



dr hab. inż. Urszula D. Wdowik, prof. UP
Katedra Fizyki Materiałów
Instytut Nauk Technicznych
Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie
ul. Podchorążych 2
30-084 Kraków

Kraków, 8 listopada 2021

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Norberta Janika
"Electronic Structure Engineering of Group IV Crystals for Optoelectronic Applications- First Principles Study"

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Norberta Janika została wykonana w Katedrze Inżynierii Materiałów Półprzewodnikowych Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem dr hab. inż. Pawła Scharocha.

Dwa spośród sześciu rozdziałów niniejszej rozprawy powstały w oparciu o dwa artykuły opublikowane w renomowanym czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym (IF = 3.3) indeksowanym w bazach bibliograficznych Journal Citation Reports (JCR) oraz Scopus:

- *Towards band gap engineering via biaxial and axial strain in group IV crystals*, Norbert Janik, Paweł Scharoch, Robert Kudrawiec, Computational Materials Science **181**, 109729 (2020)
- *Electronic band structure of semiconductor alloys: From ab initio to $k\cdot p$ via computational alchemy, on example of $Ge_{1-x}Sn_x$ alloy*, Paweł Scharoch, Norbert Janik, Michał Wiśniewski, Herbert S. Mączko, Marta Gładysiewicz, Maciej P. Polak, Robert Kudrawiec, Computational Materials Science **187**, 110052 (2021).

W jednej z prac mgr inż. Norbert Janik jest pierwszym autorem, a w drugiej drugim, co odzwierciedla Jego znaczący wkład w powstanie obu artykułów. Potwierdzają to także stosowne oświadczenia zawarte w powyżej wymienionych artykułach.

Ocena strony merytorycznej rozprawy

Przedmiotem badań przedstawionych w przedłożonej do oceny rozprawie doktorskiej Pana mgr inż. Norberta Janika jest struktura elektronowa kryształów półprzewodników należących do grupy IV-tej układu okresowego, w szczególności jej modyfikacje metodami inżynierii pasmowej w celu dostosowania badanych materiałów do zastosowań w optoelektronice. Głównym celem pracy jest zatem uzyskanie materiału o zadanych i ustalonych właściwościach elektronowych. Wybór problematyki rozprawy został dobrze umotywowany. Tematykę badawczą dysertacji Pana mgr inż. Norberta Janika należy uznać za ważną i aktualną, a postawiony problem badawczy prócz znaczenia poznawczego jest również istotny z punktu widzenia projektowania i modelowania właściwości materiałów na potrzeby nowych technologii.

W pracy zaprezentowano wyniki badań teoretycznych, uzyskane dla kryształów węgla, krzemu, germanu i cyny, których struktury elektronowe poddano modyfikacjom poprzez

odkształcenia mechaniczne (*strains*), tworząc z nich stopy (*alloying*), wykorzystując istnienie ich metastabilnych struktur krystalicznych (*alternative crystal structures*) oraz budując z nich układy o lokalizacji przestrzennej (*spatial confinement*). Badania te wykonano w oparciu o modelowanie kwantowo-mechaniczne z użyciem teorii funkcjonału gęstości (DFT), zaimplementowanej w kodach *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) i ABINIT. W pracy zawarto zwięzły opis fundamentów metody DFT i technicznych aspektów związanych z prowadzeniem obliczeń oraz zwrócono uwagę na ograniczenia tej metody w przewidywaniu wartości przerwy energetycznej wielu materiałów półprzewodnikowych, wynikające z przybliżenia opisu oddziaływań wymiennie-korelacyjnych. Jednocześnie zwrócono uwagę na możliwość zastosowania innych niż standardowe funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych, które mogą poprawić wartość wyliczanej przerwy energetycznej. Doktorant uzasadnił także wybór typu funkcjonału wymiennie-korelacyjnego (*modified Becke-Johnson exchange potential + L(S)DA-correlation*, mBJLDA) oraz typów pseudopotencjałów (*projector augmented wave potentials*, PAW; *Hartwigsen-Goedecker-Hutter pseudopotentials*, HGH) użytych w obliczeniach. Praca zawiera opis metod zastosowanych do modyfikowania struktury pasmowej modelowanych układów, analizę i dyskusję uzyskanych wyników. Weryfikacja i walidacja otrzymanych danych, takich jak: parametry strukturalne, stałe elastyczne, wartość przerwy energetycznej, potencjały deformacyjne, masy efektywne, ruchliwość nośników, jest przeprowadzona w odniesieniu do istniejących danych doświadczalnych i/lub wartości teoretycznych uzyskanych przez inne grupy badawcze. Doktorant poruszył w swojej dysertacji także problem precyzji i dokładności otrzymanych wyników, porównując je z tymi, które uzyskuje się z metody tzw. pełnego potencjału (*full-potential linearized augmented plane-wave + local orbitals*, FP-(L)APW+lo) zaimplementowanej w kodzie WIEN2K.

W pracy zwraca uwagę warsztatowa strona badań, zwłaszcza w odniesieniu do metody stopu (*alloying*) i analizowanego układu Ge-Sn, a zaproponowane w niej oryginalne podejście do rozwiązania postawionego problemu badawczego, polegające na połączeniu metody alchemicznego mieszania z metodą $k \cdot p$, może być z powodzeniem zastosowane do badania struktur elektronowych innych układów mieszanych (stopów). Na uwagę zasługuje również zastosowanie techniki odfiltrowywania tzw. pozornych ("sztucznych") pasm, wynikających z reprezentowania stopu i prowadzenia obliczeń w ujęciu superkomórek.

Jednym z interesujących rozwiązań zademonstrowanych w pracy jest wykorzystanie alternatywnych (metastabilnych) struktur krystalograficznych badanych układów, które mogą tworzyć się zwłaszcza na podłożach o nieco innej strukturze krystalograficznej niż deponowany materiał, a w wyniku niedopasowania i powstających naprężeń struktura elektronowa deponowanego materiału może doznawać istotnych modyfikacji, prowadząc do zmiany charakteru przerwy energetycznej. Badania wykonane w ramach tej metody inżynierii pasmowej posiadają znaczenie praktyczne zwłaszcza dla technologii cienkich warstw.

Kolejnym, innowacyjnym podejściem do rozwiązania postawionego problemu naukowego jest przedstawiona w pracy metoda lokalizacji przestrzennej (*spatial confinement*), którą zobrazowano na przykładzie dwuwarstwowego układu Si-Ge zbudowanego na podłożach Si(100) i Ge(100), tzw. *digital alloy*. Metoda ta wydaje się otwierać nowe możliwości nie tylko dla inżynierii struktury elektronowej półprzewodników, ale z dużym prawdopodobieństwem może posłużyć do badań nad materiałami tworzącymi superstruktury (np. materiały zmiennofazowe dla pamięci masowych).

Jednocześnie należy zwrócić uwagę, że zastosowane modele i metody zostały dobrane w sposób odzwierciedlający wzrost stopnia złożoności zjawisk fizycznych i towarzyszące temu zarówno zwiększenie stopnia komplikacji obliczeń jak i analizy danych, poczynając od określenia zmian w strukturach elektronowych badanych kryształów pod wpływem prostych odkształceń mechanicznych, aż po ustalenie przyczyn obserwowanych modyfikacji struktury elektronowej złożonych układów warstwowych.

Wykonanie przez Pana mgr inż. Norberta Janika wielostronnych i kompleksowych, a przede wszystkim mozolnych badań numerycznych (zwłaszcza w przypadku wyliczenia potencjałów deformacyjnych) wymagało od Niego zapoznania się ze złożonym aparatem teoretycznym, opanowania skomplikowanych technik obliczeniowych oraz nabycia umiejętności doboru odpowiednich metod i technik do rozwiązania postawionych w dysertacji problemów badawczych. Do najbardziej interesujących i jednocześnie znaczących osiągnięć omawianej rozprawy doktorskiej, zwłaszcza w kontekście zastosowań badanych kryształów w optoelektronice należą m. in. pokazanie, że (1) pod wpływem odkształceń zmienia się charakter przerwy energetycznej w kryształach germanu (z przerwy skośnej na przerwę prostą), natomiast podobnych zmian nie doświadczają węgiel i krzem, niezależnie od typu i wielkości

deformacji; (2) energetycznie preferowaną alternatywną strukturą krystalograficzną badanych kryształów półprzewodników z grupy IV-tej jest struktura blendy cynkowej, a preferencja ta w zasadzie nie zależy od typu i wielkości odkształcenia. Wyjątek stanowi kryształ cyny, którego metastabilna struktura wurcytu jest energetycznie uprzywilejowana przy izotropowym rozciąganiu; (3) superstruktury stworzone na bazie kryształów półprzewodników z grupy IV-tej układu okresowego otwierają możliwość kontrolowania i sterowania wielkością oraz typem przerwy energetycznej, podobnie jak to ma miejsce dla analizowanego, przykładowego stopu binarnego Si-Ge.

