

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

Rada Naukowa
Instytutu Fizyki PAN
w Warszawie

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Tomasza Zakrzewskiego
pt Struktura elektronowa jonów Cr, Mn, Fe i Co w GaN i AlN: obliczenia LDA i
LDA+U**

Rozprawa doktorska mgr Tomasza Zakrzewskiego pt. „Struktura elektronowa jonów Cr, Mn, Fe i Co w GaN i AlN: obliczenia LDA i LDA+U” jest poświęcona zagadnieniom związanym z własnościami elektronowymi domieszek podstawieniowych atomów metali przejściowych chromu, manganu, żelaza i kobaltu w sieci krystalicznej azotku galu i azotku aluminium. W celu wyznaczenia tych własności autor stosuje obliczenia z pierwszych zasad, w kilku wersjach, różnie zaawansowanych.

Praca doktorska mgr Zakrzewskiego składa się z pięciu rozdziałów: wstępu, podstaw obliczeń metodą GGA+U, wyników obliczeń struktury elektronowej GaN:TM, wyników obliczeń struktury elektronowej domieszek TM w AlN oraz podsumowania. Oznacza to, że drugi rozdział poświęcony jest zagadnieniom metodologicznym, trzeci i czwarty zawierają wyniki posegregowane ze względu na kryształ macierzysty, tzn. GaN oraz AlN, natomiast ostatni zawiera podsumowanie wyników.

Rozdział pierwszy zawiera krótki wstęp poświęcony zagadnieniom fizyki półprzewodników półmagnetycznych w ujęciu historycznym, z uwypukleniem roli badaczy IF PAN w rozwoju tej dziedziny. Zawiera on odniesienia do zagadnienia magnetyzmu w półprzewodnikach II-VI, co jest w tym kontekście zrozumiałe, natomiast zagadnienie własności magnetycznych w półprzewodnikach III-V nie jest w ogóle zarysowane. Podobnie wstęp nie zawiera wyczerpującego omówienia problemu zagadnienia magnetyzmu w półprzewodnikach azotkowych AlN i GaN. Nie stanowi on, więc żadnego przedstawienia stanu wiedzy w dziedzinie przed wykonaniem badań będących przedmiotem rozprawy, co w znaczący sposób utrudnia ocenę wartości naukowej pracy. Z tekstu wstępu wynika, że głównym zagadnieniem rozprawy jest problem istnienia ferromagnetyzmu w półprzewodnikach w temperaturze pokojowej. Nie wyjaśniono przy tym nawet, że podstawowym problemem w badaniach dziedziny półprzewodników półmagnetycznych były własności paramagnetyczne związków półprzewodnikowych, o ferromagnetyzmie nie było wtedy mowy.

Drugi rozdział zawiera skrótkowe omówienie metody badawczej. Podobnie jak poprzedni jest on fragmentaryczny. Autor wprowadza równanie Schrodingera wypisując hamiltonian dla układu wielu ciał. Wprowadza przybliżenie Born-Oppenheimera w sposób intuicyjny. Następnie wprowadza podobnie postawy kwantowej teorii funkcjonału gęstości przedstawiając dwa twierdzenia Hohenberga-Kohna oraz twierdzenie Kohn-Shama. Wprowadza równanie Kohn-Shama stwierdzając, że ma ono postać równania Schrodingera. Wprowadza przybliżenie lokalnej gęstości (LDA) i uogólnionego gradientu (GGA) oraz informuje o istnieniu podejścia hybrydowego będącego liniową kombinacją przybliżenia GGA oraz przybliżenia Hartree-Focka. Następnie przedstawia poprawkę oddziaływania kulombowskiego korzystając z analogii z hamiltonianem Hubbarda, który jest zdefiniowany w przestrzeni obsadzeń stanów kwantowych. Definiuje macierz obsadzeń poprzez operatory rzutowe na przestrzeni stanów jednoelektronowych, przez co uzyskuje operator działający w tej przestrzeni. Jest, więc on dostosowany do struktury równania Kohn-Shama. Informuje o metodzie wyznaczania wielkości parametru oddziaływania U metodą liniowej odpowiedzi. Metodyka obliczeń jest ograniczona do wyznaczenia gęstości stanów układu. Rozdział kończy przykład wyznaczenia energii przejść wewnątrzpowłokowych dla podstawieniowej domieszki chromu w sieci GaAs dla trzech stanów ładunkowych domieszki w przybliżeniu GGA.

