

Warszawa, 23 maja 2024 r.

Prof. dr hab. Piotr Bogusławski  
Instytut Fizyki PAN, Warszawa

**Recenzja dorobku naukowego i rozprawy habilitacyjnej pt. "Badanie właściwości fizycznych warstwowych materiałów typu van der Waalsa metodami ab initio"  
pani dr Magdaleny Popielskiej**

Dr Magdalena Popielska uzyskała tytuł magistra na Uniwersytecie Jagiellońskim zarówno z fizyki jak i z biofizyki w roku 2008. Stopień doktora uzyskała w roku 2014, w Instytucie Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego, a promotorem był prof. Jacek Majewski.

Po doktoracie, w latach 2014-2021 pani Popielska zatrudniona została na Wydziale Fizyki UW, na stanowisku adiunkta naukowego, zaś od roku 2021 pracuje tam na stanowisku adiunkta badawczo-dydaktycznego. Ponadto, pani Popielska odbyła 4 krótkie (od tygodnia do miesiąca) pobyty naukowe po doktoracie, na uniwersytetach w Regensburgu, Dreźnie, i w Linzu. Pani Popielska nie była więc na długoterminowym stażu zagranicznym.

Osiągnięciem naukowym będącym podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego jest cykl powiązanych tematycznie ośmiu artykułów naukowych. Opublikowane one zostały w latach 2019-2023 w dobrych czasopismach międzynarodowych, w tym Phys. Rev, Nanomaterials i J. Materials Chemistry. Publikacje te są wieloautorskie. We wszystkich przypadkach oświadczenia współpracowników oraz samej kandydatki nie pozostawiają wątpliwości co do jej wiodącej roli w trakcie planowania badań, rozwiązywania problemów i przygotowania prac do druku.

Autoreferat zawiera niezbędne informacje o działalności naukowej habilitanta, a także szczegółowe omówienie kolejnych prac cyklu. Autoreferat zostanie omówiony bardziej szczegółowo w końcowej części recenzji.

**Ocena osiągnięcia naukowego**

Materiały warstwowe typu van der Waalsa stanowią bardzo intensywnie badaną w ostatnich latach klasę materiałów. Zainteresowanie nimi wzrosło gwałtownie po nagrodzie Nobla przyznanej Geimowi i Novosielowi za badania grafenu, lecz także sukcesie medialnym towarzyszącym wydarzeniu. Po początkowej "eksplozji" zainteresowanie grafenem opadło

jednak z powodu trudności związanych z jego funkcjonalizacją, i co za tym idzie z zastosowaniami grafenu w elektronice. Pole badań rozciągnęło się więc na materiały warstwowe, a bogactwo ich składów chemicznych i struktur krystalicznych jest i ekscytujące naukowo, i obiecujące z punktu widzenia zastosowań. W tej sytuacji prace technologiczne, doświadczalne, i równolegle teoretyczne poświęcone materiałom warstwowym znalazły się na froncie badań fizyki ciała stałego. Minusem tej sytuacji jest duża liczba ośrodków i naukowców zajmujących się tym zagadnieniem, czyli ogromna konkurencja, powodująca iż trudno jest tu o całkiem nowatorskie wyniki, natomiast oczywistym plusem jest zainteresowanie otrzymanymi wynikami ze strony licznego środowiska. Cykl publikacji pani Popielskiej dotyczy badań teoretycznych wybranych materiałów warstwowych, czyli czarnego fosforu, dichalkogenków i trichalkogenków metali przejściowych, oraz CrSBr. Cenną według mnie stroną zainteresowań naukowych pani Popielskiej jest dążenie do wyjaśnienia i opisu obserwowanych własności fizycznych badanych materiałów, czego wyrazem są cztery (H1, H5, H7 i H8) z ośmiu publikacji cyklu powstałe we współpracy z doświadczalnikami.

Obliczenia własności badanych układów przeprowadzone są w ramach teorii funkcjonału gęstości, przy użyciu szeregu funkcjonałów wymiany-korelacji, i zastosowaniu poprawek typu Hubbarda celem polepszenia zgodności z doświadczeniem. Obliczenia te wykonano korzystając z ogólnie dostępnych pakietów obliczeniowych. Z technicznego punktu widzenia obliczenia przeprowadzone są prawidłowo, a otrzymane wyniki wydają się zbieżne. Obliczenia dotyczyły struktury krystalicznej, elektronowej, magnetycznej, a także widm fononowych.

