

Łódź, dnia 08.05.2024

**dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ**  
**Kierownik Katedry Fizyki Ciała Stałego**  
Uniwersytet Łódźki  
ul. Pomorska 149/153  
90-236 Łódź  
pawel.kowalczyk@uni.lodz.pl

### **Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Konrada Wilczyńskiego**

**pt. „Teoretyczne badania właściwości fononowych materiałów o strukturze dwuwymiarowej i ich heterostruktur z uwzględnieniem temperatury sieci krystalicznej”**

W przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej wykonanej pod kierunkiem promotora prof. dr hab. inż. Mariusza Zdrojka i promotora pomocniczego Arkadiusza Gertycha z Politechniki Warszawskiej, mgr inż. Konrad Wilczyński podejmuje tematykę związaną z wykorzystaniem funkcjonałów gęstości (DFT) do badania materiałów dwuwymiarowych i ich hybryd. W moim odczuciu badania omówione w dysertacji są bardzo ciekawe a obliczenia zostały dobrze przemyślane i przeprowadzone w systematyczny sposób. Z informacji zawartych w rozprawie wynika, iż pan Konrad Wilczyński jest współautorem 9 prac z czego w trzech jest pierwszym Autorem. Dwie kolejne prace są w przygotowaniu i Doktorant będzie również pierwszym Autorem w tych pracach. Tą pokazną listę uzupełniają kolejne 3 publikacje w materiałach pokonferencyjnych i tu pan Konrad Wilczyński jest pierwszym Autorem w jednej z nich. Doktorant prezentował również swoje wyniki w formie prezentacji ustnej na 6 konferencjach oraz na jednej w formie posterowej. Cztery z tych konferencji miały zasięg międzynarodowy. Kierował również dwoma projektami wewnętrznymi Politechniki Warszawskiej i był wykonawcą w jednym grantie z FNP.

Dysertacja liczy 199 strony i podzielona została na sześć rozdziałów oraz spisy dorobku Autora i literatury (zawierający 153 pozycje piśmiennicze), a także dwa dodatki i wykaz skrótów. Rozłożenie treści na poszczególne rozdziały jest dobrze wyważone i czytelnik jest stopniowo wprowadzany w tematykę pracy, teorię związaną z obliczeniami struktury fononowej oraz DFT i w końcu w same badania teoretyczne przeprowadzone przez Autora.

Stronę formalną przedstawionej do recenzji rozprawy oceniam dobrze. Praca jest bardzo estetyczna a rysunki dobrej jakości i czytelne. Język używany w pracy jest poprawny a drobne uchybienia czy niezręczne sformułowania (np. frazy „wartości są ok”) nie wpływają na generalnie bardzo pozytywny odbiór treści. W trakcie lektury dostrzegłem kilka drobiazków, na które chciałem zwrócić uwagę:

- Skale na rysunkach 5, 8, 10 i kilku innych nie są intuicyjne. Zajęło mi chwilę czasu aby zrozumieć, że oznaczone na czarno linie wskazują jedynie na styl oznaczania poszczególnych parametrów. Przyznaję, że w oznaczeniach jest logika, ale jednocześnie wymusza to na czytelniku zestawianie kilku informacji aby zrozumieć dane na wykresie.
- Odwołania do niektórych rysunków nie pojawiają się w pracy w odpowiedniej kolejności.
- Nie wszystkie elementy pojawiające się na rysunkach są w pracy lub podpisach omówione, np. strzałki na rysunku 12 (str. 96).
- Rozmiary opisów na rysunkach nie zostały ujednolicone. Dobrze to widać porównując rysunki 36, 37, 38 i 39 odpowiednio na stronach 136, 138, 140 i 143.

Merytoryczną stronę pracy oceniam na bardzo dobrą. W rozdziałach pierwszym i drugim Autor wprowadza czytelnika w tematykę rozprawy oraz przedstawia ją na tle badań światowych. W rozdziale trzecim opisuje aspekty związane z obliczeniami teoretycznymi struktury fononowej w ciałach stałych. Jest to bardzo rozbudowany rozdział stanowiący doskonały wstęp do teorii drgań harmonicznym i anharmonicznych. Opisane w nim zostały również sposoby radzenia sobie w obliczeniach teoretycznych z temperaturą. W moim odczuciu ten fragment rozprawy ma ogromną wartość dla badaczy, którzy chcieliby zająć się podobną problematyką i z pewnością mógłby funkcjonować jako część podręcznika akademickiego. Z drugiej jednak strony złożoność opisu spowodowała, że w czasie danym na przygotowanie tej recenzji nie byłem w stanie prześledzić wszystkich zależności podanych w tej części rozprawy i sprawdzić czy nie zawierają jakiś drobnych błędów drukarskich. Rozdział czwarty rozprawy poświęcony został metodyce obliczeniowej. Zawiera on doskonały wstęp do DFT z omówieniem szeregu pseudopotencjałów wykorzystywanych w obliczeniach teoretycznych. Ta część dysertacji bardzo mi się podoba i moim zdaniem ma ogromną wartość dla osób chcących zapoznać się z DFT. Warto tu również nadmienić, że pan Konrad Wilczyński opracował własne autorskie metody optymalizacyjne i stworzył stosowne skrypty, które przyspieszyły obliczenia w pakiecie SIESTA. Wskazuje to na pełne zrozumienie oprogramowania oraz na Jego dojrzałość naukową. Rozdział piąty stanowi rdzeń rozprawy doktorskiej i Doktorant opisał w nim badania naukowe, które przeprowadził. W podrozdziale 5.1 skupił się na badaniach 1H-MoS<sub>2</sub> i 1H-WS<sub>2</sub>. Bardzo podoba mi się systematyczne podejście jakie zastosował Autor dysertacji w tej części rozprawy, w szczególności porównania wyników uzyskanych z wykorzystaniem różnych pseudopotencjałów. Pokazuje to, po raz kolejny na bardzo systematyczne podejście do wykonywania obliczeń i chęć sprawdzenia wszystkich czynników, które mogłyby wpłynąć na uzyskane wyniki. Istotnymi wnioskami jaki formułuje Doktorant jest wpływ na częstotliwości fononowe zarówno rozszerzalności termicznej grubości warstw jak i ograniczenie stopni swobody możliwych kierunków rozszerzalności. Obliczenia te rozszerzone są w podrozdziale 5.2. Wyniki tam przedstawione wskazują jasno, że pseudopotencjał LDA pozwala na symulowanie wyników eksperymentalnych z dużą precyzją. Autor pokazał również, że ilość warstw wpływa na temperaturowe zależności częstości fononów oraz w mniejszym stopniu ale jednak zauważalnie na rozszerzalność termiczną w szczególności na odległości międzywarstwowe. Z kolei w podrozdziale 5.3 Doktorant opisał pierwszą z badanych heterostruktur – 1H-MoS<sub>2</sub>/1H-WS<sub>2</sub>. Skupił się na czterech możliwych wzajemnych ułożeniach obu warstw eliminując te, które są termodynamicznie niestabilne. Jest to podejście w pełni akceptowalne aczkolwiek należy podkreślić, że w eksperymentach istnieje możliwość wytworzenia również tych niestabilnych struktur i możliwe, że te wyniki teoretyczne miałyby również istotny wpływ na świat naukowy. W tej części pracy Autor wykazał, że wzajemne ułożenie warstw ma wpływ na częstotliwości fononowe, aczkolwiek przewidywane przesunięcia częstotliwości fononów są poniżej 1 cm<sup>-1</sup>. Pokazał również, że podobnie jak dla wielowarstw WS<sub>2</sub>

