

Prof. dr hab. inż. Mariusz Zdrojek
Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej
Koszykowa 75, 00-662 Warszawa
tel. 22 234 71 70
mariusz.zdrojek@pw.edu.pl
www.nano.fizyka.pw.edu.pl

Warszawa, 31.08.2021

Recenzja rozprawy doktorskiej Iaroslava Lutsyka

Praca doktorska magistra Iaroslava Lutsyka zatytułowana „Electronic structure investigation of transition metal dichalcogenides with charge density waves: the case of 1T-TaS₂ and its heterostructures with graphene” zrealizowana była na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem dr hab. Pawła Kowalczyka prof. Uł, a wcześniej prof. Zbigniewa Kluska, który niestety nagle i przedwcześnie opuścił świat żywych. Promotorem pomocniczym jest dr Paweł Dąbrowski. Praca napisana jest w języku angielskim.

Manuskrypt pracy doktorskiej składa się przede wszystkim z pięciu głównych rozdziałów, z których pierwszy to część literaturowa, a pozostałe cztery dotyczą wyników pracy doktoranta. Manuskrypt zawiera również, krótki wstęp i podsumowanie całości, a kończy się na bardzo bogatej liście odnośników do literatury (w sumie 205). Dodatkowo w rozdziale na początku pracy zamieszczono wykaz dorobku publikacyjnego doktoranta, na który składa się współautorstwo 6 publikacji w recenzowanych periodykach naukowych, z czego 5 dość blisko związane są z tematyką rozprawy doktorskiej (w jednej z nich doktorant jest pierwszym autorem). Brak jest informacji o wystąpieniach konferencyjnych. Całkowita liczba cytowań wspomnianych prac wynosi 40 według bazy Web of Science, a jego index Hirsha wynosi 3, co jest wynikiem pokazującym, że młody badacz zaczyna być dostrzegany przez społeczność naukową. Należy również podkreślić, że doktorant był kierownikiem projektu ETIUDA (NCN) dotyczącego ściśle tematyki podjętej w swojej pracy doktorskiej oraz uczestniczył w projektach Opus 10 (prof. Klusek) i OPUS 16 (prof. Kowalczyk), co zapewne przekłada się na jego bogate doświadczenie zdobyte w pracach nad materiałami o strukturze dwuwymiarowej.

Pierwszy rozdział manuskryptu obejmuje skrócony opis właściwości materiałów o strukturze dwuwymiarowej będącej przedmiotem pracy – dwusiarczek tantalu (TaS₂) oraz grafen (autor nieprecyzyjnie wprowadzając nazwę TaS₂, z ang. Tantalum sulfide). Doktorant w tym rozdziale skupia się na opisie krystalografii i struktury elektronowej obu materiałów, sygnalizując kluczowe dla pracy informacje w tym obszarze. W przypadku dwusiarczku tantalu zwraca uwagę na różne fazy (dla politypu 1T), a przypadku grafenu na różne podłoża, na których jest hodowany.

Rozdział pierwszy wbrew tytułowi nie zawiera przekazu na temat motywacji autora, której zarys można jednak zobaczyć w poprzedzającym wstępie.

Ponadto, z uwagi na to, że kolejne rozdziały odnoszą się już do części wynikowej, muszę podkreślić fakt, że w rozdziale pierwszym brakuje chociażby krótkiego opisu metod badawczych używanych przez doktoranta (STM, ARPES, AFM/KPFM, XPS, STS, LEED). Jest to moim zdaniem podejście mało dydaktyczne. Pewne szcztkowe informacje techniczne dotyczące konfiguracji aparatury przedstawione są jednak w kolejnych rozdziałach.



ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax. +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl

W rozdziale pierwszym można by również umieścić metodologię przygotowania próbek, która w obecnej wersji porzucana jest w pracy w różnych miejscach.

Rozdział drugi to kompleksowe studium właściwości strukturalnych i elektronowych eksfoliowanego 1T-TaS₂ z użyciem różnych technik spektroskopowych i dyfrakcyjnych w ultra wysokiej próżni. W ogólności autor przede wszystkim skupia się na wskazaniu różnic pomiędzy różnymi fazami jakie występują w 1T-TaS₂, w zależności od temperatury.

Sposób przygotowania próbek opisany jest tylko jednym zdaniem – oczekiwałbym znacznie więcej informacji na ten temat. Nie jest dla mnie jasne czy doktorant na tym etapie używał monowarstw eksfoliowanych kryształów czy wersji objętościowej? Zgaduję, że była to próbka objętościowa. Nieco więcej uwagi poświęcone jest przygotowaniu aparatury badawczej.

Doktorant przedstawia ciekawe wyniki badań struktury powierzchni i morfologii 1T-TaS₂, uzyskanych za pomocą technik XPS, LEED i STM. Zwracam uwagę na analizę LEED dla trzech faz (rys. 8) oraz na piękne zdjęcie HRSTM pokazane na rys. 9b.

Dalej doktorant pokazuje ewolucje fal gęstości stanów dla różnych faz 1T-TaS₂ (CCDW, NCCDW, ICCDW) używając techniki STM, w szczególności zmianę ich orientacji w odniesieniu do struktury krystalograficznej. Ewolucja struktury elektronowej w tych przypadkach była dalej badana techniką ARPES (rozszczipienie orbitali 5d) i skonfrontowana z wynikami z metody STS. Doktorat podpira swoje wyniki eksperymentalne obliczeniami DFT. Czy doktorant mógłby skomentować bliżej porównanie wyników obliczeń (rys. 14i) z wynikami ARPES (14c), w szczególności czy można strukturę pasmową również odnieść do wyników pokazanych na rys. 14b lub 14a? Wyniki przedstawione w tym rozdziale były podstawą recenzowanej publikacji w Phys. Rev. B. z 2018 roku.

W kolejnym rozdziale doktorant przechodzi do zagadnienia związanego z grafenem hodowanym na podłożu germanu o orientacji 001. Autor skupia się na badaniu interakcji grafenu z podłożem używając takich technik jak LEED, ARPES, AFM/KPFM i STM/STS, wspieranych przez obliczenia DFT. Doktorant pokazuje, że oddziaływania między podłożem a grafenem nie są przestrzennie jednorodne, a w niektórych miejscach właściwości elektronowe grafenu mogą być silnie zaburzone przez german.

Ciekawym eksperymentem jest pokazanie jakie ograniczenia wprowadza grafen w kontekście użycia go jako jednoatomowej warstwy ochronnej przed czynnikami zewnętrznymi, takimi jak proces utleniania, na przykładzie germanu. Autor pokazuje, że grafen nie jest perfekcyjnym kandydatem do tego zadania (w skali nano oznaki utleniania pokazują się dość szybko) ale w perspektywie krótkiego czasu pomiarów może być użyty jako skuteczna warstwa ochronna również dla innych wrażliwych materiałów, np. 1T-TaS₂. Dlaczego obszary 1 i 2 na rys. 26 traktowane są jako inne? – z rys. c wynika, że oba mają charakter paraboliczny.

Doświadczenie i wiedza z dwóch poprzednich rozdziałów stanowią solidną podstawę do zagadnienia podjętego w rozdziale czwartym, w którym autor opisuje badania struktury i właściwości elektronowych heterostruktury 1T-TaS₂/grafen na podłożu węgla krzemu. Po krótkim wstępie i odniesieniu do literatury w tej kwestii, autor krótko opisuje metodologię przygotowania próbek, podkreślając przy tym fakt wysokiej czystości interfejsu 1T-TaS₂-grafen. Czy na powierzchni 1T-TaS₂ zaobserwowano jakieś pozostałości kleju lub polimeru po transferze?



Doktorant opisuje procedurę lokalizacji i identyfikacji pojedynczych płatków 1T-TaS₂ na grafenie używając mikroskopii optycznej oraz AFM/KPFM, pokazując między innymi zależność map potencjału od grubości.

Bardzo ciekawie wyglądają badania starzeniowe próbek. Doktorant pokazał ewolucję czasową procesu utleniania wierzchniej warstwy próbki 1T-TaS₂. Ponadto pokazany jest proces usuwania utlenionej warstwy z użyciem igły STM, który wygląda jak kontrolowany proces litografii w skali atomowej.

Dalej STM użyty jest do badań właściwości elektronowych heterostruktury, które pokazują istotny wpływ grubości na strukturę elektronową 1T-TaS₂ oraz jej wpływ na strukturę elektronową grafenu (tzw. efekt bliskości) poprzez transfer ładunku. Z drugiej strony obecność grafenu może modyfikować wielkość przerwy energetycznej 1T-TaS₂.

Doktorant jako pierwszy zademonstrował wyniki pomiarów fal gęstości stanów w eksfoliowanych mono- i kilkuwarstwach 1T-TaS₂ na podłożu grafenu.

W rozdziale piątym ułożenie w strukturze heterostruktury ulega kontrolowanej modyfikacji – teraz warstwa grafenu ułożona jest na powierzchni 1T-TaS₂ (bulk). Doktorant skupia się przede wszystkim na badaniu interakcji między grafenem i 1T-TaS₂, dla różnych stanów tego ostatniego (metal - półprzewodnik). Tym razem użyto grafenu hodowanego na germanie, który został przeniesiony na docelowe podłoże. Pomimo, że transfer grafenu przy użyciu elektrochemicznej delaminacji jest powszechnie używany to wiadomo, że jest to metoda, która niestety wprowadza niewielkie zanieczyszczenia (m.in. pozostałości PMMA). Ciekawi mnie jak doktorant zapewnił wysoką czystość próbek (w szczególności interfejsu grafen-1T-TaS₂) potrzebnych do swoich badań w wysokiej próżni? Czystość próbek potwierdzona jest przez autora wynikami z STM (rys. 43), pokazując idealną topografię oraz obecność fal gęstości stanów.

Na początku rozdziału autor udowadnia zasadność użycia grafenu na germanie, słusznie kierując się lepszymi możliwościami jego transferu oraz większym porządkiem orientacji domen grafenowych w warstwie. Wyniki dyfrakcji elektronów na heterostrukturze dostarczają podstawowych informacji na temat struktury krystalicznej, czystości powierzchni oraz wzajemnej orientacji warstw.

Badania ARPES wykazują, że zarówno grafen jak i 1T-TaS₂ zachowują swoje pierwotne właściwości elektronowe, takie jak przejścia fazowe w 1T-TaS₂ czy liniowa dyspersja pasm w grafenie. Niemniej jednak, jednocześnie obserwowane jest domieszkowanie grafenu na typ p.

Doktorant nakreśla również ciekawe perspektywy dalszych badań hybrydy grafen-1T-TaS₂, która z całą pewnością jest bardzo interesująca. Ciekawe byłoby przykładowo dokładne zbadanie ewolucji struktury elektronowej w zależności kąta skręcenia między warstwami.

Manuskrypt kończy się krótkim rozdziałem podsumowującym kluczowe według autora wyniki przedstawione w pracy. Miałem nadzieję, że chociaż w tym rozdziale będę mógł dowiedzieć się co w szczególności jest osiągnięciem doktoranta i co on sam zrobił. Pomimo wielu ciekawych i wartościowych wyników badań przedstawionych w pracy, będących zapewne również rezultatem ingerencji zespołu, w którym pracuje doktorant, brak jest jednoznacznej deklaracji wkładu doktoranta. Chciałbym aby doktorant doprecyzował te informacje.

W ogólności manuskrypt napisany jest dość dobrym gramatycznie językiem angielskim. Nie doszukałem się zbyt wielu błędów, których nie będę wymieniał. Stylistycznie niestety nie jest już tak dobrze. Doktorant często stosuje skróty myślowe lub na raz chciałby



ul. Koszykowa 75,
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl

przekazać zbyt wiele informacji, co utrudnia czytanie. Dodatkowo notorycznie stosowane skróty pojęć (zawsze bez rozwinięć) powodują, że czytelnik na początku lektury musi wracać do listy skrótów i uczyć się ich na pamięć – to również obniża komfort czytania. Szata graficzna i prezentowane w pracy wyniki są czytelne i zrozumiałe (wyjątek – rys. 34 a i b). Zdarzają się (rzadko) w tekście, nieprawidłowe odniesienia do rysunków. Niedoskonałości edycyjne czy językowe nie umniejszają jednak doskonałości prezentowanych wyników.

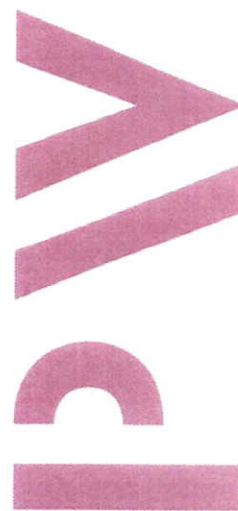
W uwagach końcowych chciałbym pokreślić, że praca doktorska Iaroslava Lutsyka dotyczy niezwykle ciekawych i ostatnio bardzo intensywnie prowadzonych badań właściwości m.in. strukturalnych i elektronowych heterostruktur materiałów o strukturze dwuwymiarowej, których ciągle egzotycznym przykładem jest dwusiarczek tantal. Uważam, że zawarte w pracy wyniki badań właściwości elektronowych są bardzo kompleksowe, i z pewnością przyczynią się do szerszego zrozumienia ciekawych właściwości 1T-TaS₂. Co więcej, zaprezentowane wyniki uzupełniają aktualnie dostępną na ten temat literaturę oraz wnoszą do niej nowe istotne informacje i mogą być inspiracją dla innych badaczy. Istotną wagę wyników pracy doktorant podkreśla również fakt, że częściowo są one opublikowane w kilku prestiżowych periodykach naukowych (już cytowanych), a kolejne są w trakcie przygotowania.

W związku z powyższym, uważam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa może być podstawą uzyskania stopnia doktora w dyscyplinie nauki fizyczne ponieważ stanowi oryginalne rozwiązanie przez autora problemu naukowego i spełnia warunki określone w stosownej ustawie.

Niniejszym, wnoszę o dopuszczenie mgra Iaroslava Lutsyka do kolejnych etapów procedury przewodu doktorskiego



Mariusz Zdrojek



ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl