

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Kai Bilińskiej  
pt. „Study of Thermoelectric Properties of Half-Heusler Phases:  
*ab initio* and Machine Learning Analysis”

Przedstawiona do recenzji Rozprawa doktorska pani magister Kai Bilińskiej pod w/w tytułem poświęcona jest materiałom zwanym w literaturze fazami pół-Heuslera, a szczególny nacisk jest położony na wyznaczenie parametrów, które określają wydajność termoelektryczną tych materiałów. Już w tytule rozprawy wskazano, że w swoich badaniach Doktorantka będzie odwoływać się do dobrze znanych i ugruntowanych w teorii ciała stałego czy chemii kwantowej metod *ab initio* oraz do nowego dla fizyki narzędzia, jakim jest *uczenie maszynowe*. Teoretyczne badania tego typu mogą posłużyć jako cenna wskazówka co do składu pierwiastkowego materiałów o najbardziej obiecujących parametrach termoelektrycznych, motywować do wytworzenia próbek takich wybranych faz pół-Heuslera i do dalszych badań nad nimi. Rozprawa została przygotowana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, pod kierunkiem promotora dr hab. inż. Macieja Winiarskiego.

Rozprawa jest napisana w języku angielskim i liczy 135 stron. W całej objętości pracy zawarte są liczne ilustracje i wykresy (34 w części głównej rozprawy i 2 w dodatkach), tabele (10 w części głównej i 6 w dodatkach do rozprawy) oraz spis literatury składający się z 296 pozycji. Na pierwszych stronach pracy doktorskiej znajdują się abstrakt w języku angielskim i polskim, informacje dotyczące dorobku naukowego Doktorantki – spis 5 artykułów opublikowanych w czasopismach międzynarodowych, wystąpień konferencyjnych oraz spis zastosowanych skrótów. Rozprawa jest podzielona na 5 rozdziałów w następującej kolejności: 1. Teoretyczne wprowadzenie, 2. Struktura elektronowa, 3. Wydajność termoelektryczna, 4. Przewidywania wybranych funkcji oparte na uczeniu maszynowym, 5. Przewidywania współczynnika mocy oparte na uczeniu maszynowym. Przedstawione w rozdziałach 2-5 wyniki badań własnych Doktorantki kończy podsumowanie. W części

dotyczącej Dodatków zamieszczone są uzupełniające informacje: dane dotyczące wartości stałej sieci, przerwy energetycznej, stabilności termodynamicznej półprzewodnikowych faz pół-Heuslera z 18 elektronami wraz z odnośnikami do literatury (dodatek A), dane dotyczące struktury elektronowej i parametrów badanych za pomocą DFT dla 4 dodatkowych faz YNiSb, YPdSb, LuNiSb, LuPdSb (dodatek B) oraz informacje dotyczące obliczeń masy efektywnej (dodatek C).

W rozdziale pierwszym Doktorantka przedstawia motywację i cel badań, schemat łączący poszczególne kroki badań, strukturę pracy, odnosi się do poszczególnych uzyskanych wyników w opublikowanych pracach. W sposób dość zwięzły omówione zostały: przedmiot badań - grupa faz pół-Heuslera, charakterystyki i kryteria składające się na pojęcie stabilności, do którego Doktorantka będzie odwoływać się budując bazę danych (czy też zbiór danych) do dalszych badań w uczeniu maszynowym. W tym rozdziale również zostały przedstawione: ogólny rys dotyczący metod *ab initio* a w szczególności informację dotyczące Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT – Density Functional Theory). – twierdzenia Hohenberga-Kohna i oparty na nich formalizm Kohna-Shama, metody bazujące na DFT: metoda z pełnym potencjałem FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave), rzutowanych poszerzonych fal płaskich PAW (Projector Augmented Wave), która z kolei jest używana jako podstawa kodu obliczeniowego VASP (Viena *ab initio* Simulation Package). Pakiet VASP był używany przez Doktorantkę do obliczeń struktur elektronowych dla całej grupy związków omawianych w rozprawie. Zapoznając się z tą częścią pierwszego rozdziału odniosłam wrażenie, że Autorce zabrakło determinacji, aby omówić drugie z twierdzeń Hohenberga-Kohna. W kolejnych podpunktach tego rozdziału opisane są pojęcia dotyczące materiałów: termoelektryczny współczynnik mocy (PF), bezwymiarowy współczynnik dobroci termoelektrycznej ZT, jak również ważny kontekst transportu ładunku - równania Boltzmann, relację dla czasu relaksacji w oparciu o koncepcję Bardeena i Shockleya o potencjale odkształcenia (DP – deformation potential). W trakcie lektury nasuwa się jednak pytanie, czy tytuł podrozdziału 1.4 jest dość precyzyjnie dobrany do zawartości? Na zakończenie tej części w podrozdziale 1.5 Doktorantka stara się przekazać kilka informacji o uczeniu maszynowym (ML – machine learning) z uwzględnieniem metody Regresji Wektorów Nośnych (SVR – Support Vector Regression), którą będzie stosować w dalszym etapie pracy. W mojej opinii struktura całego rozdziału nie jest do końca przemyślana. Materiał przedstawiony w pierwszym rozdziale jest zbyt różnorodny (patrzac chociażby na

