



Warszawa, 28 grudnia 2018

### **Recenzja pracy doktorskiej pana mgr Macieja Polaka**

Rozprawa doktorska pana mgr Macieja Polaka zatytułowana **“The electronic band structure of highly mismatched semiconductor alloys for their use in optoelectronic devices”** (w wolnym tłumaczeniu recenzenta na polski: „Struktura elektronowa silnie niedopasowanych stopów półprzewodnikowych w kontekście ich zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych”) zawiera wyniki teoretycznych obliczeń struktury elektronowej stopów trójskładnikowych III  $V_{1-x} Bi_x$  (gdzie elementy grupy III to Al, Ga, oraz In, a elementy grupy V to P, As, oraz Sb) w całym zakresie koncentracji bizmutu od  $x = 0$  do  $x = 1$ , jak również obliczenia energii tworzenia defektów w 9 związkach III-V. Rozprawa stanowi najobszerniejsze z dotychczas opublikowanych studium natywnych defektów (ang. ‘native defects’) punktowych w materiałach III-V oraz ich par. W rozprawie przedstawiono również wyniki dla podstawieniowych domieszek Bi oraz par Bi z natywnymi domieszkami dla 9 rozważanych związków III-V. Wybraną metodą badawczą są obliczenia z pierwszych zasad w ramach teorii funkcjonału gęstości z wykorzystaniem standardowych kodów numerycznych. Wyniki przedstawione w pracy rzucają światło na możliwe procesy zachodzące podczas wzrostu trójskładnikowych stopów III-V-Bi oraz na możliwe zastosowania stopów z bizmutem w optoelektronice. Zanim przedstawię szczegółową analizę Rozprawy, chciałbym podkreślić, że jest to bardzo dobra praca doktorska zawierająca nowe i interesujące wyniki oraz wnosząca znaczący wkład do fizyko-chemii materiałów półprzewodnikowych.

Rozprawa składa się z krótkiego wstępu, czterech rozdziałów (zawierających zwięzłe omówienie stosowanej metodologii teoretycznej jak również właściwe przedstawienie

rezultatów Rozprawy), podsumowania, uzupełnienia, oraz spisu literatury zawierającego 69 pozycji.

Rozprawa jest starannie zredagowana w języku angielskim, jakkolwiek jej główną częścią są dobrej jakości ilustracje przedstawiające wyniki pracy doktorskiej. Oczywiście w tak obszernej pracy niezwykle trudno jest uniknąć pewnych nieścisłości, jak np. na str. 68 opisanie akronimu PAW jako „plane-augmented wave”, a nie jak powinno być poprawnie ‘projector augmented wave’, o czym wspominam poniekąd z kronikarskiego obowiązku.

Zwięzły wstęp zawiera wyjaśnienie, co skłoniło Doktoranta do podjęcia tematyki niedopasowanych stopów i wykonania obliczeń. W rozdziale 1 przedstawiono najistotniejsze informacje dotyczące metodologii stosowanej w pracy doktorskiej. To może ułatwić lekturę czytelnikom nie będącym specjalistami w dziedzinie teorii funkcyjności gęstości i teorii defektów a zainteresowanych przewidywaniami teoretycznymi przedstawionymi w rozdziale 4. W rozdziale 2 omówiono metodę rzutowania struktury pasmowej stopów obliczonych dla superkomórki zawierającej 54 atomy, na czterowymiarową przestrzeń  $(\epsilon, \mathbf{k})$ , z wektorem falowym  $\mathbf{k}$  należącym do standardowej Strefy Brillouina komórki elementarnej blendy cynkowej z dwoma atomami. Rozdział 3 zawiera wyniki struktury elektronowej dla stopu potrójnego  $\text{GaP}_{1-x}\text{As}_x$  i został zamieszczony dla szczególnego podkreślenia złożoności struktury elektronowej stopów niedopasowanych III-V-Bi przedstawionej w rozdziale 4, który stanowi główną część Rozprawy. Rozdział 4 rozpoczyna się od przedstawienia dość intuicyjnej definicji stopów niedopasowanych bazującej na różnicach w elektroujemności i promieniach kowalencyjnych pierwiastków tworzących stop. Następnie przedstawiono strukturę elektronową materiałów binarnych AlBi, GaBi, oraz InBi, szczegóły obliczeń numerycznych, zależność wybranych przerw energetycznych od koncentracji Bi w 9 stopach potrójnych III-V-Bi, oraz przykładowe struktury pasmowe tych stopów. Wszystkie policzone struktury pasmowe stopów III-V-Bi znaleźć można w dodatku (str. 103 - 111). Analizę obliczonych struktur pasmowych przedstawiono w podrozdziałach 4.2.11 oraz 4.2.11, szczególną uwagę zwracając na przejścia półprzewodnik-półmetal oraz parametry wielomianu trzeciego stopnia w koncentracji x bizmutu opisującego rozbieżność zależności przerw energetycznych w stopach III-V-Bi od wartości wyznaczonej na podstawie zależności liniowej dla stopów III-V oraz III-Bi (tzw. prawa Vegarda). Na podkreślenie zasługuje fakt, że

