



INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK
INSTITUTE OF PHYSICS, POLISH ACADEMY OF SCIENCES

02-668 WARSZAWA, AL. LOTNIKÓW 32/46
fax: + (48) 22 843 09 26; <http://info.ifpan.edu.pl>

**International Centre for Interfacing Magnetism and Superconductivity
with Topological Matter – MagTop (ON-6)**

Prof. dr hab. Tomasz Wojtowicz, Deputy head of ON-6, Head of Molecular Beam Epitaxy Group
tel. + (48) 22 116 3123; + (48) 500 263 685; e-mail: wojto@MagTop.ifpan.edu.pl
<http://www.magtop.ifpan.edu.pl/> <http://info.ifpan.edu.pl/sdvs/en/on6.2.html>

Warszawa, 10-05-2022 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Bartłomieja Seredyńskiego

zatytułowanej:

**„Epitaksja dwuwymiarowych materiałów warstwowych z grupy
dichalkogenków metali przejściowych: MoTe_2 , MoSe_2 oraz NiTe_2 ”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Bartłomieja Seredyńskiego dotyczy rozległych badań eksperymentalnych, których celem było wykazanie możliwości wytwarzania wysokiej jakości dwuwymiarowych materiałów warstwowych (tzw. 2D materials) z grupy dichalkogenków metali przejściowych (TMDC) z wykorzystaniem metody epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). Praca ta wykonana została w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem promotora dr. hab. Wojciecha Pacuskiego, prof. UW. Wszystkie eksperymenty technologiczne przeprowadzone zostały w Laboratorium MBE kierowanym przez Promotora, które wchodzi w skład Laboratoriów Nanotechnologii Półprzewodników i Struktur Półprzewodnikowych Wydziału Fizyki UW (LaNSP). Większość badań charakterystycznych wytworzonych TMDC dokonana została również na Wydziale Fizyki, a jedynie pomiary z użyciem transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykonano w Instytucie Fizyki PAN.

W ostatnich latach zainteresowanie tzw. dwuwymiarowymi materiałami niesłuchanie wzrosło. Impulsem do tego było odkrycie przez Andre Geima i Konstantina Novoselova dwuwymiarowego grafenu, za co otrzymali oni Nagrodę Nobla z dziedziny fizyki w 2010. To zainteresowanie wynika z jednej strony z ciekawych i bardzo różnorodnych własności materiałów 2D, a z drugiej z ich potencjalnych zastosowań w praktycznie wszystkich obszarach elektroniki, poczynając od tranzystorów polowych, poprzez przyrządy fotoniczne, ogniwa słoneczne, magnetyczne systemy nanoelektromechaniczne, a kończąc na q-bitach do komputerów kwantowych.

Praca badawcza, która stała się podstawą recenzowanej rozprawy doktorskiej wpisuje się właśnie w tę niezmiernie ciekawą tematykę i dlatego jest bardzo aktualna i ważna. Mgr Bartłomiej Seredyński podjął się bardzo trudnego, moim zdaniem, zadania udowodnienia tezy, iż możliwe jest opracowanie technologii MBE wzrostu warstw (również pojedynczych monowarstw) pewnej podgrupy dichalkogenków metali przejściowych oraz ich nanostruktur, które posiadały będą jakość porównywalną lub lepszą od jakości TMDCs wytwarzanych innymi, wcześniej stosowanymi metodami (np. metodą wzrostu litych TMDCs z fazy gazowej). Mgr. Seredyński postanowił skupić się na grupie trzech TMDCs, argumentując swój wybór tym, że każdy z nich reprezentuje materiał o odmiennych własnościach elektronowych. I tak hodowany i badany przez Autora rozprawy dwuselenek molibdenu (MoSe_2) jest półprzewodnikiem, dwutellurek niklu (NiTe_2) jest półmetalem, a dwutellurek molibdenu (MoTe_2) może być albo półprzewodnikiem albo metalem (a w niskich temperaturach półmetalem Weyla) w zależności od jego struktury krystalicznej.

Ktoś mógłby zadać pytanie czy cel, jaki postawił sobie mgr Seredyński jest istotny z punktu widzenia fizyki i w dalszej perspektywie potencjalnych zastosowań TMDCs, skoro już w momencie rozpoczynania badań naukowych Kandydata, jakość litych kryształów tych materiałów była bardzo wysoka, opracowane były efektywne metody eksfoliacji, pozwalające nie tylko na otrzymywanie pojedynczych monowarstw, ale także umożliwiające budowanie z nich nanostruktur warstwowych (poprzez przenoszenie warstw jedna na drugą). Co więcej, przeprowadzono już wiele badań TMDCs i opublikowano ogromną ilość prac z tej dziedziny. Po co używać bardzo kosztownej techniki MBE skoro takie same, a właściwie lepsze pod względem własności optycznych próbki można uzyskać przy pomocy taśmy klejącej?

