

# AUTOREFERAT

w postępowaniu habilitacyjnym  
w dziedzinie nauk fizycznych  
w dyscyplinie fizyka

Warszawa, 29 kwietnia 2019

## 1. Imię i Nazwisko

Jarosław Judek

## 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

- doktor nauk fizycznych w zakresie fizyki – Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki  
data nadania stopnia naukowego: 24 marca 2011  
tytuł pracy: "Badania ramanowskie nanorurek węglowych ze szczególnym uwzględnieniem struktury pasmowej"  
promotor: dr hab. Leszek Adamowicz, WF PW, Warszawa  
recenzent 1: prof. dr hab. Jacek Baranowski, ITME, Warszawa  
recenzent 2: prof. dr hab. Rajmund Bacewicz, WF PW, Warszawa
- magister inżynier – Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki  
kierunek: Fizyka Techniczna, specjalizacja: Fizyka Ciała Stałego  
data uzyskania dyplomu: 15 września 2006  
tytuł pracy: "Badanie własności transportowych cienkich warstw manganitów w funkcji temperatury i zewnętrznego pola magnetycznego"  
promotor: dr inż. Kazimierz Piotrowski, IF PAN, Warszawa  
recenzent: dr hab. Leszek Adamowicz, WF PW, Warszawa

## 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

od 01.03.2014	Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki adiunkt (pracownik naukowo-dydaktyczny) umowa o pracę na czas nieokreślony w pełnym wymiarze czasu pracy
15.05.2011 – 28.02.2014	Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki adiunkt (pracownik naukowo-dydaktyczny) umowa o pracę na czas określony w wymiarze 0.9 pełnego etatu
01.09.2008 – 28.02.2011	Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki asystent (pracownik naukowo-dydaktyczny) umowa o pracę na czas określony w wymiarze 0.5 pełnego etatu

#### 4. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy

##### a) Tytuł osiągnięcia naukowego

"Badania wpływu temperatury na właściwości fononowe materiałów dwuwymiarowych"

##### b) Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

- [A7] "Hydrogen intercalation of CVD graphene on Germanium (001) – strain and doping analysis using Raman spectroscopy", J. Judek, I. Pasternak, P. Dabrowski, W. Strupinski, and M. Zdrojek, Applied Surface Science 473, 203 (2019). IF 2017 = 4.439.

Mój wkład w powstanie publikacji polegał na opracowaniu koncepcji pracy, analizie danych, interpretacji wyników i napisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 50 % (50% + 25% + 15% + 5% + 5%).

- [A6] "Temperature dependence of phonon properties in CVD MoS<sub>2</sub> nanostructures – a statistical approach", J. Judek, A. P. Gertych, K. Czerniak, and M. Zdrojek, Physical Chemistry Chemical Physics 20, 15486 (2018). IF 2017 = 3.906.

Mój wkład w powstanie publikacji polegał na opracowaniu koncepcji pracy, pomocy w eksperymencie, analizie danych, interpretacji wyników i napisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 65 % (65% + 16% + 16% + 3%).

- [A5] "Statistical analysis of the temperature dependence of the phonon properties in supported CVD graphene", J. Judek, A. P. Gertych, M. Krajewski, K. Czerniak, A. Łapińska, J. Sobieski, and M. Zdrojek, Carbon 124, 1 (2017). IF 2017 = 7.082.

Mój wkład w powstanie publikacji polegał na opracowaniu koncepcji pracy, pomocy w eksperymencie, analizie danych, interpretacji wyników i napisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 70 % (70% + 5% + 5% + 5% + 5% + 5% + 5%).

- [A4] "Sposób wyznaczania właściwości termicznych materiałów dwuwymiarowych", J. Judek, A. Gertych, M. Świniarski, and M. Zdrojek, patent nr P-411175 (data zgłoszenia: 05.02.2015).

Mój wkład w powstanie patentu polegał na opracowaniu jego koncepcji, wykonaniu części pomiarów, analizie danych, modelowaniu rozkładu ciepła metodą elementów skończonych, interpretacji wyników i napisaniu wniosku. Udział w patencie: 40 % (40 % + 20 % + 20 % + 20 %).

