

Warszawa, 8 grudnia 2019 r.

Prof. dr hab. Tadeusz Suski

Instytut Wysokich Ciśnień

Polskiej Akademii Nauk

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Kutrowskiej-Girzyckiej zatytułowanej:
„Własności optyczne i dynamika sieci dwuwymiarowych kryształów chalkogenków metali
przejściowych”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Joanny Kutrowskiej-Girzyckiej została wykonana w Katedrze Fizyki Doświadczalnej, Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej. Jej promotorem był dr hab. inż. Leszek Bryja, prof. P. Wr. a promotorem pomocniczym dr hab. inż. Joanna Jadczak. Recenzowana rozprawa jest głównie pracą doświadczalną. Doktorantka koncentrowała się na własnościach optycznych warstw (pojedynczych i wielowarstw o ściśle kontrolowanej grubości) i struktur objętościowych pięciu związków należących do podwójnych chalkogenków metali przejściowych Grupy 6. (MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 i WSe_2) oraz Grupy 7. - ReS_2 .

Zasadniczym impulsem, który wywołał zainteresowanie tą grupą materiałów były wyniki uzyskane na początku lat 2000-nych dla przypadków pojedynczej i wielokrotnych warstw grafenu. Wydaje się, że różnice pomiędzy grafenem i materiałami DCMP stały się również istotną „siłą napędową” badań w tych silnie anizotropowych, warstwowych substancjach. (Podwójne) dwuchalkogenki metali przejściowych (DCMP) charakteryzują się silnymi wiązaniami kowalentnymi w płaszczyźnie warstwy, tzn. pomiędzy atomami metalu przejściowego i chalkogenku i słabymi wiązaniami Van der Waalsa pomiędzy warstwami. Ze względu na znacznie bardziej urozmaiconą strukturę atomową oraz strukturę elektronową w stosunku do grafenu, DCMP stanowią swoiste rozwinięcie i wzbogacenie własności i bogactwa zjawisk fizycznych w porównaniu z przypadkiem grafenu. W DCMP symetria inwersyjna jest złamana. Zerowa przerwa energetyczna w punkcie K strefy Brillouina charakteryzująca grafen otwiera się w przypadku pojedynczych warstw związków DCMP w punktach K i $-K$. Przykładowo w MoS_2 , fakt braku symetrii inwersyjnej może doprowadzić do zależnych od konkretnej doliny K strefy Bruilloina optycznych reguł wyboru dla przejść wewnątrz-dolinowych. Z kolei parzysta ilość warstw w tych strukturach zmienia reguły wyboru ze względu na zmianę symetrii układu. MoS_2 i pokrewne struktury jednowarstwowe charakteryzują się silnym sprzężeniem spin-orbita, pochodzącym od orbitali d atomów ciężkiego metalu przejściowego. To otwiera zastosowania DCMP w spintronice.

Grupy badawcze z Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej od początku tej fali zainteresowania materiałami DCMP biorą udział w ogólnoswiatowych badaniach w celu poznaniu szerokiego zakresu własności fizycznych tych materiałów. Mgr inż. J. Kutrowska-Girzycka weszła w skład zespołu o liczących się na skalę światową osiągnięciach. Jej istotny udział w kontynuacji i rozszerzeniu obszaru badań DCMP wynika klarownie z jej współautorstwa (kolejności autorów) w publikacjach wspomnianego zespołu i współuczestniczących grup badawczych z innych ośrodków

Wybór dwuwymiarowych warstwowych półprzewodników wykorzystujących DCMP jako przedmiot badań przeprowadzonych w ramach recenzowanej pracy doktorskiej uważam za bardzo ambitny i właściwy. Materiały te stały się od kilku lat obiektem ogromnego zainteresowania laboratoriów światowych. Wynika to zarówno z bogactwa demonstrowanych zjawisk fizycznych jak i perspektyw różnorodnych zastosowań. Na przykład: w optoelektronice lub elektronice, w tym tzw. „elastycznej”. W optoelektronice możliwość prowadzenia inżynierii przerwy energetycznej stwarza szansę konstrukcji nowej klasy urządzeń fotowoltaicznych oraz źródeł promieniowania o zadanej długości fali. Można rozważać monolityczne struktury diod elektroluminescencyjnych (LED-ów) emitujących światło jednocześnie w kilku zakresach widma.

Publikacje związane z tematyką doktoratu stanowią zbiór prac wieloautorskich opublikowanych w większości w dobrych i bardzo dobrych czasopismach o zasięgu ogólnosiwiatowym. Charakteryzują się wysokimi współczynnikami oddziaływania. Artykuły te zostały opublikowane w ciągu ostatnich dwóch lat. W dwóch z sześciu prac doktorantka jest pierwszym autorem, w pozostałych jest drugim (w jednej trzecim) współautorem. Klarownie widać istotną rolę promotora pomocniczego dr hab. J. Jadczyk, która jest 1-szym autorem w 3 publikacjach.

OMÓWIENIE ROZPRAWY

W pierwszym z Rozdziałów klarownie wyjaśniono wagę tematyki i cel podjętych badań. Rozdziały od 2 do 4 to omówienie specyfiki badanych materiałów, metod pomiarowych oraz informacji o otrzymywaniu warstw DCMP o ściśle kontrolowanych ilościach tych warstw. Są to unikatowe struktury, które wytworzyła Doktorantka.. Dodatkowo, powstały różnorodne heterostruktury osadzone na różnych podłożach takich jak SiO_2/Si czy $\text{hBN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. To ostatnie zagadnienie było kluczowe dla prowadzenia dotychczasowych badań DCMP oraz planowanych eksperymentów. Zawiera informację o potrzebie kunsztu eksperymentatora podpartego zrozumieniem konsekwencji procesów eksfoliacji pojedynczych warstw DCMP dla własności fizycznych uzyskiwanych próbek. Umiejętności układania pojedynczych warstw DCMP zostały skutecznie opanowane przez doktorantkę. Rozdziały 5 i 6 zawierają bogaty materiał uzyskany w trakcie badań przeprowadzonych z udziałem mgr inż. J. Kutrowskiej-Girzyckiej. Rozdział 7 stanowi podsumowanie uzyskanych wyników a następnie pojawia się bogata bibliografia.

Opis przeprowadzonych badań

Główny przedmiot rozprawy stanowią badania optyczne wybranych przedstawicieli podwójnych chalcogenków metali przejściowych (DCMP). Obejmują one zagadnienia takie jak charakter fotoluminescencji (ekscytony swobodne i zlokalizowane, triony), selektywnego odbicia, struktury fononowej, sprzężenia pomiędzy różnymi podukładami, szczególnie z dwuwymiarowym gazem elektronów. Prowadzona analiza odbywała się w wielu wypadkach w funkcji ilości warstw, gęstości pobudzenia laserowego i jego energii.

Omówienie poszczególnych zagadnień zbadanych w ramach pracy doktorskiej rozpoczne od części stanowiącej w dalszym ciągu bardziej zaawansowane wprowadzenie do tematyki doktoratu. Doktorantka koncentruje się tutaj na porównanie własności optycznych wybranych związków DCMP 6. Grupy Układu Okresowego (Podrozdział 5.1). Przeprowadzono pomiary fotoluminescencji, PL, i kontrastu odbicia, RC, w temperaturze 7K w monowarstwach MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 na podłożach SiO_2/Si . W widmach PL pojawia się piki pochodzące od neutralnego ekscytonu (X), trionu (T) i wiele linii emisyjnych oznaczonych jako L_1, \dots, L_4 związanych z bardziej skomplikowanymi procesami emisji światła. Takimi jak na przykład rekombinacja ekscytonu związanego na donorze lub akceptorze. Pomiary przeprowadzone metodą RC wykazują linie X, T i L_0 . Przeprowadzona analiza

względnej amplitudy poszczególnych przejść optycznych w badanych strukturach pozwoliła na wyznaczenie energii ekscytonów i trionów. Różnice w zachowaniu przypisano różnym koncentracjom dwuwymiarowego gazu elektronowego w badanych próbkach. W celu przeprowadzenia pełniejszej identyfikacji mechanizmów fizycznych odpowiedzialnych za dyskutowane powyżej efekty, przeprowadzono pomiary w funkcji temperatury i otoczenia próbki (powietrze i próżnia). Finalnie, stwierdzono, że ekscytony i triony w badanych próbkach stanowią kompleksy (prawie) swobodne, podczas gdy przejścia typu „L” to stany ekscytonowe silnie zlokalizowane na defektach.

W podrozdziale 5.2 doktorantka omawia wpływ podłoża na własności MoS₂. Publikacja z udziałem mgr inż. J. Kutrowskiej-Girzyckiej, dotycząca tego zagadnienia ukazała się w 2019 r. (M. Tamulewicz et al., *Nanotechnology*, **30**, 245708 (2019)). Autorzy zwracają uwagę na fakt skoncentrowania dotychczasowych badań DCMP na pomiarach własności optycznych i mechanicznych. Do momentu pojawienia się omawianej publikacji istniało jedynie kilka doniesień literaturowych na temat własności elektrycznych. Niewiele prac omawiało efekty wpływu podłoża na własności badanych warstw i warstw odseparowanych od podłoża. W omawianej pracy zastosowano ciekawą koncepcję zmiany charakteru podłoża. Wcześniej przygotowane płatki MoS₂ o kontrolowanej ilości monowarstw naniesiono albo na „słupkowate” elektrody z aluminium lub na obszary z wytrawionymi wnękami. Następnie na takich próbkach przeprowadzono pomiary: i) widm Ramanowskich dla określonych modów fononowych i ilości monowarstw MoS₂, ii) analizy względnej intensywności pików ekscytonu i trionu, oraz iii) pracy wyjścia (zmierzonej przy wykorzystaniu mikroskopii sił z użyciem sondy Kelvina). Wyniki opisanych pomiarów wykazują jakościową spójność i potwierdzają hipotezę o zmiennej koncentracji dwuwymiarowego gazu elektronowego w MoS₂, zależną od rodzaju użytego podłoża.

W Podrozdziale 5.2.2 doktorantka opisuje ciekawe eksperymenty przeprowadzone wraz ze współpracownikami. Wykorzystano efekty sprzężenia dwuwymiarowego gazu elektronów w monowarstwach MoS₂ z systemem wzbudzeń fononowych charakteryzujących ten materiał (J. Kutrowska-Girzycka et al. *Solid State Commun.*, **275**, 25 (2018)). W tym celu zastosowano technikę rezonansowego rozpraszania Ramana (RRS) specjalnie nadającą się do badań sprzężenia elektron-fonon. W przypadku monowarstwy MoS₂, wzbudzenie systemu fononów światłem o energii odpowiadającej wartości przejść międzypasmowych badanej struktury prowadziło do pojawienia się nowych pików w widmie Ramana. Koncentrowano się na określeniu natury dyspersyjnego modu ‘b’. Zaproponowana hipoteza wiąże ten mod z dwufononowym, rezonansowym rozpraszaniem Ramanowskim. Proces ten polega na sukcesywnej emisji fononów akustycznych LA i TA w punkcie *K* strefy Brillouina.

Powyższa część recenzji zawierała przegląd badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej p. Joanny Kutrowskiej-Girzyckiej i dotyczących pierwszej grupy badanych materiałów, tzn. dwuchalkogenu metalu przejściowego 6-tej Grupy Układu Okresowego. Wyniki tych badań stanowią wkłady o różnej wadze w poznanie i zrozumienia skomplikowanej natury grupy DCMP..

Zdaniem recenzenta, najważniejsze osiągnięcia uzyskane w ramach realizacji recenzowanej pracy doktorskiej należą do poniżej opisanych dwóch zagadnień. Pierwsze dotyczy WS₂, drugie ReSe₂.

Badania przeprowadzono wykorzystując monowarstwową strukturę WS₂. Mają one istotne znaczenie zarówno z punktu widzenia bogactwa zjawisk fizycznych jak i zastosowań. Ten drugi aspekt dotyczy uzyskiwania energii z otoczenia i chłodzenia laserowego. Wyniki przeprowadzonych badań zawarte są w podrozdziałach „Struktura subtelna trionu w monowarstwach WS₂.(5.3.1) oraz „Mechanizm up-konwersji fotoluminescencji w monowarstwie WS₂.(5.3.2). Przeprowadzone badania opublikowano w pracy J. Jadcak et al.

Nature Communications, **10** (107), p. 1-10, (2019). Najważniejszym moim zdaniem wynikiem jest tutaj demonstracja rekordowej up-konwersji światła padającego o energii 1.85 eV na światło emitowane w energii około 2.0 eV, czyli o 150 meV wyższej. Za ten efekt odpowiedzialne jest silne sprzężenie trion-fonon-ekscyton w pojedynczej warstwie WS₂.

Pomiary prowadzono w 295K wykorzystując pojedynczą warstwę WS₂ na podłożach SiO₂/Si oraz hBN/SiO₂/Si (gdzie hBN oznacza heksagonalny azotek boru). Zastosowano 3 różne grubości hBN. Uzyskane widma fotoluminescencji (PL) charakteryzowały się jakościową różnicą. Dla podłoża SiO₂/Si pojawia się jeden pik PL przypisany przez autorów swobodnemu ekscytonowi „X”. Wraz ze wzrostem grubości warstwy hBN, ta linia spektralna wykazuje istotne przesunięcie w stronę niższych energii. Odpowiedzialna jest za to zmiana energii wiązania ekscytonu i według opinii autorów pracy, zmiana energii przerwy energetycznej E_g. Następuje to w wyniku wyindukowanym obecnością hBN, wzrostem poziomu domieszkowania monowarstwy WS₂. Zaobserwowano również pojawienie się dodatkowych pików w niższej energetycznym obszarze widma PL, przypisanych trionowi, „T” (ujemnie naładowanemu ekscytonowi X) oraz silnie zlokalizowanemu ekscytonowi „L”. Odległość energetyczna pomiędzy ekscytonami X i L to 150 meV. Obserwowany silny wzrost wielkości stosunku intensywności trionu T do ekscytonu X przy zwiększaniu grubości hBN wykorzystano do stwierdzenia zwiększenia się koncentracji dwuwymiarowego gazu elektronowego w monowarstwie WS₂. Autorzy omawianej publikacji twierdzą, że istotną funkcję pełnią tutaj dodatkowo naładowane defekty strukturalne w SiO₂ oraz ich oddziaływanie z elektronami w warstwie WS₂. Z kolei warstwy hBN działają jako bufor ekranujący to oddziaływanie. Następnie powadzona jest szczegółowa analiza zachowania kompleksów ekscytonowych, zależności obserwowanych w pomiarach PL i kontrastu odbicia, w funkcji temperatury. W końcowej fazie analizy mechanizmów up-konwersji PL wykorzystano spektroskopię Ramana i własności polaryzacyjne fononów. Wykazano decydującą rolę procesów wielofononowych w badanym mechanizmie. Wynik ten różni się od doniesień istniejących w literaturze, ale wyczerpujące argumenty przedstawione w pracy J. Jadczyk et al. w pełni przekonują do słuszności podejścia przedstawionego w omawianej publikacji.

Podsumowując, przedstawiona analiza imponuje wielowątkowością rozważanych argumentów. Wszystkie podsystemy badanych struktur zostały wzięte pod uwagę. Dyskutowano: i) rolę podłoża, ii) układu przejść radiacyjnych wraz z defektami i fononami systemu. Omówiona powyżej praca mogłaby indywidualnie służyć jako baza dla przygotowania rozprawy doktorskiej.

Wysoko przeze mnie ocenione badania drugiej grupy materiałów warstwowych dotyczą dwusiarczku renu, ReS₂. Ważną motywacją dla podjęcia tych badań były kontrowersje dotyczące ewolucji charakteru przerwy energetycznej przy przejściu od materiału objętościowego do monowarstwy ReS₂. Część autorów opublikowanych wcześniej prac twierdziła, że przerwa zmienia się ze skośnej na prostą przy osiągnięciu struktury jednowarstwowej. W odróżnieniu od tego wyniku, pojawiły się doniesienia o stałym charakterze prostej przerwy, niezależnie od ilości tworzących próbkę warstw. W publikacji pochodzącej z Scientific Reports (**9**, 1578 (2019)), w której doktorantka występuje jako drugi autor, w przekonujący sposób dowodzi się prostego charakteru przerwy energetycznej, niezależnie od ilości warstw tworzących próbkę. Jest to zgodne z wynikami wykazującymi prostą przerwę energetyczną w bliźniaczym związku ReSe₂ (Ashish Arora et al., Nano Lett., **17**, 3202 (2017)). Podobnie w obu pracach pojawiają się wyniki określające fakt silnej polaryzacji dwóch istniejących tu ekscytonów w całym zakresie „grubości” warstw ReS₂ i ReSe₂. Ekscytony te (trójwymiarowe ekscytony Wanniera) starannie zbadane z udziałem doktorantki w ReS₂ wykazują kierunek dipoli wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych, charakteryzują się bardzo dużymi energiami wiązania ekscytonów (117.5 i 86.6 meV) i są

stabilne w całym zakresie badanych grubości tego półprzewodnika. Dyskutowano również ciekawą zależność energii ekscytonów od grubości struktury ReS₂, tzn. wzrost E_{ex} z obniżeniem ilości monowarstw.

Konkluzja

Analiza przedstawionych rezultatów pozwala stwierdzić, że postawione na początku cele pracy zostały zrealizowane. Na szczególne podkreślenie zasługują:

1. Przygotowanie klarownego tekstu rozprawy o wysokich walorach dydaktycznych.
2. Opanowanie trudnej „preparatyki” badanych struktur, polegającej na precyzyjnej, mechanicznej eksfoliacji warstwowych próbek badanych dwóch grup chalkogenków metali przejściowych. Podkreślenia wymaga potwierdzone informacje wskazująca na nadzwyczajny talent eksperymentatorski doktorantki. Dotyczy to szczególnie umiejętności przygotowania prawidłowo zidentyfikowanych struktur badanych materiałów do pomiarów. Wymagało to opanowania kilku metod identyfikacji liczby monowarstw wykorzystywanych DCTM. Ta umiejętność zagwarantowała przeprowadzenie cennych pomiarów nieobarczonych niepewnością co do rzeczywistej struktury badanych obiektów.
3. Wykorzystanie heksagonalnego azotku boru jako okładek umożliwiło poprawę własności optycznych warstw dwuchalkogenków metali przejściowych oraz podwyższyło trwałość przygotowywanych struktur. Doprowadziło również do wykazania roli otoczenia dielektrycznego w procesach tworzenia trionów i modyfikacji wielkości energii wiązania ekscytonu oraz energii przerwy energetycznej w WS₂ na podłożu z hBN/Si/SiO₂;
4. Opanowanie szeregu technik eksperymentalnych (fotoluminescencji, pobudzonej fotoluminescencji, kontrastu odbicia, spektroskopii Ramanowskiej, mikroskopii sił atomowych) oraz interpretacji uzyskanych przy użyciu tych technik, w wielu sytuacjach złożonych wyników przeprowadzonych pomiarów. Skomplikowana struktura krystalograficzna, szczególnie w przypadku ReS₂ znacznie utrudniała wyprowadzanie właściwych wniosków.

Uwagi końcowe

W przedstawionej recenzji nie pojawiają się poważne uwagi krytyczne. Jest to wynik wysokiego poziomu rozprawy doktorskiej. Natomiast poniżej pragnę zamieścić 2 pytania i sugestię na temat możliwych przyszłych zagadnień, które warto moim zdaniem włączyć do dotychczasowego programu badań .

W przedstawionych zagadnieniach niewiele miejsca zajmuje kwestia możliwej obecności naprężeń w warstwach badanych materiałów. Czy silne wiązania kowalencyjne w płaszczyźnie warstwy lub warstw powodują, że naprężenie wynikające z użycia podłoża SiO₂/Si się nie pojawia?

Czy możliwość domieszkowania hBN, szczególnie na typ-p mogłaby wnieść ważne informacje do zjawisk analizowanych w badanych dwuchalkogenkach, w sytuacji gdy warstwy tych materiałów nanoszone są na podłoża z hBN/SiO₂/Si?

Sugestia: chodzi o wypróbowanie dodatkowego elementu „manipulacji” przygotowanymi strukturami. Podobnie do prac dotyczących podwójnych warstw grafenu (autorstwa między innymi Y. Cao et al. NATURE, **556**, p.43 (2018), NATURE, **556**, p| 80, (2018)), warto zastanowić się nad możliwością układania kolejnych warstw DCMP „skręconych” względem siebie o kontrolowany stopień dezorientacji („magic angle”). W przypadku podwójnych warstw grafenu przygotowanych w taki sposób udało się uzyskać nadprzewodnik i izolator.

PODSUMOWANIE

Bardzo wysoko oceniam rozprawę doktorską Pani magister inżynier Joanny Kutrowskiej-Girzyckiej, Doktorantka wykazała się ponadprzeciętnymi zdolnościami w dziedzinie przygotowania struktur pomiarowych oraz talentem w stworzeniu opisu uzyskanych wyników badań. Wymagało to zrozumienia wielu skomplikowanych mechanizmów fizycznych odpowiedzialnych za obserwowane efekty.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie wymogi określone w ustawie o stopniach i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i dlatego wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Joanny Kutrowskiej-Girzyckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

WNIOSEK na temat wyróżnienia rozprawy doktorskiej.

Wyrażone powyżej pozytywne uwagi na temat istotnego wkładu mgr inż. Joanny Kutrowskiej-Girzyckiej w realizację jej doktoratu, maestria w przygotowaniu do badań szarookiej klasy struktur, obszar zdobytej wiedzy umożliwiającej aktywne współuczestnictwo w interpretacji uzyskanych wyników eksperymentalnych, powodują, że z pełnym przekonaniem występuję o wyróżnienie recenzowanej rozprawy.

Tadeusz Susł