

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Kamila Czeleja
pt. „Badania struktury elektronowej i właściwości magnetoptycznych defektów punktowych i
ich kompleksów w diamencie za pomocą teorii funkcjonału gęstości”**

Recenzowana praca została wykonana na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. dr. hab. Krzysztofa J. Kurzydłowskiego i dr. Piotra Śpiewaka.

Współczesna mikroelektronika oparta na krzemie napotyka na istotne bariery na drodze do dalszej miniaturyzacji obwodów scalonych i zwiększania stopnia ich integracji na pojedynczym płatku krzemu, związane m.in. z kwantowym efektem tunelowania. Dlatego prowadzone są intensywne poszukiwania materiałów o właściwościach pozwalających wyjść poza technologię opartą na krzemie. Jednym z najbardziej obiecujących materiałów jest diament, który należy do półprzewodników o szerokiej przerwie energetycznej (5.47 eV). Charakteryzuje się wysoką ruchliwością elektronów i dziur, wysoką przewodnością cieplną i dużą wartością pola przebicia. Właściwości diamentu są bardzo czułe na obecność defektów i domieszek, które są wytwarzane lub wprowadzane do materiału w czasie jego syntezy i pozwalają na odpowiednią modyfikację jego struktury elektronowej, co czyni go bardzo atrakcyjnym materiałem do wykorzystania w mikro- i opto-elektronice. Szczegółowe zrozumienie wpływu obecności i koncentracji defektów oraz domieszkowania na strukturę elektronową diamentu ma nie tylko duże znaczenie poznawcze, ale przede wszystkim olbrzymie znaczenie praktyczne dla rozwoju nowych dziedzin nauki i techniki, takich jak fotonika, optyka kwantowa i przetwarzanie informacji kwantowej. Z tych względów wybór tematu rozprawy należy uznać za bardzo aktualny.

Rozprawa jest napisana w języku angielskim i liczy 106 stron (w tym 25 rysunków i wykresów oraz 17 tabel). Układ pracy jest logiczny i przejrzysty. Jest ona podzielona na cztery rozdziały zawierające kolejno: wstęp, opis stosowanej teorii i metodykę obliczeń, informację o podstawowych defektach punktowych i ich kompleksach w diamencie, podsumowanie i wnioski. Pracę otwierają streszczenia w języku angielskim i polskim a zamyka spis literatury liczący 170 pozycji.

We wstępie doktorant przedstawił krótkie wprowadzenie do tematu technologii elektronowej i problemu poszukiwania nowych materiałów do wykorzystania w mikroelektronice z uzasadnieniem podjęcia tematu badań, omówił podstawowe właściwości diamentu i technik wzrostu syntetycznego diamentu oraz stan wiedzy na temat defektów punktowych i domieszek w krystalicznym diamencie. Następnie sformułował problem badawczy, uzasadnił wybór metody badawczej i przedstawił strukturę pracy.