Trzeci rozdział zawiera wyniki dotyczące domieszek metali przejściowych w sieci GaN. Autor przedstawia własności elektronowe obliczone w przybliżeniu GGA+U(N). Używa zależności

przerwy energetycznej do wyznaczenia wartości parametru oddziaływania $U(N)$. W wyniku tego dla GaN otrzymuje wartość $U = 5$ eV co odpowiada wielkości przerwy energetycznej równej 3,5 eV, co jak stwierdza, jest zgodne z danymi doświadczalnymi. Następnie prezentuje schemat rozszczepiania powłoki d atomów przejściowych ze względu na spin układu elektronów powołując się na regułę Hunda oraz wskazuje, że pole krystaliczne rozszczepia stany trypletowe na dublet i singlet. Omawia kolejno własności elektronowe domieszek żelaza, manganu, chromu i kobaltu w sieci GaN. W zasadzie przedstawienie wyników dla różnych domieszek jest identyczne, zmieniają się tylko wstawione wykresy. Podstawowe wyniki dotyczą zależności energii poziomów od stanu ładunkowego domieszki. Wyniki te wskazują na uniwersalną zależność energii poziomów od stanu ładunkowego domieszki zgodnie, z którą energia poziomów silnie wzrasta na skutek odpychania kulombowskiego elektronów w silnie zlokalizowanej powłoce d. Uwzględnienie poprawki U powoduje obniżenie wierzchołka pasma walencyjnego GaN i podwyższenie dna pasma przewodnictwa. Jednocześnie następuje silne zwiększenie różnic energii pomiędzy stanami singletowymi i trypletowymi domieszek. Przeanalizowano również zależność energii poziomów singletowych i trypletowych od wartości poprawki U związanej z energią odpychania kulombowskiego wewnątrz jonu domieszki. W przypadku tej zależności obraz nie jest tak jednoznaczny, wzrost wartości U prowadzi zarówno do podwyższenia jak i do obniżenia energii tych stanów, w zasadzie dla wszystkich badanych domieszek. Dodatkowym ciekawym aspektem tych badań była obserwacja rozszczepienia stanu trypletowego dla niektórych domieszek. Innym istotnym zagadnieniem był wpływ poprawki U na relaksację sieci wokół domieszki. Zaobserwowano złamanie symetrii C_{3v} dla otoczenia domieszki Fe dla przypadku $U \neq 0$. Autorzy wiążą to z dwoma efektami: standardowym efektem Jahn-Tellera oraz ze zmianą obsadzenia dubletu, co prowadzi do jego rozszczepienia. Jest to ciekawy efekt, zidentyfikowany we wszystkich badanych przypadkach. Zostały również systematycznie przebadane własności magnetyczne tych układów. Generalnie autorzy obserwuje niewielki wpływ poprawki U na własności magnetyczne, w przypadku Fe stwierdzają wręcz, że jest on niezauważalny. W podsumowaniu, w celu weryfikacji wyników obliczeń autorzy porównują swoje wyniki z otrzymanymi przy pomocy funkcjonału hybrydowego w sformułowaniu podanym przez Heyda, Scuserię i Ernzerhofa (HSE) zauważając dobra zgodność otrzymanych gęstości stanów w obydwu przybliżeniach dla odpowiedniego wyboru wartości poprawki U . Jest to dosyć silny argument potwierdzający prawidłowość otrzymanych wyników, gdyż wyniki otrzymane za pomocą modelu HSE są uznawane za bardzo dokładne. Zostały też porównane wyniki obliczeń w wynikami danych doświadczalnych. Zgodność tych wyników jest różna, przy czym w przypadku Fe oraz Cr najlepsza zgodność uzyskuje się dla $U(N) = 0$. W przypadku Mn względne energie poziomów stanów manganu nie zależą silnie od U , można więc założyć że akceptowalną wartością jest przyjęta na podstawie dopasowania przerwy wartość $U = 5$ eV. Dla przypadku domieszki Co nie wykonano porównania z eksperymentem.

Kolejny rozdział jest poświęcony omawianiu wyników otrzymanych dla tych samych domieszek w sieci azotku aluminium. Z analizy zależności przerwy od parametru U , wynika że pełna zgodność z wynikami doświadczalnymi, sugerującymi wielkość przerwy AlN równą 6,28 eV, zachodzi dla $U = 5,5$ eV. Dla spójności przyjęto wartość $U = 5$ eV identycznie jak dla GaN. W dużym zakresie wyniki te są jakościowo podobne do tych związanych z GaN. Energie poziomów rosną wraz ze wzrostem liczby elektronów (naładowania) domieszki. Podobnie się zachowują energie poziomów, dlatego też autor tylko je przytacza bez dodatkowej analizy. Dotyczy to też innych własności, takich jak np. rozkłady gęstości spinowej.

Otrzymane wyniki stanowią istotny krok na drodze zrozumienia własności domieszek metali przejściowych w kryształach azotków, GaN i AlN. W szczególności stwarzają podstawy identyfikacji przejść optycznych w tych domieszkach. Należy stwierdzić jednak, że zgodność ilościowa nie została osiągnięta w żadnym przypadku. Z punktu metodologicznego praca stanowi próbę krytycznego oszacowania metody LDA+ U która zakończyła się umiarkowanym sukcesem. Wyniki te nie przekonują całkowicie, że stosowanie tej metody stanowi znaczny postęp we wszystkich aspektach zagadnienia modelowania własności półprzewodników za pomocą metod ab initio. Na pewno wykazano, że można uzyskać lepszą zgodność w odniesieniu do pewnych wybranych własności.

