

Dr hab. inż. Leszek Bryja, prof. uczelni
Katedra Fizyki Doświadczalnej
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska

Wrocław, 31.05.2021r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Ewy Marii Łacińskiej zatytułowanej:
„Wpływ przejść fazowych na właściwości optyczne i elektryczne 1T-TaS₂”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Ewy Marii Łacińskiej została wykonana w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Promotorem pracy był prof. dr hab. Andrzej Wysmołek, a promotorem pomocniczym dr Johannes Binder.

Tematyka rozprawy dotyczy aktualnych zainteresowań środowisk naukowych związanych z badaniami podstawowych właściwości fizycznych atomowo cienkimi materiałami warstwowymi (materiałami 2D), do których należy między innymi rodzina dichalkogenków metali przejściowych. Do tej grupy należy polityp 1T dwusiarczku tantalum (1T-TaS₂), który nawet w formie objętościowej jest niezwykle interesującym materiałem, zarówno z punktu widzenia jego właściwości, jak też połączenia tychże właściwości z innymi materiałami 2D.

Grupy badawcze z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego włączyły się od samego początku w światowe badania materiałów warstwowych. Badania wpływu przejść fazowych na właściwości optyczne i elektryczne dwusiarczku tantalum przeprowadzone przez doktorantkę znakomicie wpisują się w kontynuację i rozszerzenie tych badań.

Wyniki przedstawione przez doktorantkę w rozprawie doktorskiej zostały częściowo opublikowane w 4 artykułach: Nano Letters (2022), Acta Physica Polonica (2021), Solid State Communication (2020) i Physical Review B (2018). W jednej pracy doktorantka jest pierwszym autorem, w dwóch drugim a w jednym ósmym. Poza tymi pracami doktorantka jest współautorem w 2 innych artykułach. Jej indeks Hirsha wynosi $h=3$ a liczba cytowań 41 (36 bez autocytowań), co jest całkiem niezłym osiągnięciem na tym etapie rozwoju naukowego.

Rozprawa doktorska mgr Ewy Łacińskiej składa się z trzech rozdziałów, czwartego rozdziału podsumowania i liczy osiemdziesiąt dziewięć stron, łącznie z bibliografią. Wszystkie rozdziały podzielone są na podrozdziały, a część tych podrozdziałów na kolejne podrozdziały.

Wstępny rozdział pierwszy podzielony jest na pięć podrozdziałów.

W pierwszym podrozdziale doktorantka opisała krótko podstawowe właściwości fizyczne, chemiczne i strukturalne materiałów warstwowych. Nazwa materiałów pochodzi od ich struktury krystalicznej. Mianowicie materiały wykazują bardzo silne kowalencyjne wiązania w monowarstwie i bardzo słabe wiązania typu van der Waalsa pomiędzy monowarstwami, przez co można je łatwo rozwarstwiać mechanicznie na struktury o różnej ilości warstw, aż do pojedynczej warstwy nazywanej monowarstwą. Jednakże monowarstwa nie zawsze oznaczają rzeczywistą pojedynczą dwuwymiarową (ang. two dimensional – 2D) lub właściwie kwazi-dwuwymiarową warstwę atomów, tak jak np. pojedyncza warstwa węgla, zwana grafenem lub warstwa heksagonalnego azotku boru (hBN), ale może się składać z kilku warstw, np. dwóch w przypadku monochalkogenków metali przejściowych, takich jak GeS czy SnSe lub trzech w przypadku dichalkogenków metali przejściowych, takich jak MoS₂ czy WSe₂.

W drugim podrozdziale wstępu, podzielonym na kolejne pięć podrozdziałów, doktorantka opisała podstawowe właściwości dwusiarczku tantalum i efekty fizyczne, które można w nim zaobserwować. Przedstawiła różne politypy TaS₂, ale w tym i następnych podrozdziałach doktorantka skupiła się na właściwościach TaS₂ w oktaedrycznym politypie 1T, który był przedmiotem badań jej pracy doktorskiej. Następnie doktorantka opisała zjawisko fal gęstości ładunku stowarzyszonych z temperaturowymi przejściami fazowymi. Dwusiarek tantalum w politypie 1T posiada niezwykle bogaty diagram fazowy związany ze zmianami fal gęstości ładunku. Doktorantka w dość wyczerpujący sposób przedstawiła to zagadnienie, co jest bardzo ważne gdyż właśnie tymi właściwościami doktorantka zajmowała się w swojej pracy. W temperaturach powyżej 550 K 1T-TaS₂ jest metalem z komórką elementarną składającą się z jednego atomu tantalum i dwóch atomów siarki. Poniżej 550 K 1T-TaS₂ przechodzi w fazę nie-współmiernej fali gęstości ładunku (ang. incommensurate charge density wave – ICCDW). W temperaturze poniżej 350 K przechodzi w fazę prawie współmiernej fali gęstości ładunku (ang. nearly commensurate charge density wave – NCCDW), w której atomy reorganizują się w nowe superkomórki w kształcie gwiazdy z 13 atomami tantalum i 26 atomami siarki. W tej fazie reorganizowanie się atomów w superkomórki nie jest całkowite i dlatego też materiał jest dalej w fazie przewodzącej poprzez ścieżki perkolacji. Przy dalszym ochładzaniu kryształ ulega całkowitej rearanżacji w superkomórki i znajduje się w fazie współmiernej fali gęstości ładunku (ang. commensurate charge density wave – CCDW). W fazie tej otwiera się przerwa energetyczna na poziomie Fermiego i materiał staje się nieprzewodzący. Przejście metal – izolator wykazuje histerezę. Przy ochładzaniu przejście metal-izolator zachodzi w temperaturze około 180 K, a przy ogrzewaniu przejście to zachodzi w wyższej temperaturze około 220 K. Opis tych faz i przedstawienie związanych z nimi zmian oporu 1T-TaS₂ jest wyczerpujący. W dalszej

części doktorantka przedstawiła elektronową strukturę 1T-TaS₂ obliczoną dla dwóch przypadków: bez fali gęstości ładunku (CDW) i z jej uwzględnieniem. Dla ostatniego przypadku występuje otwarcie przerwy energetycznej, która w literaturze raportowana jest w przedziale 0,1 – 0,4 eV.

W trzecim podrozdziale doktorantka przedstawiła potencjalne zastosowania dwusiarczku tantalum w fazie 1T.

W czwartym podrozdziale doktorantka opisała zjawisko rozpraszania Ramana zarówno w ujęciu klasycznym jak i kwantowym. Podała też grupę punktową C_{3v} opisującą strukturę 1T-TaS₂ w fazie CCWD i przedstawiła klasyfikację modów normalnych w punkcie $\Gamma=19A_g+19E_g+20E_u$, co daje 38 modów aktywnych w widmach rozpraszania Ramana. Przedstawiła również tensory ramanowskie dla odpowiednich modów fononowych.

Ostatnim zagadnieniem jakie doktorantka opisała w podrozdziale piątym był efekt Seebecka (efekt termoelektryczny) w 1T-TaS₂, który w tym materiale wykazuje interesujące zależności temperaturowe, w tym zmianę znaku stałej Seebecka.

W rozdziale drugim podzielonym na pięć podrozdziałów doktorantka opisała badane próbki, układy eksperymentalne wykorzystywane w badaniach oraz część z metod, które wykorzystywała do analizy danych eksperymentalnych.