Odpowiedź na pytanie czy stosowanie techniki MBE i kosztowne badania podjęte przez mgr. Seredyńskiego są uzasadnione merytorycznie jest moim zdaniem jak najbardziej twierdząca. I to zupełnie nie dlatego, że epitaksja z wiązek molekularnych jest techniką, do której ja mam sentyment i którą sam stosuję od wielu lat do hodowania chalkogenków II i IV grupy układu okresowego, wliczając w to materiały topologiczne. Po pierwsze, o ile udało by się ją opanować do wzrostu TMDCs to dałoby to możliwość wytwarzania tych materiałów na dużych powierzchniach, również w formie monowarstw z sub-monowarstwową precyzją. Po drugie wzrost w warunkach ultra wysokiej próżni, stosowanej w MBE, pozwoliłby osiągnąć, przy zastosowaniu ultra czystych pierwiastków wsadowych w źródłach molekularnych, czystość TMDCs nieosiągalną innymi metodami. Po trzecie dałoby to możliwość wytwarzania skomplikowanych nanostruktur warstwowych zbudowanych z wielu różnych materiałów TMDCs, np. supersieci czy studni kwantowych, łączenia TMDCs z innymi materiałami w warunkach UHV, np. z półprzewodnikami, magnetykami, czy nadprzewodnikami, łatwego domieszkowania (w tym modulacyjnego), zabezpieczania powierzchni TMDCs przed degradacją zaraz po ich wyhodowaniu. Po czwarte wreszcie pozwoliłoby na używanie specjalnych wirtualnych podłoży, w tym jednowymiarowych, takich jak nanodruty półprzewodnikowe wytwarzane techniką MBE w ramach tego samego, często wielokomorowego systemu MBE.

Oczywiście mgr Bartłomiej Seredyński świetnie z wymienionych zalet techniki MBE zdaje sobie sprawę i były one dla niego motywacją podjęcia badań. Świadczą o tym nie tylko sformułowania w tekście jego rozprawy doktorskiej, ale także oryginalne typy przeprowadzonych przez niego wzrostów, obejmujące zarówno proste warstwy jak i heterostrukтуры.

Po tym krótkim wstępie chciałbym już na samym początku stwierdzić, że cel naukowy, który postawił przed sobą mgr Seredyński, tj. wykazanie możliwości wytwarzania wysokiej jakości TMDCs z użyciem techniki MBE, został przez niego w pełni osiągnięty. Najlepszym tego dowodem są wyniki badań fizycznych przeprowadzonych zarówno przez jego samego, jak i tych dokonanych we współpracy z innymi badaczami, i które umieszczone zostały w rozprawie oraz już częściowo opublikowane w czasopismach naukowych. Recenzowaną rozprawę doktorską a szczególnie przedstawione w niej wyniki naukowe oceniam bardzo wysoko. Moim zdaniem przeprowadzone przez mgr. Seredyńskiego badania wniosły istotny wkład do rozwoju fizyki jako całości, a także do postępu w obszarze inżynierii materiałowej, w szczególności w obszarze technologii MBE wzrostu nanostruktur z dichalkogenków metali przejściowych. Poniżej przedstawię bardziej szczegółowy opis rozprawy, krótkie omówienie kilku najważniejszych wyników oraz drobne uwagi i pytania, dotyczące jednak jedynie samej formy prezentacji wyników w rozprawie.

Rozprawa doktorska mgr. Bartłomieja Seredyńskiego napisana została w języku polskim, liczy 137 stron i zawiera obszernie odniesienie do literatury naukowej, obejmujące 191 pozycji bibliograficznych. Składa się ona ze streszczenia (także po angielsku) oraz dziewięciu rozdziałów, z których pierwszy jest wstępem, ósmy podsumowaniem, a ostatni, dziewiąty, dodatkiem zawierającym listę badań mgr. Seredyńskiego nieobjętych doktoratem wraz z listą pozostałych publikacji, których był on współautorem. W rozdziale siódmym Autor przedstawia krótką historię wzrostu TMDCs na Uniwersytecie Warszawskim, swoją w nich rolę a także perspektywy dalszych badań.

