



Politechnika Wrocławska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Dr hab. inż. Leszek Bryja, prof. uczelni

Wrocław, 30.12.2019r.

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Politechnika Wrocławska

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Grzeszczyk zatytułowanej: „Rozpraszanie Ramana w cienkich warstwach tellurku molibdenu (MoTe_2)”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Magdaleny Grzeszczyk została wykonana w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Jej promotorem był prof. dr hab. Adam Babiński, a promotorem pomocniczym dr Maciej Molas.

Tematyka rozprawy dotyczy bardzo aktualnych zainteresowań środowisk naukowych związanych z badaniami materiałów warstwowych. Materiały warstwowe stały się obiektem bardzo intensywnych badań po otrzymaniu grafenu, pojedynczej, dwuwymiarowej warstwy węgla i odkryciu jej niezwykłych własności fizycznych związanych z realizacją w tym materiale fermionów Diraca (Nagroda Nobla 2010). Największą uwagę naukowców skupiły warstwowe, półprzewodnikowe dwuchalkogenki metali przejściowych (ang. transition metal dichalcogenides –TMDC) o wzorze strukturalnym MX_2 , (gdzie $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), a w szczególności pojedyncze warstwy tych materiałów (monowarstwy). Choć podobnie do grafenu monowarstwy TMDC wykazują zasadnicze różnice w stosunku do ich trójwymiarowych kryształów macierzystych, to jednak szereg podstawowych właściwości fizycznych wyraźnie je odróżnia. Podobnie jak w grafenie, również w monowarstwach TMDC minimum pasma przewodnictwa i maksimum pasma walencyjnego położone są w binarnie indeksowanych narożach $\text{K}^\pm$ dwuwymiarowej heksagonalnej strefy Brillouina, ale w przypadku monowarstwy TMDC przerwa energetyczna jest otwarta (masywne fermiony) i znajduje się w zakresie widzialnym promieniowania elektromagnetycznego, najbardziej korzystnym ze względu na zastosowania w optoelektronice. Monowarstwy TMDC nie posiadają środka inwersji,



co w połączeniu z silnym oddziaływaniem spin-orbita prowadzi do silnego rozszczepienia spinowego pasm walencyjnego i przewodnictwa w punktach $K^{\pm}$, o przeciwnym znaku dla dolin o przeciwnych indeksach. Sprzężenie spinowo-dolinowe powoduje również silną zależność reguł wyboru dla przejść optycznych od długości i polaryzacji fali elektromagnetycznej, co pozwala na kreację światłem nośników prądu o określonej orientacji spinowej. Ze względu na silne ograniczenie przestrzenne i zredukowane ekranowanie dielektryczne ekscytyny, związane kulombowsko pary elektron dziura, posiadają energie wiązania rzędu setek meV, co sprawia, że są one stabilne nawet w temperaturach pokojowych. W materiałach tych występuje również bardzo silne sprzężenie elektron-fonon i dodatkowo energie fononów są porównywalne z energiami wiązania trionów, tj. energiami wiązania dodatkowego elektronu lub dziury do neutralnego ekscytynu. Wszystkie te własności monowarstw, jak również w pewnych przypadkach, dwuwarstw i kilku warstw, prowadzą w tych dwuwymiarowych kryształach do szeregu unikalnych efektów fizycznych jak również stwarzają nowe możliwości dla zastosowań w optoelektronice, spintronice, up-konwersji, chłodzeniu kwantowym czy fotowoltaice.

Grupy badawcze z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego włączyły się od samego początku w światowe badania atomowo cienkich struktur chalcogenków metali przejściowych. Badania widm rozpraszania Ramana w cienkich warstwach tellurku molibdenu przeprowadzone przez doktorantkę wpisują się znakomicie w kontynuację i rozszerzenie tych badań.

Wyniki przedstawione przez doktorantkę w rozprawie doktorskiej zostały częściowo opublikowane w 4 artykułach o wysokich impact factorach: Scientific Reports (2018), MRS Advances (2017), Nanophotonics (2017) i 2D Materials (2016). Wyniki całkiem ostatnich badań zostały wysłane do recenzji (arxiv:1908.10225 (2019)). W 3 pracach doktorantka jest pierwszym autorem a w 2 drugim. Poza tymi pracami doktorantka jest współautorem w 10 innych artykułach.