- [A3] "High accuracy determination of the thermal properties of supported 2D materials", J. Judek, A. P. Gertych, M. Świniarski, A. Łapińska, A. Dużyńska, and M. Zdrojek, Scientific Reports 5, 12422 (2015). IF 2015 = 5.228.

Mój wkład w powstanie publikacji polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu części pomiarów, analizie danych, modelowaniu rozkładu ciepła metodą elementów skończonych, interpretacji wyników i napisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 50 % (50% + 16% + 16% + 6% + 6% + 6%).

- [A2] "Temperature-dependent thermal properties of supported MoS<sub>2</sub> monolayers", A. Taube, A. Łapińska, J. Judek, and M. Zdrojek, ACS Applied Materials and Interfaces 7, 5061 (2015). IF 2015 = 7.145.

Brałem udział w analizie wyników, interpretacji, doborze właściwych modeli oraz w napisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 30 % (30% + 15% + 30% + 25%).

- [A1] "Temperature-dependent nonlinear phonon shifts in a supported MoS<sub>2</sub> monolayer", A. Taube, J. Judek, C. Jastrzębski, A. Dużyńska, K. Świtkowski, and M. Zdrojek, ACS Applied Materials and Interfaces 6, 8959 (2014). IF 2014 = 6.723.

Brałem udział w analizie wyników, interpretacji, doborze właściwych modeli oraz w napisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 25 % (25% + 25% + 20% + 5% + 5% + 20%).



c) Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Głównym celem prac badawczych przedstawionych w powyższym zestawieniu publikacji było zbadanie właściwości fononowych materiałów o strukturze dwuwymiarowej, ze szczególnym uwzględnieniem efektów związanych ze zmianą temperatury sieci krystalicznej badanego materiału. Materiały dwuwymiarowe od momentu ich wyizolowania budzą coraz większe zainteresowanie badaczy na całym świecie głównie z powodu ich niebywale interesujących i często unikalnych właściwości, włączając w to właściwości termiczne. Przykładowo, grafen jest materiałem, którego przewodnictwo cieplne osiąga wartości o rząd wielkości większe niż najlepsze materiały termoprzewodzące używane powszechnie w technice. I co ciekawe, mechanizmy jakie rządzą transportem ciepła w grafenie związane są głównie z fononami a nie z elektronami. Równie ciekawe właściwości termiczne można zaobserwować dla innych materiałów o strukturze dwuwymiarowej (2D), których innym sztandarowym przykładem jest dwusiarczek molibdenu ( $\text{MoS}_2$ ). Dlatego też, pełne zrozumienie właściwości fononowych grafenu i innych materiałów 2D jest kluczowe do zrozumienia procesów dyssypacji ciepła w tych materiałach, co z kolei jest podstawą do aplikacji tych materiałów w szczególności w nanoelektronice, gdzie procesy termiczne są główną przeszkodą w drodze do dalszej miniaturyzacji lub nowej funkcjonalności. Powyższa argumentacja stała się zatem myślą przewodnią moich prac badawczych stanowiący podstawę ubiegania się o habilitację.

