Wrocław University
of Science and Technology

Department of Semiconductor Materials Engineering

Wrocław, 18 września 2026 r.

Prof. Robert Kudrawiec
Katedra Inżynierii Materiałów Półprzewodnikowych
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska
ul. Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław
Tel.:+48 [redacted], Fax: +48 71 328 36 96
e-mail: robert.kudrawiec@pwr.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Natalii Zawadzkiej zatytułowanej *„Hybrydowe struktury materiałów warstwowych dla nowoczesnej optoelektroniki”* wykonanej pod opieką dr hab. Macieja Molasa na Uniwersytecie Warszawskim

Praca doktorska Pani mgr Natalii Zawadzkiej jest pracą eksperymentalną z fizyki półprzewodników i jej przedmiotem są badania właściwości optycznych hybrydowych struktur wytworzonych z kryształów van der Waalsa. Badania te prowadzone są pod kątem wykorzystania tych heterostruktur w emiterach światła – tak mi się wydaje bo w dysertacji nie znalazłem jasno sformułowanych hipotez badawczych oraz celu badań. Dlatego dobrze by było gdyby doktorantka przedstawiła hipotezy badawcze na obronie.

Od momentu demonstracji w 2010 roku emisji ekscytonowej z atomowo cienkiej warstwy MoS_2 na skutek redukcji jej rozmiarów prowadzącej do zmiany charakteru przerwy energetycznej ze skośnej na prostą (K. F. Mak, et al. Phys. Rev. Lett. 105, 136805 (2010); A. Splendiani et al., Nano Lett. 10, 1271 (2010)) kryształy warstwowe cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem w środowisku fizyków oraz inżynierów pracujących nad nowymi emiterami światła. Mimo tego, że od tego czasu minęło już 16 lat podjęta tematyka badawcza tj. wytworzenie odpowiednich heterostruktur oraz zbadanie elektroluminescencji z tego typu heterostruktur wpisuje się jeden z głównych nurtów badań nad kryształami warstwowymi. Uzyskanie elektroluminescencji z takich hetorostruktur jest bardzo dużym wyzwaniem a zidentyfikowanie i opisanie mechanizmów, które do niej prowadzą i które w niej przeszkadzają nie jest proste. Dlatego uważam, że doktorantka podjęła się bardzo ambitnej tematyki, która nie jest niszowa i którą zajmuje się wiele grup badawczych we wiodących ośrodkach naukowych na świecie.

Recenzowana rozprawa składa się z sześciu rozdziałów i podsumowania, z czego rozdziały 4-6 przedstawiają oryginalne wyniki uzyskane przez doktorantkę, a rozdziały 1-3 wprowadzają czytelnika do tematyki dysertacji i obejmują: rozdział 1 – opisuje materiały warstwowe (dichalkogenki, monochalkogenki, trichalkogenki, elektroluminescencję z materiałów warstwowych, emitery pojedynczych fotonów z materiałów warstwowych); rozdział 2 – przedstawia podstawy fizyczne

unite! University Network for Innovation, Technology and Engineering

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by IEP INSTITUTIONAL EVALUATION PROGRAMME www.iep-qaa.org

Wrocław University
of Science and Technology
Department of Semiconductor
Materials Engineering
27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław
T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77
www.pwr.edu.pl
REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Account
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434

spektroskopii (fotoluminescencja, elektroluminescencja, czasowo-rozdzielcza fotoluminescencja, korelacja pojedynczych fotonów i rozpraszanie Ramana); rozdział 3 – opisuje metody doświadczalne wykorzystane w rozprawie (eksfoliację mechaniczną kryształów warstwowych, układy pomiarowe do wcześniej opisanych metod spektroskopowych oraz zasadę działania mikroskopii sił atomowych). Podsumowując te trzy rozdziały wprowadzające czytelnika w tematykę dysertacji uważam, że czyta się je bardzo dobrze, w odpowiednich miejscach doktorantka odsyła czytelnika do odpowiedniej literatury, a jej dobór jest właściwy i świadczy o bardzo dobrej znajomości literatury przedmiotu (tu jedynie mam drobną uwagę, że prace które przytoczyłem nie zostały zacytowane, a wydaje mi się, że powinny bo są pierwsze jeżeli chodzi o pokazanie emisji z tej rodziny materiałów i były już cytowane ponad 15 i 12 tys. razy). Ponadto w rozdziałach 1-3 nie dostrzegam błędów merytorycznych i uważam, że w tej części rozprawy doktorantka jednoznacznie dowiodła, że posiada ogólną wiedzę teoretyczną w tej tematyce oraz dyscyplinie nauki fizyczne, która jest wymagana do uzyskania stopnia doktora.

Odnosząc się do zawartości rozprawy opisanej w rozdziałach 4-6 (opisu osiągnięcia naukowego) uważam, że doktorantka uzyskała oryginalne i bardzo interesujące wyniki, które stanowią istotny wkład do literatury przedmiotu i które zostały bardzo dobrze opublikowane (2D Materials i ACS Nano).

W rozdziale 4 doktorantka opisała wpływ warstw kontaktowych na emisję z WS_2. Porównała dwa rodzaje układów z kontaktami elektrycznymi wykonanymi z grafenu, który ma cechy metaliczne, oraz z $Cr_2Ge_2Te_6$, który ma cechy półprzewodnikowe tj. ma otwartą przerwę energetyczną itd. Dla struktury z elektrodami grafenowymi, zaobserwowała wykładniczy wzrost intensywność emisji wraz z przyłożonym napięciem elektrycznym co jest spójne z liniową ewolucją gęstości stanów grafenu w pobliżu punktu Diraca. Dla struktury z elektrodami z $Cr_2Ge_2Te_6$ zaobserwowała niemonotoniczny wzrost intensywność emisji mimo, że charakterystyka prądowo-napięciowa wskazuje na stały, stopniowy wzrost prądu tunelowego. Takie zachowanie wyjaśniła powstawaniem odpowiednich warunków dla tunelowania rezonansowego i anty-rezonansowego, które określają konkurencję między radiacyjnymi i nieradiacyjnymi kanałami transportu. Do potwierdzenia tej interpretacji podparła się analizą gęstości stanów w materiałach elektrod i tym samym zaproponowała, że technika elektroluminescencji może służyć jako narzędzie do próbkowania gęstości stanów materiałów pełniących rolę kontaktów elektrycznych. Wyniki te są już opublikowane (2D Materials) i uważam, że są bardzo interesujące w kontekście badań elektroluminescencji dla emiterów wykorzystujących materiały warstwowe.

W rozdziale 5 doktorantka opisała badania elektroluminescencji dla półprzewodnika warstwowego GeS oraz roli barier tunelowych wytworzonych z hBN w procesie elektroluminescencji. W przypadku struktury z barierami hBN zaobserwowała elektroluminescencję pochodzącą od ekscytonu neutralnego oraz wykazała, że jest ona liniowo spolaryzowana, co jest spójne z anizotropią ekscytonu

unite! University Network for Innovation, Technology and Engineering

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by IEP INSTITUTIONAL EVALUATION PROGRAMME www.iep-qaa.org

Wrocław University
of Science and Technology

Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Account
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434

w tym materiale. W strukturach bez barier hBN zaobserwowała emisję przy wyższych energiach niż emisja ekscytonowa co przypisała luminescencji gorących nośników oraz kontinuum rekombinacji międzypasmowej. Nie mam uwag do tego rozdziału poza jedną dotyczącą niefortunnego nazewnictwa (skrótu myślowego). Doktorantka pisze „Wyznaczono, że czas życia ekscytonu swobodnego jest krótszy niż czułość układu eksperymentalnego wynosząca 5,17±0,10 ps. Natomiast czas życia ekscytonu zlokalizowanego jest dwa rzędy wielkości dłuższy, wynosi 212,3 ± 10,8 ps." Przedstawione wyniki pokazują czasy zaniku pików fotoluminescencji na podstawie których można wnioskować o czasach życia ekscytonów. Czas zaniku fotoluminescencji może odpowiadać czasowi życia ekscytonu wtedy gdy nie mamy do czynienia z rekombinacją niepromienistą, lub innymi procesami które skracają czas zaniku fotoluminescencji. W tym wypadku właśnie tak jest, że czas zaniku fotoluminescencji jest skracany przez inne procesy. Dlatego dobrze by było gdyby na obronie doktorantka wyjaśniła co rozumie przez czas życia ekscytonu, czas zaniku fotoluminescencji, itd.

W rozdziale 6 doktorantka zbadała emisję defektową z $ZnPS_3$ i wykazała, że za emisję tą odpowiadają ekscytony zlokalizowane na defektach punktowych, występujących na krawędziach płatków oraz w rejonach ich pofałdowań. Na podstawie obliczeń DFT oraz pomiarów polaryzacyjnych zaproponowała, że tym defektem punktowym jest luka fosforowa. Ponadto poprzez pomiary korelacji drugiego rzędu dowiodła, że takie centra są emiterami pojedynczych fotonów. Te wyniki wpisują się w szeroki nurt badań nad poszukiwaniem źródeł pojedynczych fotonów i zostały bardzo dobrze opublikowane w ACS Nano. Doktorantce nie udało się zademonstrować elektroluminescencji z takiego centrum co nadało by większej spójności dla tej rozprawy ale uważam, że w żaden sposób nie umniejsza to osiągnięć przedstawionych w rozprawie i mam świadomość jak trudne jest to przedsięwzięcie.

W rozdziale 7 doktorantka bardzo ładnie podsumowuje uzyskane wyniki i odnosi się do dalszych perspektyw badań, a w tym badań elektroluminescencji z $ZnPS_3$. Podsumowanie to również bardzo dobre miejsce aby odnieść się do hipotez badawczych i celu rozprawy doktorskiej, tj. czy zostały one zweryfikowane pozytywnie czy negatywnie, czy cel został osiągnięty w całości czy częściowo. Tego tam nie znalazłem ale jak już wcześniej pisałem te hipotezy nie były *explicite* przedstawione w tej rozprawie chociaż nie mam wątpliwości, że były one stawiane podczas badań przez promotora a doktorantka ze wsparciem pozostałej części zespołu badawczego weryfikowała je w swoich codziennych badaniach. Uważam to na tyle istotne aby to skomentować ponieważ jak doktorantka będzie już po obronie i będzie „dorosłym naukowcem" to sama będzie musiała formułować hipotezy badawcze oraz cele swoich badań. Dlatego wskazane jest aby się do tego odniosła jak to wyglądało w tym wypadku.

Podsumowując moją opinię uważam, że dzieło naukowe przedstawione mi do oceny jest oryginalne i zawiera bardzo wartościowe wyniki naukowe tj. doktorantka

unite! University Network for Innovation, Technology and Engineering

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by IEP INSTITUTIONAL EVALUATION PROGRAMME www.iep-qaa.org

Wrocław University
of Science and Technology

Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Account
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434

jednoznacznie wykazała, że można uzyskać elektroluminescencję z materiałów warstwowych (WS_2 i GeS) oraz luka fosforowa w $ZnPS_3$ może być źródłem pojedynczych fotonów. Ponadto w niniejszej rozprawie doktorantka dowiodła, że posiada ogólną wiedzę z fizyki półprzewodników na wysokim poziomie, umie przeprowadzić pomiary oraz ich poprawną analizę i interpretację, a także potrafi formułować poprawne wywody naukowe, które bardzo dobrze się czyta. Należy również podkreślić, że niniejsza dysertacja jest bardzo dobrze zredagowana (znalezione przeze mnie literówki i uwagi co do sformułowań są bardzo nieliczne i podane są na końcu niniejszej recenzji). W związku z powyższym, uważam, że rozprawa doktorska Pani Natalii Zawadzkiej spełnia wszystkie wymagania stawiane przez ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.) oraz zwyczajowo przyjęte kryteria w środowisku fizyki półprzewodników. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie mgr Natalii Zawadzkiej do publicznej obrony niniejszej rozprawy oraz wnioskuję o jej wyróżnienie.

<u>Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy:</u>

Uważam, że osiągnięcie naukowe przedstawione w niniejszej dysertacji, tj. demonstracja elektroluminescencji z materiałów warstwowych (WS_2 i GeS) oraz wykazanie, że luka siarkowa w $ZnPS_3$ może być źródłem pojedynczych fotonów jest na wysokim naukowym poziomie co potwierdzają publikację: N. Zawadzka et al., 2D Materials 13, 011001 (2025); N. Zawadzka et al., ACS Nano 20 (25), 17962 (2026).

Za wyróżnieniem rozprawy w największym stopniu przemawia demonstracja po raz pierwszy luki siarkowej w $ZnPS_3$ jako źródła pojedynczych fotonów. Jestem przekonany, że wielu badaczy będzie chciało sprawdzić czy luki siarkowe (lub inne punktowe defekty, które emitują światło) również są źródłami pojedynczych fotonów w tej rodzinie materiałów ($MnPS_3$, $NiPS_3$, $MgPS_3$, …, tj., rodzinie która jest obecnie bardzo intensywnie badana pod kątem właściwości magnetycznych i optycznych). Dlatego uważam ten wynik za bardzo ważny i bardzo aktualny mimo tego, że generalnie należy spodziewać się, że takie punktowe defekty będą źródłami pojedynczych fotonów (w nawiązaniu do moich wcześniejszych komentarzy jest to hipoteza, która jest mniej lub bardziej oczywista). Jednak eksperymentalne wykazanie tego faktu z podaniem odpowiednich parametrów (współczynniki korelacji drugiego rzędu, czasy zaników fotoluminescencji, …) zawsze jest wyzwaniem i to jest weryfikacja hipotezy, którą można przeprowadzić lepiej lub gorzej. Uważam, że w niniejszej dysertacji doktorantka przeprowadziła to znakomicie tj. dobrała odpowiednie metody (pomiary emisji korelacyjnej, pomiary polaryzacyjne oraz obliczenia DFT) wykonała odpowiednie pomiary, prawidłowo zinterpretowała uzyskane wyniki i wyciągnęła ciekawe i ważne wnioski.

unite! University Network for Innovation, Technology and Engineering

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by IEP INSTITUTIONAL EVALUATION PROGRAMME www.iep-qaa.org

Wrocław University
of Science and Technology

Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Account
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434

Wrocław University
of Science and Technology

Department of Semiconductor Materials Engineering

Ponadto dysertacja jest bardzo starannie zredagowana, czyta się ją bardzo dobrze od samego początku do końca. Jest to poprawny językowo i merytorycznie opis znaczącego osiągnięcia naukowego, który zasługuje na wyróżnienie.

R. Kudrawiec

Robert Kudrawiec

Uwagi redakcyjne:
Strona 37: ‘obiektywy o mniejszej mocy’ raczej ‘mniejszym powiększeniu’;
Strona 74: ‘2,65 V, 2,70 V, 2,75 V, 2,90 V i 3,00 V’ w tym wypadku sugeruję podać jednostkę raz na końcu; można znaleźć inne miejsca w dysertacji gdzie listowanie wartości z jednostkami jest podobne;
Strona 95: brak kropki na końcu jednego zdania przy listowaniu;
…

unite! University Network for Innovation, Technology and Engineering

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by IEP INSTITUTIONAL EVALUATION PROGRAMME www.iep-qaa.org

Wrocław University
of Science and Technology

Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Account
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434