

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Macieja Polaka „The electronic band structure of highly mismatched semiconductor alloys for their use in optoelectronic devices”**

Napisana po angielsku rozprawa doktorska pana Macieja Polaka poświęcona jest badaniom elektronowej struktury pasmowej stopów III-V z III-Bi o strukturze blendy cynkowej oraz własnościom niektórych defektów punktowych w tych materiałach. Badania miały charakter teoretyczny i opierały się o obliczenia z pierwszych zasad przy użyciu metody funkcjonałów gęstości i obejmowały związki III-V krystalizujące w strukturze blendy cynkowej: Al.(P,Bi), Al.(As,Bi), Al.(Sb,Bi), Ga(P,Bi), Ga(As,Bi), Ga(Sb,Bi), In(P,Bi), In(As,Bi), In(Sb,Bi). Krystaliczne stopy zazwyczaj wytwarza się w celu otrzymania materiału o nowych elektronowych własnościach i parametrach o wartościach pośrednich pomiędzy wartościami dla kryształów składowych. Można też uzyskać nowy materiał nie tylko o innych parametrach ilościowych ale też o nowych własnościach jakościowych, gdy np. z kryształu o przerwie skośnej można uzyskać materiał o przerwie prostej, metal lub półmetal. Kryształy III-V znajdują szerokie zastosowanie w optoelektronice. Zmiana ich parametrów związanych z przerwą elektronową oraz możliwość jej znacznego zmniejszenia jest silną motywacją dla badań stopów III-V z III-Bi.

Mgr Polak jest współautorem 14 prac dotyczących własności różnych materiałów takich jak dichalkogenitki metali przejściowych, stopy  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  oraz stopy kryształów III-V. Cztery z pośród tych prac dotyczą stopów kryształów III-V z niedużą kilku procentową koncentracją bizmutu. Jak rozumiem, rolą Pana Polaka było modelowanie i analiza teoretyczna badanych eksperymentalnie zjawisk. Mgr Maciej Polak postanowił rozszerzyć swoje badania na stopy ze składem Bi od 0 do 100% oraz na badania własności niektórych defektów punktowych w stopach z małą koncentracją Bi przy użyciu najlepszych dostępnych metod, spójnych dla całej klasy badanych kryształów.

W części pierwszej swojej rozprawy mgr Polak opisał teoretyczne podstawy, na których opiera swoje obliczenia. We wstępie dosyć szczegółowo opisuje metody obliczeń struktury energetycznej wielu oddziałujących ze sobą elektronów umieszczonych w zewnętrznym potencjale. Zaczyna od przybliżenia Hartree poprzez przybliżenia Hartree Focka aż do omówienia twierdzeń Hohenberga-Kohna i wyprowadzenia równań Kohna-Shama. Następnie omawia problematykę tworzenia, nieznanego a priori, funkcjonału wymiany-korelacji. Opisuje przybliżenia lokalnej gęstości, gradientów oraz metodę tworzenia funkcjonałów hybrydowych. Omawia też metodę tworzenia pseudopotencjałów atomowych dla elektronów walencyjnych i ich użycia w przypadku periodycznych struktur krystalicznych. W mojej ocenie rozdział ten jest wartościowy dla czytelnika stykającego się po raz pierwszy z teorią funkcjonału gęstości. Nie jest on jednak pozbawiony błędów. We wzorach (1.1.14) i (1.1.17) występują iloczyny elementów macierzowych  $\langle \psi_i(\mathbf{r}_i) | \psi_j(\mathbf{r}_j) \rangle$ , które nie bardzo wiadomo skąd miałyby się wziąć. Dalej autor pisze, że te elementy macierzowe równe są delcie Kronekera  $\delta_{ij}$ . Byłoby to prawdą jedynie w przypadku identycznego argumentu obu funkcji falowych. Dla dwóch różnych argumentów odczytuję ten wzór jako całkę w przestrzeni dwu-elektronowej pomiędzy iloczynami funkcji falowych z których jedna jest równa 1 w całej przestrzeni. W dodatku gdyby faktycznie te elementy macierzowe były równe  $\delta_{ij}$  to ich iloczyny musiałyby być równe zeru, co kładzie całe wyprowadzenie. Podobne problemy mam z innymi elementami macierzowymi w obu

wyprowadzeniach. Wyniki ostateczne są oczywiście właściwe, gdyż autor je z góry znał. Mam nadzieję, że błędy te wynikły z pośpiechu a nie z nieumiejętności całkowania funkcji wielu zmiennych. Dalej, we wzorze (1.1.30) na potencjał wymiany Hartree-Focka nie powinno być funkcji falowej  $\psi_k(\mathbf{r})$  w mianowniku. Znalazłem też inne drobne błędy, ale nie wpływają na zrozumienie tekstu.

Stopy krystaliczne utworzone z mieszania dwu różnych związków w sposób naturalny wprowadzają nieporządek do układu. Opisanie wpływu tego nieporządku na strukturę stanów elektronowych jest trudne jeśli próbuje się korzystać z dokładnej metody obliczeniowej jaką jest metoda funkcjonału gęstości i jednocześnie zmuszonym się jest do posługiwania odpowiednio dużymi komórkami elementarnymi zawierającymi dziesiątki lub setki atomów. Tak czy owak używamy układy periodyczne i opisujemy pasma elektronowe w przestrzeni odwrotnej. W celu porównania struktur pasmowych wyznaczonych przy użyciu różnej wielkości komórek a zwłaszcza w celu porównania wyników ze strukturami pasmowymi czystych związków III-V mgr Polak stosuje metodę rozkładania (unfolding) struktur pasmowych z mniejszej strefy Brillouina dla stopów do większej strefy Brillouina typowej dla czystych kryształów kubicznych. Metodę tą, opartą o odpowiednią analizę spektralną, autor rozprawy testuje z powodzeniem dla znanych stopów krystalicznych  $\text{GaP}_{1-x}\text{As}_x$ . Używa ją też do stopów III-V z III-Bi śledząc zmiany w strukturze pasmowej wraz ze składem Bi od czystego kryształu III-V do czystego III-Bi. Te ostatnie związki nie występują w przyrodzie i nie zostały też zsyntetyzowane w czystej postaci. Mgr Polak oblicza więc ich struktury pasmowe z pierwszych zasad zakładając, że tak jak w przypadku innych badanych przez niego związków III-V krystalizują one w strukturze blendy cynkowej. Być może jest to oczywiste jednak przydałaby się jakieś przekonujące argumenty na poparcie tej tezy, a najlepiej analiza przeprowadzona przy pomocy obliczeń z pierwszych zasad. Gdyby okazało się na przykład, że III-Bi wolą krystalizować w strukturze heksagonalnej to cała przeprowadzona analiza struktur pasmowych stopów musiałaby być bardziej skomplikowana. Autor nie analizuje też stabilności badanych stopów. Zdaje sobie sprawę z bardzo dużego niedopasowania Bi z jego dużym promieniem kowalencyjnym do innych anionów z grupy V takich jak arsen i fosfor. Dyskutuje ten problem w kontekście obliczanych struktur pasmowych. Duże niedopasowanie powoduje jednak przede wszystkim problemy z krystalizacją danego stopu. Mgr Polak nie analizuje jednak możliwości wytrącania krystalitów o składzie III-V i oddzielnie III-Bi. W związku z dużym niedopasowaniem bizmutu utworzenie krystalicznych stopów o dużym składzie Bi może okazać się niemożliwe nawet w bardzo dobrze optymalizowanych warunkach i znaczna część wyników może jedynie opisywać struktury jedynie „akademickie”.

Pokazane rozłożone struktury stanów elektronowych, w zależności od składu Bi, czasem mają bardzo dobrze zdefiniowane pasma (zwłaszcza w przypadku stopów  $\text{A}_{III}\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x$ ) a czasami jedynie jego mocno rozmazany ślad z dużą ilością stanów, porównywalną do ilości stanów w komórce nierozłożonej. Wyniki takie otrzymywane są zwłaszcza dla składów Bi bliskich 0.5. Pan Polak omawia ten efekt jako wpływ nieporządku na strukturę pasmową oraz jako związaną ze znacznymi przesunięciami atomów z ich symetrycznych położeń. Moim zdaniem efekt ten świadczy o słabej stosowalności metody. Jednym słowem pomimo stosowania wielu odpowiednio randomizowanych struktur atomowych i bardzo dużych komórek elementarnych nie daje się opisać struktury elektronowej jako dobrze zdefiniowanej struktury pasmowej. Wciąż jednak metoda ta dostarcza znacznie więcej informacji niż zwykła analiza gęstości stanów w funkcji energii pozwalając na porównania odległości energetycznych poprzez przerwę z przerwami w punktach wysokiej symetrii czystego kryształu. Przy braku ściśle określonych granic pasm pan w stopach mgr Polak zdecydował

