



Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr Miłosza Rybaka

Modeling magnetic van der Waals crystals using ab initio methods

Rozprawa doktorska Pana mgr Miłosza Rybaka została przygotowana na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem dr hab. Magdaleny Popielskiej (Birowskiej) oraz dr hab. inż. Pawła Scharocha. Przedłożona do recenzji praca dotyczy modelowania magnetycznych kryształów van der Waalsa z wykorzystaniem metod z pierwszych zasad, przede wszystkim teorii funkcjonału gęstości (z ang. DFT), ze szczególnym uwzględnieniem materiałów z rodziny MPX_3 , a zwłaszcza układów $MnPS_3$ i $NiPS_3$. Rozprawa obejmuje zarówno badania o charakterze eksperymentalno-teoretycznym, w których wyniki obliczeń porównywane są z danymi ARPES i spektroskopii optycznej, jak i prace czysto teoretyczne poświęcone anizotropiom magnetooptycznym oraz efektom bliskości w heterostrukturach van der Waalsa.

Tematyka rozprawy jest bardzo aktualna i dobrze osadzona we współczesnej fizyce materii skondensowanej. W ostatnich latach magnetyczne materiały dwuwymiarowe stały się jednym z najważniejszych kierunków badań z pogranicza fizyki materiałowej, spintroniki i optyki kwantowej. Rodzina MPX_3 stanowi w tym kontekście szczególnie interesującą klasę układów, ponieważ łączy niską wymiarowość, porządek antyferromagnetyczny, silne korelacje elektronowe oraz możliwość budowania heterostruktur z innymi materiałami 2D. Już sam wybór tematu należy więc uznać za trafny i ambitny, a zarazem dobrze rokujący z punktu widzenia przyszłych zastosowań.

Rozprawa liczy 225 stron i ma charakter kompilacyjny. Składa się z obszernego wprowadzenia, rozdziału metodologicznego, części obejmującej sześć prac stanowiących merytoryczny rdzeń rozprawy, krótkiego podsumowania oraz dodatku z listą publikacji i konferencji. Taka konstrukcja jest typowa dla rozpraw opartych na publikacjach, ale wymaga od autora szczególnej dbałości o spójność narracji, wyraźne wskazanie własnego wkładu oraz zbudowanie ponadpublikacyjnej osi przewodniej. W recenzowanej pracy oś ta jest obecna i opiera się na związku pomiędzy strukturą elektronową, magnetyzmem, korelacjami elektronowymi oraz łamaniem symetrii w materiałach MPX_3 , choć - o czym napiszę szerzej poniżej - nie wszędzie została wyeksponowana z jednakową siłą.

Na podkreślenie zasługuje to, że trzon rozprawy tworzy aż sześć prac naukowych, w tym artykuły opublikowane w *Nano Letters*, *npj 2D Materials and Applications*, *ACS Nano* oraz *Physical Review B*, a także dwa manuskrypty udostępnione jako preprinty. Dobór czasopism świadczy o wysokim poziomie naukowym prowadzonych badań. Z zestawienia publikacji wynika również, że Doktorant był aktywnie zaangażowany w tematykę rozprawy przez kilka kolejnych lat i współtworzył zarówno prace blisko związane z eksperymentem spektroskopowym, jak i bardziej fundamentalne analizy teoretyczne. Ten szeroki profil aktywności uważam za jedną z mocnych stron doktoratu.

Wprowadzenie do rozprawy zostało przygotowane starannie i z dużym rozmachem. Autor rozpoczyna od szerszego omówienia narodzin fizyki materiałów dwuwymiarowych, przechodząc następnie do problemu stabilności magnetyzmu w dwóch wymiarach, roli anizotropii oraz miejsca

rodziny MPX_3 w szerszym krajobrazie materiałów van der Waalsa. Ta część pokazuje, że Doktorant dobrze orientuje się zarówno w klasycznym tle problemu, jak i w najnowszej literaturze. Na plus zaliczam również to, że wprowadzenie nie ogranicza się do prostego streszczenia cudzych wyników, ale stara się uporządkować pole badawcze i uzasadnić wybór konkretnych układów modelowych.

Część metodologiczna omawia podstawy DFT, poprawkę Hubbarda, model Single Impurity Anderson Model oraz problem relacji pomiędzy teorią i eksperymentem. Jest to fragment napisany kompetentnie i świadczący o dobrym opanowaniu zaplecza teoretycznego. Szczególnie wartościowy jest podrozdział poświęcony temu, w jaki sposób należy interpretować wyniki teoretyczne w konfrontacji z pomiarami ARPES i spektroskopii optycznej. Taka autorefleksja metodologiczna nie zawsze pojawia się w rozprawach doktorskich, a tutaj stanowi jeden z ważniejszych elementów budujących dojrzałość pracy.

Jednocześnie właśnie w części metodologicznej ujawnia się pierwszy istotny mankament rozprawy. Rozdział ten jest obszerny i bogaty w informacje ogólne, ale miejscami pozostawia niedosyt w zakresie ścisłego opisu rzeczywiście zastosowanych procedur obliczeniowych. Innymi słowy, Autor bardzo dobrze tłumaczy, czym jest DFT i jakie są jej ograniczenia, ale słabiej porządkuje praktyczny protokół obliczeń wykorzystany w poszczególnych publikacjach. W pracy tej przydałoby się bardziej systematyczne zestawienie parametrów technicznych: użytych funkcjonałów, wartości U i ewentualnie J , rodzajów pseudopotencjałów lub baz, gęstości siatek k , kryteriów zbieżności, geometrii superkomórek, grubości warstwy próżni w obliczeniach 2D, sposobu uwzględniania bądź pomijania SOC oraz metod wyznaczania wielkości pochodnych. Dla specjalisty część tych informacji można odtworzyć z artykułów źródłowych, ale dobra rozprawa doktorska powinna je zebrać i jednoznacznie ustrukturyzować we własnym tekście.

Najważniejszy wkład naukowy przedstawiony został w sześciu pracach składających się na Rozdział 2. Pierwsza z nich dotyczy zmian struktury pasmowej MnPS_3 przy przejściu fazowym i zestawia obliczenia $\text{DFT}+U$ z pomiarami mikro-ARPES dla próbek objętościowych i monowarstwowych. To bardzo wartościowy rezultat, ponieważ pokazuje, że nawet w złożonych i skorelowanych materiałach dwuwymiarowych możliwe jest zbudowanie przekonującego pomostu pomiędzy obliczeniami jednoelektronowymi a eksperymentem. Praca ta dobrze ilustruje mocne strony podejścia Doktoranta: dążenie do fizycznej interpretacji obserwowanych cech widmowych, umiejętność pracy na styku teorii i doświadczenia oraz wyczucie, które cechy struktury elektronowej są rzeczywiście nośnikiem istotnej informacji fizycznej.

Druga publikacja poświęcona jest wyznaczaniu położenia pasm w serii materiałów MPS_3 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) i ma wyraźny komponent aplikacyjny, ponieważ wyniki mogą być wykorzystane przy projektowaniu heterostruktur van der Waalsa. Oceniając tę część rozprawy, chciałbym podkreślić jej użyteczność i szerokość spojrzenia: Autor nie skupia się wyłącznie na jednym związku, lecz buduje bardziej ogólny obraz całej klasy materiałów. Takie porównawcze studium ma dużą wartość. Zarazem jednak właśnie tu szczególnie wyraźnie widać, jak ważne jest precyzyjne uzasadnienie wyboru parametrów $\text{DFT}+U$. W materiałach silnie skorelowanych nawet niewielkie zmiany parametrów mogą wpływać na położenia pasm, przerwy energetyczne i charakter stanów granicznych. W rozprawie zabrakło mi bardziej systematycznej analizy czułości wyników na dobór U , a także szerszej dyskusji na temat niepewności związanej z absolutnym pozycjonowaniem poziomów energetycznych i ich wykorzystaniem do wnioskowania o rzeczywistych heterozłączach.

