

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

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Czerniak-Łosiewicz została wykonana na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Jej promotorem był prof. dr hab. inż. Mariusz Zdrojek a promotorem pomocniczym dr inż. Michał Świniarski.

Tematyka rozprawy dotyczy bardzo aktualnych zainteresowań środowisk naukowych związanych z badaniami podstawowych własności fizycznych jak i możliwych przyszłych zastosowań monowarstwowych dichalkogenków metali przejściowych, należących do szerszej klasy tzw. materiałów dwuwymiarowych (ang. two dimensional – 2D).

Dichalkogenki metali przejściowych (MX_2 , gdzie M oznacza metal a X chłkogen) stały się przedmiotem niezwykle intensywnych badań po otrzymaniu pojedynczej dwuwymiarowej warstwy węgla, grafenu i odkryciu jego unikalnych własności fizycznych (Nagroda Nobla w 2010 r.). Jednakże grafen ma zerową przerwę energetyczną co znacznie ogranicza możliwości jego zastosowań w elektronice a w szczególności w optoelektronice.

Alternatywą dla grafenu wśród materiałów warstwowych okazały się między innymi półprzewodnikowe dichalkogenki metali przejściowych takie jak MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$, i WSe_2 . Materiały te posiadają szereg unikalnych własności. Najważniejszą z nich jest ta, że przy ich pocienianiu do pojedynczej warstwy (monowarstwy MX_2) przerwa energetyczna przechodzi w nich ze skośnej w prostą, położoną w widzialnym zakresie promieniowania elektromagnetycznego co jest szczególnie korzystnego dla zastosowań w optoelektronice. Pocienianie te jest możliwe i stosunkowo proste ze względu na fakt, że w monowarstwach występują silne wiązania jonowo-kowalencyjne podczas gdy pomiędzy warstwami MX_2 występują słabe wiązania van der Waalsa. Monowarstwy dichalkogenków metali przejściowych można składać w dowolnej sekwencji, również z innymi materiałami warstwowymi, np. grafenem czy heksagonalnym azotkiem boru (hBN) tworząc tzw. heterostruktury van der Waalsa.

Podobnie jak w przypadku grafenu, również monowarstwy dichalkogenków metali przejściowych wykazują zasadnicze różnice w stosunku do ich trójwymiarowych kryształów macierzystych. Jednakże szereg podstawowych właściwości fizycznych wyraźnie je odróżnia. Na przykład, chociaż podobnie jak w grafenie, również w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych minimum pasma przewodnictwa i maksimum pasma walencyjnego położone są w nierównoważnych punktach $K^{+/-}$ dwuwymiarowej heksagonalnej strefy Brillouina to w przypadku monowarstw dichalkogenków metali przejściowych przerwa energetyczna jest otwarta. Ponadto, w przeciwieństwie do grafenu, w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych nie występuje symetria inwersji, co w połączeniu z oddziaływaniem spin-orbita prowadzi do silnego rozszczepienia spinowego pasm walencyjnego i przewodnictwa o przeciwnym znaku w nierównoważnych dolinach $K^{+/-}$.