Praca [H1] powstała we współpracy z grupą prof. Pauliny Płochockiej, i poświęcona została modom wibracyjnym czarnego fosforu (BP) pokrytego hermetyzującą warstwą h-BN. Pokrycie to znacznie modyfikuje ortorombową (a nie ortogonalną, jak to napisano w artykule) strukturą krystaliczną BP w warstwach na styku BP i h-BN. W konsekwencji, modyfikacji ulegają też mody fononowe. Rozpatrzone tu zostały zarówno mody  $A_{1g}$ , prostopadłe do powierzchni BP, jak i mody  $A_{2g}$  równoległe do powierzchni BP. Zgodnie z intuicją, mod  $A_{1g}$  jest zmieniony przez obecność h-BN na powierzchni, zaś zmiany modu  $A_{2g}$  są znacznie mniejsze. Wyniki obliczeń wykonanych przy użyciu przybliżenia lokalnej gęstości dobrze zgadzają się z doświadczeniem.

W pracy [H2] przedstawiono metodę znajdowania wygodnych obliczeniowo superkomórek dla materiałów warstwowych. Metoda ta obejmuje układy paru warstw, uwzględnienia możliwość ich niedopasowania sieciowego, i zapewne okaże się użyteczna dla kolegów zajmujących się tymi układami. Drobna uwaga: w tej pracy, jak i w wielu innych z tej dziedziny, mowa jest o "moiré pattern". "Moiré" jest jednak nazwiskiem, które wypada pisać dużą literą, podobnie jak się to czyni mówiąc o energii Fermiego, stałej Boltzmanna, itd.

Praca [H3] poświęcona jest uwodornionemu grafenowi w próżni i na podłożu Ni. Ściślej mówiąc, głównym bodaj celem jest znalezienie najlepszego opisu teoretycznego sił dyspersyjnych występujących w tym układzie. Oddziaływanie van der Waalsa zostało więc opisane jest przy użyciu wielu sposobów uwzględnienia efektów wymiany i korelacji. Oddziaływanie van der Waalsa nie jest tak dokładnie zbadane jak oddziaływania odpowiedzialne za tworzenie wiązań chemicznych w "standardowych" ciałach stałych i molekułach, dlatego przeprowadzenie odpowiednich obliczeń jest jak najbardziej wskazane i uzasadnione. Publikacja ta pokazuje też dbałość habilitantki o warsztat, czyli o odpowiednie narzędzia teoretyczne.

Dyskusja wyników, czyli energii wiązania warstwy H na grafenie, nie jest w moim odczuciu satysfakcjonująca. Analizując różnice między trzynastoma sposobami opisu oddziaływań elektron-elektron autorzy zauważają, iż rozbieżności są spore, gdyż energie adsorpcji wodoru różnią się o czynnik 3. (Zauważmy na marginesie, że - jak to wynika z rys. 4 i 5 - powszechnie używane przybliżenie LDA nie odbiega od pozostałych przybliżeń, zarówno dla chemisorpcji jak i fizysorpcji.) Praca nie omawia jednak źródeł owych różnic, co dotyczy to zwłaszcza wyników RPA, jakościowo różnych od pozostałych.

Dalej, jeśli potraktować pracę jako próbę opisu rzeczywistego zachowania H na powierzchni grafenu, to należy wskazać na dwa problemy:

(i) W pracy założono, iż H wiąże się z atomami C na powierzchni tworząc jedno prostopadłe do powierzchni wiązanie H-C. Otóż tego typu konfiguracja nie występuje w żadnym ze znanych recenzentowi układów, na ogół bowiem adatom sytuuje się nad paroma atomami powierzchniowymi (najczęściej trzema lub czterema, w zależności od symetrii powierzchni), co zapewnia większą ilość wiązań, czyli większą energię wiązania z powierzchnią.

