Prof. dr hab. Adam Kiejna
Wydział Fizyki i Astronomii
Uniwersytetu Wrocławskiego

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Romana Hrytsaka
pt. „Wpływ defektów punktowych na termiczną stabilność układu wielu studni kwantowych InGaN/GaN"

W ostatnich latach, półprzewodniki azotkowe, czyli związki azotu z metalami grupy III, Ga, Al, In oraz ich stopy potrójne i poczwórne, stały się podstawowymi materiałami dla krótkofalowej optoelektroniki. Wynika to z faktu, że materiały te posiadają prostą, przestrajalną przerwę energetyczną oraz bardzo szeroki zakres spektralny, w którym mogą emitować światło. Dzięki odpowiedniemu doborowi składu chemicznego w $In_xGa_{1-x}N$, półprzewodniki azotkowe pokrywają pełny zakres spektralny od bliskiego ultrafioletu do bliskiej podczerwieni. Układy wielu studni kwantowych $In_xGa_{1-x}N$/GaN są szeroko stosowane jako aktywne części diod elektroluminescencyjnych (LED) i diod laserowych emitujących światło zielone, niebieskie oraz promieniowanie ultrafioletowe. Długość fali i wydajność emitowanego światła zależą od zawartości i jednorodności rozkładu indu, obecności defektów i architektury urządzenia (szerokości studni i barier kwantowych). Największym wyzwaniem dla rozwoju technologii urządzeń optoelektronicznych jest wytwarzanie wysokiej jakości studni kwantowych InGaN bogatych w In. Cienkie warstwy $In_xGa_{1-x}N$/GaN wykazują niedoskonałości w strukturze krystalicznej, wynikające z niedopasowania sieci $In_xGa_{1-x}N$ i GaN oraz niskiej stabilność termicznej studni z dużą zawartością In. Intensywne prace nad poprawą jakości strukturalnej warstw funkcjonalnych InGaN z wysoką zawartością In są prowadzone w wielu zespołach naukowych na świecie, a wśród nich w Instytucie Wysokich Ciśnień (IWC) Polskiej Akademii Nauk. Celem nadrzędnym badań przedstawionych w rozprawie było dostarczenie danych teoretycznych, dla badanych eksperymentalnie w IWC PAN, procesów zachodzących wewnątrz studni kwantowych InGaN/GaN, w szczególności dla zbadania wpływu wakansów na ich stabilność termiczną.

Praca została wykonana w Instytucie Nauk Fizycznych Uniwersytetu Rzeszowskiego pod kierunkiem dr hab. Małgorzaty Sznajder i promotora pomocniczego dr. Pawła Kempistego z Instytutu Wysokich Ciśnień PAN. Zasadnicza część, liczącej 148 stron rozprawy, jest podzielona na siedem rozdziałów. Oprócz tego zawiera wstęp, podsumowanie wyników oraz spis cytowanych prac, liczący 171 pozycji.

Rozdział 1. przedstawia wprowadzenie do fizyki półprzewodników azotkowych grupy III i zawiera podstawowe informacje o strukturze krystalicznej i własnościach fizycznych azotków galu i indu oraz wzroście, materiałów objętościowych i cienkich warstw, metodą

Wpłynęło dnia 8.05.2024

Podpis .....

epitaksjalnego osadzania z fazy gazowej związków metaloorganicznych (ang. MOVPE). Omówiono problemy z uzyskaniem wysokiej jakości warstw funkcjonalnych InGaN bogatych w In i przedstawiono przegląd literatury z którego wynika, że jedną z głównych przyczyn obserwowanej eksperymentalnie dekompozycji termicznej studni jest migracja defektów punktowych. W celu wyjaśnienia mechanizmu degradacji studni, doktorant zaplanował i przeprowadził szczegółowe badania teoretyczne migracji defektów punktowych w postaci wakansów przez międzypowierzchnie InGaN/GaN. Zakres badań obejmował opracowanie metodyki obliczania barier energetycznych dla migracji defektu punktowego poprzez międzypowierzchnie InGaN/GaN, obliczenie zależnych od temperatury współczynników dyfuzji dla atomów Ga i In w układach $In_xGa_{1-x}N/GaN$ oraz dostarczenie argumentów teoretycznych dla wyjaśnienia dekompozycji termicznej układu wielu studni kwantowych InGaN/GaN przez klasyczny efekt Kirkendalla, w którym kluczowym jest nierównowagowy proces dyfuzji atomów przez międzypowierzchnie dwóch materiałów za pośrednictwem wakansów.