Silne ograniczenie przestrzenne ruchu elektronów i dziur do pojedynczej warstwy oraz silnie zredukowane ekranowanie dielektryczne prowadzi do formowania się ekscytonów, związanych kulombowsko par elektron dziura, o energiach wiązania setek meV, co powoduje, że są one stabilne nawet w temperaturach pokojowych. W monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych tworzy się cała gama kompleksów ekscytonowych wyższego rzędu, o większej ilości cząstek, które mogą być zarówno neutralne jak i naładowane. Ze względu na silne oddziaływanie ekscytonów z falą elektromagnetyczną ekscytony mogą być obserwowane w widmach optycznych jako rekombinacja promienista pary elektron dziura. Ze względu na unikalną strukturę energetyczną ekscytony te, ze względu na reguły wyboru dla dipolowych przejść optycznych, mogą być zarówno dozwolone (jasne -aktywne optycznie) jak i zabronione (ciemne -nieaktywne optycznie), ze względu na zasadę zachowania spinu lub pędu. Ekscytony ciemne mają zazwyczaj większą energię wiązania (położone są w niższej energetycznej części widma optycznego) co w połączeniu z ich znacznie dłuższymi czasami życia może być wykorzystane w informatyce, np. przy zapisie informacji. Monowarstwy dichalkogenków metali przejściowych wykazują również unikalne własności elektryczne i foto-elektryczne, takie jak między innymi silne efekty fotoprzewodnictwa i fotowoltaiczny, duża odpowiedź ośrodka i duża czułość charakterystyk prądowo-napięciowych na otoczenie zewnętrzne, co stwarza obiecujące perspektywy dla zastosowanie heterostruktur van der Waals złożonych z monowarstw jak i struktur z większą ilością warstw dichalkogenków metali przejściowych w wielu dziedzinach: elektronice, optoelektronice, spintronice i telekomunikacji.

Grupa badawcza z Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej włącza się od samego początku w światowe badania materiałów warstwowych, w tym grafenu i dichalkogenków metali przejściowych, ukierunkowanych głównie na ich możliwe zastosowania w urządzeniach

optoelektronicznych nowej generacji. Badania struktur elektronicznych wytworzonych na bazie monowarstw i dwuwarstw dwusiarczku molibdenu (MoS_2) i dwusiarczku wolframu (WS_2) pod kątem ich zastosowań w nowej generacji urządzeniach optoelektronicznych przeprowadzone przez doktorantkę wpisują się bardzo dobrze w kontynuację i rozszerzenie tych badań.

Wyniki przedstawione przez doktorantkę w rozprawie doktorskiej zostały częściowo opublikowane w 10 artykułach o wysokich współczynnikach wpływu (ang. impact factor – IF): 2D Materials (2022), ACS Applied Materials & Interfaces (2022), Scientific Reports (2021, 2019), The Journal of Physical Chemistry C (2021, 2020), 2019), Materials (2020), Journal of Raman Spectroscopy (2020), Physical Chemistry Chemical Physics (2018) i Carbon (2017). W dwóch pracach doktorantka jest pierwszym autorem, w dwóch drugim, w trzech trzecim i w trzech czwartym. Według Web of Science jej indeks Hirsha $h=3$ a jej prace były cytowane 20 razy (13 bez autocytowań).

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny-Czeraniak-Łosiewicz składa się z pięciu rozdziałów, szóstego rozdziału podsumowania i liczy sto pięćdziesiąt siedem stron, łącznie z bibliografią, opisem osiągnięć naukowych, listą rysunków, tabel i skrótów używanych w pracy. Rozdziały podzielone są tematycznie na podrozdziały. Rozprawa została napisana w języku angielskim i w związku z tym przy odnoszeniu się w recenzji do zjawisk fizycznych i parametrów urządzeń podane są oprócz nazw w języku polskim również nazwy w języku angielskim.

Rozdział 1 jest wprowadzeniem do tematyki pracy doktorskiej. Doktorantka opisała krótko zalety i wady grafenu pod względem jego zastosowania w elektronice i wskazała na potencjalne możliwości zastosowań monowarstwowych dichalkogenków metali przejściowych. Opisała pierwsze osiągnięcia jakimi były wytworzenie pierwszego tranzystora polowego na monowarstwie MoS_2 , które zainicjowało bardzo intensywne badania aplikacyjne materiałów 2D. Opisała też główne cele pracy doktorskiej, jakimi były wytworzenie i zbadanie własności urządzeń optoelektronicznych, głównie fototranzystorów i fotooporników bazujących na monowarstwach i dwuwarstwach MoS_2 i WS_2 . W swych badaniach doktorantka skupiła się przede wszystkim na zbadaniu jak środowisko (próżnia, powietrze i inne gazy) wpływa na podstawowe własności fizyczne i parametry działania wytworzonych przez nią urządzeń. Ważną i bardzo obszerną częścią doktorskiej było też zbadanie wpływu na te własności modyfikacji strukturalnej badanych materiałów przeprowadzonych implementacją plazmą różnych pierwiastków i metodami chemicznymi.

