

Prof. dr hab. Andrzej Jeziński  
Instytut Fizyki Molekularnej  
Polskiej Akademii Nauk  
w Poznaniu

Poznań, 20 marzec 2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

Mgra Ghulama Hussaina

„*Investigating the electro-optical properties of 3D superlattices and 2D materials: A DFT study*”

Rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod kierunkiem dr hab. Carmin Autieri, prof. IF PAN. Promotorem pomocniczym był dr Giuseppe Cuono.

Rozprawa doktorska G. Hussaina oparta jest o cztery publikacje :

**G. Hussain**, G. Cuono, R. Islam, A. Trajnerowicz, J. Jureńczyk, C. Autieri T. Dietl, *Electronic and optical properties of InAs/InAs<sub>0.625</sub>Sb<sub>0.375</sub> superlattices and their application to far-infrared detectors*, *Journal of Physics D: Applied Physics* 55, 49531 (2022)

**G. Hussain**, M. Asghar, M. Waqas Iqbal, H. Ullah, C. Autieri, *Exploring the structural stability, electronic and thermal attributes of synthetic 2D materials and their heterostructures*, *Applied Surface Science* 590, 153131 (2022).

**G. Hussain**, M. Manzoor, M. Waqas Iqbal, I. Muhammad, A. Bafekry, H. Ullah, C. Autieri, *Strain modulated electronic and optical properties of laterally stitched MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>/XSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (X=W, Ti) 2D heterostructures*, *Physica E* 144, 115471 (2022).

**G. Hussain**, A. Samad, M Ur Rehman, G. Cuono, C Autieri, *Emergence of Rashba splitting and spin-valley properties in Janus MoGeSiP<sub>2</sub>As<sub>2</sub> and WGeSiP<sub>2</sub>As<sub>2</sub> monolayers*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 563, 169897 (2022).

Z dokumentacji dostarczonej wraz z rozprawą doktorską wynika, że wszystkie obliczenia przedstawione w 4 publikacjach zostały wykonane przez mgra Ghulama Hussaina.

Temat rozprawy doktorskiej obejmuje wyniki teoretyczne otrzymane w czterech pracach, w których Ghulam Hussain jest w pierwszym autorem i współautorem korespondencyjnym.

Rozprawa doktorska składa się z kopii 4 publikacji z komentarzem Autora. W sumie rozprawa ma 79 stron oraz dodatkowo zbiór oświadczeń współautorów.

W rozdziale pierwszym przedstawione zostały obszernie informacje literaturowe o badanych materiałach oraz o głównych celach rozprawy doktorskiej.

Rozdział drugi zawiera podręcznikowe informacje o metodzie DFT. W rozdziale trzecim przedstawione są cztery publikacje stanowiące rozprawę doktorską. W końcowej części Ghulam Hussain przedstawił podsumowanie i wnioski.

Celem rozprawy doktorskiej jak pisze Autor było zbadanie własności elektronowych i optycznych wybranych trójwymiarowych i dwuwymiarowych supersieci oraz struktur Janusa, których widma absorpcyjne są położone w obszarze podczerwieni.

W rozdziale drugim zostały omówiona metoda DFT. Niestety brak informacji o przyjętych modelach do obliczeń własności elektronowych i optycznych dla  $\text{InAs}/\text{InAs}_{0.625}\text{Sb}_{0.375}$ , dla dwuwymiarowych supersieci  $\text{MSi}_2\text{N}_4$  ( $M=\text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}$ ) oraz  $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{WSi}_2\text{N}_4$ ,  $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{TiSi}_2\text{N}_4$  oraz modelu dla struktur Janusa. Obliczenia struktury elektronowej zostały wykonane dla potencjałów korelacyjno-wymienne MBJ i HSE. W moim przekonaniu ich postać powinna być opisana w tym rozdziale. Obliczenia z pierwszych zasad jak wynika z publikacji zostały wykonane w oparciu o programy VASP i PHONOPY. Niestety w rozdziale 2 brak odnośników literaturowych do tych metod. Brak także w spisie literatury prac dotyczących programu VASP i PHONOPY. Oczywiście w załączonych publikacjach są podane dane literaturowe do programów. Uważam, że informacji o szczegółach obliczeń powinny być przedstawione w rozprawie doktorskiej.

