

Warszawa, 22.08.2024

Dr hab. inż. Jan Wróbel
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Jakuba Ziembickiego pt. „Badania obliczeniowe z zasad pierwszych kryształów półprzewodnikowych o strukturze wurcytu i blendy cynkowej do zastosowań w optoelektronice” opracowana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Fizyczne Politechniki Wrocławskiej.

1. Ogólna charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Jakuba Ziembickiego dotyczy badania przy użyciu metod z pierwszych zasad półprzewodników z grup IV oraz III-V, ze szczególnym uwzględnieniem różnych ich politypów. Praca koncentruje się na badaniu kluczowych właściwości fizycznych i elektronowych tych materiałów, takich jak struktury pasmowe, przerwy wzbronione czy właściwości piezoelektryczne.

Tematyka pracy doktorskiej porusza istotny i aktualny obszar nauk fizycznych, jakim jest projektowanie nowoczesnych nanostruktur o pożądanym właściwościach optycznych i elektrycznych. Politypy, czyli różne fazy krystalograficzne, oferują możliwość dostosowywania właściwości materiałów, takich jak przerwa energetyczna, co bezpośrednio wpływa na wydajność urządzeń optoelektronicznych, takich jak diody LED, lasery czy fotodetektory. Badania nad półprzewodnikami w strukturach wurcytu oraz heksagonalnych politypach grupy IV są szczególnie wartościowe, gdyż te metastabilne fazy krystalograficzne nie były dotychczas dobrze poznane. Dzięki postępom w technikach wzrostu nanodrutów, politypizm staje się bardziej kontrolowalny, co umożliwi tworzenie materiałów o unikalnych właściwościach, niedostępnych w tradycyjnych strukturach objętościowych.

Głównym celem pracy doktorskiej było zbadanie różnych politypów półprzewodników z grupy IV i III-V przy użyciu metod z pierwszych zasad. Wyniki badań zostały dogłębnie przeanalizowane i porównane z aktualnym stanem wiedzy, co pozwoliło na zidentyfikowanie najważniejszych trendów chemicznych. Praca ta nie tylko poszerza wiedzę na temat

nowoczesnych materiałów, ale również dostarcza teoretycznych narzędzi do modelowania ich w praktycznych zastosowaniach optoelektronicznych. Zaprezentowane wyniki świadczą o głębokim zrozumieniu przez Doktoranta metod *ab initio*, w szczególności tych umożliwiających badanie właściwości strukturalnych i elektronowych materiałów.

Na szczególne uznanie zasługuje aplikacyjny charakter badań. Autor wielokrotnie podkreśla, jakie są kluczowe wnioski i jak jego wyniki mogą zostać wykorzystane przy projektowaniu nowych materiałów do zastosowań w optoelektronice. Dzięki temu praca ma realny potencjał, aby przyczynić się do postępu w projektowaniu urządzeń takich jak emiterzy światła czy ogniwa fotowoltaiczne, które będą bardziej wydajne i dostosowane do specyficznych wymagań technologicznych.

2. Zakres i ocena merytoryczna rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 86 stron i charakteryzuje się nietypową strukturą, co wyróżnia ją na tle standardowych opracowań naukowych tego typu. Praca została podzielona na 5 rozdziałów, z których każdy ma jasno określoną funkcję. W Rozdziale 1 Autor przedstawił główną motywację swojej pracy, zwięźle omówił teoretyczne podstawy oraz najważniejsze metody obliczeniowe, a także krótko opisał badane materiały. Chociaż Rozdział 1.1 zatytułowany jest „Motywacja i hipoteza badawcza”, hipoteza badawcza nie została precyzyjnie zdefiniowana. Niemniej z rozdziału można wywnioskować, że głównym celem pracy jest zbadanie szeregu właściwości dla szerokiego zakresu materiałów półprzewodnikowych za pomocą metod z pierwszych zasad.

Ze względu na szeroki zakres badanych materiałów, Autor logicznie podzielił pracę na trzy grupy tematyczne: 1) związki półprzewodnikowe grup III-V w fazach krystalograficznych wurcytu i blendy cynkowej; 2) związki półprzewodnikowe grupy IV w czterech fazach krystalograficznych 3C, 2H, 4H i 6H; oraz 3) azotek galu domieszkowany pierwiastkami grupy III i V. Każda z tych grup materiałów została omówiona w odrębnych rozdziałach (rozdziały 2, 3 i 4), co umożliwia precyzyjne zbadanie ich specyficznych właściwości i zastosowanie odpowiednich metod obliczeniowych. Podsumowanie pracy doktorskiej znajduje się w Rozdziale 5.

Na szczególne uznanie zasługuje sposób, w jaki Autor uzasadnił badania każdej z grup materiałów, uwiarygadniając swoje argumenty solidną bazą literaturową, obejmującą łącznie 156 referencji.

Rozdział 2 poświęcony jest analizie szesnastu związków III-V o strukturze wurcytu. Autor koncentruje się na materiałach, które zazwyczaj występują w strukturze blendy cynkowej, ale mogą przybierać strukturę wurcytu jako nanodrut. W pracy wyznaczono szereg właściwości fizycznych tych materiałów, w tym parametry geometryczne, energię formacji, stałe elastyczne oraz piezoelektryczne. Wyniki te są istotne z punktu widzenia optoelektroniki, ponieważ nanodrut o strukturze wurcytu mogą mieć unikalne właściwości, które różnią się od ich odpowiedników o strukturze blendy cynkowej. Analiza struktur pasmowych, przerw wzbronionych oraz wpływu naprężeń na strukturę elektronową dostarcza kluczowych informacji potrzebnych do projektowania nowych urządzeń optoelektronicznych. Ciekawą obserwacją jest zmiana charakteru przerwy fundamentalnej niektórych materiałów pod wpływem odkształcenia. W szczególności GaAs wykazuje przejście od przerwy prostej do pseudo-prostej. Jak zauważa Autor, ta właściwość może być wykorzystana do przełączania luminescencji poprzez zastosowanie naprężenia.

Rozdział 3 skupia się na czterech półprzewodnikach grupy IV oraz ich sześciu binarnych związkach w czterech różnych fazach krystalograficznych: 3C, 2H, 4H oraz 6H. Przeprowadzone badania obejmują wyznaczenie parametrów geometrycznych, współczynników sprężystości objętościowej oraz różnic w energii formacji dla badanych politypów. Autor przedstawił również diagramy fazowe oraz analizę właściwości elektronowych tych materiałów. Szczególną uwagę poświęcił analizie przerw wzbronionych i struktury pasmowej, co ma kluczowe znaczenie dla zastosowań w optoelektronice. Badania te są istotne, ponieważ manipulacja strukturą krystalograficzną na poziomie nanometrycznym otwiera nowe możliwości w projektowaniu heterostruktur i zaawansowanych urządzeń optoelektronicznych, szczególnie w kontekście integracji z istniejącą technologią krzemową. Szczególnie pozytywnie oceniam dyskusję wyników zawartą w Rozdziale 3.2.5, w której Autor analizuje potencjalne zastosowania badanych materiałów. W mojej opinii, na uwagę zasługują przede wszystkim dwa wyniki: 1) prosta przerwa energetyczna w zakresie 1.5–1.7 eV we wszystkich politypach CSn, co czyni ten materiał interesującym do zastosowań w zakresie światła widzialnego i podczerwieni; 2) prosta przerwa energetyczna w Ge oraz SiSn w fazach heksagonalnych, dzięki czemu materiały te są obiecującymi kandydatami do zastosowań w emiterach światła w podczerwieni.

Rozdział 4 dotyczy wpływu domieszkowania azotku galu pierwiastkami z grupy III i V na jego strukturę elektronową. Autor wykazał, że zastępowanie azotu innymi atomami z grupy V prowadzi do pojawienia się nowych stanów w przerwie wzbronionej, co zostało potwierdzone

eksperymentalnie dla mieszaniny z arsenem. Z kolei zastępowanie galu przez aluminium nie wprowadza nowych stanów, lecz jedynie modyfikuje przerwę wzbronioną. W mojej opinii szczególnie ważne są wyniki pokazujące silną zależność przerwy energetycznej od stężenia atomów z grupy V, gdyż pozwalają na precyzyjne dostosowanie właściwości optycznych i elektronicznych GaN, co jest kluczowe dla rozwoju nowoczesnych urządzeń optoelektronicznych, takich jak diody laserowe czy ogniwa fotowoltaiczne.

Podsumowując, wyniki zaprezentowane w tych trzech rozdziałach dostarczają istotnych informacji nie tylko dla wiedzy o materiałach półprzewodnikowych, ale również dla praktycznych zastosowań w optoelektronice. Badania te przyczyniają się do lepszego zrozumienia i możliwości manipulowania strukturą krystalograficzną oraz właściwościami optycznymi i elektronicznymi materiałów, co otwiera nowe perspektywy technologiczne i badawcze. Dzięki zastosowaniu zaawansowanych metod obliczeniowych DFT, Autor dostarcza solidną bazę danych dla przyszłych badań i rozwoju technologii opartych na nanostrukturach, zwłaszcza nanodrutach.

Na szczególne uznanie zasługuje szeroki zakres obliczeń przedstawionych w pracy. Warto przypomnieć, że w Rozdziale 2 badania obejmowały szesnaście związków III-V o strukturze wurcytu, w Rozdziale 3 analizowano cztery półprzewodniki grupy IV oraz sześć ich binarnych związków w czterech różnych fazach krystalograficznych, natomiast w Rozdziale 4 skupiono się na GaN, rozrzedzonym czterema różnymi atomami grupy V i dwoma atomami grupy III, przy różnych stężeniach pierwiastków. Praca zawiera 10 tabel oraz 48 rysunków, często składających się z kilku podrysunków, co świadczy o kompleksowym podejściu autora do prezentacji uzyskanych wyników.

3. Uwagi szczegółowe

W pracy występuje kilka drobnych pomyłek, niedociągnięć i niejasności, które mogą utrudniać zrozumienie pracy i wyników badań, np. :

- 1) Struktura pracy odbiega nieco od standardowej, co może utrudniać czytelnikowi zrozumienie niektórych zagadnień przez brak konsekwencji w sposobie prezentacji zakresu i wyników badań. Część metod obliczeniowych została umieszczona nie w Rozdziale 1.2, poświęconym metodologii badawczej, lecz w rozdziałach opisujących wyniki dla poszczególnych grup materiałów, zazwyczaj na ich końcu. Przykładowo, model 6-pasmowy jest wspomniany w Rozdziale 1.2.5, ale dopiero w Rozdziale 2.2.4 Autor wyjaśnia, że ograniczenie do 6 pasm wynika z potrzeby stworzenia jak

najprostszego modelu dla szerokiego zakresu materiałów. Z kolei w zakończeniu Rozdziału 3 wyjaśniono, że wspólny 6-pasmowy model $k \cdot p$ zaproponowano, ponieważ 6 najwyższych pasm walencyjnych jest podobnych dla politypów heksagonalnych. Bez tych wyjaśnień, dla czytelnika nieznanego tematu, przyczyna zastosowania 6-pasmowego modelu może pozostać niejasna.

- 2) W opisie równania (1.1) brakuje wyjaśnienia znaczenia poszczególnych jego członów.
- 3) Oznaczenia na Rys. 1.1 nie są w pełni zgodne z tymi, które pojawiają się w równaniach w Rozdziale 1.2.2.
- 4) W tabelach 2.2-2.4 brakuje porównania z wynikami referencyjnymi z literatury. Dla pełniejszej weryfikacji wyników, warto byłoby dodać takie porównanie, zwłaszcza dla AlN, GaN i InN o strukturze wurcytu (które powinny być dostępne w literaturze), co potwierdziłoby poprawność obliczeń przeprowadzonych przez Autora. Podobna uwaga dotyczy Tabeli 3.4, gdzie zestawienie wyników z literaturą w odniesieniu do położenia krawędzi pasm dodatkowo zweryfikowałoby ich zgodność.
- 5) W równaniu (2.2) całkowite polaryzacje materiałów są oznaczone pogrubioną literą P jako wektory. W równaniach (2.3)-(2.5) polaryzacja oznaczona jest literą P bez pogrubienia. Czy to oznacza, że w tych równaniach polaryzacja nie jest już wektorem? Jeśli tak, warto to jednoznacznie zaznaczyć.
- 6) Na Rys. 3.2 i 3.14, wyniki przedstawione są w funkcji „heksagonalności”. Niestety brakuje jasnej definicji heksagonalności i nie dla każdego czytelnika musi być ona oczywista.
- 7) W Tabeli 3.1 podana jest energia całkowita układu liczona na parę atomów. Niestety energia całkowita jest wartością bardzo zależną od wyboru kodu obliczeń, rodzaju funkcjonału korelacyjno-wymiennego oraz innych parametrów obliczeń. Dlatego lepszym rozwiązaniem byłoby podanie energii kohezji lub energii formacji danego materiału.
- 8) Na Rys. 4.4 brakuje wyjaśnienia dotyczącego symboli odnoszących się do wyników DFT.
- 9) Opis bibliograficzny cytowanych artykułów jest niespójny: część czasopism jest opisywana pełną nazwą, a część skrótami. Na przykład, „Physical Review B” bywa opisywany raz pełną nazwą, a innym razem skrótami. W kilku przypadkach brakuje również numerów stron (np. referencje 98 i 99).

4. Uwagi o charakterze dyskusyjnym

Do najważniejszych uwag merytorycznych, do których w mojej ocenie Doktorant powinien się odnieść należą:

- 1) Czy obliczenia struktur pasmowych za pomocą kodu VASP były wykonywane dla struktur, które najpierw zostały zoptymalizowane przy użyciu kodu Abinit? Czy taka procedura nie prowadzi do niespójności w wynikach, biorąc pod uwagę różnice w funkcjonalach korelacyjno-wymiennych oraz parametrach obliczeniowych stosowanych w obu kodach? Czy Autor mógłby wyjaśnić, dlaczego Abinit pozwala na bardziej selektywną optymalizację parametrów struktury niż VASP? Czy Doktorant sprawdzał, jak wyglądałaby struktura po optymalizacji geometrii przy użyciu kodu VASP i tych samych parametrów, które zostały zastosowane do wyznaczania struktury pasmowej?
- 2) Czy Doktorant rozważał zastosowanie innych metod obliczeń dla półprzewodników, takich jak np. funkcjonały hybrydowe?
- 3) Czy Doktorant ma hipotezę, dlaczego trend chemiczny związany z różnicą energii formowania struktur wurcytu i blendy cynkowej (Rys. 2.1) jest odmienny dla związków na bazie boru?
- 4) W Rozdziale 2.2.3 brakuje dyskusji wyników dotyczących stałych piezoelektrycznych e_{13} i e_{33} przedstawionych na Rys. 2.3. Czy wiadomo, dlaczego $e_{13} < 0$, natomiast e_{33} raz jest dodatnie, a raz ujemne?

5. Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

Praca doktorska mgr. inż. Jakuba Ziembickiego stanowi wartościowy wkład w dziedzinę teoretycznego modelowania półprzewodników grupy IV i III-V, z naciskiem na analizę ich politypów. Autor wykazał się dogłębnym zrozumieniem zaawansowanych metod obliczeniowych, takich jak teoria funkcjonału gęstości, co pozwoliło mu na szczegółowe badanie właściwości fizycznych i elektronowych tych materiałów, w tym struktur pasmowych, przerw wzbronionych oraz właściwości piezoelektrycznych. Szczególnie cenne są jego analizy dotyczące możliwości dostosowania przerw energetycznych i innych właściwości, co ma bezpośrednie zastosowanie w optoelektronice.

Na podstawie powyższych stwierdzeń wyrażam opinię, że rozprawa doktorska mgr. inż. Jakuba Ziembickiego pt. „Badania obliczeniowe z zasad pierwszych kryształów półprzewodnikowych o strukturze wurcytu i blendy cynkowej do zastosowań w

optoelektronice” spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim zawarte w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce i wnoszę o dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Naukowej Nauki Fizyczne Politechniki Wrocławskiej.

Ze względu na szeroki zakres przeprowadzonych badań, obejmujących różnorodne materiały i ich odmienne fazy krystalograficzne oraz aplikacyjny charakter pracy, który wskazuje na możliwość praktycznego wykorzystania uzyskanych wyników w projektowaniu nowoczesnych urządzeń optoelektronicznych, takich jak diody laserowe czy ogniwa fotowoltaiczne, rekomenduję również rozpatrzenie wniosku o wyróżnienie rozprawy.



