

Warszawa, 25. kwietnia 2012 r.

Prof. dr hab. Grzegorz Karczewski
Instytut Fizyki
Polska Akademia Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Bukały

zatytułowanej:

„Analiza teoretyczna własności kryształów mieszanych PbTe/CdTe oraz nanostruktur utworzonych na bazie tych materiałów”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Bukały jest pracą teoretyczną, poświęconą analizie struktur półprzewodnikowych utworzonych na bazie tellurku ołowiu oraz tellurku kadmu. Praca napisana jest w języku polskim, liczy 114 stron tekstu wraz z ilustracjami oraz bogaty spis referencji.

Sole ołowiu należą do jednych z najstarszych i dzięki temu najlepiej poznanych związków półprzewodnikowych, jednakże nowe technologie wytwarzania warstw i struktur półprzewodnikowych, w tym przede wszystkim technika epitaksjalnego wzrostu warstw z wiązek molekularnych (MBE), otworzyły perspektywy modyfikacji ich własności i, w konsekwencji, nowych zastosowań tych materiałów. Zastosowanie technologii MBE pozwala, między innymi, hodować materiały IV-VI w kombinacji z materiałami II-VI, co prowadzi do powstania nowych heterostruktur, w których nośniki ładunku znajdują się w wąsko-przerwowym materiale IV-VI a ich ruch w przestrzeni ograniczony jest wysokimi barierami energetycznymi związanymi z szeroko-przerwowym materiałem bariery typu II-VI. Klasycznym przykładem takiego układu materiałowego są heterostruktury PbTe/CdTe, których własności strukturalne i elektronowe badała mgr Małgorzata Bukała.

Mgr Małgorzata Bukała postawiła sobie za cel przeprowadzenie analizy własności strukturalnych i elektronowych struktur półprzewodnikowych w systemie materiałowym PbTe/CdTe poczynając od najprostszyc – kryształów objętościowych PbTe i CdTe, poprzez objętościowe kryształy mieszane $Pb_{1-x}Cd_xTe$ do struktur o ograniczonej wymiarowości – studni kwantowych, nanodrutów oraz kropek kwantowych na bazie PbTe i CdTe. Struktury te autorka analizowała przy pomocy metod z pierwszych zasad bazujących na teorii funkcjonału gęstości oraz przy użyciu przybliżenia ciasnego wiązania.

Bardzo wysoko oceniam wybór tematyki badań podjętych przez doktorantkę. Po pierwsze, układ materiałowy PbTe/CdTe jest unikalny ze względu na swoje własności krystaliczne szczegółowo omówione przez autorkę. Po drugie, jest to układ o dużym potencjale aplikacyjnym w zastosowaniach termoelektrycznych. Po trzecie zaś, ten system materiałowy jest od lat wytwarzany i bardzo intensywnie badany doświadczalnie w oddziale I Instytutu Fizyki PAN. Nieczęsto zdarza się, że teoretycy chcą włączyć się w badania eksperymentalne, wręcz technologiczne jak ma to miejsce w tym przypadku. Włączenia się mgr Bukały w nurt badań eksperymentalnych i technologicznych uważam za ogromną zaletę tej pracy. Trzeba również dodać, że tematyka rozprawy pani mgr Bukały dotyczy struktur półprzewodnikowych o obniżonej wymiarowości, a więc wpisuje się w niezwykle aktualne obecnie badania w dziedzinie nanotechnologii.

O aktualności, atrakcyjności i wysokim poziomie badań prowadzonych przez mgr Bukałę najlepiej świadczy fakt, że wyniki przedstawione w rozprawie zostały opublikowane zostały w sześciu publikacjach (2 Acta Physica Polonica , Physica E, Crystal Growth and Design, Nanoscale Research Letters i Physical Review B) oraz były prezentowane na wielu konferencjach międzynarodowych. Trzeba dodać, że mgr Bukała jest też autorką czterech innych publikacji oraz prezentacji konferencyjnych niezwiązanych z tematem jej rozprawy doktorskiej.