(ii) Nierozpatrzonym w pracy problemem jest też stabilność molekuly  $H_2$ , której energia wiązania wynosi 4.52 eV. W konsekwencji energia wiązania chemicznego (chemisorpcja) H z grafenem, ok. 0.2 eV, jest o rząd wielkości mniejsza od energii wiązania  $H_2$ , a więc pokrycie H jest mocno niestabilne termodynamicznie. (Na marginesie: podobna sytuacja ma miejsce dla azotków, np. GaN, gdyż molekula  $N_2$  ma najsilniejsze wiązanie w przyrodzie, skąd wynika wiele trudności technologicznych, znanych kolegom z UNIPRESSu).

W pracy [H4] zbadano własności ekscytonów w  $MnPS_3$  używając tzw. poprawki Hubbarda typu +U do DFT. Obliczone dyspersje pasma walencyjnego i przewodnictwa pozwoliły na wyznaczenie mas efektywnych nośników i stałej dielektrycznej. Następnie obliczona została energia wiązania ekscytonów przy użyciu teorii masy efektywnej. Energie wiązania są zaskakująco duże, będąc dwu- lub trzykrotnie większe niż w chalkogenkach metali przejściowych. Dyskusja wyników obejmuje raczej część metodologiczną niż fizyczne przyczyny silnych energii wiązania ekscytonów. Ważne i ciekawe jest porównanie wyników dla różnych porządków magnetycznych.

W pracy [H5] przejścia optyczne w związkach  $1T\text{-MX}_2$  ( $M=\text{Hf}$  i  $\text{Zr}$ ,  $X=\text{S}$ ,  $\text{Se}$ ) zbadane zostały zarówno doświadczalnie jak i teoretycznie. Przerwa wzbroniona rozpatrzonych związków jest przerwą skośną, co ma zasadnicze znaczenie przy analizie emisji międzypasmowej. Obliczenia struktury pasmowej pozwoliły na otrzymanie współczynników ciśnieniowych przerw wzbronionych, które zgadzają się bardzo dobrze z wynikami pomiarów krawędzi absorpcji w funkcji ciśnienia. Wyniki teoretyczne przedstawiono w przejrzysty sposób, uwzględniając nie tylko energię przerwy zależną od wektora falowego, lecz także prawdopodobieństwa przejść (poprzez zależny od  $k$  element macierzowy pędu).

Praca [H6] poświęcona jest oddziaływaniom magnetycznym w monowarstwach  $\text{MPS}_3$  ( $M=\text{Mn}$  i  $\text{Ni}$ ) i ich stopach z  $\text{Cr}$ . Oddziaływania wymiany bezpośredniej i nadwymiany opisane są przy użyciu trzech całek wymiany,  $J_1$ ,  $J_2$  i  $J_3$ , z kolejnymi sąsiadami magnetycznymi. Jak się okazuje, nie tylko wielkość ale też i znak stałych  $J$  zależy od składu chemicznego stopu. Znak  $J_1$  jest ujemny (AFM) dla  $(\text{Ni},\text{Mn})\text{PS}_3$ , i dodatni (FM) dla  $(\text{Ni},\text{Cr})\text{PS}_3$ , co można powiązać z ich strukturą pasmową. Niezależnie jednak od szczegółów, magnetycznym stanem podstawowym wszystkich rozpatrzonych stopów jest AFM. Zaskoczeniem dla mnie był fakt, że tzw. "model calculations" (obliczenie stałych  $J$  w oparciu o maksymalnie zlokalizowane funkcje Wanniera, otrzymane z rachunków ab initio) są bezużyteczne, gdyż prowadzą do przeszacowania wartości  $J$  nawet o rząd wielkości.

Kontynuacją badań antyferromagnetycznych kryształów  $\text{MPX}_3$  ( $M=\text{Mn},\text{Ni}$ ,  $X=\text{S}$ ,  $\text{Se}$ ) jest praca [H7], która objęła również związki  $\text{Se}$ , czyli podstawienie zachodzi zarówno na podsięci kationowej jak i anionowej. Pozwala to na zbadanie własności magnetycznych w zależności od składu chemicznego stopu, co jest ważnym aspektem publikacji. Doświadczalnie wyznaczone zostały typ uporządkowania AFM, temperatura Neéla, oraz podatność w funkcji temperatury i pola magnetycznego. Zmiana anionu z  $\text{S}$  na  $\text{Se}$  w  $\text{MnPS}_3$  powoduje zmianę łatwej osi magnetyzacji z prostopadłej na równoległą do płaszczyzn  $ab$ . Odwrotny efekty zachodzi dla chalkogenków  $\text{Ni}$ , mianowicie łatwa oś zmienia kierunek z równoległego na prostopadły do płaszczyzn  $ab$ . Przeprowadzone obliczenia pozwoliły na wyznaczenie izotropowych stałych sprzężenia magnetycznego między jonami TM dla kolejnych sąsiadów, nieizotropowych stałych  $\lambda$ , i stałej anizotropii pojedynczego jonu. Dobra zgodność z doświadczeniem świadczy o tym, że podejście DFT+U pracuje z zadowalającą dokładnością, zaś rozbieżność dotyczy jedynie płaszczyzny łatwej magnetyzacji  $\text{MnPS}_3$  pokazując subtelność działających tu mechanizmów. W pracy brak jest omówienia mechanizmów fizycznych odpowiedzialnych za wartości stałych sprzężenia. W szczególności nie zostało wyjaśnione, dlaczego oddziaływanie  $J_3$  z trzecim sąsiadem jest silniejsze od oddziaływania z najbliższym sąsiadem w związkach  $\text{Ni}$ , oraz dlaczego zmiana anionu z  $\text{S}$  na  $\text{Se}$  powoduje duże zmiany porządku AFM i  $T_N$ . Typ i wielkość oddziaływań

magnetycznych można powiązać z obliczoną strukturą pasmową, czego autorzy niestety nie zrobili.

Praca [H8] poświęcona jest CrSBr, czyli antyferromagnetykowi o stosunkowo wysokiej temperaturze Neéla  $T_N=132$  K. Pomiary doświadczalne obejmują fotoodbicie, fotoluminescencję, spektroskopię fotoakustyczną i Ramana. Pozwala to na szczegółowe badania tak struktury elektronowej jak i widm fononowych. Zależności temperaturowe wskazują na wpływ fazy magnetycznej na badane własności, w szczególności na fotoluminescencję w temperaturach bliskich  $T_N$ . Przeprowadzone obliczenia pozwoliły na wiarygodną interpretację pomiarów. Ciekawym dla mnie efektem jest duży wpływ fazy magnetycznej na fononowe mody  $B_{3g}$  i  $B_{2g}$  (drgania w płaszczyźnie), oraz brak tego wpływu na mody  $A_g$  (poprzeczne do płaszczyzny).

Na zakończenie dwie uwagi, dotyczące szeregu prac z cyklu.

(i) Pani Popielska używa podejścia DFT+U, traktując U jako parametr dopasowania, który należy stosować jedynie do orbitali  $d(\text{Mn})$ . Otóż rolę poprawki +U omówili Cococcioni i de Gironcoli, i wynika ona z błędnej zależności energii całkowitej od cząstkowego zapełnienia kolejnych stanów elektronowych układu (patrz fundamentalna praca J. P. Perdew et al. (Phys. Rev. Lett. 1982)). Ten błąd teorii dotyczy nie tylko atomowych powłok  $d$ . W szczególności poprawki typu +U stosować należy do stanów  $p$  anionów, które współtworzą ekstrema pasma walencyjnego i przewodnictwa. Ograniczenie poprawki +U do stanów Mn poprawia przerwę MnPS<sub>3</sub> jedynie częściowo, gdyż zmieniają się przede wszystkim energie pasm związanych ze stanami  $d(\text{Mn})$ , podczas gdy pasmo walencyjne i przewodnictwa w MnPS<sub>3</sub> pochodzą z innych stanów atomowych, patrz rys. S2 w pracy [4].

(ii) Obliczone wartości stałych sprzężenia podane w kolejnych pracach sugerują dokładność DFT na poziomie 0.01 meV, czy nawet  $10^{-5}$  meV, co jest kompletnie nierealistyczne. Zmiana wartości +U, czy funkcjonału xc, wprowadza znacznie większe zmiany.

