

Recenzja

rozprawy doktorskiej magistra inżyniera Jakuba Kaczkowskiego pt.
” *Wpływ defektów na właściwości elektronowe i magnetyczne wybranych półprzewodników o strukturze wurcytu - obliczenia z pierwszych zasad*”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska poświęcona jest badaniom teoretycznym szerokiej klasy półprzewodników o strukturze krystalicznej wurcytu. Za pomocą silnych metod teoretycznych, opartych na kodach komputerowych *ab initio*, mgr J. Kaczkowski zbadał wpływ zarówno domieszek (głównie metali z grupy IB i metali 3d), jak i defektów na strukturę pasmową i własności magnetyczne wybranych półprzewodników. Szczególnie dużo miejsca poświęcił tlenkowi cynku (ZnO) i azotkowi glinu (AlN). Podjęta w rozprawie tematyka jest bardzo istotna zarówno ze względów poznawczych jak i praktycznych. Niedawno minęło właśnie 10 lat od opublikowania serii prac autorstwa H. Ohno (Sendai, Japonia), T. Dietla (Warszawa) i innych na temat rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych. Prace te dotyczyły przede wszystkim arsenku indu i galu domieszkowanych manganem. Okazało się, że układy te, przy odpowiednim stężeniu domieszek i napięciu elektrycznym na elektrodzie-bramce stają się ferromagnetykiem. Za magnetyzm odpowiedzialne są momenty magnetyczne na domieszkowych atomach Mn, które porządkują się za pośrednictwem oddziaływań poprzez dziury wprowadzane do układu w trakcie domieszkowania (mangan zachowuje się tu jak akceptor). Znaczenie tego odkrycia trudno przecenić, gdyż demonstrowa ono możliwość sterowania własnościami magnetycznymi układu za pomocą pola elektrycznego. Jest to jedno z podstawowych wymagań, jakie muszą być spełnione w elektronice przyszłości określanej mianem magnetoelektronika lub spintronika. Z początkowych oszacowań teoretycznych wynikało (T. Dietl, Science 2000), że niektóre ferromagnetyczne półprzewodniki, w tym ZnO domieszkowane manganem, mogą mieć temperaturę Curie przekraczającą nawet temperaturę pokojową. Powstała zatem lawina prac na ten temat, a zainteresowanie tą problematyką wciąż jest duże.

Mgr J. Kaczkowski włącza się w nurt tych badań podejmując w swojej pracy doktorskiej, udaną moim zdaniem, próbę systematycznego zbadania wybranych słabo domieszkowanych półprzewodników. Szczególną uwagę poświęca zagadnieniom dotyczącym: (i) stabilności struktury krystalograficznej w tym badaniu energii formowania defektów i rozkładu domieszek, a także (ii) szerokości przerwy energetycznej, poziomom domieszkowym i przejściom optycznym, oraz (iii) warunkom powstawania momentów magnetycznych na domieszkach i sprężeniu między nimi.

Praca doktorska jest starannie zredagowana i napisana w sposób przejrzysty, mimo że jest dość obszerna – liczy 187 stron. Składa się z sześciu rozdziałów i podsumowania, oraz dodatkowo ze spisu rysunków (56 pozycje), spisu tablic (17) i bibliografii (148 referencji). Lekturę pracy ułatwiają podsumowania częściowe, umieszczone na końcu poszczególnych

rozdziałów. Na uznanie zasługuje rzetelna, krytyczna (niekiedy samokrytyczna) dyskusja wyników własnych w konfrontacji z wynikami innych autorów (otrzymanymi na ogół innymi metodami numerycznymi). Jest to interesująca polemika naukowa, pokazująca że Autor doskonale zorientowany jest w literaturze przedmiotu i głęboko rozumie mechanizmy fizyczne zachodzące w badanych układach, jak również zdaje sobie sprawę z możliwości i ograniczeń używanych przez siebie (i przez innych) kodów komputerowych.

