



UNIwersYTET WARSZAWSKI

Prof. dr. hab. Andrzej Wysmołek

Wydział Fizyki

ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

e-mail: Andrzej.Wysmolek@fuw.edu.pl

Warszawa, 22 sierpnia 2022

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Czerniak-Łosiewicz
pt. „Two-dimensional Transition Metal Dichalcogenides Based Electronic Devices: Effects
of Environment and Structural Modification on the Optoelectronic Properties”**

Rozprawa doktorska mgr Karoliny Czerniak-Łosiewicz dobrze wpisuje się w bardzo aktualny na świecie nurt badań atomowo cienkich materiałów warstwowych (2D) z grupy dichalkogenków metali przejściowych pod kątem ich wykorzystania w elektronice i optoelektronice. Szczególnie ważne jest to, że pojedyncze warstwy tych materiałów przejawiają zupełnie inne właściwości optyczne niż ich objętościowe formy. Wynika to np. ze zmiany charakteru przerwy energetycznej ze skośnej na prostą. Aspekt ten jest bardzo interesujący z punktu widzenia zrozumienia, jak słabe oddziaływania pomiędzy warstwami modyfikują podstawowe właściwości tych materiałów w porównaniu z silnymi wiązaniami w samych warstwach. Unikatowe właściwości monowarstw, czy też struktur składających się niewielkiej liczny warstw, otwierają nowe możliwości dla elastycznej, transparentnej optoelektroniki. Podobnie jak w przypadku grafenu, właściwości pojedynczych warstw dichalkogenków metali przejściowych są bardzo czułe na wpływ środowiska zewnętrznego – jest to bezpośrednią konsekwencją dużego stosunku powierzchni do objętości dla tych materiałów. W naturalny sposób stają się one kandydatami na różnego rodzaju czujniki, które są bardzo ważne dla różnych aspektów naszego życia np. telemedycyny. Z drugiej strony ważne jest aby typowe funkcje urządzeń elektronicznych – np. tranzystorów, nie były zaburzane przez zmiany warunków zewnętrznych. Z tego punktu widzenia badania wpływu warunków zewnętrznych, jak też celowa modyfikacja wywołana działaniem czynników zewnętrznych – np. plazmy na fotodetektory wykonane z dichalkogenków metali przejściowych są bardzo wartościowe. Osiągnięte przez mgr Karolinę Czerniak-Łosiewicz wyniki są bardzo interesujące i wnoszą nowe informacje o mechanizmach mających wpływ na działanie fotodetektorów z materiałów cienkowarstwowych. Podjęcie takich badań wymagało opanowania szeregu kroków technologicznych począwszy od wykonania struktur detektorowych, poprzez ich efektywną charakteryzację, przy użyciu równych technik pomiarowych, aż do umiejętnej analizy uzyskanych danych eksperymentalnych.

Rozprawa składa się z 6 rozdziałów - wraz podsumowaniem, bibliografią, informacjami o osiągnięciach mgr Karoliny Czerniak-Łosiewicz, spisem rysunków i skrótów liczy 157 stron.

Rozdział 1 stanowi ogólne wprowadzenie do tematyki dwuwymiarowych materiałów warstwowych, ze szczególnym uwzględnieniem dichalkogenków metali przejściowych. Tu określone zostały główne cele rozprawy: znalezienie opisu wpływu warunków zewnętrznych występujących w atmosferze na parametry określające efektywność przyrządów wykorzystujących dichalkogenki metali przejściowych oraz możliwości modyfikacji tychże parametrów przy użyciu różnych metod – chemicznych oraz z wykorzystaniem plazmy. Realizacja tych celów wymagała zbudowania układu eksperymentalnego, w którym możliwe były pomiary elektrooptyczne z rozdzielczością czasową. Ten ostatni element stanowi sam w sobie, trzeci ważny cel projektu doktorskiego i jego realizacja jest istotna dla dalszych badań elektrooptycznych materiałów 2D na Wydziale Fizyki Politechnik Warszawskiej.

Rozdział 2 przybliży czytelnikowi podstawowe właściwości dwóch dichalkogenków metali przejściowych badanych w pracy: MoS_2 oraz WS_2 . Szczególny nacisk został położony efekty fotoprzewodnictwa, trwałego fotoprzewodnictwa oraz fotobramkowania i roli jaką odgrywają defekty w tych zjawiskach. Jest to dobre wprowadzenie do badań prowadzonych w pracy.