Rozprawa doktorska mgr Magdaleny Grzeszczyk składa się z dziewięciu rozdziałów, dziesiątego rozdziału podsumowania i liczy sto piętnaście stron, łącznie z bibliografią.



W rozdziale 1 doktorantka zawarła ogólne informacje dotyczące materiałów warstwowych w szczególności dwuwymiarowych półprzewodnikowych dwuchalkogenków metali przejściowych (autorka używa równie poprawnej nazwy dichalkogenki).

W rozdziale 2 opisane są podstawowe własności kryształów dwutellurku molibdenu, MoTe_2 zarówno w postaci trójwymiarowej (objętościowej) jak i cienkich warstw. Przedstawiono, ważne z punktu widzenia badań doktorantki, informacje na temat struktury krystalicznej MoTe_2 jak i zależności dyspersyjne energii elektronów i fononów pomiędzy najbardziej wybranymi punktami strefy Brillouina (Γ , K, M).

W rozdziale 3 autorka przedstawiła różne metody otrzymywania cienkich warstw materiałów warstwowych od kilku warstw do monowarstwy oraz omówiła różne metody określania grubości struktur, tj. ilości otrzymanych warstw, między innymi metodami obserwacji kontrastu odbicia i mikroskopii sił atomowych.

W rozdziale 4 doktorantka przedstawiła skrótowo teoretyczne podstawy spektroskopii rozpraszania Ramana. Wprowadziła też notację używaną w teorii grup przy opisie symetrii badanych struktur krystalograficznych.

W rozdziałach od 5 do 9 doktorantka przedstawiła główne rezultaty swoich badań zawarte w rozprawie doktorskiej.

W rozdziale 5 opisała bardzo szczegółowo metody jakie stosowała przy wytwarzaniu badanych warstw (od kilku do pojedynczej warstwy). Opisała też układy pomiarowe, które używała w swoich badaniach, w tym ten, który zbudowała samodzielnie.

W rozdziale 6 autorka przeprowadziła bardzo szczegółową identyfikację optycznych modów fononowych w MoTe_2 poczynając od monowarstwy, poprzez warstwy o określonej liczbie monowarstw do materiału objętościowego. Identyfikacja modów zarówno drgań wewnątrzwarstwowych, obserwowanych przy wyższych energiach od 120 cm^{-1} do 360 cm^{-1} (mody E_{1g} , A'_1/A_{1g} , E'/E'_{2g} , $A'_1/A_{1g}(2)$, ω_2 , ω_3 , ω_5 , ω_6) jak i międzywarstwowych, obserwowanych przy niższych energiach od kilkunastu do kilkudziesięciu cm^{-1} (mody oddychające BM i ścinające SM) została przeprowadzona w badaniach polaryzacyjnie rozdzielonych (polaryzacje liniowe) widm Ramana, w konfiguracjach, w których płaszczyzny monowarstw ułożone były zarówno prostopadle jak i równoległe do kierunku rozchodzenia się



fali elektromagnetycznej lasera pobudzającego. W tej drugiej konfiguracji zaobserwowano po raz pierwszy mod o symetrii E_{1g} . Przeprowadzona w tym rozdziale analiza widm rozpraszania Ramana z warstw MoTe_2 o różnej grubości jest dobrym wstępem do omówienia dalszych badań doktorantki.

Wyniki badań przedstawione w rozdziałach od 7 do 9 stanowią najważniejszą i zdaniem recenzenta najbardziej wartościową część badań doktorantki.

W rozdziale 7 doktorantka przedstawiła wyniki badań zależności widm rozpraszania Ramana od ilości monowarstw MoTe_2 . Na podstawie bardzo szczegółowych badań niskoenergetycznych modów wyznaczyła stałe siłowe oddziaływań międzywarstwowych oraz pomiędzy warstwami MoTe_2 i podłożem. Stałe siłowe, wyznaczone w ramach modelu liniowego, porównano z wcześniejszymi danymi literaturowymi zarówno dla MoTe_2 jak również innych dwuchalkogenków metal przejściowych. Doktorantka zauważyła, że stałe te są podobne dla wszystkich TMDC co tłumaczy wspólną cechę tych materiałów jaką jest łatwość otrzymywania mono- i wielowarstw poprzez mechaniczną eksfoliację. Przeprowadziła też bardzo wnikliwe badania modów wewnątrzwarstwowych. Pokazała, że mody poza-płaszczyznowe o symetrii A'_1/A_{1g} podlegają tzw. rozszczepieniu Davydova, wynikającemu z faktu że atomy telluru w sąsiednich monowarstwach mogą drgać w zgodnych lub przeciwnych fazach. Doktorantka przeprowadziła dokładną analizę tych rozszczepień w zależności od liczby warstw. Pokazała też, że nieaktywny w widmach Ramana pojedynczej warstwy mod $A'_1/A_{1g}(2)$ staje się aktywny dla dwóch warstw a jego rozszczepienie i poszerzenie ze zwiększaniem się liczby monowarstw nie jest związane z rozszczepieniem Davydova, ale z efektami powierzchniowymi. Jak pokazano w ostatnio raportowanych badaniach spektroskopowych własności optyczne monowarstw TMDC znacznie się poprawiają poprzez umieszczenie ich na, lub pomiędzy wysokiej jakości warstwami przeźroczystego heksagonalnego azotku boru, h-BN. Doktorantka zmierzyła i przeprowadziła dokładną analizę porównawczą takich struktur. Porównała widma rozpraszania Ramana dla 2 lub 3 monowarstw MoTe_2 umieszczonych: a) bezpośrednio na SiO_2 , b) położonych na SiO_2 ale przykrytych warstwą h-BN, c) pomiędzy warstwami h-BN i d), na warstwie h-BN.



Doktorantka przeprowadziła bardzo precyzyjne pomiary niskoenergetycznych modów ścinających i oddychających. Przeprowadziła bardzo wnikliwą analizę rozszczepienia i ewolucji energetycznej tych modów w ramach modelu łańcucha liniowego. Jest to po raz pierwszy raportowana tak szczegółowa analiza oddziaływań monowarstw MoTe_2 z warstwami h-BN. Doktorantka przeprowadziła też w tych strukturach badania ewolucji modów wysokoenergetycznych i pokazała wpływ oddziaływań pomiędzy warstwami MoTe_2 a warstwami h-BN na ewolucję energii i kształtu modów A'_1/A_{1g} , E'/E_{1g} , $A'_1/A_{1g}(2)$. Wyniki tych badań mogą być bardzo cenne dla dalszych badań podobnych struktur monowarstw TMDC.

W rozdziale 8 doktorantka przedstawiła badania ewolucji widm rozpraszania Ramana w próbkach MoTe_2 o różnej ilości warstw w funkcji energii pobudzenia przy użyciu sześć różnych laserów pracy ciągłej, pokrywających szeroki zakres spektralny od $\lambda=514,5$ nm ($E=2,41$ eV) do $\lambda=785$ nm ($E=1,58$ eV) co pozwoliło na przeprowadzenie badań widm rozpraszania Ramana zarówno w reżimie rezonansowego jak i poza-rezonansowego pobudzenia. Tak jak w poprzednich rozdziałach badane były zarówno mody wewnątrz- jak i poza-warstwowe. Wykazując się bardzo dużą wiedzą doktorantka przeanalizowała starannie wpływ zarówno gęstości stanów elektronowych, interferencji kwantowych jak i oddziaływań ekscyton-fonon na kształt i intensywność poszczególnych linii widmowych w zależności od energii lasera pobudzającego.

W rozdziale 9 przedstawione są wyniki pomiarów zależności widm rozpraszania Ramana struktur MoTe_2 o różnej ilości monowarstw od temperatury otoczenia. Pomiary przedstawione w tym rozdziale przeprowadzono przy użyciu dwóch laserów o nieznacznie różniących się energiach 1,91 i 1,96 eV, co jednak umożliwiło doktorantce zaobserwowanie szeregu ciekawych własności. Zaobserwowano między innymi dotychczas nieobserwowane efekty: 1) Pojawienie się w widmach rozpraszania Ramana dla 3 warstw nowego modu, w pobliżu modu A'_1 , przy pobudzaniu linią lasera o energii 1,91 eV. Mod ten zinterpretowano jako aktywny w podczerwieni (IR) mod A''_1 uaktywniający się widmach rozpraszania Ramana ze względu na rezonansowe warunki pobudzenia oraz możliwy nieporządek w strukturze,



2) Wygaszanie modu A_1 przy pobudzaniu laserem o energii 1,96 eV w pobliżu 200 K, co pokazuje na silną zależność wzbudzenia tej linii od struktury pasmowej. Wyniki tego rozdziału są rozszerzeniem wyników rozdziału 8 i wzajemnie się uzupełniają.