Rozdział pierwszy rozprawy zawiera krótki, ogólny wstęp dotyczący dwuwymiarowych materiałów warstwowych (tzw. materiałów 2D) oraz postawienie problemu naukowego, którego rozwiązanie było celem prowadzonych badań.

Rozdział drugi to obszerniejsze wprowadzenie do tematyki badań podklasy materiałów 2D, jaką stanowią dichalkogenki metali przejściowych. Bardziej szczegółowo Autor opisał własności trzech TMDCs, które są hodowane i badane w ramach doktoratu: dwutellurku molibdenu, dwuselenku molibdenu oraz dwutellurek niklu.

Rozdział trzeci zawiera opis siedmiu technik eksperymentalnych wykorzystywanych podczas badań, poczynając od epitaksji z wiązek molekularnych, poprzez odbiciową dyfrakcję elektronów wysokoenergetycznych (RHEED), trzy typy mikroskopii: sił atomowych (AFM), tunelową (STM), elektronową skaningową (SEM) i elektronową transmisyjną (TEM), dwa rodzaje spektroskopii optycznej: fotoluminescencję (PL) oraz rozpraszanie Ramana i wreszcie dyfrakcję rentgenowską (XRD). Wszystkie te techniki, za wyjątkiem transmisyjnej mikroskopii elektronowej, były stosowane z wykorzystaniem

aparatury dostępnej na Wydziale Fizyki UW. Opisy techniki MBE oraz RHEED, zasadniczych technik stosowanych osobiście przez mgr Seredyńskiego do hodowania TMDCs, są najobszerniejsze. Autor sam dokonywał także pomiary SEM oraz pomiary optyczne. Na końcu rozdziału trzeciego, w podrozdziale 3.8, mgr Seredyński dyskutuje problem odpowiedniego wyboru podłoża do wzrostu TMDS pod względem symetrii jego powierzchni.

W rozdziale czwartym i piątym przedstawione są zasadnicze wyniki badań oraz metodologia badawcza prowadząca do osiągnięcia zasadniczego celu doktoratu.

Rozdział czwarty dotyczy wzrostu warstw i ich zabezpieczania przed degradacją w czasie. Najwięcej uwagi poświęcone jest opisowi wzrostów dwutellurku molibdenu na różnego typu podłożach (rozdział 4.1), poczynając od GaAs-(111)B, przez Al_2O_3 a kończąc na eksfoliowanym hBN. Następnie przedstawiono wyniki wzrostu na hBN i charakteryzacji dwuselenku molibdenu (rozdział 4.2) oraz dwutellurku niklu hodowanego na GaAs o dwóch orientacjach: (100) i (111)B, również z dodatkowym buforem GaAs wyhodowanym w drugiej komorze MBE dla związków III-V i połączonej z komorą II-VI do wzrostu TMDCs poprzez komorę UHV (rozdział 4.3).

W rozdziale piątym mgr Seredyński raportuje wyniki wzrostu płaskich heterostruktur MoTe_2 /magnetyk, gdzie magnetykiem był albo MnTe (AF) albo MnAs (FM), a także nanostruktur kwazijednowymiarowych w formie otoczki z MoTe_2 wokół nanodrutu III-V wyhodowanego metodą VLS (Vapor-Liquid-Solid).

W rozdziale szóstym mgr Seredyński podejmuje próbę ilościowej analizy rezultatów wzrostów.

Podczas realizacji swoich badań mgr. Seredyński uzyskał cały szereg bardzo istotnych wyników, z których jedynie część wymienię poniżej.

W zakresie wzrostu MoTe_2 na różnych podłożach klasycznych (takich jak GaAs i Al_2O_3) Autor wykazał, poprzez obserwację oscylacji RHEED, możliwość wzrostu warstwa po warstwie, tak jak ma to miejsce dla klasycznych półprzewodników związków II-VI i III-V. W przypadku wzrostu na eksfoliowanym hBN otrzymał zarówno różne politypy MoTe_2 , jak i różne jego formy morfologiczne (wliczając w to struktury jednowymiarowe na powierzchni podłoża) w zależności od warunków procesu. Różne politypy ujawnione zostały zarówno w obrazach TEM, jaki i w rozpraszaniu Ramana. Najczęściej występującym politypem dla wszystkich typów podłoża była faza 2H.