Trzecia i czwarta praca, dotyczące NiPS_3 , należą moim zdaniem do najciekawszych fragmentów całej rozprawy. W pierwszej z nich Autor pokazuje ograniczenia podejścia $\text{DFT}+U$ w opisie widma ARPES w pobliżu przejścia fazowego, a w kolejnej podejmuje próbę wyjścia poza opis

średniopółowy poprzez połączenie DFT+ U z modelem klastrowym. Taki rozwój narracji badawczej jest bardzo przekonujący: zamiast ukrywać słabości przyjętej metody, Doktorant wykorzystuje je jako punkt wyjścia do bardziej zaawansowanej analizy. Jest to cecha badawczej dojrzałości. Właśnie tutaj najlepiej widać, że praca nie jest jedynie zbiorem poprawnie wykonanych obliczeń, lecz próbą zrozumienia, kiedy klasyczne narzędzia obliczeniowe działają, a kiedy przestają być wystarczające.

Jednak również w tym obszarze pojawiają się uwagi krytyczne. W części poświęconej efektom wielociałowym zabrakło mi bardziej jednoznacznego rozgraniczenia pomiędzy stwierdzeniami, które wynikają bezpośrednio z danych eksperymentalnych, a tymi, które są już konsekwencją modelowego dopasowania i interpretacji teoretycznej. Innymi słowy, teza o wielociałowym charakterze wybranych cech widmowych wydaje się dobrze umotywowana, ale mogłaby być przedstawiona z wyraźniej zaznaczonym zakresem pewności i alternatywnymi interpretacjami. W rozprawie przydałaby się też choćby krótka dyskusja, czy i w jakim stopniu podobne wnioski mogłyby zostać zweryfikowane za pomocą bardziej zaawansowanych metod z rodziny DMFT lub obliczeń wielu ciał. Nie traktuję tego jako zarzutu podważającego wynik, lecz jako brak pełniejszego osadzenia uzyskanych rezultatów w szerszym krajobrazie metod dla materiałów silnie skorelowanych.

Piąta publikacja, poświęcona anizotropiom magnetooptycznym w antyferromagnetycznych materiałach MPX_3 , jest bardzo interesująca z punktu widzenia podstawowego, ponieważ pokazuje, że dobór osi kwantyzacji spinów może wywoływać uchwytnie efekty optyczne nawet w układach bez wypadkowego momentu magnetycznego. Jest to praca ważna koncepcyjnie i dobrze wpisująca się w rosnące zainteresowanie optycznymi sygnaturami porządku antyferromagnetycznego. Jednocześnie tutaj również miałem niedosyt bardziej rozbudowanej dyskusji ograniczeń formalizmu. W materiałach dwuwymiarowych odpowiedź optyczna bywa silnie modyfikowana przez efekty ekscytonowe, a standardowe DFT często nie opisuje ich w sposób ilościowo zadowalający. O ile więc wniosek jakościowy dotyczący roli łamania symetrii wydaje się przekonujący, o tyle przydałoby się mocniejsze podkreślenie, że przewidywane wielkości optyczne nie muszą być traktowane jako bezpośrednia prognoza ilościowa bez wsparcia metod wykraczających poza standardowe DFT.

Szósta praca dotyczy heterostruktur $MnPS_3$ /TMDC i efektów bliskości prowadzących do rozszczepienia spinowego, efektów spinowo-dolinowych oraz zachowań o charakterze altermagnetycznym. To bardzo nowoczesny i atrakcyjny kierunek badań, dobrze osadzony w aktualnej literaturze. Praca ta pokazuje, że Doktorant nie ogranicza się do opisu pojedynczych kryształów, lecz myśli również o ich funkcjonalizacji poprzez sprzężenie z innymi warstwami 2D. Na poziomie koncepcyjnym jest to mocny punkt rozprawy. Z drugiej strony, w tego typu obliczeniach szczególnie duże znaczenie mają szczegóły konstrukcji heterostruktury: naprężenia, wzajemna orientacja warstw, odległość międzypłaszczyznowa, możliwe rekonstrukcje oraz wybór schematu opisu oddziaływań van der Waalsa. Rozprawa nie zawsze daje wystarczająco pełną informację, by ocenić, na ile stabilne ilościowo są przewidywane efekty wobec zmian tych parametrów.

Ogólna ocena wartości merytorycznej pracy jest wysoka. Doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością fizyki materiałów 2D, metod obliczeniowych opartych na DFT oraz problematyki silnych korelacji elektronowych. Potrafi łączyć podejście modelowe z analizą danych eksperymentalnych, a także trafnie identyfikować sytuacje, w których prostsze przybliżenia przestają być wystarczające. Szczególnie cenię to, że rozprawa nie jest jednostronnym hymnem na cześć DFT, lecz zawiera również refleksję nad granicami tej metody.

Mimo wysokiej oceny ogólnej, analiza tekstu nasuwa szereg pytań i uwag, które wymagają wyjaśnienia. Przede wszystkim dostrzegalna jest niespójność w stosowaniu metodologii DFT+ U : Autor wykorzystuje różne wartości parametru U dla tych samych jonów metali przejściowych w

różnych układach (np. Cr w różnych materiałach), bez jednoznacznego uzasadnienia wyboru schematu (Dudarev vs Liechtenstein) ani wskazania, czy parametry te były wyznaczone metodami samouczgodnionymi (np. metodzie opartej na odpowiedzi liniowej), czy też przyjęte z literatury, co w przypadku materiałów silnie skorelowanych utrudnia ocenę wiarygodności wyników. Ponadto w wybranych fragmentach pracy dotyczących efektów ekscytonowych opis teoretyczny równania Bethgo–Salpetera (BSE) jest stosunkowo skrótowy w porównaniu do szczegółowości prezentacji standardowego DFT; brakuje w szczególności analizy zbieżności względem gęstości siatki punktów k oraz liczby stanów nieobsadzonych, co w materiałach silnie anizotropowych 2D ma kluczowe znaczenie dla poprawnego wyznaczenia energii wiązania ekscytonów. W analizie przejść fazowych Autor koncentruje się na porównaniu energii całkowitych różnych konfiguracji magnetycznych (FM, AFM, zig-zag), pomijając jednak kwestię ich stabilności dynamicznej; brak obliczeń fononowych uniemożliwia wykluczenie obecności miękkich modów i tym samym pełne potwierdzenie stabilności proponowanych faz, zwłaszcza w warunkach narzuconego naprężenia. Zwraca uwagę również pewna niekonsekwencja w stosowaniu terminologii, np. używanie zamiennie pojęć *anisotropy* i *magnetic crystalline anisotropy* bez doprecyzowania zakresu uwzględnianych oddziaływań, w tym potencjalnie istotnych w materiałach dwuwymiarowych wkładów dipolowych. Wreszcie, prezentacja wyników nie zawsze jest w pełni czytelna: niektóre rysunki, takie jak gęstości stanów (DOS), posiadają zbyt małe opisy osi, a w tabelach zestawiających momenty magnetyczne brakuje oszacowania niepewności wynikających z przyjętej precyzji numerycznej.

