

dr hab. inż. Maciej Winiarski

tel.: +48 71 3954 131, e-mail: m.winiarski@intibs.pl

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych

im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk

ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Ghulama Hussaina pt.:**

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

Dysertacja mgr. Ghumala Hussaina pt. „Investigating the electro-optical properties of 3D superlattices and 2D materials: A DFT study” została napisana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk pod opieką dr. hab. Carmine Autieri (prof. IFPAN) oraz dr. Giuseppe Cuono. Rozprawa ma formę streszczenia serii 4 publikacji, czyli ogólnego wstępu i opisu zastosowanych metod, a następnie krótkiego podsumowania opublikowanych wyników.

Pierwszy rozdział rozpoczyna szeroki wstęp historyczny na temat fotodetektorów podczerwieni. Następują po nim kolejne podrozdziały, w których w czytelny i dokładny sposób przedstawiono motywację do badań w ramach pracy doktorskiej. Opisano zalety urządzeń wykorzystujących półprzewodnikowe studnie kwantowe oraz duże zainteresowanie środowiska naukowego materiałami o dwuwymiarowej strukturze (2D), głównie dichalkogenkami metali przejściowych (TMDC). Dzięki nim układy do fotodetekcji mogą być wytwarzane w nanoskali i wykazywać doskonałą efektywność kwantową. Szczególnie interesującym obiektem do badań naukowych mogą być fazy Janusa, czyli hybrydowe materiały 2D, w których monowarstwy atomowe zawierają różne jony chłokogenków w orientacji pionowej (inaczej niż w przypadku wielowarstw i supersieci). W tym rozdziale przedstawiono również strukturę nowych 2D materiałów azotkowych i fosforkowych o złożonej, wielowarstwowej budowie komórki elementarnej.

W rozdziale drugim wprowadzono podstawowe założenia teorii funkcjonału gęstości (DFT). Opisano wykorzystanie bazy fal płaskich i metodę pseudopotencjału. Niestety rozdział ten nie zawiera opisu kluczowych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych zastosowanych

w badaniach przeprowadzonych przez Doktoranta, tzn. jakiej postaci są funkcjonały meta-GGA (MBJLDA) oraz hybrydowe (HSE). Nie podano rozwinięcia zastosowanych skrótów ani żadnych odnośników literaturowych. Warto też podkreślić, że Autor używa w dysertacji i publikacji stwierdzenia ‘relativistic density functional theory’, ale go nie definiuje. Dociekliwy czytelnik może odnaleźć odpowiednią literaturę na temat funkcjonałów korelacyjno-wymiennych i domyślić się, że nie były to standardowe obliczenia w formalizmie skalarnie relatywistycznym, jednak w przypadku opracowań o charakterze naukowym takie niedomówienia nie powinny mieć miejsca.

Rozdział trzeci stanowi streszczenie i krótkie podsumowanie wyników serii publikacji. W pierwszej pracy zbadana została struktura elektronowa półprzewodnikowej supersieci InAs/InAs<sub>0.625</sub>Sb<sub>0.375</sub>. Materiał ten wykazuje charakterystyczne dla studni kwantowych II typu położenia dna pasma przewodnictwa i wierzchołka pasma walencyjnego. Przedyskutowano złożoną strukturę elektronową supersieci dla różnych parametrów sieciowych (dla podłoży InAs, GaSb, AlSb). Supersieć wykazuje wyraźnie węższą przerwę wzbronioną niż InSb. Domieszkowanie jonami Sb prowadzi do modyfikacji wierzchołka pasma walencyjnego i silnego wzrostu absorpcji w podczerwieni w porównaniu z objętościowym kryształem InAs. Badane wielowarstwy mają potencjał do zastosowania w detektorach dalekiej podczerwieni.

Wyniki przedstawione w pierwszej pracy wymagały obliczeń dużej skali. Szczególną trudność w takich przypadkach sprawia wyznaczenie widm optycznych. Pomimo że skład supersieci (InAs/InAs<sub>0.625</sub>Sb<sub>0.375</sub>) był podyktowany dostępnymi danymi eksperymentalnymi, warte rozważenia byłyby efekty związane ze zmianą rozmiaru poszczególnych warstw i zróżnicowaniem zawartości Sb. Koszt obliczeniowy takich badań w przypadku niewielkiego zmniejszenia rozmiaru komórki obliczeniowej lub usunięcia/dodania jonu Sb (zmian symetrii) byłby relatywnie niski. Biorąc pod uwagę wyraźnie niesymetryczne masy efektywne wyznaczone dla InAs przy pomocy funkcjonału MBJGGA (Tabela 1 w pierwszej publikacji), warto byłoby skomentować przy pomocy aktualnej literatury (np. M. Laurien, O. Rubel, Phys. Rev. B 106 (2022) 045204), że zastosowanie tego funkcjonału do wyznaczania mas efektywnych dla tak dużych i anizotropowych układów jak supersieci jest dyskusyjne.

W kolejnej pracy zbadano strukturę elektronową materiałów azotkowych XSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (gdzie X = Ti, Mo, W) wykazujących silnie anizotropową, wielowarstwową budowę komórki elementarnej i przewidywane przerwy wzbronione wynoszące 2.35-2.60 eV. Rozważono również własności heterostruktur ww. materiałów, zbudowanych w orientacji pionowej (jak wielowarstwy) oraz w orientacji poziomej (w ramach monowarstwy). Wykonano obliczenia

widm fononowych w celu potwierdzenia stabilności termodynamicznej badanych układów. Wykazano, że takie nowe 2D materiały azotkowe mogą być interesujące z punktu widzenia zastosowań w optoelektronice.

Po przeanalizowaniu powyższych wyników i ich dyskusji pozostaje wiele otwartych pytań. Trudno wyobrazić sobie technikę eksperymentalną, dzięki której można uzyskiwać takie poziome heterostruktury z jonami ułożonymi w arbitralne równoległe linie. Intuicyjnie lepsze wydają się materiały o ułożeniu typu szachownica i powinno się traktować je jako roztwory stałe. W przypadku heterostruktur pionowych należałoby dodatkowo rozpatrzyć wpływ wiązań van der Waalsa na wyniki obliczeń struktury elektronowej. Wydaje się, że dla azotków poza heksagonalnym BN nie są one kluczowe, jednak istnienie takich wiązań jest wyraźnie podkreślane w literaturze na temat materiałów  $XSi_2N_4$  (zapewne ze względu na analogię do dichalkogenków metali przejściowych). Biorąc pod uwagę dane eksperymentalne z Hong, Y.-L. et al., Science 369 (2020) 670, przerwę wzbronioną  $MoSi_2N_4$  oszacowano na 1.94 eV, czyli szerszą niż wyniki GGA i wyraźnie węższą niż wyniki HSE. Zatem stwierdzenie, że hybrydowe funkcjonały korelacyjno-wymienne poprawiają wyniki obliczeń struktury elektronowej dla tej klasy materiałów jest mocno dyskusyjne. Warto byłoby prześledzić literaturę na temat możliwego wpływu ekscytonów (D. Liang et al., Phys. Rev. B 105 (2022) 19530) na strukturę elektronową układów  $XSi_2N_4$ . Czy występuje tu pewne podobieństwo do dobrze znanych dichalkogenków metali przejściowych? Pod znakiem zapytania pozostaje też założenie, że badane układy  $XSi_2N_4$  mogą być dobrymi termoelektrykami (należałoby wykonać obliczenia transportowe, oszacować czas relaksacji nośników, itd.).

Kolejna praca stanowi rozszerzenie wcześniejszych badań dla poziomych heterostruktur  $MoSi_2N_4 / XSi_2N_4$  (gdzie  $X = W, Ti$ ). Wykazano w niej silny wpływ dwuosiowego odkształcenia/naprężenia na szerokość przerwy wzbronionej, co bezpośrednio przekłada się na własności optyczne takich materiałów. W tej pracy również wykazano stabilność termodynamiczną badanych układów poprzez analizę widm fononowych. Choć ten trend jest bardzo popularny w literaturze, należy podkreślić, że spełnienie jakichkolwiek teoretycznych warunków (reguły powstawania wiązań chemicznych, stabilność mechaniczna, termodynamiczna, energetyczna, etc.) nie oznacza, że synteza danego materiału jest możliwa. Podobnie należy rozpatrywać wpływ warunków nierównowagowych, możliwe są bowiem strukturalne przejścia fazowe, które wykraczają poza symetrię narzuconą w obliczeniach DFT.