Rozdział 2 jest przeglądem literatury dotyczącej dichalkogenków metali przejściowych, w którym doktorantka skupiła się głównie na badanych w pracy MoS_2 i WS_2 . Doktorantka zaczęła od opisania podstawowych własności fizyczne MoS_2 i WS_2 . Przedstawiła strukturę krystaliczną

dichalkogenków metali przejściowych. Wskazała na unikalność materiałów warstwowych związaną z silnymi wiązaniami jonowo-kowalencyjnymi w pojedynczej warstwie i słabymi wiązaniami van der Waalsa pomiędzy warstwami. Przedstawiła wyniki obliczeń struktury pasmowej MoS₂ i WS₂ dla kryształu, jak i kilku warstw od czterech do pojedynczej warstwy, ze szczególnym wskazaniem na unikalną w tych materiałach zmianę przerwy energetycznej ze skośnej do prostej przy przejściu od kryształu do monowarstwy. Przedstawiła też, wykorzystywane w jej pracy doktorskiej ewolucję widm fotoluminescencji i rozpraszania Ramana w funkcji ilości warstw MoS₂ i WS₂. Tu przydałby się przedstawienie dyspersji drgań sieci, które ułatwiłoby interpretację widm rozproszeń Ramana, szczególnie drgań drugiego rzędu, np. 2LA(M). W dalszej części tego rozdziału doktorantka opisała podstawowe metody otrzymywania monowarstw jak i warstw o zadanej ilości monowarstw dichalkogenków metali przejściowych, takie jak metoda eksfoliacji mechanicznej i metoda osadzania chemicznego z fazy gazowej (ang. chemical vapor deposition – CVD). Opisała też metody określające ilość monowarstw w pomiarach: kontrastu optycznego, fotoluminescencji (ang. photoluminescence – PL), widm rozproszeń Ramana i mikroskopii sił atomowych (ang. atomic force microscopy – AFM). W dalszej części doktorantka w bardzo wyczerpujący sposób przedstawiła podstawowe informacje dotyczące głównej tematyki pracy doktorskiej, tj. wykorzystania monowarstwowych dichalkogenków metali przejściowych w nowej generacji urządzeniach elektronicznych i optoelektronicznych. Wskazała na najważniejsze własności tych materiałów jakim są, oprócz atomowego rozmiaru, bardzo niski prąd ciemny i związany z tym bardzo duży stosunek współczynnika prądu przełączania (ang. ON/OFF ratio) dochodzący w MoS₂ i WS₂ do 10⁶, oraz silną odpowiedź i czułość na pobudzenie falą elektromagnetyczną. Działanie urządzeń elektronicznych opartych na monowarstwowych MoS₂ i WS₂ silnie związana jest z powierzchnią monowarstwy, ze względu na bardzo duży, w tych materiałach, stosunek powierzchni do objętości. Badanie modyfikacji powierzchni jest bardzo ważną częścią pracy doktorantki i dlatego też doktorantka dokonała obszernego wprowadzenia do tej tematyki. Opisała podstawowe defekty powierzchni, z których w MoS₂ i WS₂ najważniejsze są luki S. Opisała wpływ tych defektów na działanie urządzeń elektronicznych, np. na bardzo dużą zależność od jakości powierzchni, zmianę czasu narostu fotoprądu od milisekund do dziesiątek sekund i jeszcze większą zmianę zaniku fotoprądu, związaną z efektem trwałego fotoprzewodnictwa z czasami opadania od milisekund do kilkudziesięciu dni. Doktorantka opisała różne metody modyfikacji powierzchni, takie jak wygrzewanie w próżni i atmosferze różnych gazów, modyfikacja plazmą i metodami chemicznymi. W podsumowaniu, tego dość obszernego rozdziału, doktorantka wskazuje na kilka istotnych problemów dotyczących

