



Politechnika Wrocławska

Katedra Fizyki Teoretycznej

Wrocław, 29 maja 2022 r.

prof. dr hab. inż. Arkadiusz Wójs
Katedra Fizyki Teoretycznej
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Jamróz pt.
„Multi-scale modeling of two-dimensional layered nanomaterials
built of carbon, boron, and nitrogen atoms”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Agnieszki Jamróz została zrealizowana w Instytucie Fizyki Teoretycznej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem promotora prof. dr. hab. Jacka Majewskiego.

Rozprawa przygotowana została w języku angielskim. Liczy ona 150 stron, składa się z 6 rozdziałów oraz 2 załączników, zawiera 47 wyjątkowo starannie przygotowanych i w wielu przypadkach złożonych ilustracji oraz 17 tabel. Użyte w rozprawie skróty ujęto w osobnym wykazie. Spis cytowanej literatury liczy ponad 200 pozycji i zawiera artykuły w czasopismach (zarówno najnowsze doniesienia, jak i pozycje już klasyczne; także prace przeglądowe), monografie i rozprawy doktorskie. Struktura rozprawy oraz jej przygotowanie nie budzą żadnych zastrzeżeń ani pod względem edytorskim, ani językowym. Tytuł rozprawy dobrze oddaje jej zawartość.

Niektóre spośród wyników przedstawionych w rozprawie przedstawiono wcześniej w 2 artykułach opublikowanych wspólnie z promotorem w czasopismach z listy JCR: [1] A. Jamroz, J. Majewski, *Ordering Effects in 2D Hexagonal Systems of Binary and Ternary C-B-N Alloys*, Computational Materials Science [IF 3.300; Q3] (2018); [2] A. Jamroz, J. Majewski, *Morphology, Ordering, Stability, and Electronic Structure of Carbon-Doped Hexagonal Boron Nitride*, Physica Status Solidi B [IF 1.710; Q3] (2019).

Motywacją dla badań podjętych podczas studiów doktoranckich jest fakt, że choć dwa znane kryształy dwuwymiarowe (materiały warstwowe o grubości atomowej): grafen i heksagonalny azotek boru (h-BN), mają podobną sieć krystaliczną plastra miodu, to istotnie różnią się one strukturą energetyczną: grafen jest półmetalem, a h-BN izolatorem o przerwie energetycznej o szerokości ok. 6 eV. W tym kontekście w naturalny sposób pojawia się (formułowane we wcześniejszej literaturze) pytanie o możliwość stworzenia kryształu o tej samej strukturze plastra miodu zbudowanego



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wrocławska
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Katedra Fizyki Teoretycznej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kft@pwr.edu.pl
www.kft.pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



z wszystkich 3 atomów: C, B i N, np. przez domieszkowanie grafenu atomami boru i azotu, albo domieszkowanie h-BN atomami węgla. Taki hipotetyczny stop grafenu i h-BN, czyli układ C-B-N o stałej strukturze sieci (plastra miodu) i kontrolowalnym (przynajmniej w pewnym zakresie) składzie byłby idealnym kandydatem do kryształu dwuwymiarowego o strojonych w sposób ciągły własnościach elektronowych (przede wszystkim szerokości przerwy energetycznej).

Głównym **problemem badawczym** postawionym w niniejszej rozprawie doktorskiej było sprawdzenie czy hipotetyczny stop C-B-N będzie stabilny w stanie równowagi termodynamicznej. Ponieważ większość znanych technik wzrostu kryształów operuje w stanach bliskich równowagi termodynamicznej, odpowiedź na tak postawione pytanie pozwoliłaby przewidzieć czy wytworzenie jednorodnego stopu C-B-N na sieci grafenowej jest w ogóle możliwe (nie można było wykluczyć *a priori*, że grafen i h-BN nie będą się mieszać, lecz tworzyć odrębne domeny).

Przedstawiony wyżej problem sformułowano w rozprawie jako zagadnienie istnienia w stopach C-B-N uporządkowania krótkozasięgowego (ang. *short range order*; SRO) oraz jego skali. Podjęto także problem porządku chemicznego (ang. *chemical order*) zakładając, że sieć krystaliczna zachowuje niezmienną strukturę plastra miodu bez względu na ilość i rozmieszczenia atomów C, B i N.

Zastosowana metodologia: Uzyskanie wiarygodnej odpowiedzi na sformułowane w rozprawie pytanie wymaga badania dostatecznie wielkich układów składających się z tysięcy atomów. W teorii materii skondensowanej powszechnie stosowaną techniką badawczą do analizy dużych układów atomowych jest metoda pól siłowych (ang. *valence force field*; VFF). W połączeniu z metodą Monte Carlo metoda VFF pozwala na identyfikację na danej sieci (grafenowej) i dla określonej liczby atomów C, B i N konfiguracji odpowiadającej najniższej energii układu, a następnie na wyznaczenie dla tej konfiguracji skali SRO. W tym podejściu kluczowy jest poprawny wybór VFF.

W niniejszej rozprawie przeanalizowano VFF podawane w znanej literaturze, zbadano istniejące parametryzacje i podjęto próbę stworzenia optymalnego VFF dla układów C-B-N na sieci grafenowej. Choć czasochłonna procedura wyboru VFF nie dała w pełni satysfakcjonujących rezultatów, to osiągnięta jakość potencjałów VFF pozwoliła na wyciągnięcie wiarygodnych wniosków nt. SRO w stopach C-B-N na sieci grafenowej. Na podstawie najnowszych prac teoretycznych dostępnych w literaturze można wysnuć wniosek, że do zadania wyboru optymalnego potencjału VFF należałoby użyć technik uczenia maszynowego.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wrocławska

Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Teoretycznej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kft@pwr.edu.pl
www.kft.pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Zachodni WBK S.A.

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Politechnika Wrocławska

Katedra Fizyki Teoretycznej

Szansą uzyskania przewidywań dla dużych układów stopowych w oparciu o metody *ab initio* jest zastosowanie metodologii CE (ang. *cluster expansion*). W rozprawie taką próbę podjęto. Przeprowadzone przez doktorantkę obliczenia rzucają nowe światło na zagadnienia SRO w stopach C-B-N szczególnie w przypadku sztywnej sieci. (Próby zastosowania CE z uwzględnieniem relaksacji sieci nie podjęto.)

Uzyskane rezultaty: Rozprawa wnosi istotny wkład do zrozumienia mechanizmów tworzenia się stopów C-B-N na sieci grafenowej. Doktorantka jasno wykazała, że SRO dominuje konfigurację atomów na sieci nawet w bardzo wysokich temperaturach. Przeanalizowała też energię swobodną stopów poprzez dodanie do energii członów entropowych związanych z mieszaniem atomów (ang. *mixing entropy*). Człony entropowe nie są zaniedbywalne tylko w zakresie ekstremalnych temperatur, rzędu temperatury topnienia lub sublimacji tych układów.

Z przeprowadzonych przez siebie obliczeń doktorantka wysnuła **wniosek**, że nie jest możliwe zsyntetyzowanie jednorodnego przypadkowego stopu atomów C-B-N na sieci grafenowej w całym zakresie koncentracji atomów przy pomocy metod wzrostu bliskich warunków równowagowych. Dla większych koncentracji C i h-BN dominować będzie domenowa morfologia stopu. Ten fakt istotnie ogranicza możliwości inżynierii przerwy energetycznej w stopach tego typu.

Praca ma też znaczenie metodologiczne. Stanowi dość szczegółową ocenę metod VFF i CE w zastosowaniu do ważnej klasy układów dwuwymiarowych stopów C-B-N.

Oceniając merytoryczną zawartości rozprawy odnotowuję, że: (i) cel badawczy został precyzyjnie zdefiniowany i zrealizowany w całości; (ii) przedstawione rezultaty nie są liczne, ale (iii) razem tworzą spójny temat; (iv) rezultaty wcześniej opublikowano (zapewne przechodząc wnikliwą recenzję) w indeksowanych czasopismach; (v) Autorka rozprawy wniosła dominujący lub istotny wkład w uzyskanie tych rezultatów; (vi) przedstawiona rozprawa stanowi samodzielne rozwiązanie ważkiego problemu.

W **konkluzji** stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska pani mgr Agnieszki Jamróz „*Multi-scale modeling of two-dimensional layered nanomaterials built of carbon, boron, and nitrogen atoms*” spełnia wymagania określone Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1668). W związku z tym wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie do publicznej obrony.


Prof. dr hab. inż. Arkadiusz Wójs



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wrocławska

Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Teoretycznej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kft@pwr.edu.pl
www.kft.pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434