

Stanisław Krukowski
Instytut Wysokich Ciśnień PAN
01-142 Warszawa
ul Sokołowska 29/37

Rada Naukowa
Instytutu Fizyki PAN
W Warszawie

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Bukaly pt.
*Analiza teoretyczna właściwości kryształów mieszanych PbTe/CdTe oraz nanostruktur
utworzonych na bazie tych materiałów***

Praca doktorska mgr Małgorzaty Bukaly pt. „*Analiza teoretyczna właściwości kryształów mieszanych PbTe/CdTe oraz nanostruktur utworzonych na bazie tych materiałów*” wykonana pod kierunkiem prof. nzw. dr hab. Ryszarda Buczko w Instytucie Fizyki PAN jest poświęcona badaniom własności strukturalnych oraz elektronowych półprzewodników mieszanych PbTe/CdTe oraz nanostruktur zbudowanych w oparciu o te półprzewodniki za pomocą metod fizyki teoretycznej, a w szczególności za pomocą obliczeń kwantowych metodami ab initio oraz ciasnego wiązania. Obliczenia ab initio zostały wykonane za pomocą kodu komercyjnego Vienna ab initio Simulation Package (VASP) opartego na metodzie funkcjonału gęstości (density functional theory – DFT), natomiast obliczenia ciasnego wiązania zostały wykonane za pomocą programu skonstruowanego przez promotora rozprawy, prof. nzw. dr hab. Ryszarda Buczko.

Rozprawa doktorska składa się z 5 głównych rozdziałów oraz opisu dorobku naukowego autorki rozprawy i spisu literatury. W rozdziale I autorka opisuje cel prac, strukturę rozprawy w sposób jasny i zwięzły. Jest to dobre wprowadzenie do przedmiotu rozprawy. Rozdział II obejmuje przedstawienie podstawowych własności tellurku ołowiu oraz tellurku kadmu, ich budowy krystalograficznej i własności elektronowych. Ponadto w rozdziale tym zostały przedyskutowane własności struktur niskowymiarowych, w sposób bardzo podstawowy, bez odniesienia do badanych materiałów. Jest to więc w zasadzie powtórzenie pewnego rozdziału mechaniki kwantowej. Kolejnym zagadnieniem jest dyskusja kryształów mieszanych nanostruktur na bazie PbTe. Dla odmiany ta część wprowadzenia dyskutuje własności materiałów w sposób szczegółowy co dobrze wprowadza w zagadnienia własności tych kryształów. Ostatnia część tego rozdziału wprowadza własności termoelektryczne, dobrze ilustrując to zagadnienie. Kolejny rozdział jest poświęcony metodom obliczeniowym ab initio i ciasnego wiązania. Autorka wprowadza podstawy obliczeniowe metody DFT oraz ciasnego wiązania, a następnie dyskutuje ich implementacje w programie VASP. Główne wyniki otrzymane w tej rozprawie zawarte są w rozdziale 5, w tym własności kryształów mieszanych i nanostruktur. Ostatnim rozdziałem rozprawy jest podsumowanie zwięzłe opisujące wyniki otrzymane w tej rozprawie. Jest to dobre przedstawienie otrzymanych wyników. Literatura w sposób wyczerpujący ilustruje stan wiedzy na świecie w opisywanych zagadnieniach.

W zasadzie główna część pracy jest zawarta w rozdziale 4 dlatego tylko te wyniki zostaną omówione dokładniej. Pierwsza część tego rozdziału jest poświęcona wynikom DFT otrzymanym za pomocą programu VASP. Otrzymane dane nie są nowe i służą one w zasadzie

do weryfikacji parametryzacji użytej w programie VASP. Wyniki te wskazują na dobrą zgodność parametrów sieci, przy błędzie około 1% i niezbyt dobre wyniki dla własności mechanicznych, dla których otrzymano odchylenie około 20% od wartości doświadczalnych. W zasadzie takie wyniki otrzymywano również dla innych układów i były one podstawą do modelowania ich własności. Ponadto zgodnie ze znanymi wcześniej wynikami dla innych półprzewodników, przybliżenie DFT nie odtwarza dobrze wielkości przerwy energetycznej, a nawet błędnie odtwarza strukturę pasmową. Autorka stwierdza że uwzględnienie oddziaływania spin-orbita nie prowadzi do usunięcia błędu. Jest to zrozumiałe gdyż problem nie leży w pominięciu tego oddziaływania. Stwierdza że przybliżenie ciasnego wiązania zapewnia lepszą zgodność z wynikami pomiarów. Chciałbym zaznaczyć jednak otrzymuje się to kosztem znacznego pogorszenia dokładności obliczeń, dlatego należy stosować metody DFT zawsze gdzie można uzyskać wyniki. Należy podkreślić że obecnie są rozwijane inne przybliżenia, które pozwalają uzyskiwać właściwe wartości przerwy energetycznej, co otwiera drogę do takich obliczeń w przyszłości. Autorka wymienia niektóre w nich słusznie stwierdzając, że wymagają one znacznych zasobów i nie można ich stosować do dużych układów. Jednak obecnie jest również dostępne przybliżenie LDA-1/2, które nie wymaga znacznego zwiększenia zasobów i możliwe jest do zastosowania w rozważanych przypadkach. Jest to interesująca alternatywa dla obliczeń ciasnego wiązania do rozważenia przez autorkę rozprawy w przyszłości.

Kolejnym zagadnieniem są własności kryształów mieszanych PbCdTe. Autorka zastosowała metodę DFT do wyznaczenia struktury stopów trójskładnikowych PbCdTe. Używano superkomórek $2 \times 2 \times 2$ dla kryształów PbTe o strukturze soli kuchennej oraz CdTe o strukturze blendy cynkowej zawierających 64 atomy w których sukcesywnie podmieniano atomy ołowiu i kadmu. Otrzymano energie całkowite kryształów mieszanych i wyznaczono ich stabilność strukturalną. Są to ciekawe wyniki, interesujące dla wielu badaczy, zwłaszcza ze względu na fakt że dotyczą związków o różnej strukturze krystalograficznej. Inne interesujące wyniki dotyczą struktury pasmowej tych związków. Otrzymano strukturę pasmowa związków mieszanych i wyznaczono gęstości stanów elektronowych co może mieć duże znaczenie dla wyznaczenia współczynników siły termoelektrycznej tych kryształów.

Innym istotnym zagadnieniem są rozważane struktury nanodrutów kwantowych PbTe o strukturze soli kuchennej. Otrzymano zrelaksowaną strukturę nanodrutów za pomocą obliczeń z pierwszych zasad. Badano zależność struktury od średnic drutu, przy czym atomy na brzegu miały niewysyczone wiązania. Wynik wskazują że energia nanodrutów zależy od średnicy w sposób typowy dla występowania efektu Gibasa-Thomsona. Natomiast nie zaobserwowano powstawania struktury amorficznej typowej dla cienkich warstw innych półprzewodników np. SiC.

Kolejnym zagadnieniem rozprawy było wyznaczanie własności płaskich nanostruktur dwuwymiarowych, w tym studni kwantowych i heterostruktur PbTe/CdTe. Ponieważ kryształy te mają różne struktury krystalograficzne, przesunięto podsieci obydwu związków uzyskując wspólna podsieć Te w całej superkomórce. W wyniku tego zbudowano zarówno heterostruktury jak i studnie kwantowe. W ramach teorii ciasnego wiązania otrzymano struktury pasmowe w funkcji szerokości studni oraz energie swobodne heterostruktur. Wyniki te są bardzo ciekawe, wydaje się jednak że pożyteczne byłoby zastosowanie obliczeń z pierwszych zasad do otrzymania takich własności w dokładniejszym formalizmie DFT co daje się przełożyć na znaczne efekty publikacyjne.

Otrzymano również własności obiektów jedno i zerowymiarowych, w tym nanodrutów i kropek kwantowych zarówno PbTe w matrycy CdTe jak i CdTe w matrycy PbTe. Rozważane były więc kropki kwantowe PbTe/CdTe jak i antykropki kwantowe CdTe/PbTe. Badania prowadzono w modelu ciasnego wiązania. Dla nanodrutów PbTe/CdTe zaobserwowano powstawanie podpasem elektronowych zależnych od średnicy drutów.

