

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Konrada Wilczyńskiego zatytułowanej:
„Teoretyczne badania właściwości fononowych materiałów o strukturze
dwuwymiarowej i ich heterostruktur z uwzględnieniem temperatury sieci krystalicznej”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Konrada Wilczyńskiego została wykonana na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Jej promotorem jest prof. dr hab. inż. Mariusz Zdrojek a promotorem pomocniczym dr inż. Arkadiusz Piotr Gertych.

Tematyka rozprawy dotyczy bardzo aktualnych zainteresowań środowisk naukowych związanych z badaniami podstawowych właściwości fizycznych jak i możliwych przyszłych zastosowań struktur van der Waalsa materiałów warstwowych.

Dichalkogenki metali przejściowych (ang. transition metal dichalcogenides – TMD), takie jak MoS_2 czy TiS_2 , stały się przedmiotem niezwykle intensywnych badań po otrzymaniu pojedynczej dwuwymiarowej warstwy węgla, grafenu i odkryciu jego unikalnych własności fizycznych (Nagroda Nobla w 2010 r.). Materiały te, o ogólnym wzorze strukturalnym MX_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}, \text{To}, \text{Ti}; \text{X}=\text{S}, \text{Se}$), podobnie jak grafen wykazują, znaczne różnice swoich właściwości fizycznych w formie monowarstwowej, (quasi)dwuwymiarowej (ang. two dimensional – 2D) w stosunku do swoich odpowiedników w formie kryształów trójwymiarowych (w formie angielskiej używa się określenia bulk). Materiały warstwowe charakteryzują się bardzo silnym wiązaniem jonowo-kowalencyjnymi w płaszczyźnie i słabymi oddziaływaniami typu van der Waalsa (vdW) pomiędzy warstwami (w przypadku MX_2 pomiędzy trójwarstwami). Przy pocienianiu do pojedynczej warstwy przerwa energetyczna w dichalkogenkach metali przejściowych przechodzi ze skośnej do prostej, położonej w nierównoważnych punktach K^+ i K^- dwuwymiarowej heksagonalnej strefy Brillouina. W przeciwieństwie od grafenu, który posiada zerową przerwę energetyczną (fermiony Diraca), przerwa energetyczna w monowarstwowych TMD jest otwarta i położona w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni promieniowania elektromagnetycznego. Ponadto, w przeciwieństwie do grafenu, w monowarstwowych TMD nie występuje symetria inwersji, co w połączeniu z silnym oddziaływaniem spin-orbita prowadzi do silnego rozszczepienia

spinowego pasm walencyjnego i przewodnictwa, o przeciwnym znaku w nierównoważnych dolinach K. Ograniczenie przestrzenne do pojedynczej warstwy atomowej i zredukowane ekranowanie dielektryczne prowadzi do formowania się w monowarstwach TMD ekscytonów (związanych kulombowsko par elektron dziura) o energiach wiązania rzędu setek meV, jak również formowania się szeregu ekscytonów wyższych rzędów, takich jak triony, biekscytony czy związane ze spinowo dolinowymi stopniami swobody ekscytony ciemne, zabronione w dipolowych przejściach optycznych ze względu na zachowanie spinu lub pędu (ekscytony skośne). Dodatkowo, w monowarstwach TMD energie wiązania trionów czy biekscytonów są porównywalne z energiami drgań sieci (fononów). Te specyficzne właściwości fizyczne monowarstwowych TMD i struktur van der Waalsa zbudowanych na ich bazie, oraz innych materiałów warstwowych, w tym grafenu i warstwowych kryształów hBN (przerwa energetyczna w dalekim nadfiolecie) powodują, że materiały te są unikalną platformą do badań efektów wielociałowych elektron-elektron i elektron-fonon, jak również są bardzo obiecujące do zastosowań w przyrządach nowej generacji, w szczególności w spintronice i tzw. „elektronice dolinowej”, między innymi do wykorzystania dolinowego stopnia swobody nośników prądu do kodowania informacji. Inną ważną właściwością monowarstwowych TMD jest tworzenie struktur van der Waalsa o niespotykanych właściwościach fizycznych poprzez układanie w dowolnej, zadanej sekwencji różnych monowarstw TMD, przez co można otrzymać struktury o niespotykanych dotąd właściwościach fizycznych (Moiré superlattices).

Grupy badawcze z Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej włączyły się od samego początku w badania materiałów warstwowych. Badania wpływu temperatury sieci krystalicznej na właściwości fononowe w materiałach o strukturze dwuwymiarowej i ich heterostrukturach, przeprowadzone przez doktoranta, wpisują się bardzo dobrze w kontynuację i rozszerzenie tych badań na Politechnice Warszawskiej.

