



Jacek A. Majewski

+48-22-5532924; jacek.majewski@fuw.edu.pl

ul. L. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

Warszawa, 31 maja 2024

Recenzja pracy doktorskiej pana mgr inż. Konrada Wilczyńskiego

Rozprawa doktorska pana mgr inż. Konrada Wilczyńskiego zatytułowana **“Teoretyczne badanie właściwości fononowych materiałów o strukturze dwuwymiarowej i ich heterostruktur z uwzględnieniem temperatury sieci krystalicznej”** przedstawia wyniki prac teoretycznych mających na celu określenie wpływu temperatury czy anharmoniczności na własności fononowe wybranych materiałów dwuwymiarowych. W *Rozprawie* skoncentrowano się na materiałach reprezentujących dichalkogenki metali przejściowych (stanowiących niezwykle ciekawą i ważną technologicznie rodzinę materiałów dwuwymiarowych) i ich wertykalnych heterostrukturach. Trudne teoretyczne badania zostały przeprowadzone zgodnie z najlepszą obecnie dostępną metodologią (‘state-of-the-art’) badań z pierwszych zasad (ang. ‘first principles’), co zdaniem recenzenta prowadzi do wiarygodnych przewidywań teoretycznych, w dużej części pionierskich ze względu na złożony charakter badanych heterostruktur.

Wykonane w *Rozprawie* prace badawcze definitywnie wzbogacają wiedzę na temat wpływu anharmoniczności dwuwymiarowych struktur krystalicznych na ich własności fononowe. Zanim przedstawię szczegółową analizę *Rozprawy*, chciałbym podkreślić, że jest to bardzo dobra, solidna praca doktorska, poświęcona aktualnemu problemowi badawczemu, zawierająca nowe i interesujące wyniki oraz wnosząca znaczący wkład do nowoczesnej nauki o materiałach, oraz fizyki materii skondensowanej.

Rozprawa jest starannie zredagowana, zawiera dobre ilustracje i bogatą bibliografię (153 pozycje). Sformułowanie problemu badawczego, motywacja, zastosowana metodologia obliczeń teoretycznych, oraz opis uzyskanych wyników zostały przedstawione w sześciu rozdziałach, uzupełnionych spisem literatury, dodatkami przedstawiającymi szczegółowe wyprowadzenia stosowanych wzorów (A1- A7), oraz dodatkami zawierającymi napisane przez doktoranta kody numeryczne (B1-B3). Poniżej przedstawię w skrócie zawartość poszczególnych rozdziałów *Rozprawy*.

Rozdział 1 (*Wprowadzenie*) formułuje motywację pracy wynikającą z dużego obecnie zainteresowania materiałami dwuwymiarowymi i ich wertykalnymi heterostrukturami

(nazywanymi najczęściej heterostrukturami *van der Waals'a*). Z niezwykle obszernego dzisiaj zbioru materiałów dwuwymiarowych do badań teoretycznych wybrano reprezentantów ważnej technologicznie rodziny *dichalkogenków metali przejściowych*, mianowicie: jednowarstwowe struktury 1H-MoS₂ oraz 1H-WS₂, struktury wielowarstwowe 2H-WS₂, heterostruktury 1H-MoS₂/1H-WS₂ z różnym przesunięciem warstw względem siebie, heterostrukturę 1H MoS₂/grafen, oraz materiał warstwowy 1T-TiS₂. W rozdziale przedstawiono krótki opis tych materiałów. Podstawowym celem pracy jest zbadanie jak temperatura wpływa na własności fononowe tych materiałów. Wpływ temperatury na własności fononowe jest badany stosując modele zjawisk fononowych o różnym stopniu złożoności, od prostego przybliżenia harmonicznego, poprzez przybliżenie kwazi-harmoniczne, do modelu uwzględniającego anharmoniczną zależność częstości drgań sieci od amplitudy. We wszystkich tych podejściach, podstawową metodą badawczą zastosowaną w pracy są obliczenia kwantowo-mechaniczne w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT), przeprowadzone stosując dość rozpowszechniony pakiet obliczeniowy *SIESTA*.

W **Rozdziale 2** przedstawiono w historycznym kontekście stan badań teoretycznych i doświadczalnych nad zależnością fononów od temperatury, ze szczególnym uwzględnieniem badań w heterostrukturach *van der Waalsa*.

Rozdział 3 przedstawia teoretyczny opis drgań sieci krystalicznej (klasyczny i kwantowy) ze szczególnym uwzględnieniem efektów anharmonicznych. Opisano wpływ efektów anharmonicznych na częstości fononów oraz ich czas życia, rozpraszanie neutronów i elektronów (rozpraszanie ramanowskie) na drgających kryształach, jak również wpływ rozszerzalności termicznej na fonony.

Rozdział 4 zawiera zwięzły opis realizacji Kohna-Shama teorii funkcjonału gęstości z uwzględnieniem powszechnie stosowanej *ad hoc* poprawki na oddziaływania *van der Waals'a* (niezbędny element w obliczeniach dla struktur dwuwymiarowych) oraz równie ważnej poprawki dla powłok *d* pierwiastków zaimplementowanej w metodzie DFT+U. Opisany schemat był podstawą obliczeń energii całkowitej układu oraz sił działających na atomy. Szczegóły implementacji schematu obliczeniowego w używanym pakiecie *SIESTA* zostały również szczegółowo przedstawione w tym rozdziale. Bardzo ważną częścią rozdziału jest podrozdział 4.2, gdzie niezwykle szczegółowo opisano sposób realizacji obliczeń fononowych dla wielkości zdefiniowanych w rozdziale 3. Materiał przedstawiony w tym podrozdziale jest niezwykle ważny dla oszacowania dokładności i precyzji otrzymanych wyników przedstawionych w rozdziale 5.

Rozdział 5, stanowi zasadniczą część Rozprawy. Na 87 stronach (59 - 146) przedstawiono interesujące wyniki obliczeń dla pięciu układów (każdy układ opisany w osobnym podrozdziale) zdefiniowanych w rozdziale 1, tzn. (i) 1H-MoS₂ i 1H-WS₂, (ii) 2H-WS₂, (iii) 1H-MoS₂/1H-WS₂, (iv) 1H MoS₂/grafen, i (v) 1T-TiS₂. Dla każdego z badanych układów przeanalizowano widma fononowe oraz wpływ anharmonicznych efektów na własności fononowe opisane w rozdziale 3. W przypadku układów (i) i (ii) zbadano również wpływ wyboru potencjału wymiennie-korelacyjnego na częstości fononów. Wyniki badań zostały

przedstawione w sposób na tyle szczegółowy, że nie ma problemu z ich zrozumieniem i oceną, co ułatwia zresztą ostatnią część podrozdziałów zawierająca wnioski autora *Rozprawy*. Przedstawione w rozdziale 5 wyniki są niezwykle ważne dla problemu wpływu efektów anharmonicznych, temperaturowych, na własności fononowe w układach dwuwymiarowych. Stanowią studia wielu zjawisk fizycznych w różnych klasach materiałów dwuwymiarowych badanych w ramach jednej metodologii, co znacząco ułatwia ich porównanie. Dokładny opis stosowanej metodologii oraz uzyskanych wyników wyznacza kierunek dalszych prac nad temperaturowymi efektami w innych materiałami dwuwymiarowymi.

Rozdział 6 zawiera podsumowanie oraz szereg propozycji dalszych badań efektów fononowych. Wszystkie zaproponowane kierunki badań są uzasadnione i ważne. Mógłbym tylko dodać, że w kontekście materiałów dwuwymiarowych staje się też niezwykle ważne zbadanie oddziaływań magnetycznych z fononami, czy oddziaływań plazmon-fonon. Inny aspekt to zbadanie efektów oddziaływania spin-orbita (pominiętego w *Rozprawie*) na fonony. W wierzchołku pasma walencyjnego w WSe_2 efekt oddziaływanie spin-orbita osiąga 0.5 eV. Może to sugerować, że wpływ oddziaływania spin-orbita na własności fononowe może być większy niż efekt temperaturowy (przynajmniej dla temperatur nie przewyższających temperatury pokojowej).

Dodatek B zawiera kody numeryczne napisane przez autora *Rozprawy* w celu przeprowadzenia obliczeń opisanych w *Rozprawie*. Jest to niezwykle ważne dla dalszych prac obliczeniowych dla innych materiałów dwuwymiarowych oraz/lub zaproponowanych w rozdziale 6 dalszych studiów efektów fononowych, które nie byłyby realizowane przez samego autora *Rozprawy*.

W ocenie recenzenta zwraca uwagę niezwykła staranność z jaką przedstawiono zagadnienie zależności temperaturowej własności fononowych w wybranych dichalkogenkach metali przejściowych i ich wertykalnych heterostrukturach *van der Waals'a*. Jakkolwiek opis drgań sieci krystalicznej przedstawiony w rozdziale 3 w dużej części można znaleźć w literaturze, to niemniej zamieszczenie go w *Rozprawie* w obecnej formie znacznie wpływa na jakość pracy, ujednolicając notację dla wszystkich opisywanych zjawisk fononowych i ułatwiając zrozumienie wyników przedstawionych w rozdziale 5. Materiał został przedstawiony w sposób całkowicie zrozumiały i widać, że Doktorant dokładnie rozumie problem i potrafi go opisać.

Wybór pakietu *SIESTA* do przeprowadzenia obliczeń numerycznych wydaje się uzasadniony dla rozważanych problemów, wymagającego obliczeń dla dużych superkomórek lateralnych, a w kierunku prostopadłym wypełnionych grubą warstwą próżni (ze względu na dwuwymiarowy charakter układów badanych przy pomocy kodów napisanych dla układów trójwymiarowych). Z przedstawionych szczegółów implementacji obliczeń, wnioskuję, że wybrane parametry gwarantują rozsądną precyzję obliczeń numerycznych. Jak rozumiem metoda DFT+U została zastosowana tylko w przypadku obliczeń dla struktury 1T-TiS₂. Mam tutaj pytanie czy w przypadku innych dichalkogenków zastosowanie DFT+U nie zwiększyłoby dokładności obliczeń, w końcu dominujący wkład do pasm walencyjnego i przewodnictwa w MoS₂ i WS₂ mają elektrony *d*, a funkcjonał LDA dla stanów *d* nie funkcjonuje najlepiej.

Generalnie mam wrażenie, że *Doktorant* rozumie doskonale charakter przeprowadzanych obliczeń, stosowane metody numeryczne i jest w stanie kontrolować dokładność procesu obliczeniowego. Jest też świadomy pewnych 'ułomności' kodu *SIESTA*, jak niemożność wprowadzenia efektywnych ładunków Borna (dla opisu oddziaływania dipol-dipol) dla poprawnego opisu rozszczepienia fononów TO-LO, co możliwe jest np. w kodzie *VASP*.

Wartość naukowa opracowanej, opisanej, i sprawdzonej na rozważanych w *Rozprawie* układach, metodologii obliczeń numerycznych dla wpływu anharmoniczności na własności fononowe ma duże znaczenie dla obliczeniowej fizyki materii skondensowanej, szczególnie biorąc pod uwagę bogactwo materiałów dwuwymiarowych i znaczenie fononów w takich materiałach. Otrzymane wyniki też są interesujące i dla tak dużych struktur jak 1H-MoS₂/1H-WS₂, czy szczególnie 1H MoS₂/grafen mają pionierski charakter. Pozwalają też na poznanie fizycznych mechanizmów prowadzących do obserwowanych w materiałach dichalkogenkowych efektów temperaturowych we własnościach fononowych.

Ogólnie, oceniam *Rozprawę* jako bardzo dobrą, a nawet wyróżniającą. W opinii recenzenta, przedstawiona *Rozprawa* stanowi duże osiągnięcie badawcze *Doktoranta*, który wykazał się umiejętnością sprawnego posługiwania się różnymi metodami teoretycznymi, umiejętnością krytycznej oceny otrzymanych wyników, dobrą znajomością badanego zagadnienia, i jest w stanie wskazać nowe perspektywy badań. *Rozprawa* zawiera nowe wartościowe wyniki i pogłębia znacząco znajomość mechanizmów wpływu temperatury na własności fononowe kryształów. Ze względu na uzyskane ilościowe wiarygodne przewidywania, praca ma duże znaczenie praktyczne. Praca stanowi znaczący i ważny wkład *Doktoranta* do dyscypliny naukowej - nauki fizyczne. Zdaniem recenzenta przedstawiona *Rozprawa* całkowicie spełnia wymagania ustawy i jednoznacznie kwalifikuje *Doktoranta* do otrzymania stopnia doktora. W związku z tym **wnoszę o dopuszczenie pana mgr inż. Konrada Wilczyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

W związku ze szczególnie wysokim poziomem naukowym *Rozprawy*, zarówno ze względu na wkład metodologiczny do obliczeniowej fizyki materiałów, intrygujące i nowatorskie wyniki dotyczące wpływu anharmoniczności na własności fononowe dichalkogenków metali przejściowych i ich heterostruktur *van der Waals'a*, jak również duży dorobek naukowy doktoranta, **wnioskuję o wyróżnienie *Rozprawy*.**

Z poważaniem



Prof. dr hab. Jacek A. Majewski