



UNIwersytet  
Warszawski

Wydział Fizyki

Dr hab. Jacek Szczytko

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Łapińskiej pt.  
*Wytwarzanie oraz badania własności termicznych wybranych materiałów  
dwuwymiarowych***

Recenzowana praca doktorska pani mgr Anny Łapińskiej dotyczy bardzo aktualnych zagadnień fizyki materiałowej związanych z tzw. materiałami dwuwymiarowymi inspirowanymi strukturą grafenu. Praca została wykonana w Zakładzie Badań Strukturalnych na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej, pod kierunkiem dr hab. inż. Mariusza Zdrojka prof. PW., promotora rozprawy. Badane materiały zostały wytworzone metodami suchej i mokrej eksfoliacji przez Autorkę rozprawy.

Dwuwymiarowe materiały krystaliczne stanowią szeroką klasę różnego rodzaju materiałów warstwowych, w których wiązania atomów wewnątrz warstwy są znacznie silniejsze od oddziaływań międzywarstwowych. Dzięki takiej budowie można otrzymać bardzo cienkie próbki krystaliczne stosunkowo tanią metodą eksfoliacji dostępną w skali laboratoryjnej. Co więcej, metoda ta jest dość uniwersalna i może zostać zastosowana do badania bardzo różnych materiałów. Autorka rozprawy skupiła się na dwusiarczku molibdenu ( $\text{MoS}_2$ ), dwusiarczku wolframu ( $\text{WS}_2$ ), dwuselenku cyny ( $\text{SnSe}_2$ ), dwuselenku renu ( $\text{ReSe}_2$ ), dwusiarczku cynowo-ołowiowym ( $\text{PbSnS}_2$ ), czarnym fosforze (BP) i selenku germanu ( $\text{GeSe}$ ). Warto podkreślić, że pani mgr Łapińska samodzielnie i z sukcesem zmodyfikowała znaną z literatury metodę „mokrej eksfoliacji” opracowaną w zespole prof. Jonathana Colemana z Trinity College w Dublinie. Swoją metodę zastosowała nie tylko do próbek opisanych w doktoracie, ale także wspomina, że można jej użyć do eksfoliacji GeS,  $\text{NbSe}_2$  oraz hBN. Pomimo intensywnych badań prowadzonych na całym świecie nad otrzymywaniem materiałów warstwowych nadal poszukiwane są efektywne metody eksfoliacji i metoda opracowana i udoskonalona przez p. mgr. Łapińską w grupie badawczej dr hab. inż. Mariusza Zdrojka prof. PW, moim zdaniem należy do ważnych osiągnięć doktorantki. Z zawiesiny zawierającej materiały dwuwymiarowe można następnie otrzymać (np. wspomnianą w pracy techniką filtracji próżniowej) cienkie warstwy materiałów do dalszych badań lub prostych zastosowań.

Rozprawa doktorska mgr Anny Łapińskiej dotyczy przede wszystkim analizy pomiarów rozpraszania Ramana w funkcji temperatury. Autorka przebadła cienkie warstwy wymienionych wyżej materiałów (ale nie tzw. monowarstwy), określiła zmiany energii

w widmach ramanowskich i spróbowała wyznaczyć parametry tych zmian modelując je za pomocą zjawisk anharmoniczných w modelu wyprowadzonym w 1983 r. przez prof. Minko Balkanskiego dla spektroskopii Ramana krzemu. Wszystkie analizy Autorka Rozprawy przeprowadziła bardzo starannie i nie mam wielu zastrzeżeń co do metodologii badań. Pewne parametry w fizyce materiałowej po prostu się wyznaczają i pani mgr Łapińska na podstawie pomiarów widm ramanowskich w funkcji temperatury wyznaczyła wartości odpowiednich parametrów odpowiedzialnych za rozpad fononu w procesach trój- lub cztero-fononowych. Tam, gdzie nie była możliwa analiza anharmoniczności, autorka zastosowała przybliżenie liniowe, w którym zmiana częstości modu ramanowskiego jest proporcjonalna do temperatury. Uważam wyniki osiągnięte w niniejszej rozprawie za wartościowe i uzupełniające naszą skąpą wiedzę na temat wybranych materiałów warstwowych. W szczególności ewentualne zastosowania w fotodetekcji, fotowoltaice lub termoelektryce wymaga zrozumienia procesów zachodzących przy transporcie ciepła. Praca pani mgr Anny Łapińskiej stanowi wstęp do takiej analizy. Co prawda sama rozprawa doktorska nie zawiera jeszcze próby powiązania parametrów wyznaczonych z modelu Balkanskiego z właściwościami termicznymi (np. przewodnictwem cieplnym), ale jedna z publikacji pani Anny w Scientific Reports z 2015 r., nie będąca częścią rozprawy, pokazuje, że Autorka włączyła się próby szerszego spojrzenia na swoje wyniki i wykorzystania ich do opisu transportu ciepła.

Praca pani mgr Anny Łapińskiej składa się z 6 rozdziałów i liczy 116 stron formatu A5 nie licząc spisu treści i załączonej bibliografii zawierającej 194 pozycje (niestety pełne powtórzenia). Pierwsze 3 rozdziały, ponad połowę pracy, stanowi wstęp na temat badanych materiałów, technologii ich wytwarzania (w szczególności dobrze opisana jest metoda zmodyfikowanej „mokrej eksfoliacji”), metodologii badań. W zasadzie dopiero na stronie 75 zaczyna się właściwa część rozprawy czyli prezentacja wyników dla kolejnych materiałów wraz z interpretacją. Praca zawiera solidny przegląd literatury tematu, choć niestety sam spis literatury zrobiony jest bardzo niechlujnie i szybko doliczyłem się dziesięciu pozycji, które po prostu mają różne numery ([1] i [112], [12] i [20], [13] i [19], [18] i [22], [50] i [51], [78] i [173] (te same własne prace Autorki!) [169] i [170], [83] i [84]; rekordowe prace pojawiają się nawet trzy razy: [76] i [79] i [81], [164] i [166] i [174], odniesienia do prac [89] i [138] są zupełnie nieczytelne, odniesienie do [108] jest jakby z LaTeX'a itd.). Moim zdaniem tego typu błędy powinny zostać wychwycone na końcowym etapie, przed złożeniem pracy do obrony.

O ile nie mam większych zarzutów do części merytorycznej pracy mgr Anny Łapińskiej, to jednak nie mogę obojętnie przejść nad sposobem zredagowania Rozprawy. Praca doktorska stanowi zwięźczenie kilku lat badań. Owocem tych lat z jednej strony są publikacje naukowe, a z drugiej przedstawienie wyników i analiz w formie rozprawy, w której można zawrzeć więcej informacji na temat prowadzonych badań, omawiając założenia i modele, pokazując wyniki cząstkowe i podsumowując rezultaty. Szacunek dla czasu, jaki się poświęciło na badania, czasu



własnego, promotora i współpracowników wymaga staranności przy przygotowaniu rozprawy. Niestety odniosłem wrażenie, że praca powstawała w pośpiechu. Rozprawa zawiera sporo błędów edytorskich. Zawiodła nie tylko wspomniana wcześniej redakcja prawidłowych odniesień do literatury, ale także brakowało sprawdzenia wzorów, niektórych odnośników, poprawienia rysunków i chyba takiego ostatecznego przeczytania całości. Zmuszony jestem wymienić kilka najważniejszych moim zdaniem mankamentów pracy przedłożonej mi do recenzji. Te mimo wszystko drobne niedociągnięcia psują ogólnie bardzo dobre wrażenie jakie zrobiła na mnie rozprawa doktorska mgr Anny Łapińskiej.

- Na stronie 47 Autorka wspomina coś o „segmentacji”, ale chyba miała na myśli „sedymentację”.
- Chciałbym zapytać czym jest według Autorki proces Auger? Wyjaśnienie ze str. 55: „elektrony Auger są wynikiem wybitcia wzbudzonego elektronu z powłoki wewnętrznej do stanu podstawowego oraz wypromieniowania nadmiaru energii” jest pozbawione sensu (zwłaszcza „wybitcie wzbudzonego elektronu... do stanu podstawowego”).
- Na str. 60 „cząstka/struktura” nie tyle „ulega” co raczej „podlega” operacjom symetrii.
- Na stronie 70 omawiając magnetoptyczny efekt Kerra znalazłem zdanie „Każda próbka jest mierzona dwukrotnie – raz zgodnie z magnetyzacją przetwornika oraz w kierunku przeciwnym”. Nie wiem, na czym miałby polegać pomiar zgodny lub przeciwny do namagnesowania. Całe szczęście kolejny akapit wszystko porządkuje.
- Na stronie 58 zdanie Tensor (...) symetryczny do odpowiadającego mu fononu” jest mocno nieprecyzyjne.
- Karkołomne sformułowanie na str. 59 „nieosobliwy opis Blocha” chyba chodzi o nieoddziałujące nośniki w formalizmie Blocha, w dodatku nie chodzi o „izolator z dwiema prostymi”, ale „izolator z dwoma prostymi (...) pasmami”. Moim zdaniem też w ekscytonach chodzi nie o oddziaływanie elektron-dziura poprzez **ekranujące** ale o **ekranowane** (stałą dielektryczną  $\epsilon_r$ ) oddziaływanie kulombowskie.
- Str. 55 „można wyróżnić różne sygnały”, czy na stronie 56 chodzi o „kąt pomiędzy próbką a normalną wiązki”, czy może kąt wiązki względem normalnej do próbki?
- Na str. 113 dziwna konstrukcja „i zaś” („i zaś jeden jest nieaktywny”).
- Jeśli chodzi o opis rysunku 4.6.2 str. 114, to mody  $B_{2g}$  i  $A_g^2$  to w tekście nad obrazkiem zamieniono kierunek x i y.
- Błędne odniesienie do rysunku 4.6.4 na str. 118 (jest 4.5.4).
- Str. 78 „niedyspersyjny” wolałbym „bezdyspersyjny”
- Na stronie 106 znajduje się odniesienie do pomiarów PbS „w funkcji ciśnienia ciśnienia”.
- Nie rozumiem o co chodzi w uwadze pod rys. 4.5.4 „czcionka indeksu”.
- W Rozdz. 4 numeracja tabel jest pomieszana: mamy tabele 4.1, 5, 6, 4.3, dwie tabele 4.4, 4.5 i 4.6.

W przedstawionej mi do recenzji rozprawie przydałoby się ujednoczyć rysunki 4.1.3/79, 4.2.3/87, 4.3.3/96, 4.4.3/102, 4.5.3/109, 4.6.3/115 i 4.7.2/120. Każdy z nich jest zrobiony w innej skali kolorystycznej, ma inny rozmiar. Niby drobiazg, a praca wyglądałaby bardziej spójnie. Na rys. 4.1.1 dobrze by było zaznaczyć, w którym miejscu a) lub b) został zrobiony przekrój c).

Na stronie 32 Autorka wspomniała, że  $\text{PbSnS}_2$  „bazuje na ortorombowej strukturze  $\text{SnS}$ ” ale ta struktura wcześniej nie została nigdzie pokazana – a w pracy Autorki w *J. of Raman Spectrosc.* z 2017 r jest bardzo ładny rysunek struktury (Fig. 1), który moim zdaniem powinien być omówiony w tym miejscu, jeszcze przed dyskusją modeli A, B i C.

Niektóre pomyłki wykraczają poza błędy edytorskie. Należy unikać pisania wzorów jako ornamentów. Wzór matematyczny zawsze coś znaczy – przedstawia jakieś zdanie w języku matematyki – może ono być prawdziwe lub fałszywe. Niestety kluczowe dla rozprawy wzory 3.8 i 3.9 na stronie 63 są nieprawdziwe – nie wiadomo za bardzo po czym jest sumowanie, zawierają ewidentne błędy. Na szczęście w pracy Autorki z *App. Phys. Lett* z 2015 r. są już one napisane poprawnie, a w samej rozprawie powtórzone w prawidłowej postaci we wzorze 4.3 i 4.4 na str. 81 i 84, a potem jeszcze raz odniesione na stronie 111 do wzoru 4.6, który jednak nie powinien być numerowany jako 4.6 bo to 4.4 i na szczęście nie 3.8, a 4.6 ze strony 85 dotyczy czegoś innego...

Obawiam się, że podobnym ornamentem jest Rys. 3.3.2 ze str. 58, na którym nie zostały wyjaśnione „podstawowe procesy”. Mam nadzieję, że w czasie obrony Autorka będzie umiała krótko wyjaśnić na czym polega proces a, b i c z rysunku 3.3.2 – opisane w cytowanej pracy Loudona z 2001 r.

Jeśli chodzi o uwagi merytoryczne, to w przedstawionej mi do oceny pracy dość powierzchownie potraktowano dyskusję paru kwestii, na które chciałbym zwrócić uwagę podczas obrony rozprawy doktorskiej:

- Na rysunkach dotyczących zmiany temperaturowej położenia i szerokości połówkowych badanych materiałów bardzo ładnie zaznaczono niepewności pomiarowe. To ważne, że nie tylko wyznaczono wartość jakiejś wielkości fizycznej, ale też podano zakres ufności. Dzięki temu czytelnik Rozprawy może sam wyrobić zdanie na temat jakości wyników doświadczalnych. Dziwi więc mnie brak jakichkolwiek niepewności w tabelach w Rozdz. 4 zestawiających parametry dopasowania – pojawia się często 4 a nawet 5 cyfr znaczących, a pobieżne zerknięcie na wykresy doświadczalne poddaje w wątpliwość taką precyzję. Chciałbym, żeby pani mgr Łapińska spróbowała oszacować np. względną (procentową) niepewność np. parametrów w modelu liniowym i Balkanskiego (dla jakichś wybranych próbek). Podobnie, na Rys. 4.2.5 i 4.2.6 powinny zostać zaznaczone niepewności.
- Rysunek 4.2.6 (str. 91) jest niestarannie opisany. Na str. 92 jest odniesienie do rysunku 4.2.6c w funkcji mody lasera, gdy tymczasem przedstawia on wyniki w funkcji