W szerszym ujęciu należy zauważyć, że rozprawa ma miejscami charakter zbioru bardzo dobrych publikacji, lecz słabiej wyeksponowana jest jej nadrzędna oś koncepcyjna. Choć głównym celem pracy jest analiza powiązań pomiędzy strukturą elektronową, magnetyzmem i korelacjami w materiałach z rodziny MPX₃, nie zawsze jest to jasno przedstawione jako centralna teza. W efekcie różne wątki (korelacje elektronowe, walidacja DFT względem eksperymentu oraz rola łamania symetrii) konkurują ze sobą o status głównego przesłania. Ponadto, kompilacyjny charakter rozprawy prowadzi do pewnej nierównomierności części metodologicznej. Autor szeroko omawia podstawy formalne DFT, natomiast mniej miejsca poświęca praktycznemu warsztatowi obliczeniowemu oraz systematycznemu przedstawieniu zastosowanych procedur i ich ograniczeń. W kontekście wykorzystania części wyników z prac jeszcze nie w pełni zrecenzowanych, własny tekst rozprawy powinien w większym stopniu kompensować ten brak poprzez pogłębioną analizę założeń i niepewności. Z tym wiąże się brak konsekwentnej analizy stabilności wyników względem doboru przybliżeń (funkcjonał wymiany i korelacji, wartości U , korekcje vdW, obecność SOC czy wybór konfiguracji magnetycznej). Taka analiza znacząco wzmocniłaby wiarygodność przedstawionych wniosków. W pracy dotyczącej położeń pasm i projektowania heterostruktur przydałaby się także szersza dyskusja ograniczeń podejścia opartego na poziomach energetycznych wyznaczonych dla izolowanych kryształów. W rzeczywistych układach pojawiają się bowiem dodatkowe efekty, takie jak dipole międzywarstwowe, ekranowanie czy rekonstrukcje strukturalne, które mogą istotnie zmieniać obraz energetyczny. Podobnie, w analizie danych spektroskopii fotoemisyjnej warto byłoby silniej uwzględnić czynniki eksperymentalne, takie jak efekty macierzowe, powierzchniowa czułość pomiaru, możliwa degradacja próbek czy wpływ domen magnetycznych. Choć Autor trafnie wskazuje na złożoność relacji teoria–eksperyment, nie zawsze wykorzystuje ten aparat pojęciowy w pełni przy interpretacji wyników.

Na koniec należy zauważyć, że rozdział podsumowujący jest stosunkowo zwięzły w stosunku do bogactwa materiału. Bardziej syntetyczne ujęcie, wyraźne rozróżnienie wyników jakościowych i ilościowych oraz wskazanie sukcesów i ograniczeń metod DFT w badanej klasie materiałów znacząco podniosłoby wartość rozprawy jako spójnej syntezy.

Rozprawa zawiera również pewną liczbę usterek redakcyjnych i językowych typowych dla długiego tekstu pisanego po angielsku przez autora niebędącego native speakerem. Nie podważają one warstwy naukowej, jednak w pracy tej objętości wskazana byłaby bardziej konsekwentna korekta językowa oraz ujednolicenie notacji i sposobu definiowania skrótów.

Wszystkie powyższe uwagi mają jednak charakter krytyczny w dobrym sensie tego słowa: wskazują miejsca, w których rozprawę można było uczynić jeszcze lepszą, ale nie podważają jej zasadniczej wartości naukowej. Praca zawiera szereg oryginalnych i ważnych wyników. Pokazuje, że Doktorant potrafi prowadzić badania na wysokim poziomie, formułować sensowne pytania fizyczne, korzystać z zaawansowanych narzędzi obliczeniowych oraz współpracować z eksperymentatorami. Szczególnie cenne jest to, że w centrum rozprawy znajduje się nie tylko samo obliczenie wielkości fizycznych, lecz także refleksja nad wiarygodnością i zakresem stosowalności przyjętych modeli.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Miłosza Rybaka została napisana w sposób zrozumiały, jest logicznie skomponowana i zawiera wartościowy materiał naukowy opublikowany w bardzo dobrych czasopismach. Autor wykazał się dojrzałością badawczą, bardzo dobrą znajomością tematyki magnetycznych materiałów van der Waalsa oraz umiejętnością łączenia obliczeń z pierwszych zasad z interpretacją wyników eksperymentalnych. Mimo wskazanych powyżej zastrzeżeń uważam, że rozprawa stanowi istotny wkład w rozwój fizyki materiałów dwuwymiarowych i w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim.

Tym samym stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia wszystkie warunki określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595, z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie mgr Miłosza Rybaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, wnioskuję o wyróżnienie niniejszej pracy.

S. González Sz.

