



Uniwersytet Łódzki

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Prof. dr hab. Zbigniew Klusek
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Zakład Fizyki i Technologii Struktur Nanometrowych
Uniwersytet Łódzki
ul. Pomorska 149/153
90-236 Łódź

Łódź, dn. 19 marca 2018

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Anny Łapińskiej
pt. „Wytwarzanie oraz badania własności termicznych wybranych materiałów
dwuwymiarowych”

W przedstawionej do recenzji rozprawie mgr Anna Łapińska podejmuje się wytworzenia oraz badania w funkcji temperatury własności fononowych materiałów o strukturze dwuwymiarowej takich jak MoS_2 , WS_2 , SnSe_2 , ReSe_2 , PbSnS_2 , BP oraz GeSe. W celu uzyskania cienkich warstw wyżej wymienionych materiałów doktorantka użyła metody eksfoliacji mechanicznej, natomiast własności fizyczne zostały określone głównie za pomocą techniki mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz spektroskopii Ramana.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Mariusza Zdrojka, prof. Politechniki Warszawskiej natomiast promotorem pomocniczym był dr inż. Jarosław Judek.

Rozprawa licząca 146 stron składa się: z podziękowań, streszczenia, spisu treści, oraz wprowadzenia. W tej części dołączone są również nazwy i numery projektów w ramach których współfinansowana była praca naukowa. Następne sześć kolejnych rozdziałów stanowi zasadniczą część rozprawy. Na końcu rozprawy dołączony jest dorobek naukowy doktorantki oraz literatura. Jest to typowy układ edycyjny dla większości rozpraw doktorskich publikowanych w ostatnim czasie. Zestawienie bibliograficzne zamieszczone na końcu rozprawy jest bardzo bogate i obejmuje 195 pozycji. Decydująca część cytowanych prac dotycząca tematyki rozprawy pochodzi z ostatnich lat co świadczy, że tematyka pracy należy do wiodących zagadnień fizyki.

Na dorobek naukowy doktorantki składa się 5 publikacji które bezpośrednio dotyczą tematyki doktoratu opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej. Doktorantka jest też współautorką 3 prac niezwiązanych bezpośrednio z tematyką rozprawy doktorskiej. Dodatkowo w skład dorobku wchodzi 10 wystąpień konferencyjnych w tym 2 w formie referatu. W mojej ocenie dorobek doktorantki jest bardzo dobry.

Ocena rozprawy

1. Warstwa edycyjna

Praca napisana jest dobrą polszczyzną, drobne literówki są do pominięcia, natomiast zdarzają się niewłaściwe odwołania do rysunków lub błędy we wzorach. Zamieszczone rysunki są czytelne a ich opisy klarowne. Wzory są ponumerowane. Przedstawioną do oceny rozprawę mimo drobnych uchybień czyta się z przyjemnością.

2. Warstwa merytoryczna

W rozdziale 1 zatytułowanym „Charakterystyka materiałów o strukturze 2D” doktorantka w sposób zwięzły przedstawia własności wybranych materiałów: MoS₂, WS₂, SnSe₂, ReSe₂, PbSnS₂, BP oraz GeSe. W szczególności prezentuje na podstawie literatury ich struktury krystaliczne oraz elektronowe struktury pasmowe. Podaje też możliwe zastosowania wyżej wymienionych materiałów w różnego rodzaju układach elektronicznych.

- W tym miejscu recenzent zwraca uwagę na fakt, że w rozprawie ani razu nie pojawiają się zależności dyspersyjne dla fononów. Dane takie dostępne są w literaturze zarówno dla monowarstw jak i wielowarstw. W rozprawie dotyczącej badań za pomocą spektroskopii Ramana warto byłoby takie dane zamieścić.

W rozdziale 2 zatytułowanym „Technologia wytwarzania materiałów o strukturze dwuwymiarowej” jak pisze doktorantka: „obok informacji teoretycznych zamieszczono opisy procesów produkcji wykonanych przez autorkę – co stanowi komplementarny zbiór wiadomości, dotyczący technologii produkcji materiałów o strukturze 2D.” W szczególności opisano metodę eksfoliacji mechanicznej, metodę osadzania z fazy

gazowej (CVD) wraz z kilkoma szczegółowymi wariantami oraz metodę mokrej eksfoliacji.