Pierwsza praca [A1] z powyższego cyklu dotyczy badań ramanowskich gdzie głównym wyzwaniem była analiza i interpretacja wyników eksperymentu dotyczącego pomiarów energii fononów ( $A_{1g}$  i  $E_{2g}$ ) w funkcji temperatury otoczenia (70 K – 350 K) dla eksfoliowanej monowarstwy dwusiarczku molibdenu położonej na podłożu  $\text{SiO}_2$ . Pozycja pików ramanowskich (energia fononów) zwiększa się wraz obniżającą się temperaturą. Dla temperatury wyższych (>100 K) można opisać ten efekt prostą zależnością liniową. Natomiast dla niższego zakresu temperatur efekt ten odbiega od powszechnie przyjętego modelu liniowego, a zaobserwowane zależności są podobne dla obu fononów, które mają różne symetrie. Do wyjaśnienia tego zjawiska dostosowałem więc model Balkanskiego zaproponowany po raz pierwszy dla krzemu objętościowego (ref. 28 w pracy [A1]), który zakładał zjawisko rozpadu fononów optycznych (na dwa lub więcej) wynikające z anharmoniczności potencjału sieci krystalicznej. Co ciekawe w zakresie wyższych temperatur model ten można sprowadzić do zależności liniowej – co wykazałem w pracy [A1]. Nieliniowe zachowanie się energii fononów dla monowarstwy  $\text{MoS}_2$  pokazano w tej pracy po raz pierwszy. W zakresie temperatur, w którym zależności fononów są liniowe wyznaczono również współczynniki temperaturowe pierwszego rzędu dla obu fononów, co umożliwiło ich porównanie z innymi przypadkami literaturowymi, z którymi można wnioskować o różnej metodyce przygotowania próbek, przejawiającej się głównie poprzez różną adhezję warstwy do podłoża, co z kolei ma fundamentalne znaczenie w procesie dyssypacji ciepła w takiej warstwie oraz dla działania nanourządzeń zbudowanych na takiej warstwie.

Równie ciekawe jest zachowanie się szerokości połówkowej pików (FWHM) ramanowskich odpowiadających omawianym fononom, która jest odwrotnie proporcjonalna do czasu życia tych fononów. Szerokość pików  $A_{1g}$  wykazuje bardzo silną zmianę (zmiana o ponad 100%) w badanym zakresie temperatur i również może być opisana dostosowanym opisem modelu Balkanskiego, co pokazano na rys. 3c w omawianej pracy. Interesujące a zarazem zaskakujące jest również to że FWHM modu  $E_{2g}$  praktycznie wcale nie zależy od temperatury, co może być spowodowane inną symetrią tego modu (niż  $A_{1g}$ ).

Powyższe dane posłużyły dalej do wyznaczenia lokalnej zmiany temperatury monowarstwy pod wpływem oświetlenia światłem lasera w funkcji temperatury otoczenia. Zaproponowany pomysł polega na tym, że światło laserowe użyte w eksperymencie służy nie tylko do generacji wzbudzeń podstawowych (fononów) w materiale ale również jako źródło energii, która absorbowana jest przez monowarstwę, a zależność fononów od temperatury może posłużyć jako lokalny „nano-termometr”. Aby wyznaczyć powyższe zależności zaproponowałem wykonanie badań temperaturowych dla dwóch różnych mocy lasera (niższej, nie dającej znaczącego wkładu temperaturowego i wyższej). Z uwagi na to, iż dla monowarstwy pokazałem nieliniową odpowiedź energii fononów na temperaturę otoczenia to również lokalna zmiana temperatury pod wpływem dostarczonej energii będzie istotnie



nieliniowa co widać na rysunku 3c w pracy [A1], co oznacza, że szybkość rozchodzenia się ciepła w monowarstwie jest różna dla różnych temperatur otoczenia. Ten wynik ma istotne konsekwencje jeśli chodzi o procesy dyssypacji ciepła w warstwie MoS<sub>2</sub>, gdyż pokazuje, że mogą być one nieliniowe czego wcześniej w literaturze nie wykazano.

Praca [A2] jest niejako kontynuacją pierwszej pracy w której po raz pierwszy pokazano jak zmierzyć podstawowe wielkości właściwości termicznych monowarstwy dwusiarczku molibdenu na podłożu SiO<sub>2</sub> w funkcji temperatury. Właściwości termiczne w sposób znaczący wpływają na funkcjonowanie różnego rodzaju urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych bazujących na materiałach o strukturze dwuwymiarowej. Dlatego też poznanie takich wielkości jak przewodność cieplna ( $\kappa$ ) czy międzypowierzchniowe przewodnictwo cieplne ( $g$ ) jest wiedzą podstawową niezbędną dla poprawnego działania tych urządzeń.

