

Prof. dr hab. inż. Mariusz Zdrojek
Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej
Koszykowa 75, 00-662 Warszawa
tel. 22 234 71 70
mariusz.zdrojek@pw.edu.pl
www.nano.fizyka.pw.edu.pl

Warszawa, 30.12.2019

**Recenzja rozprawy doktorskiej
Magdaleny Grzeszczyk**

Praca doktorska Magdaleny Grzeszczyk zatytułowana „Rozpraszanie Ramana w cienkich warstwach tellurku molibdenu (MoTe_2)” zrealizowana była w Instytucie Fizyki Doświadczalnej na Wydziale Fizyki UW pod kierunkiem prof. Adama Babińskiego oraz dr Macieja Molasa.

Manuskrypt pracy doktorskiej składa się przede wszystkim z dziesięciu rozdziałów zawierających część literaturową (1-4) i eksperymentalną (5-9), oraz zawiera podsumowanie głównych osiągnięć pracy (10), kończąc na bogatej liście referencji (w sumie 137). Dodatkowo w rozdziale 10 pracy zamieszczono wykaz dorobku naukowego doktorantki, na który składa się współautorstwo 15 publikacji w recenzowanych periodykach naukowych, z czego wszystkie dość mocno związane są z tematyką rozprawy doktorskiej (w 4 z nich doktorantka jest pierwszym autorem) oraz wykaz wystąpień konferencyjnych prezentowanych przez autorkę (2 referaty i 5 plakatów). Całkowita liczba cytowań wspomnianych prac wynosi 182 według Web of Science i 235 według Google Scholar, a jej index Hirsha wynosi 6, co jest wynikiem zdecydowanie wybitnym biorąc pod uwagę początkowy etap kariery naukowej p. Grzeszczyk. Należy również podkreślić, że autorka była kierownikiem projektu Preludium (NCN) wpisującego się w tematykę podjętą w swojej pracy doktorskiej oraz uczestniczyła w projektach Harmonia, Opus (prof. Babiński) czy TEAM (prof. Potemski, prof. Kossacki), co zapewne przekłada się na jej bogate doświadczenie w pracach nad materiałami o strukturze dwuwymiarowej.

Pierwszy rozdział manuskryptu obejmuje ogólny i skrócony opis zagadnień związanych z materiałami warstwowymi o strukturze dwuwymiarowej ze szczególnym uwzględnieniem dichalkogenków metali przejściowych (TMD), będący tłem do podjętej w dalszej części manuskryptu tematyki badawczej. Autorka sygnalizuje w tym rozdziale wybrane i podstawowe właściwości struktury krystalicznej materiałów z rodziny TMD oraz ich strukturę elektronową, zwracając uwagę na materiały w fazie półprzewodnikowej.

W kolejnym rozdziale autorka przechodzi już do opisu właściwości ditellurku molibdenu (MoTe_2). Zwracam tutaj uwagę na nazewnictwo gdyż tytuł rozprawy mówi o tellurku molibdenu co nie jest precyzyjnym określeniem materiału badanego w pracy. Autorka opisuje dokładniej strukturę krystaliczną i pasmową MoTe_2 , wymieniając różne fazy krystalograficzne tego materiału oraz jaki mają one wpływ na kształt pasm i formowanie się przerwy energetycznej. Autorka zwraca uwagę na istotną cechę materiałów TMD, mianowicie transformacje przerwy skośnej w prostą przy przejściu z materiałów wielowarstwowego w monowarstwę. Omawiane są również ekscytyny związane ze

ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl

strukturą pasmową MoTe_2 . Następnie bardzo krótko opisana jest struktura fononowa tego materiału.

Rozdział trzeci dotyczy metod przygotowania próbek, w którym autorka przybliży doniesienia literaturowe na ten temat ale również pokazuje swoje próbki wykonane metodą eksfoliacji mechanicznej na odpowiednim podłożu. Co istotne autorka przedstawia metodę transferu eksfoliowanych płatków, ważną w kontekście tworzenia heterostruktur. W tym rozdziale opisane są również metody komplementarne użyte w pracy do charakteryzacji MoTe_2 – mikroskopia optyczna i mikroskopia siła atomowych.

Główna metoda badawcza czyli spektroskopia Ramana opisana jest dokładniej w rozdziale czwartym. Autorka przybliży w nim ważne elementy z teorii grup pozwalające zrozumieć istotę drgań własnych kryształów i ich symetrię, co jest niezwykle istotne w interpretacji widm ramanowskich. Zjawisko Ramana opisane jest zarówno w ujęciu klasycznym jak i kwantowym, w bardzo przystępny i zrozumiały sposób, co nie zdarza się zbyt często w opisach teorii ramanowskiej. Przejście od opisu drgań cząstki do drgań sieci jest jednak trochę zbyt powierzchowne.

