

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

Warszawa, 12.06.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej Ewy Łacińskiej

Praca doktorska magister Ewy Łacińskiej zatytułowana „Wpływ przejść fazowych na właściwości optyczne i elektryczne 1T-TaS₂” zrealizowana była w Instytucie Fizyki Doświadczalnej, na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Promotorem tej pracy jest prof. dr hab. Andrzej Wysmołek, a promotorem pomocniczym dr Johannes Binder.

Manuskrypt pracy doktorskiej składa się przede wszystkim z trzech głównych rozdziałów, z których pierwszy to wstęp i część literaturowa, drugi dotyczy metodologii przygotowania próbek i metod badawczych, a trzeci zawiera kluczowe wyniki pracy doktoranta. Manuskrypt zawiera również krótkie podsumowanie całości pracy oraz bibliografię, do której autorka odwołuje się w pracy (w sumie 95 pozycji). Dodatkowo na końcu manuskryptu zamieszczono wykaz dorobku publikacyjnego doktorantki oraz wykaz wystąpień konferencyjnych dotyczących tematyki pracy doktorskiej. Doktorantka prezentowała wyniki pracy na kilku konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym (2 wystąpienia ustne, 4 postery). Na jej dorobek naukowy składa się współautorstwo 6 publikacji w recenzowanych periodykach naukowych, z czego 4 są ściśle związane są z tematyką rozprawy doktorskiej. Całkowita liczba cytowań wspomnianych prac wynosi 42 (według bazy Scopus), a index Hirsha wynosi 3, co jest wynikiem pokazującym, że młoda badaczka zaczyna być dostrzegana przez społeczność naukową. Należy również podkreślić, że kluczowe wyniki prezentowane w manuskrypcie zostały opublikowane w bardzo prestiżowym periodyku naukowym - Nano Letters (2022). W tej publikacji doktorantka jest pierwszym i korespondującym autorem, co zdecydowanie zasługuje na uznanie.

Pierwszy rozdział manuskryptu, we wstępie obejmuje skrócony opis materiałów o strukturze dwuwymiarowej ze szczególnym uwzględnieniem dichalkogenków metali przejściowych oraz heterostruktur złożonych z różnych materiałów 2D. Autorka zwraca również uwagę na potencjalne zastosowania tych materiałów. Następnie opisane są podstawowe właściwości dwusiarczku tantalum (TaS₂) – materiału, którego badania są podstawą rozprawy doktorskiej. Dalej pokazano, że 1T-TaS₂ jest ciekawym materiałem ze względu na obecność temperaturowo zależnych przejść fazowych, którym towarzyszą fale gęstości ładunku (CDW). Autorka skrupulatnie wyjaśnia czym są fale gęstości ładunku oraz przedstawia bogactwo przejść fazowych objawiających się w 1T-TaS₂ pod wpływem temperatury. Następnie, przedstawiono opis struktury pasmowej 1T-TaS₂, w której uwzględniono obecność fal gęstości ładunków oraz wskazano na ich znaczenie w kontekście rezonansowego rozpraszania ramanowskiego. Przedstawiony dalej opis potencjalnych zastosowań 1T-TaS₂ skupia się na pokazaniu funkcjonalności urządzenia typu memrystor z wykorzystaniem tego materiału i jego badaniach elektrycznych (dla różnych faz). Pokazane są również badania urządzeń z wykorzystaniem heterostruktur



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

grafen-(dichalkogenki metali przejściowych). W rozdziale 1.4 został przedstawiony opis rozpraszania ramanowskiego (w ujęciu klasycznym i mikroskopowym) oraz użyteczność tej techniki badawczej w odniesieniu do 1T-TaS₂. Na końcu omówiono efekt Seebecka na przykładzie 1T-TaS₂.

Rozdział pierwszy zawiera moim zdaniem wszelkie niezbędne informacje dotyczące badanego materiału oraz opis zjawisk fizycznych, których dotyczy praca doktorska mgr. Ewy Łacińskiej.

W rozdziale drugim zaprezentowane są informacje dotyczące szczegółów eksperymentalnych. W pierwszej kolejności opisano procedurę przygotowania próbek 1T-TaS₂, do której wykorzystano metodę mechanicznej eksfoliacji. Jest to metoda standardowa i powszechnie używana dla tego typu materiałów. Brakuje mi jednak pewnych szczegółów w podanych informacjach. Jaka była grubość eksfoliowanych warstw? Czy przez mocowanie próbek na podłożu szafirowym należy rozumieć, że eksfoliowano TaS₂ na to podłoże a potem montowano próbkę w kriostacie? Autorka twierdzi, że próbki przetrzymywane potem w próżni nie degradowały się (str. 31). Na jakiej podstawie wysunięte są takie wnioski. Czy były robione badania starzeniowe próbek?

W przypadku wytwarzania struktur hybrydowych grafen/1T-TaS₂ również użyto mechanicznej eksfoliacji w powietrzu oraz w próżni. Tutaj ponownie chciałbym zapytać o dokładną procedurę. Jak zapewniona była czystość interfejsu grafen/1T-TaS₂? Czy autorka zaobserwowała różnice w wynikach badań dla próbek wykonywanych w powietrzu i w próżni w zależności od czasu jaki upłynął od ich wykonania?

Następnie opisano metodologie badań ramanowskich pokazując schematy układów pomiarowych w różnych konfiguracjach i polaryzacjach światła padającego i rozproszonego. Podano kluczowe parametry pomiarów ramanowskich pozwalające na powtórzenie eksperymentów przez innych badaczy. Jestem ciekawy jak autorka zapewnia rzetelność pomiarów intensywności poszczególnych widm temperaturowych, polaryzacyjnych i ich porównanie biorąc pod uwagę np. (i) niestabilność ogniskowania wiązki na próbce, (ii) rozregulowanie wiązki pod wpływem wahań temperatury, (iii) drgania próbki w kriostacie. Czy procedura dopasowania widm ramanowskich jest standardowa? – nie ma o tym mowy w manuskrypcie.

Dalej pokrótce omówiono układ do pomiarów elektrooptycznych. W rozdziale 2.4 opisano statystyczną metodę analizy danych (PCA) w kontekście jej użycia do analizy serii widm ramanowskich.

Rozdział 3 poświęcony jest kluczowym результатам badań eksperymentalnych. Na początku autorka przedstawia zagadnienie związane z wpływem przejść fazowych na widma ramanowskie 1T-TaS₂, zwracając szczególną uwagę na zależności temperaturowe fazy nisko- i wysoko temperaturowej. Na rys. 3.1 można zobaczyć bogactwo modów ramanowskich, znacząco zmieniających się w zależności od fazy (temperatury). Dodatkowo pokazane są bardzo ciekawe różnice zmian temperaturowych widm ramanowskich w zależności od tego czy były one zbierane w cyklu chłodzenia czy ogrzewania (rys. 3.3). W celu dokładniejszego zbadania przejścia fazowego metal-izolator autorka zaprzęga do analizy model PCA rozkładając widna na funkcje składowe i ich kombinacje. W tym miejscu autorka nie komentuje znaczenia ujemnych wartości składowych f1 i f4 (rys. 3.5, i rys. 3.6), które to wartości wydają się nieintuicyjne. Niemniej jednak autorka wykazuje, że nawet poniżej temperatury przejścia fazowego w 1T-TaS₂ obecne są fazy NCCDW.



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

Następnie prezentowane są wyniki pomiarów elektrycznych i optycznych wykonywanych jednocześnie (rozdział 3.1.2). Przy czym pomiary elektryczne wykonywane były przy wyłączonym laserze w celu uniknięcia pomiarów nośników wzbudzanych światłem (jaki był czas ustalania stanu bez oświetlenia?). Istotnym osiągnięciem w tej części pracy było skorelowanie i wyjaśnienie różnic w histerezie obserwowanej w pomiarach ramanowskich oraz w pomiarach oporu elektrycznego. Brano tutaj pod uwagę cykl chłodzenia i ogrzewania z różną prędkością. Zastanawiające jest dlaczego autorka chcąc dokładniej zbadać (więcej punktów pomiarowych) ewolucję pomiarów temperaturowych porównuje serię dla dwóch różnych linii pobudzających 532 nm i 633 nm (rys. 3.7 i 3.9)? Należy spodziewać się zależności dyspersyjnych tych widm (na co autorka sama później zwraca uwagę), więc zasadne byłoby użycie tej samej linii w tym porównaniu. Oczywiście nie zaburza to wniosków jakie autorka wyciąga z tych badań. Dalej zaproponowany jest eksperyment pokazujący wpływ szybkości cyklu grzania i chłodzenia na widma ramanowskie (rys. 3.9 i 3.11). Tutaj ponownie porównywane są wyniki badań dla dwóch różnych długości fali pobudzającej. Histereza zależności elektrycznych pokazana jest również dla różnych szybkości zmian temperatury (napięcie dla 1K/min i opór dla 2K/min) i widać, że jest dość dobrze skorelowana z histerezą jaką widzimy w wynikach badań ramanowskich.

W rozdziale 3.2 autorka opisuje wpływ promieniowania laserowego (używanego w pomiarach ramanowskich) na właściwości elektryczne badanego materiału. W szczególności zaobserwowała efekt Seebecka, czyli pojawienie się dodatkowego napięcia na próbce 1T-TaS₂ wywołane ogrzewaniem próbki przez światło lasera. Bardzo interesująco przedstawiają się również wyniki zależności napięcia przy przemiennym włączaniu i wyłączaniu lasera na próbce, w zależności o temperatury (rys. 3.13). Charakterystyki prądowo napięciowe na rysunku 3.13 pokazują typowe zachowanie tej zależności w przypadku występowania efektu termoelektrycznego. Nie podano jednak dokładnie w jakiej temperaturze wykonywane były te charakterystyki.

W celu głębszego zbadania efektu oświetlania próbki zmierzono przestrzennie rozdzielcze mapy napięcia termoelektrycznego, które wykazały współistnienie faz nisko- i wysokotemperaturowych, co również potwierdzono badaniami ramanowskimi. Zgadzam się z tezą doktorantki, że ten wynik jest istotny dla zrozumienia przejść fazowych w materiałach warstwowych, w których istnieją fale gęstości ładunku ale również dla zastosowań w urządzeniach łączących w sobie operacje logiczne z efektami pamięci.

Autorka w tym kontekście stwierdza, że na metastabilne stany (przejścia fazowe metal-izolator) wykazują długi stan życia (wiele godzin). Czy autorka wykonywała pomiary określające dokładniejsze czasy życia?

Dalej autorka skupia się na kwestii wpływu energii pobudzania na widma ramanowskiego 1T-TaS₂ (włączając w to efekty rezonansowe) i obserwuje istotne różnice w stosunkach intensywności i położeniach niektórych linii ramanowskich (rys. 3.20). Pokazuje też efekt wygaszania linii 114 cm⁻¹, spowodowany zjawiskiem rezonansu.

Najbardziej spektakularnym rezultatem pracy autorki są wyniki opisane w rozdziale 3.4, a dotyczą one pomiarów ramanowskich w świetle spolaryzowanym, które były również podstawą publikacji w Nano Letters (2022). Autorka jest współautorem pracy, która jako pierwsza pokazała pełne zależności kątowe polaryzacji liniowej modów ramanowskich 1T-TaS₂. W pierwszej kolejności autorka wskazuje, że klasyczne rozważania teoretyczne dotyczące zależności polaryzacyjnych dla badanego materiału nie do końca wyjaśniają wyniki otrzymane eksperymentalnie (rys. 3.23, 3.24). Postuluje też, że zaobserwowane



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

zachowania w zależności od kierunku polaryzacji światła rozproszonego i zmianie polaryzacji światła padającego są analogiczne jak w dla przejść fazowych w układzie ferromagnetycznym. Od strony teoretycznej ten efekt doktorantka proponuje opisać przy użyciu antysymetrycznego tensora wykorzystywanego do opisu ramanowskiej aktywności optycznej i wykazuje jednocześnie, że 1T-TaS₂ będąc w fazie izolującej, wykazuje ramanowską aktywność optyczną. Autorka jako pierwsza pokazuje powiązanie pomiędzy skręceniem polaryzacji liniowej w wybranych modach z ich zachowaniem w świetle spolaryzowanym kołowo (dla fazy CCDW, rys. 3.27). Dalej autorka przedstawia pojedyncze widma ramanowskie wykonane przy różnym pobudzaniu (polaryzacyjnym) i pokazuje różnice w stosunku intensywności. Następnie stawia pytanie dlaczego obserwuje trzy rodzaje liniowych zależności kątowych oraz przedstawia możliwe wyjaśnienie tej obserwacji i sugeruje dalsze badania tego zjawiska.

Rozdział 3.5 przedstawia wyniki badań ramanowskich struktur hybrydowych grafen/1T-TaS₂, gdzie jako podłoże użyto grafenu na SiC. Celem eksperymentu było zbadanie interfejsu grafen/1T-TaS₂. Autorka pokazuje różnice w pojedynczych widmach grafenu w zależności od tego czy jest on przykryty płatkami 1T-TaS₂ czy nie. Ciekawie wygląda liniowa mapa parametrów pików grafenowych przykrytego 1T-TaS₂, gdzie widać okresowe ich zmiany. Czy zmiany te związane z przechodzeniem z jednego tarasu mogą być spowodowane również zmianą ogniska pomiędzy tarasami? Czy różne grubości płatków 1T-TaS₂ mogą wpływać na obserwowane widma ramanowskie?

Przy użyciu metody mapowania ramanowskiego wykazano oddziaływanie obu monowarstw, które przejawiało się m.in. poprzez transfer ładunku między nimi.

Co istotne autorka porównuje widma próbek wytwarzanych w powietrzu i w próżni pokazując ich istotne różnice, wskazując konieczność przygotowania próbek tego typu w atmosferze ochronnej.

Manuskrypt kończy się krótkim rozdziałem podsumowującym kluczowe wyniki przedstawione w pracy oraz wnioski wyciągnięte na ich podstawie. Autorka przedstawia dodatkowo ciekawe i dość szerokie perspektywy dalszych badań, m. in. sprawdzenie kryształów od innych producentów, zbadanie pojedynczych warstw, zbadanie innych materiałów wykazujących fale gęstości ładunku i zbadanie wpływu pola magnetycznego na właściwości polaryzacyjne.

W ogólności manuskrypt napisany jest dość płynnym językiem i czyta się go dobrze. Doszukałem się tylko kilku potknięć edycyjno-językowych, których nie będę wymieniał. Szata graficzna i prezentowane w pracy wyniki są czytelne i zrozumiałe. Czasami brakuje drobnych szczegółów eksperymentalnych takich jak np. temperatura pomiaru, czy grubość badanie ale to w żaden sposób nie umniejsza doskonałości prezentowanych wyników.

W uwagach końcowych chciałbym pokreślić, że praca doktorska mgr Ewy Łacińskiej z całą pewnością dotyka niezwykle ciekawych i bardzo intensywnie prowadzonych na świecie badań właściwości m.in. strukturalnych, optycznych i elektronowych materiałów o strukturze dwuwymiarowej, których ciągle egzotycznym przykładem jest dwusiarczek tantalu. Nie mam wątpliwości, że zawarte w pracy wyniki jednoczesnych badań właściwości optycznych i elektrycznych są niezwykle interesujące i nowe, i z pewnością przyczynią się do szerszego zrozumienia ciekawych właściwości 1T-TaS₂. Podkreślam, że zaprezentowane wyniki uzupełniają aktualnie dostępną na ten temat wiedzę oraz wnoszą do niej nowe istotne informacje i mogą być inspiracją dla kolejnych badań. Wagę wyników



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

pracy doktorantki podkreśla również fakt, że są one opublikowane w prestiżowych periodykach naukowych.

W związku z powyższym, uważam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa może być podstawą uzyskania stopnia doktora w dyscyplinie nauki fizyczne ponieważ spełnia warunki określone w stosownej uchwale Senatu Uniwersytetu Warszawskiego. Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę z dyscypliny oraz udowadnia umiejętność prowadzenia samodzielnej pracy naukowej przez doktorantkę. Równocześnie rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie przez autora problemu naukowego.

Niniejszym, moja ostateczna konkluzja jest wysoce pozytywna.

Ponadto, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Ewy Łacińskiej. Za osiągnięcie, które zasługuje na wyróżnienie jest pokazanie po raz pierwszy pełnych zależności kątowych polaryzacji modów Ramana w dwusiarczku tantalu i jego aktywności optycznej, oraz wykazanie, że materiał ten posiadająca właściwości chiralne po impulsowym wzbudzeniu światłem laserowym.



Mariusz Zdrojek



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