Aby zmierzyć te wielkości dla badanego materiału wykorzystano wiedzę z poprzedniego artykułu oraz opracowano nową metodologię pomiarową dostosowaną do badanego materiału. W pracy również zaproponowałem użycie odpowiedniego modelu, który pozwoli wyznaczyć parametry  $\kappa$  oraz  $g$  na podstawie badań ramanowskich. Model opiera się na równaniu różniczkowym opisującym dyfuzję ciepła w układzie cylindrycznym, dzięki któremu dostajemy rozkład ciepła w funkcji odległości od środka (źródła ciepła) a w którym parametrami są szukane  $\kappa$  oraz  $g$ . Podejście takie dość dobrze oddaje sytuację z jaką mamy do czynienia podczas pomiaru widma ramanowskiego, gdzie wiązka lasera padająca na dany punkt warstwy jest jednocześnie źródłem dostarczanego ciepła (znany parametr w równaniu), które symetrycznie rozchodzi się w materiale i do podłoża. Szybkość rozchodzenia się ciepła w tym układzie determinuje temperaturę lokalną materiału, którą z kolei możemy mierzyć za pomocą spektroskopii Ramana, i jest to zmienna która jest użyta w równaniu dyfuzji ciepła. Z uwagi na to, że w równaniu tym mam dwa interesujące nas parametry  $\kappa$  i  $g$  (silnie ze sobą związane) musimy rozwiązać układ takich równań, w który użyjemy dwóch różnych źródeł ciepła o innym rozkładzie gęstości mocy. Można tego dokonać przez zastosowanie dwóch różnych wielkości plamek laser na próbce (różne obiektywy), dzięki czemu dostajemy dwa różne rozkłady gęstości mocy dla każdej plamki, przy czym średnica plamki musi być precyzyjnie zmierzona (np. przy użyciu techniki „knife-edge”). Dalej wykorzystując zmierzone właściwości fononów w funkcji temperatury (jak w pracy [A1]) i mocy lasera, dla dwóch różnych rozkładów gęstości mocy (dwa obiektywy) dostajemy szukane wielkości przewodności cieplnej i międzypowierzchniowego przewodnictwa cieplnego dla monowarstwy MoS<sub>2</sub> na podłożu Si/SiO<sub>2</sub> w funkcji temperatury otoczenia (rys. 3 w [A2]). Dzięki zaproponowanemu przeze mnie modelowi w pracy pokazano, że parametry  $\kappa$  i  $g$  wykazują tendencję malejącą wraz ze wzrostem temperatury otoczenia w zakresie (300 K - 450 K). Przykładowo, przewodność cieplna warstwy MoS<sub>2</sub> w temperaturze pokojowej wynosi ~62 W/mK i spada do wartości ~10 W/mK. Wynik ten ma istotne znaczenie nie tylko w sensie nowej wiedzy fundamentalnej ale również jest przydatny dla wszelkiego rodzaju urządzeń nanoelektronicznych zbudowanych na MoS<sub>2</sub> takich jak np. tranzystor polowy czy fotodioda, gdzie kwestia dyssypacji ciepła związana jest bezpośrednio z parametrami optoelektronicznymi tych urządzeń.

Doświadczenia zabrane w czasie prac nad wynikami zaprezentowanymi w [A1] i [A2] zaowocowały propozycją zupełnie nowego podejścia do problemu wyznaczania przewodności termicznej i całkowitego przewodnictwa międzypowierzchniowego dla wszystkich materiałów o strukturze dwuwymiarowej (2D), co opisano w pracy [A3]. W tym celu zaproponowałem tzw. ulepszoną metodę opto-termalną, opierającą się na spektroskopii ramanowskiej. W metodzie tej zaproponowałem wykorzystanie faktu, że wiązka laserowa jest wiązką gaussowską o dobrze znanym rozkładzie gęstości mocy. Tym samym otrzymujemy źródło ciepła o precyzyjnie znanym i kontrolowanym rozkładzie mocy. Upraszcza to procedurę pomiarową i późniejsze obliczenia a także, znacznie zwiększając dokładność i powtarzalność metody, w porównaniu to poprzednich procedur. W modelu obliczeniowym uwzględniono również podłoże i fakt, że ciepło również może być przekazywane do podłoża zmieniając jego temperaturę, co jest sytuacją bardziej realistyczną z punktu widzenia aplikacji nanourządzeń. Zaproponowana przeze mnie metoda została zastosowana do warstw grafenu i dwusiarczku molibdenu, ale co istotne, w pracy pokazano, że może być zastosowana do każdego innego materiału 2D. Co więcej, wysoka dokładność metody i automatyzacja pomiarowej, pozwala na badania przestrzennego rozkładu własności termicznych materiałów 2D w mikroskali w podejściu