Dzięki zastosowaniu naprzemiennego hodowania na hBN i wygrzewania MoSe_2 w wysokiej temperaturze i w strumieniu Se mgr. Seredyńskiemu udało się wytworzyć warstwy, o jakości tak dobrej, że po raz pierwszy na świecie dla próbek otrzymanych techniką MBE udało mu się zaobserwować ostre i rozdzielone spektralnie linie od neutralnego i naładowanego ekscytanu.

Że jeśli chodzi o wzrost „prostych” warstw TMDCs to chyba najbardziej oryginalne są rezultaty dotyczące NiTe_2 . Wzrost tego materiału metodą MBE został bowiem dokonany przez mgr. Bartłomieja Seredyńskiego po raz pierwszy w świecie. Autor najpierw wykazał eksperymentalnie, że lepszą jakość tego materiału otrzymuje się na

podłożach GaAs o orientacji (111)B, a nie na bardziej popularnych w technologii MBE podłożach o orientacji (100). Następnie udowodnił, że kluczowa jest jakość (jej gładkość) startowej powierzchni podłoża GaAs. Aby tę jakość poprawić w stosunku do powierzchni uzyskiwanej przez termiczną desorpcję tlenu w próżni, Autor zaproponował i zrealizował wzrost dodatkowego bufora GaAs w dostępnej na UW drugiej komorze MBE, połączonej z komorą II-VI przez komorę pośredniczącą UHV. W następnym etapie mgr. Seredyński próbował różnych, dwustopniowych procedur wzrostu w różnych temperaturach. Jednak ciągłą warstwę NiTe_2 uzyskał poprzez bardzo długi, 15 h wzrost w stosunkowo niskiej temperaturze podłoża (230 C). W próbkach hodowanych w tej temperaturze zaobserwował wyraźną linię Ramanowską charakterystyczną dla tego materiału a także stosunkowo gładką powierzchnię w badaniach SEM. W mniejszej skali uwidocznione zostały w badaniach AFM wyraźne stopnie atomowe.

Bardzo moim zdaniem ciekawe i wartościowe są także eksperymenty mgr Seredyńskiego dotyczące osadzania „in situ” na TMDCs różnego rodzaju warstw zabezpieczających struktury przed degradacją. Taka degradacja pod wpływem czynników zewnętrznych, np. wilgoci, jest problemem nie tylko tego typu materiałów, choć jest tym bardziej krytyczna, im warstwy są cieńsze, takie jak monowarstwowe TMDCs. W wyniku tych prac mgr Seredyński wykazał, że niezłym zabezpieczaniem jest osadzenie na powierzchni Te a następnie Se, co po ich termicznym usunięciu w próżni pozwala powtórnie uzyskać prawidłowy obraz RHEED. Może mieć to zastosowanie do badań powierzchniowych prowadzonych w innych laboratoriach, np. badaniach ARPES na synchrotronie prowadzonych w celu obserwacji stanów topologicznych. Do innych badań, szczególnie optycznych i transportowych, najlepszym jednak rozwiązaniem jest osadzenie „in situ” cienkiej warstwy Al, która następnie się utlenia tworząc AlO_x . Jak wykazał Autora rozprawy przezroczysty i nieprzewodzący tlenek aluminium tak dobrze zabezpiecza MoSe_2 , że luminescencja ekscytonowa jest obserwowalna nawet po tygodniu trzymania próbki w wodzie. Tego samego typu pokrycie zabezpiecza warstwę MoTe_2 na tyle, że jej własności transportowe nie zmieniają się nawet przez okres miesięcy. Otwiera to szersze perspektywy dalszych badań ultra cienkich, wliczając to monowarstwowych, TMDCs.

Szczególnie istotnym osiągnięciem mgr. Seredyńskiego jest wyjście poza optymalizację wzrostów na „standardowych” podłożach, takich jak GaAs, Al_2O_3 , czy nawet w ostatnim okresie coraz bardziej popularny hBN. Autor bowiem, demonstrując możliwości ich wzrostu metodą MBE, otworzył perspektywy tworzenia interesujących heterostruktur hybrydowych TMDC/magnetyk, w których oczekiwać można nowych zjawisk fizycznych indukowanych przez efekt bliskości. W rozprawie pokazano za pomocą zdjęć TEM piękny wzrost kilku monowarstw MoTe_2 na MnTe o strukturze zarówno wurcytu jak i blendy cynkowej. Zupełnym zaskoczeniem były natomiast wyniki prób hodowania MoTe_2 na ferromagnetycznym MnAs . Okazało się, że pod wpływem strumienia Te w temperaturze podłoża tak niskiej jak 230 C warstwa MnAs ulega transformacji w MnTe o strukturze NiAs . Zaobserwowano to zarówno „in situ” w postaci zamiany stałej sieci wyznaczonej z odległości prążków w obrazie RHEED, jak i po

wzroście, w badaniach EDX i TEM. Wyniki wzrostu MoTe_2 na epitaksjalnej warstwie NiTe_2 wyhodowanej na GaAs-(111)B sugerują, że takie hybrydowe podłoże, może w przyszłości umożliwić kontrolowane wytwarzanie techniką MBE fazy $1T'$ - MoTe_2 .

W rozprawie, mgr Seredyński przedstawił także przepiękne zdjęcia TEM dowodzące, że udało mu się opanować również wzrost MoTe_2 w formie otoczki wokół nanodrutu III-V wyhodowanego metodą VLS (Vapor-Liquid-Solid) bazującą na nanokatalizatorach Au/Ga. Jest to wynik o tyle istotny, że otwiera nowe perspektywy badań kwazijednowymiarowych TMDCs.

Pod koniec rozprawy mgr Seredyński podejmuje także próbę ilościowej analizy rezultatów swoich wzrostów. Robi to na dwa sposoby. Najpierw usiłuje odpowiedzieć na pytanie jak mobilne są molekuly podczas wzrostu MoTe_2 na powierzchni podłoża. W tym celu dokonuje wyznaczenia współczynnika dyfuzji D w przypadku wzrostu na podłożu hBN. Wybór ten podyktowany był faktem braku wcześniejszych danych dotyczących współczynnika dyfuzji dla dichalkogenków metali przejściowych na tego typu podłożu. Autor rozprawy stosuje metodę zaproponowaną przez Y. W. Mo i współpracowników (Phys. Rev. Lett. 66, 1998 (1991)) do wyznaczenia energii aktywacji dyfuzji powierzchniowej Si na powierzchni Si(001), a następnie wykorzystaną przez W. Mortelmansa i jego współpracowników (ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 27508 (2020)) w przypadku różnych TMDCs. W metodzie tej analizowane są obrazy AFM pod względem ilości oraz rozmiarów wysp i w tym celu mgr Seredyński używa darmowego programu Gwyddion. W kolejnym podrozdziale (6.2) Autor rozprawy dokonuje analizy rozkładu ilości wysp pod względem ich wysokości i porównuje wyniki z rozkładem Poissona, zakładając statystyczne padanie molekuł na podłoże dla wzrostu MoSe_2 i MoTe_2 . W przypadku nieoptymalizowanego wzrostu MoSe_2 Autor stwierdza, że rozkład ilości wysp o różnej wysokości jest statystyczny, tak jakby molekuly nie migrowały po powierzchni, ale pozostawały tam gdzie upadły. Natomiast w przypadku dwóch par próbek MoTe_2 rozkład nie jest statystyczny. W szczególności pokrycie podłoża wyspami o wysokości jednej monowarstwy jest wyższe niż przewiduje rozkład Poissona, co mgr Seredyński interpretuje jako wskaźnik jakości doboru parametrów wzrostu.

Z obowiązku recenzenta poniżej wymieniam kilka uwag i pytań, które nasunęły mi się podczas lektury rozprawy i których uwzględnienie mogłoby ułatwić docenienie raportowanych wyników badań, a potencjalnym czytelnikom uczynić rozprawę bardziej zrozumiałą:

1. W rozprawie przy opisie technik eksperymentalnych bardzo mi zabrakło dokładniejszego omówienia konkretnych układów eksperymentalnych używanych w badaniach. Rozprawa jest bowiem przede wszystkim eksperymentalna. A podany w niej opis technik jest na poziomie zupełnie podstawowym (nawet chyba poniżej poziomu Wikipedii). W zakresie konkretów to czytelnik zostaje poinformowany jedynie o nazwie modelu używanej aparatury (np. AFM to Digital Instrument Multi Mode, STM to Omicron VT XA itd.), ale już o konkretnych ich parametrach nic nie wiadomo. Nawet przy opisie podstawowej techniki, tj. MBE, czytelnik zbyt wiele się nie dowie na temat systemu istniejącego na UW. Jakie

komórki były używane, jakie działo elektronowe itd.? Jakiego producenta były komórki do Te oraz do Se? Czy były dwustrefowe czy jednostrefowe? Czy do Se była może użyta komórka krakingowa? Czy komórka z Rys. 3.6 była używana we wzrostach, czy może oznacza to tylko, że Autorowi udało się znaleźć ładny rysunek w Internecie?

2. Zadziwia mnie, że praca dotyczy epitaksji a Autor nigdzie nie podaje definicji tego pojęcia. Czytelnikowi mogłoby to pomóc w zrozumieniu późniejszych wielokrotnych stwierdzeń, że wzrost jest epitaksjalny. Szczególnie, że wzrosty dotyczą materiałów warstwowych, dla których można spodziewać się słabszego ich związku z podłożem. Przykładowo, może to z powodu braku definicji Autor stwierdza na str. 47, że fakt występowania naprężenia w warstwie MoTe_2 świadczy o epitaksjalnym charakterze wzrostu.
3. Muszę niestety stwierdzić, że parametry wzrostu oraz wygrzewania, takie jak temperatura podłoża w czasie procesu, wielkość strumienia Te i Se w większości nie są przez Autora podawane. A przecież praca dotyczy hodowania metodą MBE. Dlaczego zamiast temperatury (choćby odczytu z termopary) podawana jest w tabelce z Rys. 4.3 na str. 43 moc grzałki? Dlaczego oprócz temperatury źródła Te nie jest podany strumień (w BEP), skoro w opisie systemu jest podana informacja, że system posiada sondę próżniową do tego celu służącą? W przypadku hodowania MoSe_2 nawet nie ma podanej temperatury komórki Se. Dalej w przypadku hodowania NiTe_2 nie wiadomo nawet, jaki typ źródła był używany. Na pierwszą myśl przychodzi działo elektronowe. Jednie można się domyślać, że jednak była to komórka efuzyjna, bo na str. 72 podano, że po zwiększeniu temperatury o 100 stopni uzyskano szybkość wzrostu 45 nm/h. Ale jaka była ta pierwsza temperatura to już nie wiadomo!
4. Autor wyznacza stałą sieci dla MoTe_2 na stronie 47 i dla NiTe_2 na stronie 76 ze zmiany odległości pomiędzy prążkami obrazu RHEED w stosunku do odległości dla GaAs. Używa przy tym stałą sieci GaAs dla temperatury 300 K i to z dokładnością do 3 miejsc po przecinku. Ale czyż ta odległość nie jest wyznaczana dla temperatury wzrostu? Która notabene nie jest wcale podawana w rozprawie.
5. Na str. 54 mgr Seredyński stwierdza, że obrazy RHEED oraz TEM nie są ze sobą sprzeczne. Ale przecież obrazy te dotyczą innych próbek (UW1601 i UW0997). A nigdzie nie jest napisane, że obraz RHEED dla próbki UW0997 był taki sam, jak dla UW1601.
6. W podpisie pod Rys. 4.28 na str. 75 Autor wyciąga wniosek o niepełnym pokryciu podłoża GaAs o orientacji (100) warstwą NiTe_2 na podstawie mniejszej niż w przypadku GaAs(111)B intensywności pików od refleksów 001 i 002. Czy na pewno czas zbierania sygnału był taki sam dla obu próbek? Czy bezwzględne intensywności nie mogą zależeć od ustawienia próbki i wtedy wymagana jest jakaś normalizacja? Nie bardzo też rozumiem, dlaczego z faktu podobnej szerokości pików od NiTe_2 Autor wnioskuje o porównywalnej grubości warstw.

Przecież szerokość ta zależy także od jakości warstw. A jak Autor sam stwierdza jakość wzrostu na podłożu (100) była gorsza. Bardzo proszę o wyjaśnienie.