Z przykrością stwierdzam, że rozprawa zawiera szereg błędów i niejasności, które pojawiają się w rażący sposób stwarzając wrażenie pracy niestarannie napisanej. Duża ich część znajduje się w rozdziale poświęconej metodom obliczeniowym. Przytoczę tu tylko kilka przypadków dla ilustracji, bo jest tego naprawdę dużo. Autor rozpoczyna narrację od wspomnienia o równaniu Schrodingera. Ale

równania Schrodingera już nie ma, pojawia się tylko hamiltonian. Autor wiele miejsca poświęca własnościom magnetycznym układu. Ale w hamiltonianie nie ma wyrazów zależnych od spinu. Pozostaje pytanie jak otrzymał własności spinowe, o których mówi w następnych rozdziałach. Definiuje przybliżenie Born-Oppenheimera w sposób nieścisły, argumentując coś o prędkościach elektronów i ciężkich jader atomowych. Wprowadza dwa twierdzenia Hohenberga-Kohna w sposób bardzo intuicyjny. Nie o to chodzi w rozprawie doktorskiej. Równanie Kohna-Shama według autora ma postać równania Schrodingera. Nie zauważa, bowiem że równanie Kohna-Shama jest równaniem nieliniowym, rozwiązywanym w pętli SCF, a równanie Schrodingera jest równaniem liniowym. Stwierdza, że zakłada się, że gęstość elektronowa jest lokalnie jednorodna, czego nie rozumiem. Stwierdza, że poprawkę U wprowadza się do rozpatrywanych orbitali atomowych, tzn. p w N lub d w TM . Wyrażenie sugeruje, że może to być zmiana bazy, ale pewności nie ma gdyż autor nie wspomina, o czymś takim jak baza funkcji, w których rozwiązywane było równanie Kohna-Shama. Wprowadza metodę liniowej odpowiedzi w sposób niejasny, stwierdzając, że zaburzeniem jest wprowadzenie poprawki U . Definicja krzywizny, nie dość, że wprowadzana jest bez uzasadnienia to dodatkowo nie wiadomo, które wyrażenie jest krzywizną. Wprowadza funkcjonal od mnożnika Lagrange'a nie definiując go. Ogólnie można stwierdzić, że metodologiczne wprowadzenie wzbudza poważne wątpliwości czy autor zna tę metodę. Na pewno umie posługiwać się programem Quantum Espresso.

Inne wątpliwości budzi fakt nieznamości pewnych wyników i prac o zasadniczym znaczeniu dla tej rozprawy. Autor zajmuje się domieszkami o niewypełnionej powłoce d . Konieczne jest, więc zbadanie natury wiązania walencyjnego w azotku galu. Badania takie, zarówno teoretyczne jak i doświadczalne zostały przeprowadzone. Wyniki tych badań opublikowane w pracy Magnuson et al. Phys. Rev. B 80 (2009) 155101 wskazują, że pasmo walencyjne składa się z kilku podpasem o różnej hybrydyzacji. Na uwagę zasługuje fakt, że wyniki te otrzymano zarówno metodą GGA+ U , a więc metodą używaną w rozprawie. Ponadto potwierdzono je metodami doświadczalnymi przy użyciu badań ARPES. Rezultaty te wskazują, że istnieją cztery podpasma w paśmie walencyjnym GaN. Wyniki te, potwierdzone przez nas w pracy Ptasinska et al Vacuum 99 (2014) 166, wskazują, że górne podpasma pasma walencyjnego GaN są utworzone przez stany p azotu oraz stany s - p galu, natomiast dolne podpasma walencyjne są utworzone ze stanów d galu oraz stanów s azotu. Oceniam, że uwzględnienie tych wyników jest dużym zaniedbaniem, gdyż istnieją związki metodologiczne. Ponadto niszczące jest pominięcie tych prac ze względu na fakt braku analizy wiązań GaN, gdyż w połączeniu z naturą domieszki, w której podstawowa rolę grają stany d , mogło to doprowadzić do istotnego pogłębienia zrozumienia problemu domieszek, na pewno do otrzymania dogłębnej analizy problemu. Moim zdaniem nie wykorzystano tych możliwości Dla porządku dodam, że istnieje praca tej grupy autorów poświęcona AlN (Magnuson et al, Phys. Rev. B 80 (2009) 155105), też zignorowana przez autora rozprawy.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej mgr Tomasza Zakrzewskiego stwierdzam, że rozprawa spełnia wymogi związane z uzyskaniem stopnia doktora. W związku z tym zgodnie z Art. 26 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dziennik Ustaw Nr 65 poz. 595 wraz ze zmianami w Dziennik Ustaw z 2005 roku Nr 164, poz. 1365) wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie mgr Tomasza Zakrzewskiego do dalszych etapów procedury doktorskiej w celu uzyskania stopnia doktora nauk fizycznych.

Prof. dr hab. Stanisław Krukowski

Warszawa 30.09.2015