się podawać odległości pomiędzy stanami o największej gęstości spektralnej co wydaje się trochę kontrowersyjne przy określaniu przerwy, gdyż w tak zdefiniowanej przerwie zazwyczaj istnieją inne stany choć o mniejszej wadze. Pamiętając jak ta wielkość jest zdefiniowana wydaje mi się wciąż wartościowa przy ewentualnym projektowaniu przyrządów optoelektronicznych z tych materiałów.

Poza liczeniem struktur elektronowych mgr Polak zajmował się również badaniem defektów punktowych w kryształach III-V z małą koncentracją Bi. Wyniki takich badań dają możliwość interpretacji wyników pomiarów spektroskopowych i przewidywanie wpływu defektów na własności optyczne kryształów. Obliczenia mgr Polaka prowadzone są na dużą skalę obejmującą wszystkie związki studiowane poprzednio w kontekście struktur pasmowych. Autor ogranicza się jednak do małych składów Bi. Obliczenia dotyczą następujących defektów:  $Bi_{III}$ ,  $Bi_V$ ,  $V_{III}$ ,  $V_V$ ,  $III_V$  oraz 21 różnych par defektów punktowych. Oblicza energię formacji dla neutralnych i naładowanych defektów przy trzech różnych warunkach wzrostu kryształu: bogatych w kationy, bogatych w aniony i pośrednich. Podaje też położenia stanów elektronowych związanych z defektami na tle przerwy pasmowej. Autor posługuje się powszechnie stosowaną metodą badania nie tyle pojedynczego defektu w nieskończonym kryształce co raczej nieskończonego periodycznego układu defektów z jednym defektem przypadającym na możliwie dużą komórkę elementarną. Dużo miejsca poświęca na dyskusję sposobu wyznaczania badanych wielkości, stosowanych przybliżeń i koniecznych do uwzględnienia poprawek ciśnieniowych i poprawek związanych z oddziaływaniem kulombowskim pomiędzy naładowanymi defektami w periodycznych strukturach. Dla mnie bardzo interesująca jest też całkiem nowatorska w tym kontekście statystyczna obróbka danych pozwalająca na podstawie wyników otrzymanych przy pomocy funkcjonu LDA przewidywać wyniki bardziej precyzyjnych obliczeń przy użyciu funkcjonu HSE06. Wyniki pokazane są na wielu wykresach i w wielu tabelach tworzących bazę danych. Mgr Polak z tej olbrzymiej bazy próbuje w podsumowaniu wyciągnąć wnioski dotyczące podobieństw własności niektórych defektów w różnych związkach. Istniejące różnice tłumaczy głównie większym lub mniejszym niedopasowaniem bismutu do struktury atomowej.

Podsumowując, mgr Polak stworzył obszerną bazę mniej lub bardziej hipotetycznych struktur pasmowych związków III-V z bizmutem krystalizujących w strukturze blendy cynkowej. Stworzył też bazę danych zawierającą podstawowe własności defektów punktowych i ich par w kryształach III-V z małą zawartością bizmutu. Utworzenie takiej bazy wymagało bardzo dużego wysiłku i wielu czasochłonnych numerycznych obliczeń. Uważam wyniki za bardzo wartościowe dla badaczy zajmujących się tą tematyką. Spodziewam się, że w przyszłości mgr Polak lub ktoś inny przeprowadzi również badania dotyczące stabilności stopów z dużą zawartością bizmutu i pokaże na ile przeliczone struktury pasmowe okażą się użyteczne. Pomimo, że mgr Polak pisze o sobie jako o eksperymentatorze posługującym się komputerem jako instrumentem badawczym brakuje w pracy szerszych odniesień do prac eksperymentalnych i porównania niektórych wyników z dostępnymi wynikami pomiarów.

Uważam pracę doktorską pana Macieja Polaka za ciekawą i wartościową. Uważam również, że spełnia ona wszelkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr Macieja Polaka do jej publicznej obrony.



Ryszard Buczek