Organizacja rozprawy oraz forma prezentacji poszczególnych problemów i wyników jest bez zarzutu. Po przedstawieniu głównych celów rozprawy w rozdziale I, rozdział II stanowi wprowadzenie do podstawowych zagadnień dotyczących badań pani mgr Bukały. W części tej autorka omawia podstawowe własności strukturalne i elektronowe objętościowych kryształów PbTe i CdTe, wpływ ograniczenia wymiarowości na własności struktur

półprzewodnikowych oraz przedstawia krótkie wprowadzenie do zjawiska termoelektrycznego, szczególnie w aspekcie zastosowań krysztalów mieszanych $Pb_{1-x}Cd_xTe$ oraz nanostruktur na bazie PbTe. Rozdział III stanowi omówienie metod obliczeniowych zastosowanych przez autorkę, tzn. metody *ab initio* oraz metody ciasnego wiązania. Podane i omówione tu są również parametry kodu obliczeniowego i inne szczegóły warsztatowe. Ponieważ nie jestem specjalistą w dziedzinie metod obliczeniowych nie podejmuję się oceny informacji zawartych w rozdziale III. Jednakże, na podstawie tych wstępnych rozdziałów nawet laik może stwierdzić, że mgr Buwała była dobrze przygotowany do podjęcia zadań badawczych wyznaczonych przez promotora.

Główną, bardzo interesującą częścią rozprawy pani mgr Buwały jest rozdział IV, w którym przedstawione są wyniki otrzymane przez autorkę. Wyniki te można podzielić na pięć, omówionych poniżej grup.

- Autorka przeprowadziła wnikliwą analizę własności strukturalnych i elektronowych krysztalów objętościowych PbTe i CdTe w oparciu o wyniki obliczeń otrzymywanych metodą *ab initio* i z modelu ciasnego wiązania. Pokazała ona, że do poprawnego opisu struktur elektronowych PbTe i CdTe należy użyć przybliżenia ciasnego wiązania z uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita. Dla poprawienia opisu stanów elektronowych PbTe w okolicy przerwy wzbronionej w punkcie L strefy Brillouina autorka przeprowadziła obliczenia nowej parametryzacji dla tego materiału, dzięki czemu uzyskała wartości poprzecznej i podłużnej masy efektywnej zgodne z wynikami doświadczalnymi. To ważny wynik, ponieważ dotychczas nie udawało się poprawnie obliczyć mas w PbTe.
- Autorka przeprowadziła studia stabilności krystalicznej krysztalów mieszanych $Pb_{1-x}Cd_xTe$. Ich celem było określenie składu, dla którego następuje przejście pomiędzy strukturą soli kuchennej a strukturą blendy cynkowej. W rezultacie wykazała, że w krysztalach mieszanych $Pb_{1-x}Cd_xTe$ struktura soli kuchennej jest stabilna w prawie całym zakresie składów aż do $x = 80\%$ Cd. Bardzo interesującym jest wynik obliczeń struktury pasmowej $Pb_{1-x}Cd_xTe$, który pokazuje, jak zmieniają się przerwy energetyczne w różnych punktach strefy Brillouina w funkcji składu krysztalu. Na tej podstawie autorka mogła wyjaśnić znany z eksperymentu fakt, że w stopach trójskładnikowych na bazie PbTe wyższa wartość składu zwiększa rolę dziur ciężkich

w transporcie elektronowym. Ma to istotne znaczenie praktyczne, ponieważ od gęstości stanów na poziomie Fermiego zależy współczynnik Seebeck'a.

- Przy pomocy metod *ab initio* autorka modelowała struktury jednowymiarowe z PbTe (nanodrutu) i badała ich stabilność. Modelowanie struktury krystalicznej nanodrutów PbTe pokazało, że tak jak w strukturach objętościowych nanodrutu PbTe krystalizują w strukturze soli kuchennej i w porównaniu z innymi możliwymi strukturami krystalicznymi jest to struktura bardzo stabilna. Z wyników tych autorka wysnuła wniosek, że jednowymiarowe nanodrutu PbTe powinny być wolne od błędów ułożenia. Na podkreślenie zasługuje fakt, że badania nanodrutów PbTe zostały podjęte i przeprowadzone zostały przez mgr Bukałę w celu wyjaśnienia wyników eksperymentalnych otrzymanych w ON1.
- Następnym obiektem zainteresowania mgr Bukały były własności strukturalne oraz elektronowe międzypowierzchni PbTe/CdTe i co za tym idzie własności studni kwantowych PbTe z barierami CdTe. Metodą *ab initio* wyznaczyła ona geometrie atomowe oraz energie swobodne międzypowierzchni PbTe/CdTe w trzech kierunkach krystalicznych [100], [110] oraz [111], z których najbardziej korzystna energetycznie okazała się międzypowierzchnia w kierunku [110]. Dla tego kierunku autorka obliczyła wartość nieciągłości pasma walencyjnego (0.19 eV), którą wykorzystała do analizy zależności przerwy energetycznej od szerokości studni PbTe w matrycy CdTe. Autorka wprawdzie nie uzyskała dobrej zgodności ilościowej z danymi eksperymentalnymi, ale bardzo drobiazgowo przedyskutowała najbardziej prawdopodobne źródło tej niezgodności, mianowicie naprężenia niedopasowania oraz naprężenia termiczne.
- Ostatnim tematem badań mgr Bukały była analiza własności strukturalnych i elektronowych nanowytrąceń półprzewodnikowych, tj. nanodrutów PbTe w CdTe oraz anty-drutów i anty kropek CdTe w PbTe. Autorka przeanalizowała wpływ nanowytrąceń o różnej wielkości i kształcie na gęstość stanów elektronowych w pobliżu poziomu Fermiego oraz przedyskutowała wpływ zmodyfikowanej gęstości stanów na współczynnik Seebeck'a w takich układach.

Mimo bogactwa wyników, które otrzymała mgr Bukała rozprawa zostawia pewien niedosyt. Wiąże się to z tym, że choć był to w założeniu jeden z głównych motywów podjęcie badań systemu PbTe/CdTe, rozprawa nie daje recepty, lub choćby wskazówki, jak

otrzymać dobry materiał termoelektryczny o maksymalnie dużym parametrze ZT. Zdaję sobie sprawę, że metody obliczeniowe, które zostały tu zastosowane nie nadają się do obliczenia tego parametru, ale mając gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego w materiale trójskładnikowym $Pb_{1-x}Cd_xTe$ oraz w PbTe z wytrąceniami CdTe, oraz przy pewnych założeniach co do innych parametrów, można by pokusić się aby metodami analitycznymi oszacować ZT. Byłoby to bardzo cenne dla technologów.

Rozprawa napisana jest jasno, zrozumiale i w większości bardzo dobrą polszczyzną. Rozprawa zawiera niewielką liczbę potknięć językowych i edytorskich, które nie mają znaczenia dla meritum pracy. Szata graficzna pracy zasługuje na wyróżnienie – edycja tekstu jest bardzo staranna, tekst ilustrowany jest bardzo porządnymi, w większości kolorowymi rysunkami.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Bukały jest w pełni oryginalna i prezentuje wysoki poziom naukowy. Zawiera ona bardzo bogaty materiał dotyczący obliczeń i symulacji numerycznych wykonanych przez doktorantkę. W wyniku swoich obliczeń modelowych autorka uzyskała wiele cennych rezultatów pozwalających lepiej zrozumieć wyniki doświadczalne. Dzięki temu praca doktorska mgr Bukały istotnie poszerza wiedzę i zrozumienie zjawisk fizycznych występujących w nanostrukturach półprzewodnikowych PbTe/CdTe.

Uważam, że rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Bukały spełnia wymogi formalne i zwyczajowe stawiane przez odnośne przepisy rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgr Małgorzatę Bukalę do publicznej obrony pracy.