Rozdział piąty dotyczy metodologii przygotowania próbek do badań oraz opisu układu eksperymentalnego do badań ramanowskich. W pierwszej części autorka opisuje proces przygotowania płatków MoTe_2 zmodyfikowaną metodą mechanicznej eksfoliacji połączonej z procesem transferu. Procedura jest dokładnie opisana i zapewne powtarzalna. Brakuje mi jednak informacji w jakim środowisku wykonane były próbki – powietrze, gazy obojętne? Z uwagi na to iż niektóre materiały z rodziny TMD są niezwykle czułe na czynniki zewnętrzne jest to szczególnie istotny aspekt przygotowania próbek. Autorka na końcu rozdziału 5.1 tylko zdawkowo wspomina o tym fakcie nie udowadniając czy proces utleniania czy zanieczyszczania powierzchni próbek nie jest znaczący w czasie przygotowania próbek. Komentarz w kwestii stabilności MoTe_2 w powietrzu byłby pożądanym. W drugiej części rozdziału doktorantka opisuje układ eksperymentalny wykorzystywany w pracy, wraz z dostępnymi liniami wzbudzającymi. Słusznie wspomniana jest moc lasera, która powinna być istotnie niska aby nie niszczyć lub modyfikować badanych warstw, co nie jest trudne. Właściwie bardziej miarodajną wielkością jest gęstość mocy, bo używając mocy 0.1 mW na odpowiednio małym obszarze również możemy doprowadzić do modyfikacji próbki. Jaka była plamka lasera (w ognisku) używana do pomiarów?

Rozdział szósty rozpoczyna serię najciekawszych i najważniejszych przestań manuskryptu. Rozdział dotyczy identyfikacji modów fononowych ditellurku molibdenu (tutaj nazwa już poprawna!). Autorka pokazuje nisko- i wysokoenergetyczne widma Ramana w funkcji ilości warstw oraz dla różnych konfiguracji (XX i XY) wspomagane widmami zależnymi od kąta, identyfikując tzw. mody ścinające i oddychające. Bardzo ciekawie wyglądają różnice widm w dla obu konfiguracji. Identyfikacja widm w niskich temperaturach przynosi kolejne ciekawe informacje w postaci szeregu słabszych modów drgań, niewidocznych w temperaturze pokojowej, wywodzące się z procesów wyższych rzędów.

Kolejny rozdział opisuje dokładniej wpływ grubości MoTe_2 na widma ramanowskie. Autorka pokazuje ciekawą ewolucję niskoenergetycznych ($<40 \text{ cm}^{-1}$) widm Ramana w funkcji ilości warstw (od 1 do 7), w temperaturze pokojowej, wskazując poszczególne mody i gałęzie. Podobna analiza przedstawiona jest dla drgań w płaszczyźnie warstwy, pokazując równie ciekawą ewolucję energii fononów w funkcji liczby warstw. W



ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl

szczegółności niezwykle interesujące jest różne rozszczepienie modów A_{1g}/A' , w zależności od parzystej/nieparzystej liczby warstw w badanej próbce. W kolejnej części rozdziału autorka opisuje badania ramanowskie przeprowadzone na dużo bardziej skomplikowanych strukturach – heterostrukturach MoTe_2/hBN , w celu pokazania wpływu podłoża i liczby warstw na widmo Ramana. W pierwszej kolejności przedstawiono niskoenergetyczne widma Stokesa/anty-Stokesa dwu- i trójwarstw w różnych konfiguracjach z podłożem (Si lub hBN) pokazując różnice w energii fononów spowodowane różną konfiguracją heterostruktury, przez co różnymi siłami oddziaływania z podłożem. Autorka wprowadza prosty model uwzględniający oddziaływania z podłożem wyznaczając ewolucję energii fononów w zależności od różnych stałych siłowych. Niskoenergetyczne widma Stokesa/anty-Stokesa dwu- i trójwarstw w różnych konfiguracjach z podłożem (Si lub hBN) dla pobudzenia nierezonansowego są również prezentowane w tym rozdziale. W kolejnej części rozdziału przeanalizowano wpływ warstw hBN na mody wysokoenergetyczne, dla 2 i 3 warstw MoTe_2 , wskazując odpowiednie różnice w trendach ewolucji energii poszczególnych fononów.