stopy silnie niedopasowane wymagają silniejszej niż kwadratowa zależności opisującej wygięcie (ang. 'bowing') przerw w funkcji koncentracji.

Najważniejsze, zdaniem recenzenta, osiągnięcia Rozprawy zostały przedstawione w podrozdziale 4.4, gdzie przedstawiono wyniki obliczeń dla 27 typów defektów w każdym z 9 rozpatrywanych kubicznych związków III-V. Obliczenia przeprowadzono dla 6 defektów punktowych, luki anionowe i kationowe, defekty 'antisite' (anion na miejscu kationu i odwrotnie), oraz Bi podstawiony na miejsce anionu i kationu, jak również dla 21 par defektów punktowych umieszczonych w węzłach sieci będących pierwszymi i drugimi sąsiadami. Obliczeń wykonano też dla bardzo dużej liczby stanów ładunkowych defektów. W rozdziale podano techniczne szczegóły obliczeń energii tworzenia defektów wykonanych posługując się komercyjnym pakietem obliczeniowym VASP. Przedstawione wyniki stanowią unikalny zbiór danych dla defektów w materiałach III-V uzyskany na podstawie takiej samej metodologii, jakkolwiek większość danych została otrzymana na podstawie prostego modelu wielozmiennej liniowej regresji opisującego zależność pomiędzy wynikami otrzymanymi używając funkcjonału gęstości LDA a wynikami otrzymanymi stosując złożony funkcjonał hybrydowy HSE06. Zastosowanie takiego podejścia jest w pełni uzasadnione i wpisuje się w obecny trend stosowania 'nauczania maszynowego' (ang. *machine learning*) do badania własności materiałów. Rozdział 4 kończy zwięzła analiza otrzymanych wyników i opis zaobserwowanych trendów.

Przedstawiona w rozdziale 4 analiza struktury pasmowej stopów III-V-Bi opiera się na analizie energii jednoelektronowych Kohna-Shama, które z czysto teoretycznego punktu widzenia nie mają fizycznego znaczenia, niemniej są powszechnie używane w literaturze do opisu energii wzbudzeń jednoelektronowych kryształów. W pracy zastosowano potencjał korelacyjno wymienny Becke-Johson (mBJLDA) wprowadzony wcześniej do obliczeń w schemacie Kohna-Shama przez F. Trana i P. Blachę. Ten potencjał daje energie wzbudzeń jednoelektronowych dość zgodne z wynikami eksperymentalnymi, podobnie zresztą do potencjału HSE06 stosowanego do opisu defektów. Geometria stopów III-V-Bi (czyli położenia atomów w 54 atomowej superkomórce) została zoptymalizowana stosując funkcjonał PBESol. Wprowadzenie więc potencjału mBJLDA do obliczeń struktury pasmowej można więc traktować jako *ad hoc* wprowadzoną poprawkę w celu 'zbliżenia' energii Kohna-Shama do wartości doświadczalnej. Podobne procedury takie jak LDA-1/2, HSE03, HSE06, czy  $G_0W_0$  [na

przykład praca *J. Phys.: Condens Matter* **27**, 505502 (2015)] bywają stosowane w literaturze i szkoda, że nie zostały wspomniane w rozdziale 1 wprowadzającym metodologię. W Rozprawie do obliczeń w ramach teorii funkcjonału gęstości używano więc czterech różnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych (PBSol, mJBLDA, HSE06, oraz LDA), co nie stwarza najlepszego wrażenie z punktu widzenia estetyki teorii, ale daje się usprawiedliwić celem pracy, mianowicie stworzeniem bazy danych umożliwiających przewidywania własności pewnej klasy materiałów obciążonej akceptowalnym błędem statystycznym. Zaobserwowane trendy w strukturze pasmowej stopów III-V-Bi dla całej gamy koncentracji bizmutu stanowią interesujące teoretyczne przewidywania, niemniej przy braku diagramów fazowych ( $x$ ,  $T$ ) dla stopów III-V<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>, nie jest możliwe wskazanie, dla jakich koncentracji  $x$  i temperatury  $T$  przypadkowe stopy (ang. random alloys) badane w rozprawie będą w ogóle stabilne i czy nie wystąpi separacja faz III-V oraz III-Bi. Problem wyznaczenia stabilności faz stopów III-V-Bi jest więc palącym problemem, który miałby wielkie znaczenie dla przyszłych aplikacji tych materiałów, a przynajmniej wyznaczenie entalpii mieszania w zależności od  $x$  i  $T$  nie powinno sprawić większego problemu.

Oceniając wyniki otrzymane w Rozprawie chciałbym podkreślić duże znaczenie i unikalność wykreowanej bazy danych dla energii formacji defektów punktowych i ich par w 9 bardzo ważnych technologicznie związkach III-V. Stworzona baza danych będzie miała duże znaczenie dla eksperymentatorów i na pewno będzie pomocna w interpretacji przeprowadzonych doświadczeń i planowaniu funkcjonalnych urządzeń. Obliczenia przeprowadzone przy pomocy pakietu VASP zostały przeprowadzone bardzo starannie zgodnie z obecnym stanem sztuki. Przy zastosowanych poprawkach do energii formacji defektu, zastosowana 64 atomowa superkomórka jest wystarczająca do otrzymania zbieżnych w wielkości komórki energii, co zostało wcześniej udokumentowane w pracach innych autorów. W tworzeniu bazy danych Doktorant wykazał się pomysłowością, opanowaniem niełatwych metod teoretycznych i umiejętnością krytycznej oceny otrzymanych wyników.

Oczywiście jest więcej prac poświęconych defektom rozpatrywanym w Rozprawie niż przytoczone w spisie literatury [na przykład prace poświęcone badaniom defektów natywnych w GaSb przy pomocy spektroskopii pozytronowej, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 143508 (2014), *Appl. Phys. Lett.* **105**, 082113 (2014)]; czy praca poświęcona obliczeniom DFT dla

defektów w związkach binarnych III-V, *J. Appl. Phys.* **114**, 063517 (2013)], niemniej nie wpływa to na znaczenie stworzonej bazy danych. W przypadku możliwego upublicznienia wykreowanej bazy zalecałbym bardziej dokładny przegląd literatury, co znacznie powiększyłoby znaczenie wykonanej pracy.

Ogólnie, oceniam Rozprawę jako bardzo dobrą a nawet wyróżniającą się. W opinii recenzenta, przedstawiona Rozprawa stanowi duże osiągnięcie badawcze Doktoranta. Doktorant wykazał się umiejętnością sprawnego posługiwania się różnymi metodami teoretycznymi, umiejętnością krytycznej oceny otrzymanych wyników, dobrą znajomością badanego zagadnienia, i jest w stanie wskazać nowe perspektywy badań. Rozprawa zawiera nowe wartościowe wyniki, pogłębia znacząco znajomość mechanizmów domieszkowania materiałów III-V, daje wgląd w możliwości wzrostu i własności stopów trójskładnikowych III-V-Bi, przybliżając realizację przyrządów optoelektronicznych nowej generacji. Zdaniem recenzenta przedstawiona Rozprawa całkowicie spełnia wymagania ustawy i jednoznacznie kwalifikuje Doktoranta do otrzymania stopnia doktora. W związku z tym **wnoszę o dopuszczenie pana mgr Macieja Polaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Wyniki badań opisane w rozprawie zostały przedstawione w czterech publikacjach o obiegu międzynarodowym. Pan Maciej Polak jest również współautorem 9 publikacji dotyczących innych stopów nie będących przedmiotem rozprawy, co stanowili wyróżniający się dorobek publikacyjny. Również jakość wyników przedstawionych w rozprawie, ich kompleksowość, dogłębność analizy, ich znaczenie dla przyszłych aplikacji, pozwala mi na stwierdzenie, że Rozprawa stanowi niezwykle istotny wkład w fizykę stopów półprzewodnikowych, a zastosowana metodyka badań może być wzorcem dla studiów nad defektami w innych materiałach, w związku z czym **wnoszę o wyróżnienie niniejszej Rozprawy.**

Z poważaniem



Prof. dr hab. Jacek A. Majewski