statystycznym, pozwalając wyznaczyć wariacje parametrów  $\kappa$  i  $g$  dla całej próbki. Należy również zaznaczyć że metoda jest nieinwazyjna, w przeciwieństwie do innych stosowanych obecnie (np. TDTR, MOKE).

W przedstawionej pracy [A3] również wychodzę od równania dyfuzji ciepła w układzie cylindrycznym, uwzględniając wielkości mierzalne w eksperymencie oraz odpowiedni opis rozkładu wzrostu temperatury pod wpływem oświetlania gaussowską wiązką laserową której rozmiar na próbce można precyzyjnie wyznaczyć w dowolnej płaszczyźnie również innej niż płaszczyzna ogniska, co pozwala na użycie jednej wiązki do otrzymania różnych rozkładów gęstości mocy na próbce. Podłoże (tutaj  $\text{SiO}_2$ ) uwzględnione jest w modelu poprzez odpowiednie równania dyfuzji ciepła oraz ich warunki brzegowe a całość modelu opisana jest zestawem różniczkowych równań cząstkowych (równania 7-10 w pracy [A3]). Walidację modelu przeprowadziłem używając opracowanej metodologii przy użyciu spektrometru Ramana (tylko jeden obiektyw) i na próbkach kilkuwarstwowego  $\text{MoS}_2$  i grafenu. Wyznaczono zmianę pozycji pików ramanowskiego (mod G dla grafenu,  $A_{1g}$  dla  $\text{MoS}_2$ ) w funkcji temperatury otoczenia i mocy lasera, i w szczególności zmianę pozycji pików funkcji odległości od ogniska ( $z_L$ ) oraz zmianę temperatury lokalnej pod wpływem zaabsorbowanej mocy laser w funkcji  $z_L$ . Powyższe dane użyte są dalej w nieliniowej procedurze dopasowania (minimalizacja  $\chi^2$ ) z wykorzystaniem wspomnianego układu równań, która doprowadza do wyznaczenia  $\kappa$  i  $g$ . Przykładowo dla grafenu wyznaczono  $\kappa = 335 \pm 10 \text{ W/mK}$  i  $g = 1.7 \pm 0.2 \text{ MW/m}^2\text{K}$  i były to wartości zgodne z modelem teoretycznym.

Istotnym aspektem w pracy była kwestia dokładności i powtarzalności metody pomiarowej, gdzie należało uwzględnić problem możliwości zmiany w czasie wartości  $\kappa$  i  $g$  spowodowane zmianami strukturalnymi materiału 2D pod wpływem naświetlania światłem laserowym. Problem wyeliminowano poprzez staranną analizę stabilności rozumianą jako analizę stabilności pozycji i szerokości pików ramanowskich w czasie. Drugim istotnym aspektem jest niepewność wyznaczonych wartości  $\kappa$  i  $g$ . Analiza statystyczna serii pomiarów w tym samym miejscu z identycznymi parametrami pomiarowymi wykazała, że dokładność wyznaczenia badanych parametrów jest o dwa rzędy większą niż w przypadku wcześniejszych metod opto-termalnych prezentowanych w literaturze. Przykładowo, statystyczna niepewność wyznaczenia przewodności termicznej grafenu wynosi zaledwie 2%. Tak duża dokładność pomiarowa otwiera drogę do nowych możliwości pomiarowych, np. do mapowania właściwości termicznych powierzchni różnych struktur 2D. Badania opisane w pracy [A3] umożliwiły również przygotowanie i złożenie wniosku patentowego [A4] (dziś patent przyznany) dotyczącego sposobu wyznaczania przewodności cieplnej materiałów dwuwymiarowych, a jeśli materiały te znajdują się na podłożu to również przewodnictwa między powierzchniowego, z wykorzystaniem metody opto-termicznej.