7. Szkoda, że Autor pokazując wyniki badań TEM (wykonane w grupie dr. hab. Sławomira Kreta) nie pokazuje dla tych samych próbek wyników badań ich morfologii. Tak jak rozumiem, że badania AFM i STM robione były przez współpracownika (mgr. Rafała Bożka) i ich ilość musiała być w jakiś sposób limitowana, to badania SEM umiał (jak rozumiem z podpisów pod rysunkami) prowadzić mgr. Seredyński samodzielnie, a więc nikogo nie musiał prosić. Co więcej są to pomiary szybkie. Czytelnik chciałby bowiem wiedzieć, czy te piękne zdjęcia TEM uzyskane zostały dla bardzo wyjątkowego, wybranego obszaru próbki, której reszta jest złej jakości, czy też jakość jest taka sama na całej powierzchni podłoża.
8. W rozprawie brakuje mi bardziej szczegółowego odniesienia uzyskanych wyników do wyników literaturowych. Czy uzyskana na UW jakość TMDCs była wyższa, czy może porównywalna do jakości tych materiałów hodowanych w innych laboratoriach na świecie? Jedynie w przypadku MoSe_2 hodowanego na hBN na str. 66 czytelnik dowiaduje się, że tak wysoka jakość optyczna nie była wcześniej obserwowana dla TMDCs wytwarzanych metodą MBE w innych laboratoriach. Oraz na str. 89, że NiTe_2 wyhodowane zostało metodą MBE po raz pierwszy na świecie.
9. Nie bardzo rozumiem skąd wniosek na str. 81, że w przypadku wzrostu prowadzonego w temperaturze 180 C „wciąż występują przerwy w warstwie NiTe_2 sięgające podłoża – czarne obszary na obrazach”. Wydawać by się bowiem mogło, że skoro dla warstw hodowanych w 330 C i 340 C nierówności sięgają 30 nm to znaczy, że grubość warstwy hodowanej w 180 C nie powinna być mniejsza. A wysokość nierówności dla tej warstwy wynosi ok 10 nm. Czy są jakieś inne dane wskazujące na to, że warstwa ma grubość 10 nm?
10. W rozdziale 5.3 nie są podane argumenty dlaczego wzrost MoTe_2 prowadzony był na nanodrutach o skomplikowanej konstrukcji składającej się z rdzenia GaAs i dwóch otoczek: pierwszej z GaAlAs i drugiej z InGaAs. Czy chodziło o lepsze dopasowanie sieciowe? Na rysunku 5.9 brakuje też skali i nie są nigdzie podane rozmiary poprzeczne nanodrutów.
11. Autor próbuje dokonać ilościowej analizy rezultatów wzrostów poprzez wyznaczenie stałej dyfuzji powierzchniowej D. Stosuje przy tym przybliżoną relację (6.1) podaną na stronie 101 i pochodzącą z pracy Y. W. Mo, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 66, 1998 (1991). To czego mi bardzo brakuje, to dyskusji stosowności tego wzoru. Dopiero w rezultacie otrzymania dość dziwnych wartości D mgr Seredyński dochodzi do wniosku (str. 104), że zapewne „zachodzą różne procesy nieuwzględnione w modelu”. A przecież jak napisane jest na str. 1999 cytowanej pracy Mo, warunkiem stosowności równania są wystarczająco wolna depozycja oraz mała całkowita doza. Te warunki nie wydają się być dobrze spełnione w warstwach analizowanych w rozprawie. Należy się

domyślać, że próbę wyznaczenia D podjęto już na samym końcu wykonywania doktoratu, nie wykonując odpowiednich nowych wzrostów a jedynie korzystając z jedynych danych, które były dostępne. Stosowanie tego wzoru do próbki po wygrzaniu jest tego skrajnym przykładem. Gdyby bowiem eksperyment został zaplanowany zawczasu, to przecież należałoby przeprowadzić wzrosty przy tych samych strumieniach w funkcji temperatury podłoża po to, aby na podstawie D wyznaczyć energię aktywacji dyfuzji powierzchniowej.

12. Nie rozumiem także, dlaczego Autor porównuje wyznaczone przez siebie współczynniki dyfuzji z tymi wyznaczonymi przez Mortelmans dla WS_2 hodowanego na różnych podłożach, skoro w pracy W. Mortelmans, *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 27508 (2020) podany jest także wynik dla $MoSe_2$, który wynosi 4×10^{-6} . A jak sam mgr Seredyński zauważa na str. 104 „współczynnik dyfuzji jest charakterystyczny ... dla danego materiału”. A niewątpliwie to, jaki metal przejściowy bierze udział we wzroście powinno mieć znaczenie (W vs. Mo).
13. W rozprawie brakuje mi odniesienia wyników rozdziału 6.1 (współczynników dyfuzji) do wyników rozdziału 6.2 (analizy statystycznej rozkładu warstw o różnej wysokości). Z jednej strony Autor wyznacza współczynniki dyfuzji powierzchniowej, a z drugiej dokonuje analizy statystycznej, która ma szansę opisać rzeczywistość jedynie w przypadku, gdy dyfuzja jest minimalna. Ale może ja czegoś nie rozumiem, proszę więc o wyjaśnienie.

W podsumowaniu, pomimo, że jak opisałem powyżej mam pewne uwagi do samej formy prezentacji wyników to absolutnie nie umniejsza to ani ilości ani jakości uzyskanych w pracy wyników naukowych.

