



WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

prof. dr hab. inż. Tomasz Klimczuk

Gdańsk, 27.11.2024 r.

**Ocena rozprawy doktorskiej pani mgr Agaty Tołłoczko
przygotowanej w Katedrze Inżynierii Materiałów Półprzewodnikowych,
Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej**

Poniższa ocena została przygotowana na podstawie przesłanej rozprawy doktorskiej pani Agaty Karoliny Tołłoczko, pt. *Investigation of the anisotropic optical and electronic properties of group IV-VI van der Waals crystals*, przygotowanej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Roberta Kudrawca i dr. inż. Szymona J. Zelewskiego.

Rozprawa doktorska to 5 publikacji, z których każda jest poprzedzona jednostronicowym wprowadzeniem i stanowi osobny rozdział (2-6). Autorka przygotowała streszczenie w języku polskim i angielskim, listę używanych skrótów oraz podsumowanie.

W rozdziale wstępnym (1) opisane zostały kolejno: motywacje, zbadane materiały i zastosowane techniki eksperymentalne. Recenzent nie znalazł postawionych wprost celów ani hipotez badawczych ocenianej rozprawy doktorskiej. Autorka podaje jedynie, co będzie podstawowym przedmiotem badań, tj. eksperymentalna charakteryzacja właściwości optycznych i elektronowych kryształów MX i MX₂ i zaznacza, że wyniki eksperymentalne są poparte obliczeniami teoretycznymi wykonanymi w grupie kierowanej przez prof. Pawła Scharocha, który jest współautorem publikacji 1 i 2.

Doktorantka ogólnie omawia zbadane materiały, tj. kryształy van der Waalsa, najczęściej stosowane techniki wzrostu tego typu kryształów i ich heterostruktur oraz mono-chalkogenki grupy IV (MX), które są analogami fosforenów i di-chalkogenki grupy IV (MX₂). W obu przypadkach atom M oznacza Ge lub Sn, podczas gdy X to: S, Se, Te. W dalszej części rozdziału znajdziemy opis najważniejszych technik badawczych,

w których doktorantka jest z pewnością specjalistką, tzn. spektroskopii optycznej i spektroskopii fotoemisyjnej. Niestety, pominięte zostały mikroskopia transmisyjna i dyfrakcja rentgenowska. mimo że wyniki TEM i XRD pojawiają się w wielu publikacjach w części głównej lub w materiałach dodatkowych (SI).

W przeciwieństwie do kolejnych rozdziałów (2-6, publikacje), wstęp nie został poddany rygorystycznej ocenie recenzentów, a co za tym idzie, nie jest wolny od błędów edycyjnych. Dla przykładu:

- na stronie 15, w pierwszej linii podrozdziału 1.2.2 powinno być „X = S, Se, Te”, a nie „X = S, Sn, Te”;
- na stronie 11, w linii 4: autorka zapewne miała na myśli ruchliwość ładunków, a nie elektryczne przewodnictwo (wnioskując na podstawie jednostki).

Pewnym niedostatkim tej części rozprawy jest wspomniane jedynie nadprzewodnictwo w *twisted bilayer graphene*, brak wyjaśnienia genezy oznaczeń $1T$ i $2H$ oraz opisane na mniej niż jednej stronie techniki wzrostu metodą Bridgmana-Stockbargera, gazowego transportu chemicznego i fizycznego, a także sposobów uzyskiwania pojedynczych warstw materiałów van der Waalsa. Należy zauważyć, że o ile dla technik wzrostu kryształów brak jest odniesień do literatury, to techniki separacji warstw są powiązane z ośmioma (8) pozycjami literaturowymi, w tym bardzo użytecznymi publikacjami przeglądowymi. Zwraca uwagę szczególna dbałość o prawa autorskie w podpisach rysunków.

Zasadnicza część rozprawy – rozdziały 2-6 – to publikacje, których doktorantka jest współautorką; każda została poprzedzona jednostronicowym wstępem. Wszystkie ukazały się, bądź zostały przesłane do recenzji. Ze względu na to, że prace są wieloautorskie, a także na niewątpliwie wysoką rangę czasopism i restrykcyjny proces recenzencki, trudno jest doszukiwać się w nich niedociągnięć merytorycznych i edytorskich. Dlatego skupię się na krótkich opisach – najważniejszych moim zdaniem – osiągnięć zaprezentowanych w poszczególnych publikacjach.

