

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Jakuba Kaczkowskiego
pt. „Wpływ defektów na właściwości elektronowe i magnetyczne wybranych
półprzewodników o strukturze wurcytu – obliczenia z pierwszych zasad”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa dotyczy badań teoretycznych wpływu domieszek metali przejściowych na właściwości dwóch półprzewodników krystalizujących w strukturze wurcytu: tlenku cynku (ZnO) oraz azotku glinu (AlN). Azotki metali grupy III (AlN, GaN, InN) charakteryzują się przerwą energetyczną o szerokości zmieniającej się od ułamka do kilku elektronowoltów, co czyni je atrakcyjnymi materiałami do wykorzystania w urządzeniach optoelektronicznych działających w całym zakresie widma światła widzialnego. Poważny problem na drodze ich praktycznego wykorzystania stanowią jednak trudności z wytwarzaniem kryształów o odpowiedniej jakości. W przeciwieństwie do azotków uzyskanie dobrej jakości kryształów tlenku cynku nie nastręcza problemów. Ponieważ szerokość przerwy energetycznej ZnO jest zbliżona do GaN, stanowi on materiał alternatywny dla GaN do zastosowań w optoelektronice, w niebieskiej części widma. Domieszkowane metalami 3d kryształy tych związków wykazują właściwości magnetyczne i należą do klasy półprzewodników półmagnetycznych, które są atrakcyjnymi materiałami do zastosowań w spintronice. Z tych względów wybór tematyki rozprawy należy więc uznać za bardzo aktualny i trafny.

Rozprawa liczy 187 stron i jest podzielona na siedem rozdziałów. Otwiera ją czterostronicowa przedmowa w której doktorant starał się sformułować cel swoich badań. Ponieważ część tego rozdziału zajmuje opis dotychczasowej działalności naukowej doktoranta, nawet tej niezwiązanej bezpośrednio z tematyką rozprawy, przedstawiony wstęp wydaje się być zbyt skąpy i nie pozwolił na precyzyjne sformułowanie tez rozprawy. Na kolejnych 35 stronach rozdziału zatytułowanego „Wprowadzenie” przedstawiona została stosowana metodologia i podstawowe informacje o badanych materiałach. Zasadnicze wyniki badań są przedstawione w rozdziałach 3-6. Rozprawę zamyka krótkie podsumowanie wyników, spisy rysunków i tablic oraz bibliografia zawierająca 148 pozycji. Układ pracy jest przejrzysty, ale żargonowe bądź skrótowe tytuły rozdziałów i podrozdziałów, jak np. „III-N i ZnO” lub „ZnO – akceptory IB” zamiast np. „Azotki metali grupy III i ZnO” i „ZnO domieszkowany metalami grupy IB” nie niosą jednoznacznej informacji i nie służą dobrze komunikacji z czytelnikiem.

Rozdział drugi zawiera opis stosowanej metodologii: problem opisu i rozwiązywania zagadnienia wielu ciał, metody stosujące przybliżenie pola średniego, elementy teorii funkcjonału gęstości (DFT) i problem wyjścia poza przybliżenie lokalnej gęstości w obliczeniach energii wymiany i korelacji oraz podstawowe równania zależnej od czasu DFT. Zawiera on dość szczegółowy przegląd tych zagadnień, obejmujących szeroki zakres fizyki ciała stałego. Świadczy on o tym, że doktorant dobrze poznał podstawy fizyczne metod obliczeniowych stosowanych do wyznaczania właściwości badanych układów. Jest on na ogół merytorycznie poprawny, ale pojawiają się w nim drobne pomyłki i nieścisłości, z których niektóre wymieniam poniżej.

W końcowej części tego rozdziału mgr Kaczkowski przedstawił podstawowe informacje o właściwościach fizycznych i zastosowaniach półprzewodników o strukturze wurcytu (ZnO oraz azotki glinu, gadolinu i indu) oraz omówił krótko różne podejścia do zagadnienia wymiany w półprzewodnikach półmagnetycznych. Rozdział ten, jak i całą rozprawę, czyta się niezbyt dobrze, ponieważ pomimo numerowania wzorów doktorant bardzo rzadko odwołuje się do nich w tekście,

preferując formę opisową, co nie tylko niepotrzebnie wydłuża zdania, lecz dodatkowo czasami prowadzi do dwuznaczności. Dodatkowym utrudnieniem jest stosowanie nawiasów okrągłych do zaznaczania numerów odnośników do cytowanej literatury, które mylą się z numerami wzorów.

