

Prof. Andrzej Jezierski
Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk
w Poznaniu

Poznań, 21.08.2015 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Tomasza Zakrzewskiego pt.

"Struktura elektronowa jonów Cr, Mn, Fe i Co w GaN i AlN; obliczenia LDA i LDA+U"

Rozprawa doktorska mgra Tomasza Zakrzewskiego ma charakter teoretyczny. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Piotr Bogusławski. Praca została wykonana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Powiązanie złożonych obliczeń teoretycznych z pierwszych zasad z wynikami doświadczalnymi należy uznać za istotne osiągnięcie. Wyniki rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w Acta Phys Polon (2), J. Chem. Phys. (1) oraz przedstawione na 9 międzynarodowych konferencjach. Zagadnienia rozpatrywane w rozprawie są bardzo aktualne. Istotnym problemem w obliczeniach z pierwszych zasad jest uwzględnienie korelacji elektronowych. W literaturze znane są różne metody obliczeniowe (LDA+U, GW, SIC, potencjały hybrydowe). W rozprawie doktorskiej mgr Tomasz Zakrzewski podjął się zbadania wpływu parametru U w przybliżeniu GGA+U na strukturę elektronową oraz właściwości magnetyczne półprzewodników półmagnetycznych GaN i AlN z domieszkami. Temat rozprawy jest integralnie związany z tematyką badawczą Instytutu Fizyki PAN w Warszawie.

Rozprawa doktorska obejmuje 88 strony, na których mgr Tomasz Zakrzewski przedstawił swoje wyniki. Autor we wstępie określił cel pracy w świetle aktualnych wyników doświadczalnych i teoretycznych. Mgr T. Zakrzewski pisze, że celem pracy jest obliczenie struktury elektronowej jonów metali przejściowych oraz porównanie wyników teoretycznych z eksperymentem. Rozprawa składa się z pięciu części. Poza wstępem i podsumowaniem rozprawa zawiera trzy główne rozdziały. W rozdziale II przedstawione zostały w krótkiej

formie podstawy teoretyczne, w tym metoda wyznaczania wartości parametru U metodą liniowej odpowiedzi oraz przedstawiony został model teoretyczny. Obliczenia struktury elektronowej zostały wykonane z wykorzystaniem pakietu Quantum Espresso z użyciem ultramiękkich pseudopotencjałów Vanderbilta. Obliczenia zostały wykonane dla komórek 64 i 72 atomowych. Na zakończenie tego rozdziału mgr T. Zakrzewski przedstawił obliczoną zależność energii stanów domieszkowych oraz energii wzbudzeń wewnątrz-centrowych od rozmiarów superkomórki. Obliczenia zostały wykonane dla domieszek Cr w GaP. Dwa kolejne rozdziały (III i IV) stanowią główną część rozprawy doktorskiej.

Rozprawa doktorska mgra Tomasza Zakrzewskiego zredagowana jest przejrzyście i starannie. Autor przedstawił obliczenia struktury elektronowej jonów Cr, Mn, Fe i Co w półprzewodnikach GaN i AlN. Istotnym elementem rozprawy jest uwzględnienie korelacji elektronowych w przybliżeniu GGA+U.

Jak już wspominałem, główne wyniki obliczeń zostały przedstawione w rozdziałach III i IV rozprawy.

W rozdziale III mgr T. Zakrzewski przedstawił obliczenia struktury elektronowej azotku galu GaN domieszkowanego metalami przejściowymi : Fe , Mn, Cr oraz Co. W podrozdziale 1 przedstawiona została struktura pasmowa GaN. Zabrakło mi informacji o położeniach atomów i parametrach sieciowych. Konkluzją tej części jest wniosek, że dla $U(N)=5$ eV wartość przerwy energetycznej jest zgodna z wynikami doświadczalnymi. Taką wartość $U(N)$ Autor zastosował w dalszych obliczeniach. Wpływ domieszki metali przejściowych na strukturę elektronową i właściwości magnetyczne Autor obliczał dla superkomórek zawierających 72 atomy. Przyjęte wartości parametru $U(TM)$ są zbliżone do wartości spotykanych w literaturze. Zabrakło mi informacji o położeniu domieszki oraz czy parametry sieciowe zmieniały się dla różnych jonów metalu przejściowego. Dla każdej domieszki mgr T. Zakrzewski przedstawił w kolejnych podrozdziałach (3-6) następujące zagadnienia:

- strukturę pasmowa oraz zrzutowana gęstość stanów,
- wpływ wartości parametru U na gęstość stanów, na energie poziomów jonu Fe, Mn, Cr i Co oraz strukturę magnetyczną,
- porównanie wyników teoretycznych z wartościami doświadczalnymi i teoretycznymi.

Rozdział IV ma podobny charakter. Mgr T. Zakrzewski obliczył strukturę elektronową jonów $TM=Cr, Fe, Co, Mn$ o różnej wartościowości. Obliczenia zostały wykonane dla AlN o strukturze wurcytu dla superkomórki 72 atomowej. Wartość parametru $U(N)$ została przyjęta

jak w poprzednich obliczeniach. Podobnie jak w rozdziale III mgr T. Zakrzewski przedstawił zależność poziomów od stanu ładunkowego dla $U(N)=0$ i $U(N)=5$ eV oraz zależność poziomów od wartości parametru U dla jonu TM. Interesująca jest analiza rozkładu gęstości spinowej dla AlN z domieszkami (rys. 59-70). W końcowej części tego rozdziału mgr T. Zakrzewski porównał wyniki teoretyczne dla GaN:TM i AlN:TM.

Każdy rozdział rozprawy doktorskiej zakończony jest spisem literatury. Podsumowanie zawarte jest w rozdziale V. Na zakończenie mgr Tomasz Zakrzewski przedstawił dorobek naukowy.

Do najważniejszych osiągnięć mgra Tomasza Zakrzewskiego należy zaliczyć:

- wyznaczenie struktury elektronowej jonów metali przejściowych Cr, Mn, Fe i Co w dwóch półprzewodnikach: GaN i AlN w przybliżeniu GGA i GGA+U,
- zbadanie zależności energii poziomów domieszek od stanów ładunkowych oraz od wartości parametru U ,
- zbadanie wpływu wartości parametru U na własności elektronowe i magnetyczne,
- wyznaczenie i analiza rozkładów gęstości spinowej dla różnych wartości parametru U ,
- porównanie wyników teoretycznych z wynikami doświadczalnymi,
- wyznaczenie wartości parametrów U z teorii liniowej odpowiedzi.

Obliczenia mgra Tomasza Zakrzewskiego pokazały, że w przypadku jonu TM w półprzewodniku uwzględnienie efektów korelacyjnych zwiększa rozczepienie wymienne między stanami o różnych kierunkach spinu.

Autor porównuje otrzymane wyniki z obliczeniami ab-initio innych autorów. Należy jednak pamiętać, że wyniki zależą od metody obliczeń oraz od formy pseudopotencjałów. Zastanawiające jest, że najlepszą zgodność z wynikami doświadczalnymi Autor otrzymał dla przypadku $U(N)=U(\text{Fe})=0$ eV oraz $U(\text{Mn})=-1.5$ eV.

Mgr T. Zakrzewski wykonał obliczenia także dla wartości U ujemnych, natomiast brak jest uzasadnienia, jaki to ma sens fizyczny.

Nie jest dla mnie jasny model struktury krystalicznej, który został zastosowany w obliczeniach. Autor pisze, że obliczenia zostały wykonane dla superkomórki. Nie podaje jednak gdzie znajdowała się domieszka (czy domieszki) i czy dla każdej wartości U struktura była zrelaksowana. Brak jest także informacji o parametrach sieciowych dla GaN.

Ponieważ z wykresów gęstości stanów wynika, że na poziomie Fermiego pojawia się niezerowa gęstość stanów elektronowych, to interesujące jest jak wartość $N(E_F)$ zmienia się ze zmianą parametru U . Autor w rozdziale II /6 i 7 numeruje wzory. Dla przejrzystości sądzę, że w podrozdziałach 1-5 też taka numeracja była by bardziej czytelna.

W tytule rozprawy mgr T. Zakrzewski pisze o obliczeniach LDA i LDA+U, natomiast w rozprawie podaje wyniki dla GGA i GGA+U.

Nie znalazłem w tekście rozprawy informacji jak różna wartościowość jonów była uwzględniana w obliczeniach.

Podsumowanie

Rozprawa doktorska mgra Tomasza Zakrzewskiego zawiera wiele interesujących rezultatów, które wnoszą wkład do wiedzy o strukturze elektronowej półprzewodników półmagnetycznych. Rozprawa doktorska jest zredagowana poprawnie i zawiera szczegółową analizę otrzymanych wyników oraz porównanie z rezultatami doświadczalnymi.

Autor posiada duże doświadczenie w obliczeniach z pierwszych zasad oraz potrafi zinterpretować otrzymane wyniki teoretyczne. Mgr T. Zakrzewski ograniczył się tylko do jednej formy uwzględnienia efektów korelacyjnych (LDA+U i GGA+U), ale zbadał kompleksowo wpływ parametru U na strukturę elektronową oraz właściwości magnetyczne domieszek jonów metali przejściowych w GaN i AlN.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską mgra Tomasza Zakrzewskiego uważam, że zawarty w rozprawie materiał teoretyczny spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgra Tomasza Zakrzewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