W rozdziale 2. doktorant przedstawił przegląd metodologii obliczeń kwantowo-mechanicznych stanu podstawowego układu wieloelektronowego, w tym obszerne omówienie teorii funkcjonału gęstości (ang. DFT), ze szczególnym uwzględnieniem przybliżeń stosowanych dla funkcjonału energii wymiany i korelacji, metody pseudopotencjału oraz funkcji bazowych które są wdrożone w użytym oprogramowaniu. Obliczenia *ab initio* zostały przeprowadzone przy użyciu ogólnie dostępnego pakietu programowego SIESTA, w którym, jako funkcje bazowe wykorzystywane są orbitale numeryczne. Do opisu oddziaływania elektronów z rdzeniami jonowymi zastosowane zostały pseudopotencjały Trouillera-Martinsa. Przedstawiony opis metodyki dostarcza większości informacji niezbędnych do dyskusji wyników przedstawionych w kolejnych rozdziałach, ale brakuje mi w nim wzmianki o twierdzeniu Blocha, które jest wykorzystywane, m.in. w metodzie superkomórek.

W rozdziale 3. doktorant omówił zagadnienie defektów w materiałach azotkowych oraz przedstawił klasyfikację defektów punktowych w azotku galu. Zdefiniowana została energia tworzenia defektu w temperaturze 0 K oraz sposób wyznaczenia zależności temperaturowej koncentracji defektów z uwzględnieniem entropii wibracyjnej. Omówione zostały dwa najważniejsze mechanizmy atomowe odpowiedzialne za dyfuzję defektów w kryształach: mechanizm międzywęzłowy i mechanizm wakansowy. Opisany został sposób wyznaczania ścieżki o najniższej energii dla przegrupowania atomów z jednej stabilnej konfiguracji do drugiej oraz profilu barier energetycznych metodą „kierowanej taśmy elastycznej" (ang. Nudged Elastic Band). Omówiono prawo Ficka dla dyfuzji strumienia cząstek w kryształach, teorię harmoniczną stanu przejściowego, pozwalającą określić współczynnik dyfuzji atomu migrującego w sieci krystalicznej, a także zjawisko Kirkendalla.

Kolejny rozdział przedstawia szczegóły obliczeń DFT wykonanych w ramach uogólnionego przybliżenia gradientowego (ang. GGA) dla funkcjonału energii wymiany i korelacji. Opisany został dobór parametrów obliczeniowych, zestawu bazowego funkcji własnych oraz pseudopotencjałów do reprezentowania oddziaływań elektron-jon. Obliczone z ich wykorzystaniem stałe sieci oraz entalpie tworzenia kryształów GaN i InN, są w dobrej zgodności z wartościami mierzonymi doświadczalnie. Uzyskane stałe sieci posłużyły do konstrukcji i określenia optymalnych rozmiarów superkomórek kryształów GaN, InN oraz heterostruktur $In_xGa_{1-x}N$/GaN. Obliczenia przeprowadzono z użyciem dużych superkomórek, zawierających kilkaset atomów, dobrze odtwarzających rzeczywistą strukturę układu wielu studni kwantowych. Przedstawiono także nową, oryginalną metodykę obliczania wysokości bariery energetycznej dla migracji na międzypowierzchni dwóch materiałów, opracowaną przy dominującym współudziale doktoranta i opublikowaną w *Computational Materials Science* (2021). Jej opracowanie należy zaliczyć do ważnych osiągnięć doktoranta.

Rozdział 5. zawiera omówienie i dyskusję wyników obliczeń energii tworzenia wakansów azotu, galu i indu oraz wysokości barier energetycznych dla migracji defektów punktowych w krysztale GaN i w trójskładnikowych stopach $In_xGa_{1-x}N$, z zawartością indu x = 0,11 i 0,22. Obliczenia barier dla migracji atomów N, Ga oraz In pokazują, że najniższą barierę pokonuje atom In migrujący za pośrednictwem wakansu metalu, wyższa jest bariera dla migracji atomu Ga, a najwyższą barierę napotyka atom azotu. Zbadano również tworzenie się i migrację wakansu Ga w obecności podstawieniowego atomu In i stwierdzono, że podstawiony atom In stymuluje dyfuzję wakansów w podsieci metalicznej kryształu GaN. Obliczone wysokości barier dla migracji defektów w $In_xGa_{1-x}N$ wskazują na ich obniżanie się wraz ze wzrostem zawartości indu i związaną z tym zmianą całkowitego ciśnienia w układzie, powstającą w wyniku relaksacji układu wywołanej obecnością defektów. Ostatnia część tego rozdziału jest poświęcona obliczeniom efektywnych barier energetycznych dla migracji oraz współczynników dyfuzji wybranych defektów punktowych atomów metali w układach $In_xGa_{1-x}N$, w funkcji temperatury. W tym celu doktorant wykonał obliczenia energii swobodnej drgań sieci, wykorzystując widma fononowe obliczone metodą bezpośrednią. Wyniki tych badań, które również należy zaliczyć do ważnych osiągnięć doktoranta, zostały opublikowane przy jego dominującym udziale w *New Journal of Physics*, w 2022 roku.

W kolejnym rozdziale przedstawione są wyniki obliczeń wysokości barier dla migracji wakansów azotu oraz wakansów metali w pobliżu międzypowierzchni kryształów InN/GaN oraz $In_xGa_{1-x}N$/GaN, dla stężeń indu x = 0,12 i 0,25. Przeanalizowano zależność wysokości barier od ich stanu ładunkowego oraz możliwego kierunku dyfuzji. Obliczone wysokości barier dla dyfuzji defektów punktowych przez międzypowierzchnie heterostruktur wskazują na istnienie hierarchii energetycznej dla migracji defektów wzdłuż osi *c* międzypowierzchni $In_xGa_{1-x}N$/GaN, analogicznej do tej obserwowanej dla migracji atomów N, Ga oraz In w

stopach $In_xGa_{1-x}N$. Wraz ze wzrostem koncentracji indu w $In_xGa_{1-x}N$, dla stężeń x = 0,25, preferowany jest kierunek migracji naładowanych wakansów indu od granicy faz do wnętrza materiału. Stwierdzono, że naładowany kompleks, złożony z atomu In podstawionego w miejsce Ga oraz naładowanego wakansu Ga, w pobliżu międzypowierzchni $In_xGa_{1-x}N$ /GaN (x = 0,125 i 0,25), ma do pokonania obniżone bariery w porównaniu do naładowanych, pojedynczych wakansów Ga. To samo odnosi się do naładowanego wakansu azotowego, utworzonego w pobliżu podsieci domieszki indu, podczas migracji przez międzypowierzchnie. Sugeruje to, że tworzenie się naładowanych wakansów In i kompleksów złożonych z atomu In podstawionego w miejsce Ga oraz naładowanego wakansu azotowego, i ich migracja w preferowanych kierunkach, prowadzą do zwiększonej koncentracji atomów In w pobliżu granicy faz i mogą być przyczyną rozkładu termicznego układu wielu studni kwantowych na międzypowierzchni heterostruktur InGaN/GaN.

W rozdziale 7. doktorant przedyskutował dekompozycję termiczną układu wielu studni kwantowych $In_xGa_{1-x}N$/GaN i jej związek z klasycznym efektem Kirkendalla. Efekt ten opisuje zmianę położenia granicy faz między dwoma metalami w wyniku aktywowanej termicznie, niezrównoważonej wzajemnej dyfuzji atomów, za pośrednictwem wymiany wakansów. Wyniki symulacji przeprowadzonych przez doktoranta wskazują, że z podobną sytuacją mamy do czynienia w przypadku wielu studni kwantowych. Obliczenia pokazują jednoznacznie, że w podwyższonych temperaturach, na międzypowierzchni InGaN/GaN, mamy do czynienia z niezrównoważonymi strumieniami dyfuzji atomów In i Ga, które warunkują obecność strumienia wakansów metali i prowadzą do powstawania pustek przestrzennych, będących bezpośrednią przyczyną rozpadu układu. Powstawanie niezrównoważonego strumienia dyfuzji atomów In wskazuje, że to właśnie one odgrywają najistotniejszą rolę w dekompozycji tego układu.

