

Kraków, dn. 8 sierpnia 2024 r.

dr hab. Przemysław Piekarczyk  
Instytut Fizyki Jądrowej  
Polskiej Akademii Nauk  
ul. Radzikowskiego 152  
31-342 Kraków

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Jakuba Ziembickiego  
pt. „Badania obliczeniowe z zasad pierwszych kryształów półprzewodnikowych o  
strukturze wurcytu i blendy cynkowej do zastosowań w optoelektronice”**

Nowoczesne metody inżynierii materiałowej pozwalają modyfikować kryształy półprzewodnikowe w celu dostrojenia ich własności do zastosowań technologicznych. Ważną rolę w przewidywaniu własności tych materiałów odgrywają obliczenia z pierwszych zasad, które dostarczają szczegółowych informacji na temat struktury krystalicznej i elektronowej, często niedostępnych w bezpośrednich pomiarach. Głównym celem rozprawy doktorskiej jest zbadanie własności półprzewodników grupy IV i III-V za pomocą obliczeń opartych na teorii funkcjonału gęstości. Badania mają na celu przeprowadzenie szerokiej analizy porównawczej własności strukturalnych, elastycznych, piezoelektrycznych i elektronowych wybranej grupy półprzewodników mających potencjalne znaczenie aplikacyjne, głównie w optoelektronice. Największy nacisk został położony na wyznaczenie charakterystyk struktury pasmowej, takich jak wartość przerwy wzbronionej i rozszczepienia pasm, które zależą od rodzaju sieci krystalicznej danego półprzewodnika. Motywacją tych badań jest możliwość poprawienia własności elektronowych półprzewodników w strukturach krystalicznych, które nie występują w materiałach objętościowych, ale mogą być zrealizowane w układach nanostrukturalnych. Jednym z celów pracy jest również zbadanie wpływu mieszania azotku galu z różnymi atomami z grupy III i V na strukturę elektronową. Tematyka pracy doktorskiej bardzo dobrze wpisuje się w aktualny kierunek badań mających na celu głębsze zrozumienie własności materiałów poddanych modyfikacjom strukturalnym i chemicznym, w celu wykorzystania ich w urządzeniach elektronicznych.

Praca doktorska składa się z pięciu rozdziałów oraz bibliografii zawierającej 158 referencji. Całkowita ilość stron wynosi 86. Pierwszy rozdział to Wstęp przedstawiający na

początku motywację i opis celów badawczych. W dalszej części opisane zostały podstawy teorii funkcjonału gęstości (DFT), w tym twierdzenie Hohenberga-Kohna i równanie Kohna-Shama, oraz stosowane w tym podejściu przybliżenia do funkcjonału korelacyjno-wymiennego i potencjału atomowego. Przedstawiona została również metoda  $k^*p$ , która umożliwia wyznaczenie parametrów efektywnego modelu struktury pasmowej, na podstawie obliczeń DFT. Ostatnia część Wstępu zawiera krótki opis badanych materiałów i ich czterech politypów. Każdy z trzech rozdziałów prezentujących wyniki podzielony jest na cztery podrozdziały zatytułowane: Motywacja, Wyniki, Wnioski i Szczegóły obliczeń.

Tematem rozdziału 2 są własności półprzewodników III-V w strukturze WZ, która może być zrealizowana w nanodrutach, oraz porównanie otrzymanych wyników z własnościami tych materiałów w ich naturalnej strukturze ZB. Motywacją do tych badań są wyniki prac eksperymentalnych pokazujące możliwość szerokiego zastosowania półprzewodników III-V w formie nanodrutów. Krótki opis możliwych zastosowań wraz z odnośnikami do tych prac stanowi bardzo dobre wprowadzenie do badań teoretycznych przedstawionych w rozdziale 2. W tym wstępnym fragmencie Autor rozprawy uzasadnia również użycie modelu  $k^*p$ , który może być wykorzystany do charakterystyki heterostruktur. Najważniejsza część rozdziału 2 przedstawia wyniki obliczeń dla 16 różnych półprzewodników. Należy podkreślić bardzo systematyczne podejście, które uwzględnia wyznaczenie szeregu wielkości, w tym parametrów struktury krystalicznej, parametrów struktury pasmowej, stałych elastycznych, stałych piezoelektrycznych i spontanicznej polaryzacji elektrycznej, które przedstawione są dla poszczególnych grup materiałów w czterech tabelach. Mam tutaj drobną uwagę dotyczącą prezentacji wielkości charakteryzujących strukturę pasmową, które nie są powszechnie znane. Zdefiniowanie tych wielkości w opisie tabel lub w głównym tekście wpłynęłoby na lepsze zrozumienie otrzymanych wyników i podniosło walor dydaktyczny rozprawy. W kolejnej części omówiona została stabilność poszczególnych materiałów w strukturach WZ i ZB, z uwzględnieniem analizy trendów chemicznych i korelacji stabilności z geometrią struktur krystalicznych. Najważniejsze wyniki zebrane zostały na rysunku 2.1, który przedstawia różnice energii formowania struktur WZ i ZB. Dla kompletności prezentacji w tym miejscu powinien pojawić krótki opis metody lub wzór zastosowany do wyliczenia energii formowania. Bardzo ciekawe wyniki otrzymano badając spontaniczną polaryzację, która przyjmuje niezerową wartość w strukturze WZ. Pokazano, że polaryzacja spontaniczna maleje wraz ze wzrostem masy atomowej, a związki z azotem wyróżniają się znacznie wyższą

polaryzacją niż pozostałe związki III-V. Najwięcej miejsca poświęcono na zbadanie własności elektronowych, szczególnie różnic w wartości i charakterze przerwy wzbronionej w strukturach WZ i BZ przedstawionych na rysunku 2.8. W celu dokładnego wyznaczenia wartości przerwy zastosowano potencjał MBJ, który daje znacznie lepsze wyniki niż standardowe przybliżenia LDA lub GGA. Najciekawsze z punktu widzenia inżynierii materiałowej wydaje się szczegółowe zbadanie zmian przerwy energetycznej pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego i odkształcenia dwuosiowego (rysunek 2.10). Dla wielu badanych półprzewodników zaobserwowano zmianę charakteru przerwy, co może być wykorzystane w urządzeniach optoelektronicznych. Wyniki przedstawione w rozdziale 2 zostały opublikowane w bardzo dobrym czasopiśmie *Journal of Applied Physics*.

Rozdział 3 zawiera wyniki obliczeń dla 4 półprzewodników grupy IV (C, Si, Ge, Sn) oraz ich związków binarnych dla czterech różnych politypów: 2H, 3C, 4H i 6H, które różnią się sekwencją ułożenia warstw atomowych wzdłuż kierunku krystalograficznego [0001]. Stabilność różnych politypów dla 10 badanych półprzewodników analizowana jest na podstawie wyliczonej energii formowania, która pokazana jest na rysunku 3.2. W tekście znajduje się informacja, że wartości numeryczne zamieszczone są w tabeli 3.1, ale tam zgodnie z opisem podane są wartości energii całkowitej. Zatem mam pytanie jak wyliczana jest energia formowania pokazana na rysunku 3.2? Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że tylko związki z węglem wykazują większą stabilność w politypach heksagonalnych w porównaniu do struktury 3C. Dodatkowa analiza przeprowadzona z użyciem modelu Isinga i wyników pokazanych na diagramie fazowym (rysunek 3.3) pozwoliła lepiej zrozumieć duży politypizm związków z węglem, co jest dobrze potwierdzone eksperymentalnie w przypadku SiC. Najwięcej miejsca poświęcono ponownie na analizę własności elektronowych badanych półprzewodników, skupiając się głównie na zależności parametrów struktury pasmowej od rodzaju politypu. Przeanalizowano dokładnie położenia i rozszczepienia pasm oraz inne parametry wyliczone dla 6-pasmowego modelu  $k^*p$ . Najważniejszym wydaje się rysunek 3.21 pokazujący zależność przerwy wzbronionej od stałej sieci oraz charakter przerwy w zależności od heksagonalności. Wyróżniają się związki binarne z węglem i cyną, dla których przerwy zwiększają się wraz z heksagonalnością. Dla pozostałych materiałów maleją, a jedynie węgiel wykazuje zachowanie niemonotoniczne. Z punktu widzenia zastosowań interesujący jest związek CSn, jedyny materiał zawierający węgiel o prostej przerwie energetycznej we wszystkich czterech politypach, oraz GeSn, który w formie stopów może być dobrym emitery światła w podczerwieni.

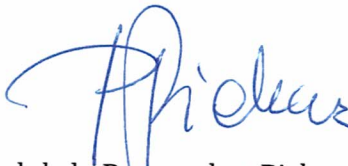
Tematem rozdziału 4 jest badanie struktury elektronowej azotku galu domieszkowanego arsenem i innymi atomami z grup III i V. Wyniki uzyskane z obliczeń DFT analizowane są dodatkowo w oparciu o model nieprzecinających się pasm (BAC). W obliczeniach DFT zastosowano podejście superkomórki w połączeniu z metodą specjalnych struktur quasilosowych oraz metodę odwijania pasm. Dla domieszkowania arsenem, jak również innymi atomami grupy V, główne zmiany w okolicy przerwy wzbronionej związane są z pojawieniem się dodatkowych stanów powyżej krawędzi pasma walencyjnego GaN. Przy większej koncentracji domieszek pojedyncze stany zamieniają się w pasma, które przesuwiają się w kierunku pasma przewodnictwa i zmniejszają wartość przerwy wzbronionej. Wyniki otrzymane dla GaN domieszkowanego atomami As zostały potwierdzone pomiarami metodami ultrafioletowej spektroskopii fotoelektronów (UPS), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) oraz absorpcji światła. Jak pokazała analiza położenia atomowych, zmiany w strukturze elektronowej powiązane są z dużą dystorsją sieci wywołaną podstawieniem atomów grupy V w miejsce azotu. W przypadku domieszkowania atomami grupy III w położeniach Ga ten efekt nie występuje i obserwowana jest tylko ciągła zmiana wartości przerwy wzbronionej. Ważnym wnioskiem z tych obliczeń jest możliwość praktycznego wykorzystania skokowych lub ciągłych zmian wartości przerwy w GaN poprzez odpowiednie domieszkowanie atomami grupy III lub V.

Przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki stanowią oryginalne rozwiązanie kilku problemów naukowych. Najważniejsze z nich dotyczą zbadania struktury elektronowej dla szerokiej grupy półprzewodników i wykazania, jak zmienia się struktura pasmowa tych materiałów w zależności od rodzaju sieci krystalicznej oraz pod wpływem domieszkowania. Z przedstawionej analizy wynikają konkretne wnioski dotyczące możliwości praktycznego zastosowania niektórych z tych materiałów w urządzeniach optoelektronicznych. Nasuwają się tutaj pytania związane z możliwością wykorzystania otrzymanych wyników do opisu nanostruktur. W szczególności jak struktury elektronowe otrzymane dla kryształów objętościowych mogą się zmienić w układach nanostrukturalnych? Czy można te zmiany zbadać w ramach obliczeń DFT? Takie rozszerzenie dyskusji ma uzasadnienie ponieważ wiele z badanych w tej rozprawie materiałów wykazuje stan metastabilny i może być zrealizowanych tylko w formie nanodrutów.

Podsumowując, należy podkreślić, że opisy stosowanych metody obliczeniowej i prezentacja wyników w rozprawie doktorskiej są bardzo klarowne. Rysunki są bardzo

starannie wykonane i dobrze opisane. Praca wykazuje szeroką wiedzę Autora w obszarze fizyki ciała stałego oraz duże doświadczenie w stosowaniu metod obliczeniowych z pierwszych zasad. Biorąc pod uwagę zarówno walory poznawcze, jak i dydaktyczne, moja ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej mgr. inż. Jakuba Ziembickiego jest bardzo pozytywna, a zamieszczone wcześniej uwagi dotyczące prezentacji wyników nie mają wpływu na wniosek końcowy recenzji.

W mojej opinii przedstawiona do oceny rozprawa doktorska obejmuje bardzo szeroki i oryginalny materiał badawczy oraz stanowi znaczny wkład do badań własności materiałów półprzewodnikowych. Uważam, że rozprawa spełnia wszystkie kryteria oraz wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Fizyczne Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pana mgr. inż. Jakuba Ziembickiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. Przemysław Piekarczyk