Niniejsza praca doktorska posiadałaby znacznie większą wartość merytoryczną gdyby była wzbogacona o pogłębioną analizę i szerszą dyskusję wyników obliczeń, zwłaszcza w ujęciu zjawisk fizycznych leżących u podstaw obserwowanych zmian szeregu wielkości fizycznych w niej omawianych. Przykładem jest zbyt powierzchowna interpretacja zachowania się parametrów Δ_{so} i Δ_{cr} badanych kryształów (s. 53). Wybiórczo potraktowano także przypadek kryształów węgla i cyny, pomijając wyniki dotyczące ich potencjałów deformacyjnych, mas efektywnych i ruchliwości nośników (rozdział 2). W rozdziale 4 podano jedynie wartości współczynników Poissona (Tab. 4.3) i zależność energii tworzenia w funkcji odkształcenia (Fig. 4.3) dla kryształu cyny, natomiast nie zamieszczono wartości parametrów strukturalnych i stałych elastycznych (Tab. 4.1), współczynników ciśnienia (Tab. 4.2), parametrów związanych ze strukturą elektronową (Tab. 4.4), zależności przerwy energetycznej i masy efektywnej w funkcji odkształcenia (Fig. 4.4) oraz zależności parametrów Δ_{so} i Δ_{cr} od odkształcenia (Fig. 4.5). Wskazany byłby zatem stosowny komentarz wyjaśniający przyczynę takiego selektywnego podejścia. Pomimo szeregu użytecznych uwag zawartych w pracy, brakuje w niej syntetycznego omówienia wyników obliczeń testowych, które z pewnością były wykonywane. Kolejną kwestią wymagającą uzupełnienia i opatrzenia komentarzem wyjaśniającym jest poruszony w pracy problem precyzji i dokładności obliczeń, który ograniczono do przedstawienia porównania struktury elektronowej kryształu germanu uzyskanej metodą $FP-(L)APW+lo$ z tą otrzymaną przy pomocy metody pseudopotencjału, pomijając wyniki, o ile takowe uzyskano, dla pozostałych kryształów badanych w pracy. Warto byłoby także skonfrontować wyniki niniejszej pracy dotyczące ruchliwości nośników ładunku i masy efektywnej obliczonej dla kryształu krzemu na podstawie półempirycznej zależności (2.9) z wynikami *ab initio*, które można otrzymać w ramach formalizmu opartego o funkcje Wanniera i równanie transportu Boltzmanna [S. Poncé, E. R. Margine, and F. Giustino, Phys. Rev. B 97, 121201(R) (2018)]. W rozdziale 5 postawiono wiele pytań, które jak mierniam, nakreślają przyszłe kierunki badań w ramach inżynierii struktury elektronowej materiałów półprzewodnikowych opartych o kryształy pierwiastków należących do grupy IV-tej układu okresowego. Szkoda, że Autor ocenianej dysertacji nie podjął się przedstawienia hipotetycznych odpowiedzi chociaż na część z nich.

Pomimo powyższych uwag krytycznych sądzę, że otrzymane i zaprezentowane wyniki są znaczące naukowo, a uzyskany materiał badawczy pozwala na stwierdzenie, że cel oraz zakres recenzowanej rozprawy doktorskiej zostały zrealizowane. Ponadto, wartym podkreślenia jest fakt, że badania przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki.

Ocena strony formalnej rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Norberta Janika została zredagowana w języku angielskim i zaopatrzona polskojęzycznym streszczeniem. Praca liczy 79 ponumerowanych stronic tekstu, a na jej klasyczny układ składają się: spis treści, streszczenie, lista rysunków i tabel, sześć rozdziałów, spis literatury, skrótów, symboli i adresów URL oraz aneks związany z określeniem tensora elastycznego dla struktur kubicznych i przekształceniami przeprowadzającymi komórkę prymitywną struktury diamentu w odpowiednią superkomórkę. W pracy zawarto 101 pozycji literatury i umieszczono 19 tabel oraz 29 rysunków. Każdy z rozdziałów pracy, za wyjątkiem rozdziału pierwszego, stanowiącego zwięzły wstęp teoretyczny oraz rozdziału szóstego obejmującego podsumowanie, opisuje podstawy teoretyczne danej metody użytej w badaniach, a następnie przedstawia wyniki przeprowadzonych badań i ich dyskusję.

Na tle stosunkowo wysokiej merytorycznej oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Norberta Janika, strona formalna dysertacji wypada znacznie gorzej i wygląda na niedopracowaną, głównie z powodu wielu uchybień obejmujących błędy stylistyczne, ortograficzne, gramatyczne, typograficzne, niezręczne sformułowania oraz inne defekty natury edytorskiej. W zasadzie praca napisana jest klarownym językiem i za pomocą właściwie dobranego

słownictwa. Niestety część z w. w. mankamentów czasami utrudnia odczytanie głównego sensu zawartych informacji. Zauważone błędy językowe i usterki edytorskie zostały wyspecyfikowane poniżej.

Już samo streszczenie polskojęzyczne jawi się jako nieco nieudolne, bezpośrednie tłumaczenie streszczenia anglojęzycznego (np. "... Cztery metody wpływu na własności materiałów ..."). W końcowym zdaniu rozdziału pierwszego pozostawiono notatkę w języku polskim "... podziękowania centrom obliczeniowym na końcu ..." (s. 6).

Wydaje się, iż bardziej właściwym słowem oznaczającym w technicznym języku angielskim „przestrzenny” jest *spatial* (użyte na s. 60), aniżeli używane w pracy słowo *spacial* (streszczenie anglojęzyczne na s.vii, s. 5 tekstu, tytuł rozdziału 5, s. 55 tekstu). W pracy niepoprawnie użyto przyimków *for*, *in* i *of*, tj. *sensitivity for* (s. 36, s. 37) zamiast *sensitivity to*, *consists in* (s. 5, s. 36, s. 37, s. 55) zamiast *consists of*, *typical of* (s. 7) zamiast *typical for*, brakuje również przyimków *in* i *of*: *in the middle of* (s. 3), *takes place also in nanowires* (s. 3), *differs by* (s. 53), *the role of silicon* (s. 60). Niepoprawne wydaje się użycie w zdaniu (s. 28) *because a described*, które jak wynika z sensu tego zdania powinno mieć postać *because of described*. Na stronie 5 napisano błędnie słowo *comercial* (poprawnie powinno być *commercial*), natomiast na s. 38 zamiast zaimka dzierżawczego *its* występuje *it's*. Do błędów gramatycznych należy zaliczyć *As it has been mentions* (s. 6), *will be addresses* (s. 7), czy użycie liczby pojedynczej *range* (s. 53) w miejsce liczby mnogiej (*ranges*) oraz *band tend* (s. 2) zamiast *band tends*. Zwyczajowym skrótem w odniesieniu do rozdziału (*chapter*) jest *ch.* lub *chap.*, a nie występujący na stronach 46, 49, 51, 55, 57, 60, 61 i 62 skrót *Chpt.* Nie jest też przyjęte rozpoczynanie zdania od skrótu *E.g.* (s. 12, s. 32, s. 55). Równoważną formą stosowaną dla początku zdania jest *For example*.

Przykładem kontrowersyjnego stylu jest fraza zdania na s. 57 *for more precise band gap changes evaluation*, która zapisana w postaci *for more precise evaluation of the band gap changes* byłaby znacznie lepsza. Zdanie na s. 6 *the denser is the grid the more accurate is the integration* powinno raczej brzmieć: *the denser the grid, the more accurate integration*, podobnie frazę zadania (s. 26) *The presented below comparison* należałoby zastąpić frazą *The comparison presented below*, a we frazie zdania na s. 12 *one should keep in mind preparing the calculations* wymagane jest wstawienie *while* lub *when* po *mind*. Zdanie zawierające *Figure 2.4 illustrates where the partial data are taken from* (s. 12) wymaga korekty ze względu na jego zaburzony sens logiczny, a podpis rysunku *Fig. 2.4* na s. 13 *Illustration of the deformation potential determination procedure* powinien być sformułowany inaczej (np. *Illustration of the procedure for determining deformation potential*). Frazy w zdaniach występujących na s. 57, tj. *The difference of atomic positions and lattice vectors* oraz *the BZ of the system differs (...)* posiadałyby lepsze brzmienie gdyby je zastąpić następująco: *The differences in atomic positions and lattice vectors* oraz *the Brillouin zones of the systems are different*. Poza tym, uzupełnienia (zaznaczone podkreśleniami) wymagałyby następujące frazy zdań na s. 7: *considerations presented here*, *different type of strain* will usually oraz *diamond anvil cells*. Wskazane byłoby także zastąpienie żargonowego zwrotu *In wurtzite materials* (s. 46) np. przez *In materials with/of wurtzite-type structure*.