## Ocena rozprawy doktorskiej

Jak już wspomniałem na wstępie, w rozprawie doktorskiej przedstawione są wyniki prezentowane w czterech publikacjach. Zgodnie z Ustawą Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce taka forma jest akceptowalna. Nie mniej w przedstawione do recenzji rozprawie doktorskiej zabrakło mi kilka elementów. W rozdziale 2 mimo tytułu brak jest szczegółów obliczeń. Jest to ważny element ponieważ, w obliczeniach z pierwszych zasad (korzystając z dostępnego oprogramowania VASP i PHONOPY) istotny jest przyjęty model oraz przybliżenia. Oczywiście w publikacjach można znaleźć wszystkie elementy, ale jeżeli oceniać rozprawę doktorską to nie można ograniczyć się tylko do kopii już opublikowanych prac. Ponieważ tematyka prac jest różnorodna to zabrakło mi informacji Autor jaki rezultat uważa za najważniejszy.

Tematyka badań mgra Ghulama Hussaina obejmuje badanie struktury elektronowej, właściwości optycznych trójwymiarowych supersieci InAs/InAs<sub>0.625</sub>Sb<sub>0.375</sub>, dwuwymiarowych supersieci MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>/WSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>/TiSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, związku MoSi<sub>2</sub>P<sub>4</sub> oraz struktury Janusa Mo/WGeSiP<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. Badania powyższe miały na celu poszukiwanie nowych detektorów podczerwieni (IR). Struktura elektronowa została wyznaczona metodami z pierwszych zasad (ab-inito). Obliczenia własności elektronowych i optycznych dla złożonych struktur zostały wykonane korzystając z programu VASP. Widma fononowe zostały obliczone w oparciu o program PHONOPY, który korzysta ze struktury elektronowej wyznaczonej przez VASP. Dla badanych supersieci są to obliczenia czasochłonne i wymagające znajomości złożonych technik obliczeniowych.

Ponieważ metody DFT LDA nie opisują poprawnie struktury elektronowej półprzewodników, dlatego też w obliczeniach stosuje się zmodyfikowane formy potencjałów korelacyjno-wymiennych. W publikacjach zostały zastosowane formy Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) oraz Becke-Johnson (MBJ) z przybliżeniem GGA (Generalized Gradient Approximation). W obliczeniach struktury elektronowej zostało także uwzględnione oddziaływanie spin-orbita (SO) niezbędne dla rozważanych układów.

Rozdział 3 składa się z kopii czterech publikacji poprzedzonych komentarzem mgra Ghulama Hussaina.

W pierwszej publikacji (J. Phys. D Appl. Phys.55, 495301 (2022)) przedstawione zostały własności elektronowe i optyczne InAs i InSb oraz trójwymiarowych supersieci InAs/InAs<sub>0.625</sub>Sb<sub>0.375</sub>. Obliczenia zostały wykonane w przybliżeniu MBJ z uwzględnieniem oddziaływania S-O. Interesujący jest rysunek 4, na którym przedstawiona została struktura pasmowa w punkcie Gamma dla różnych wartości parametrów sieciowych. Dla supersieci InAs/InAs<sub>0.625</sub>Sb<sub>0.375</sub> obliczenia zostały wykonane dla wartości parametru sieciowego w T=300K. Struktura elektronowa i własności optyczne zmieniały się silnie z parametrami sieciowymi. Widma absorpcyjne w zakresie dalekiej podczerwieni dla InAs/InAs<sub>0.625</sub>Sb<sub>0.375</sub> były silnie zwiększone względem związków objętościowych InAs i InSb. Obliczenia wskazywały, że InAs/InAs<sub>0.625</sub>Sb<sub>0.375</sub> jest dobrym kandydatem na długofalowy detektor podczerwieni.

W drugiej publikacji ( Applied Surface Science 590, 153131 (2022)) przedstawione zostały obliczenia struktury elektronowej, własności optycznych oraz widm fononowych dla struktur poprzecznych (LH) i pionowych (VH) dwuwymiarowych MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>/WSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> oraz MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>/TiSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Nowe struktury zostały optymizowane i dla nich obliczone zostały widma fononowe, które potwierdziły stabilność tych układów. W pracy obliczone zostały elektronowe gęstości stanów (DOS) oraz struktury pasmowe w przybliżeniu PBE i HSE06. Dla MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>/WSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> pojawia się przerwa w gęstości stanów 1.92 eV (PBE) i 2,32 eV (HSE06), natomiast w przypadku MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>/TiSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> dla LH przerwa wynosiła 0.14 eV i 0.30 eV, dla PBE i HSE. Obliczenia pokazały że MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>/TiSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-VH jest metaliczny. Pojawienie się przerwy pasmowej w obszarze widzialnym umożliwia zastosowanie tych układów w fotowoltaice i urządzeniach optoelektrycznych, Supersieci MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>/TiSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> -LH mogą być zastosowane w detektorach IR.

Kolejna publikacja (Physica E 144, 115471 (2022)) jest kontynuacją badań rozpoczętych w poprzedniej pracy. Zbadana została struktura pasmowa oraz własności optyczne heterostruktur MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>/XSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> dla X=W,Ti, przy zastosowaniu różnych przybliżeń PBE i HSE. Ciekawym elementem rozprawy doktorskiej było zbadanie wpływu odkształcenia dwuosiowych na właściwości optoelektroniczne dwuwymiarowych podsieci. Zaobserwowano istotną zmianę struktury pasmowej oraz widm optycznych przejście (od półprzewodnika do metalu) (Rys. 3 i 4). Obliczenia własności optycznych wskazywały na możliwe zastosowanie dwuwymiarowych materiałów w nano- i optoelektronice.

Do najważniejszych osiągnięć tych prac można zaliczyć kompleksową analizę własności elektronowych, optycznych oraz zbadanie stabilności termodynamicznej dwuwymiarowych supersieci  $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{WSi}_2\text{N}_4$  oraz  $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{TiSi}_2\text{N}_4$ .

W czwartej publikacji (*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 563, 169897 (2022)) przedstawione zostały własności elektronowe, optyczne oraz widma fononowe związków  $\text{MoSi}_2\text{P}_4$  oraz struktur Janusa  $\text{MoGeSiP}_2\text{As}_2$  i  $\text{WGeSiP}_2\text{As}_2$ . Obliczenia teoretyczne pokazały, że takie struktury są stabilne i możliwe do realizacji eksperymentalnej. Przerwa pasmowa w  $\text{MoSi}_2\text{P}_4$  wynosiła 0.61 eV, co umożliwia zastosowanie w detektorach NIR.

Przedstawione w rozdziale 3 wyniki obliczeń są interesujące i z pewnością będą inspiracją do dalszych badań nowych układów. Nie mniej trudno mi określić jaki rezultat teoretyczny jest najważniejszy w rozprawie doktorskiej Ghulama Hussaina. Doktorant wykonał dużo obliczeń z pierwszych zasad, które są silnie powiązane z eksperymentem. Metody DFT w szczególności VASP są ciągle rozwijane i głównym problemem są potencjały korelacyjno-wymienne, których postać znacząco wpływa na strukturę elektronową półprzewodników.

*Uwagi redakcyjne:*

- 1) *Brak odnośników literaturowych w rozprawie doktorskiej do programu VASP i PHONOPY oraz potencjałów korelacyjnych MBJ i HSE (PHONOPY, Atsushi Togo and Isao Tanaka, Scr. Mater., 108, 1-5 (2015). (VASP i pseudopotencjały] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B 47, 558 (1993); ibid. 49, 14 251 (1994). G. Kresse and J. Furthmuller, Comput. Mat. Sci. 6, 15 (1996). G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B 54, 11 169 (1996). G. Kresse and J. Hafner, J. Phys.: Condens. Matt. 6, 8245 (1994). G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. 59, 1758 (1999).06.*
- 2) *Pominięte szczegółów obliczeń w rozdziale 2.*
- 3) *Własności elektronowe i optyczne półprzewodników zależą od formy potencjałów korelacyjno- wymiennych. Dla niektórych układów zgodność z eksperymentem daje METAGGA=SCAN The SCAN (Strongly constrained and appropriately normed) (Phys. Rev. Lett. 115, 036402(2015)*

## Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Ghulama Hussaina zawiera wiele interesujących rezultatów przedstawionych w złączonych publikacjach. Można mieć jedynie uwagi co do samej formy rozprawy. Część opisowa jest bardzo oszczędna. Zabrakło mi opisu modeli, dyskusji przyjętych przybliżeń oraz wskazanie najważniejszego osiągnięcia naukowego. Doktorant wykonał czasochłonne obliczenia struktury elektronowej, własności optycznych supersieci dwu- i trójwymiarowych korzystając z programu VASP. Istotnym elementem w tych obliczeniach było skonstruowanie modelu struktury supersieci. Widma fononowe zostały obliczone w oparciu o program PHONOPY. Prezentowane w rozprawie wyniki dają cenne wskazówki dla grup eksperymentalnych dotyczące nowych układów.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską Ghulama Hussaina stwierdzam, że spełnia ona wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce i wnioskuję o dopuszczenie Ghulama Hussaina do dalszych etapów postępowania.

Biorąc pod uwagę duży nakład pracy w otrzymaniu interesujących rezultatów teoretycznych oraz opublikowanie wyników w znaczących czasopismach naukowych, uważam że mimo zastrzeżeń do formy rozdziału 2 rozprawa doktorska mgra Ghulama Hussaina może zasługiwać na wyróżnienie.

