



Łódź, dnia 30.08.2022 r.

**WYDZIAŁ FIZYKI  
i INFORMATYKI  
STOSOWANEJ**

Uniwersytet Łódzki

dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ  
Kierownik Katedry Fizyki Ciała Stałego  
Uniwersytet Łódzki  
ul. Pomorska 149/153  
90-236 Łódź  
e-mail: [pawel.kowalczyk@uni.lodz.pl](mailto:pawel.kowalczyk@uni.lodz.pl)

**Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Jakuba Sitka**

**pt. „Impact of the Substrate on the Properties of CVD-Grown Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures Impact of the Substrate on the Properties of CVD-Grown Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures”**

W przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej wykonanej pod kierunkiem dr hab. Włodka Strupińskiego i dr Iwony Pasternak z Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej, mgr inż. Jakub Sitek podejmuje tematykę syntezy materiałów 2D w szczególności grafenu, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> oraz węgla amorficznego na różnych podłożach skupiając się na optymalizacji parametrów wzrostu w celu uzyskania jak najlepszej jakości wyhodowanych warstw. Praca jest bardzo rozległa i moim zdaniem materiał eksperymentalny w niej zawarty mógłby zostać podzielony na dwie albo trzy niezależne rozprawy doktorskie. Niewątpliwie wpływ na dużą objętość pracy ma również wstęp zawierający bardzo obszerny przegląd obecnego stanu wiedzy na temat materiałów 2D oraz ich syntezy. Bez wątplenia ta część wstępna może być doskonałą bazą dla młodych naukowców chcących w stosunkowo szybki sposób zrozumieć czym są materiały 2D oraz jak się je bada i hoduje. Z drugiej jednak strony ten rozległy wstęp spowodował, że Autor musiał się ograniczać w opisie samych poszczególnych eksperymentów co pozostawia u mnie pewien niedosyt. Z informacji zawartych na końcu rozprawy wynika, iż pan Jakub Sitek jest współautorem 9 prac opublikowanych w czasopiśmie naukowych z czego w trzech jest pierwszym autorem. Kolejne pięć prac jest w recenzji lub w przygotowaniu i według przedstawionej listy Autor rozprawy będzie pierwszym autorem w czterech z tych prac. Wyniki swoich badań pan Jakub Sitek prezentował na ośmiu konferencjach naukowych w tym w na czterech z nich w formie wystąpienia ustnego. W trakcie trwania swojego doktoratu zdobył jeden projekt - NCN Preludium oraz był wykonawcą w trzech innych projektach w tym europejskich. Odbił również dwa krótkie staże poza granicami kraju.

tel.: +48 42 635-57-42, fax: +48 42 635-57-42,  
ul. Pomorska 149/153 3, 90-236 Łódź  
e-mail: [dziekanat@wfis.uni.lodz.pl](mailto:dziekanat@wfis.uni.lodz.pl)

 [www.wfis.uni.lodz.pl](http://www.wfis.uni.lodz.pl)

Rozprawa doktorska podzielona została na jedenaście rozdziałów, dziesięć dodatków, spis literatury oraz listę publikacji, komunikatów konferencyjnych oraz nagród i wyróżnień. W rozdziale pierwszym Autor wprowadza czytelnika w tematykę podjętą w dysertacji oraz definiuje motywacje i cele podjętych badań. W rozdziale drugim przedstawione zostały podstawowe informacje o materiałach dwuwymiarowych a w rozdziale trzecim omówiona została epitaksja. W rozdziałach czwartym i piątym Autor skupia się na przeglądzie najlepszych światowych wyników dotyczących wzrostu materiałów 2D oraz metodach pomiarowych jakie wykorzystał w swoich badaniach. Rozdziały od szóstego do dziewiątego poświęcone zostały wzrostowi grafenu na germanie, MoS<sub>2</sub> oraz WS<sub>2</sub> na szafirze, grafenie, SiO<sub>2</sub> oraz MoS<sub>2</sub> na WS<sub>2</sub> wyhodowanym na grafenie i stanowią główną część rozprawy doktorskiej. Rozdziały dziesiąty i jedenasty podsumowują badania jakie prowadził Doktorant. Pracę kończy Bibliografia licząca 293 pozycje oraz spis dokonań Autora w postaci listy opublikowanych artykułów naukowych, prezentacji konferencyjnych a także zdobytych nagród i funduszy na finansowanie badań.

Stronę formalną przedstawionej do recenzji rozprawy oceniam dobrze. Praca jest bardzo estetyczna a rysunki i tabele dobrej jakości i bardzo czytelne. W moim odczuciu największą wadą pracy jest odsyłanie czytelnika do rysunków bez ich opisu skutkiem czego praca jest trudniejsza do przyswojenia. Moje pozostałe uwagi dotyczące formalnej strony pracy przedstawiam poniżej:

- Praca jest generalnie napisana poprawnym językiem jednak okazjonalnie zdarzają trudne w zrozumieniu sformułowania. Dobrym przykładem może tu być pierwsze zdanie z rozdziału 7.
- W treści pracy opisy rysunków często są niekompletne co wskazuje na to, że Autor założył, iż ich zawartość będzie całkowicie zrozumiała dla czytelnika co nie zawsze jest prawdą.
- Odnośnik do rysunku 33b na stronie 40 powinien wskazywać rysunek 33c.
- Na dole strony 56 pojawia się nieistniejący odnośnik, który powinien prowadzić najprawdopodobniej do rysunku 57.
- Zawartość rysunku 80 (strona 81) nie do końca odpowiada opisowi rysunku przedstawionemu na stronie 80. Na rysunku pokazano wyniki Ramana dla 2, 24 i 60 minut trwania wzrostu gdy tymczasem w treści pracy pominięto wzrost trwający 24 minuty.
- Nie odnalazłem odwołania do rysunku 89.

Merytoryczną stronę pracy oceniam wysoko. Autor podjął się zadania polegającego na hodowli grafenu na germanie, oraz dwóch materiałów z grupy dichalkogenków metali przejściowych na różnych podłożach. Jak pokazane zostało w rozprawie zadania te zostały wykonane celująco i Autorowi udało się osiągnąć powtarzalny wzrost wszystkich zakładanych materiałów. Wyniki eksperymentalne opisane zostały w 4 następujących po sobie rozdziałach. W rozdziale 6 Autor opisuje wzrost grafenu na Ge (podrozdział 6.1) oraz amorficznego węgla na Ge (podrozdział 6.2 i 6.3). W szczególności, zwraca uwagę na wpływ rekonstrukcji Ge w podwyższonej temperaturze na charakter wzrostu grafenu oraz warstwy amorficznego węgla. Podnosi również kwestię braku odpowiednich metod charakteryzacji amorficznego węgla w szczególności uwaga ta dotyczy spektroskopii Ramana, która przy obecnym stanie wiedzy jest trudna w interpretacji. Jednak badania jakie wykonał Doktorant mogą stać się bazą do przyszłego usystematyzowania wiedzy i zbudowania metrologii na bazie pomiarów Ramanowskich jak miało to miejsca dla innych materiałów 2D z grafenem na czele. Póki co jednak jak zaznacza Autor badania węgla amorficznego muszą być prowadzone z użyciem AFM oraz STEM aby możliwa była charakteryzacja otrzymanych warstw.

W rozdziale 7 Doktorant opisał wzrost  $\text{MoS}_2$  na kilku podłożach. Eksperymenty te prowadzone były w dwóch różnych laboratoriach i wydaje się, że uzyskane wyniki nie są całkowicie jednoznaczne. W szczególności rezultaty uzyskane na Politechnice w Łodzi są bardzo trudne w interpretacji ze względu na czasami sprzeczne wyniki wykonane technikami fotoemisji, spektroskopii Ramana i AFM. Jak sam Autor zauważa tego typu problemy pojawiają się bardzo często w doniesieniach literaturowych co jasno oznacza, że materiały 2D i ich synteza wciąż wymagają wielu badań. Autor jasno pokazał, że możliwy jest wzrost  $\text{MoS}_2$  na  $\text{SiO}_2$ , grafenie a także szafirze. Różnice w morfologii uzyskanych warstw tłumaczy obecnością wiszących wiązań w przypadku  $\text{SiO}_2$  oraz szafiru i ich brakiem w przypadku grafenu. Jasno pokazana została również rola defektów indukowanych wiązką elektronów oraz bombardowaniem jonami na gęstość nukleacji wysp  $\text{MoS}_2$ . Autor wykazał również, że mniejszą rolę odgrywają tu zanieczyszczenia powierzchni pochodnymi węgla co zresztą jest zrozumiałe ponieważ wzrost prowadzony jest w wysokich temperaturach co prowadzi do czyszczenia powierzchni z adsorbatów.

Rozdział 8 dysertacji poświęcony został wzrostowi  $\text{WS}_2$  na  $\text{SiO}_2$ , szafirze oraz grafenie na szafirze. Autor pokazuje tu, że hodowla  $\text{MoS}_2$  i  $\text{WS}_2$  przebiega w odmienny sposób i skutkuje wzrostem płatków  $\text{WS}_2$ , które sięgają 50 mikrometrów w przeciwieństwie do mikrometrowych rozmiarów wysp  $\text{MoS}_2$ . Autorowi okazjonalnie udawało się również wytworzyć niezmiernie ciekawe struktury przypominające sieć neuronową. Ponieważ rozmiary uzyskiwanych płatków były bardzo duże Autor wykonał całą serię syntez mających na celu dalszą optymalizację wzrostu. W moim odczuciu jest to najciekawsza część pracy ponieważ widać wyraźnie jak dużo pracy kosztowało Doktoranta usystematyzowanie wiedzy na temat wzrostu  $\text{WS}_2$ . Do analizy tych danych wykorzystana została sztuczna sieć neuronowa co pozwoliło na wykonanie klasyfikacji uzyskanych obrazów z mikroskopii optycznej. Analiza ta pokazała jak trudna jest kontrola wszystkich parametrów w trakcie wzrostu. Dla mnie jako naukowca zajmującego się badaniami materiałów 2D w nanoskali opis wyników syntezy przedstawiony w tym rozdziale jest bardzo pouczający.

W rozdziale 9 Autor koncentruje się na próbie wytworzenia unikalnego układu hybrydowego materiałów 2D grafen/ $\text{WS}_2$ / $\text{MoS}_2$ . W pracy jasno jest pokazane, że wytworzenie takiego układu jest możliwe ale bardzo trudne ze względu na dużą ilość parametrów syntezy, które należy kontrolować. Efektem ubocznym prac eksperymentalnych Autora był wertykalny wzrost wysp  $\text{MoS}_2$  na grafenie. Tym samym Autorowi udało się wytworzyć dość ciekawy układ, który w przyszłości może warto scharakteryzować ponieważ daje on szansę na rozwój układów hybrydowych materiałów 2D nie tylko o strukturze płaskiej ale i trójwymiarowej.

W trakcie lektury przedstawionej do recenzji pracy nasunął mi się szereg uwag i pytań, które wymienione są poniżej:

- Na stronie 11 Autor wspomina, że materiały 2D nie mogą mieć struktury kubicznej. Istnieje jednak grupa materiałów z 15 grupy układu okresowego, które niekiedy opisywane są za pomocą komórek kubicznych.
- Na stronie 12 Autor wskazuje  $\text{TaS}_2$  jako przykład metalu, wydaje się to jednak nie być najlepszym przykładem ze względu na przejścia fazowe obserwowane w tym materiale.
- Delaminacja amorficznego węgla od powierzchni Ge była możliwa po utlenieniu Ge. Czy ten proces może prowadzić do powstawania tlenku grafenu lub też amorficznego tlenku węgla?
- Na rysunku 88 (strona 88) i w tekście pracy powiązany z tym rysunkiem Autor wspomina o tym, że wyniki AFM nie różnią się między trzema podłożami Ge ale charakteryzują się bardziej

płaską powierzchnią niż w przypadku transferowanego węgla amorficznego. Opis ten jednak nie został poparty żadną analizą. Czy Autor porównał chociażby współczynniki RMS dla omawianych warstw?

- Przy okazji omawiania rysunku 95c (strona 98) Autor wskazuje, że interpretacja widm Ramana zarejestrowanych na MoS<sub>2</sub> na grafenie i SiO<sub>2</sub> jest trudna. Czy Autor mógłby zaplanować serię eksperymentów, która pozwoliłaby na zrozumienie otrzymanych widm?
- W podrozdziałach 7.1 i 7.2 Autor przedstawił między innymi wzrost MoS<sub>2</sub> na grafenie. Czytając pracę odniosłem być może błędne wrażenie, że wyniki uzyskane w dwóch laboratoriach opisane w dwóch podrozdziałach nie są ze sobą zgodne. Z czego zdaniem Autora to wynika?
- W podrozdziale 7.4 (Dyskusja) Autor tłumaczy trójkątny kształt wysp MoS<sub>2</sub> na grafenie długą drogą swobodnej dyfuzji molekuł na powierzchni. Sądzę, że jest to warunek niewystarczający aby wzrost skutkowało prostymi krawędziami. Czy Autor może zaproponować inny mechanizm promujący powstawanie prostych krawędzi?
- Na rysunku 108 w rozdziale 8 (strona 116) Autor pokazał widma fotoluminescencji. Widmo zarejestrowane po wzroście na podłożu szafirowym jest wyraźnie asymetryczne. Jaka może tego być przyczyna?
- Obrazy SEM i AFM zarejestrowane na próbce ze strukturami WS<sub>2</sub> przypominającymi neurony (rysunek 109 na stronie 117) nie pozwalają czytelnikowi dostrzec w jaki sposób płatki WS<sub>2</sub> pokazane na rysunku 109e i 109f tworzą struktury widoczne na rysunku 109c.
- Na rysunku 117 (strona 124) Autor pokazuje wynik klasyfikacji wykonany oprogramowaniem *ilastik*. Domyślam się, że wyniki z mikroskopii optycznej były rejestrowane w trybie transmisyjnym. Na ile można mieć pewność, że zmiana intensywności transmitowanego światła jest liniową funkcją grubości WS<sub>2</sub>?
- Obrazy AFM pokazane na rysunku 122 (strona 132) powinny uwidaczniać wyspy MoS<sub>2</sub> na WS<sub>2</sub> jednak gdyby nie zaznaczone liniami krawędzie tych wysp to nie potrafiłbym ich dostrzec. Czy są one lepiej widoczne na obrazach fazowych?
- Na rysunku 124 (strona 133) Autor pokazał wyniki SIMS zarejestrowane dla układu hybrydowego MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>/grafen. Przyznaję, że nie rozumiem danych przedstawionych na rysunku oraz nie jestem pewien na jakiej próbce wyniki te zostały zarejestrowane – tej o płaskim czy wertykalnym wzroście wysp MoS<sub>2</sub>? Inne pytania dotyczące tego fragmentu próbki jakie mi się pojawiły są poniżej.
  - Jeśli badane heterostruktury są otoczone wertykalnymi wyspami MoS<sub>2</sub> to dlaczego sygnał Mo zanika?
  - Dlaczego sygnał siarki jest rząd wielkości mniejszy niż sygnał W?
  - Dlaczego po zaniku sygnału Mo rośnie sygnał C?
  - Co świadczy o wertykalnej orientacji wysp MoS<sub>2</sub>?
- W dodatku 4 (strona 184) Autor analizuje wyniki KPFM i twierdzi, że praca wyjścia dla węgla amorficznego jest większa niż dla germanu. Wydaje mi się, że Autor się tu pomylił i jego intencją było napisać, że praca wyjścia dla germanu jest większa. Świadczą o tym dane pokazane na rysunku 150 na którym widać, że kontaktowa różnica potencjałów między sondą pomiarową a próbką rośnie w obszarze amorficznego węgla.

## Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra inż. Jakuba Sitka związana jest ze wzrostem grafenu, amorficznego węgla, MoS<sub>2</sub> i WS<sub>2</sub> na różnych podłożach. Zawarte w niej wyniki są oryginalne i zostały przedstawione w serii kilku artykułów naukowych i wystąpień konferencyjnych. Rozprawa przygotowana przez mgra inż. Jakuba Sitka wskazuje jednoznacznie o jego zdolności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Niewielkie uchybienia edytorskie występujące w rozprawie nie wpływają znacząco na jej poziom naukowy i mają jej pozytywną ocenę. Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra inż. Jakuba Sitka spełnia warunki stawiane przez Ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony rozprawy.

dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