dr hab. Piotr Dłużewski
Instytut Fizyki PAN
al. Lotników 32/46,
02-668 Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej mgr. Przemysława Jóźwika

"Zastosowanie kanałowania jonów w analizie deformacji w kryształach"

Rozprawa doktorska poświęcona jest problemowi badania głębokościowego rozkładu defektów punktowych oraz dyslokacji krawędziowych na podstawie symulacji widm energetycznych jonów helu rozproszonych wstecznie na kryształach tlenku cynku, tytanianu strontu oraz azotku galowo-glinowego. Motywacją do podjęcia tego problemu była chęć wytłumaczenia rozbieżności pomiędzy zasięgiem implantacji a głębokością występowania defektów sieci krystalicznej wywołanych tą implantacją. Doktorant dokonał modyfikacji programu komputerowego McChasy poprzez dodanie procedur uwzględniających wpływ pola odkształceń wywołanych dyslokacjami krawędziowymi oraz uwzględniając zjawisko przeskoków jonu między sąsiednimi kanałami utworzonymi przez rzędy atomów leżących wzdłuż głównych kierunków krystalograficznych. Wprowadzone zmiany pozwoliły obliczyć, zgodne z doświadczalnymi, widma energii jonów rozproszonych wstecznie. Widma obliczone zostały przy założeniu różnych głębokościowych rozkładów gęstości defektów punktowych i dyslokacji. Dzięki temu uzyskano informację w jakich odległościach od powierzchni implantowanego kryształu gromadzą się defekty punktowe a na jakich występują odkształcenia sprężyste związane z dyslokacjami.

Doktorant porusza też problem dwustopniowej kumulacji defektów w krysztale tlenku cynku wraz ze wzrostem dawki jonów argonu. Na podstawie, uzyskanego z analizy widm RBS/C, wykresu zależności koncentracji defektów punktowych oraz gęstości dyslokacji wyznaczono dawkę drugiego progu kumulacji defektów jako $3x10^{15}$ jonów/cm^2. Wartość tę powiązano z wynikami wysokorozdzielczej dyfrakcji promieni X, wskazując na związek odkształceń płaszczyzn bazalnych z nagromadzeniem defektów punktowych.

W pracy poddano analizie wysokorozdzielcze obrazy uzyskane za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej dla tytanianu strontu oraz tlenku cynku. Na podstawie tej analizy opisano ilościowo geometrię odkształceń płaszczyzn krystalograficznych w pobliżu rdzenia dyslokacji krawędziowej. Wyniki zastosowano do obliczeń numerycznych wpływu deformacji kanałów sieci krystalicznej na trajektorie jonów.

Praca ma zatem zarówno teoretyczny jak i doświadczalny charakter. Podzielona jest na 6 rozdziałów. Pierwszy dotyczy skrótowego opisu defektów sieci krystalicznej i podano w nim podstawowe informacje o rodzajach defektów punktowych, opisano dyslokacje krawędziowe i śrubowe oraz wspomniano o błędach ułożenia. Drugi rozdział poświęcono zagadnieniu trajektorii jonu lekkiego pierwiastka poruszającego się w otoczeniu ekranowanego pola elektrycznego jądra ciężkiego pierwiastka. Opisano też straty energii jonu poruszającego się w ciele stałym. Straty podzielono na dwie kategorie, te związane z przekazem energii w procesie rozpraszania na jądrach atomów próbki oraz te powstałe na skutek jonizacji tych atomów.

Kolejny rozdział dotyczy efektów wywołanych w strukturze krystalicznej przez bombardowanie jej powierzchni wiązką jonów. Przedstawiono tu model wielostopniowej akumulacji defektów zastosowany w dalszej części pracy w przypadku kryształu tlenku cynku.

