



**WYDZIAŁ FIZYKI  
I INFORMATYKI  
STOSOWANEJ**

Uniwersytet Łódzki

Łódź, dnia 26.05.2022 r.

dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ  
Kierownik Katedry Fizyki Ciała Stałego  
Uniwersytet Łódzki  
ul. Pomorska 149/153  
90-236 Łódź  
e-mail: pawel.kowalczyk@uni.lodz.pl

**Ocena rozprawy doktorskiej mgra Bartłomieja Seredyńskiego  
pt. „Epitaksja dwuwymiarowych materiałów warstwowych z grupy  
dichalkogenków metali przejściowych:  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  oraz  $\text{NiTe}_2$ ”**

W przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej wykonanej pod kierunkiem dr hab. Wojciecha Pacuskiego z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, mgr Bartłomiej Seredyński podejmuje tematykę wytworzenia cienkich warstw materiałów dwuwymiarowych z grupy dichalkogenków metali przejściowych (TMDC):  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  oraz  $\text{NiTe}_2$ . Autor rozprawy koncentruje się na samym procesie wzrostu tych materiałów z wykorzystaniem techniki epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). W ramach swoich badań udaje mu się opracować receptury wzrostu dobrej jakości materiałów z grupy TMDC. W tym celu wykorzystano najróżniejsze podłoża a w szczególności GaAs(111) z terminacją arsenową, które to było bazowym podłożem w większości przeprowadzonych eksperymentów. Nie bez znaczenia w przeprowadzonych badaniach okazało się również wykorzystanie podłoża z heksagonalnego azotku boru, które to pozwoliło na otrzymanie wysokiej jakości warstw  $\text{MoSe}_2$  co przełożyło się na uzyskanie wyników optoelektronicznych opublikowanych w Nano Letters w 2020 roku. Badania prowadzone przez Autora pozwoliły również na epitaksjalny wzrost warstw  $\text{NiTe}_2$  co zgodnie ze stanem mojej wiedzy udało się po raz pierwszy na świecie. Bardzo ciekawym aspektem pracy badawczej Autora była hodowla heterostruktur  $\text{MoTe}_2$  na MnTe, MnAs/MnTe,  $\text{NiTe}_2$  oraz nanodrutach GaAs. Niewątpliwie ten aspekt pracy badawczej powinien być kontynuowany w laboratoriach Uniwersytetu Warszawskiego ze względu na szeroki zakres nowych zjawisk fizycznych odkrywanych w układach hybrydowych materiałów dwuwymiarowych. Z informacji zawartych na końcu rozprawy wynika, iż pan Bartłomiej Seredyński jest współautorem 10 prac (w tym jedna w repozytorium arXiv co wskazuje na to, że jest ona w recenzji) opublikowanych w czasopiśmie naukowych i materiałach pokonferencyjnych. Cztery z tych prac stanowią rdzeń rozprawy doktorskiej. Wyniki swoich badań Doktorant prezentował na pięciu konferencjach naukowych przedstawiając w sumie sześć wystąpień

tel.: +48 42 635-57-42, fax: +48 42 635-57-42,  
ul. Pomorska 149/153 3, 90-236 Łódź  
e-mail: dziekanat@wfis.uni.lodz.pl

➔ [www.wfis.uni.lodz.pl](http://www.wfis.uni.lodz.pl)

ustnych i posterowych. Podkreślić należy, iż większość tych konferencji miało międzynarodowy charakter.

Rozprawa doktorska podzielona została na osiem głównych rozdziałów oraz dodatek obrazujący pozostałą, niezwiązaną z samą rozprawą działalność naukową Autora. W rozdziale pierwszym Autor wprowadza czytelnika w tematykę związaną z materiałami 2D a w szczególności z dichalkogenkami matali przejściowych. W rozdziale drugim Autor skupia się na przybliżeniu czytelnikowi materiałów omawianych w rozprawie:  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  oraz  $\text{NiTe}_2$ . Omawia tam również podstawowe własności fizyczne tych materiałów oraz stan wiedzy związany z ich otrzymywaniem. W rozdziale trzecim omówione zostały aspekty eksperymentalne, w szczególności wyspecjalizowany układ UHV wykorzystywany do wzrostu materiałów z grup II/VI i III/V oraz techniki pomiarowe wykorzystywane do charakteryzacji otrzymanych warstw epitaksjalnych. Rozdziały od czwartego do szóstego stanowią rdzeń rozprawy doktorskiej i w każdym z nich Autor skupia się na nieco innym aspekcie. W rozdziale czwartym, w moim odczuciu najważniejszym w rozprawie, Autor opisuje wzrost trzech badanych dichalkogenków matali przejściowych na różnych podłożach. W rozdziale piątym opisano z kolei wyhodowane heterostruktury a w szóstym Autor podjął się oszacowania współczynnika dyfuzji oraz podstawowej analizy statystycznej wyhodowanych warstw. Rozdziały od siódmego do dziewiątego zawierają dyskusję wyników, podsumowanie pracy, w skład którego wchodzi dorobek naukowy Doktoranta oraz dodatek wymieniający wszystkie pozostałe osiągnięcia naukowe Autora. Pracę kończy Bibliografia licząca 191 pozycji.

Stronę formalną przedstawionej do recenzji rozprawy oceniam dobrze. Praca jest bardzo estetyczna a rysunki i tabele dobrej jakości i bardzo czytelne. Autor nie ustrzegł się jednak kilku pomyłek – moje uwagi krytyczne dotyczące formalnej strony pracy przedstawiam poniżej:

- W pracy odnaleźć można drobne błędy stylistyczne, niepoprawne końcówki oraz drobne błędy formatowania tekstu. Pod względem poprawności językowej chyba najgorzej wypada rozdział 8.
- Większość rozdziałów rozpoczyna się od krótkiego opisu przybliżającego czytelnikowi zawartość danej części pracy. Opisu takiego pozbawiony jest rozdział 3 co wydaje się być pewną niekonsekwencją.
- Na rys. 1.1 zastosowano różne schematy kolorystyczne przy modelach kulowych. Różne są również rozmiary atomów, w szczególności dla 1T są one nieco większe.
- Na stronie 7 Autor zastosował niezręczne sformułowanie: „liniowa dyspersja pasma”.
- Nie odnalazłem w pracy bezpośredniego odwołania do rysunku 2.5.
- Na stronie 27 Autor omawia sposób wyznaczenia stałej sieci odwołując się do równania 3.2 gdy tymczasem raczej odwołanie powinno prowadzić czytelnika do równania 3.9.
- W pracy pojawiają się sformułowania, które trudno mi zrozumieć jak np.:
  - Na stronie 40 Autor napisał, że zastosowanie notacji Miller’a-Barvais’a ułatwia dostrzeżenie podobieństwa między warstwami. Stwierdzenie to jest nieco oderwane od kontekstu i wymaga wyjaśnienia.
  - Również nie zrozumiałem stwierdzenia ze strony 43, gdzie według Autora wybór podłoża o strukturze blendy cynkowej powoduje „zmniejszenie charakterystycznego wymiaru periodycznie powtarzającego się na powierzchni.” Brak tu jednak wyjaśnienia o jaki wymiar i jaką periodyczność Autor ma na myśli.
- Na stronie 8 i stronie 43 Autor podaje stałą sieci dla  $\text{MoTe}_2$  i w pierwszym przypadku wynosi ona 0.352 nm a w drugim 0.3514 nm.

- W rozdziale 4 brakuje większej liczby podrozdziałów co w pewien sposób uporządkowałoby rozległy materiał eksperymentalny dyskutowany przez Autora.
- Przy opisie  $\text{MoSe}_2$  w rozdziale 4 Autor wraca do  $\text{MoTe}_2$  co wprowadza pewien nieporządek w pracy.
- We wszystkich rozdziałach eksperymentalnych Autor umieścił na początku każdego z nich tabelę z wytworzonymi próbkami i przyporządkowanym indeksem, który jest potem wykorzystywany w opisie eksperymentów. Podejście to zmusza czytelnika do ciągłego powracania do tabeli z numerami próbek co jest nieco uciążliwe.

Merytoryczną stronę pracy oceniam wysoko. Autor podjął się zadania polegającego na hodowli materiałów warstwowych z grupy dichalkogenków metali przejściowych. Zadanie to jest o tyle ważne, że w ostatnich latach intensyfikują się badania naukowe nad materiałami dwuwymiarowymi i ich hybrydami. Podyktowane to jest szeregiem nowych zjawisk fizycznych wykrywanych w takich materiałach jak chociażby obecność fermionów Weyl'a czy też nadprzewodnictwo w układzie dwóch lub trzech obróconych względem siebie warstw grafenu. Co więcej własności fizyczne materiałów z grupy TMDC silnie zależą od politypu w jakim dany materiał krystalizuje. Niewątpliwie uzyskanie kontrolowanego wzrostu dobrze zorientowanych i pozbawionych defektów określonych politypów tellurków i selenków metali przejściowych przyczyni się do szeregu odkryć i bardzo ciekawych prac naukowych. W tym kontekście badania, które prowadził Pan mgr Bartłomiej Seredyński są w moim odczuciu niezmiernie istotne dla fizyki, chemii i nauk materiałowych. Chciałbym tu podkreślić, że w swojej rozprawie Autor opisuje wzrost szeregu materiałów z grupy TMDC na różnych podłożach. W szczególności niebotyczny trud włożony w uzyskanie warstw dobrej jakości widać dla  $\text{MoSe}_2$ , przy którym przetestowano szereg podłoży bez wyraźnego sukcesu. Cały ogrom tej pracy w rozprawie doktorskiej podsumowany jest właściwie jednym zdaniem ale dla każdego, kto zajmował się epitaksją jasne jest z jak trudnym problemem mierzył się Doktorant. Szczególnie interesującym wynikiem zaprezentowanym w pracy jest możliwość hodowli dwóch różnych politypów dla  $\text{MoTe}_2$  to znaczy  $2\text{H}$  i  $1\text{T}'$ . Drugi z tych dwóch politypów jest szczególnie interesujący ponieważ  $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$  jest identyfikowany jako półmetal Weyl'a i jego kontrolowany wzrost metodami epitaksjalnymi będzie bardzo dużym osiągnięciem. Z rozprawy jasno wynika, że pierwsze wyniki są bardzo obiecujące i jako naukowiec również zainteresowany tym tematem mam nadzieję, że dalsze prace w tej dziedzinie będą kontynuowane. Niewątpliwie na krytykę w pracy zasługuje stosunkowo niewielki aspekt badawczy rozumiany w kontekście analizy uzyskanych wyników. Zapewne wynika to z faktu, że Autor wolał skupić się na tym co rzeczywiście sam wykonał odsyłając czytelnika do artykułów, w których przedstawiony został szerszy kontekst będący efektem pracy większego zespołu badawczego. Być może decyzja o ograniczeniu analizy danych wynikała również z utrzymania objętości pracy w okolicach stu stron. Wyobrażam sobie, że opis setek wykonanych przez Autora próbek mogłaby zająć kilkaset stron z dwoma prostymi konkluzjami udało się lub nie udało się wytworzyć krystalicznej warstwy danego TMDC.

W trakcie lektury przedstawionej do recenzji pracy nasunął mi się szereg uwag i pytań, które wymienione są poniżej:

- Autor zdecydował się używać określenia „monowarstwa” aby określić układ kowalencyjnie połączonych trójwarstw metalu przejściowego i chalkogenków. Wykorzystanie tego określenia nie jest formalnym błędem - może jednak prowadzić do nieporozumień szczególnie w

przypadku wzrostu dodatkowej warstwy chalcogenków czy też metalu przejściowego na powierzchni hodowanego materiału.

- W rozdziale pierwszym Autor rozprawy wspomina, że charakter wiązań w trójwarstwie materiałów TMDC jest jonowy. Domyślam się, że nastąpił tu błąd i Autorowi chodziło o wiązania kowalencyjne.
- Na rys. 2.1 dla fazy 1T' podano wysokość (grubość) warstwy. Wydaje się jednak, że Autor powinien podać wysokość między najbardziej wysuniętymi w górę atomami Te. Ile wynosi ta wysokość?
- Na tym samym rysunku faza 1T' wydaje się składać z więcej niż jednej warstwy, czy w związku z tym użycie symbolu '1' jest tu uzasadnione? Być może dodanie komórki elementarnej na tym rysunku poprawiłoby jego czytelność. Podobnie na rysunku 1.1 wydaje się, że oznaczenie fazy 2H jest niepoprawne – czy ta warstwa nie powinna być oznaczona jako 1H?
- Na stronie 10 Autor dyskutuje możliwości kontroli faz dla  $\text{MoTe}_2$ . Czy podjęte zostały próby wytworzenia różnych faz i w jaki sposób faza była przez Autora badana? Pewnie zabrakło tu odniesienia się do wyników eksperymentalnych opisanych w rozdziale piątym.
- Na stronie 12 Autor informuje czytelnika, że prosta przerwa energetyczna dla  $\text{MoSe}_2$  wynosi 1.5 eV gdy tymczasem na rysunku 2.3 oznaczono wartość 1.34 eV. Sprawę komplikuje dodatkowo krótki opis własności optycznych  $\text{MoSe}_2$ , po którym Autor konkluduje, iż wartość przerwy energetycznej wynosi jednak około 2 eV. Która z tych wartości jest właściwie poprawna?
- Poniżej równania 3.6 Autor podaje, że dla energii elektronów 8 kV długość fali materii wynosi ok. 0.014 nm gdy tymczasem ze wzoru 3.6 otrzymana wartość to 0.0125 nm.
- Na stronie 25 Autor przy opisie RHEED wspomina, że na ekranie uzyskuje się bądź prążki bądź linie – nie wyjaśnienia jednak od czego zależy ten obraz dyfrakcyjny.
- W podrozdziale 3.3 zabrakło opisu półkontaktowego (przerywanego kontaktu; tapping) trybu pracy AFM z którego najprawdopodobniej Autor korzystał przy pomiarach.
- W rozprawie bardzo skąpo potraktowano opis przygotowania podłoża, w szczególności brakuje opisu przygotowania  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz hBN. Nie wiadomo jak powierzchnie były czyszczone w UHV, w jakich temperaturach prowadzono proces wzrostu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Brakuje również informacji o dostawcy wykorzystanego podłoża. Wydaje mi się, że z zyskiem dla pracy byłoby dodanie jeszcze jednego podrozdziału opisującego metody przygotowania podłoża.
- Na stronie 58 Autor opisał wyznaczanie grubości pokrycia Te za pomocą interferencji światła białego. Opis ten jest bardzo zdawkowy i sprowadza się co najwyżej do kilku zdań. W jaki sposób ta procedura przebiegała?
- Również na stronie 58 Autor spekuluje na temat braku poprawnego wzrostu  $\text{MoTe}_2$  dla niższej temperatury podłoża (próbka UW1549) stawiając hipotezę, że jak rozumiem na powierzchni powstaje metaliczne Mo o wysokości poza możliwością detekcji AFM. Jednak nie do końca jestem przekonany czy dobrze zrozumiałem postawioną hipotezę. Czy Autor podjął jakąkolwiek próbę potwierdzenia tej hipotezy?
- Na rysunku 4.30 pokazano obraz STM zarejestrowany na powierzchni  $\text{NiTe}_2$ . Jaki jest powód, obserwacji trójkątnych struktur na powierzchni? Jaki jest błąd związany z pomiarami stałej sieci?
- Czy dla  $\text{MoSe}_2$  określono hodowany polityp? Jeśli nie to dlaczego?
- Na rysunku 4.36b pokazano zbliżenie na wyhodowaną wyspę. Autor twierdzi, że jest to  $\text{NiTe}_2$  ale dziwnie wyglądają obserwowane płaszczyzny atomowe i przerwy między warstwami. Czy istnieje możliwość, że obserwowane struktury są czymś innym niż  $\text{NiTe}_2$ ?

- W rozdziale 5 Autor rozprawy argumentuje, że  $\text{NiTe}_2$  może być dobrym podłożem buforowym do wzrostu innych dichalkogenków. Jednak czytając pracę odniosłem wrażenie, że lepszym materiałem byłaby  $\text{MoTe}_2$ . Rodzi mi się więc pytanie – dlaczego  $\text{NiTe}_2$  jest lepszym potencjalnym buforem w stosunku do  $\text{MoTe}_2$ ? Domyślać się jedynie mogę, że Autor miał na myśli możliwość wyhodowania politypu  $1\text{T}'$ - $\text{MoTe}_2$  na  $\text{NiTe}_2$ .
- Na rysunku 5.5 Autor pokazał wzrost fazy  $1\text{T}'$ - $\text{MoTe}_2$ . Twierdzenie to bazuje jedynie na obrazie TEM. Czy możliwe jest, że na interfejsie  $\text{NiTe}_2$  i  $\text{MoTe}_2$  powstał materiał, w którym występują zarówno atomy Ni i Mo?
- Na rysunku 5.6 oraz 4.32 pokazano wyniki XRD dla próbki  $\text{NiTe}_2$ . Brak jest jednak szerszej dyskusji otrzymanych widm. W szczególności brakuje mi komentarza dotyczącego różnic w otrzymanych widmach. Odnoszę wrażenie, że widma pokazane na rysunku 5.6 wskazują na gorszą jakość  $\text{NiTe}_2$  – jeśli tak to dlaczego? Czy oznacza to, że wzrost jest powtarzalny jednak tylko do pewnego stopnia? Dlaczego widać jedynie jeden pik satelitarny przy 002  $\text{NiTe}_2$  na rysunku 5.6? Co oznacza określenie „szeroki pik na zboczu GaAs” widoczne na rysunku 5.6? I w końcu jakie jest źródło pików ulokowanych na około 25 stopniach?
- W podrozdziale 5.3 a w szczególności na rysunku 5.9 omówiono i pokazano wzrost  $\text{MoTe}_2$  na nanodrutach. Obrazy TEM pokazują jednak dość umiarkowanej jakości warstwę  $\text{MoTe}_2$ . Czy faktycznie na obecnym etapie można twierdzić, że Autor osiągnął wzrost dwuwarstwowego  $\text{MoTe}_2$  na nanodrutach czy też należy raczej założyć, że pokrycie jest zmienne – w niektórych obszarach amorficzne a w innych krystaliczne?
- W rozdziale 6.1 zabrakło mi przedstawienia uzyskanych wyników szacowania współczynnika dyfuzji  $D$  na wykresie w zależności od czasu trwania procesu. Wydaje mi się również, że z korzyścią dla przeprowadzonej analizy byłoby wykonanie bardziej systematycznych badań zależności  $D(t)$  dla większej ilości próbek.
- Autor wykorzystuje równanie 6.1 do szacowania współczynnika dyfuzji warstw. Moje zastrzeżenia budzi jednak zastosowanie modelu opisanego tym równaniem do warstw wygrzewanych po wzroście. Czy model ten może być stosowany w takim przypadku?
- Czy Autor rozważał wykorzystanie metody największej wiarygodności (z ang. maximum likelihood estimation, MLE) do oszacowania parametrów rozkładu Poissona?

## Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra Bartłomieja Seredyńskiego związana jest ze zbadaniem ścieżek prowadzących do możliwości epitaksjalnego wzrostu dobrze zdefiniowanych materiałów dwuwymiarowych z grupy dichalkogenków metali przejściowych. Zawarte w niej wyniki są oryginalne i zostały przedstawione w serii czterech artykułów naukowych, z których trzy zostały opublikowane a jeden jest w recenzji. Rozprawa przygotowana przez mgra Bartłomieja Seredyńskiego wskazuje jednoznacznie o jego zdolności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Niewielkie uchybienia edytorskie występujące w rozprawie nie wpływają znacząco na jej poziom naukowy i moją jej pozytywną ocenę. Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra Bartłomieja Seredyńskiego spełnia warunki stawiane przez Ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce i wnioskuje o dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony rozprawy.

dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