Pierwsza z nich (rozdział 2) pt. *Optical properties of orthorhombic germanium selenide: an anisotropic layered semiconductor promising for optoelectronic applications* ukazała

się w roku 2021 w czasopiśmie *Journal of Materials Chemistry C* (Royal Society of Chemistry), którego IF wynosi 5,7 (2023). Doktorantka jest pierwszą i korespondencyjną autorką. Opis wkładu nie pozostawia wątpliwości co do istotnej roli pani Tołłoczko w realizowanym projekcie. Przedmiotem badań były kryształy GeSe o czystości chemicznej 99,95%, zakupione od 2D Semiconductors Company (USA). Kryształy były hodowane z roztworu ciekłego (flux) i badane przez producenta metodami XRD i EDX. Próbkę do badań przygotowano korzystając z techniki eksfoliacji przy użyciu taśmy kaptonowej pozwalającej na uzyskanie materiałów o grubości od 10 μm do 100 μm , przy czym do badania fotoprądów próbka była pięciokrotnie grubsza. Bardzo wysoką jakość próbek potwierdza piękne zdjęcie uzyskane metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej wysokiej rozdzielczości (HRTEM), a także wynik dyfrakcji elektronowej (SAED) – pokazane odpowiednio na rysunkach 1(b) i 1(c). Badano aktywność optyczną i właściwości anizotropowe GeSe, stosując dwie uzupełniające się metody spektroskopii optycznej. Wyniki eksperymentalne stały się podstawą analizy teoretycznej zaprezentowanej w publikacji. Pomiary absorpcji optycznej pokazały występowanie dla GeSe bezpośredniej przerwy energetycznej (1,21 eV), a także dwóch innych przerw o wyższych energiach. Pomiary polaryzacyjne ujawniły silną anizotropię uzyskanych widm, co należy zapewne powiązać z przejściem od struktury typu *zigzag* do *armchair*. Autorzy zwracają uwagę, że ze względu na szybkość odpowiedzi, GeSe może być użytecznym materiałem stosowanym w fotodetektorach.

Kolejną część pracy to publikacja pt. *Valley polarization investigation of GeS under high pressure* (rozdział 3), której doktorantka jest czwartą autorką i której wkład to udział w pomiarach foteodroczenia w świetle spolaryzowanym kryształ GeS przy zastosowaniu zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego. Projekt był inspirowany wynikami uzyskanymi przez panią Tołłoczko w trakcie realizacji magisterium. Publikacja ukazała się w roku 2020, w czasopiśmie *Physical Review B* (American Physical Society) z IF = 3,2 (2023). Znajdziemy w niej wyniki eksperymentalne i teoretyczne badań struktury pasmowej GeS w funkcji ciśnienia zewnętrznego. Badany przez firmę HQ Graphene kryształ GeS został otrzymany metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej. Najważniejsze wyniki pracy to określenie współczynnika ciśnieniowego dla pierwszego i drugiego przejścia optycznego.

Podkreślam, że optyczne pomiary ciśnieniowe są wyjątkowo wymagające pod względem technicznym. W eksperymencie zastosowano komorę ciśnieniową UNIPRESS, jako medium użyto Daphne 7474, a ciśnienie mierzono poprzez pomiar rezystywności stopu InSb. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej, uzyskując maksymalne ciśnienie w wysokości 17,7 kbar.

Rozdział 4 pracy to manuskrypt pt. *Linear dichroism of the optical properties of SnS and SnSe van der Waals crystals* przesłany do czasopisma ACS Photonics (IF = 6,5) wydawanego przez American Chemical Society i jednocześnie udostępniony w bazie arXiv (25.09.2024). Doktorantka jest pierwszą i korespondencyjną autorką manuskryptu. Wykonała pomiary optyczne, analizowała wyniki, przygotowała wykresy i główną treść pracy. Najważniejsze wyniki to określenie wartości pracy wyjścia i potencjałów jonizacyjnych, potwierdzenie występowania skośnej przerwy energetycznej, przy czym szerokość przerwy dla SnS wynosi 1,09 eV i jest większa niż określona dla SnSe (0,89 eV). Warto podkreślić, że w manuskrypcie powiązana została anizotropia właściwości optycznych ze strukturą pasmową i stanem orbitalnym poszczególnych pasm. Badane kryształy SnS i SnSe były hodowane przy zastosowaniu *zmodyfikowanej* metody Bridgmana z prekursorów o bardzo wysokiej czystości (6N). O wysokiej jakości kryształów świadczą wyniki XRD i XPS przedstawione na rysunkach 1(c) – (f). Proszę o wyjaśnienie, co kryje się pod pojęciem *zmodyfikowanej* metody Bridgmana. Proszę również o skomentowanie stosowania podpisu jednostki intensywności (a.u.), a także wyjaśnienie pochodzenia refleksów o wskaźnikach Millera innych niż (001).

Praca czwarta (rozdział 5) pt. *Photoemission Study of the Thermoelectric Group IV-VI van der Waals Crystals (GeS, SnS, and SnSe)* została opublikowana w bieżącym roku w czasopiśmie Advanced Optical Materials (Wiley-VCH), którego IF = 8 (2023). Doktorantka jest pierwszą i korespondencyjną autorką, a jej wkład jest taki sam, jak opisany we wcześniej omawianych publikacjach, przy czym dodatkowo wykonała (przy współpracy) badania APRES z zastosowaniem źródła synchrotronowego w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS.

W pracy tej zostały przedstawione wyniki spektroskopii Ramana i znakomitej jakości widma ARPES dla GeS, SnS i SnSe. Na podstawie otrzymanych wyników autorzy

oszacowali masy efektywne, a następnie obliczyli ruchliwość ładunków i dalej przewodnictwo elektryczne. Uzyskane wartości porównali z dostępnymi w literaturze. Bardzo ważny, zdaniem recenzenta, wynik, to określenie niskiej wartości masy efektywnej nośników dziurowych ($\sim 0,20 m_0$) dla SnSe, co w konsekwencji może wyjaśniać raportowaną dla tego materiału niezwykle wysoką wartość parametru $zT > 2,5$. Kryształy GeS, SnS i SnSe były hodowane metodą transportu chemicznego przy zastosowaniu jodu. Niestety, w części eksperymentalnej brak jest następujących informacji:

- rodzaj prekursorów (czyste pierwiastki, czy siarczki/selenek),
- chemiczna czystość zastosowanych materiałów,
- ilość zastosowanego jodu w każdej z ampuł,
- wartości temperatur, w których prowadzona była synteza dla konkretnych związków.

Proszę o wyjaśnienie, dlaczego projekt nie uwzględniał badań GeSe.

Ostatnia, piąta publikacja (rozdział 6) stanowiąca podstawę rozprawy doktorskiej, nosi tytuł *Influence of Native Defects on the Optical Properties of SnX₂ (X = S and Se) van der Waals Crystals* i ukazała się we wrześniu bieżącego roku w czasopiśmie *The Journal of Physical Chemistry C* (American Chemical Society) z IF = 3,3 (2023). Pani Tołłoczko jest pierwsza na liście autorów, przy czym notka na końcu pracy informuje o równym wkładzie pierwszego i drugiego autora (Maciej Peter). Badane w projekcie kryształy di-chalkogenków cyny (SnS₂ i SnSe₂) otrzymano, korzystając z metody transportu chemicznego, i dostarczono przez SixCarbon Company. Przedstawione na rysunku 1 znakomite obrazy TEM, dyfraktogramy elektronowe, a także wyniki HAADF-STEM, wskazują na wysokiej jakości kryształy, a także na światowej klasy operatora mikroskopu TITAN. Najbardziej wartościowym wynikiem opisanym w publikacji jest wykryta dla SnS₂ silna emisja fotoluminescencyjna związana z defektami struktury. Autorzy podają możliwe wyjaśnienie tego efektu i proponują model, który znakomicie opisuje widma fotoluminescencji (rysunek 6). Zwracają też uwagę, że obserwowany wpływ defektów strukturalnych na właściwości optyczne kryształów SnX₂ można wykorzystać do poprawy wydajności di-chalkogenków w ewentualnych aplikacjach.

Za mocne strony rozprawy uznają:

- wysoką rangę czasopism, w których opublikowane zostały prace będące podstawą doktoratu;
- szeroki zakres stosowanych technik badawczych;
- synergię eksperymentu i teorii (wyniki eksperymentalne są odniesieniem do obliczeń teoretycznych);
- szczególną dbałość o elementy graficzne w publikacjach (wykresy, rysunki struktur krystalograficznych, itp.).

Ponadto zwracam uwagę na potencjalnie aplikacyjny charakter prowadzonych badań, wielokrotnie podkreślany w publikacjach.

Słabymi stronami rozprawy są dość krótkie, wręcz lakoniczne, jednostronicowe wprowadzenia do każdej publikacji oraz bardzo zwięzły wstęp bez podania celów/hipotez rozprawy doktorskiej.

Recenzent przewodu doktorskiego, w myśl obowiązujących przepisów (art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku), winien stwierdzić spełnienie jednocześnie trzech warunków, które omówię kolejno niżej. Poprzez ocenę przedstawionych publikacji naukowych (rozdziały 2-6), a także deklaracje wkładu autorskiego stwierdzam, że:

1. **Kandydatka prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną niezbędną do prowadzenia badań naukowych**, szczególnie w zakresie inżynierii materiałowej / fizyki ciała stałego materiałów van der Waalsa. Świadczy o tym: opis badanych materiałów, technik eksperymentalnych, przedstawionych w rozdziale 1, a także wstępy do publikacji 1, 3, 4 i 5, które były pisane przez doktorantkę.
2. **Rozprawa doktorska wskazuje, że kandydatka posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej**. Świadczą o tym w szczególności publikacje, w których kandydatka występuje jako pierwsza autorka i które przeszły przez restrykcyjny proces recenzencki w znakomitych periodykach: Journal of Materials Chemistry C (Royal Society of Chemistry), Advanced Optical Materials (Wiley-VCH), The Journal of Physical Chemistry C (American Chemical Society).

3. **Rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych.** Uzyskane przez panią Tołłoczko i zespół prof. Kudrawca wyniki eksperymentalne były właściwie analizowane, zostały znakomicie przygotowane w formie graficznej i wreszcie stanowiły podstawę wnioskowania w badaniach, co uznaję za oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Wnioskuje o dopuszczenie pani mgr Agaty Tołłoczko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



prof. Tomasz Klimczuk

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej

Politechnika Gdańska