

Stanisław Krukowski
Instytut Wysokich Ciśnień PAN
01-142 Warszawa
ul Sokołowska 29/37

Rada Dyscypliny Naukowej
Nauki Fizyczne
Politechnika Wrocławska
50-370 Wrocław
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Norberta Janika pt
Electronic structure engineering of group IV crystals for optoelectronic application – first principles study

Rozprawa mgr inż. Norberta Janika pt *Electronic structure engineering of group IV crystals for optoelectronic application – first principles study* poświęcona jest wyznaczeniu zmian struktury elektronowej kryształów elementarnych półprzewodników z grupy IV za pomocą obliczeń z pierwszych zasad. W rozprawie zastosowano cztery metody modyfikacji struktury pasmowej: (i) wprowadzenie odkształceń, (ii) wprowadzenie kryształów o składach mieszanych chemicznie, (iii) zmiana struktury krystalicznej, oraz (iv) kwantowa lokalizacja .

Praca doktorska mgr inż. Janika składa się z 6 rozdziałów głównych, poprzedzonych abstraktem, listą rysunków oraz listą tabel. Po rozdziałach głównych jest zamieszczona bibliografia, zawierająca 101 pozycji oraz dodatek zawierający wyprowadzenia, lista skrótów, lista symboli oraz lista URL (uniform resource locators) tzn. adresów internetowych .

Pierwszy rozdział „Introduction” zawiera krótkie wprowadzenie do pracy. W szczególności uzasadnia wybór tematu wskazując że półprzewodniki grup IV, a w zasadzie krzem są obecnie podstawą technologii informatycznych niezbędnych dla funkcjonowania współczesnych społeczeństw. Przyrządy oparte na krzemie stosowane są głównie w charakterze urządzeń elektronicznych. Autor podkreśla że zastosowanie w przyrządów opartych na krzemie w optoelektronice nie jest optymalne ze względu na skośną przerwę energetyczną, jednak istnieją możliwości stosowania rozwiązań zintegrowanych, w których krzem może być użyty. Obecny rozwój technologii urządzeń azotkowych opartych o podłoża krzemowe potwierdza te założenia. W sumie autor zasadnie argumentuje że układy półprzewodników elementarnych są bardzo ważne i uzasadnione jest zajmowanie się wpływem różnych czynników na ich strukturę pasmową.

W kolejnej części autor zajmuje się przedstawieniem metod obliczeniowych stosowanych w rozprawie. Autor wprowadza metodę funkcjonału gęstości omawiając równanie Kohna-Shama dla funkcji jednoelektronowych i wyjaśnia jego związek z gęstością elektronową. Stwierdza że równanie to jest rozwiązywane w sposób samo-uzgodniony, ale nie wyjaśnia dlaczego. Nie omawia również drugiego podstawowego równania które stanowi niezbędna część formalizmu, tzn. równania Poissona. Nie dyskutuje również problemu wielkości przerwy energetycznej, i związanych z tym różnych wersji formalizmu, co w przypadku omawiania struktury pasmowej jest niezbędne. Nie podaje również wymaganych testów dla stosowanego formalizmu. W obecnym stanie rozwoju formalizmu *ab initio* nie jest konieczne podawanie wszystkich szczegółów obliczeniowych, jednak w tym przypadku brakuje istotnych informacji. Również brak wyników testów obliczeń jest istotny. Wprawdzie stosowane kody obliczeniowe ABINIT oraz VASP są łatwe w użyciu i nie wymagają skomplikowanej parametryzacji, ale dla porządku wyniki obliczeń testowych powinny być przytoczone.

Kolejny rozdział jest poświęcony omówieniu wpływu odkształceń na strukturę pasmową. Autor wprowadza formalizm opisu odkształceń w kryształach, oraz parametryzacje zmian struktury pasmowej

za pomocą potencjałów deformacyjnych zdefiniowanych w pracy Van de Walle [89]. Autor przytacza obliczone wartości potencjałów deformacyjnych Si oraz Ge i wskazuje na ich dobrą zgodność z Ref 89. Następnie omawia zmianę mas efektywnych elektronu dla kryształów Si oraz Ge i wskazuje na ich dobrą zgodność z danymi literaturowymi, w tym z Refs 9 i 70,. W ostatniej części tego rozdziału wylicza zmianę ruchliwości nośników używając uśrednionych czasów zderzeń otrzymanych za pomocą metody Monte Carlo przez innych autorów otrzymując ruchliwość nośników dla krzemu i germanu w $T = 300$ K. Autor omawia wyniki wskazując na możliwe wartości czasu zderzeń dla krzemu i germanu. Podsumowując rozdział ten w prawidłowy i wyczerpujący sposób opisuje wpływ odkształceń na strukturę pasmowa krzemu i germanu i ocenia wpływ odkształceń na działanie przyrządów elektronicznych.

Następny rozdział poświęcony jest własnościom kryształów mieszanych, w tym S-Ge, Si-Sn, Ge-Sn. Temat jest trudny, gdyż modelowanie wprost napotyka na szereg trudności zarówno technicznych jak i podstawowych, dlatego autor omawia szczegółowo różne podejścia do rozwiązania tego problemu. Stwierdza że najlepsze podejście to obliczenia *ab initio* dużej komórki pozwalającej odtworzyć koncentracje składników w konfiguracjach atomowych. Wymienia też fakt że duża superkomórka oznacza małą objętość strefy Brillouina. Dodanie uśrednień powoduje to że otrzymane zależności dyspersyjne są zaburzone i rozmyte. Nie pisze jednak o największym problemie jakim jest pojawianie się pasm-duchów, tzn. pasm które nie istnieją w rzeczywistości, ale pojawiają się na skutek składania komórek Brillouina w większą. W zasadzie bowiem komórka Brillouina dla doskonałego kryształu mieszanego powinna mieć objętość taka jak czysty kryształ po uśrednieniu. Aby to uzyskać powstaje konieczność składania dużej liczby małych komórek co powoduje ogromne komplikacje tak że uzyskanie wyniku z większej liczby komórek niż dwie w każdym kierunku daje prawdopodobieństwo uzyskania błędnego wyniku bliskie jedności. Autor wspomina również o metodzie k-p, stwierdzając że metoda ta potrzebuje wkładu w postaci wartości elementów macierzowych otrzymywanych z innych metod i nie daje zadowalających wyników. Inne istniejące metody to metoda kryształu wirtualnego (VCA), metoda koherentnego potencjału (CPA) oraz metoda alchemii komputerowej (CA). Metoda wirtualnego kryształu jest zbyt prosta aby odtworzyć pożądane własności struktury pasmowej. Metoda koherentnego potencjału używa funkcji Greena więc jest nieużyteczna w tej pracy. Pozostaje metoda alchemii komputerowej, zaimplementowana w kodzie ABINIT. Pomimo jej zagadkowej nazwy, metoda jest stosunkowo prosta, polega na zmieszaniu pseudopotencjałów od różnych atomów przy użyciu parametru mieszania, oraz zmianie operatorów rzutowania. Autor wykonał obliczenia wybierając parametr mieszania dla układu Ge-Sn. Porównanie struktury pasmowej z wynikami dla superkomórki wykazało dobrą zgodność otrzymanych pasm dla zakresu dostępnego dla superkomórek. Otrzymano również masę efektywną elektronową dla tego układu w dobrej zgodności z zależnością oparta o przybliżenie paraboliczne (bowing parameter).

Kolejne wyniki omawiane w następnym rozdziale zostały otrzymane dla innych struktur krystalicznych. Wśród nich są struktury wurcytowe, o symetrii heksagonalnej. Autor definiuje potencjały deformacyjne dla struktur wurcytowych oraz wylicza ich wartości dla kryształów C, Si, Ge oraz Sn. Oblicza również wartości potencjałów deformacyjnych, określając własności elastyczne kryształów półprzewodników grupy IV w strukturze wurcytu. Jest to istotne osiągnięcie, istnieje bowiem możliwość otrzymywania takich struktur przy wzroście cienkich warstw na podłożach o sieci heksagonalnej.

W ostatnim głównym rozdziale omawiane są układy o lokalizacji przestrzennej, w tym stopy cyfrowe. W tym przypadku mieszane składy otrzymuje się zachowując przestrzenne uporządkowanie atomów. Przykładem są układy warstwowe, w których występują uporządkowane warstwy atomów. Powoduje to powstanie szeregu nowych własności, w tym związanych ze zmienioną periodycznością sieci. Autor wprowadza strefę Brillouina (komórke Wignera-Seitza w sieci odwrotnej) dla układu warstwowego Ge-Se opartego na podłożach krzemowych. Następnie oblicza zależności dyspersyjne, zasadniczo różne dla różnych kierunków, co jest istotne dla anizotropii transportu. Jest to istotny rezultat, gdyż jest to krok w kierunku opisu własności układów dwuwymiarowych, które są intensywnie badane w wielu ośrodkach. Wydaje się że tu istnieją możliwości otrzymania wielu ciekawych wyników, jednak autor mocno ograniczył swoje rozważania nad tymi problemami.

Jak wskazywałem powyżej rozprawa doktorska mgr inż. Janika zawiera szereg niedociągnięć. Istotne jest bardzo fragmentaryczne omówienie metod badawczych. Innym jest brak informacji o publikacjach autora rozprawy. W bibliografii są dwie prace w których mgr inż. Janik jest współautorem [37] i [78]. Jednak spisu prac związanych z rozprawa nie ma co jest istotnym błędem. Są też błędy językowe, drobne ale widoczne, np. List of acromins, (powinno być acronims) który powtarza się w spisie treści i w tytule rozdziału.

Wymienione powyżej defekty nie podważają ogólnej oceny naukowej rozprawy, która jest wysoka. W związku z tym podsumowując ocenę rozprawy stwierdzam, że w pełni spełnia ona wymogi związane z uzyskaniem stopnia doktora zgodnie z art. 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dziennik Ustaw z 2021 r. poz. 478). W związku z tym zgodnie z Art. 191 Ustawy wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Fizyczne Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgra inż. Norberta Janika do dalszego postępowania w celu nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych dyscyplina nauki fizyczne.

St. Krukowski

Prof. dr hab. Stanisław Krukowski

Warszawa 21.10.2021