

**AGH**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIEDZIEKANAT WYDZIAŁU FIZYKI  
WPLYNĘŁO

2019 -09- 05 JB.ink.

Prof. dr hab. inż. Janusz Tobała  
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie  
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej  
Email: tobola@ftj.agh.edu.pl  
Tel: 12 617 44 55

**Recenzja rozprawy habilitacyjnej przedstawionej jako cykl publikacji pt.:**  
***Badania wpływu domieszek metali przejściowych na własności klasycznych półprzewodników***  
***metoda obliczeń z pierwszych zasad oraz dorobku naukowego dr Nevilla Gonzaleza Szwackiego***  
*/postępowanie kwalifikacyjne o nadanie stopnia doktora habilitowanego/*

Dr Nevill Gonzalez Szwacki ukończył studia magisterskie na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego w 1998 r. broniąc pracy pt.: *Trójwymiarowy model oddziaływań pomiędzy warstwami magnetycznymi w supersieci EuRe/PbTe* pod kierunkiem prof. Jana Blinowskiego. Następnie rozpoczął studia doktoranckie w Instytucie Fizyki Teoretycznej PAN w Warszawie, zakończone w 20013 r. obroną rozprawy doktorskiej pt. *Własności strukturalne, elektronowe i optyczne stopów Ga(As-N) i (Ga-B)As: obliczenia z pierwszych zasad* pod kierunkiem prof. Piotra Bogusławskiego. Jak można zauważyć, tematyka teoretycznych badań własności elektronowych materiałów półprzewodnikowych, w których zaobserwowano nietypowe i fascynujące sprzężenie zachowań magnetycznych oraz transportowych, realizowanych z zastosowaniem kwantowych obliczeń *ab initio*, zainicjowana już na etapie pracy doktorskiej, stanie się wiodącym obszarem zainteresowań naukowych habilitanta, z powodzeniem uprawianym przez następne lata, nierzadko w bliskiej współpracy z grupami eksperymentalnymi.

Silnym impulsem do rozwoju dziewiczego obszaru badań eksperymentalno-odświadczalnych określanym wspólnie mianem 'spintronika', było zarówno odkrycie pod koniec lat 70-tych nowej klasy materiałów *diluted magnetic semiconductors* (DMS), dzięki stwierdzeniu porządku magnetycznego oraz szeregu unikalnych zachowań magneto-transportowych w układzie  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ , ale też zinterpretowanie w latach 80-tych nietypowych zachowań magneto-optycznych w układzie o strukturze pół-Heuslera  $NiMnSb$  w oparciu o tzw. stan półmagnetycznego feromagnetyzmu (*half-metallic ferromagnetism*).

Z perspektywy kilkudziesięciu lat można zauważyć, że kwantowe obliczenia struktury elektronowej magnetycznych półprzewodników, wykonywane w oparciu o teorię funkcjonału gęstości DFT, stały się nie tylko potrzebą chwili, ale przede wszystkim dały pewniejszą podstawę teoretyczną poszukiwań nowych materiałów DMS o prognozowanych charakterystykach. Obliczenia prowadzone początkowo z uwzględnieniem polaryzacji spinowej w ramach najprostszych uporządkowań kolinearnych momentów magnetycznych (ferro, antyferro) oraz z zastosowaniem jednoelektronowych potencjałów wymiennie-korelacyjnych, uwzględniając

sprężenie spinowo-orbitalne, na kolejnym etapie zostały rozszerzone o badania teoretyczne uwzględniające różne formy nieporządku chemicznego (podstawianie na wielu pozycjach, agregacje atomów w kompleksy, wakansje, defekty międzywęzłowe, inne niedoskonałości sieci), by wreszcie wyjść poza model stanu podstawowego i rozważyć wpływ nieporządku magnetycznego na strukturę elektronową, lokalne momenty magnetyczne oraz stabilność strukturalną.