Ostatnia z serii praca dotyczy struktury elektronowej faz Janusa  $MoGeSiP_2As_2$  oraz  $WGeSiP_2As_2$ , które są hybrydowymi materiałami utworzonymi z monowarstw typu

(Mo;W)Si<sub>2</sub>P<sub>4</sub> i (Mo;W)Ge<sub>2</sub>As<sub>4</sub>. Monowarstwy takich układów nie posiadają symetrii odbicia w kierunku osi Z, co prowadzi do złożonej struktury elektronowej i efektu Rashby. Szczególnie interesująca wydaje się analiza niekolinearnego uporządkowania spinowego w pobliżu wierzchołków pasma walencyjnego i dyskusja potencjalnego zastosowania takich materiałów w spintronice. Analogiczne badania były niedawno prowadzone dla dichalkogenków metali przejściowych ze względu na podobne rozszczepienie spinowe w dolinach pasma przewodnictwa (stań popularna w literaturze nazwa valleytronics).

W przypadku badań faz Janusa mocno dyskusyjne są wnioski dotyczące zmiany pracy wyjścia spowodowanej brakiem symetrii odbicia w kierunku osi Z. Standardowa procedura obliczeniowa dla takich układów wymaga użycia tzw. poprawki dipolowej, dzięki której wymuszony przez periodyczne warunki brzegowe potencjał na brzegach komórki obliczeniowej zostaje wyrównany. W innym przypadku badany układ poddany jest artefaktycznemu oddziaływaniu, które może podważać wszystkie wyniki i wnioski. Jest to szczególnie ważne zagadnienie w przypadku badań fizyki powierzchni i oprogramowanie wykorzystywane przez Doktoranta (VASP) udostępnia taką możliwość. To przeoczenie jest tym bardziej zaskakujące, że w literaturze na temat faz Janusa powszechnie używa się poprawki dipolowej (np. W. Zhou et al., Phys. Rev. B 99 (2019) 075160).

Dysertacja mgr. Ghulama Hussaina zajmuje 79 stron wliczając w to treść 4 publikacji i materiałów uzupełniających, co wydaje się niezbyt obszernym opracowaniem, ale jest akceptowane w przypadku formy streszczenia serii publikacji. Praca została napisana z dbałością o szczegóły edycyjne, chociaż zarówno w niej jak i w publikacjach pojawiły się drobne przeoczenia (np. w podpisie Rys. 5 w drugiej publikacji energia Fermiego jest częściowo pomyłona z poziomem Fermiego). Całość tekstu jest czytelna i poprawna gramatycznie, co w sposób oczywisty ułatwia analizę i ocenę przedstawionych wyników.

Badania przeprowadzone przez Doktoranta wpisują się w aktualny trend w środowisku naukowym związany z wieloletnim zainteresowaniem materiałami 2D. Układy rozważane w ramach pracy doktorskiej mają bardziej skomplikowaną strukturę krystaliczną niż popularne dichalkogenki metali przejściowych, przez co koszty obliczeniowe i trudności techniczne związane z uzyskaniem dla nich poprawnych numerycznych wyników struktury elektronowej były relatywnie duże. Publikacje z serii ukazały się w prestiżowych czasopismach o znacznym wskaźniku wpływu. We wszystkich pracach Doktorant jest wiodącym autorem i biorąc pod uwagę oświadczenia współautorów, przedstawione wyniki uzyskał samodzielnie. Doktorant posiada również dorobek naukowy wykraczający poza wyniki przedstawione w dysertacji.

Pomimo licznych uwag praca doktorska mgr. Ghulama Hussaina w mojej ocenie spełnia wszystkie ilościowe i jakościowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauk fizycznych. W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie pana mgr. Ghulama Hussaina do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. inż. Maciej Winiarski