W rozdziale drugim doktorant omawia metodykę stosowanych obliczeń. Przedstawiona w rozprawie analiza struktury elektronowej, właściwości elektrycznych i magnetoptycznych defektów punktowych i ich kompleksów w kryształach diamentu, w swej zasadniczej części, bazuje na obliczeniach teorii funkcjonału gęstości (DFT) z wykorzystaniem hybrydowego funkcjonału energii wymiany i korelacji HSE06, oraz metodzie fal uzupełnionych rzutnikami (PAW) do opisu oddziaływania elektronów z rdzeniami jonowymi. Obliczenia DFT były przeprowadzone przy wykorzystaniu komercyjnego pakietu programowego *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP) opracowanego na Politechnice Wiedeńskiej, który umożliwia uzyskanie bardzo dużej dokładności i efektywności obliczeń przy zachowaniu bardzo dobrej stabilności rozwiązań. Szczegółowa analiza różnego typu defektów wymagała od doktoranta szerszej wiedzy fizycznej i dobrej znajomości oraz umiejętności stosowania także kilku innych technik: teorii grup do opisu stanów elektronowych domieszek, konstrukcji rozszerzonego modelowego hamiltonianu Hubbarda do opisu silnie skorelowanych stanów elektronowych niektórych defektów, teorii funkcjonału gęstości wykorzystującej rachunek zaburzeń do obliczeń kwazilokalnych modów wibracyjnych związanych z defektami, metody wykorzystującej teorię ograniczonego funkcjonału gęstości do symulacji wzbudzeń optycznych oraz analizy tensora sprzężenia nadsubtelnego do obliczeń sygnału elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Doktorant przedstawił krótki ale treściwy przegląd metodologii obliczeń kwantowo-mechanicznych stanu podstawowego układów wieloelektronowych, w tym, krótkie omówienie metody Hartree-Focka, teorii funkcjonału gęstości, ze szczególnym uwzględnieniem przybliżeń stosowanych dla funkcjonału energii wymiany i korelacji, tzw. ograniczonego DFT oraz teorii funkcjonału gęstości wykorzystującej rachunek zaburzeń. Doktorant zdefiniował także i omówił tensor struktury nadsubtelnej, wykorzystywany jako podstawowe narzędzie do określania składu chemicznego kompleksów defektów punktowych oraz do określenia stopnia lokalizacji funkcji falowych na poszczególnych atomach lub defektach. Przegląd ten dostarcza informacji niezbędnych do dyskusji wyników przedstawionych w kolejnych rozdziałach i przekonuje czytelnika, że doktorant bardzo dobrze poznał i rozumie podstawy fizyczne metod obliczeniowych stosowanych do wyznaczania właściwości badanych układów. Mam jednak kilka zastrzeżeń co do prawidłowości niektórych z użytych sformułowań.

- Stwierdzenie (str. 29), że DFT jest teorią jednoelektronową jest mylące bowiem DFT sam w sobie jest teorią wieloelektronową, w której rozwiązanie zagadnienia wieloelektronowego otrzymuje się z rozwiązania pomocniczych równań jednoelektronowych.

- Sformułowania podstawowych twierdzeń DFT przedstawione przez doktoranta (str. 31) są mylące. Stwierdzenie zawarte w pierwszym zdaniu pierwszego z twierdzeń jest prawdziwe co do sensu fizycznego (bowiem dla danego hamiltonianu funkcja falowa jest jednoznacznie określona a więc

również gęstość) ale istotą tw. Hohenberga-Kohna jest to, że również odwrotna zależność jest prawdziwa – potencjał zewnętrzny jest jednoznacznie określony przez gęstość stanu podstawowego. Na końcu podanego sformułowania drugiego twierdzenia Hohenberga-Kohna brakuje stwierdzenia, że gęstość, która minimalizuje funkcjonal energii jest dokładną gęstością stanu podstawowego.

- Na str. 31, doktorant napisał: “In 1975, Kohn and Sham proposed a new formulation of DFT ...”. Praca Kohna i Shama została opublikowana w 1965, nie w 1975 r. Nie przedstawia ona “nowego sformułowania DFT” lecz podejście, które pozwala sprowadzić oryginalne zagadnienie znajdowania stanu podstawowego układu oddziałujących (wielu) cząstek do rozwiązywania pomocniczego zagadnienia dla cząstek niezależnych (jednoelektronowego).

Zasadnicze wyniki przeprowadzonych badań są przedstawione w rozdziale 3, który jest podzielony na pięć podrozdziałów. W pierwszym z nich doktorant przedstawił szczegóły obliczeń i omówił testy zbieżności obliczeń numerycznych, które były przeprowadzone dla bardzo dużej komórki zawierającej 512 atomów, powtarzanej okresowo w przestrzeni. Przedstawione informacje świadczą o bardzo dobrej znajomości metod obliczeniowych opartych na DFT i dużym wysiłku włożonym przez doktoranta w utrzymanie wysokiej jakości i dużej dokładności obliczeń, bardzo wymagających zarówno pod względem stopnia ich komplikacji, jak i czasu obliczeniowego (rozmiaru zadań).