metody i techniki obliczeniowe). Uczenie maszynowe, choć coraz częściej stosowane do analizy pewnych grup związków z pewnością może być przydatne w inżynierii materiałowej, co do zasady jest jednak dość nowoczesnym podejściem i nie należy do kanonu metod stosowanych w fizyce ciała stałego. Z tego względu wiele pojęć oraz związków pomiędzy pojęciami stosowanymi w uczeniu maszynowym warto byłoby precyzyjnie określić i solidnie opisać. (Kilka przykładów takich pojęć, które pojawiają się w pierwszym rozdziale: „semi-supervised ML method”; „class labels”; związek pomiędzy „targets” a „class labels” itp.).

Rozdział 2 rozprawy jest poświęcony strukturze elektronowej kubicznych faz pół-Heuslera (grupa przestrzenna  $F-43m$ ) z 18 elektronami na powłoce walencyjnej. Struktura elektronowa została otrzymana za pomocą kodu obliczeniowego VASP. Wykorzystane zostały dwa potencjały: wymiennie-korelacyjny (XC) uogólniony gradientowy (GGA) w formie zaproponowanej przez Perdew, Burke i Ernzerhafa oraz zmodyfikowany gradientowy potencjał w formie zaproponowanej przez Becke i Johnsona (MBJGGA). Wśród przebadanych przez Doktorantkę 153 faz pół-Heuslera, liczba układów posiadających półprzewodnikową przerwę energetyczną wynosi 121 (co najmniej dla jednej z parametryzacji potencjału). W rozdziale 2 można znaleźć komentarze dotyczące charakteru przerwy energetycznej, rodzaju przejść pomiędzy pasmami walencyjnym a przewodnictwa, jak również informacje o kilku układach jako potencjalnych izolatorach topologicznych. Przedstawione wyniki świadczą o skrupulatnej pracy Doktorantki w zakresie analizowania struktury pasmowej bardzo obszernej grupy faz pół-Heuslera. Ciekawym mógłby okazać się komentarz, dotyczący przyczyny zmiany charakteru pasma przewodnictwa punkcie  $\Gamma$  w zależności od zastosowanej parametryzacji potencjału GGA vs MBJ dla układów ScPdAs, LuNiAs oraz ZrRhAs. Na rysunku 2.6 (na str. 38) jest to dość widoczna zmiana. Istotnym wynikiem tego rozdziału jest wyłonienie wśród układów o uogólnionym wzorze XYZ z 18 elektronami zbioru 49 faz pół-Heuslera, na który składają się 34 stabilne i 15 prawdopodobnie stabilne układy.