Wskazane byłoby poprawienie poniżej zestawionych błędów typograficznych: *zinc blend* (s. 49) na *zinc blende*, usunięcie rodzajnika *the* w zdaniu (s. 51) *This allowed us to the find* (s. 51) i we frazie zdania (s. 57) *component materials are the the diamond ones*, dodanie apostrofu w użytym dopełniaczu saksońskim *superstructures'* (s. 45), zastąpienie *Brillouin Zone* skrótem *BZ* (s. 56), usunięcie wyrazu *figs.* w *in Figs. figs. 2.12a ...* (s. 27) oraz skrótu *Eq.* w *From Eq. eqs. (4.6) to (4.8)...* (s. 48), dodanie *Eq.* po *Vegard's law* (s. 40), zamiana *because a described* (s. 28) na *because of described*, zastosowanie dużych liter dla nazwy kodu *Abinit* (s. 6), zamiana *Zones* na *zones* (s. 17), usunięcie wyrazu *above* lub numeru tabeli 4.4 ze zdania *The table above 4.4 shows* (s. 51), wstawienie nawiasu po *varied* (s. 14), zastąpienie kropki nawiasem po wyrazie *visible* (s. 12) oraz zakończenie zdań kropkami na stronach 49 oraz 60.

Wykorzystywane w rozprawie źródła bibliograficzne są dobrane poprawnie i rzetelnie, aczkolwiek samo zestawienie literatury zawiera powtórzone referencje (poz. 60 i 61, poz. 63 i 64, poz. 85 i 86). Format opisu bibliograficznego jest niejednolity, gdyż dla wybranych pozycji podano nadmiarowo w nawiasie obok roku wydania również numer. Rysunki są na ogół przejrzyste, za wyjątkiem *Fig. 4.1*, w którym całkowicie nieczytelne są opisy osi układu odniesienia. Rysunki *Fig. 5.3* i *Fig. 5.4* (s. 58 i s. 59) powinny być umieszczone w tekście po odwołaniu się do nich, które występuje dopiero na s. 60. Podpisy większości rysunków są bardzo skromne i korzystne byłoby ich rozszerzenie o dodatkowe informacje/objaśnienia.

Pomimo, że znaczenie skrótów VB i CB jest powszechnie znane, jednak podanie ich pełnego znaczenia byłoby wskazane, podobnie jak rozwinięcie skrótu HGH na s. 11, które pojawia się dopiero na s. 38. Posługiwanie się tym samym skrótem SC zarówno w odniesieniu do rachunku samobieżnego (s. 39) i superkomórki (legenda Fig. 3.1 na s. 41) świadczy o kolizji oznaczeń.

Wnioski końcowe

Podsumowując niniejszą ocenę rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Norberta Janika stwierdzam, że wartość merytoryczna pracy znacznie przewyższa liczne uchybienia jej strony formalnej. Poruszane w rozprawie zagadnienia stanowią oryginalne podejście do problemu badawczego, a zaprezentowane wyniki badań wnoszą znaczący wkład poznawczy do dziedziny nauk ścisłych i przyrodniczych, zwłaszcza w zakresie dotyczącym inżynierii struktury elektronowej półprzewodników i komputerowego modelowania tych właściwości materiałów półprzewodnikowych, które decydują o ich przydatności do zastosowań optoelektronicznych.

W mojej ocenie rozprawa doktorska Pana mgr inż. Norberta Janika spełnia warunki określone w Ustawie prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (art. 187 Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.), wykazuje należyte kompetencje Doktoranta w zakresie samodzielnego prowadzenia badań naukowych oraz potwierdza Jego ogólną wiedzę teoretyczną w podjętym temacie.

Wobec powyższego wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Fizyczne Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Norberta Janika do dalszych etapów przewodu doktorskiego.