Kolejna praca [A5] dotyczyła statystycznej analizy zmian właściwości fononów w grafenie na podłożu  $\text{SiO}_2$  pod wpływem temperatury. Podejście statystyczne, rzadko spotykane w literaturze, umożliwia pełną ocenę niepewności pomiarowej, pozwala na uwzględnienie rozrzutu mierzonych parametrów w obrębie próbki i pozwala na porównanie uzyskanych danych z danymi literaturowymi z uwzględnieniem wagi różnic między nimi. Dodatkowo, posiadanie spójnej serii danych pozwala na np. analizę korelacji parametrów ramanowskich, która może np. ujawnić nieznaną do tej pory przyczynę rozbieżności uzyskiwanych danych.

W szczególności w pracy [A5] pokazałem rozkład właściwości fononowych (energia i czas życia) w funkcji temperatury w zakresie 300 K – 500 K, które zostały wykorzystane do wyznaczenia pochodnych energii fononów po temperaturze, czyli tzw. współczynników temperaturowych pierwszego rzędu ( $\chi_T = \partial \hbar \omega / \partial T$ ). Współczynniki  $\chi_T$  mogą być wykorzystywane w metodzie wyznaczania przewodności cieplnej, ale mają również czysto fundamentalne znaczenie gdyż są związane z anharmonicznością potencjału krystalicznego grafenu i/lub z efektami nieadiabatycznymi. Stąd ich wartość poznawcza jest znacząca. Dalej pokazuję, że z analizy korelacji parametrów fononów wynika istnienie nieuwzględnianej do tej pory fizycznej przyczyny różnic pomiędzy wartościami współczynnika  $\chi$  raportowanymi w literaturze, co wskazuje, że właściwości cieplne fononów w grafenie nie są jeszcze w pełni zrozumiałe, a dalsze badania nad znaczeniem domieszkowania, naprężeń, defektów i interakcji z podłożem, w tym jego rozszerzalności cieplnej, są niezbędne do wyjaśnienia obserwowanej zmienności parametrów. Co istotne w tej kwestii pokazałem, że dla grafenu na podłożu  $\text{SiO}_2$  wpływ zarówno temperatury jak i naprężeń



(szczególnie pochodzących od podłoża) mogą mieć porównywalny wpływ na zmiany energii fononów, co znacznie utrudnia ich wyodrębnienie.

Aby umożliwić wyciągnięcie powyższych wniosków znaczna część pracy [A5] poświęcona jest testom wiarygodności pomiarów właściwości fononowych w grafenie. Widmo ramanowskie zbierane w powietrzu (w atmosferze otoczenia) jest niezwykle czułe na obecność np. cząsteczek wody i tlenu. Przykładowo znany jest indukowany światłem laserowym efekt zmiany poziomu Fermiego w grafenie w zależności od podłoża oraz efekt foto-termicznego utleniania podczas napromieniowania laserowego. Ten ostatni proces może zachodzić nawet przy gęstościach mocy lasera często uznawanych za bezpieczne. Oba zjawiska mogą prowadzić do znacznych przesunięć pozycjach pików G i 2D w kolejnych widmach Ramana podczas wykonywania serii pomiarów w tej samej pozycji. W konsekwencji mogą one potencjalnie wpływać na wartość wartości energii fononów i ich pochodnych po temperaturze. W pracy przedstawiono wnikliwe badania pokazując metodologię postępowania w przypadku ramanowskich badań temperaturowych grafenu.

Należy podkreślić, że statystyczna analiza właściwości fononów w grafenie pokazana w tej pracy nie jest ograniczona do samego grafenu. Identyczna metodologia analiza właściwości termicznych może być zastosowana w przypadku każdego innego materiału o strukturze dwuwymiarowej lub cienkich warstw. Udowodniłem to w kolejnej pracy z prezentowanego cyklu – [A6].

Praca [A6] dotyczy badań struktury fononowej i jej zmian pod wpływem temperatury warstw dwusiarczku molibdenu wychodowanego metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej na podłożu Si/SiO<sub>2</sub>. Co istotne w pracy zbadano materiał w różnym stadium procesu syntezy od pojedynczych płatków do ciągłej warstwy i etapu nukleacji drugiej monowarstwy. Badane właściwości fononowe obejmują pozycje, szerokości i natężenia modów E<sub>2g</sub> i A<sub>1g</sub> oraz pochodną pozycji pików (energii) po temperaturze w zakresie 300-460 K. Rezultaty tej pracy w szczególności wnoszą nowe informacje w kontekście zmian energii fononów w odpowiedzi na różne zaburzenia zewnętrzne. W pracy pokazuję, że zmiany wywołane temperaturą są podobne do zmian wywołanych naprężeniem (np. od podłoża), co sprawia, że wpływy obu tych czynników są trudne do rozwikłania w typowo stosowanym układzie współrzędnych  $\hbar\omega_{A_{1g}} - \hbar\omega_{E_{2g}}$  – podobnie jak w przypadku grafenu, co pokazałem w poprzedniej pracy. Dalej udowadniam że w przypadku badanych próbek, warstwy MoS<sub>2</sub> są słabo sprzężone z podłożem i dlatego przedstawione wyniki niemal wyłącznie obrazują wpływ temperatury. Z drugiej strony, rozrzut siły sprzężenia z podłożem może tłumaczyć duże zróżnicowanie danych dotyczących właściwości fononów (w szczególności rozrzut współczynnika  $\chi$ ) przedstawionych w literaturze. Zastosowane podejście statystyczne sprawia, że publikowane wyniki są wysoce wiarygodne, pozwala na właściwą ocenę niepewności, oraz jest pomocne przy porównywaniu wyników z wynikami podawanymi przez innych autorów.

Dodatkowo w pracy zbadano czy na właściwości fononowe w funkcji temperatury wpływa grubość warstwy MoS<sub>2</sub> (w tym wypadku mono- i dwuwarstwa). W szczególności pokazano, że różnice energii fononów  $\hbar\omega_{A_{1g}}$  i  $\hbar\omega_{E_{2g}}$  nie zmieniają się w funkcji temperatury (w zakresie 300 K – 450 K) ale są większe dla dwuwarstwy niż dla monowarstwy, zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi. Pokazałem również, że statystycznie współczynniki temperaturowe  $\chi$  są nieznacznie większe dla materiału dwuwarstwowego niż w przypadku monowarstw, przy czym rozrzut tego parametru jest podobny dla obu przypadków. W obu przypadkach również wzajemna zależność energii fononów  $\hbar\omega_{A_{1g}}$  i  $\hbar\omega_{E_{2g}}$  w funkcji temperatury są liniowe ze współczynnikiem nachylenia prostej  $\sim 1$ .

W ostatniej pracy [A7] przedstawionego wyżej cyklu pokazuję możliwość użycia analizy właściwości fononowych grafenu syntetyzowanego na podłożu germanu (001) i poddanemu procesowi interkalacji wodorem w różnych temperaturach do zbadania jego właściwości strukturalnych. Do analizy użyłem podejścia statystycznego, które wykazało, że interkalacja wodorem zwiększa liczbę defektów strukturalnych w grafenie oraz powoduje zwiększenie się naprężeń ściskających, a wielkość tych zmian jest ściśle skorelowana z temperaturą w jakiej następował interkalacja wodorem tuż po procesie wzrostu. Manifestuje się to poprzez wzrost współczynnika relatywnej intensywności pików D i G ( $I_D/I_G$ ), zmianę stosunku intensywności modów 2D i G, oraz poprzez przesunięcie energii fononów w górę w koordynatach  $\hbar\omega_{2D} - \hbar\omega_G$ . Zmiana naprężenia grafenu poddanego procesowi wodorowania