W rozdziale 3 Doktorantka omawia wydajność termoelektryczną dla tych 49 układów, bazując na wcześniej uzyskanych danych o strukturze elektronowej. Do wykazania listy materiałów nadających się do zastosowań termoelektrycznych ważne są wartości bezwymiarowego współczynnika dobroci termoelektrycznej ZT (Figure of Merit) i termoelektrycznego współczynnika mocy PF (Power Factor). Ze względu na kompromis, który musi być uzyskany pomiędzy poszczególnymi czynnikami, które wpływają na

współczynnik dobroci termoelektrycznej (tzn. termoelektryczny współczynnik mocy, przewodność elektryczna, przewodność termiczna), ważnym staje się poprawne oszacowanie poszczególnych przyczynków wynikających ze struktury elektronowej. Dlatego istotne są czasy relaksacji, liczba i rodzaj nośników, przewodność cieplna związana z elektronami i drganiami sieci krystalicznej. Przy obliczeniach wydajności termoelektrycznej badanych faz Doktorantka posłużyła się pakietem obliczeniowym BoltzTraP2 - programem do obliczania współczynników transportu. Na stronach 42-43 w Rozprawie znajduje się schemat Slacka jako ciąg powiązanych ze sobą równań (rysunek 3.1), który pokazuje w jaki sposób można obliczyć przewodność cieplną sieci. Należy zauważyć, że zarówno w komentarzu do tego rysunku jak w tekście brakuje opisu parametru  $A$  w wyrażeniu na przewodność cieplną sieci. Brakuje również wzmianki na temat wielkości  $B_R$ ,  $B_H$ ,  $\nu_l$ ,  $\nu_b$ ,  $\Omega$ , itp., czy też informacji na temat w jaki sposób powiązane ze sobą temperatury Debye'a  $\theta_D$  i  $\theta_a$ . W następnym punkcie 3.3 zostały przedstawione wyniki dotyczące masy efektywnej i czasu relaksacji nośników dla 34 stabilnych faz pół-Heuslera. W literaturze występują dwa poglądy odnośnie sposobów zapewnienia wysokiej wartości współczynnika Seebecka w materiale. Z jednej strony oczekuje się, że płaskie prawo dyspersji nośników (tzn. duża  $m_{eff}$ ) w okolicach maksimum pasma walencyjnego lub w pobliżu minimum pasma przewodnictwa zapewni wysoką wartość współczynnika Seebecka dla danego materiału. Z drugiej zaś, są przykłady układów, które są obiecujące ze względu na efekt termoelektryczny, jednakowoż posiadają zupełnie odmienny charakter dyspersji nośników dla wspomnianych okolic pasm walencyjnego lub przewodnictwa. Wiąże się to przede wszystkim z dłuższym czasem relaksacji  $\tau$ . Wpisując się w nurt tej dyskusji Doktorantka na podstawie wyników własnych prezentuje relację pomiędzy masą efektywną a czasem relaksacji dla wszystkich badanych układów, uwzględniając rodzaj nośników i rodzaj zastosowanego w obliczeniach potencjału (rys. 3.2). Wykazuje tym samym, że masa efektywna jest tylko jednym z wielu czynników, które mogą decydować o wartości współczynnika dobroci termoelektrycznej. Z analizy czasów relaksacji, które zostały otrzymane za pomocą podejścia w duchu potencjałów odkształcenia (DP), Autorka również nie zaobserwowała jednoznacznego związku pomiędzy czasem relaksacji  $\tau$  a PF lub ZT. W swoich badaniach Doktorantka również wykazała, że reguła „ $10k_B T$ ” (dotyczy rozmiaru przerwy energetycznej) nie jest pewną gwarancją przy typowaniu nowych materiałów jako potencjalnie obiecujących pod kątem wydajności termoelektrycznej. Kilka przebadanych materiałów, obiecujących pod kontem wydajności

termoelektrycznej jak na przykład VFeAs, TaFeAs, wykazują przerwę pasma wzbronionego znacznie powyżej 0.35 eV.

W dalszym etapie badań opisanych w rozdziałach 4 i 5 Doktorantka stosowała uczenie maszynowe (ML – machine learning), a jako zbiór danych, na którym miało odbywać się „uczenie się” (czy też „trening”) były użyte dane dotyczące faz pół-Heuslera, które zostały przebadane i wyłonione jako stabilne 32 (z wyłączeniem dwóch z tellurem) oraz 15 prawdopodobnie stabilnych. W uczeniu maszynowym został zastosowany model Regresji Wektorów Nośnych (SVR – Support Vector Regression) z Gaussowskim jądrem. Jako główne cele ML w swojej rozprawie Autorka wymieniła: 1) wyznaczenie parametrów sieci dla wszystkich układów pół-Heuslera, badanych z wykorzystaniem DFT; 2) zbadanie różnych właściwości (np. przerwy energetycznej) tych faz; 3) zbadanie wydajności termoelektrycznej. Doktorantka pokazała, że wyniki wytrenowania modelu SVR na zbiorze danych dotyczących wspomnianych wyżej 47 faz są bardzo optymistyczne jeżeli chodzi o przewidywanie parametrów sieci ( $a$ ) i modułu sprężystości objętościowej ( $B$ ) dla podzbioru testowanego (Tabela 4.2). W przypadku przewidywań termoelektrycznego współczynnika mocy (PF) model SVR musiał być „wytrenowany” na zwiększonym zbiorze danych (53 fazy pół-Heuslera). W tym przypadku udało się skutecznie i poprawnie przewidzieć parametr  $PF_{GGA}^p$  dla 70 faz. We wnioskach Doktorantka zaznaczyła, że wg wytrenowanego modelu SVR nowymi i najbardziej obiecującymi pod względem wydajności termoelektrycznej są układy: YNiAs, NbOsAs, TaRuBi, i VOAs. Wyniki przedstawione w rozdziałach dotyczących ML są bardzo ciekawe i obiecujące, a więc mogą również posłużyć jako motywacja do weryfikacji w rzeczywistym eksperymencie.

W nawiązaniu do technicznych aspektów, które pojawiły się w rozdziałach 4 i 5 w związku z procesem uczenia maszynowego zaintrygowała mnie decyzja dotycząca wyboru modelu SVR. Zważając na wielkość dostępnego zbioru danych (47 lub 53 układy), na którym miał być trenowany model ML, wybór SVR wydaje się być rozsądną opcją. Natomiast mnogość cech (od 11 do 33) oraz żmudny proces dotyczący dobierania liczby cech istotnych do predykcji i osiągnięcia celu może skłonić do zastanowienia się nad kwestią, czy inny model uczenia się maszynowego (jak na przykład „splotowe sieci neuronowe”) nie byłby bardziej efektywny? Bardziej złożone modele oferują bowiem własne „wewnętrzne” mechanizmy

selekcji cech, które automatyzując ten proces, zwalniają badacza z konieczności ich „ręcznego” dobierania.

Przechodząc do podsumowania, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pani mgr Kai Bilińskiej zawiera nowe wartościowe wyniki, udokumentowane również w pięciu pracach opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Doktorantka dobrze opanowała techniki obliczeń struktury elektronowej w ramach teorii DFT, pakiety numeryczne i modele, co pozwoliło przeprowadzić skrupulatną i systematyczną analizę wielu nowych faz pół-Heuslera, sklasyfikować je pod względem stabilności, wykazać półprzewodnikowy charakter przerwy energetycznej, zbadać grupę nowych faz pod kontem wydajności termoelektrycznej. Badania przeprowadzone pod kontem termoelektrycznych własności uważam za bardzo istotne, ponieważ pogłębiają znajomość złożonych mechanizmów odgrywających dużą rolę dla termoelektrycznego współczynnika mocy. Bardzo pozytywnie również oceniam podjęte próby opisu nowych faz w ramach uczenia maszynowego. Ten element badań stanowi oryginalne podejście do prognozowania własności termoelektrycznych.

Stwierdzam, że Rozprawa doktorska mgr Kai Bilińskiej „Study of Thermoelectric Properties of Half-Heusler Phases: *ab initio* and Machine Learning Analysis” zawiera nowe i wartościowe wyniki naukowe oraz spełnia warunki ustawowe określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2023.742 z dnia 2023.04.20). W związku z powyższym stawiam wniosek o dopuszczenie Kandydatki mgr Kai Bilińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.