Początkowe rozdziały rozprawy doktorskiej mają charakter wprowadzający, poświęcone są dość szczegółowemu omówieniu metod obliczeniowych *ab initio* stosowanych do opisu domieszkowanych półprzewodników. Wprowadzenie sięga podstaw teorii ciała stałego, w tym metody Hartree, Hartree-Focka i zagadnienia korelacji elektronowych. Autor poświęca odpowiednią ilość miejsca przypomnieniu teoretycznych podstaw używanych najczęściej kodów *ab initio* do obliczeń struktury pasmowej i przypomina twierdzenia Hohenberga-Kohna i oparty na nich formalizm Kohna-Shama. Dyskutuje szczegółowo teorię funkcjonału gęstości, począwszy od wersji standardowej (LDA), poprzez przybliżenie gradientowe uwzględniające niejednorodność gęstości rozkładu elektronów, aż do metody DFT+U z dodatkowymi poprawkami korelacyjnymi typu Hubbarda. Ponadto Autor omawia szereg innych metod, w tym: (i) metodę GW, w której stosuje się technikę funkcji Grena z uwzględnieniem ekranowania kulombowskich oddziaływań, (ii) funkcjonały hybrydowe i (iii) funkcjonały zależne od czasu. Prezentacja tych metod jest ze wszech miar celowa, gdyż są one stosowane w rozprawie doktorskiej do wyznaczania przerwy energetycznej badanych półprzewodników, stałych sieciowych, jak również położenia poziomów domieszkowych i związanych z nimi przejść optycznych. Następnie Autor omawia strukturę krystalograficzną badanych materiałów, tj. strukturę wurcytu, wspomina też spokrewnioną z nią strukturę blendy cynkowej. W tabeli 2.1 przedstawia dane literaturowe dotyczące stałych sieciowych i przerw energetycznych szeregu półprzewodników, w tym ZnO i AlN. Z danymi tymi Autor będzie porównywał swoje wyniki w dalszej części rozprawy. Wstępna część rozprawy zamyka się dyskusją na temat półprzewodników półmagnetycznych (zwanych też rozcieńczonymi półprzewodnikami magnetycznymi), ze szczególnym uwzględnieniem oddziaływań wymiennych jakie w nich mogą występować, w tym nadwymiany, wymiany kinetycznej (model Zenera), modelu RKKY i podwójnej wymiany Zenera.

Oryginalne wyniki mgra J. Kaczkowskiego zawarte są w rozdziałach 3 – 6. Poniżej przedstawiam ich merytoryczną ocenę.

- Rozdział 3 poświęcony jest badaniom struktury elektronowej i parametrów sieciowych azotków kilku pierwiastków grupy III i tlenku cynku. Autor przetestował kilka kodów obliczeniowych z różnymi potencjałami korelacyjno-wymiennymi, pod kątem dokładności i czasu obliczeń. Praktyczny wniosek jaki wynika z tych badań sprowadza się do tego, że do wyliczenia parametrów sieciowych zadawalająco dokładny i ekonomiczny jest kod PBE+U, natomiast do wyznaczenia przerwy energetycznej należy używać bardziej kosztownej numerycznie samozgodnej metody GW. Wg mnie najbardziej interesujące wyniki tego rozdziału dotyczą absorpcyjnych widm optycznych i widm strat energii elektronów (EELS). Autor posłużył się tu zależną od czasu teorią funkcjonału gęstości, która pozwala wyznaczyć funkcję dielektryczną na poziome przybliżenia liniowej odpowiedzi. Przetestował też kilka przybliżeń na potencjał korelacyjno-wymienny i ustalił, które prowadzą do najlepszej zgodności z doświadczeniem.

- Głównym celem rozdziału 4 jest zbadanie własności rozcieńczonego półprzewodnika ZnO z domieszkami w postaci akceptorów IB (Cu, Ag, Au). Układy te były już badane metodami *ab initio* przez Yana i innych (odsyłacz [45]), sądzę że praca ta stanowiła inspirację dla Autora do podjęcia badań opisywanych w tym rozdziale. O ile jednak autorzy tamci motywowani byli potencjalnym zastosowaniem domieszkowanego ZnO do optoelektrycznych urządzeń nowej generacji, Doktorant skupił się na aspektach dotyczących spintroniki. Badał więc nie tylko energie formowania domieszek w zależności od lokalnych otoczeń, ale też momenty magnetyczne na domieszkach. W tym celu przeprowadził obliczenia w przybliżeniu PBE (Perdew, Burke, Enzerhof) i PBE+U. Istotnym wnioskiem wynikającym z tych badań jest to, że na odległych od siebie domieszkach (Cu, Au i Ag) powstają momenty magnetyczne, jednak domieszki wykazują tendencję do grupowania się, co w efekcie sprawia, że tylko miedź zachowuje moment magnetyczny. Wniosek ten jest dobrze uzasadniony i wynika z obserwacji, że lokowanie się domieszek w położeniach międzywęzłowych jest niekorzystne energetycznie i domieszki podstawiają się w miejsce Zn. Ponadto, energia formowania takich defektów jest najmniejsza, gdy atomy domieszkowe znajdują się blisko siebie. Autor tłumaczy zachowanie się momentów magnetycznych domieszek różnicą promieni jonowych.

Zgadzam się, że może to być ważny czynnik, ale oczekiwałbym w tym miejscu bardziej pogłębionej dyskusji i zwrócenie uwagi na fakt, że ze wzrostem masy atomowej domieszek wzrasta też rola sprzężenia spin-orbita i efektów relatywistycznych.

Stosowane przybliżenia dają zaniżone wartości przerwy energetycznej i energii jonizacji. Jak pokazuje Autor, te ostatnie można jednak znacznie poprawić, przez interpolację liniową wyliczonych wartości energii jonizacji i przerwy energetycznej - odpowiednio w przybliżeniu PBE i PBE+U - do wartości odpowiadających przerwie energetycznej wziętej z eksperymentu. Zastosowanie tego prostego tricku wskazuje na to, że doktorant jest dobrze zorientowany w literaturze przedmiotu i swobodnie operuje kodami komputerowymi.

- W kolejnym rozdziale (nr 5) Autor bada dobrze znany rozcieńczony półprzewodnik magnetyczny ZnO z manganem, a ponadto przeprowadza obliczenia dla ZnO:Mn z dodatkowymi domieszkami grupy IB (Cu, Ag, Au). O ile domieszkowanie miedzią było już przedmiotem badań innych autorów, to badanie efektu domieszkowania atomami Ag i Au w kontekście własności magnetycznych jest oryginalną koncepcją mgra J. Kaczkowskiego. Autor przeprowadził obliczenia w przybliżeniu PBE i PBE+U. Ustalił, że Cu jest lepszym akceptorem niż Ag i Au i wyliczył momenty magnetyczne na manganie dla kilku lokalnych otoczeń w fazie ferromagnetycznej i antyferromagnetycznej.

Wbrew przewidywaniom teoretycznym (patrz np. [42]) i niektórym eksperymentalnym wynikom, obliczenia Doktoranta prowadzą do wniosku, że faza antyferromagnetyczna jest bardziej stabilna niż ferromagnetyczna w przypadku ZnO:Mn. Sądzę, że wynika to z faktu, że nie zbadał on możliwości występowania luk cynkowych w ZnO. Z (niecytowanej w rozprawie) pracy doświadczalnej [Xu et al. APL **91**, (2007)] wyraźnie wynika, że takie właśnie defekty mają naturę akceptorową i sprzyjają równoległej polaryzacji momentów magnetycznych manganu. Jestem przekonany, że zbadanie tego rodzaju defektu nie stanowiłoby większego problemu, gdyż Autor poradził sobie z badanymi w podobnym kontekście zagadnieniami dotyczącymi luk tlenowych i azotowych. Chciałbym jednak w tym miejscu podkreślić, że mimo wyrażonego wyżej zastrzeżenia, uważam przyjętą w tym rozdziale metodę obliczeniową za odpowiednią, a uzyskane wyniki za interesujące. W przekonaniu tym utwierdza mnie otrzymanie poprawnych, zgodnych z danymi eksperymentalnymi, stałych sieciowych ZnO i ZnO:Mn, oraz rozsądne wartości lokalnych momentów magnetycznych w ZnO:Mn z domieszkami Cu, Ag i Au.

- W rozdziale 6, Doktorant bada półprzewodnik AlN o strukturze wurcytu domieszkowany metalami 3d (V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co). Zainteresowanie tym właśnie materiałem bierze się stąd, że jest on mniej zbadany od swoich odpowiedników na bazie Ga i In, a ponadto cechuje się mniejszym od nich sprzężeniem spin-orbita dzięki czemu posiada dłuższy czas koherencji spinowej i może okazać się także atrakcyjny z punktu widzenia zastosowań w magnetoelektronice. Do opisu zastosowano pakiet obliczeniowy w wersji umożliwiającej samozgodne wyznaczanie parametru U (formalizm PBE+ U). Jest to silna metoda obliczeniowa, wolna od arbitralnych parametrów dopasowania – a więc w pełni „z pierwszych zasad” - dająca wgląd w faktyczny wpływ domieszek metali 3d na własności elektronowe i magnetyczne badanego materiału. Podobnie jak w omawianych wcześniej rozdziałach, Autor zadbał o to, aby oprócz domieszkowanych półprzewodników opisanych teoretycznie przez innych badaczy, wziąć na warsztat także nowe układy (np. AlN:V lub AlN:Ni). Obok wspomnianej już kwestii oszacowania parametru (U) oddziaływania między elektronami d , punkt ciężkości tych badań leży w poszukiwaniu stabilnej fazy magnetycznej badanych półprzewodników w zależności od rodzaju domieszki i odległości między nimi. Przy czym, w tym rozdziale jak i we wcześniejszych, możliwe do realizacji koncentracje, oraz maksymalna odległość między domieszkami są ograniczone rozmiarami superkomórki, gdyż domieszki nie mogą oddziaływać ze swoimi własnymi obrazami w sąsiednich superkomórkach. Doktorant przeprowadził systematyczne badania dla wszystkich sześciu domieszek rozpatrując kilka typowych lokalnych rozmieszczeń. Układy były relaksowane w celu zminimalizowania energii badanych konfiguracji.

Odnotowując z uznaniem ogrom pracy włożony w te obliczenia, wypada zauważyć, że prezentacja wyników byłaby bardziej zwięzła gdyby ograniczyć (lub nawet pominąć) niektóre mało istotne informacje, jak np. dotyczące układów nierelaksowanych, czy też relaksowanych w fazie paramagnetycznej gdy ostatecznie realizuje się faza magnetyczna. Tym niemniej, wnioski wyciągnięte z tych badań, sprowadzające się do stwierdzenia, że relaksacja jest konieczna gdy domieszki leżą blisko siebie (wykazują skłonność do grupowania się) i że w niektórych wypadkach relaksacja może decydować o tym czy uporządkowanie jest antyferromagnetyczne czy też ferromagnetyczne – uważam za istotne i dobrze udokumentowane.

Jak wynika z przytoczonych wyżej uwag w trakcie omawiania poszczególnych rozdziałów, rozprawa wnosi istotny wkład do lepszego zrozumienia własności rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych o strukturze wurcytu. Autor opanował szereg nowoczesnych technik obliczeniowych, m.in. takie, które umożliwiają ponad standardowe uwzględnienie efektów korelacyjnych (smozgodna metoda PBE+ U) i wyznaczenie najistotniejszych parametrów charakteryzujących własności elektronowe, optyczne i magnetyczne badanych układów. Szczególnie skrupulatnie analizował energie formowania defektów i ich rozkład, pokazując jak czynniki te wpływają na stałe sieciowe, szerokość przerwy energetycznej, położenie poziomów domieszkowych i namagnesowanie.

Metoda superkomórek, oprócz ograniczenia już wspomnianego, ma jeszcze ten defekt, że wprowadza sztuczną nadstrukturę do badanego układu. Dla zminimalizowania tego problemu, w obliczeniach dotyczących stopów i układów domieszkowanych, należałoby stosować jak największe superkomórki – co jest raczej niepraktyczne ze względu na koszty. Z komentarzy Autora widać, że zdaje on sobie sprawę z tego problemu, co więcej oprócz rutynowo stosowanej komórki 72-atomowej robił też kontrolne obliczenia porównawcze z 32 i 128 atomami w komórce i nie zaobserwował znaczących różnic w otrzymanych wynikach. Dowodzi to dużej kultury komputerowej Doktoranta, w szerokim rozumieniu tego określenia, jako nie tylko sprawność w korzystaniu ze sprzętu i oprogramowania, ale także umiejętność interpretacji uzyskanych wyników i oceny ich wiarygodności.

Wniosek końcowy

Nie mam wątpliwości co do tego, że Doktorant z powodzeniem rozwiązał zadanie polegające na zbadaniu własności elektronowych i magnetycznych półprzewodników o strukturze wurcytu ZnO i AlN domieszkowanych manganem i metalami z grupy IB (Cu, Ag, Au) i metalami przejściowymi 3d. Na podkreślenie zasługuje fakt, że rozwinął On w sposób istotny dostępne w IFM PAN numeryczne metody obliczeniowe, implementując kilka nowoczesnych kodów komputerowych do badania układów z przerwą energetyczną. Doktorant przetestował te kody, dokonując analizy porównawczej wyników własnych z wynikami innych autorów, oraz zbadał po raz pierwszy kilka nowych układów – co uznaję za istotne osiągnięcie naukowe. W szczególności wysoko oceniam oryginalne rezultaty Doktoranta dotyczące: wyznaczenia parametru oddziaływania kulombowskiego U (formalizm PBE+ U) w półprzewodnikach AlN domieszkowanych metalami przejściowymi 3d, wyliczenie widm absorpcji i widm strat energii elektronów (EELS) dla ZnO i AlN, oraz oszacowania dotyczące procesu formowania defektów i tendencji domieszek do grupowania się.

W świetle powyższych uwag stwierdzam, że recenzowana rozprawa w pełni spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pana magistra inżyniera Jakuba Kaczkowskiego do publicznej obrony.


Stefan Krompiewski