W rozdziale 3 doktorant omawia wyniki obliczeń z pierwszych zasad właściwości strukturalnych, elektronowych i optycznych azotków metali grupy III oraz tlenku cynku. Celem przeprowadzonych obliczeń było określenie przybliżenia stosowanego do energii wymiany i korelacji dającego najlepszy opis właściwości strukturalnych i elektronowych półprzewodników o strukturze wurcytu. W tym celu doktorant zastosował różne potencjały wymiennie-korelacyjne wdrożone w pakiecie programowym VASP: lokalny (LDA) i półlokalny (GGA), lokalny i półlokalny uzupełniony o wyraz Hubbarda U opisujący miejscowe oddziaływania kulombowskie, potencjał hybrydowy, w którym energia wymiany obliczona dokładnie w przybliżeniu Hartree'ego-Focka jest mieszana z energią wymiany obliczoną w ramach DFT oraz potencjał oparty na formalizmie funkcji Greena. Wyniki pokazują, że LDA oraz LDA+U zaniżają stałą sieci badanych związków, natomiast GGA oraz GGA+U zawyżają jej wartość. Najlepszą zgodność z eksperymentem (w granicach 0,3%) uzyskuje się, stosując potencjał hybrydowy HSE06. Z niejasnych dla recenzenta powodów weryfikacja tego stwierdzenia wymaga poszukiwania danych doświadczalnych w tabeli 2.1 umieszczonej 10 stron wcześniej niż tabela z wartościami obliczonymi. Szkoda, że dla uzyskania bardziej pełnego obrazu doktorant nie obliczał modułu ściśliwości i nie sprawdził jego zgodności z parametrami mierzonymi. Obliczenia struktury elektronowej pokazują, że uwzględnienie miejscowych korelacji w metodzie GGA+U poprawia wartość przerwy energetycznej w stosunku do GGA. Lepszą zgodność z eksperymentem zapewnia potencjał hybrydowy, a najlepszą zgodność uzyskuje się w ramach samouzgodnionej metody funkcji Greena (GW), ale kosztem znacznie wydłużonego czasu obliczeń.

W drugiej części rozdziału 3. doktorant przedyskutował wyniki obliczeń widm optycznych i strat energii elektronów w ZnO, AlN i GaN przeprowadzone przy pomocy oprogramowania Yambo wykorzystującego gęstości elektronowe wyliczone w programie Abinit. Wyniki uzyskane w ramach trzech różnych przybliżeń dla zależnej od czasu teorii funkcjonału gęstości: przybliżenia faz chaotycznych (RPA), adiabatycznego przybliżenia lokalnej gęstości (ALDA) oraz w modelu dalekozasięgowym jądra wymiennie-korelacyjnego (LRC) wskazują, że ten ostatni daje najlepszą zgodność niskoenergetycznych widm absorpcji w badanych półprzewodnikach zarówno z eksperymentem jak i z wynikami uzyskanymi z wielociałowego równania Bethego-Salpetera. Wyniki obliczeń widm strat energii elektronów uzyskane w ramach różnych przybliżeń nie wykazują istotnych różnic, a dobrą zgodność z eksperymentem otrzymuje się już na poziomie obliczeń w ramach RPA.

Rozdziały 4 i 5 są poświęcone właściwościom półprzewodnika półmagnetycznego - tlenku cynku (ZnO) domieszkowanego metalami z grupy IB układu okresowego (Cu, Ag, Au) oraz 3d (Mn). Obliczenia opisane w rozdz. 4 dotyczą zachowania się domieszek Cu, Ag i Au w akceptorowych lukach tlenowych oraz w dwóch donorowych położeniach międzywęzłowych o koordynacji okta- i tetraedrycznej. W części wstępnej doktorant przedstawił podstawowe równania i związki wynikające z opisu termodynamicznego zjawiska powstawania defektów punktowych (atomy domieszek w położeniach podstawieniowych i międzywęzłowych oraz luki tlenowe) w kryształach ZnO. Obliczenia przeprowadzone przy użyciu oprogramowania Vasp w ramach przybliżenia GGA i GGA+U pokazują, że w materiałach bogatych w tlen położenia międzywęzłowe są mniej korzystne energetycznie i atomy domieszek zajmują miejsca Zn. Spośród trzech metali szlachetnych jedynie domieszki Cu i Ag dają odpowiednio wysokie stężenia dziur przyczyniające się do zwiększenia przewodnictwa typu p. Wartość energii jonizacji zależy od przybliżenia użytego dla energii wymiany i korelacji i jest najniższa dla Ag. Ponieważ obliczona szerokość przerwy energetycznej jest istotnie zaniżona w stosunku do mierzonej, ekstrapolacja położenia poziomu

akceptorowego dla wartości przerwy energetycznej mierzonej doświadczalnie daje znacznie głębsze położenie poziomu akceptorowego atomu Ag. Pojedyncze atomy każdej z tych domieszek posiadają nieduży moment magnetyczny. Obliczenia dla par atomów tych domieszek pokazują, że będą one dążyły do tworzenia klastrów, co prowadzi do odkształcenia sieci i zaniku momentów magnetycznych na domieszkach.

Tlenek cynku domieszkowany Mn powyżej temperatury pokojowej wykazuje właściwości ferromagnetyczne i należy do klasy rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych. Doktorant badał ZnO domieszkowany 5,6% Mn (dwa atomy Zn były zastąpione przez Mn w superkomórce złożonej z 72 atomów ZnO). Dla trzech różnych konfiguracji Mn układ był dodatkowo domieszkowany pojedynczym atomem z grupy IB. Obliczenia wykonane w ramach GGA jak i GGA+U wskazują, że ZnO domieszkowany Mn jest antyferromagnetykiem. Antyferromagnetyczna orientacja momentów na jonach Mn jest spowodowana efektem nadwymiany. Dodatkowe domieszkowanie atomami grupy IB zmienia właściwości magnetyczne układu na ferromagnetyczne. Obliczenia doktoranta wskazują na istotną różnicę sprzężenia ferromagnetycznego Mn spowodowanego obecnością domieszek IB w zależności od stosowanego przybliżenia GGA lub GGA+U. W pierwszym z nich następuje to, gdy atomy domieszek znajdują się w bliskiej, natomiast w drugim, gdy są w dalszej odległości od atomów Mn.

Rozdział 6 poświęcony jest omówieniu badań azotku glinu o strukturze wurcytu domieszkowanego metalami przejściowymi 3d (V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co). Obliczenia zostały przeprowadzone w ramach przybliżenia GGA i GGA+U dla superkomórki złożonej z 32 atomów AlN, w której jeden lub dwa atomy Al zostały zastąpione atomami domieszki. Układ taki wykazuje właściwości magnetyczne, które zależą od wzajemnej odległości domieszek, relaksacji sieci i od uwzględnienia silnych korelacji układu wyrażonych przez parametr Hubbarda U. Dzięki zastosowaniu przez doktoranta oprogramowania Quantum-Espresso wartości parametru U mogły zostać wyznaczone w sposób samouzgodniony z pierwszych zasad przy wykorzystaniu teorii odpowiedzi liniowej. Dla wszystkich rozpatrywanych domieszek wyznaczone wartości tego parametru leżą poniżej 4 eV.

Jak wynika z powyższego przeglądu dokonań doktoranta, poświęcił on dużo uwagi wyborowi metody optymalnej dla wyznaczania badanych właściwości rozważanego układu. Wyniki przedstawione w rozprawie świadczą o tym, że doktorant bardzo dobrze opanował podstawy teoretyczne kilku złożonych metod symulacji z pierwszych zasad i zastosował je do obliczenia właściwości fizycznych ważnych układów.

Jak prawie każda praca, szczególnie tak obszerna, również ta nie jest wolna od usterek. Wspomniałem już wcześniej o niezbyt precyzyjnym sformułowaniu celów rozprawy w rozdz. 1. W pracy występuje także dużo usterek i niezręczności językowych, poczynając od str. 2, gdzie doktorant pisze „Jako jeden z tematów rozprawy doktorskiej postanowiłem wybrać ...”. Rodzi to pytanie o liczbę tematów rozprawy. Według obowiązujących wymogów rozprawa powinna być monotematyczna (i taka jest!), co nie przeszkadza, że w ramach określonego tematu porusza różne zagadnienia.

W rozdz. 2 zdarzają się pomyłki merytoryczne wynikające - moim zdaniem - z niestarannej redakcji. Na przykład, hamiltonian (2.3) nie jest hamiltonianem elektronowym, co sugeruje autor, bo zawiera oddziaływanie pomiędzy jądrami, którego z kolei doktorant nie uwzględnia w równaniu (2.5) opisującym stany jąder. Równanie (2.8) nie przedstawia reguły wariacyjnej, lecz energię oczekiwaną układu. Wyrażenia (2.12) na energię jednorodnego gazu elektronowego nie otrzymuje się z zastosowania rozwinięcia funkcji falowej w bazie fal płaskich, lecz z rozwiązania jednoelektronowego równania Hartree'ego-Focka dla pojedynczej fali płaskiej. Zdanie na str. 13: „Energia korelacji w przybliżeniu Hartree-Focka definiuje się czasami...” jest mylące, bowiem przybliżenie Hartree'ego-Focka nie definiuje energii korelacji.

Doktorant zdaje się także nie zauważać związku wyrażenia (2.31) na energię wymiany z wyrażeniem występującym w równaniu (2.12). W sformułowaniu drugiego twierdzenia Hohenberga-Kohna brakuje przymiotnika „uniwersalny” odnoszącego się do funkcjonu energii. Niewłaściwe jest nazywanie PBE „przybliżeniem” i używanie w pracy tego akronimu wymiennie z GGA, ponieważ PBE jest tylko jednym z funkcjonu przybliżenia GGA. Istotnym brakiem jest niepodanie żadnych odsyłaczy do literatury na temat programów Abinit i Quantum-Espresso.

Inne uwagi: nie rozumiem, jakie obliczenia doktorant ma na myśli, pisząc na str. 44: „...obliczenia metodą Hartree-Focka z wykorzystaniem „miękkich” pseudopotencjałów ...”? Używanie terminów typu „podział strefy Brillouina $6 \times 6 \times 6$ ” itp., dla określenia siatki punktów k (nie k -punktów, jak pisze doktorant) jest nieprecyzyjne i moim zdaniem niewłaściwe. Doktorant nie objaśnia, dlaczego, redukując gęstość siatki punktów k w kierunkach x i y , pozostawia niezmienną gęstość w kierunku z . Ponadto, porównywanie z wynikami innych autorów ma pełny sens, jeżeli podane są podstawowe parametry ich obliczeń (baza, liczba punktów k).

Innym przykładem problemów, jakie doktorant ma ze stroną redakcyjną i spójną prezentacją wyników, jest nazwanie pierwszej części rozdz. 3 „wstępem”, mimo że przedstawia ona wyniki wchodzące w skład rozprawy oraz pomimo tego, że liczy ona 15 stron, w porównaniu do 7 stron pozostałej (właściwej?) części 3.2. Poza tym nie wiadomo, do czego jest ona wstępem, ponieważ obliczenia widm optycznych i strat energii elektronów dyskutowane w drugiej części były wykonane przy pomocy innego programu i bazują na doświadczalnych stałych sieci.

Zwrot na str. 11: „... pojawienia nowego członu opisującego oddziaływanie wymienne i przez to nazywanego członem wymiennym” niczego nie wyjaśnia. Rażą takie zwroty jak „Istnieje wiele doniesień ...” (str. 38), ale nie podany został ani jeden odnośnik do prac! Poprawny termin „stała sieci” jest używany wymiennie z niepoprawnym „stała sieciowa”. Podobnie słowo „przekrywanie” (np. str. 13) zamiast „nakrywanie”. Niektóre akronimy (np. RKKY, str. 38, 39) wyjaśniane są dopiero kilka stron dalej po ich pierwszym użyciu. Doktorant nagminnie używa czasownika „policzyć” zamiast bardziej poprawnych „obliczyć” lub „wyliczyć”. W całej pracy nadużywany jest wyraz „człon” zamiast „wyraz”. We wszystkich tabelach i na rysunkach, dla oddzielenia miejsc dziesiętnych w ułamkach doktorant stosuje, niezgodnie z polską pisownią, kropki zamiast przecinków. „Energia formowania defektu” to po polsku „energia tworzenia defektu”. Na rysunkach powierzchni stałej magnetyzacji wartość magnetyzacji podana jest jedynie na rys. 4.9. Na pozostałych trzeba się domyślać, że jest ona taka sama. Ani razu nie podane są wskaźniki Millera przedstawianej płaszczyzny atomowej.

Wymienione wyżej uwagi krytyczne odnoszą się zasadniczo do strony redakcyjnej rozprawy i nie umniejszają mojej wysokiej oceny wartości merytorycznej rozprawy. Rozprawa nie zawiera spektakularnych wyników, ale stanowi rzetelny i wartościowy wkład doktoranta w poznanie i systematyzację właściwości kryształów półprzewodnikowych o strukturze wurcytu oraz prawidłowy opis teoretyczny właściwości rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych uzyskany przy pomocy zaawansowanych metod obliczeniowych fizyki ciała stałego. Może ona stanowić doskonałe źródło referencyjne dla wszystkich osób zajmujących się badaniem tych układów. Część wyników uzyskanych przez mgr. Kaczkowskiego została opublikowana w trzech pracach w czasopismach fizycznych o światowym obiegu a dwie dalsze są w przygotowaniu.

Konkludując, stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymogi ustawowe i jednoznacznie kwalifikuje doktoranta do otrzymania stopnia doktora nauk fizycznych. Dlatego wnoszę o dopuszczenie mgr. Jakuba Kaczkowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wrocław, 9 maja 2011r.

