

prof. dr hab. Mariusz Krawiec
Katedra Fizyki Powierzchni i Nanostruktur
Instytut Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
pl. M. Curie-Skłodowskiej 1
20-031 Lublin

Lublin, 30 września 2021

**Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr. inż. Norberta Janika
pt. „Electronic structure engineering of group IV crystals for optoelectronic
applications – first principles study”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pana mgr. inż. Norberta Janika została wykonana na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem pana dr. hab. inż. Pawła Scharocha.

Praca została napisana w języku angielskim i zgodnie z wymogiem ustawowym została opatrzona streszczeniem w języku polskim. Rozprawa liczy 92 strony i ma strukturę klasyczną. Główna część pracy została podzielona na sześć rozdziałów, wśród których znajduje się wstęp i podsumowanie, opatrzone bibliografią zawierającą 101 pozycji. W spisie literatury znajdują się dwie prace, których współautorem jest p. Janik. W pracy umieszczono także dodatek, spis rysunków i tabel, listę skrótów i symboli, a także odnośniki do stron internetowych. Wyniki badań teoretycznych zostały zilustrowane 29 rysunkami oraz 19 tabelami. Struktura pracy jest przejrzysta z logicznym podziałem na rozdziały i podrozdziały.

Nie mam poważnych uwag do strony redakcyjnej, chociaż miejscami praca sprawia wrażenie przygotowanej w pośpiechu. Pomijając drobne niedociągnięcia jak np. „zmianyn” zamiast „zmian” w streszczeniu, „If fact’ zamiast „In fact” na stronie 2, „BZ” zamiast „ZB” na stronie 38, czy „Γ-X” zamiast „Γ-L” w ostatnich wierszach podpisów rysunków 2.12 i 2.13, których jednak nie jest wiele i mogą być trudne do uchwycenia, należy odnotować uchybienia redakcyjne, które raczej łatwo rzucają się w oczy i nie powinny mieć miejsca w starannie przygotowanej pracy naukowej. Do takich niedociągnięć z pewnością można zaliczyć brak podpisów rysunków 2.12 i 2.13 w spisie rysunków, błędny schemat procedury samozgodnego rozwiązywania równań Kohna-Shama (Fig. 1.1), pozostawienie sformułowania „(podziękowania centrom obliczeniowym na końcu)” we wstępie, czy brak odwołania w tekście do rysunku 2.09. Równanie (1.1) też do końca nie jest jednoznaczne. Postać tego równania sugeruje, że autor porusza się w naturalnym układzie jednostek. Być może naturalny układ jednostek jest naturalnym wyborem dla autora, ale nie koniecznie oczywistym dla potencjalnego czytelnika.

Problematyka pracy dotyczy materiałów półprzewodnikowych z grupy IV układu okresowego pierwiastków. Nie ma najmniejszej wątpliwości, że to właśnie półprzewodnikom zawdzięcza się ogromny postęp technologiczny, który dokonał się w kilku ostatnich dziesięcioleciach. Technologia półprzewodnikowa obecna jest praktycznie w każdym aspekcie życia codziennego. Można stwierdzić, że wręcz zrewolucjonizowała go, bo ciężko wyobrazić sobie nowoczesny świat bez komputerów, smartfonów, czy innych urządzeń elektronicznych. Wśród wykorzystywanych półprzewodników niewątpliwym prym wiodą materiały z grupy IV, w szczególności krzem, na którym oparta jest niemal cała współczesna elektronika. Doskonale opanowana i tania technologia masowej produkcji kryształów krzemu każe oczekiwać, że materiał ten jeszcze długo będzie gościł w urządzeniach elektronicznych, chociaż podejmowane są próby wykorzystania innych materiałów, które mogłyby z powodzeniem poprawić wydajność układów elektronicznych przy jednoczesnym ograniczeniu poboru mocy i zachowaniu zgodności z istniejącymi technologiami. Niestety problem integracji z obecną elektroniką krzemową to nadal spore wyzwanie. Sytuacja wygląda jeszcze gorzej w przypadku urządzeń optoelektronicznych, gdzie bardzo istotna jest wydajność procesów optycznych i szybkość konwersji sygnału optycznego na elektryczny. Co prawda znane są inne materiały o doskonałych charakterystykach procesów optycznych, ale wąskim gardłem jest integracja z układami krzemowymi. Z drugiej strony wiadomo, że wykorzystanie krzemu do budowy takich urządzeń jest dość ograniczone z powodu charakteru jego przerwy energetycznej w widmie elektronowym. Zwykle istnieje jednak możliwość funkcjonalizowania materiału w celu zmiany jego właściwości elektronowych, czyli inżynierii struktury elektronowej i tego dotyczy niniejsza rozprawa. W tym kontekście problematyka dysertacji jest aktualna i ważna.

Praca poświęcona jest badaniom teoretycznym właściwości elektronowych materiałów półprzewodnikowych z grupy IV układu okresowego pierwiastków chemicznych. Koncentruje się na funkcjonalizowaniu tych materiałów w celu poprawy ich charakterystyk optoelektronicznych. Jednym słowem rozprawa skupia się na poszukiwaniach układów, które mogą zostać wykorzystane w optoelektronice. Poszukiwania te były prowadzone metodami *ab initio* w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT). Rozważano cztery metody funkcjonalizowania materiałów: odkształcenia, stopy, zmiany strukturalne oraz efekt rozmiarowy. Przeanalizowano zmiany parametrów strukturalnych oraz modyfikacje właściwości elektronowych. Wyznaczono najważniejsze z punktu widzenia aplikacyjnego wielkości fizyczne, takie jak masa efektywna, czy ruchliwość nośników. Z jednej strony praca stanowi coś w rodzaju raportu naukowego zawierającego mnóstwo wyników obliczeń. Może też być traktowana jako przegląd wybranych metod inżynierii struktury elektronowej materiałów, ponieważ zawiera dość obszerne porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi, których *de facto* jest wiele.

Rozdział pierwszy jest zwięzłym wprowadzeniem do tematyki pracy wraz z motywacją do jej podjęcia. Motywacja związana jest z praktycznymi aspektami w obszarze optoelektroniki i wynika z problemów dotyczących integracji układów optoelektronicznych z elektroniką opartą na technologii krzemowej. Zdefiniowano również ogólny cel badań, którym było poszerzenie możliwości i wszechstronności technologii krzemowej w zastosowaniu do optoelektroniki poprzez poszukiwanie nowych materiałów. Wprowadzono i krótko omówiono wspomniane wcześniej cztery metody inżynierii struktury elektronowej. W dalszej części rozdziału przedstawiono podstawy wykorzystanych w pracy metod obliczeniowych z pierwszych zasad. Wprowadzono definicję gęstości elektronowej, równania Kohna-Shama, ideę pseudopotencjału oraz pojęcie funkcjonału korelacyjno-wymennego wraz z najczęściej stosowanymi przybliżeniami. Przedyskutowano także dość istotny aspekt techniczny prowadzenia obliczeń DFT dotyczący całkowania w przestrzeni odwrotnej, który ma bezpośredni związek z jakością i poprawnością wyników.

W rozdziale drugim przedyskutowano pierwszą z zastosowanych metod inżynierii struktury elektronowej związaną z odkształceniami. Rozpatrywano trzy rodzaje odkształceń: izotropowe, jednoosiowe i dwuosiowe, uwzględniając główne kierunki krystalograficzne: [100], [110] oraz [111]. Na początku wprowadzono i zdefiniowano wielkości charakteryzujące właściwości strukturalne, mechaniczne i elektronowe materiałów półprzewodnikowych, jak liczba Poissona, masa efektywna, czy potencjały deformacyjne, a następnie krótko omówiono procedurę obliczeniową. Pozostała część rozdziału zawiera wyniki przeprowadzonych obliczeń. W szczególności dla kryształów C, Si, Ge i Sn w fazie α wyznaczono stałe sieci, liczby Poissona oraz współczynniki sztywności. Otrzymano dobrą zgodność z odpowiednimi danymi podręcznikowymi. Zasygnalizowano problem łamania symetrii kryształu pod wpływem odkształceń anizotropowych i związanej z tym modyfikacji strefy Brillouina. Jako że materiały zwykle charakteryzują się różną strukturą elektronową zależną od kierunku wektora falowego, dokonano analizy przerwy energetycznej w punkcie Γ oraz w kierunkach Γ -X i Γ -L. W przypadku odkształceń izotropowych zaobserwowano monotoniczne zmiany wartości przerwy energetycznej, a dla odkształceń anizotropowych charakter zmian był bardziej złożony z powodu inwersji pasm lekkich i ciężkich dziur. W większości przypadków zmiany wartości przerwy energetycznej są liniowe, chociaż czasami obserwuje się zmianę charakteru przerwy energetycznej, np. dla Ge, czy Sn. W tym miejscu chciałbym zaznaczyć, że powyższe informacje, chociaż ważne, w zasadzie wynikają bezpośrednio z wykresów i szkoda, że autor nie pokusił się o głębszą analizę wyników, aby lepiej zrozumieć przyczyny takiego zachowania struktury pasmowej. Na przykład wiele informacji dostarcza analiza orbitalna struktury pasmowej, o której autor wspomina, że została przeprowadzona, ale nie została omówiona. Zamieszczono tylko przykładowe dane na rysunku 2.8. Wyniki obliczeń dla germanu porównano z istniejącymi danymi eksperymentalnymi uzyskując dobrą zgodność, co ponownie potwierdza poprawność stosowanych metod.

W dalszej części rozdziału drugiego skupiono się na parametrach ściśle związanych ze strukturą elektronową, mianowicie na potencjałach deformacyjnych, masie efektywnej oraz na ruchliwości nośników. Potencjały deformacyjne, które niosą informacje o zmianach pewnych charakterystycznych energii w funkcji odkształceń, nie są powszechnie znane szerokiemu gronu czytelników. Krótka wzmianka definiująca je z pewnością nie zaszkodziłaby całości rozprawy, tym bardziej że bezwzględne wartości potencjałów znacznie odbiegają od prezentowanych danych literaturowych, chociaż w literaturze też są pewne rozbieżności. Szkoda, że autor nie podjął próby wytłumaczenia tak różnych wyników, a jedynie ograniczył się do stwierdzenia, że jest to zaskakujące. Niewątpliwie problem tkwi w strukturze elektronowej. Być może do obliczeń wzięto zbyt mało warstw atomowych. Struktura elektronowa jest bardzo czuła na to, szczególnie w otoczeniu punktu Γ strefy Brillouina. Zresztą podobny problem pojawia się z masą efektywną, która jest niedoszacowana, a użyte przybliżenie zwykle ją przeszacowuje.

Ostatnią wielkością fizyczną dyskutowaną w rozdziale drugim jest ruchliwość nośników. Została ona wyznaczona z wyrażenia łączącego ją z masą efektywną oraz czasem relaksacji. W dyskusji przyjęto założenie, że czas ten nie zależy od odkształcenia, co nie wydaje się takie oczywiste i nie zostało poparte żadnymi argumentami. Swoją drogą jest trochę niezrozumiałe dlaczego autor nie zastosował bardziej wyrafinowanej metody wyznaczania ruchliwości wykorzystującej potencjały deformacyjne. Ponownie brak jest głębszej analizy i wniosków. W zasadzie cała dyskusja sprowadza się jedynie do zdawkowego stwierdzenia, że odkształcenia powodują znaczne zmiany ruchliwości.

Rozdział drugi jest najbardziej rozbudowaną zasadniczą częścią rozprawy. Zgodnie z informacją znajdującą się na początku tego rozdziału przedstawia on rozważania opublikowane w pracy [37]. Sądzę jednak, że bardziej trafnym byłoby stwierdzenie, że jest wierną kopią

publikacji [37]. Ten sam problem dotyczy rozdziału trzeciego i pracy [78]. Rozwinę ten punkt w końcowej części recenzji.

W rozdziale trzecim omówiono drugą metodę inżynierii struktury elektronowej związaną ze zmianą składu chemicznego. Wprowadzona została koncepcja stopu, a w pracy rozważane były jednofazowe stopy Ge i Sn z domieszkowaniem substytucyjnym. Badania prowadzono z wykorzystaniem metody $k \cdot p$ w połączeniu z DFT i tzw. mieszaniem alchemicznym. Podejście to zostało precyzyjnie i dość dokładnie opisane w pierwszej części rozdziału. Niestety prezentacja wyników obliczeń sprowadza się tylko do zamieszczenia jednej tabeli i trzech rysunków, praktycznie bez jakiegokolwiek dyskusji i wniosków. Jest to tyle zadziwiające, że mgr inż. Janik jest współautorem pracy [78], w której zagadnienie to było szeroko dyskutowane.

Kolejna metoda funkcjonalizowania materiałów, tym razem związana ze zmianami struktury atomowej, omówiona została w rozdziale czwartym. Jako przykład dokonano porównania materiałów półprzewodnikowych grupy IV o strukturze wurcytu i blendy cynkowej. Po krótkim wprowadzeniu dotyczącym szczegółów obliczeń omówiono właściwości strukturalne i mechaniczne. W szczególności wyznaczono stałe sieci, moduły ścisłości, współczynniki sztywności i liczby Poissona. W zasadzie nie znaleziono większych różnic w zachowaniu porównywanych układów w funkcji odkształcenia. Analizując energetykę stwierdzono, że niezależnie od wartości odkształcenia preferowana jest struktura blendy cynkowej. Jedynie w przypadku cyny energetycznie korzystniejsza jest struktura wurcytu, ale tylko podczas rozciągania izotropowego. Odczytując jednak wartości różnic energii tworzenia z rysunku 4.3, które są na poziomie zaledwie 1 meV, jest wielce ryzykowne wnioskowanie na temat tego, która struktura jest energetycznie preferowana.

Dalsza część rozdziału poświęcona jest właściwościom elektronowym. Dla różnych odkształceń wyznaczono wartości przerwy energetycznej w charakterystycznych punktach strefy Brillouina i na tej podstawie określono fundamentalną przerwę energetyczną oraz jej charakter. W przypadku węgla, niezależnie od rodzaju i wartości odkształcenia, charakter przerwy nie zmienia się. Cały czas jest to przerwa skośna. Bardzo podobnie zachowuje się krzem, chociaż dla dużych odkształceń dwuosiowych możliwa jest zmiana charakteru przerwy. Zupełnie inaczej wygląda sytuacja dla germanu, gdzie prawie dla wszystkich odkształceń pojawia się przerwa prosta. Jest to wynik bardzo interesujący w kontekście aplikacyjnym. Ponownie szkoda, że nie podjęto próby wyjaśnienia mechanizmu takiego zachowania. Pozostaje również pytanie dlaczego pominięto Sn w rozważaniach dotyczących inżynierii struktury elektronowej. Omawiane wcześniej właściwości strukturalne odbiegają od pozostałych trzech materiałów i oczekiwałbym, że modyfikacje widma elektronowego będą dość bogate. Podobnie jak poprzednio analiza wyników obliczeń jest dość uboga. Na przykład praktycznie pominięto dyskusję dotyczącą masy efektywnej, której zależności przedstawia rysunek 4.4 (b), czy parametrów Δ_{so} i Δ_{cr} (rys. 4.5).

Rozdział piąty poświęcony jest metodzie modyfikacji struktury elektronowej związanej z ograniczeniem przestrzennym. Jako przykład rozważano dwuwarstwową heterostrukturę Si-Ge na podłożu Si(100) i Ge(100). W obydwu przypadkach wyznaczono strukturę pasmową i otrzymano prostą przerwę energetyczną rzędu 1 eV. Moim zdaniem jest to najciekawszy, a zarazem najbardziej obiecujący kierunek badań w kontekście inżynierii charakterystyk elektronowych. Niestety ta część rozprawy zawiera tylko wyniki obliczeń wstępnych. Stawia natomiast szereg pytań i zagadnień do rozwiązania.

Rozdział szósty jest krótkim podsumowaniem badań wraz z najważniejszymi wynikami oraz podstawowymi wnioskami.

Problematyka pracy nie jest nowa, ale wciąż aktualna dzięki bogatej fizyce poruszanych zagadnień oraz dzięki potencjalnym możliwościom aplikacyjnym badanych układów. Z drugiej strony fakt, że dana tematyka była i nadal jest dość intensywnie eksplorowana powoduje, że literatura jest bardzo bogata i coraz trudniej znaleźć oryginalne zagadnienia do rozwiązania. Studiując rozprawę pana Janika odniosłem wrażenie, że głównym celem pracy była reprodukcja znanych już wyników i ewentualne przetestowanie metod obliczeniowych wraz ze sprawdzeniem poprawności obliczeń. Najbardziej obiecujący temat inżynierii struktury obliczeniowej został zaledwie dotknięty. Mowa tu o ograniczeniu przestrzennym zasygnalizowanym w rozdziale piątym. Można się zatem zastanawiać, czy recenzowana rozprawa prezentuje „oryginalne rozwiązanie problemu naukowego”, co jest wymogiem ustawowym jaki powinna spełniać praca doktorska (art. 187 ust. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz. U. z 2021 r., poz. 478 z późn. zm.).

Przy każdym omawianym zagadnieniu brakuje głębszej analizy wyników, a ich dyskusja ogranicza się głównie do opisu zachowania wielkości, które można odczytać z wykresów. Praktycznie nigdzie nie mogłem znaleźć próby poznania i zrozumienia przez autora przyczyn takiego, a nie innego zachowania badanych wielkości. Wszystko to powoduje, że rozprawa bardziej przypomina surowy raport z badań, a nie pracę naukową. Doktorant jest współautorem dwóch artykułów w poważnych czasopismach naukowych, więc z pewnością ma wiedzę na temat redagowania pracy naukowej. Ponieważ dorobek publikacyjny doktoranta jest raczej skromny, więc jakość rozprawy powinna mieć decydujące znaczenie dla powodzenia przewodu doktorskiego. Niestety w recenzowanej dysertacji nie znajdują wystarczających dowodów potwierdzających umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez doktoranta, co znowu jest wymogiem ustawowym (art. 187 ust. 1 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz. U. z 2021 r., poz. 478 z późn. zm.).

Na powyższą krytykę nakłada się jeszcze problem, który dotyka kwestii etycznych. Mianowicie duża część pracy, objętościowo ok. 40%, nosi znamiona autoplagiatu. W zasadzie cały rozdział drugi jest przepisana publikacją [37], której jednym ze współautorów jest doktorant. Jedynie w kilku miejscach zostały zmienione lub dopisane pojedyncze zdania. Co prawda na początku tego rozdziału autor wskazuje, że rozważania w nim zawarte zostały opublikowane w pracy [37]. Nie oznacza to jednak, że w rozprawie można przytoczyć praktycznie całą treść opublikowanego artykułu wraz z rysunkami, tabelami i podpisami do nich. W tabelach 1-3 zamieszczono porównanie tekstu, rysunków i danych zawartych w tabelach rozdziału drugiego rozprawy z publikacją [37].

Tabela 1. Porównanie tekstu rozprawy z publikacją [37].

lp	akapit/strona w rozprawie	akapit/strona w [37]	uwagi
1	1/9, 1/10	2/4	
2	1/10	3/4	
3	2/10	4/4	
4	3/10	4/4	
5	5/10	5/4	obszerne fragmenty
6	4/11	6/4, 1/5	
7	5/11, 1/12	2/5	obszerne fragmenty

8	2/12	2/5, 1/6	
9	3/12	1/6	
10	4/12	2/6	
11	5/12	3/6	
12	2/13	2/8	
13	3/13, 1/14	3/8	
14	2/14	3/8	
15	3/14	3/8, 1/9	
16	4/14	3/8	
17	2/16	2/9	
18	3/16, 1/18	3/9	
19	2/18	4/9	
20	3/18	5/9	
21	1/19	5/9	
22	2/19, 1/20	5/9	
23	2/20	5/9	
24	3/20, 1/23	6/9, 1/10, 1/12	
25	3/23, 1/26	2/12	
26	1/27	3/12	
27	2/27	4/12	
28	3/27	5/12	obszerne fragmenty
29	4/27, 1/28	6/12	
30	1/31	7/12	
31	2/31	8/12, 1/14	
32	1/32	2/14	
33	2/32	2/14	
34	3/32, 1/33	3/14	
35	2/33	4/14	
36	3/33	5/14	
37	4/33, 1/34	6/14	

Tabela 2. Porównanie rysunków zamieszczonych w rozprawie z publikacją [37].

lp	rysunek w rozprawie	rysunek w [37]
1	2.4	2
2	2.5	1
3	2.7	3
4	2.8	4
5	2.10 (a)	5
6	2.11	6
7	2.12	7, 8
8	2.13	9, 10
9	2.14	11
10	2.15	12

Tabela 3. Porównanie danych zamieszczonych w tabelach rozprawy z publikacją [37].

lp	tabela w rozprawie	tabela w [37]
1	2.1	2
2	2.2	3
3	2.3	4
4	2.4	5
5	2.5	1
6	2.6	6
7	2.7	7
8	2.8	8
9	2.9	9
10	2.10	10
11	2.11	11
12	2.12	12
13	2.13	13
14	2.14	14

Ten sam problem dotyczy rozdziału trzeciego dysertacji oraz pracy [78], której współautorem jest doktorant. Świadczy o tym tabela 4. Natężenie problemu jest porównywalne do poprzedniego, ale rozdział trzeci jest dość krótki, nie zawiera tabel, a spośród trzech zamieszczonych rysunków jeden został zaczerpnięty z publikacji [78].

Tabela 4. Porównanie tekstu rozprawy z publikacją [78].

lp	akapit/strona w rozprawie	akapit/strona w [78]	uwagi
1	4/35, 1/36	1/1	
2	2/36	1/1	fragmenty
3	3/36	1/1	fragmenty
4	4/36	2/1, 1/2	obszerne fragmenty
5	5/37	1/2	obszerne fragmenty
6	6/37, 1/38	3/2	
7	2/38	3/2	
8	3/38	4/2	
9	4/38, 1/39	5/2	
10	7/39	6/2	
11	2/40	4/2	

Ponieważ publikacje [37] i [78] są pracami wieloautorskimi, część rozprawy zawierająca ich treść nie może być uznana za przygotowaną samodzielnie przez doktoranta. W związku z tym nie można też obiektywnie ocenić ogólnej wiedzy teoretycznej kandydata w danej dyscyplinie naukowej, a zgodnie z art. 187 ust. 1 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz. U. z 2021 r., poz. 478 z późn. zm. rozprawa doktorska powinna prezentować taką wiedzę.

Biorąc pod uwagę powyższe uchybienia nie mogę stwierdzić, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie zwyczajowe i ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. W związku z tym nie pozostaje mi nic innego, jak ocenić ją negatywnie. Wnioskuje zatem do komisji doktorskiej o odrzucenie rozprawy doktorskiej pana mgr. inż. Norberta Janika.

M. Krawiec