W ostatnim rozdziale 10 doktorantka krótko podsumowała wyniki swoich badań zawartych w rozprawie doktorskiej.

W przedstawionej recenzji nie pojawiają się uwagi krytyczne, co jest wynikiem wysokiego poziomu rozprawy doktorskiej. Praca jest napisana starannie i poprawnie od strony językowej. W rozprawie znalazłem tylko kilka nieistotnych literówek. Przy analizie i porównaniu wyników badań widm rozpraszania Ramana w mono- i wielowarstwach MoTe_2 doktorantki z wynikami badań podobnych widm w innych dwuchalkogenkach metali przejściowych nasunęły mi się następujące pytania: 1) W rozdziale 8 doktorantka przedstawiła wyniki badań widm rozpraszania Ramana używając między innymi jednej z linii przestrajalnego laser barwnikowego z barwnikiem DCM, $\lambda=626,8$ nm ($E=1,98$ eV). Na podstawie analizy wyników doktorantka stwierdza, że energia fotonów odpowiadających temu pobudzaniu jest w rezonansie z pewnymi charakterystykami struktury pasmowej. Dlaczego nie pokuszono się o przeprowadzenie badań widm rozpraszania Ramana przy ciągłej zmianie długości fali (energii fononów) lasera DCM od $\lambda=610$ do 680 nm, która mogłaby dostarczyć dodatkowych informacji o badanych strukturach? 2) Drugie pytanie jest częściowo związane z pierwszym. Energie przejść ekscytonów A i B w monowarstwie MoTe_2 w temperaturze $T=4\text{K}$ wynoszą odpowiednio $E=1,095$ eV ($\lambda=1132$ nm) i $E=1,345$ eV ($\lambda=922$ nm). Energia te, a szczególnie ekscytonu B są osiągalne w przestrajalnym laserze Tytan-Szafir. Czy były podejmowane próby badań rezonansowych widm rozpraszania Ramana w tym zakresie? 3) W pracy przedstawione są bardzo szczegółowe i dogłębne badania polaryzacyjnie rozdzielonych widm rozpraszania Ramana przy wykorzystaniu polaryzacji liniowych. Jak zostało powyżej przytoczone bardzo ważną własnością pojedynczych warstw TMDC jest silne rozszczepienie spinowe pasm przewodnictwa i walencyjnego, umożliwiające selektywne pobudzanie nośników prądu o zadanym spinie, poprzez odpowiedni dobrane energii fotonów światła spolaryzowanego kołowo.



Rezonansowe pobudzanie światłem spolaryzowanym kołowo ma również silny wpływ na widma rozpraszania Ramana, co obserwowano w innych monowarstwach TMDC. Czy podobne badania były przeprowadzane w pracy doktorantki?

W podsumowaniu, oceniam bardzo wysoko wyniki uzyskane przez doktorantkę. Wyniki są oryginalne. Część z nich jest raportowana po raz pierwszy a część jest powtórzeniem i rozszerzeniem wyników otrzymanych przez innych autorów, co nie umniejsza osiągnięć doktorantki, gdyż materiały będące przedmiotem badań przedstawionych w rozprawie są bardzo intensywnie badane na całym świecie. Potwierdzenie, jak i dostarczenie nowych danych na temat tych materiałów jest bardzo przydatne dla dalszych badań podstawowych jak również przy wykorzystaniu tych materiałów w konstrukcji przyrządów optoelektronicznych nowej generacji.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie wymagania określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i dlatego też wnioskuję o dopuszczenie mgr Magdaleny Grzeszczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, oceniając bardzo wysoko zawarte w rozprawie osiągnięcia naukowe mgr Magdaleny Grzeszczyk, a także jej wysokie umiejętności w przeprowadzaniu eksperymentów i przygotowaniu unikalnych struktur badanych materiałów wnoszę o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny rozprawy zatytułowanej: „Rozpraszanie Ramana w cienkich warstwach tellurku molibdenu (MoTe_2)”.

Lukasz Bryjcie