W przedstawionej rozprawie doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością zaawansowanych metod teoretycznych i fizyki obliczeniowej oraz dużymi umiejętnościami w ich stosowaniu do badań stabilności heterostruktur azotkowych. Przedstawione wyniki symulacji DFT pozwoliły na dogłębne zrozumienie, na poziomie atomowym, tworzenia się i dyfuzji defektów punktowych w półprzewodnikach azotkowych oraz wyjaśnienie procesu termicznej degradacji układu wielu studni kwantowych InGaN/GaN za pomocą efektu Kirkendalla. Pokazują one jasno, że w procesie degradacji niezwykle ważną rolę odgrywają defekty punktowe. Warto podkreślić, że wyniki przedstawione w rozprawie, przyczyniły się do opracowania metody wytwarzania struktur wielu studni pozwalającej na uniknięcie ich rozkładu pod wpływem temperatury, zarejestrowanej w Urzędzie Patentowym RP.

Rozprawa jest, na ogół, napisana jasno i zredagowana przejrzyście. Ale w przekazanej mi do oceny wersji papierowej brak jest stron 146–148, z odsyłaczami 132–171 do literatury oraz dodatku z dorobkiem naukowym doktoranta, które na szczęście znalazłem na załączonej

płycie CD. W opisie metodyki obliczeń stanu podstawowego układu wieloatomowego (w rozdz. 2.), zauważyłem niezbyt liczne, drobne pomyłki redakcyjne i stwierdzenia, wymagające uściślenia i/lub przeformułowania, z których niektóre tu wymieniam.

- W opisie układu wieloatomowego, daje się zauważyć pewna niekonsekwencja. Zasadniczo doktorant zajmuje się układem złożonym z elektronów (walencyjnych) i rdzeni jonowych, zwanych w skrócie jonami (str. 25), ale stronę dalej, równolegle jest mowa także o układzie złożonym z elektronów i jąder atomowych.

- Pierwsze zdanie na str. 35 jest niejasne i wymaga przeformułowania. Na str. 36, zamiast „zestaw sprężonych równań" powinno być „układ sprzężonych równań".

- Opis metody pseudopotencjału (str. 43-45) zawiera błędy. Idea pseudopotencjału polega na zastąpieniu silnego, osobliwego potencjału kulombowskiego w obszarze rdzenia przez słaby pseudopotencjał, który nie musi być gładki (*vide* potencjały modelowe, np. Ashrofta) lecz powinien być słaby, tak by generować wolno zmienną (gładką) funkcję pseudofalową, która wewnątrz rdzenia może być przybliżona tylko przez niewielką liczbę fal płaskich, a poza rdzeniem odtwarza funkcję falową elektronu walencyjnego. Początek pierwszego zdania na str. 45., jest całkowicie błędny, co jednak kładę na karb przejęzyczenia. W pierwszym zdaniu drugiego akapitu na str. 45 powinno być „z kilku składowych" zamiast „z kilku czynników".

Pragnę podkreślić, że wymienione drobne pomyłki i nieścisłości dotyczą jedynie opisu podstaw teoretycznych i nie miały wpływu na przeprowadzone obliczenia i ich wyniki. Nie umniejszają one mojej wysokiej oceny wartości merytorycznej rozprawy.

Podsumowując, stwierdzam, że w recenzowanej rozprawie mgr Roman Hrytsak zaprezentował wysoki poziom ogólnej wiedzy teoretycznej w dyscyplinie Nauki Fizyczne oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wyniki uzyskane przez doktoranta wnoszą oryginalny i cenny wkład w poznanie stabilności heterostruktur azotkowych i zostały opublikowane w dobrych czasopismach, w dwóch artykułach, w których doktorant jest pierwszym autorem. W dorobku naukowym doktoranta są także cztery inne publikacje związane tematycznie z rozprawą oraz dwie niezwiązane z rozprawą. Pan mgr Hrytsak przedstawiał wyniki swoich badań na kilkunastu konferencjach krajowych i międzynarodowych, zarówno w formie ustnej (dwa wystąpienia), jak i plakatowej (17 razy).

Recenzowana rozprawa spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim (określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce) i wnoszę o dopuszczenie mgr. Romana Hrytsaka do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania mu stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne.

Wrocław, 30 kwietnia 2024r.

A. Kogan