Rozdział 3 wprowadza czytelnika do praktycznych rozwiązań wykorzystujących ideę tranzystora polowego w roli fotodetektora. Przybliżono różne parametry tranzystorów takich jak napięcie progowe, ruchliwość nośników itp. Wspomniano o roli barier Schottkiego, rezystancji kontaktowej, efektów pojemnościowych jak również zjawiska histerezy silnie związane ze zmianami stanów ładunkowych defektów występujących w aktywnej części urządzeń. Bardzo pozytywnie oceniam wskazanie różnych procesów fizycznych towarzyszących zjawisku fotoprzewodnictwa, takich jak efekt bolometryczny, efekt termoelektryczny, efekt fotowoltaiczny, efekt trwałej zmiany przewodnictwa wywołany światłem. Pewien niedosyt budzi brak jasnego podsumowania do czego dążymy w produkcji fotodetektorów np. jakie parametry powinny detektorów być maksymalizowane, a jakie minimalizowane w zależności od zastosowania.

Rozdział 4 poświęcony jest opisowi procesu wytwarzania urządzeń z materiałów 2D z wykorzystaniem litografii elektronowej i dostarcza szczegółowych informacji dotyczących podstaw charakteryzacji elektrooptycznej, spektroskopii ramanowskiej, mikroskopii sił atomowych oraz mikroskopii elektronowej, które złożyły się na wyniki rozprawy. Warto podkreślić jest przetestowanie różnych możliwości eksperymentalnych, które zaowocowało zbudowaniem zautomatyzowanego stanowiska do pomiarów fotoprądu. Układ taki pozwalający na badanie zależności czasowych fotoprzewodnictwa dla nanostruktur, przy wykorzystaniu różnych źródeł światła i stanowi podstawę do ilościowych badań fotodetektorów. Ten ostatni aspekt jest szczególnie ważny dla możliwości praktycznego wykorzystania detektorów z dichalkogenków metali przejściowych.

Rozdział 5 przedstawia wyniki badań doświadczalnych fotoprzewodnictwa w strukturach wykonanych z wykorzystaniem warstw MoS_2 oraz WS_2 . Podjęto w nich zagadnienie wpływu warunków zewnętrznych (atmosfera laboratorium, próżnia) na właściwości fotodetektorów. Już wstępne wyniki wskazują, że w czasie oświetlania amplituda fotoprądu, ale również wartość prądu ciemnego zmieniają się. Wartości fotoprądu silnie wzrastają dla próbki umieszczonej w próżni. Jednocześnie jednak stosunek sygnał-szum

maleje w warunkach próżniowych. Znacznie stabilniejsze warunki pracy uzyskano gdy próbka została umieszczona w przepływie argonu, co jasno wskazuje na rolę pasywacji defektów.

W celu ilościowego ujęcia problemu zależności czasowych, zaproponowano model zakładający udział trzech efektów: fotobramkowania czułego na efekty środowiskowe (a więc związanego np. z adsorpcją molekuł i jonów na powierzchni materiału), fotobramkowania związanego z defektami wewnątrz materiału oraz fotoprzewodnictwa. Taką interpretację potwierdzono powtarzając cykle oświetlania próbki z wykorzystaniem światła lasera pobudzającego w systemie ramanowskim. Uzyskane rezultaty porównano z wynikami dopasowania modelu do wyników fotoprądu opublikowanych przez innych autorów. Potwierdziły one podobną, do uzyskanej w rozprawie sekwencję, wartości stałych czasowych, co potwierdza zalety zaproponowanego modelu. Wyniki te stały się podstawą artykułu K. Czerniak-Łosiewicz i inni, *Journal of Physical Chemistry C*, 124, 18741 (2020). Podział na trzy główne składowe związane z cząsteczkami polarnymi, odpowiedzialnymi za długoczasowe zmiany, lukami siarkowymi – odpowiadającymi za szybkie bramkowanie oraz fotoprzewodnictwo pojawił się w pracy opublikowanej w roku 2021 i stanowi dodatkowe potwierdzenie zaproponowanej w rozprawie metody.