Różna energia pobudzenia jest niezwykle istotna w badaniach Ramanowskich, co dobitnie pokazano w rozdziale 8, gdzie wykonano pomiary widm próbek w tych samych warunkach ale przy użyciu lasera o różnych energiach. Zmiana energii pobudzenia istotnie zmienia kształt i intensywność modów ramanowskich, co jest przez autorkę wyraźnie pokazane i zinterpretowane. Równie ciekawie wyglądają dane pokazujące nietypowe zachowanie się intensywności pików odpowiadających drganiom normalnym. Co więcej, niezwykle ciekawie a zarazem trochę dziwnie przedstawia się rys. 8.6, gdzie przedstawiona jest efektywna temperatura próbki wyznaczona z pomiarów Stokesa/anty-Stokesa, gdzie widać znaczne rozbieżności temperaturowe. Autorka sugeruje efekt wygaszenia rozpraszania Stokesa aby wytłumaczyć zaobserwowane zjawisko. Następnie autorka porusza aspekt różnej intensywności pików w zależności energii wzbudzenia, tłumacząc efekt interferencjami związanymi z przejściami elektronowymi w różnych punktach strefy Brillouina.

Zależności temperaturowe widm ramanowskich dla różnej grubości MoTe_2 są myślą przewodnią rozdziału 9. Autorka przedstawia ewolucję energii różnych fononów w zakresie temperatur (4-300 K), przy czym w temperaturach poniżej 100 K obserwuje nieliniową zależność energii od temperatury, jako skutek rozpadu fononów. W wyższych temperaturach wspomniana zależność jest liniowa, zgodnie z oczekiwaniami. Autorka wyznacza współczynniki temperaturowe pierwszego rzędu dla poszczególnych fononów i porównuje je z literaturą i innymi materiałami z rodziny TMD. Niezwykle ciekawa jest analiza ewolucja relatywnych intensywności poszczególnych niskoenergetycznych modów drgań, również dla różnych energii pobudzenia. Autorka pokazuje, że dla pewnych konfiguracji (temperatura, liczba warstw, energia pobudzenia) zachodzi wygaszenie niektórych drgań aktywnych optycznie, nawet do zera. Jest to niezwykle ciekawe zjawisko! Zachowanie modów wysokoenergetycznych jest mniej drastyczne.

Manuskrypt kończy się rozdziałem 10, w którym pokrótce podsumowano najważniejsze osiągnięcia pracy, zbierając argumenty do udowodnienia tezy pracy mówiącej o tym, jak widmo Ramana MoTe_2 reaguje na ilość warstw tego materiału, podłoża i czynniki zewnętrzne takie jak metodologia pomiaru (konfiguracja, polaryzacja), moc wzbudzenia, temperatura. W tym rozdziale opisane są również pozostałe osiągnięcia doktorantki, o czym wspominałem wcześniej.

ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl



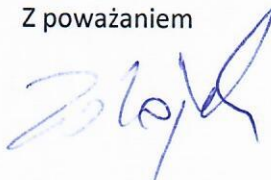
W ogólności manuskrypt napisany jest bardzo przejrzysto i poprawnie stylistycznie, i co ważne jest bogaty merytorycznie. Błędów językowych i stylistycznych prawie nie odnotowałem. Szata graficzna i prezentowane w pracy wyniki są czytelne i zrozumiałe. Drobne uwagi to: nie wszędzie używana jest poprawna nazwa badanego związku; sformułowanie „Mechaniczna eksfoliacja jest niedościgniona pod względem właściwości optycznych i elektrycznych ...” (str. 20) jest niefortunne; nieliczne literówki pomijam.

W uwagach końcowych chciałbym pokreślić, że praca doktorska Magdaleny Grzeszczyk dotyczy niezwykle ciekawych i ostatnio bardzo intensywnie prowadzonych badań właściwości m.in. strukturalnych i optycznych materiałów o strukturze dwuwymiarowej, których ciągle egzotycznym przykładem jest ditellurek molibdenu. Uważam, że zawarte w pracy wyniki badań Ramanowskich są niezwykle kompleksowe i wartościowe, i z pewnością przyczynią się do lepszego zrozumienia ciekawych własności MoTe_2 . Co więcej, zaprezentowane wyniki uzupełniają aktualnie dostępną na ten temat literaturę oraz wnoszą do niej nowe istotne informacje i mogą być inspiracją dla innych badaczy. Istotną wagę wyników pracy autorki podkreśla również fakt, że częściowo są one opublikowane w kilku prestiżowych periodykach naukowych, już wysoko cytowanych. Całość rozprawy wraz z przedstawioną w manuskrypcie sylwetką młodego naukowca w moim przekonaniu zasługuje na wyróżnienie.

W związku z powyższym, uważam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa może być podstawą uzyskania stopnia doktora nauk fizycznych ponieważ stanowi ona oryginalne rozwiązanie przez autorkę problemu naukowego i spełnia warunki określone w stosownej ustawie.

Niniejszym, wnoszę o dopuszczenie Magdaleny Grzeszczyk do kolejnych etapów procedury przewodu doktorskiego. Równocześnie, wraz z podanymi powyżej argumentami wnoszę o wyróżnienie niniejszej rozprawy doktorskiej.

Z poważaniem



ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl