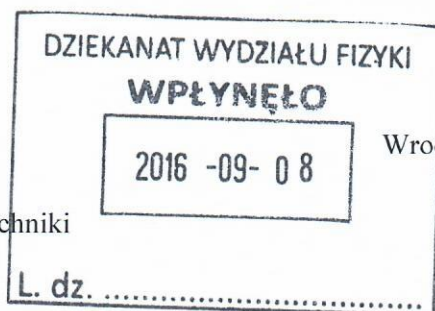


Grzegorz Sęk
Katedra Fizyki Doświadczalnej
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska



Wrocław, 02.09.2016

Recenzja Rozprawy Doktorskiej pt.
„Optyczne własności dwusiarczku molibdenu (MoS_2)”
Autorka rozprawy: mgr Katarzyna Aleksandra Gołasa
Promotor: dr hab. Adam Babiński, prof. UW

Rozprawa dotyczy badań doświadczalnych nad własnościami fizycznymi makroskopowych kryształów litych (trójwymiarowych) jak i ultracienkich warstw (w tym tzw. kryształów dwuwymiarowych) dwusiarczku molibdenu – MoS_2 . W tym celu zastosowano kilka różnych metod spektroskopii optycznej jak absorpcja, fotoluminescencja, transmisja, odbicie oraz rozpraszanie Ramana, również w funkcji temperatury oraz grubości warstw. Praca dotyczy jednej z najintensywniej uprawianych dziedzin ostatnich lat, związanych z fizyką fazy skondensowanej i nanostruktur. Na temat materiałów i warstw samych tylko dichalkogenków metali przejściowych publikuje się rocznie kilkaset prac (ok. 350 w roku 2015 wg bazy Web of Science).

Dysertacja obejmuje sto dwie strony opisu wraz z bardzo obszerną bibliografią (184 pozycje) oraz spisem dorobku Autorki, plus streszczenie w języku polskim i angielskim, a także wykaz ważniejszych skrótów. Zasadnicza część rozprawy podzielona jest na pięć rozdziałów.

Pierwszy rozdział, zatytułowany „Wprowadzenie”, zawiera krótki opis motywacji do podjęcia takiej tematyki, jednozdaniowo zdefiniowany cel Pracy, a także nieco obszerniejszy podrozdział 1.2 opisujący własności całej klasy materiałów dwuwymiarowych. Rozpoczyna się przeglądem własności głównego przedstawiciela tej grupy, grafenu, jego porównaniem z innymi analogicznymi materiałami w tym tlenkami i chalkogenkami metali przejściowych. Następnie szczegółowiej omówione są dichalkogenki, ich struktura krystaliczna i struktura pasmowa, oraz opis znaczenia zmiany grubości (wymiarowości) tych kryształów. Aż wreszcie Autorka koncentruje się na dwusiarczku molibdenu przedstawiając, na podstawie dogłębnego przeglądu literatury strukturę krystaliczną, elektronową strukturę pasmową, oraz własności fononowe wraz z omówieniem występujących modów drgań i krzywymi dyspersyjnymi dla różnych gałęzi fononowych. Na końcu wzmiankowane są obecne, a w szczególności potencjalne przyszłe zastosowania MoS_2 i jego pojedynczych warstw krystalicznych.

Rozdział drugi, zawiera opis wykorzystanych metod eksperymentalnych oraz badanych materiałów, sposobów ich otrzymywania i przygotowania. Omówiony został pobieżnie eksperyment międzypasmowej fotoluminescencji i absorpcji, znacznie szczegółowiej wraz z podstawami teoretycznymi spektroskopii Ramana z jej modelem rezonansowym (RRS) i wykorzystaniem konfiguracji konfokalnej, i wreszcie mikroskopii sił atomowych w różnych trybach pracy, jako metoda wstępnej charakteryzacji i preselekcji warstw do dalszych badań. Następnie opisano metodę tradycyjnej mechanicznej eksfoliacji oraz jej odmianę z użyciem taśm z elastomerów.

Rozdział trzeci, najobszerniejszy (37 stron) i zarazem zasadniczy z punktu widzenia zaprezentowania osiągnięć pani Katarzyny Gołasy opisuje jej własne wyniki. Podzielony jest na dwie części. W pierwszej przedstawione i omówione zostały rezultaty dla materiału trójwymiarowego. Dotyczy to widm absorpcji w obszarze przerwy wzbronionej w temperaturze niskiej oraz pokojowej,

oraz w funkcji grubości badanych kryształów pokazując wpływ grubości na stany ekscytonowe. Autorka wspomina też o zastosowaniu pola magnetycznego (o indukcji 14 Tesli), jednak nie zaobserwowała zauważalnego jego wpływu na widmo absorpcji. Dalej dyskutowane są widma emisji (fotoluminescencji) przy różnych energiach pobudzenia (nierezonansowo ok. 2.33 eV – 532 nm, oraz „rezonansowo” w obszar przejść ekscytonowych ok. 1.96 eV – 632.8 nm). To ostatnie pozwoliło też zaobserwować linie ramanowskie w pobliżu linii wzbudzenia (co wykorzystano w dalszych rozdziałach Pracy). Zbadano również zależność emisji od temperatury zarówno dla materiału objętościowego jak i dla ultracienkich warstw. Pokazano szereg widm rozpraszania Ramana zarówno przy pobudzaniu nierezonansowym (traktowane bardziej jako widma referencyjne) oraz rezonansowym (długości fal takie same jak przy pomiarach fotoluminescencji), również w funkcji temperatury próbki. To ostatnie podejście pozwoliło zaobserwować szereg procesów wielofononowych z udziałem różnych modów optycznych i akustycznych. Szczegółowa analiza porównawcza otrzymanych widm (także z danymi z literatury) wsparta modelem i wynikami pomiaru transmisji i odbicia w zakresie dalekiej podczerwieni pozwoliła niemal w pełni jednoznacznie zinterpretować widma, a co za tym idzie określić energie poszczególnych fononów, w tym w szczególności modów akustycznych w pobliżu punktu M strefy Brillouina.

W drugiej części tego rozdziału Autorka przedstawia analogiczne wyniki pomiaru widm Ramana, ale dla warstw cienkich (do kilku monowarstw), które porównuje z danymi dla materiału objętościowego. Dodatkowo w tej części Pracy zawarty jest podrozdział o badaniu widm Ramana dla warstw pokrytych cienką (nieciągłą) warstwą złota. Celem tej części było pokazanie czułości metody na zmiany na powierzchni warstw kryształów dwuwymiarowych takich jak MoS_2 , oraz wskazanie na nieporządek strukturalny jaki taka metalizacja wprowadza. W tym kontekście Autorka porównuje również rezonansowe widma Ramana dla materiałów objętościowych różnego pochodzenia cechujące się różnym stopniem nieuporządkowania. Na zakończenie zamieszczono rozdział o pomiarach widm Ramana w zakresie bardzo niskich energii w stosunku do linii pobudzającej (przesunięcie ramanowskie rzędu kilkudziesięciu cm^{-1}), gdzie obserwuje się mody związane z drganiami całych warstw względem siebie (tzw. mody ścinające) w układzie wielowarstwowym związanym słabymi siłami Van der Waalsa.

Rozdział czwarty podsumowuje po krótkce poszczególne części Pracy z wynikami, a rozdział piąty podsumowuje ogólnie całą Pracę oraz wskazuje na jej znaczenie na tle istniejących wcześniej wyników nt. tych materiałów.