największe są rozszerzalności termiczne między warstwami heterostruktury. Istotna jest również obserwacja wskazująca na zależność temperaturową częstotliwości fononów w zależności od wzajemnej orientacji warstw. W podrozdziale 5.4 Autor skupił się na opisie kolejnej heterostruktury to jest grafenu i 1H-MoS<sub>2</sub>. Wyniki tu uzyskane wskazują na zmianę częstotliwości fononów MoS<sub>2</sub> niezależnie od naprężenia grafenu czy MoS<sub>2</sub>. Obecność grafenu i jego mała rozszerzalność termiczna powoduje zanik rozszerzalności termicznej w płaszczyźnie dla MoS<sub>2</sub> na korzyść wzrostu rozszerzalności w kierunku prostopadłym do płaszczyzny. W ostatnim z podrozdziałów, w których opisany jest rdzeń pracy tj. rozdziale 5.5, Autor skupił się na próbie wyjaśnienia obecności dodatkowego maksimum w widmach Ramana dla 1T-TiS<sub>2</sub> oznaczanego w literaturze Sh. 1T-TiS<sub>2</sub> jest dużo trudniejszym obliczeniowo materiałem i dlatego Doktorant skorzystał z poprawki DFT+U (U=2.1 eV). Obliczenia te pozwoliły pokazać, że materiał ten charakteryzuje się zależnością położenia częstotliwościowego modów fononowych od temperatury, która jest większa niż dla innych badanych w dysertacji dichalkogenków. Obliczenia jakie przeprowadził Doktorant pokazały również, że dodatkowe maksimum Sh może mieć związek z nadtonem 2Eu(TO). Autor pracy zbadał również możliwość formowania się tego maksimum na skutek defektów w postaci nadmiarowego tytanu. Chciałbym podkreślić, że ta część pracy bardzo mi się podobała i po raz kolejny wskazuje na dojrzałość naukową Doktoranta. Pracę zamyka podsumowanie, w którym Autor przedstawia najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Uzupełnieniem pracy są dodatki, w których przedstawione zostały dodatkowe obliczenia oraz pliki wejściowe do oprogramowania SIESTA oraz kody Matlab.

W trakcie lektury przedstawionej do recenzji pracy nasunął mi się szereg uwag i pytań, które wymienione są poniżej:

- Na stronie 55 rozprawy Autor podaje przesunięcia energetyczne wykorzystane w obliczeniach z rozdziałów 5.1-5.4 oraz 5.5. Nie jest dla mnie jasne z czego wynika taki wybór tych wartości.
- Na stronach 57-58 podawane są gęstości siatek punktów k. Z czego wynikają wybory tych gęstości – widzę, że zmieniają się one w dość dużym zakresie. Co znaczy, że siatka jest np. 14x14x1 z k=0?
- Na stronie 61 Autor stwierdza, że wybór wartości dla parametru h został poprzedzony „stosownymi testami”. Jakiego typu testy zostały przeprowadzone?
- Na stronie 75 Doktorant dyskutuje gęstości punktów k użytych w trakcie obliczeń dla heterostruktur. Stwierdza tam, że zmniejszenie gęstości siatki jest zasadne i argumentuje to zmniejszeniem rozmiaru pierwszej strefy Brillouina. Czy jednak w przypadku próby odwikłania strefy i rzutowania jej na strefy materiałów składowych w heterostrukturze nie lepiej byłoby jednak zwiększyć gęstość siatki?
- Na rysunku 16a (str. 102) wyniki drgań zewnętrznych dla 4L wydają się nieznacznie odbiegać od reszty danych. Z czego to może wynikać?
- Z kolei na stronie 103 i rysunku 17 Autor pokazuje, że międzywarstwowa rozszerzalność termiczna dla 3L jest nieco inna. Jaka jest zdaniem Autora przyczyna tej rozbieżności?
- W podrozdziale 5.5.4 Autor bada wpływ zdefektowania struktury na mody fononowe. Zabrakło mi tu pokazania gdzie w komórce elementarnej umieszczone zostały dodatkowe atomy i jaki wpływ mają one na strukturę 1T-TiS<sub>2</sub>. Wstawki na rysunkach 39 (strona 143) i 40 (strona 144) pomagają ale nie są wystarczające. Czy nie lepiej byłoby aby atomy Ti stanowiły tylko interkalacje?

## Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Konrada Wilczyńskiego związana jest z teoretycznymi badaniami własności fononowych układów dichalkogenków metali przejściowych oraz ich hybryd z grafenem. Stanowi ona oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i wskazuje jednoznacznie o dogłębnej wiedzy w dyscyplinie oraz o zdolności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktoranta. Niewielkie uchybienia edytorskie występujące w rozprawie nie wpływają znacząco na jej poziom naukowy i mają jej pozytywną ocenę. Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Konrada Wilczyńskiego spełnia warunki stawiane przez artykuł 187 ustawy z dnia z dnia 20 lipca 2018 r. Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dziennik Ustaw z 2020 roku pozycja 85, z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony rozprawy. Jednocześnie biorąc pod uwagę wyróżniającą się działalność naukową Doktoranta, a w szczególności Jego dorobek publikacyjny, na który składa się 12 publikacji w tym w czterech z nich jest pierwszym Autorem - wnioskuję do Rady Dyscypliny Politechniki Warszawskiej o wyróżnienie rozprawy.

dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ

