



UNIwersytet  
Warszawski

Wydział Fizyki  
Prof. dr hab. Adam Babiński

Warszawa 29 listopada 2019

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

Rozprawa doktorska pani mgr. Joanny Kutrowskiej-Girzyckiej zatytułowana „Własności optyczne i dynamika sieci dwuwymiarowych kryształów chalcogenków metali przejściowych” została przygotowana na Politechnice Wrocławskiej. Promotorem w przewodzie doktorskim był dr hab. inż. Leszek Bryja, prof. PWr, zaś promotorem pomocniczym dr hab. inż. Joanna Jadezak.

Tematyka rozprawy znakomicie wpisuje się w nurty aktualnych zainteresowań środowisk badawczych. Renesans zainteresowania materiałami o strukturze warstwowej związany jest z sukcesem badaczy grafenu, którzy przypomnieli o możliwości mechanicznej eksfoliacji umożliwiającej uzyskiwanie warstw monoatomowych. Szczególną grupę materiałów dwuwymiarowych stanowią chalcogenki metali przejściowych (TMD). Podstawową cechą charakteryzującą te materiały jest silna zależność ich własności optycznych od grubości. W przypadku materiałów półprzewodnikowych z tej grupy, takich jak np.  $WS_2$ ,  $MoS_2$ ,  $MoS_2$  oraz  $WSe_2$  przerwa energetyczna w limicie monoatomowym zmienia się ze skośnej w prostą. Materiały te charakteryzują się też silnymi oddziaływaniami spin-orbita i dużą energią wiązania ekscytonów. Wraz z silną absorpcją światła z zakresu widzialnego cechy te obiecują szereg zastosowań w optoelektronice i fotowoltaice. Uzasadnia to potrzebę pełnej charakterystyki tych materiałów realizowaną w przedstawionej dysertacji.

Przedstawiona praca składa się z siedmiu rozdziałów. Po wprowadzeniu Autorka opisuje w Rozdziale 2 badane materiały, omawiając ich strukturę krystaliczną, własności elektronowe i dynamikę sieci. Wszystkie te elementy są kluczowe dla dobrego zrozumienia dalszej części rozprawy. W Rozdziale 3 wprowadzono wykorzystywane przez Autorkę techniki eksperymentalne.

Za bardzo interesujący uważam rozdział 4, poświęcony otrzymywaniu pojedynczych warstw chalcogenków metali przejściowych. W badaniach wykorzystywano unikatowe materiały objętościowe hodowane w grupie prof. Y.S.Huanga z Tajwanu. Cienkie warstwy uzyskiwano za pomocą eksfoliacji mechanicznej, co szczegółowo opisuje Autorka. Ważnym elementem tej procedury jest też odkładanie cienkich warstw na właściwe podłoże. Autorka szczegółowo opisuje wpływ interferencji na podstawowe własności optyczne monowarstw TMD prezentując wyniki symulacji wykonanych w języku Python w środowisku Anaconda 3, umożliwiającym obliczanie intensywności sygnału emitowanego ze struktury warstwowej. Wyniki symulacji porównano z wynikami uzyskanymi dla warstwy hBN odłożonego na różnych podłożach.



Zasadniczą część rozprawy stanowi Rozdział 5, w którym przedstawiono wyniki badań własności optycznych najczęściej badanych związków półprzewodnikowych wolframu/molibdenu i siarki/selenu. Analiza ta obejmuje dokładną charakteryzację optyczną monowarstw tych czterech półprzewodnikowych materiałów TMD.

Przedstawiono w szczególności wyniki pomiarów fotoluminescencji oraz odbicia w tych związkach w funkcji temperatury. Autorka zaproponowała między innymi identyfikację przejścia optycznego oznaczonego jako  $L_0$  w widmach kontrastu fotoodbicia monowarstwy  $WS_2$  jako stanu międzypolinowego trionu o konfiguracji singletu spinowego elektronów. Niewątpliwie znaczenie ma także studium porównawcze własności optycznych badanych monowarstw odłożonych na podłożach z  $SiO_2/Si$  oraz heksagonalnego azotku boru (hBN). Autorka obserwuje wyraźne zawężenie linii emisyjnych w fotoluminescencji tych drugich struktur w porównaniu z pierwszymi. W mojej opinii, obserwacja, że ten dramatyczny efekt jest wynikiem odłożenia monowarstwy TMD na hBN i nie wymaga przykrycia go dodatkową warstwą hBN (co jest zwykle raportowane w literaturze) jest bardzo istotna i może mieć znaczenie dla lepszego zrozumienia procesów zachodzących w heterostrukturach van der Waals.

Kontynuacją analizy wpływu otoczenia na własności optyczne monowarstw półprzewodnikowych materiałów TMD jest porównanie widm tych próbek w próżni i w warunkach normalnych. W zgodzie z wcześniejszymi raportami, Autorka zaobserwowała wyraźny wpływ ciśnienia na koncentrację elektronów w badanych próbkach. Wyniki te są w dysertacji jedyne wzmiankowane, choć widać w nich potencjał bardziej szczegółowej analizy w funkcji ciśnienia, a także składu gazu atmosferycznego. Jak się wydaje możliwe byłoby wypełnienie kriostatu np. „suchym” azotem pod kontrolowanym ciśnieniem i bardziej dokładne wyznaczenie obserwowanej zależności. Bardzo skrupulatnie Autorka przeanalizowała także wpływ podłoża na własności warstw  $MoS_2$  i  $WS_2$  odłożonych na specjalnie przygotowanych podłożach obserwując zmiany koncentracji w funkcji zastosowanego podłoża.

Analizując rozpraszanie Ramana w monowarstwie  $MoS_2$ , Autorka skoncentrowała się na tzw. modzie  $b$ . Przedstawiając wyniki pomiarów w funkcji temperatury i długości fali światła pobudzającego potwierdziła ona rezonansowy charakter tego modu. Zauważyła przy tym, że energia tego modu zależy silniej od temperatury i energii światła niż było to wcześniej raportowane. Wyjaśnienie tej niezgodności nie wykracza poza ogólne powiązanie jej z koncentracją nośników. Także powiązanie modu  $b$  z procesem angażującym fonony akustyczne z punktu K strefy Brillouina nie wydaje się być odpowiednio dobrze uzasadnione. Jednak na wyróżnienie zasługuje bardzo staranne wykonanie doświadczenia, wnoszące ważne informacje dla badaczy zainteresowanych naturą drgań sieci krystalicznej materiałów dwuwymiarowych.

Bardzo ciekawym zjawiskiem jest up-konwersja fotoluminescencji obserwowana w monowarstwach  $WS_2$ . Luminescencja w temperaturze pokojowej o energii wyższej o około 150 meV od energii pobudzenia miała intensywność rosnącą wykładniczo z mocą pobudzenia, co powiązано w z procesem wielofononowym. Dodatkowo przeprowadzono szczegółową analizę



wpływu energii pobudzenia na intensywność tej luminescencji w niskich oraz średnich temperaturach i wyznaczono wartości zysku energetycznego w tych procesach.

W Rozdziale 6 Autorka opisuje właściwości optyczne siarczku renu ( $\text{ReS}_2$ ), stosunkowo słabiej zbadanego związku TMD, charakteryzującego się istotną anizotropią w płaszczyźnie. Analizując luminescencję i kontrast odbicia tego materiału z rozdzielczością polaryzacyjną Autorka znalazła dwie serie stanów ekscytonowych  $X_1$  oraz  $X_2$ . Stany wzbudzone tych ekscytonów opisała modelem wodoropodobnym, zaś dopasowanie zależności eksperymentalnej ich energii zgodne jest z ich powiązaniem z tą samą przerwą energetyczną. Sugeruje to różne zredukowane masy efektywne tych kompleksów. Ciekawe są też wyniki pomiaru pobudzenia fotoluminescencji związanej z emisją ekscytonu  $X_2$ . Autorka stwierdza, że taką samą zależność zaobserwowała dla ekscytonu  $X_1$ , ale w pracy zabrakło odpowiedniego wykresu. Ponadto na Rys. 6.3 ujawnia się bogata struktura widma rozpraszania Ramana w badanym kryształ. Autorka prezentuje typowe widmo takiego rozpraszania jednak, jak się wydaje, informacja zawarta na Rys. 6.3. nie została w pełni przeanalizowana. W szczególności jak widać na tym rysunku, intensywność poszczególnych modów ramanowskich silnie zależy od energii pobudzenia, co sugeruje zaangażowanie procesów rezonansowych. Bardziej dokładna analiza tych wyników przyniosłaby z pewnością szereg nowych konkluzji wykraczających poza stan aktualnej wiedzy. Kontynuując analizę własności optycznych  $\text{ReS}_2$  Autorka zaprezentowała także skrupulatnie wykonaną analizę grubości poszczególnych elementów niejednorodnego kryształu  $\text{ReS}_2$ . Pozwoliło na analizę zależności luminescencji  $\text{ReS}_2$  w funkcji grubości płatka. Niestety w pomiarach tych nie widać dobrze rozdzielonych stanów wzbudzonych omawianych wcześniej ekscytonów.