Tematykę badań litych półprzewodników magnetycznych podjętą przez dr N. G. Szackiego i prezentowaną jako osiągnięcie habilitacyjne należy uznać za ciekawą, ważną, aktualną i chyba nadal rozwojową – mimo coraz większego zainteresowania zjawiskami fizycznymi w nanostrukturach półprzewodnikowych (co zresztą znalazło wyraz w pracach teoretycznych habilitanta dla układów nisko-wymiarowych w kształcie nanorurek z B czy C). Nadal istnieje choćby potrzeba pełniejszego opisu efektów wielociałowych, lokalnych dystorsji krystalicznych, wpływu porządku bliskiego zasięgu, uwzględnienia efektów relatywistycznych w samouzgodnionych obliczeniach z pierwszych zasad w oparciu o pełne równanie Diraca.

Dr N. Gonzalez Szwacki zaraz po doktoracie zaczął pracować w Instytucie Fizyki Teoretycznej PAN w Warszawie na stanowisku adiunkta. W latach 2004-2009 przebywał na kilku uniwersytetach w Teksasie w Stanach Zjednoczonych w ramach *R.A. Welsch Postdoctoral Fellow*, który to pobyt wywarł duży wpływ nie tylko na powstanie kilku istotnych publikacji habilitanta, ale okazał się szczególnie cenny dla jego ogólnego rozwoju naukowego, ale przede wszystkim uzyskania biegłości obliczeniowej w różnych technikach DFT. Od powrotu do Polski w 2010, dr Szwacki jest zatrudniony na stanowisku adiunkta naukowego w Instytucie Fizyki Teoretycznej UW.

**Ocena cyklu publikacji pt.** *Badania wpływu domieszek metali przejściowych na własności klasycznych półprzewodników metoda obliczeń z pierwszych zasad*, stanowiącego podstawę osiągnięcia habilitacyjnego.

Podstawą ubiegania się dr N. Gonzaleza Szwackiego o nadanie stopnia doktora habilitowanego jest cykl ośmiu publikacji ([H1-H8] w autoreferacie) teoretycznych lub doświadczalno-teoretycznych opublikowanych w latach 2007-2017, koncentrujących się tematycznie wokół zagadnień wpływu stanów elektronowych domieszek metali przejściowych (Mn, Fe, Cr), bądź też kompleksów domieszek (Fe-H, Fe-B, Fe-Mg, Mn-Mg oraz Mn-Si), rozcieńczanych w matrycach znanych półprzewodników Si, GaAs oraz GaN, na stany spinowe i ładunkowe oraz ich stabilność krystaliczną.

Wszystkie prace zostały opublikowane w renomowanych czasopismach fizycznych takich jak *Physical Review B* (5), *Scientific Report* (1), *Physica B* (1) oraz *Solid State Communications* (1). Poza pracą H8, zgłaszane prace są wieloautorskie, choć w aż 5 publikacjach dr N. G. Szwacki jest pierwszym autorem. W swoim oświadczeniu habilitant wysoko ocenia swój wkład w powstanie publikacji habilitacyjnych (na poziomie 70-80% w pracach 2-3 autorskich oraz na poziomie 30-

40% w pracach gdzie jest ponad 10 autorów), co znajduje jednak potwierdzenie w oświadczeniach współautorów. Na tej podstawie można wnioskować, że dr N. G. Szwacki jest wiodącym autorem publikacji teoretycznych [H1, H2, H3, H5, H8], a w pozostałych pracach o charakterze eksperymentalno-teoretycznym [H4, H6, H7] jest głównym autorem odpowiedzialnym za przeprowadzenie oraz interpretację wyników obliczeń *ab initio*.

W swoich obliczeniach habilitant stosuje techniki obliczeń struktury elektronowej oparte na pseudopotencjałach dostępne między innymi w komercyjnych pakietach VASP, SIESTA czy QuantumEspresso. Są to techniki dobrze sprawdzone w badaniach materiałów półprzewodnikowych, które nie wymagają tak gęstych siatek w przestrzeni  $k$  (z uwagi na całkowitą liczbę zajętych pasm poniżej poziomu Fermiego), jak to jest w przypadku układów metalicznych. Właściwy dobór pseudopotencjałów do badanego układu, sprawdzonych wcześniej dla podobnych związków czy stopów, pozwala też znacznie przyspieszyć obliczenia (co jest niewątpliwym atutem tej techniki) i umożliwia symulacje bardziej złożonych przypadków, na przykład układów zawierających defekty. Z drugiej jednak strony rozważanie układów nieuporządkowanych o zmiennej stechiometrii wymusza, przy stosowaniu modelowania superkomórkami, częstą zmianę symetrii komórki elementarnej, i w konsekwencji konieczność każdorazowej modyfikacji w obliczeniach warunków brzegowych. Stąd porównywanie wyników dla pozornie bliskich układów fizycznych (np. idealna struktura Si oraz układ Si zawierający wakansje czy domieszkę Fe z koncentracją 0.01%) może okazać się problematyczne z punktu widzenia wyników obliczeń numerycznych. W takich sytuacjach analiza symetryczna w oparciu o teorię grup wydaje się niezbędnym narzędziem, którego częste stosowanie jest wyraźnie zauważalne w pracach dr N. G. Szwackiego. Te cenne i stosunkowo rzadkie wśród teoretyków-obliczeniowców umiejętności stosowania aparatu teorii grup do badań rodzajów uporządkowania atomów w różnych sieciach krystalograficznych stają się zrozumiałe wobec faktu, iż habilitant jest współautorem obszernego opracowania podręcznikowego pt. *Basic Elements of Crystallography* (1 edycja w 2010, 2 edycja w 2016, ponad 300 stron).

Habilitant trafnie i przekonująco przedstawia najważniejsze wnioski płynące z przedstawionego cyklu publikacji, co pozwala recenzentowi znacznie łatwiej poruszać się wśród różnorodnych podejść i stosowanych metod do badanych problemów, dostrzec przyczynę i cel podjętych badań teoretycznych, ale również uchwycić istotny logiczny ciąg prowadzonych badań. Prowadzone w grupie prof. S. K. Estreichera badania teoretyczne kompleksów Fe-H<sub>n</sub> zmierzały do uchwycenia mechanizmu/procesu, który mógłby odpowiadać za neutralizację niepożądanych stanów domieszek Fe w strukturze kryształu krzemu. Okazuje się, że potraktowanie takich „zanieczyszczonych” próbek wodorem, powinno prowadzić - przynajmniej na podstawie obliczeń - do tworzenia stabilnych kompleksów, które jednak również tworzą stany domieszkowe w przerwie

energetycznej. Paradoksalnie wprowadzenie wodoru do układu Si:Fe może prowadzić do dyfuzji jonów Fe do pozycji międzywęzłowych, co z kolei stwarza szansę poprawy np. sprawności budowanych na tych materiałach ogniw fotowoltaicznych. Badanie stanów domieszek Fe w różnych pozycjach w kryształach Si uważam za wynik niezwykle interesujący i należy żałować, że w publikacjach [H1, H2] habilitant nie poświęcił więcej miejsca analizie własności magnetycznych takich przypadków (o czym pisze tylko w Autoreferacie!).

Prace [H3, H4, H5] dotyczące badań domieszek metali przejściowych (Cr, Mn i Fe) w półprzewodniku GaN (będący wręcz układem legendarnym w Warszawie) należy uznać za najbardziej interesujące spośród wszystkich publikacji zaprezentowanych przez dr N. Gonzaleza Szwackiego jako osiągnięcie habilitacyjne. Zostało rozważonych teoretycznie wiele położeń oraz wzajemnych konfiguracji atomów metali przejściowych w alotropowych strukturach GaN, blendy cynkowej oraz wurcytu. Dla klastrów 2, 3 oraz 4-atomowych zanurzonych w matrycy GaN autorzy uzyskali bardzo interesujące i często nietrywialne wyniki dotyczące nie tylko względnej ich stabilności krystalicznej na podstawie analizy entalpii swobodnej, ale również wartości momentów magnetycznych dla różnych ich uporządkowań. Okazuje się, że momenty magnetyczne atomów Fe we wszystkich rozważanych klastrach mają tendencję do sprzężenia AF, podczas gdy w przypadku atomów Mn oraz Cr zdecydowanie momenty preferują ustawienie równoległe (porządek F). Tego typu badania rzuciły ponadto nowe światło na granicę rozpuszczalności wybranych domieszek metali przejściowych, które przy większych koncentracjach prowadzą do próbek wielofazowych, co znajduje potwierdzenie w obserwacjach eksperymentalnych. Bardzo ciekawe wyniki uzyskano dla przypadków podwójnego domieszkowania, np. Fe i Mg, oraz Fe i Si, na podstawie których stwierdzono, że istnieją podstawy teoretyczne przewidywania w jaki sposób należy przeprowadzać podwójne domieszkowanie, aby kontrolować proces powstawania magnetycznych nanostruktur w matrycy półprzewodnikowej, co może mieć dalej przełożenie na charakterystyki magnetyczno-transportowe (rodzaj uporządkowania magnetycznego, temperatura przejścia porządek-nieporządek, krzywe przewodnictwa elektrycznego i optycznego, etc.). Nie dziwi zatem, że te prace spotkały się z dużym oddźwiękiem w środowisku „spintronowym” i są najliczniej cytowane (H3 – 37 cytowań, H4 – 15 cytowań, H5 – 19 cytowań w Scopus sierpień 2019) spośród prac habilitacyjnych dr Gonzaleza Szwackiego. Obliczenia struktury elektronowej wymagały zastosowania coraz bardziej wyrafinowanych potencjałów wymiennie-korelacyjnych, a przede wszystkim uwzględnienia silnych korelacji elektronowych przynajmniej poprzez wprowadzenie parametru Hubbarda  $U$ .

Praca [H6] również należy do jednej z najważniejszych w dorobku habilitanta, gdyż podejmując zagadnienie wpływu ciśnienia na strukturę elektronową oraz własności magnetyczne w układzie  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ , *de facto* przewiduje wzrost temperatury uporządkowania magnetycznego w pobliżu temperatury pokojowej, niemniej dla bardzo wysokich ciśnień rzędu 15 GPa.

Pewien niedosyt pozostawia brak dyskusji wpływu sprzężenia spinowo-orbitalnego na uzyskane wyniki. W przeciwieństwie do obszernie prezentowanych szczegółów dotyczącymi wpływu potencjału wymiennie-korelacyjnego, uwzględniania silnych korelacji elektronowych, trudno jest znaleźć w omawianych publikacjach informacji jak to oddziaływanie było uwzględniane w obliczeniach. Ponadto, poza niezwykle interesującą analizą aspektów energetycznych badanych układów w kontekście ich stabilności oraz prezentacją struktury elektronowej w postaci funkcji gęstości stanów, odczuwa się wyraźny brak policzenia elektronowych krzywych dyspersji, będących niejako „wizytówką” układów półprzewodnikowych. Tego typu informacje wydają się niezwykle cenne w kontekście nie tylko elektronowych własności transportowych, ale też magnetycznych w uwagi na pojawianie się polaryzacji spinowej (wraz z rola sprzężenia SO).

### **Ocena pozostałego dorobku naukowego**

Dorobek dr N. Gonzaleza Szwickiego jest dość obszerny (ponad 30 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej w latach 2001-2018, w tym 28 po doktoracie, podręcznik akademicki oraz dwa rozdziały w zbiorczych książkach naukowych) i nie ogranicza się do jednej tematyki. Dotyczy nie tylko omawianych powyżej badań teoretycznych magnetycznych półprzewodników, zapoczątkowanych pracami z prof. P. Bogusławskim i kontynuowanych w grupie prof. T. Dietla, ale również obejmuje bardzo ciekawe wyniki badań układów nisko-wymiarowych. Na zdecydowane podkreślenie zasługuje współpraca z grupą prof. B. Yacobsona z Rice University w Houston, podczas stażu post-doc, która zaowocowała najczęściej cytowaną (wg Scopus: 331 cytowań) pracą dr N. Gonzaleza Szwickiego [Phys. Rev. Lett. 98, 166804 (2007)], inspirowaną strukturą fullereny węgla  $C_{60}$ , a która dotyczyła teoretycznych poszukiwań stabilnych struktur w izoelektronowym borze. Używając pakietu chemii kwantowej *Gaussian*, umożliwiającego obliczenia między innymi makromolekuł, autorzy rozważyli stabilność wielu klastrów atomów B w konfiguracjach 2D oraz 3D, o różnych lokalnych symetriach (np.  $B_n$ ,  $n= 10, 12, 60, 72, 80, 84, 92, 110$ ). Efektem tych niewątpliwie czasochłonnnych symulacji komputerowych, wykonywanych przy silnym wsparciu teorii symetrii, były przewidywania molekuly  $B_{80}$  jako najbardziej stabilnej spośród rozważanych struktur i stechiometrii, co jest odkryciem. Sporym zaskoczeniem okazała się też szacowana energia wiązania, znacznie odbiegająca od energii wiązania m.in. hipotetycznego boru  $B_{60}$  o strukturze fullereny. Kontynuacją zainteresowań układami zawierającymi B jest współpraca habilitanta z prof. C. J. Tymczakiem z Texas Southern University w Houston dotycząca badań teoretycznych kwazi-dwuwymiarowych klastrów  $B_{12}H_n$  oraz  $B_{12}F_n$ , która zaowocowała również kilkoma bardzo interesującymi publikacjami.

W uzupełnieniu bogatego już wizerunku naukowego habilitanta należy dodać, że uprawiana tematyka badań teoretycznych nanoukładów boru znalazła rezonans w postaci wsparcia finansowego NCN (projekt OPUS zrealizowany w 2014-2018 oraz projekt OPUS w trakcie

realizacji: 2017-2020), których kierownikiem jest dr N. Gonzalez Szwacki. Wcześniej habilitant był wykonawcą w trzech projektach NCN, częściowo związanych z tematyką rozprawy habilitacyjnej (IDEA-ERC 2009-2013, prof. T. Dietla, SONATA 2012-2016, dr I. Kowalik oraz HARMONIA 2013-2015, prof. J. A. Majewskiego), w których wykonywał obliczenia z pierwszych zasad. Habilitant ponadto może się poszczycić bardzo obszerną listą wystąpień konferencyjnych (kilkadziesiąt), w tym trzema referatami zaproszonymi oraz licznymi prezentacjami ustnymi. Dr N. G. Szwacki zrecenzował też kilkanaście prac w renomowanych czasopismach naukowych.

Pomimo zatrudnienia na stanowisku naukowym habilitant stara się nie unikać kontaktu ze studentami, gdyż w miarę regularnie prowadzi ćwiczenia do wykładów z Mechaniki Kwantowej, Fizyki Ciała Stałego, Metod Numerycznych oraz w języku angielskim do wykładów Electronic Structure of Solids, Modeling of Nanostructures and Materials. Posiada jednak stosunkowo skromny dorobek w zakresie rozwoju młodej kadry (promotor tylko 1 pracy licencjackiej, a obecnie jest promotorem pomocniczym doktoratu na Wydziale Fizyki UW). Ten paradoks prawdopodobnie da się wytłumaczyć długimi naukowymi pobytami zagranicznymi.

W podsumowaniu, na podstawie przedstawionej rozprawy habilitacyjnej pt.: *Badania wpływu domieszek metali przejściowych na własności klasycznych półprzewodników metodą obliczeń z pierwszych zasad*, którą oceniam wysoko oraz na podstawie dokumentacji dorobku naukowego uzyskanego po otrzymaniu stopnia doktora stwierdzam, że dr Nevill Gonzalez Szwacki spełnia formalne i zwyczajowe wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami). Habilitant wniósł znaczący wkład w zrozumienie nietypowych zachowań elektronowych i magnetycznych tzw. rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych, dzięki wykonaniu zaawansowanych obliczeń metodami elektrodynamiki kwantowej w postaci pakietów DFT, a zwłaszcza poprzez uwzględnienie w swoich pracach wpływu realnych cech badanych kryształów (domieszki, defekty, kompleksy niedoskonałości struktury). Szczególnie prace dotyczące domieszek metali przejściowych (Cr, Mn, Fe) w układzie GaN, opublikowane częściowo we współpracy z zespołami eksperymentalnymi, spotkały się z dużym oddźwiękiem. Na podkreślenie zasługuje też dorobek dr Gonzaleza Szwackiego, który nie stanowi rozprawy habilitacyjnej, a dotyczący przede wszystkim obliczeń z pierwszych zasad nisko-wymiarowych struktur makromolekularnych boru i związków boru z wodorem, fluorem, które są szczególnie często cytowane. Wnoszę o dopuszczenie dr Nevilla Gonzaleza Szwackiego do dalszych etapów postępowania kwalifikacyjnego.



Kraków, 25 sierpnia 2019 r.