- Doktorantka w sposób dosyć szczegółowy opisuje metodę mokrej eksfoliacji którą jak sama pisze używała do wytwarzania roztworów materiałów warstwowych zaprezentowanych chociażby na Rys. 2.3.2. Z kolei na stronie 71 pisze, że „Wszystkie próbki, z których korzystano podczas niniejszej pracy zostały wytworzone metodą eksfoliacji mechanicznej.” Pojawia się zatem pytanie czemu tak szczegółowo opisywała proces eksfoliacji mokrej z której nie korzystała w trakcie przygotowywania rozprawy. Mam też pytanie terminologiczne: czy mamy do czynienia z roztworem czy z zawiesiną materiałów warstwowych. Doktorantka używa terminu roztwór.
- Na stronie 44 opisana jest metoda rozkładu tlenków siarki. Czy jest to dobre tłumaczenie nazwy angielskiej thiosalts ? W reagentach zastosowanych w tym procesie w ogóle nie występuje tlen. Doktorantka pisze też o procesie pirolizy prekursora molibdenianu amonowego między innymi w oparach NH_4 . Czy można mówić, że grupy amonowe NH_4 tworzą opary i skąd się one wzięły ?

W rozdziale 3 zatytułowanym „Metodologia badań” opisane są zwięźle techniki badawcze użyte w trakcie realizacji rozprawy: Mikroskopia sił atomowych (AFM), Elektronowa mikroskopia skaningowa (SEM) oraz spektroskopia Ramana. Co zrozumiałe najczęściej miejsca mgr Łapińska poświęca na omówienie spektroskopii Ramana w tym samego zjawiska Ramana, podstaw teorii grup oraz podstaw badania własności termicznych materiałów o strukturze 2D. Ocena rozdziału dotyczącego omówienia użytych technik często budzi wśród recenzentów kontrowersje co do jego zawartości i objętości. Mianowicie jeśli jeden z recenzentów twierdzi, że został potraktowany zbyt lakonicznie to często drugi dowodzi, że zbyt szczegółowo i powinien stanowić np. załącznik do rozprawy. W moim przekonaniu, ponieważ doktorantka używa znanych technik stosowanych od wielu lat to zarówno zawartość jak i objętość tego rozdziału jest właściwa. Mam jednak do niego pewne uwagi.

- Na stronie 63 doktorantka podaje w ramach modelu Balkańskiego wzory 3.8 i 3.9. We wzorach tych występują znaki sumy po wskaźnikach l oraz m , jednak same wskaźniki już nie występują w częściach które mają być sumowane. Czyli nie ma po czym sumować. W funkcjach \exp mamy argument x . W oryginalnym artykule Balkańskiego w funkcjach \exp mamy zarówno argument x jak y które nie są tym samym. Generalnie podane wzory odbiegają znacznie od tych podanych w oryginalnej pracy.
- W podrozdziale 3.5 w tabeli 3.1 podane są grubości badanych próbek. Warto byłoby podać jakie są to ilości warstw danego materiału.
- Jak zrozumiałem z rozważań na stronie 72 nie udało się uzyskać zadawalających intensywności sygnału ramanowskiego dla bardzo cienkich warstw dla części próbek. Warto więc napisać dla jakich próbek.

- Ponadto doktorantka pisze, że nie znalazła widm ramanowskich dla monowarstw badanych związków. W moim przekonaniu doktorantka mija się z prawdą gdyż można dla większości badanych układów znaleźć takie widma. W tym dla ReSe₂ o którym w szczególności wspomina doktorantka.
- U recenzenta pojawia ogólne pytanie. Czy doktorantka stosuje względnie grube próbki bo sygnał ramanowski na cieńszych był słaby czy też nie udało się wytworzyć monowarstw, dwuwarstw itd. i dla tego badamy tylko te grubsze.

W rozdziale 4 zatytułowanym „Analiza wyników oraz interpretacja” opisano zebrane wyniki na badanych układach MoS₂, WS₂, SnSe₂, ReSe₂, PbSnS₂, BP oraz GeSe.

Podrozdział 4.1 dotyczy badania w powietrzu dwusiarczku molibedenu (MoS₂) którego grubość oszacowano na 5-6 warstw. Zamieszczono w nim między innymi widma ramanowskie w funkcji temperatury (Rys.4.1.3) wraz z temperaturowymi zmianami modów ramanowskich w funkcji temperatury oraz odpowiednimi dopasowaniami w ramach modelu liniowego i modelu Balkanskiego (Rys.4.1.4). Zamieszczono również zmiany temperaturowe szerokości połówkowej modów ramanowskich z dopasowaniami w ramach modelu Balkanskiego (Rys.4.1.5).

- Proszę wyjaśnić następującą niekonsekwencję. Na stronie 73 doktorantka pisze, że pomiary temperaturowe zostały wykonane w próżni 10⁻⁶ mbara. Natomiast na stronie 79 możemy przeczytać, że pomiary temperaturowe zostały wykonane w powietrzu. W jakich zatem warunkach był prowadzony eksperyment?
- Doktorantka podaje wzory 4.3 i 4.4, które zasadniczo różnią się od przytoczonych już wzorów 3.8 i 3.9. Proszę to skomentować.
- Czy punkty na Rys. 4.1.4 z zaznaczonymi błędami to punkty pomiarowe czy też punkty po dopasowaniu z zaznaczonymi błędami?
- W jaki sposób wyznaczono niepewność procedury dopasowania krzywych do modów S_ω – ile wynosi i skąd ją wzięto. Jak została wyznaczona postać funkcji u(ω) – podany jest tylko gotowy wzór.

Podrozdział 4.2 dotyczy badania w powietrzu dwusiarczku molibdenu (WS₂) którego grubość oszacowano na 7-8 warstw. Tak jak w poprzednim podrozdziale wyznaczono ewolucje temperaturową przesunięcia modów ramanowskich oraz szerokości połówkowe pików – Rys.4.2.4. Doktorantka zajęła się też zagadnieniem zmian lokalnej temperatury próbki w funkcji temperatury globalnej w wyniku grzania laserowego. Należy wspomnieć, że najprawdopodobniej na skutek błędu edycyjnego na stronie 92 brakuje części istotnego zdania: „Na uwagę zasługuje właśnie ten fakt, bowiem”.

Podrozdział 4.3 dotyczy badania dwuselenku cyny (SnSe_2) którego grubość oszacowano na 107 nm. Jak pisze doktorantka taka grubość była podyktowana koniecznością uzyskania odpowiedniego stosunku sygnał/szum. W podrozdziale przedstawiono wyniki dotyczące przesunięcia ramanowskiego w funkcji temperatury oraz pokazano ramanowską zależność polaryzacyjną dla tego związku w temperaturze pokojowej.

- Nie mogłem znaleźć informacji czy pomiary były wykonywane w powietrzu czy próżni.
- Brakuje mi informacji o wartościach składowych a, b, c, d tensora ramanowskiego (4.8) które jak rozumiem wykorzystano potem we wzorze 4.9. Wydaje mi się też, że zaprezentowane wyniki na Rys.4.3.2 wymagają komentarza co oznaczają z fizycznego punktu widzenia.

W przypadku podrozdziałów **4.1, 4.2, 4.3**, końcowe wnioski są bardzo lakoniczne ograniczając się do stwierdzenia, że prowadzone badania uzupełniają naszą wiedzę na temat własności fononowych danego związku.

Podrozdział 4.4 dotyczy badania dwuselenku renu (ReSe_2) którego grubość oszacowano na 30 nm. Wykonano też badania dla monowarstw i kilkuwarstw ReSe_2 jednak jak napisano w rozprawie nie uzyskano zadawalających wyników. W podrozdziale przedstawiono wyniki dotyczące zależności temperaturowej wybranych modów ramanowskich oraz dokonano analizy uzyskanych wyników w oparciu o model Balkanskiego i model liniowy – Rys.4.4.4. Doktorantka zaprezentowała również wyniki dotyczące intensywności wybranych modów ramanowskich dla różnych polaryzacji – Rys. 4.4.2.

- Tak jak w przypadku badania dwuselenku cyny nie mogłem znaleźć informacji czy pomiary były wykonywane w powietrzu czy próżni. Brakuje mi informacji o wartościach składowych a, b użytych do wyliczenia zależności opisanej wzorem 4.14. Wydaje mi się też, że zaprezentowane wyniki na Rys.4.4.2 mogłyby być szerzej skomentowane co oznaczają z fizycznego punktu widzenia. W pracy skoncentrowano się głównie na dyskusji zgodności dopasowania krzywych z punktami eksperymentalnymi.

Podrozdziały 4.5, 4.6, 4.7 dotyczą odpowiednio badania: dwusiarczku cynowo-
ołowiowego (PbSnS_2 – grubość 300 nm), czarnego fosforu (BP– grubość 6 i 9.5 nm,
pomiar w HV po 30 min.) oraz selenku germanu (GeSe – grubość 100 nm). Nie mogłem
zlokalizować informacji czy dla PbSnS_2 i GeSe pomiary były wykonywane w powietrzu
czy próżni. Podrozdziały te mają podobny układ i prezentują temperaturowe zmiany
położenia i szerokości połówkowej wybranych modów ramanowskich. Dodatkowo w
przypadku PbSnS_2 doktorantka umieszcza wyniki dotyczące intensywności modów
ramanowskich dla różnych kątów polaryzacji.

Szczególnie interesujący wydaje się podrozdział 4.6 dotyczący BP gdzie doktorantka
prezentuje swoje wyniki dla próbek o dwóch różnych grubościach o raz porównuje je z
wynikami dla BP o grubościach 3.2 nm i 9.5 nm z pracy Luo. Szkoda, że w rozprawie
takie porównawcze zestawienie wyników uzyskanych dla próbki o różnych grubościach
dotyczy tylko BP. Niestety w tym podrozdziale wkradło się też trochę błędów
edycyjnych. Na str. 116 doktorantka odwołuje się do Rys. 4.6.3c – wydaje się, że
powinna odwołać się do Rys.4.6.4c. Nie jest też zrozumiały opis Rys.4.6.4d. Czy na Rys.
4.6.4d zostały obcięte części skali na osi rzędnych (krzywe zielona i żółta) ? Na stronie
118 jest odwołanie do Rys. 4.5.4 – chyba to błędne odwołanie. Mam też ogólne pytanie.
Doktorantka zbadła szereg materiałów o różnych grubościach do których stosowała
model Balkanskiego. Pierwotnie model ten został sprawdzony w oparciu o dane uzyskane
dla krzemu w różnych temperaturach. Czy jest uzasadnione stosowanie tego modelu w
przypadku materiałów warstwowych ?

Podsumowanie rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Anny Łapińskiej prezentuje
bardzo szeroki zakres wyników eksperymentalnych dotyczących badań za pomocą
spektroskopii ramanowskiej. Praca zawiera oryginalne wyniki, które zostały już w
znacznej części opublikowane a jej autorka wykazała się rzetelną wiedzą fizyczną, którą
wykorzystała zarówno do prawidłowego postawienia zadań badawczych jak i późniejszej
interpretacji wyników. Na uwagę zasługuje w moim przekonaniu bardzo dobrze napisany
rozdział zatytułowany Podsumowanie. Rozdział jest klarowny i zwarty co umożliwia w
szybki sposób odtworzenie najistotniejszych rezultatów pracy.

Chciałbym również odnieść się w kilku zdaniach do dalszej pracy nad tego typu
związkami o czym pisze doktorantka na stronie 126 w rozdziale Perspektywy. W opinii
recenzenta istotnym jest poznanie stechiometrii badanych powierzchni i prowadzenie
badań w kontrolowanych warunkach jakimi niewątpliwie są warunki próżniowe.

Doświadczenie recenzenta pokazało, że eksfoliacja w powietrzu i nawet „niemalże natychmiastowe” przeniesienie próbek do warunków UHV za pomocą bardzo szybkiej komory załadowczej mimo wszystko prowadzi do degradacji powierzchni większości dichalkogenków – udowodniły to badania XPS, LEED oraz ARPES. Problem ten udało się zminimalizować tylko wtedy kiedy proces eksfoliacji prowadzony był w warunkach HV a następnie próbka transferowana była do środowiska UHV. Wydaje się oczywiste, że problem degradacji powierzchni ma olbrzymie znaczenie szczególnie wtedy gdy badamy układy mono- i kilkuwarstwowe. Być może dla tego nie udało się uzyskać odpowiedniego sygnału ramanowskiego dla cienkich warstw badanych materiałów. Warto aby te zagadnienia doktorantka rozważyła w przyszłych badaniach.

Reasumując, moim zdaniem mgr Anna Łapińska umiejętnie zrealizowała postawione zadania badawcze, a przedstawiona rozprawa doktorska spełnia warunki stawiane przez Ustawę o tytule i stopniach naukowych. Z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie doktorantki do publicznej obrony rozprawy.

Prof. dr hab. Zbigniew Klusek