W pierwszym podrozdziale doktorantka opisała badane próbki. Badane próbki kryształów 1T-TaS₂ pozyskane były komercyjnie w firmie hq-Graphene. Badania jakości próbek metodami dyfrakcji rentgenowskiej wykazały, że materiały były odpowiednie do badań. Doktorantka twierdzi, że były dobrej jakości, choć doświadczenia recenzenta pokazują, że próbki pozyskane z uniwersyteckich laboratoriów naukowych, zajmujących się wytwarzaniem materiałów warstwowych, charakteryzują się dużo lepszą jakością i stąd uwaga aby w przyszłych badaniach spróbować pozyskać takie materiały, co zresztą sama doktorantka zauważyła w podsumowaniu. Nie jest to oczywiście zarzut, ale wskazanie jakie dodatkowe trudności napotykają eksperymetatorzy w trakcie swych badań. Doktorantka pisze, że w celu przygotowania próbek do badań ramanowskich próbki były eksfoliowane taśmą klejącą. Czy naprawdę była to taśma klejąca, która raczej wprowadza zanieczyszczenia niż poprawia jakość powierzchni, czy była to specjalna taśma polimerowych używana przy produkcji/przenoszeniu super czystych struktur półprzewodnikowych? Doktorantka opisała też metody przygotowania struktur hybrydowych złożonych z kryształów 1T-TaS₂ i grafenu wychodowanego na podłożu węgliku krzemu (SiC). Zaznaczyła, że ze względu na degradację struktur w powietrzu były one po wytworzeniu przechowywane w próżni.

Następnie w drugim podrozdziale doktorantka opisała dwa układy komercyjnych spektrofotometrów ramanowskich jakie używała w swych badaniach. Jeden układ pozwalał na pomiary widm ramanowskich z bliższą odległością energetyczną mierzonych modów ramanowskich od linii lasera pobudzającego (około 15 cm^{-1}) ale z dłuższymi czasami pomiaru, a drugi odwrotnie: z większą odległością energetyczną mierzonych modów ramanowskich do linii lasera pobudzającego (około 100 cm^{-1}) ale z krótszymi czasami pomiaru. Opisała również różne konfiguracje pomiarowe umożliwiające zarówno pomiary w polaryzacjach liniowych i kołowych światła pobudzającego i analizowanego.

W czwartym podrozdziale doktorantka przedstawiła metody przygotowania próbek do pomiarów elektrooptycznych i opisała odpowiedni układ pomiarowy służący do tych pomiarów.

Na koniec w piątym podrozdziale przedstawiła jedną z metod analizy danych jakie zastosowała w pracy, tj. tzw. metodę głównych składowych (ang. principal component analysis – PCA).

W ostatnim rozdziale trzecim doktorantka przedstawiła wyniki swoich badań przeprowadzonych w pracy doktorskiej. Rozdział ten składa się z pięciu tematycznie podzielonych podrozdziałów.

W podrozdziale pierwszym zbadano wpływ przejść fazowych na widma rozproszenia Ramana w 1T-TaS_2 . Porównano również temperaturową ewolucję widm rozproszenia Ramana z pomiarami oporu elektrycznego. Zaobserwowano, że przy przejściu fazowym metal-izolator w widmie ramanowskim pojawia się szereg linii, co związane jest z reorganizacją sieci krystalicznej i efektem tzw. sfałdowania strefy Brillouina. W wysokich temperaturach obserwuje się tylko kilka linii co związane jest z mniejszą ilością atomów w komórce elementarnej. Doktorantka przeanalizowała ewolucję temperaturową widm ramanowskich metodą tzw. analizy głównych składowych i zaobserwowała, że składowa niskotemperaturowa pojawiająca się w temperaturze przejścia metal-izolator szybko rośnie przy obniżaniu temperatury a składowa wysokotemperaturowa spada prawie liniowo z obniżaniem temperatury i znika z widm poniżej 43 K. Doktorantka zinterpretowała te zależności jako związaną z współlistnieniem w temperaturach poniżej przejścia fazowego w 180 K, dla cyklu chłodzenia, obu faz fal gęstości ładunku: CCDW i NCCDW, co z kolei otwiera nowe możliwości badania subtelnych efektów zależnych od przejść fazowych. Porównawcze badania temperaturowych ewolucji widm rozproszenia Ramana i oporu pozwoliły na zbadanie efektów związanych z lokalną i globalną odpowiedzią ośrodka. Doktorantka zaobserwowała, że histereza przejścia fazowego przy szybkości zmiany temperatury 1K/min wyznaczona na podstawie analizy widm ramanowskich jest węższa niż to

wyznaczona z pomiarów elektrycznych. Dla szybszej zmiany temperatury równej 2K/min histereza optyczna nie jest węższa od elektrycznej ale jest przesunięta w stronę niższych temperatur. Doktorantka zinterpretowała ten efekt jako związany z tym, że w widmach ramanowskich sygnał pochodzi od izolowanych domen podczas gdy w pomiarach elektrycznych sygnał generowany jest przez prąd płynący przez ścieżki perkolacyjne obszarów metalicznych. Różnice w widmach rozproszenia Ramana dla szybszej i wolniejszej zmiany temperatury zinterpretowała jako wynik zależnego do czasu porządkowania się struktury krystalicznej przy przejściu fazowym.

W drugim podrozdziale zostały przedstawione badania elektrooptyczne 1T-TaS₂. Doktorantka zbadała jak oba typy pomiarów, optyczne i elektryczne, wpływają na siebie. Ogrzewanie próbki wiązką lasera wytwarza napięcie fotoelektryczne, które może wpływać na efekt Seebecka. W dwusiarczku tantalu w politypie 1T stała Seebecka zmienia znak przy przejściu metal-izolator. Doktorantka wykonała bardzo pomysłowe badania. Próbka była ogrzewana do temperatury przejścia fazowego metal-izolator a następnie ochładzana przez co otrzymano stany metastabilne o różnej zawartości dwóch faz, CCWD i NCCWD, o długich czasach życia. Doktorantka wykonała mapy przestrzenne napięcia termoelektrycznego dla różnych stanów metastabilnych i pokazała, że stany te charakteryzują się bardzo długimi czasami życia rzędu kilku godzin. Wykonała również pomiary widm rozproszenia Ramana, które potwierdziły współistnienie faz CCWD i NCCWD. Doktorantka zaproponowała wykorzystanie współistnienia stanów metastabilnych w elektronice, np. do przechowywania informacji w memrezystorach.

W podrozdziale trzecim zostały przedstawione wyniki badań widm rozproszenia Ramana 1T-TaS₂ przy użyciu laserów pobudzających o czterech różnych energiach fotonów (długościach fal: 785, 633, 532, 442 nm). Zaobserwowano, że intensywności poszczególnych modów fononowych i ich stosunki znacznie zmieniają się przy pobudzaniu liniami o różnych długościach fal. Bardzo ciekawym efektem była obserwacja znikania modu fononowego 114 cm⁻¹ przy pobudzaniu laserem o długości fali 633 nm. Zależności te powiązano z efektami rezonansowego lub nierezonansowego pobudzania struktury, tj. oddziaływania fotonów światła pobudzającego z odpowiednimi przejściami optycznymi w 1T-TaS₂. Zaobserwowane efekty potwierdzają również złożoną strukturę pasm elektronowych 1T-TaS₂. W celu pełniejszego wykorzystania badań rezonansowych pobudzeń widm rozproszenia Ramana wskazane byłoby przeprowadzenie tych badań w funkcji ciągłej zmiany energii lasera pobudzającego. W zakresie badań spektralnych przeprowadzonych przez doktorantkę są dostępne lasery przestrajalne pracy ciągłej o odpowiednio wąskiej szerokości linii umożliwiające pomiary widm rozproszenia Ra-

mana. Badania takie są trudne do przeprowadzenia w komercyjnych układach spektrofotometrów ramanowskich, ale byłyby możliwe do przeprowadzenia, po odpowiednim doposażeniu spektrofotometru o laser przestrajalny, co wydaje się być możliwe w spektrofotometrze z trzema monochromatorami, dwóch usuwających z widma światło rozproszone lasera i jednym analizującym widmo rozproszenia Ramana. Badania widm rozproszenia Ramana przy ciągłym przestrajaniu energii lasera pobudzającego mogłoby pozwolić na zbadanie pewnych zależności w strukturze pasmowej 1T-TaS₂.

W podrozdziale czwartym doktorantka przedstawiła wyniki badań polaryzacyjnie rozdzielonych widm rozproszenia Ramana 1T-TaS₂. Wyniki te są zdaniem recenzenta najbardziej wartościowe i stanowią najciekawszą częścią rozprawy doktorskiej. Badanie te były bardzo szczegółowe i zostały przeprowadzone zarówno w niskich jak i wysokich temperaturach przy pobudzaniu i analizie widm ramanowskich zarówno w polaryzacjach liniowych jak i kołowych. Analiza widm rozproszenia Ramana w funkcji polaryzacji liniowej pozwoliła doktorantce na określenie symetrii poszczególnych modów ramanowskich i określenia grupy punktowej kryształu. Określono trzy główne kierunki polaryzacji poszczególnych linii a mianowicie: 0°, oraz około 60° i 120°. Zaobserwowano również słabe w intensywności mody ramanowskie spolaryzowane pod kątem 90°, co doktorantka zinterpretowała jako możliwy wpływ/mieszanie się z modami sąsiednich silnych modów fononowych. Doktorantka zaobserwowała bardzo ciekawy efekt związany z brakiem zmian w widmach ramanowskich przy zmianie polaryzacji światła pobudzającego i mechanicznego obrotu próbki. Doktorantka stwierdziła, że obserwacja ta jest niezgodna z przewidywaną w literaturze grupą punktową kryształu 1T-TaS₂, a mianowicie grupą C_{3i}, dla której mod fononowy o symetrii E_g, powinien ulegać przekręceniu przy obrocie próbki. Doktorantka zauważyła, że wynik ten świadczy o tym, że zaobserwowanych efektów nie da się wyjaśnić na podstawie teorii wykorzystujących grupę punktową kryształu oraz tensory ramanowskie szeroko stosowane w analizie zależności polaryzacyjnych widm ramanowskich innych dichalkogenków metali przejściowych. Zauważyła, że brak zmian w widmach ramanowskich przy zmianie polaryzacji światła pobudzającego przypomina wyniki otrzymane dla dwuwymiarowego magnezu CrI₃, dla którego mod A_{1g} jest zawsze obrócony o ten sam kąt względem kierunku polaryzacji światła pobudzającego. Doktorantka podała postać asymetrycznego tensora, który dobrze opisuje zachowanie się kierunków polaryzacji modów ramanowskich w 1T-TaS₂. Obserwację trzech głównych kierunków polaryzacji liniowej modów ramanowskich doktorantka zinterpretowała jako wynik fałdowania pierwszej strefy Brillouina przy przejściu z fazy metalicznej do izolującej. W pomiarach widm rozproszenia Ramana w świetle spolaryzowanym kołowo zaobserwowano w fazie CCWD aktywność optyczną. Poszczególne

linie wykazują skrętność zawsze w tą samą stronę. Zaobserwowano mianowicie, że przy pobudzeniu światłem spolaryzowanym prawoskrętnie występują różnice w widmach ramanowskich analizowanych w polaryzacji prawo- i lewo-skrętnej, podczas gdy przy pobudzaniu światłem spolaryzowanych lewoskrętnie nie obserwuje się różnic w widmach ramanowskich analizowanych w obu polaryzacjach. Doktorantka nie podaje dokładnej interpretacji zaobserwowanej chiralności, ale podaje możliwą interpretację jako związaną z ukrytym stanem, który może pojawiać się w fazie CCDW. Zaobserwowane zjawisko chiralności w widmach ramanowskich spolaryzowanych kołowo jest jednym z ciekawszych rezultatów pracy doktorskiej. Wymaga on jednak dalszych prac eksperymentalnych jak i teoretycznych na różnych strukturach 1T-TaS₂, tj. strukturach o różnej ilości warstw jak i pochodzących z różnych laboratoriów technologicznych, co zresztą doktorantka planuje w swoich przyszłych badaniach.

W ostatnim piątym podrozdziale wyników eksperymentalnych doktorantka zbadała struktury van der Waalsa złożone z cienkich płatków 1T-TaS₂ eksfoliowanych na epitaksjalnym grafenie wytworzonym na przeźroczystym SiC co umożliwiało pomiary widm rozproszeń Ramana od strony podłoża SiC. Próbkę były eksfoliowane w powietrzu i próżni. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej, a więc w fazie NCCWD 1T-TaS₂. Zbadano widma ramanowskie grafenu. Zaobserwowano jedynie fononowe mody ramanowskie G i 2D, a nie zaobserwowano modu D, co świadczy o wysokiej jakości grafenu. Dla próbek wytworzonych w próżni zaobserwowano jedynie zmniejszenie się intensywności modów G i 2D w miejscu gdzie grafen styka się z dwusiarczkiem tantalu w porównaniu do intensywności tych modów w grafenie. W próbce eksfoliowanej w próżni zaobserwowano natomiast efektywne przesunięcie modu G. Doktorantka zinterpretowała ten efekt jako związany z transferem ładunku z dwusiarczku tantalu do grafenu co zresztą było celem pracy doktorantki. Badania te wykazały, że wytworzenie struktur hybrydowych złożonych z grafenu i 1T-TaS₂ o zadanych właściwościach wymaga odpowiednich warunków otoczenia.

W ostatnim czwartym rozdziale doktorantka podsumowała wyniki swoich badań zawartych w rozprawie doktorskiej jak również opisała plany i kierunki swoich dalszych badań, co jest bardzo ważne gdyż wskazuje na zaangażowanie i entuzjazm doktorantki do pracy naukowej.

W przedstawionej recenzji nie pojawiają się uwagi krytyczne, co jest wynikiem wysokiego poziomu rozprawy doktorskiej. Praca jest napisana starannie i poprawnie od strony językowej.

W podsumowaniu, oceniam bardzo wysoko wyniki uzyskane przez doktorantkę. Wyniki otrzymane przez doktorantkę są oryginalne. Doktorantka wykonała bardzo dogłębne badania własności fizycznych 1T-TaS₂ wykorzystując różne bardzo zaawansowane metody ekspery-

mentalne. Przeprowadziła też bardzo szczegółową analizę otrzymanych wyników eksperymentalnych. Część z otrzymanych przez doktorantkę wyników jest nowa, a część jest powtórzeniem i rozszerzeniem wyników otrzymanych przez innych autorów, co nie umniejsza wartości pracy, gdyż struktury dwusiarczku tantalu w politypie 1T, które są przedmiotem badań doktorantki, są bardzo intensywnie badane na całym świecie. Wyniki otrzymane przez doktorantkę mogą okazać się bardzo przydatne zarówno w przyszłych badaniach podstawowych jak i w zastosowaniu w heterostrukturach van der Waalsa materiałów warstwowych w wytwarzaniu przyrządów elektronicznych nowej generacji, np. w memrezystorach.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie wymagania określone w ustawie o stopniach naukowych i tytułach naukowych stawiane rozprawom doktorskim i dlatego też wnioskuję o dopuszczenie mgr Ewy Marii Łacińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, oceniając bardzo wysoko zawarte w rozprawie osiągnięcia naukowe mgr Ewy Marii Łacińskiej, a także jej wysokie umiejętności w przeprowadzaniu eksperymentów i analizie danych eksperymentalnych wnoszę o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny rozprawy zatytułowanej: „Wpływ przejść fazowych na właściwości optyczne i elektryczne 1T-TaS₂”. Uzasadnienie wyróżnienia jest częściowo opisane w tekście powyżej. Za najważniejszy wynik pracy zasługujący na wyróżnienie uważam wykonanie po raz pierwszy pełnych pomiarów zależności kątowej ramanowskich oraz zbadania aktywności optycznej 1T-TaS₂. Wyniki te mogą być wykorzystane w dalszych pracach innych naukowców. Wyniki te zostały opublikowane w prestiżowym czasopiśmie naukowym w Nano Letters w 2022 r., w którym doktorantka jest pierwszym autorem.

Lorek Bryja