własności materiałów monowarstwowych, które nie zostały jeszcze w pełni rozwiązane, takie jak: 1) brak kompleksowej metody opisu czasu narostu fotoprądu, 2) nie w pełni zinterpretowany problem wzrostu fotoprądu spowodowany modyfikacji powierzchni przy użyciu plazmowania i niewyczerpującej dyskusji wpływu środowiska pomiarowego na własności monowarstwy, 3) ograniczania się w większości badań nad modyfikacją powierzchni monowarstwy jedynie do problemu wzrostu i spadku intensywności fotoluminescencji. Szczegółowym badaniem tych problemów doktorantka zajęła się w swojej pracy doktorskiej.

W rozdziale 3 doktorantka opisała zasady działania polowego tranzystora polowego (ang. field effect transistor – FET) i przedstawiła podstawowe charakterystyki i parametry służące do opisu działania takiego tranzystora, w tym wszystkie metody i definicje używane przez doktorantkę w swojej pracy. Wprowadzenie to jest cenne, gdyż praca doktorska mgr inż. Karoliny Czerniak-Łosiewicz jest z pogranicza badań podstawowych i aplikacyjnych a pojęcia z zakresu elektroniki nie są powszechnie używane przez fizyków i dlatego warto je było przypomnieć. Rozdział ten jest podzielony na trzy podrozdziały.

Pierwszy podrozdział doktorantka zaczęła od opisu dwóch podstawowych charakterystyk statycznych tranzystora, tj. charakterystyki wyjściowej i charakterystyki przejściowej. Wprowadziła definicje podstawowych wielkości fizycznych i parametry wyznaczone na podstawie tych charakterystyk, takie jak napięcie progowe (ang. threshold voltage - V_{th}), transkonduktancję (ang. transconductance - g_m), ruchliwość nośników prądu (ang. mobility - μ), współczynnik przełączania (ang. ON/OFF ratio), parametr SS (ang. subthreshold swing), koncentrację pułapek na międzylączu (ang. interface trap density - D_{IT}). Krótko przypomniała zjawisko tworzenia się bariery potencjału na styku metal - półprzewodnik, tzw. bariery Schotkiego, ponieważ wszystkie wytworzone przez nią próbki wykazywały duży opór związany z tworzeniem się tej bariery na styku metal półprzewodnik. Doktorantka wiąże tworzenie się takiej bariery z warstwą adhezyjną tworzącą się na styku chrom -złoto. W tym miejscu nasuwa się pytanie: Czy w pracy były stosowane inne materiały jako kontakty metaliczne do monowarstwy, np. tytan – złoto? W pracach innych autorów kontakty monowarstwa - Ti/Au charakteryzują się niskim oporem. Doktorantka opisała też zjawisko histerezy, tzn. różnicy w szybkości zmiany prądu źródło – dren (ang. source – S, dren – D) w funkcji napięcia bramki (ang. gate – G) $I_{SD} = f(V_G)$ przy zwiększaniu i obniżaniu napięcia bramki. Zjawisko te jest bardzo wnikliwie badane w dalszej części pracy doktorskiej. Opisała też jak z tych pomiarów można oszacować gęstość pułapek nośników na międzylączu.

W drugim podrozdziale doktorantka opisała zjawisko generacji fotoprądu (ang. photocurrent). Opisała podstawowe efekty związane z tworzeniem się fotoprądu, tj. efekt