Przedstawiona rozprawa jest systematyczną analizą wybranych własności MoS_2 i źródłem wiedzy nt. struktury i dynamiki sieci krystalicznej oraz charakterystycznych modów drgań, Do szczególnie interesujących i wartościowych autorskich wyników tej rozprawy zaliczyłbym części Pracy dotyczące widm ramanowskich zarówno dla materiału litego jak i cienkich warstw MoS_2 :

- Dla materiału objętościowego zgromadzono bardzo obszerny materiał eksperymentalny, który szczegółowo przeanalizowano. Najistotniejsze znaczenie miało zastosowanie techniki rezonansowego rozpraszania Ramana, co pozwoliło zaobserwować bogate widma z udziałem procesów wielofononowych. Zaproponowano model pozwalający na identyfikację tych procesów i przedstawiono spójną i przekonującą interpretację zmierzonych widm, wspierając się dodatkowo widmami Ramana przy wzbudzaniu nierezonansowym oraz widmami transmisji i odbicia w dalekiej podczerwieni. Dzięki temu dostarczono nowej wiedzy nt. dynamiki sieci krystalicznej w tym materiale. Określono energie wielu fononów optycznych i akustycznych, a wyniki skonfrontowano z przewidywaniami teoretycznymi i dostępnymi danymi doświadczalnymi.

- Uzyskano widma RRS dla cienkich warstw i zbadano ich zależność od grubości warstwy (w zakresie do kilku monowarstw). Model wykorzystany wcześniej przy identyfikacji linii ramanowskich dla materiałów litych pozwolił na interpretację danych dla warstw. Zaobserwowane zmiany intensywności linii wskazały na wpływ podłoża na niektóre fonony akustyczne. Zależność temperaturowa pozwoliła na rozpoznanie modów fononowych charakterystycznych dla cienkich warstw. Poczyniono obserwację modów nominalnie nieaktywnych ramanowsko co powiązano z łamaniem symetrii kryształu.
- Zademonstrowano na przykładzie MoS₂, że za pomocą pomiaru widm Ramana możliwe jest badanie stopnia nieporządku w tych materiałach, np. w zależności od pochodzenia minerału albo po pokryciu warstw nieciągłą warstwą złota.
- Zidentyfikowano niskoenergetyczne mody drgań tzw. mody ścinające, co poparto prostym modelem łańcucha liniowego.
- Istotnym walorem Pracy jest też samodzielne otrzymywanie materiałów do badania, metodologię którego Pani Katarzyna opanowała na tyle, że na podstawie własnych doświadczeń wprowadziła pewne techniczne udoskonalenia w mechanicznej eksfoliacji tego typu kryształów.

Powyższe pokazało, że pani mgr Gołasa ma dobrze opanowany warsztat spektroskopii optycznej, potrafi budować modele fizyczne i na ich podstawie interpretować dane doświadczalne. O znaczeniu wyników i dojrzałości naukowej pani mgr Gołasy stanowi dodatkowo jej dorobek publikacyjny, na który składa się kilkanaście artykułów, z czego siedem dotyczy bezpośrednio tematyki Rozprawy, w sześciu spośród których pani Katarzyna jest pierwszą autorką. W dorobku znajdują się prace w czasopiśmie o wysokim „impact factor” takich jak *2D Materials*, *Applied Physics Letters* czy *Solid State Communications*. Prace pani Katarzyny zostały już dostrzeżone przez środowisko, co znajduje odzwierciedlenie w ich cytowaniach, w tym w szczególności artykuł w *Appl. Phys. Lett.*, który ma już blisko 30 cytowań (bez autocytowań). Dorobek Pani Gołasy jest dodatkowo wzbogacony trzema prezentacjami konferencyjnymi, uzyskała ona stypendium Zarządu Województwa Mazowieckiego, oraz realizowała lub realizuje dwa granty NCN, konkursów Preludium i Etiuda.

Praca Doktorska Pani mgr Gołasy jest w ogólności napisana poprawnie zarówno merytorycznie jak i językowo, a układ Pracy jest logiczny. Autorka nie ustrzegła się jednak różnego typu uchybień i niejasności, które wymieniam poniżej w kolejności pojawiania się w tekście:

1. Str. 15, rys. 1.11
Jaka jest jednostka na skali energii tego rysunku? Nie jest to [eV], gdyż pokazane na osi energii wartości nie byłyby zgodne z zaznaczonymi wartościami przerw wzbronionych?
2. Rozdz. 3.1
Jak się mają widma absorpcji na rys. 3.1 do tych na rys. 2.3? Jaka jest grubość warstw, którym odpowiadają widma na rys. 3.1?
3. Str. 47, rys. 3.4
Dlaczego nie pokazano widm PL dla pośrednich grubości, np. 2, 3, 4 ML przy pobudzaniu nierezonansowym?
4. Str. 48, rys. 3.5
Jaka jest przyczyna pozornie znacznie uboższego widma ramanowskiego w zakresie 1.85 – 1.95 eV przy rezonansowym wzbudzaniu luminescencji dla przypadku 1 ML? Czy intensywna fotoluminescencja przekrywa w tym przypadku widmo ramanowskie? Jak wyeliminowano ten problem przy badaniu pojedynczych warstw metodą RRS w dalszej części Pracy (rozdz. 3.2)?

5. Str. 48-49

- Autorka obserwuje i analizuje linię L w widmie emisji z objętościowego MoS₂, którego pochodzenie wiąże z ekscytonem związanym. W jaki sposób wyodrębniono informację o intensywności i położeniu energetycznym tej linii? Na podstawie czego wiadomo, że „Różnica energii pomiędzy przejściami A i L pozostaje stała w zakresie temperatur, w którym jest możliwe zaobserwowanie obu struktur”?
- Użytecznym dla czytelnika byłoby wykreślenie zależności temperaturowej energii i intensywności wszystkich linii emisyjnych obserwowanych na rys. 3.6.
- Przy opisie zaniku intensywności linii L z temperaturą Autorka pisze, że „większy wpływ ma prawdopodobnie rekombinacja bezpromienista niż aktywacja termiczna”. Jakie procesy niepromieniste Autorka ma na myśli w tym przypadku, i dlaczego nie dotyczą one w takim samym stopniu linii emisyjnych ekscytonów swobodnych?

6. Str. 54

Autorka pisze: „Wykonując dopasowanie zależności liniowej do wartości energii powyższych procesów”. Nie jest jasnym jaką operację właściwie wykonano.

7. Rozdz. 3.2.1

Przy prezentowaniu wyników dla pojedynczych warstw Autorka pisze na str. 60 „Wszystkie zaprezentowane rezultaty pomiarów wykonano na płatku dwusiarczku molibdenu opisywanym uprzednio w Rozdziale 2.4 na Rys. 2.10.” co sugeruje, że wyniki pochodzą z jednej próbki. Jaka jest zatem ich uniwersalność? Interesującym byłoby zobaczyć porównanie widm RRS, intensywności i poszerzeń poszczególnych linii, a nawet wyznaczonych energii fononów, z analogicznymi, choć przykładowymi danymi dla innych „płatków” MoS₂ (jeśli Autorka takimi danymi dysponuje)?

8. Rozdz. 3.2.2

Jaka jest przyczyna faktu, że na grubszych warstwach MoS₂ otrzymuje się mniejsza gęstość wysp złota? Czy jest to związane ze zmianą rozkładu naprężeń?

9. Str. 78, rys. 3.25

- Czy zaobserwowano jakąkolwiek zależność otrzymanych energii modów ścinających od badanych próbek albo od pochodzenia materiału?
- Dla przypadku warstwy 6 ML zaobserwowano w widmie Ramana związanym z modami ścinającymi słaby pik dla przesunięcia ok. 27 cm⁻¹, który przypisano do podgałęzi $\alpha = N-1$. Dlaczego obserwuje się go akurat dla warstwy o takiej grubości? Czy zaobserwowano go też w jakimkolwiek innym przypadku?

Inne drobne uwagi czy nieścisłości:

- Streszczenie: na samym początku użyto określenia „ciekawe właściwości technologiczne” (i potem jeszcze kilka razy w Pracy), które właściwie nie mówi, o które właściwości materiału chodzi. Czy Autorka miała na myśli „łatwość obróbki/przeróbki”, etc.? Najprawdopodobniej nie?
- Spis skrótów: nieco mylące, a nawet nieścisłe (zbyt ogólne) jest wolne tłumaczenie CCD na język polski jako „półprzewodnikowy detektor promieniowania z zakresu widzialnego”.
- W podrozdziale o możliwych zastosowaniach MoS₂ (str. 16 i 17) nie wspomniano o jednym z istotniejszych, moim zdaniem, które odróżnia TMDs od grafenu ze względu na ich przerwę wzbronioną, a mianowicie w fotodetektorach (patrz np. Nature Nanotech. 8, 497 (2013)).
- Przy dyskusji wyników spektroskopii Ramana Autorka pisze zwykle o energii przesunięć, wyrażając je przy tym w cm⁻¹.

- Str. 20: Nie jest jasne, co Autorka miała na myśli pisząc „Po drugie, energia powinna być przekazana do materiału przed zapoczątkowaniem procesu luminescencji”? W procesie luminescencji dostarczona energia powoduje wzbudzenie do stanu wyższego, czyli jest niezbędną do wystąpienia samego procesu. Warunek więc wydaje się być spełniony z definicji?
- Str. 21: W zdaniu „W półprzewodniku prostoprzerwowym, zarówno minimum pasma przewodnictwa, jak i maksimum pasma walencyjnego znajdują się w tym samym punkcie strefy Brillouina (zwykle $k = 0$ (Γ), choć np. dla 1 ML TMD w punkcie M.” Powinno być „... w punkcie K”?
- Str. 42: Zdanie „Na podstawie wzajemnej odległości energetycznej powyższych modów drgań, można z dokładnością do 6 ML określić grubość analizowanej warstwy MoS_2 .” jest sprzeczne z tym, co wiadomo nt. tej metodologii, i z tym co Autorka pokazuje w wielu miejscach Pracy, włącznie z rys. 2.14 na poprzedniej stronie. Metoda pozwala rozróżnić zmianę grubości o jedną monowarstwę, dla warstw odpowiednio cienkich, czyli mierzalnych przesunięć. Najprawdopodobniej Autorka miała coś innego na myśli i niefortunnie sformułowała to zdanie?
- Str. 57 (rys. 3.12): „Skala energetyczna po prawej stronie ...” – to nie jest skala energii.
- W Pracy można znaleźć przykłady zwrotów żargonowych („dopasowano zależności lorentzowskie”) czy kalek językowych z angielskiego (np. „kwantowe uwięzienie” albo „model polaritonowy”) lub innych prostych błędów edytorskich (np. na str. 52: „Więcej informacji o dynamice sieci MoS_2 można uzyskać o dynamice sieci MoS_2 , ...”) albo językowych (pisownia „nierezonansowy” oraz „niskotemperaturowy” powinna być łączna).

Wymienione niejasności oraz drobne usterki o charakterze redakcyjnym nie mają jednak wpływu na moją bardzo pozytywną ocenę całej rozprawy, ani też na jej wartość i znaczenie jako opracowania wnoszącego nową wiedzę i zawierającego oryginalne dane doświadczalne nt. własności MoS_2 i jego struktur kilku i jednowarstwowych. Dysertacja wnosi istotny wkład do tego obszaru fizyki i spełnia wszystkie zarówno zwyczajowe jak i ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim, dlatego też wnioskuję o dopuszczenie pani mgr Katarzyny Aleksandry Gołasy do publicznej obrony.

Gregor S S