Na podstawie przedstawionej rozprawy mgr. Bartłomieja Seredyńskiego, która oprócz opisu metodologii oryginalnego rozwiązania problemu naukowego i uzyskanych istotnych wyników, prezentuje ogólną wiedzę kandydata z fizyki i inżynierii materiałowej, jestem przekonany, że osiągnął on bardzo wysoki poziom kompetencji zarówno w zakresie technologii i fizyki wzrostu epitaksjalnego, jak i ogólnie fizyki związków TMDCs. Potrafi on dokonywać analizy i wykorzystywać wyniki szerokiego spektrum badań charakteryzacyjnych, dokonywanych zarówno podczas wzrostu ("in situ"), jak i już po jego zakończeniu, na zewnątrz systemu MBE („ex situ”), dla wytworzenia warstw i nanostruktur o najlepszych, z punktu widzenia ich morfologii oraz własności fizycznych, parametrach. Dowodzi to umiejętności mgr. Seredyńskiego do samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Potwierdzone jest to także faktem, iż mgr Seredyński był współautorem w sumie 9 artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych i jednej pracy na arXiv. Cztery z tych prac prezentują wyniki uzyskane w ramach wykonywania doktoratu i w dwóch z nich mgr Seredyński jest pierwszym autorem.

Chciałbym także pokreślić, że choć MBE istniało na UW już od roku 2010 i z sukcesem produkowało pod kierunkiem dr. hab. Wojciecha Pacuskiego bardzo dobrej jakości nanostruktury klasycznych półprzewodników II-VI i III-V (także unikalne, takie

jak np. pojedyncze kropki kwantowe CdTe zawierające jony magnetyczne Fe, Co) to dopiero z udziałem mgr. Seredyńskiego dokonano uruchomienia w komorze MBE działa elektronowego umożliwiającego wytwarzanie strumieni materiałów o niskiej prężności, takich jak Mo. I to właśnie zasługą Autora rozprawy jest rozwinięcie na Uniwersytecie Warszawskim technologii MBE dla TMDCs. Muszę przyznać także, że jestem pełen uznania dla ilości przeprowadzonych przez mgr. Seredyńskiego wzrostów różnego typu nanostruktur i to nie tylko tych objętych rozprawą doktorską, ale także tych wspomnianych w Rozdziale 9.

Również bardzo ważne jest to, że Autor rozprawy nie tylko wykazał możliwość hodowania dobrej jakości TMDCs z użyciem techniki MBE, ale także wytworzył dużą ilość unikalnych struktur, które już były, albo niebawem będą wykorzystane w kolejnych badaniach, także przez innych naukowców. Przykładem już przeprowadzonych badań są pomiary transportowe dwuwarstw 2H-MoTe₂ zabezpieczonych AlO_x (Z. Ogorzałek, *et al.*, *Nanoscale* **12**, 16535 (2020)), a przykładem badań planowanych są pomiary transportowe warstw NiTe₂ oraz kwaziejednowymiarowych TMCD wyhodowanych na nanodrutach GaAs.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pana mgr. inż. Bartłomieja Seredyńskiego zawiera nowe i bardzo wartościowe wyniki naukowe dające istotny wkład do postępu w dziedzinie fizyki oraz inżynierii materiałowej, w szczególności w obszarze dwuwymiarowych materiałów warstwowych (tzw. 2D materials) z grupy dichalkogenków metali przejściowych (TMDC). Mgr. Seredyński wykazał umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz rozwiązał w sposób oryginalny problem wytwarzania zoptymalizowanych warstw oraz nanostruktur z trzech typów dichalkogenków metali przejściowych. Autor nie tylko wykorzystał szerokie spektrum technik charakteryzacyjnych dla oceny jakości wytwarzanych materiałów, ale także podjął próbę prostego opisu teoretycznego procesu wzrostu swoich kryształów. W rozprawie przedstawiono m.in. wyniki dotyczące pierwszego w świecie wzrostu dwutellurku niklu metodą MBE, a także wzrostu dwuselenku molibdenu (na podłożu z hBN), o jakości na tyle wysokiej, że w fotoluminescencji Autor rozprawy zaobserwował ostre linie ekscytonowe. Co więcej praca zawiera wyniki unikalnego wzrostu kwaziejednowymiarowych struktur z MoTe₂ na nanodrutach III-V. Wyniki naukowe przedstawione zarówno w samej rozprawie doktorskiej jak i w publikacjach naukowych mgr. inż. Bartłomieja Seredyńskiego oceniam bardzo wysoko i stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymagania stawiane przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Dlatego też wnioskuję o dopuszczenie tej rozprawy do publicznej obrony.