

Kraków, 24.08.2024

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Kaji Bilińskiej

*”Study of Thermoelectric Properties of Half-Heusler Phases:
ab initio and Machine Learning Analysis”*

Mgr Kaja Bilińska jest absolwentką Wrocławskiej Szkoły Doktorskiej Instytutów Polskiej Akademii Nauk prowadzonej wspólnie przez Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN oraz Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN w dyscyplinach nauk fizycznych, chemicznych i biologicznych. Rozprawa doktorska *Study of Thermoelectric Properties of Half-Heusler Phases: ab initio and Machine Learning Analysis* została zrealizowana w Oddziale Teorii Materii Skondensowanej INTiBS PAN pod opieką dr hab. inż. Macieja J. Winiarskiego, teoretyka, doświadczonego specjalisty w zakresie obliczeń „z pierwszych zasad” różnorodnych zachowań fizycznych i chemicznych materiałów.

Doktorantka postawiła sobie niezwykle ambitny cel naukowy i jednocześnie trudne do spełnienia oczekiwanie: teoretycznego poszukiwania (w szerszej skali) nowych materiałów termoelektrycznych (TE) w doskonale znanej rodzinie układów międzymetalicznych, jakimi są stopy Heuslera (badane pod kątem konwersji TE od co najmniej 40 lat). W tego typu badaniach zastosowała nie tylko zaawansowane techniki obliczeniowe elektrodynamiki kwantowej DFT, ale też metody *machine learning* (ML), coraz częściej używane i sprawdzające się w badaniach materiałowych. Celem uczenia maszynowego na podstawie algorytmicznej analizy danych istniejących związków trójskładnikowych XYZ (SG F3-4m), było przyspieszenie i uwiarygodnienie przewidywań nowych faz Heuslera o silnych właściwościach TE.

Zanim przejdę do szczegółowej analizy zawartości rozprawy, z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na pewien aspekt formalny związany z wymogami stawianymi pracom doktorskim (Art. 187, p. 3 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce mówi, że (...) *Rozprawę doktorską może stanowić praca pisemna, w tym monografia naukowa, zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych* (...); w drugim przypadku, opublikowanym artykułom naukowym zwykle towarzyszy przewodnik po tych pracach). W moim odczuciu, charakter przedstawionej rozprawy wskazuje na wersję hybrydową (co pewnie nie było intencją Autorki, ale spodziewam się ewentualnego komentarza), gdzie ponad 100-stronicowa dysertację można potraktować jako szczegółowy przewodnik po sześciu artykułach, rozszerzony dodatkowo o wprowadzenie do zastosowanych

metod badawczych DFT i ML. Moje wrażenie wynika m.in. stąd, że tytuły sześciu prac Autorka wymienia *in extenso* zaraz po abstrakcie, jako podstawa i zasadniczy wynik rozprawy doktorskiej, a wiele rysunków z tych publikacji jest wprost przeniesionych do rozprawy. Fakt, że Doktorantka jest pierwszą autorką wszystkich 6 publikacji, a jedynym współautorem jest Promotor, pozwala podkreślić i uznać Jej zasadniczy wkład w uzyskanie wyników prezentowanych w tych publikacjach.

Rozprawa doktorska K. Bilińskiej składa się z pięciu rozdziałów, z klasycznym podziałem na wprowadzenie do tematyki rozprawy, motywację i cel badań oraz omówienie zastosowanych metod badawczych (1 rozdział, ok. 30% zawartości pracy), a pozostała część pracy poświęcona jest przedstawieniu wyników badań uzyskanych na podstawie obliczeń metodami DFT (rozdziały 2 i 3) oraz technikami ML (rozdziały 4 i 5).

Rozdział 1 *Theoretical Introduction* (praca doktorska ma charakter teoretyczny, więc słowo *theoretical* w tym kontekście nie wydaje się konieczne) zgrabnie i w wielu miejscach w oryginalny sposób wprowadza czytelnika do zagadnień metodologii badawczej, co z uwagi na szeroki zakres podjętych badań (struktura elektronowa, elektronowe własności transportowe ładunkowe i cieplne, stabilność krystaliczna, własności mechaniczne, etc.), skutkuje tym, że w wielu fragmentach tego rozdziału podane informacje są moim zdaniem, zbyt lakonicznie. Przy omawianiu podstawowych równań *ab initio*, można zauważyć pewne niekonsekwencje, gdyż czasami zapisane są one w układzie jednostek atomowych (np. równania Kohna-Shama), czasami w układzie SI (np. przybliżenie Borna-Oppenheimera). Bardzo interesującym ujęciem jest pokazanie metodą „nie-wprost” dowodu prawdziwości równań DFT Hohenberga-Kohna, oraz szczegółowe omówienie różnych potencjałów wymiennie-korelacyjnych. Przy wprowadzeniu do zjawisk termoelektrycznych, nie bardzo widzę potrzebę rozróżniania takich wielkości jak *thermoelectric power* Q oraz *Seebeck coefficient* S (proszę ewentualnie o uzasadnienie). Ponadto dyskutując równanie transportu Boltzmannna (BTE) w kontekście analizy propagacji elektronów w kryształach, unikałbym określenia ‘*classical BTE*’, zastąpiłbym to określeniem ‘*quasi-classical approach*’, ‘*semi-classical approach*’. Co prawda równanie Boltzmannna jest równaniem fizyki klasycznej, ale wykonując obliczenia przewodności elektrycznej czy współczynnika Seebecka w funkcji temperatury (np. programem *BolzTraP*), używamy kwantowej funkcji Fermiego-Diraca jako reprezentacji rozkładu energetycznego elektronów i funkcji transportu będącej wynikiem kwantowych obliczeń DFT. Przy wprowadzeniu parametrów relaksacji nośników oraz ich mas efektywnych, mam wrażenie, że różne masy są używane w różnych równaniach (rozprawa vs. M. Winiarski, K. Bilinska, *Intermetallics* 108 (2019) 55–60). Ciekawi mnie, w jaki sposób numerycznie uzyskuje Autorka informację o średniej masie efektywnej na podstawie analizy pasm, skoro jest ona wielkością

tensorową. Ponadto prosiłbym o wyjaśnienie różnic pomiędzy masami efektywnymi nośników ładunku w materiałach półprzewodzących: masa pasmowa (m_b) i masą wynikającą z dopasowania do gęstości stanów DOS (m_{DOS}).

W rozdz. 1 na pozytywne podkreślenie zasługuje jasno zdefiniowany cel rozprawy: przebadanie ponad 150 związków o strukturze pół-Heuslera pod kątem struktury elektronowej, elektronowych własności transportowych (masy efektywne nośników, czasy relaksacji, etc.), względnej stabilności strukturalnej, właściwości mechanicznych (moduły sprężyste, odkształcenia komórki), przewodnictwa termicznego, wszystko w ramach różnych przybliżeń potencjałów wymiennie-korelacyjnych (GGA, MBJ), technik obliczeniowych (VASP, FLAPW) i dokładności obliczeń, celem wyselekcjonowania materiałów stabilnych (kryteria stabilności są dość szeroko dyskutowane) o możliwie najlepszych właściwościach TE. Podstawowym kryterium jakości zjawisk TE była maksymalizacja współczynnika mocy PF, *power factor*, związana z termosiłą (współczynnikiem Seebecka) oraz przewodnictwem elektrycznym. Spośród bogatej grupy 153 związków, ostatecznie udało się wybrać 34 kandydatów, na stabilność których wskazywały obliczenia energii formowania.

Bardzo wartościowe pod względem dydaktyczno--poznawczym są podrozdziały poświęcone zastosowanym metodom ML, w których Autorka przedstawia szczegóły algorytmów uczenia maszynowego ze wskazaniem zalet i ograniczeń różnych podejść, zaznaczając przy tym, że algorytmy te stały się już podstawą podobnych badań znanych z literatury dla przewidywań układów o strukturze pół-Heuslera (własności półprzewodzące wykazują najczęściej związki XYZ z liczbą elektronów walencyjnych VEC=18) w kontekście tak różnych wielkości fizycznych jak parametr sieci krystalicznej, preferencja obsadzeń pozycji atomowych, wartość przerwy energetycznej, krzywizna dna pasma walencyjnego i wierzchołka pasma przewodnictwa czy przewodność cieplna. Kluczowym elementem powodzenia takich przewidywań jest tworzenie najbardziej reprezentatywnej bazy danych. Przejście kolejnych etapów techniki ML (uczenie, testowanie i walidacja) pozwala na ocenę zastosowanych algorytmów pod kątem sensowności predykcji i szacowania wartości przewidywanej dla określonej wielkości. Z treści rozprawy nie wynika czy Autorka korzystała z gotowych pakietów ML, czy też wniosła swój wkład w implementację algorytmów do badań układów pół-Heuslera, np. zastosowany algorytm selekcji danych SVR (*Support Vector Regression*).