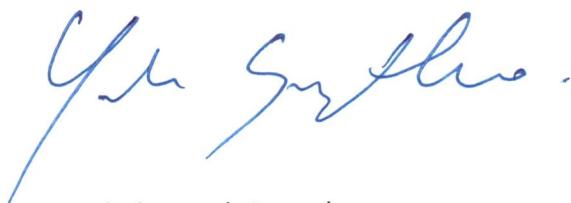
temperatury dla różnych obiektów. Jeden akapit urywa się w pół zdania: na str. 92 „Na uwagę zasługuje właśnie ten fakt, bowiem...” no i czytelnik już się nie dowie. A wyniki rzeczywiście mogłyby być interesujące i nawiązujące do tytułu Rozprawy „badania własności termicznych”. Prosiłbym Autorkę o wyjaśnienie pomiarów na rys. 4.2.6 i wniosków z nich wynikających. Z kolei w rozdziale 4.1 poświęconym  $\text{MoS}_2$  brakuje moim zdaniem całej dyskusji własności termicznych zawartych w pracy *ACS Appl. Mater.* z 2017 r. wymienionej jako „publikacja związana z tematyką doktoratu”. Prosiłbym o komentarz.

- W rozprawie kilkakrotnie pojawiło się zdanie, że brak zgodności eksperymentu z teorią miał związek z „błędami kalibracyjnymi sprzętu podczas wykonywania pomiarów” (str. 99, dot. rys. 4.4.2) albo „niewspółosiowości elementów polaryzacyjnych w układzie eksperymentalnym” (str. 108 dot. Rys. 4.5.2). Ten sam argument znajduje się też w pracy Autorki *J. of Raman Spectrosc.* z 2017 cyt.: „polarization misalignment in our set-up.” Prosiłbym o wyjaśnienie, o jakie problemy chodzi i w jaki sposób one wpływają na dokładność wyznaczenia parametrów modeli rozpraszania Ramana. Być może Autorzy zaobserwowali rzeczywiste (tzn. nie związane z kalibracją układu) zjawisko, polegające na tym, że model tensora modów ramanowskich dla grupy  $D_{2h}$  w istocie powinien być zastąpiony inną grupą punktową? Tym bardziej, że na Rys. 4.3.2 dopasowanie podobnych wyników jest bardzo dobre. Czy układ eksperymentalny uległ zmianie? W doktoracie spodziewałbym się większej ilości informacji niż w publikacji naukowej. Jest miejsce nie tylko na dyskusję wyników, ale i na ich prezentację. Dlatego żałuję, że nie mogę zobaczyć widm, będących podstawą rys. 4.3.2, 4.4.2 i 4.5.2 – być może wtedy wrobiłbym sobie zdanie co do dokładności zastosowanej przez Autorkę analizy danych.

Rozprawa pani mgr Anny Łapińskiej zawiera wartościowe wyniki ważne z punktu widzenia poszukiwania nowych materiałów do zastosowań w fotonice, fotowoltaice, wykorzystania zjawisk termoelektrycznych a nawet do badań biologicznych. Niektóre z przebadanych związków były stabilne w warunkach normalnych, ale Autorka rozprawy zajęła się także tak trudnym materiałem jakim jest czarny fosfor. Osiągnięcia grupy badawczej dr hab. inż. Mariusza Zdrojka prof. PW uzyskane na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej w Zakładzie Badań Strukturalnych są na prawdziwie światowym poziomie. Istotność rozprawy doktorskiej mgr Anny Łapińskiej potwierdzają bardzo dobre publikacje naukowe w recenzowanych czasopismach. Pani mgr. Łapińska jest współautorką 7 publikacji w recenzowanych czasopismach (stan na marzec 2018 r.). Poza pięcioma publikacjami będącymi treścią rozprawy brała udział w badaniach próbek węglowych (grafen, nanorurki).

Recenzowana przeze mnie rozprawa zawiera wartościowe wyniki badań, które nie są przyczynkowe, a wnoszą nowe i istotne informacje na temat właściwości termicznych (gł.

chodzi o fonony) wybranych materiałów dwuwymiarowych. Na tej podstawie stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym...” z dn. 14 marca 2003 r. z późniejszymi zmianami i zwracam się do Rady Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej z wnioskiem o dopuszczenie mgr Anny Łapińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dr hab. Jacek Szczytko  
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego  
ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa  
[jacek.szczytko@fuw.edu.pl](mailto:jacek.szczytko@fuw.edu.pl)

Warszawa 28.03.2018.