Pracę podsumowuje Rozdział 7 prezentujący pokrótce uzyskane wyniki. Autorka przedstawia dalej bibliografię i dodatki obejmujące wykaz skrótów oraz wykaz dorobku, na którym znajdują się publikacje w uznanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

Oceniając przedstawioną rozprawę stwierdzam, że za najsilniejszą stroną tej dysertacji uważam bardzo precyzyjne pomiary wykonane przy użyciu technik mikroskopowych, także w warunkach zmiennych temperatur i z rozdzielczością polaryzacyjną. Dowodzą one bez wątplenia umiejętności eksperymentalnych Autorki i wskazują na potencjał jej rozwoju jako dojrzałej badaczki. Bardzo interesujący jest też szczegółowy opis technik przygotowania badanych próbek. Należy podkreślić, że w przypadku atomowocienkich warstw materiałów dwuwymiarowych jest to element krytyczny i opanowanie tej technologii stanowi ogromną wartość dodaną, potwierdzającą umiejętności Autorki i uzasadniającą wysoką ocenę jej pracy. W dysertacji przedstawiono też szereg wyników, które mogą zainteresować środowisko badaczy materiałów dwuwymiarowych, co także świadczy bardzo dobrze o jej jakości.

Z obowiązku recenzenta wynika też konieczność wskazania słabszych stron ocenianej rozprawy. Oprócz uwag wymienionych poprzednio są to pewne stwierdzenia, wynikające być może ze skrótów myślowych, które warto jednak przeanalizować, aby w przyszłości ustrzec się podobnych potknięć.



Na str. 17 Autorka pisze, że *Ze względu na symetrię mod  $E''$  ( $E_{1g}$ ) nie jest obserwowalny w wykorzystywanej do pomiarów rozpraszania Ramana w niniejszej pracy geometrii rozpraszania wstecznego*. Sugeruje to, że niemożność obserwacji tego modu jest związana z rozpraszaniem wstecznym, podczas gdy dopiero rozpraszanie wsteczne wraz z pobudzeniem prostopadłym do powierzchni kryształu jest warunkiem tej nieobecności. Mod  $E''$  wymaga do obserwacji w rozpraszaniu wstecznym światła o składowej pola elektrycznego prostopadłej do płaszczyzny struktury, co jest eksperymentalnie trudne, ale nie niemożliwe.

Na str. 57 czytamy: *Związki molibdenu wykazują podobną zależność temperaturową stanów X oraz T do związków wolframu*. Trudno się zgodzić z taką opinią patrząc na Rys. 5.6, gdzie te wyniki przedstawiono. W istocie w przypadku związków wolframu, intensywność linii X i T rośnie z temperaturą w zakresie do 80K (trion w  $WSe_2$ ) lub 160K (pozostałe przypadki), a dopiero w wyższych temperaturach maleje, podczas gdy w przypadku związków molibdenu intensywności te maleją w całym zakresie temperatur. Nieścisłość ta ma związek z szerszym kontekstem porównania widm emisyjnych związków wolframu i molibdenu. Autorka zauważa, że w widmie tych pierwszych obserwuje się szereg linii poniżej emisji ekscytonu i trionu. Nie proponuje jednak w jasny sposób wyjaśnienia tego zjawiska. Jak się wydaje, kluczowa dla jego zrozumienia jest konfiguracja pasm w punkcie K strefy Brillouina w związkach wolframu. Ekscyton ciemny (nieaktywny optycznie ze względu na spin) ma niższą energię niż ekscyton jasny (jak to widać na Rys. 5.21). Wzrost temperatury powoduje wyższe obsadzenie termiczne ekscytonów jasnych w tych związkach i początkowy wzrost intensywności luminescencji.

Pewną drobną nieścisłość znaleźć można także na str. 63. Autorka pisze, że *określenia ilości warstw dokonano na podstawie analizy różnicy częstości obserwowanych modów ramanowskich...*. Na str. 64 czytamy, że *niezależnie od podłoża, ze wzrostem ilości warstw widoczne jest zwiększenie wartości różnicy częstości między modami, ... o wartościach zgodnych z prezentowanymi w literaturze*. Czytelnik może czuć się nieco zagubiony porównując te stwierdzenia, gdyż skoro grubość warstwy określono na podstawie różnicy częstości odpowiednich modów, to nie może zaskakiwać obserwacja, że różnice te są zgodne z tak określoną grubością.

W podsumowanie stwierdzam, że pomimo tych drobnych uwag krytycznych przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie ustawowe wymogi i wnoszę o dopuszczenie mgr Joanny Kutrowskiej-Girzyckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, doceniając zawarte w rozprawie osiągnięcia naukowe, a także treść i formę rozprawy doktorskiej, która w jasny sposób przedstawia wyniki uzyskane przez Autorkę, wnoszę o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny rozprawy zatytułowanej: *Własności optyczne i dynamika sieci dwuwymiarowych kryształów chalcogenków metali przejściowych*.