Wyniki przedstawione przez doktoranta w rozprawie doktorskiej zostały częściowo opublikowane w 3 artykułach o wysokich współczynnikach wpływu (ang. impact factor – IF): *The Journal of Physical Chemistry C* (2023), *Acta Materialia* (2022), *Journal of Raman Spectroscopy* (2019). W dwóch pierwszych pracach doktorant jest pierwszym autorem, a w trzeciej pracy drugim. Dwie publikacje ściśle związane z tematyką pracy doktorskiej, gdzie doktorant jest pierwszym autorem, są w przygotowaniu. Doktorant jest również współautorem w dwóch innych artykułach w: *Scientific Reports* (2022, pierwszy autor) i *The Journal of Physical Chemistry C* (2023, trzeci autor). Według Web of Science, na dzień złożenia pracy doktorskiej, jego indeks Hirsha wynosi: $h=3$ a jego prace były cytowane 27 razy (23 bez autocytowań). Jest to dobry wynik na tym etapie pracy naukowej.

Rozprawa doktorska mgr inż. Konrada Wilczyńskiego składa się z pięciu rozdziałów, szóstego rozdziału podsumowania i liczy sto dziewięćdziesiąt dziewięć stron, łącznie z literaturą, dodatkami dotyczącymi szczegółów obliczeń teoretycznych i numerycznych, opisem osiągnięć naukowych, oraz skrótów używanych w pracy. Rozdziały podzielone są tematycznie na podrozdziały.

Rozdział 1 jest wprowadzeniem do tematyki pracy doktorskiej. Doktorant opisał motywację swoich badań, ich cele i założenia a także zarys metodologii badań. Głównym celem pracy doktorskiej było zbadanie, w symulacjach kwantowo-mechanicznych, wpływu temperatury sieci krystalicznej na właściwości fononowe w strukturach atomowo cienkich materiałów dichalkogenków metali przejściowych. Przeprowadzono obliczenia numeryczne właściwości fononowych czterech struktur van der Waalsa dichalkogenków metali przejściowych: (1) jednowarstwowych struktur 1H-MoS₂ i 1H-WS₂, (2) struktur 2H-WS₂ o różnej liczbie warstw, (3) heterostruktur 1H-MoS₂/1H-WS₂ z różnym ułożeniem warstw względem siebie, (4) heterostruktur 1H-MoS₂/grafen i (5) struktur monowarstwowego 1T-TiS₂.

Rozdział 2. Jest poświęcony prezentacji stanu wiedzy literaturowej dotyczącej drgań sieci krystalicznej ciał stałych, ze szczególnym uwzględnieniem efektów zależnych od temperatury. W kolejnych podrozdziałach doktorant przedstawił: genezę opisu teoretycznego fononów z uwzględnieniem temperatury, rozwój badań zależności temperaturowej fononów, zarówno metodami eksperymentalnymi jak i teoretycznymi, ze szczególnym uwzględnieniem badań właściwości fononowych w strukturach van der Waalsa. Rozdział jest krótki, ale przedstawiona literatura jest wyczerpująca.

W rozdziale 3 doktorant zaprezentował podstawy opisu teoretycznego drgań sieci krystalicznej, w zakresie niezbędnym do zrozumienia metodologii i wyników badań zawartych w rozprawie doktorskiej. Na początku podał podstawowe definicje i oznaczenia matematycznego opisu sieci krystalicznej oraz opisu drgań sieci krystalicznej w przybliżeniu harmonicznym, w opisie klasycznym i kwantowym (fonony). Następnie opisał zagadnienie drgań w kryształach anharmonicznym. Przedstawił model teoretyczny uwzględniający wpływ anharmoniczności oddziaływań międzyatomowych na strukturę fononową sieci krystalicznej, a w szczególności zależność drgań od amplitudy. Zaprezentowany analiza drgań w przybliżeniu anharmonicznym jest modelem autorstwa doktoranta, choć w pewnym stopniu podobna do modeli poprzednich. Doktorant zanalizował wpływ anharmoniczności na częstotliwości i czasy życia fononów. Na koniec doktorant przedstawił opis teoretyczny nieelastycznego rozpraszania cząstek wykorzystywanych do pomiarów spektroskopowych – neutronów i fotonów – na sieci periodycznej z anharmonicznymi oddziaływaniami między atomami. Celem tych rozważań jest

pokazanie związku pomiędzy widmami fononowymi otrzymanymi przez doktoranta w obliczeniach numerycznych a eksperymentalnie zmierzonymi widmami fononowymi, które są zawsze najlepszą weryfikacją modeli/hipotez teoretycznych.

W rozdziale 4 doktorant przedstawił metodologię badań teoretycznych przeprowadzonych w rozprawie doktorskiej. Metoda używana przez doktoranta jest oparta na: symulacjach kwantowo-mechanicznych właściwości fononowych w ramach teorii funkcjonału gęstości elektronowej z uwzględnieniem efektów anharmonicznych. Dla części badanych struktur doktorant uwzględnił w obliczeniach wyznaczanie intensywności ramanowskiej rozszczepionych modów fononowych. Rozdział jest bardzo obszerny i przedstawiona metodologia badań doktoranta jest wyczerpująca.

W rozdziale 5, który jest najważniejszym rozdziałem rozprawy doktorskiej, mgr inż. Konrad Wilczyński przedstawił wyniki swoich badań. Obliczenia teoretyczne przeprowadzone w rozprawie doktorskiej dotyczące pięciu grup struktur materiałów warstwowych są przedstawione w kolejnych pięciu podrozdziałach. Wszystkie podrozdziały mają podobną strukturę podzieloną tematycznie na kolejne podrozdziały. Na początku każdego podrozdziału doktorant przedstawił, każdej badanej strukturze, motywację i cel badań oraz krótkie omówienie spodziewanych wyników obliczeń numerycznych. Następnie przedstawił wyniki swoich obliczeń numerycznych widm fononowych w przybliżeniu kwazi-harmonicznym, z uwzględnieniem rozszerzalności termicznej, oraz w bardziej ogólnym modelu anharmonicznym uwzględniający zależność drgań od amplitudy. Przedyskutował też wpływ wyboru funkcjonału korelacyjno-wymiennego na widma fononowe. Każdy z pięciu podrozdziałów kończy się podsumowaniem i przedstawieniem głównych rezultatów obliczeń. Wszystkie ilustracje badanych struktur, przedstawione w pracy, doktorant wykonał w programie VESTA, a wykresy w programie MATLAB.

W podrozdziale 5.1 zostały przedstawione badania teoretyczne najprostszych struktur badanych przez doktoranta, tj. jednowarstwowych struktur 1H-MoS₂ i 1H-WS₂, Rozpoczęcie badań od najprostszych struktur miało na celu zbadanie głównych efektów anharmonicznych występujących w struktur van der Waalsa dichalkogenków metali przejściowych. W kolejnych podrozdziałach doktorant przeprowadził analogiczne badania bardziej złożonych struktur vdW materiałów warstwowych, a mianowicie w podrozdziałach: (5.2) badania struktur 2H-WS₂ o różnej liczbie warstw, (5.3) badania heterostruktur 1H-MoS₂/1H-WS₂ z różnym wzajemnym ułożeniem warstw, (5.4) badani heterostruktury monowarstw 1H-MoS₂ na grafenie, (5.5) badania warstwowego 1T-TiS₂, który na tle rozważonych struktur wyróżnia się wysoką anharmonicznością, co prowadzi do występowanie w tych materiałach unikalnych efektów

fizycznych. W obliczeniach wszystkich struktur doktorant uwzględnił efekty powodowane zmianą temperaturą sieci krystalicznej i anharmonicznością jej potencjałów międzyatomowych, a w szczególności zbadął rozszerzalność termiczną z uwzględnieniem wszystkich parametrów geometrycznych badanych struktur. Doktorant zbadał też wpływ oddziaływań trójfononowych i czterofononowych na częstotliwości modów fononowych, czasy życia fononów oraz kształty odpowiadających im linii w widmach spektroskopowych. Wyniki obliczeń numerycznych doktoranta pokazały, że model teoretyczny zastosowany i rozwinięty przez doktoranta, bazujący na ścisłym opisie anharmoniczności fononów może służyć do poprawnego ilościowego odtwarzania wpływu temperatury sieci krystalicznej na wyniki pomiarów eksperymentalnych widm fononowych. Obliczenia i wnioski, które doktorant wyciągnął z obliczeń numerycznych, w każdym rozdziale są bardzo szczegółowe i obszerne jak również bardzo wartościowe. Z najważniejszych wyników uzyskanych w pracy warto wymienić:

1. Pogłębione zrozumienie wpływu poszczególnych efektów anharmonicznych na zależnościach temperaturowych częstotliwości fononów w podstawowych strukturach jednowarstwowych $1H-MoS_2$ i $1H-WS_2$. Otrzymane wyniki wykazują bardzo dobrą zgodność z wcześniej opublikowanymi wynikami badań eksperymentalnych.
2. Pokazanie, że oddziaływania międzywarstwowe silnie wpływają na efekty indukowane rozszerzalnością termiczną struktury i anharmonicznymi oddziaływaniami czterofononowymi, przy czym zmiany powodowane przez te dwa czynniki mają przeważnie przeciwny znak, a w przypadku wielowarstwowej struktury $2H-WS_2$ oba te czynniki kompensują się. W przypadku heterostruktur oddziaływanie międzywarstwowe prowadzi do zauważalnych zmian w częstotliwości fononów w funkcji temperatury, co potwierdzają wyniki wcześniejszych badań eksperymentalnych.
3. Otrzymanie na podstawie obliczeń numerycznych, że w warstwowym $1T-TiS_2$ o zwiększonej anharmoniczności, pojawiają się dodatkowe pasma fononowe związane z procesami sumacyjnymi/nadtonami, powodowanymi silnym oddziaływaniem anharmonicznym modu fononowego, aktywnego ramanowsko, z parą innych modów fononowych o przeciwnych kwazi-pędach. Gdy całkowita energia takiej pary fononów jest bliska energii fononu aktywnego ramanowsko, to padający foton może oddać kryształowi energię niezbędną do wykreowania takiej pary fononów, przy pośrednictwie modu ramanowskiego. Efekt ten jest podobny do rozpraszania ramanowskiego drugiego rzędu – jednak w tym przypadku źródłem rezonansu nie jest dopasowanie częstotliwości lasera do przerwy energetycznej, lecz anharmoniczne oddziaływanie między fononami. Taki

mechanizmu prawidłowo wyjaśnia obserwację dodatkowego pasma w widmie ramanowskim w 1T-TiS₂, które zinterpretowano w pracy jako nadton 2Eu(TO).

W ostatnim rozdziale 6 rozdziale doktorant podsumowała wyniki swoich badań zawartych w rozprawie doktorskiej. Krótko opisał zarówno wyniki swoich badań jak i wyciągnięte na ich podstawie wnioski. Przedstawił również dalsze perspektywy swoich badań, które wydają się być zarówno interesujące jak i wyzywające.

W przedstawionej recenzji nie pojawiają się uwagi krytyczne. Brak uwag jest wynikiem wysokiego poziomu rozprawy doktorskiej. Praca jest napisana starannie i poprawnie od strony językowej.

Pojawia się jednak pytanie związane z porównaniem wyników energii modów fononowych dla monowarstw dichalkogenków metali przejściowych otrzymanych przez doktoranta z dostępnymi danymi eksperymentalnym. Doktorant porównał swoje wyniki z modami fononowymi aktywnymi w widmach rozpraszania Ramana. W literaturze raportowane są obserwacje dodatkowych modów fononowych w widmach rozpraszania Ramana przy pobudzaniu rezonansowym (ang. resonant Raman scattering – RRS), które są nieaktywne w widmach rozpraszania Ramana, ale pojawiają się w widmach RRS ze względu na łamanie reguł wyboru dla przejść ramanowskich przy pobudzaniu rezonansowym. W pracy: M. Placidi et al., 2D Materials 2, 035006 (2015), zaobserwowano w pomiarach widm RRS kilkadziesiąt modów fononowych w monowarstwowym MoS₂, które są złożeniem modów fononowych zarówno w punkcie Γ jak i w punktach M. Natomiast w pracy M. Molas et al., Scientific Reports 7, 5036 (2017) zaobserwowano kilkanaście dodatkowych modów w widmach RRS w monowarstwach WS₂. Czy doktorant próbował porównać wyniki swoich obliczeń numerycznych z takim danymi eksperymentalnymi?

W podsumowaniu, oceniam wysoko wyniki uzyskane przez doktoranta. Wyniki są oryginalne i pionierskie w skali światowej i zostały częściowo opublikowane w bardzo dobrych czasopismach.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie wymagania określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i dlatego też wnioskuję o dopuszczenie mgr. inż. Konrada Wilczyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, oceniając bardzo wysoko zawarte w rozprawie osiągnięcia naukowe mgr inż. Konrada Wilczyńskiego, jego wysoką wiedzę i umiejętności w formułowaniu modeli teoretycznych opisu oddziaływań fononowych, przeprowadzaniu obliczeń numerycznych oraz analizie ich wyników, wnoszę o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny rozprawy

zatytułowanej: „Teoretyczne badania właściwości fononowych materiałów o strukturze dwuwymiarowej i ich heterostruktur z uwzględnieniem temperatury sieci krystalicznej”. Za najważniejszy wynik uzyskany w pracy doktorskiej uważam ten związany z badaniami anharmoniczności fononów w strukturach WS_2 o zadanej liczbie warstw, które to badania zostały dodatkowo opublikowane w artykule Acta Materialia (IF=9,4), w którym doktorant jest pierwszym autorem.