w temperaturze 900 °C w porównaniu do grafenu niewodorowanego wynosi ~0.3 % choć grafen nie poddany wodorowaniu wykazuje naprężenie o wartości jedynie 0.04 %. Co ciekawe, stwierdzono również, że wodór miał niewielki ale mierzalny wpływ na poziom dopingu w warstwie grafenu. Najniższą wartość koncentracji nośników ( $\sim 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) uzyskano dla grafenu interkalowanego wodorem w temperaturach 600 i 800 °C, a pozostałych przypadkach (grafen nie interkalowany i interkalowany w 900 °C) wartość koncentracji dziur jest nieznacznie wyższa, przy czym wyższa jest też ich wariacja. Jest to istotny wniosek gdyż pokazuje możliwość kontroli koncentracji nośników w grafenie w procesie wytwarzania.

Powyższe obserwacje dotyczą technologii produkcji grafenu na podłożu germanowym, która może być konkurencyjna do metody hodowli grafenu na miedzi czy na węglu krzemu. German jest materiałem kompatybilnym z technologiami bazującymi na krzemie, jest więc bardzo interesującym podłożem alternatywnym do hodowli grafenu. Do dziś, pomimo już wielu prac, technologia produkcji CVD grafenu na Ge jest ciągle niedojrzała a zaproponowane przeze mnie badania z użyciem spektroskopii Ramana są o tyle ważne rzucają nowe światło na problemy przed jakim dziś ta technologia stoi. W szczególności przedstawione wyniki oferują nowy wgląd w naturę interakcji grafen-german i stanowią ważny krok w kierunku integracji grafenu z nowoczesną elektroniką.

Podsumowując, powyższy cykl prac dotyczył badań wpływu temperatury na właściwości fononowe materiałów dwuwymiarowych. W szczególności:

- zaprezentowałem zmiany właściwości fononów w monowarstwie  $\text{MoS}_2$  w funkcji temperatury i jako pierwszy pokazałem nieliniowe zmiany energii tych fononów
- pokazałem (po raz pierwszy) zależność przewodności cieplnej  $\text{MoS}_2$  w funkcji temperatury używając do tego zaawansowanej i nieinwazyjnej spektroskopii Ramana
- opracowałem metodę do kompleksowego wyznaczenia właściwości termicznych (przewodność cieplna, międzypowierzchniowe przewodnictwo cieplne) materiałów 2D na podłożu przy użyciu ramanowskiej metody opto-termalnej, demonstrując ją na przykładzie grafenu i  $\text{MoS}_2$
- opatentowałem wydajną metodę wyznaczenia przewodności cieplnej materiałów 2D i cienkich warstw, przy wykorzystaniu właściwości gaussowskiej wiązki laser w metodzie opto-termalnej
- opracowałem statystyczną metodę analizy właściwości fononowych materiałów 2D włączając w to wpływ temperatury na przykładzie grafenu i  $\text{MoS}_2$
- zaproponowałem metodę analizy właściwości strukturalnych grafenu na germanie wytwarzanego metodą CVD.

Reasumując dalej, powyższe wyniki prac znalazły już istotne zainteresowanie w międzynarodowym środowisku naukowym, co pokazują cytowania moich prac. Co więcej, spodziewam się, iż wyniki tych prac zostaną również wykorzystane po poszerzenia wiedzy na temat innych materiałów o strukturze dwuwymiarowej, poza grafenem i dwusiarczkiem molibdenu, co było jedną z motywacji zaproponowanych technik i analiz. Tą tezę zaje się również potwierdzać ciągle rosnące zainteresowanie tematyką materiałów 2D.