Rozdział 2 przedstawia wyniki obliczeń struktury elektronowej badanych związków metodą pseudopotencjałów z wykorzystaniem pakietu VASP, w których efekty relatywistyczne z uwagi na obecność pierwiastków cięższych, uwzględniono poprzez analizę wpływu sprzężenia spinowo-orbitalnego (SOC). Jak się jednak okazuje, w większości przypadków, w których modyfikacji pasm w okolicy przerwy można by się spodziewać, SOC w niewielkim

stopniu zmieniało krzywiznę, wprowadzając natomiast degenerację pasm walencyjnych głównie wokół punktu Γ strefy Brillouina, co oczywiście będzie miało znaczenie przy obliczeniach własności transportowych związków, dla których albo przerwa była prosta (Γ - Γ), albo skośna pomiędzy punktem Γ pasma walencyjnego i dowolnym punktem pasma przewodnictwa. Przy okazji analizy krzywych dyspersji $E(k)$ nasuwa się pytanie, czy prezentacja pasm wyłącznie dla czterech wybranych kierunków L- Γ -X-U ma uzasadnienie *a posteriori* dokładnej analizy powierzchni izoenergetycznych VB i CB? Znane są przypadki faz pół-Heuslera, w których przerwa pojawia się pomiędzy innymi punktami wysokiej symetrii niż określone dla pasm wzdłuż L- Γ -X-U (czasem pomiędzy punktami niższej symetrii).

Co prawda układy topologiczne nie były bezpośrednim celem rozprawy, to uzyskane przewidywania w stosunku do kilku związków wskazujące na zerową przerwę w punkcie Γ oraz możliwość pojawiania się stożka Diraca, należy uznać za jedno z najciekawszych wyników pracy doktorskiej Kaji Bilińskiej. Niemniej, potwierdzenie hipotezy „topologiczności” tych związków wymagałoby zbadania charakteru orbitalnego stanów elektronowych w okolicach pseudo-przerwy, kwestii inwersji pasm, co jest zagadnieniem odrębnym, ale silnie związanym również z właściwościami TE układu.

Rozdział 3 poświęcony jest prezentacji najważniejszych wyników obliczeń wielkości fizycznych, które bezpośrednio związane są z własnościami termoelektrycznymi badanych układów pół-Heuslera. Należy podkreślić, że Autorka musiała wykonać ogromną pracę selekcyjną, porównując i korelując uzyskane wyniki parametrów transportowych (masy efektywne, czasy relaksacji, przerwy energetyczne) dla tak dużej liczby układów, stosując alternatywne potencjały XC oraz badając wpływ deformacji komórki na kształt pasm. Jak zaznacza Doktorantka wyniki nie dają jednoznacznych konkluzji. Do dość ryzykownych fragmentów pracy zaliczyłbym badanie przewodnictwa cieplnego w oparciu o raczej skomplikowane podejście i formułę Slack'a. W przeszłości, kiedy nie było wystarczających mocy obliczeniowych, a przede wszystkim nie były rozpowszechnione stabilne kody umożliwiające obliczenia dynamiki sieci i bezpośrednio fononowego przewodnictwa termicznego, ta formuła ta miała większe uzasadnienie. Podkreślmy, że wzór Slack'a uzależnia fononową przewodność termiczną od kilku wielkości fizycznych układu, które obliczone zostały metodami *ab initio* indywidualnie, co Autorka zauważyła i podkreśla (Rys. 3. 1). Trudno jednak jest stwierdzić wpływ poszczególnych przybliżeń i podejść na możliwość pojawiania się systematycznych błędów przy ich szacowaniu, i w efekcie na szacowanie κ_L ? Można mieć pewien „metodologiczny żal”, że nie pokazano wyników podobnych obliczeń dla układów realnych pół-Heuslera, w których wiadomo, że przewodnictwo cieplne w funkcji temperatury jest dobrze określone i znacznie mniejsze niż w prezentowanych przez Doktorantkę układach

(dla porównania TiNiSn: $\kappa_L \sim 8-10$ W/mK czy w układzie z nieporządkiem Ti_{0.5}Hf_{0.5}NiSn: $\kappa_L \sim 3-4$ W/mK). Na podstawie uzyskanych wyników można podejrzewać, że formuła Slack'a ma tendencję do wyraźnego zawyżania estymowanej wkładu sieciowego do przewodnictwa cieplnego. Naturalnie, wysokie wartości κ_L mają dramatycznie negatywny wpływ na szacowanie końcowego parametru sprawności termoelektrycznej ZT.

Kolejne dwa rozdziały prezentują wyniki badań pod kątem prognozowania właściwości termoelektrycznych algorytmami ML. Jak pisze Doktorantka, po części kierując się wcześniejszymi badaniami z zastosowaniem uczenia maszynowego, zdecydowała się rozważyć następujące parametry wyselekcjonowanych pod względem stabilności termodynamicznej 18-elektronowych stopów pół-Heuslera (tzw. *training subset*): parametr sieci krystalicznej, moduł sztywności, wartość przerwy energetycznej (obliczonej niezależnie w ramach przybliżeń GGA oraz MBJ) oraz fononowy wkład do przewodnictwa cieplnego. Na podstawie utworzonej bazy danych oraz modelu SVR, Autorka szczegółowo analizuje wyniki uzyskane dla kilkudziesięciu kolejnych struktur i porównuje przewidywania z obliczeniami DFT, które wypadają raz lepiej raz gorzej w zależności od analizowanej wielkości fizycznej. W podsumowaniu stwierdza, że w porównaniu z wynikami obliczeń DFT innych autorów oraz wynikami eksperymentalnymi, najlepiej wypadają przewidywania dla stałej sieci oraz modułu sztywności (paradoksalnie są to wielkości, które stosunkowo szybko uzyskuje się na drodze zaawansowanych obliczeń *ab initio*). Choć porównania z wielkościami doświadczalnymi giną w gąszczu dyskusji poszczególnych przypadków. Na pozytywne podkreślenie zasługuje realistyczne ze strony Autorki podsumowanie, co by nie powiedzieć benedyktyńskiej pracy jaką wykonała, że ostatecznie uzyskane przewidywania jasno potwierdzają, że model ML jest tak dobry, jak baza danych, na podstawie której został zbudowany. W ostatnim rozdziale 5 przewidywaniom modelem SVR poddane zostały parametry termoelektryczne badanych stopów, co potwierdziło skuteczność szacowania współczynnika PF w porównaniu z poprzednimi badaniami teoretycznymi, ale też w kilku przypadkach pokazało rozbieżności. Podkreślmy, że uzyskano relatywnie duże wartości PF dla niebadanych wcześniej związków VEC=18: YNiAs, NbOsAs, TaRuBi, and VOAs.

W podsumowaniu stwierdzam, że praca doktorska mgr Kaji Bilińskiej, poświęcona badaniom teoretycznym ponad 150 związków o strukturze pół-Heuslera z użyciem metod DFT oraz algorytmów uczenia maszynowego i stworzonej na potrzeby rozprawy bazy danych, z dobrą skutecznością umożliwiła przewidywania właściwości termoelektrycznych oraz wskazanie materiałów o maksymalnym współczynniku PF. O ile metody DFT badań struktury elektronowej wraz z obliczeniami elektronowych parametrów transportowych w oparciu o formalizm Boltzmanna należą do uznanych, prawie rutynowo stosowanych metod w

poszukiwaniach materiałów wykazujących silny efekt termoelektryczny, to zastosowanie równolegle technik ML w celu akceleracji wyboru najlepszych układów, wnosi do pracy walory zdecydowanie nowatorskie. Być może w rozprawie zabrakło trochę krytycyzmu przy analizie żmudnych i dość zawyłych obliczeń związanych z sieciowym przewodnictwem cieplnym, gdyż zawyżone wartości dały ostatecznie negatywny obraz przewidywań współczynnika ZT. Trudno się spodziewać, aby wartości na poziomie $ZT \sim 0.02$ zachęciły eksperymentatorów do podjęcia syntez próbek i badań doświadczalnych podstawowych charakterystyk transportowych. Z drugiej jednak strony, swoimi wynikami Doktorantka świetnie pokazała, że potencjał maksymalizacji właściwości TE układów pół-Heuslera tkwi w ich korzystnej kombinacji termosyły i przewodnictwa elektrycznego, co wpływa na dużą wartość współczynnika PF. Pewnie dobrze byłoby zbadać (w ramach opracowanej procedury) wpływ nieporządku chemicznego, co jak wiemy z prac doświadczalnych, może silnie obniżyć przewodnictwo cieplne tych układów, pozwalając osiągnąć $ZT \sim 1$.

Podsumowując, praca doktorska mgr Kaji Bilińskiej pt.: *Study of Thermoelectric Properties of Half-Heusler Phases: ab initio and Machine Learning Analysis* dotyczy poznawczo i technologicznie ważnych materiałów umożliwiających konwersję termoelektryczną, spełnia kryteria ustawowe i zwyczajowe stawiane tego typu rozprawom, gdyż zawiera wiele nowych i oryginalnych wyników, w tym wychodzące poza tematykę rozprawy (np. izolatory topologiczne). Zaproponowana i zaimplementowana przez Autorkę procedura selekcji materiałów półprzewodzących o strukturze pół-Heuslera poprzez przewidywania parametrów termoelektrycznych, z zastosowaniem metod DFT i algorytmów ML, wydaje się na tyle ogólna, by stanowić teoretyczne wsparcie poszukiwań silnych termoelektryków w innych grupach materiałów.

Wnioskuje do Rady Naukowej INTiBS PAN we Wrocławiu o dopuszczenie rozprawy doktorskiej mgr Kaji Bilińskiej do dalszych etapów postępowania w celu nadania jej stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauk fizycznych.

prof. dr hab. inż. Janusz Tobała