Czwarty rozdział zatytułowany „Techniki doświadczalne i metody analizy danych" poświęcony jest głównie technice RBS. Na tym etapie lektura pracy zaczyna stwarzać pewne trudności w zrozumieniu przekazywanych informacji. Kłopoty te wynikają z używania przez Autora wyrażeń żargonowych, których znaczenia należy się domyślać z kontekstu. Takim pojęciem żargonowym, szeroko używanym w pracy, jest „wydajność widma" czy też „wysokość widma". Chodzi tu o większą wartość intensywności rozproszonych jonów w danym zakresie energii, bądź większą intensywność całego widma w stosunku do innego widma. Kolejnym przykładem jest zdanie ze strony 35: „Jony rozproszone wstecznie na atomach powierzchniowych zaznaczono strzałkami – ich energie wynikają bezpośrednio ze wzoru (4.1), zatem pozwalają wyznaczyć parametry kinetyczne tych pierwiastków i tym samym je zidentyfikować„. Chodzi tu o to, że jony odbite wstecznie od atomów leżących na powierzchni próbki tracą energię jedynie w procesie rozpraszania, która to energia jednoznacznie identyfikuje atom rozpraszający, w odróżnieniu od jonów odbitych od atomów leżących na pewnej głębokości, dla których to jonów energia jest dodatkowo pomniejszona o energię jonizacji atomów leżących na drodze od powierzchni do miejsca zderzenia i na drodze powrotnej do powierzchni próbki. Niestety błędów edycyjnych jest dużo więcej. Czasem trudno odróżnić błędy edycyjne od merytorycznych, choćby w definicji różniczkowego przekroju czynnego (str. 36), z której wynika, że jest to wielkość bezwymiarowa. Na str. 38 we wzorze 4.7 kąt bryłowy oznaczony jest wielką literą omega, w tekście zaś małą literą. Innym błędem, zdecydowanie merytorycznym, jest stwierdzenie ze strony 48: „…wynikiem obrazowania metodą HRTEM są zatem obrazy sieci odwrotnej (rys. 4.7)." Na rys.4.7 nie jest przedstawiony wysokorozdzielczy obraz, lecz a amplituda dwuwymiarowej transformaty Fouriera obliczonej dla obrazu wysokorozdzielczego. Transformata Fouriera to nie jest jak podano w podpisie rysunku „Obraz dyfrakcyjny otrzymany za pomocą HRTEM…." ale jest to

rezultat przekształcenia matematycznego. Szkoda, że nie pokazano oryginalnych obrazów mikroskopowych wraz z zaznaczonymi kierunkami krystalograficznymi, tak aby czytelnik mógł prześledzić proces analizy danych od obrazu uzyskanego eksperymentalnie do obrazów pokazanych na rys. 5.3 i 5.4 i przekonać się, które częstotliwości przestrzenne wykorzystano do utworzenia masek. Rozdział 4 kończy zestawienie wykonanych prac eksperymentalnych, w którym podano informacje o kierunkach krystalograficznych, wzdłuż których padała na próbkę wiązka jonów helu podczas zbierania widm RBS/C. Szkoda, że informacja ta nie jest dyskutowana w dalszej części pracy dotyczącej analizy odkształceń ani w części dotyczącej dyfrakcji rentgenowskiej.

Kolejny rozdział to przedstawienie wyników zaproponowanych innowacji w zakresie symulacji widm RBS. Pierwsza część rozdziału dotyczy ilościowej analizy odkształceń struktury krystalicznej wokół dyslokacji krawędziowej. Ogólna uwaga dotycząca tej części, jak i całej rozprawy, odnosi się do braku podania kierunków krystalograficznych dla których przeprowadzono analizę. Obawę budzi uproszczenie polegające na przyjęciu, że nadmiarowa płaszczyzna zawsze biegnie w głąb kryształu (ostanie zdanie na stronie 69). Takie złożenie jest sprzeczne z analizowanymi obrazami pokazanymi na rys. 5.3 oraz 5.4. Z kontekstu można domyślać się, że widoczne płaszczyzny to płaszczyzny typu {00.2}, ale płaszczyzny te są prostopadłe do kierunku wiązki jonów helu. Jakiego typu są zatem wektory Burgersa rozpatrywanych dyslokacji krawędziowych? Rys. 4.7 pokazuje dwie maski dla wzajemnie prostopadłych częstotliwości przestrzennych, nasuwa się pytanie, których z nich użyto przy obliczeniu odwrotnej transformaty Fouriera? Czy kierunkiem kanałowania jest kierunek <00.1>? Jeżeli tak, to pojawia się druga niejasność i dotyczy asymetrii rozpraszania jonu przez nadmiarową płaszczyznę skierowaną w głąb albo do powierzchni próbki. Intuicyjnie wydaje się, że taka antysymetria powinna występować.

Na stronie 67 stwierdzono: „Przesunięcia u(z) mogą być dodane do położenia jonu w trakcie symulacji jego ruchu w kanale bądź do położeń atomów tworzących dany rząd (rys. 5.8)." We wzorze 5.9 jawnie występuje zmiana położenia jonu, jednak nie ma tu mowy dodatkowym przesunięciu u(z). Wydaje się, że wprowadzenie statycznego przesunięcia do równań ruchu wymaga uzasadnienia.

Ostatni rozdział prezentuje wyniki symulacji przeprowadzonych dla trzech badanych materiałów, przy zadanych głębokościowych rozkładach gęstości defektów punktowych i dyslokacji. Tu znów czytelnik może się pogubić i aby zrozumieć co Autor chce przedstawić musi wrócić do strony 50, gdzie jest informacja, że próbka AlGaN bombardowana była jonami argonu o energii 320 keV, zaś badane było rozpraszanie jonów helu o energiach 1,5 MeV, 2,2 MeV i 3 MeV. Symulacje bardzo dobrze dopasowano do widm doświadczalnych, należy

jednak zauważyć, że dla każdej z trzech energii jonów helu podano inne głębokościowe rozkłady gęstości defektów. Na podstawie tych rozkładów obliczono kumulację defektów punktowych i dyslokacji i wykazano, że jedynie w przypadku kumulacji defektów punktowych dla azotku glinowo-galowego kumulacja nieznacznie zależy od energii próbkującej wiązki jonów helu. Fakt ten przedyskutowano w podrozdziałach 6.2.1 i 62.2 i ta niezależność wyznaczonych rozkładów defektów od energii wiązki próbkującej jest największym osiągnięciem Doktoranta.

W podrozdziale 6.1.3 pokazane są krzywe odbić HRXRD (rys.6.10, str. 105) dla dawek jonów argonu od $1x10^{12}$ jonów/cm^2 do $1x10^{16}$ jon/cm^2. Stwierdzono, że krzywe świadczą o wzroście stałej *c* wraz ze wzrostem dawki. W dyskusji, na początku strony 111, jest napisane: „Analiza HRXRD w refleksie asymetrycznym przy bardzo małym kącie padania promieni X do powierzchni próbek nie wykazała zmiany parametru sieciowego w kierunku prostopadłym do kierunku z kryształu, co może świadczyć o istotnym wpływie niezniszczonej warstwy kryształów na obszar zdefektowany". Sprzeczność co do problemu zmiany stałej sieci *c* w dalszej części dyskusji nie jest wyjaśniona.

Reasumując, należy stwierdzić, że rozprawa doktorska jest oryginalna, zawiera nowatorskie podejście do symulacji widm RBS/C, które zostało zweryfikowane na przykładzie trzech rożnych materiałów. Doktorant wykazał się wiedzą oraz warsztatem naukowym w zakresie charakteryzacji struktur krystalicznych za pomocą badania zjawiska wstecznego rozpraszania monoenergetycznej wiązki jonów helu. Usterki i błędy zauważone w pracy dotyczą dziedzin spoza specjalizacji Doktoranta, a to że podjął trud połączenia różnych technik badawczych w celu weryfikacji własnych wyników świadczy o Jego otwartości na łącznie wiedzy pochodzącej z rożnych dziedzin.

Uważam, że recenzowana praca w pełni spełnia ustawowe warunki stawiane pracom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgr. Przemysława Jóźwika do dalszego etapu przewodu doktorskiego.

20 marca 2017

Piotr Dłużewski