W podrozdziale 3.2 doktorant przedyskutował zagadnienia związane z wysoką energią aktywacji domieszek fosforu typu n w diamencie i zbadał możliwość jej obniżenia przez domieszkowanie atomami innych pierwiastków grupy V. Symulacje DFT wykonane przez doktoranta wykazały, że domieszki podstawieniowe arsenu lub antymonu pozwalają na generowanie płytszych poziomów donorowych niż te generowane przez węzłowe domieszki fosforu. Jest to bardzo interesujący rezultat, jednakże poważną przeszkodą na drodze wytwarzania odpowiedniej koncentracji domieszek arsenu lub antymonu jest ich wysoka energia tworzenia. Praca z wynikami tych badań została opublikowana w MRS Advances (2016).

W podrozdziale 3.3 doktorant omówił wyniki badań dotyczących tworzenia się i właściwości kompleksów złożonych z atomów wodoru i pojedynczego wakansu. Przeanalizowana została ich struktura elektronowa, jak również właściwości elektryczne i magneto-optyczne. Wyniki wskazują na silną preferencję termodynamiczną do tworzenia klastrów H_nV aż do uzyskania pełnej pasywacji dyndających wiązań związanych z wakanssem. W celu pełnej charakteryzacji badanych kompleksów doktorant przeprowadził szczegółowe obliczenia ab initio struktury nadsubtelnej, kwazilokalnych modów wibracyjnych oraz cech optycznych. W podstawowych obliczeniach dla tych układów doktorant stosował DFT z nielokalnym funkcjonalem hybrydowym HSE06. W obliczeniach modów wibracyjnych, ze względu na olbrzymi rozmiar zadania, wymagającego wysokiej precyzji obliczeń, doktorant stosował półlokalny funkcjonal PBE. W celu dokładnego opisu struktury elektronowej niektórych defektów o silnie

skorelowanych elektronach konieczne było zastosowanie rozszerzonego modelu hamiltonianu Hubbarda z parametrami uzyskanymi ze spinowo-spolaryzowanych obliczeń DFT z funkcjonalem hybrydowym HSE06. Doktorant przedstawił także wyniki obliczeń struktury elektronowej i parametrów struktury nadsubtelnej centrów HV^{1-} , które dokładnie odtwarzają dane doświadczalne i wykazują duże podobieństwo do dobrze znanych centrów NV^{1-} . Na tej podstawie, zaproponowano również ponowne przebadanie doświadczalne kompleksów HV^{1-} przy pomocy spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego w celu zweryfikowania czy cykl polaryzacji optycznej może zostać osiągnięty dla tego defektu, lub inaczej mówiąc, czy może on działać jako kwant informacji tak jak to ma miejsce w przypadku NV^{1-} . Uzyskane wyniki stanowią duże osiągnięcie doktoranta.

W podrozdziale 3.4 doktorant przedstawił wyniki badań rodziny kompleksów wodoru, fosforu i wakansów w diamencie. W wyniku obliczeń doktorant uzyskał bogaty, szczegółowy zestaw danych opisujących stałe struktury nadsubtelnej, kwazilokalne mody drgań i cechy optyczne umożliwiające, w przyszłości, identyfikację dotychczas nie zidentyfikowanych klastrów złożonych z wodoru, fosforu i wakansów. Analiza wyników pokazała, że większość z badanych defektów jest aktywna elektrycznie, natomiast tylko dwa z nich, PV_2H i PV_2H_2 , stanowią centra aktywne optycznie w widzialnej części widma. Obliczenia doktoranta pozwoliły stwierdzić unikatowe, krańcowo duże sprzężenie nadsubtelne jąder ^{31}P z niektórymi typami defektów H-P-V, które wymaga potwierdzenia doświadczalnego. Pokazano, że dla kompleksu PV_2H^0 w diamencie, zaproponowany przebieg cyklu polaryzacji optycznej może znaleźć zastosowanie w technologii przetwarzania informacji kwantowej. Są to bardzo ciekawe wyniki i ważne osiągnięcia doktoranta, które w istotnym stopniu przyczyniają się do lepszego zrozumienia aktywności elektrycznej diamentu domieszkowanego fosforem i mogą być użyteczne w identyfikacji defektów zawierających fosfor.

Podrozdział 3.5 jest poświęcony badaniom struktury elektronowej i właściwości magneto-optycznych kompleksów złożonych z atomów domieszek tytanu, azotu oraz wakansów. Wyniki przeprowadzonych przez doktoranta obliczeń i analizy struktury elektronowej, linii zero-fononowych, parametrów struktury nadsubtelnej oraz kwazilokalnych modów fononowych są zgodne z obserwacjami doświadczalnymi i wskazują wyraźnie, że kompleksy Ti-N oraz TiV-N są odpowiedzialne za powstawanie paramagnetycznych centrów barwnych N3 i OK1. Pozwalają również stwierdzić, że jeden spośród badanych kompleksów TiV-N0 może być interesującym kandydatem do wykorzystania w opto-elektronice, jako solidny emiter pojedynczych fotonów zbudowany na bazie ciała stałego. Wyniki te są kolejnym dużym osiągnięciem doktoranta. Zostały one opublikowane w *Journal of Materials Chemistry C* (2018).

Rozprawę zamyka krótkie podsumowanie wykonanych badań i najważniejszych wyników oraz omówienie perspektyw przyszłych kierunków badań diamentu.

Przedstawiona rozprawa doktorska i jej tezy świadczą o bardzo dobrym opanowaniu przez doktoranta metod badawczych teorii funkcjonału gęstości i dużej umiejętności ich skutecznego wykorzystania do badania struktury elektronowej i właściwości magnetoptycznych defektów punktowych i ich kompleksów w diamencie. Rozprawa zawiera wiele nowych, ciekawych i ważnych wyników i wnosi istotny wkład w zrozumienie właściwości tych układów. Należy podkreślić, że część wyników uzyskanych przez pana Kamila Czeleja została opisana w kilku artykułach opublikowanych w czasopiśmie naukowych o dużym czynnikiem wpływu. Trzy z nich są cytowane w rozprawie.

Jeżeli chodzi o stronę redakcyjną rozprawy to brak spisu akronimów i oznaczeń znacznie utrudnia jej czytanie. Uważam jednak, że generalnie doktorant bardzo dobrze poradził sobie z opracowaniem i przedstawieniem w jasny sposób bardzo dużej ilości wyników otrzymanych z symulacji rozmaitych układów. Na podkreślenie zasługuje bardzo dobra jakość i pogładowość wykresów, ilustracji i diagramów, które ułatwiają interpretację wyników. Rozprawa nie jest wolna od drobnych usterek redakcyjnych, do których należą: niekompletne odsyłacze literaturowe do prac 3, 6, 19-24, 26-37, 71, 85-86, 89, 117, 123, 129, 131, 134, 145-146 i 157; podwójne cytowanie tej samej pracy, [28] i [56]; mylna numeracja rozdziałów 3.2.3 i 3.3.3, jako 3.2.1 i 3.3.1; niewłaściwe odnośniki do podrozdziałów 3.2, 3.3 i 3.4 (str. 25-26); niewłaściwy numer odsyłacza "ref. [119]" na str. 49, Sec. 3.3.2.

Ponadto znalazłem kilka drobnych pomyłek lub niezręczności językowych, które z obowiązku recenzenta wymieniam poniżej.

- str. 7, wiersz 6 od dołu: zamiast „kandydatami na zastosowanie ...” powinno być „kandydatami do zastosowania ...”.
- str. 7, wiersz 1: zamiast „... strukturze elektronowej sp³ hosta” powinno być „... strukturze elektronowej sp³ macierzystej sieci”.
- str. 11: zamiast “lead to ...” powinno być „led to ...”.
- str. 21: zamiast “classical DFT ...” powinno być „standard DFT ...”.
- str. 27: zamiast “last free ...” powinno być „last three ...”.
- str. 91, wiersz 3: zamiast “mangento–optical ...” powinno być „magneto–optical ...”.

Te drobne usterki nie mają wpływu na moją wysoką ocenę wartości merytorycznej rozprawy.

W podsumowaniu, biorąc pod uwagę zawartość merytoryczną pracy, ilość i wagę uzyskanych wyników stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska mgr inż. Kamila Czeleja w pełni spełnia wymogi stawiane w tym zakresie przez Ustawę i jednoznacznie kwalifikuje doktoranta do

otrzymania stopnia naukowego doktora. Dlatego wnoszę o dopuszczenie mgra inż. Kamila Czeleja do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wrocław, 15 października 2018r.

Adam Kijewski