W podsumowaniu podrozdziału 5.3 (Tabela 1) zebrano parametry uzyskane dla monowarstwy MoS₂. Czytając tę część pracy nasuwa się pytanie, dlaczego wykrywalność D* dla detektora badanego w pracy (~10⁷) tak mocno odbiega od najlepszych wyników dla MoS₂, które sięgają 10¹² Jonsa?

Bardzo interesującym eksperymentem, był jednoczesny pomiar intensywności luminescencji i sygnału fotoprzewodnictwa. Zmniejszenie intensywności luminescencji interpretowane jako efekt indukowanej światłem desorpcji molekuł powietrza wiązanych przez centra defektowe, dobrze koreluje się ze wzrostem fotoprądu. To bardzo ciekawy wynik i wart jest dalszych badań. Czy przeprowadzone zostały podobne eksperymenty z próbką w atmosferze argonu?

W podrozdziale 5.5 przedstawiono wyniki uzyskane dla dwuwarstwy MoS₂ z wykorzystaniem zewnętrznego bramkowania elektrycznego. W tym wypadku wykorzystano metodę eksfoliacji MoS₂ i jego odkładanie na podłoże izolujące. Z punktu widzenia zastosowań takie rozwiązanie jest znacznie mniej obiecujące niż wykorzystanie warstw epitaksjalnych, jednak dostarcza interesujących informacji o zjawiskach zachodzących w MoS₂ pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. W istocie, w trakcie eksperymentów zaobserwowano wyraźne zachowanie wskazujące na histerezę związaną ze zmianami stanu ładunkowego defektów – głównie na interfejsach ze strukturą MoS₂. Analiza krzywych histerezy wykazała, że koncentracja defektów jest rzędu 10¹² cm⁻², przy czym jest ona większa dla próbki umieszczonej w powietrzu w porównaniu z warunkami próżniowymi. Przeprowadzone badania dobitnie wykazały o dwa rzędy mniejszą wykrywalność D*, w porównaniu z urządzeniami wykonanymi z wykorzystaniem monowarstwy uzyskanej metodą CVD, omawianej we wcześniejszej części pracy (Tabela 3). Mówi to o tym jak ogromne znaczenie mają różne defekty w materiale 2D, ale również na jego powierzchni, na parametry urządzeń, wykorzystujących atomowo cienkich warstwy. Ma to ścisły związek ze szczegółami procesu technologicznego. W tym kontekście podjęcie badań nad wpływem plazmy, a także różnych

metod chemicznej pasywacji materiałów 2D jest bardzo ważne z punktu widzenia praktycznego wykorzystania dichalkogenków metali przejściowych. Przed poddaniem działaniu plazmy parametry fotodetektorów wykorzystujących dwuwarstwy MoS₂ zostały zbadane w szerokim zakresie napięć bramki. Zaobserwowano interesujące zależności parametrów, w tym czułości prądowej i wykrywalności od napięcia bramki. Wskazują one dobitnie na kluczową rolę defektów – pułapek nośników ładunku na działanie fotodetektorów bazujących na atomowo cienkich warstwach.

Uzyskane wyniki stały się punktem wyjścia do modyfikacji właściwości warstw MoS₂ oraz WS₂. Jednoczesne badania luminescencji i efektu Ramana wskazały, że nieodwracalne efekty związane z użyciem plazmy (w szczególności formowanie tlenków) mogą być częściowo odwracane przy wykorzystaniu roztworu kwasu siarkowego (H₂SO₄). Daje to możliwość optymalizacji parametrów fotodetektorów. Najbardziej interesującym wynikiem działaniem plazmy jest 150-krotny wzrost natężenia fotoprądu, stowarzyszony ze wzrostem wartości stałych czasowych, ale również wzrostem udziału trwałego fotoprzewodnictwa w strukturach MoS₂ oraz WS₂ wywołany. Wynik ten jest przedmiotem artykułu złożonego do publikacji. Mam nadzieję, że jego ukazanie się to tylko kwestia czasu. Nasuwa się pytanie, na ile obserwowany efekt wzrostu natężenia fotoprądu można jeszcze poprawić z wykorzystaniem innych rodzajów plazmy (np. z mniejszym udziałem tlenu)? Na ile efekt ten jest stabilny w czasie (tygodni, miesięcy)? Czy potraktowane plazmą próbki powinny być zabezpieczone, np. warstwą azotku boru, czy też Al₂O₃, żeby zachować trwałość uzyskanych zmian?

Mgr Karolina Czerniak-Łosiewicz wykazała się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu, o czym świadczy bogata bibliografia składająca się z 150 pozycji. Są to w większości oryginalne artykuły opublikowane w specjalistycznych czasopismach naukowych, dobrze pasujące do poruszanych zagadnień.

Jeśli chodzi o stronę językową pracy to nie budzi ona zastrzeżeń. Jak już wspomniałem, prezentacja wyników mogłaby zawierać więcej elementów podsumowujących, gdyż liczba przedstawionych danych eksperymentalnych jest bardzo duża. Czasami, jak np. w rozdziale 3.3 brakowało mi pewnej narracji wskazującej po co nam te wszystkie parametry takie jak czułość, wydajność kwantowa, wykrywalność. W jakich warunkach mają one kluczowe znaczenie? Nie zmienia to jednak pozytywnej, merytorycznej oceny rozprawy, która prezentuje nowe, ważne dla dyscypliny wyniki naukowe.

Mgr Karolina Czerniak-Łosiewicz pokazała, że potrafi stosować zaawansowane metody eksperymentalne i różne metody analizy danych pomiarowych. Potrafi samodzielnie zinterpretować uzyskane wyniki w oparciu o istniejące modele teoretyczne. W mojej opinii osiągnęła poziom dojrzałego naukowca, który może podjąć samodzielnie trudne zagadnienia badawcze.

Jak już podkreślałem, uważam, że najważniejszym wynikiem rozprawy jest obserwacja znaczącego wzrostu efektywności generowania fotoprądu o czynnik powyżej 150, który uzyskano dzięki modyfikacji próbki z wykorzystaniem plazmy. Daje to podstawy do optymalizacji fotodetektorów wykonanych z użyciem atomowo cienkich dichalkogenków metali przejściowych. W mojej opinii wynik ten zasługuje na wyróżnienie. Równie ważna wydaje się próba oddzielenia wpływu różnych efektów takich jak fotoprzewodnictwo, wewnętrzne i zewnętrzne fotobramkowanie na parametry fotodetektora. Szczególnie ważne

jest też zbudowanie zautomatyzowanego stanowiska do pomiaru absolutnych wartości parametrów fotodetektorów.

Mgr Karolina Czerniak-Łosiewicz jest współautorką 9 artykułów w czasopismach posiadających współczynnik wpływu (impact factor). Były one już cytowane prawie 30 razy (bez autocytowań). Jej indeks h wynosi 4. Szkoda, że tylko jedna z prac bezpośrednio związanych z doktoratem została opublikowana (Journal of Physical Chemistry, C 124, 18741 (2020)), jednak kolejna publikacja, związana z doktoratem jest w przygotowaniu. Mam nadzieję, że zostanie opublikowana wkrótce. Wyniki uzyskane przez mgr Karolinę Czerniak-Łosiewicz zostały zaprezentowane w formie plakatów na wielu konferencjach międzynarodowych i krajowych – 4 prezentowane były przez nią osobiście. Była dwukrotnie nagradzana przez Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe. Od roku 2021 kieruje projektem Preludium (NCN) pt. „The role of defects in photoresponse of devices made of two-dimensional transition metal dichalcogenides monolayers”.

Ważne podkreślenia jest to, że mgr Karolina Czerniak-Łosiewicz pragnie poszerzać swoje horyzonty naukowe czego wyrazem jest miesięczny staż na Autonomous University of Madrid, w Hiszpanii w roku 2019. Podobnie pozytywnie jest to, że bardzo efektywnie włączała się w pracę naukową w grupach badawczych - była wykonawcą w kilku projektach badawczych.

W mojej opinii przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wszystkie ustawowe wymagania dotyczące uzyskania stopnia doktora. Kandydatka wykazała się wiedzą teoretyczną i umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wniosuję o dopuszczenie mgr Karoliny Czerniak-Łosiewicz do dalszych etapów procedury doktorskiej. Jednocześnie, biorąc pod uwagę unikatowe wyniki w zakresie znaczącego wzrostu efektywności generowania fotoprądu w strukturach wykorzystujących atomowo cienkie dichalkogenki metali przejściowych, wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