Powyższe uwagi nie zmieniają mojej wysokiej oceny rozprawy habilitacyjnej pani Popielskiej. Przeprowadzone badania dotyczą ważnej i bardzo intensywnie badanej klasy materiałów warstwowych, i obejmują szereg efektów fizycznych. Wyniki otrzymane przez panią Popielską są mają zasadnicze znaczenie dla grup doświadczalnych, z którymi habilitantka nawiązała współpracę. W końcu, warsztat naukowy pani Popielskiej stoi na wysokim poziomie.

Ocenę dorobku habilitantki chciałbym zakończyć – niejako na marginesie –paroma uwagami dotyczącymi autoreferatu. Autoreferat powinien być "wizytówką" habilitanta, oddającą jego dojrzałość naukowej. Niestety, autoreferat pani Popielskiej nie do końca spełnia tę rolę. Z jednej bowiem strony, strony formalnej, uderza nieporadność językowa, z drugiej zaś znajdujemy we

*Wprowadzeniu* błędy czy nieporozumienia o charakterze merytorycznym. Owych potknięć jest zbyt wiele by warto je było wszystkie wymienić, między innymi dlatego, iż autoreferat nie jest istotną częścią dorobku naukowego Autorki, lecz jej wizytówką właśnie.

Na pierwszych dwóch stronach *Wprowadzenia* znajdujemy:

1. "... uzyskanie monowarstwy grafenu [...] zainicjowało badania nad innymi materiałami warstwowymi..., które stały się możliwe do otrzymania w skali atomowej."
2. "Przez ostatnie 5 lat moja działalność badawcza związana była z tematyką materiałów warstwowych, w których skupiałam się na badaniu właściwości strukturalnych, ..."
3. " Metoda DFT jest jedną najdokładniejszych metod przewidywania struktury pasmowej nanomateriałów, a także jest dalej intensywnie rozwijana w wielu aspektach właściwości materiałowych." Jest to zdanie nieporadne stylistycznie i błędne z paru powodów merytorycznych.
4. Niepoprawna terminologia: interkalacja, a nie interkolacja, własności "atomistyczne", "enkapsulacja" to raczej uszczelnianie czy hermetyzowanie; "metoda DFT" jest teorią funkcjonau gęstości a nie metodą, zaś "implementacja jonów" to zapewne implantacja.

*Wprowadzenie* zawiera jednak wiele zasadniczych nieporozumień. Materiały dwuwymiarowe (2D) są otrzymywane i badane począwszy od lat 70. XX w., gdy wyhodowano pierwsze studnie kwantowe, supersieci, a następnie kropki kwantowe. Rozpoczęto wtedy analizę wpływu wymiarowości, naprężenia, i użytego podłoża na własności układów. Słowem, i niejako wbrew poglądom habilitantki, efekty powyższe charakteryzują wszystkie układy epitaksjalne. W szczególności "straintronika" (czyli wykorzystanie naprężeń w układach warstwowych) nie jest "nową interdyscyplinarną dziedziną nauki", jak to pisze Autorka, gdyż inżynieria naprężeń jest od paru dziesięcioleci wykorzystywana do optymalizacji układów GaAs/GalnAs w zastosowaniach przemysłowych (co zresztą pisze habilitantka na kolejnej stronie.)

Abstrahując jednak od powyższych słabości Autoreferatu należy stwierdzić, że omówienie poszczególnych prac z cyklu jest klarowne, podkreśla rolę istotnych efektów fizycznych, a ważne wyniki są odpowiednio uwypuklone.

### **Pozostałe osiągnięcia naukowe**

**Dorobek publikacyjny.** Według bazy Web of Science liczba opublikowanych artykułów przez pani Popielskiej wynosi 27, i prace te są cytowane 301 razy (251 bez autocytowań). Indeks Hirscha jest odpowiednio wysoki, i wynosi 11. Część tych prac opublikowana jest w bardzo dobrych czasopismach, m.in. w prestiżowym *Advanced Materials*. Na szczególną uwagę

zasługuje wysoka liczba publikacji w latach 2022-2024, która jest dobrą miarą jej wysokiej aktywności zawodowej i odbiciem nawiązanych współprac.

**Uczestnictwo w projektach badawczych.** Kolejnym przykładem aktywności zawodowej habilitantki jest uczestnictwo w projektach badawczych. Są to projekty

1. 10.2023 do 10.2025r. SONATINA (NCN 2023/48/C/ST#/00309), projekt realizowany we współpracy z Politechniką Wrocławską.

2. 07.2020 - 07.2024, OPUS 18, - współpraca Wydziału Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska i Wydziału Fizyki UW; NCN 2019/35/B/ST5/02538. Kierownikiem projektu z ramienia UW jest dr Magdalena Popielska (Birowska),

3. 08.2017 - 02.2021, projekt SONATA 12 ( NCN UMO-2016/23/D/ST3/03446). Dr Magdalena Popielska (Birowska), jest kierownikiem projektu, współpraca z międzynarodowymi grupami naukowymi: Prof. Shenpianq Zhou (HZDR, Niemcy), Prof. Paulina Płochocka (LNCMI Tuluza, Francja), Prof. Jaroslav Fabian (UR, Niemcy).

4. 12.2014 – 09.2017, HARMONIA V, NCN (2013/10/M/ST3/00793) w ramach współpracy międzynarodowej z Prof. Claudia Draxl (Humboldt University w Berlinie). Kierownik projektu: Prof. dr hab. J. A. Majewski (Wydział Fizyki, UW).

**Wystąpienia naukowe.** Dr Popielska jest współautorką 4 referatów i 11 plakatów przedstawionych na konferencjach krajowych (w tym konferencji E-MRS). W jej dorobku brak jest wystąpień na konferencjach zagranicznych i referatów zaproszonych.

**Współprace naukowe.** Pani Popielska nawiązała współpracę naukową z ośrodkami krajowymi, mianowicie Politechniką Warszawską, Politechniką Wrocławską, Politechniką Łódzką, i IF PAN, oraz z ośrodkami zagranicznymi: Technion (Izrael), uniwersytetami w Regensburgu, Aachen i Arkansas (USA), a także Pontifical Catholic University w Chile. Nawiązane kontakty obejmują grupy doświadczalne. Należy tu wspomnieć o tym, że pani Popielska z powodzeniem buduje zespół badawczy na Wydziale Fizyki UW.

**Dorobek dydaktyczny.** Działalność dydaktyczna obejmuje 4 wykłady semestralne w latach 2020-2022, i 10 ćwiczeń do wykładów semestralnych prowadzonych w latach 2010-2021, prowadzonych na Wydziale Fizyki UW. Ponadto pani Popielska jest także promotorem 3 prac magisterskich, oraz promotorem pomocniczym 3 rozpraw doktorskich, i 4 prac licencjackich. Działalność dydaktyczna habilitantki jest więc całkowicie zadowalająca.

**Działalność organizacyjna.** Pani Popielska uczestniczyła w pracach szeregu komisji Wydziału Fizyki UW.

**Działalność popularyzatorska** obejmuje wykład dla firmy przemysłowej, a także wykłady i ćwiczenia na Szkole Letniej w ICM, UW.

### Podsumowanie

Podsumowując stwierdzam, że dr Magdalena Popielska posiada znaczące osiągnięcia naukowe, które zostały opublikowane w monotematycznym cyklu 6 publikacji, stanowiącym jej rozprawę habilitacyjną. Dorobek naukowy habilitantki, udokumentowany artykułami opublikowanymi w wiodących czasopismach naukowych, jest ponadprzeciętny.

Przyznanie stopnia doktora habilitowanego jest potwierdzeniem samodzielności intelektualnej naukowca. Zważywszy na wymienione powyżej osiągnięcia publikacyjne, nawiązane współpracy naukowe udokumentowane uczestnictwem w projektach badawczych prowadzonych przez szereg instytucji, a także działalność edukacyjną, można stwierdzić, że to istotne kryterium jest z pewnością spełnione przez panią Popielską.

W związku z tym uważam, że osiągnięcie naukowe pt. "Badanie właściwości fizycznych warstwowych materiałów typu van der Waalsa metodami ab initio", a także pozostały dorobek i aktywność naukowa habilitantki bez wątpienia spełnia odnośne wymagania Ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z 20 lipca 2018 r., i wnioskuje o nadanie pani Magdalenie Popielskiej stopnia doktora habilitowanego nauk fizycznych.



Piotr Bogustawski