

Recenzja pracy doktorskiej mgr Pawła Jakubasa „Theory of generation of Frenkel pairs in semiconductors: consequences for electric, magnetic and structural properties”

Rozprawa doktorska pana Pawła Jakubasa poświęcona jest badaniom defektów w kilku, ważnych dla zastosowań, półprzewodnikach. Defekty, które głównie interesowały autora to defekty Frenkla, często też nazywane parami Frenkla. Powstają one wówczas, gdy atom kryształu zostaje przesunięty ze swojego położenia równowagowego w kryształ do metastabilnego położenia międzywęzłowego. W wyniku tego powstaje para oddziałujących defektów: luka oraz atom międzywęzłowy. Poza parami Frenkla autor rozprawy bada również natywne defekty w pewien sposób z parami Frenkla spokrewnione, tzn. izolowane luki oraz izolowane atomy w położeniach międzywęzłowych. Wszystkie tego typu defekty mają duży wpływ na własności elektronowe oraz optyczne półprzewodników. Duża ilość defektów pogarsza między innymi własności transportowe materiału. Badanie ich, poza walorami poznawczymi, ma więc również znaczenie dla ewentualnych zastosowań materiałów półprzewodnikowych oraz dla projektowania materiałów o możliwie doskonałej strukturze.

Rozprawa ma charakter teoretyczny i opiera się na obliczeniach z pierwszych zasad opartych na teorii funkcjonatu gęstości. Użyte tu zostały przybliżenia lokalnej gęstości oraz uogólnionych gradientów dla efektów korelacji i wymiany. Tego typu metoda jest optymalną, ogólnie uznaną i szeroko stosowaną teoretyczną metodą badania własności zlokalizowanych defektów. W pierwszej części rozprawy autor dosyć szczegółowo opisuje teoretyczne podstawy, na których opiera swoje obliczenia. Dużo miejsca poświęca na dyskusję sposobu wyznaczania energii tworzenia defektu, stosowanych przybliżeń i koniecznych do uwzględnienia poprawek. Autor posługuje się powszechnie stosowaną metodą badania nie tyle pojedynczego defektu w nieskończonym kryształ co raczej nieskończonego periodycznego układu defektów z jednym defektem przypadającym na możliwie dużą komórkę elementarną. Metoda ta upraszcza w znacznym stopniu rachunki, jednak w celu wyznaczenia własności pojedynczego defektu zmusza autora do badania zbieżności wyników zależnych od rozmiaru komórki elementarnej oraz do uwzględniania wielu poprawek. Wyznaczanie zbieżnej energii tworzenia naładowanych defektów umożliwia między innymi uwzględnianie poprawek od wpływu potencjału tła, jak również od kulombowskiego oddziaływania defektów między sobą. Poprawki te zależą od rozmiaru komórki. Wzory dla ich wyznaczenia podane zostały w pracy z niewłaściwymi znakami. Błąd ten jednak ma jedynie charakter pomyłki w tekście, gdyż podane przykłady badania zbieżności energii tworzenia pokazują, że poprawki zostały uwzględnione właściwie. Autor omawia także szczegółowo sposób

wyznaczania barier potencjału dla defektów metastabilnych, do których należą pary Frenkla.

W dalszej części pracy omówione zostały wyniki otrzymane dla defektów w CdTe, ZnTe oraz w kryształach mieszanych CdZnTe. Autor badał luki zarówno kationowe jak i anionowe, dodatkowe kationy w międzywęzłowych położeniach oraz różne możliwe typy par Frenkla. Można tu znaleźć bardzo szczegółowe dane dotyczące symetrii oraz energii zlokalizowanych na defektach stanów elektronowych, energetyczne gęstości stanów jak i przestrzenne gęstości ładunku, zmiany położenia atomów wokół luk, zależności energii tworzenia od poziomu Fermiego. W dodatku wszystkie te wyniki podane są dla różnych możliwych stanów ładunkowych defektów jak i dwu różnych warunków wzrostu kryształu: wzrostu przy nadmiarze kationów oraz przy nadmiarze anionów. Umożliwia to badanie jakie defekty i w jakim stanie ładunkowym tworzyć się mogą w zależności od warunków wzrostu jak i poziomu domieszkowania. Nie poprzestając na tym autor bada także dyfuzję defektów, skupiając się głównie na szukaniu możliwych ścieżek dyfuzji jak i wyliczaniu wartości pokonywanych przez nie barier potencjału. W przypadku tworzenia par Frenkla pokazuje zależności energii od odległości od położenia równowagi atomu tworzącego parę. Przy okazji pokazuje różnice pomiędzy parami Frenkla a bardziej znanymi i dobrze przebadanymi stanami DX. Bada stabilność obu typów defektów i podaje bariery zarówno na ich tworzenie jak i rekombinacje. Okazuje się, że aczkolwiek zarówno anionowe jak i kationowe pary Frenkla mogą powstawać w tych materiałach to z powodu odmiennego elektrostatycznego oddziaływania z sąsiadami kationowe defekty mają mniejsze energie tworzenia. Autor pokazuje, że domieszkowanie wpływa w sposób istotny na zmianę barier zarówno na tworzenie jak i rekombinację defektów. Domieszkowanie typu p obniża bariery defektów anionowych natomiast typu n defektów kationowych. W szczególności obserwowane znaczne obniżenie przewodnictwa CdZnTe wraz z domieszkowaniem typu n oraz zmiana innych własności tego materiału mogą być wytłumaczone według autora, tworzeniem się kationowych par Frenkla. Autor sugeruje, że mogą one być także odpowiedzialne za obserwowane tak zwane „ciemne stany”, które wpływają na pogarszanie się własności diod świecących budowanych na bazie tego materiału.

Oddzielną częścią pracy jest omówienie możliwego wpływu par Frenkla na magnetyczne własności mieszanego kryształu CdZnMnTe. Autor pokazuje, że w zależności od wzajemnego położenia atomów Mn oraz kationu wchodzącego w skład pary Frenkla, antyferromagnetyczne krótko zasięgowe oddziaływanie może zostać zniszczone przez obecność pary. Jednocześnie ustala się oddziaływanie ferromagnetyczne mediowane przez wchodzącą w skład pary lukę. Tego typu efekt tłumaczyć może obserwowaną zależność własności magnetycznych badanego materiału od jego jakości.

Poza wynikami dogłębnych badań defektów w materiałach II-VI utworzonych z Cd, Zn i Te Paweł Jakubas w ostatniej części swojej pracy przedstawia także szereg wyników uzyskanych dla par Frenkla w GaAs, SiC, ZnO oraz GaN. Pokazuje, że w

przeciwieństwie do SiC oraz GaN o strukturze wurcytu, gdzie energia tworzenia par Frenkla w jest bardzo wysoka, w ZnO typu p mogą one powstawać stosunkowo łatwo, co dyskwalifikuje ten materiał jako możliwy do zastosowań w przyrządach działających w wysokich temperaturach lub przy wysokich napięciach. Pokazuje również, że w badanych kryształach o strukturze wurcytu mogą się tworzyć jedynie pary Frenkla na podsieci anionowej. W ZnO oraz w GaN stabilizowane są one poprzez tendencję do tworzenia par odpowiednio tlenowych lub azotowych.

Pan Paweł Jakubas przedstawił obszerną pracę z imponującą jak na pojedynczy doktorat ilością wyników. Część z nich potwierdza wyniki otrzymane poprzednio przez innych autorów, jednak ich większość jest nowa i poszerza w sposób istotny wiedzę na temat defektów w badanych materiałach. Praca napisana jest w języku angielskim, jest dobrze ułożona logicznie i przejrzysta. Poza drobnymi pomyłkami nie znalazłem w niej błędów merytorycznych. Miałbym jedynie pewne wątpliwości co do zasadności stosowania przez wielu autorów, w tym także przez autora tego doktoratu, poprawek do energii stanów defektów wynikających z niedoszacowania wartości przerw energetycznych w metodzie opartej na przybliżeniach GGA. O ile ma to pewien sens dla stanów nieobsadzonych, to w przypadku stanów obsadzonych kłóci się z podstawową ideą metody DFT, czyli wyznaczania stanu podstawowego całego układu. Jeśli uważamy, że poprawnie dostajemy stan podstawowy układu, to też musimy zgodzić się, że służące do osiągnięcia tego celu obsadzone stany Kohan-Shama mają poprawnie wyznaczone energie.

Praca zawiera wiele czytelnych tabel, wykresów i ilustracji pomagających w zrozumieniu przedstawianego materiału. Czasem brakowało mi jedynie pewnego przełożenia podawanych wartości energii tworzenia jak i wielkości barier na związaną z nimi spodziewaną gęstość defektów, jak i spodziewany czas życia defektów metastabilnych. W przypadku ZnO oraz GaN ciekawą też byłaby dyskusja na temat możliwości tworzenia się wysoko spinowych stanów elektronowych par Frenkla i ich wpływu na badane własności. Pan Jakubas nie uwzględnił polaryzacji spinowej w swoich obliczeniach, jednak możliwość istnienia tego typu stanów na lukach kationowych w tych materiałach została niedawno pokazana przez panią Oksanę Volnianską w jej doktoracie.

Uważam pracę doktorską pana Pawła Jakubasa za ciekawą, merytorycznie bardzo dobrą i zasługującą na wyróżnienie. Uważam również, że spełnia ona wszelkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr Pawła Jakubasa do publicznej jej obrony.

Ryszard Buczek