzdłuż osi 0z, co prowadzi do powstawania struktur pasmowych obserwowanych w doświadczeniu. Ponadto wymuszono zmianę kierunku skoku obserwowaną dla PbTe i CdTe. Dodatkowo wprowadzono dyfuzję powierzchniową, prowadzącą do wygładzenia powierzchni. Otrzymane wyniki są w jakościowej zgodności z wynikami eksperymentów, dla niskich temperatur zaobserwowano strukturę zgodną ze sposobem nakładania warstw. W temperaturze wyższej zaobserwowano powstawanie pionowych kolumn, które dla najwyższej temperatury ulegają koalescencji. W sumie otrzymano jakościowy obraz procesu zgodny z głównymi trendami w eksperymencie. Otrzymane wyniki potwierdzają więc dyfuzyjny mechanizm zmian struktury w układzie PbTe/CdTe. Dominującą rolę odgrywa dyfuzja objętościowa, natomiast rola dyfuzji powierzchniowej ogranicza się do wygładzenia powierzchni. Otrzymany obraz potwierdza dominującą rolę anizotropii w segregacji układu dwu separujących się faz.

W rozprawie doktorskiej mgr Mińkowskiego zaproponowano nowy sposób analiz dyfuzji wielowęzłowej. Jest to znaczące osiągnięcie metodologiczne. Ponadto zaproponowano uwzględnienie wpływu rekonstrukcji powierzchni na dynamikę dyfuzji powierzchniowej oraz przebieg procesów wzrostu warstw półprzewodników. Ponadto przeanalizowano wpływ oddziaływań na dynamikę dyfuzji objętościowej oraz anizotropii na przebieg procesów separacji faz w układzie PbTe/CdTe. Wyniki te są w dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi.

Praca w zasadzie wolna jest od błędów językowych czy edytorskich. Jedyne błędy, który zauważyłem zdarzył się w opisie rysunku 44, gdzie referencja do pracy Karczewskiego o numerze 66 w rzeczywistości odpowiada pracy Karczewskiego i in. o numerze 65 w spisie publikacji. Jedynym

mankamentem, który daje się zauważyć jest awersja autora do rysunków rzeczywistych struktur, i zastępowanie ich uproszczonymi schematami, co utrudnia analizę wywodów autora.

W ramach pracy nad wykonaniem rozprawy doktorskiej opublikowano 6 prac naukowych, czasopismach naukowych, w tym w tak prestiżowych, jak Physical Review B, Applied Surface Science czy Journal of Applied Physics. W 5 pracach mgr Mińkowski jest pierwszym autorem. Ponadto wyniki badań otrzymane ramach rozprawy zaprezentowano w 7 wystąpieniach konferencyjnych. Praca była finansowana z trzech grantów NCN. Dorobek naukowy mgr Mińkowskiego, więc oceniam bardzo dobrze.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej mgr Marcina Mińkowskiego 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 w Dziennik Ustaw z 2005 roku Nr 164, poz. 1365) wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie mgr Marcina Mińkowskiego do dalszych etapów procedury doktorskiej w celu uzyskania stopnia doktora nauk fizycznych. Ze względu na wagę nowych aspektów wprowadzonych w rozdziale 3 jak i bardzo dobry dorobek naukowy wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Marcina Mińkowskiego przez Radę Naukową IF PAN.

*St. Krukowski*

Prof. dr hab. Stanisław Krukowski

Warszawa 02.12.2016