fotoprzewodnictwa (ang. photoconductive effect) i efekt fotowoltaiczny (ang. photovoltaic effect). Oba zjawiska występują jednocześnie i trudno je rozróżnić z samego pomiaru fotoprądu. Jedną z metod ich rozróżnienia są pomiary fotoprądu zależne od czasu. Doktorantka omówiła istniejące w literaturze metody rozróżnienia tych dwóch efektów. Jedną z metod zakłada, że efekt fotoprzewodnictwa i fotowoltaiczny można odróżnić poprzez wyrażenie wzrostu i zanikania fotoprądu poprzez sumę dwóch funkcji wykładniczych o różnych amplitudach i stałych czasowych. Porównanie tej zależności z eksperymentem daje wkład obu efektów do fotoprądu. W dalszej części pracy doktorantka proponuje zmodyfikowaną wersję tej metody. Doktorantka opisała również efekty: fotowoltaiczny, fototermoelektryczny i fotobalometryczny, które jednakże nie były badane w pracy. Opis zawarty w tym podrozdziale jest krótki, ale wystarczający. Jedyne moje zastrzeżenie dotyczy wzoru 10. Definicja fotoprądu $I_{\text{photo}} = I_{\text{SD}} - I_{\text{dark}}$, może być myląca i lepiej ją przedstawić w formie: $I_{\text{photo}} = I_{\text{SD,illum}} - I_{\text{SD,dark}}$.

W ostatnim, trzecim podrozdziale doktorantka zdefiniowała i opisała metody wyznaczania podstawowych parametrów opisujących jakość urządzeń, tzw. współczynników dobroci (ang. figures of merit) związanych z fotoprądem, w tym między innymi: wydajność kwantową (ang. quantum efficiency - η), odpowiedź prądową na moc pobudzania falą elektromagnetyczną (ang. responsivity - \mathcal{R}), zysk fotoprądu (ang. photoconductive gain - G), zewnętrzną wydajność kwantową (ang. external quantum efficiency - EQE) i detekcyjność (ang. detectivity - D^*).

W rozdziale 4 doktorantka przedstawiła metody otrzymywania badanych w pracy struktur MoS_2 i WSe_2 jak również metody pomiarowe używane do wyznaczenia ich własności fizycznych i podstawowych parametrów charakteryzujących strukturę. Rozdział jest podzielony na trzy podrozdziały.

W pierwszym doktorantka szczegółowo opisuje metody otrzymywania badanych struktur. Warstwy MoS_2 i WSe_2 były wytwarzane dwoma metodami: metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej, CVD i metodą eksfoliacji przy użyciu odpowiednich taśm adhezyjnych. W obu metodach można otrzymać warstwy o zadanej grubości, ale ze względu na późniejsze etapy przygotowania urządzeń elektronicznych metodą CVD wytwarzano monowarstwy a metodą eksfoliacji dwuwarstwy. Doktorantka dość szczegółowo opisała kolejne etapy wytwarzania struktur urządzeń elektronicznych. Kształtowanie warstwy i doprowadzenie do niej kontaktów odbywały się przy użyciu litografii elektronowej i termicznego naparowania metali: chromu i złota o grubościach około 5nm (Ti) i 100 nm (Au). Połączenia elektryczne tak wytworzonych kontaktów metalicznych z urządzeniami pomiarowymi odbywało się przy użyciu dwóch technik. Pierwszą metodą było wykonywanie spawów cienkich drutów aluminiowych o

grubości około 0,15 mm pomiędzy kontaktami metalicznym próbki i adaptera, z którego następnie można było wykonać połączenia elektryczne do urządzeń pomiarowych. Adapter, ze względu na małe rozmiary mógł być umieszczany w różnych układach pomiarowych i był on najczęściej wykorzystywany do pomiarów fotoelektrycznych przeprowadzonych w pracy doktorskiej. Drugą metodą wytwarzania kontaktów było przykładanie elektrod metalicznych bezpośrednio do kontaktów metalicznych próbki. W pracy używany był taki układ sondujący (ang. probe station) firmy Sigantone, w którym badaną próbkę umieszczano na stoliku z kontrolowanym przesuwem a kontakty do próbki były przykładane poprzez cienkie elektrody, przy użyciu mikroskopu optycznego. Układ taki jest wygodny w użyciu, ale ze względu na duże wymiary trudno go umieścić w kriostatach lub komorach umożliwiających przeprowadzenie bardziej zaawansowanych pomiarów, np. w próżni i otoczeniach różnych gazów.

W drugim podrozdziale doktorantka opisała główną technikę badawczą, stosowaną w pracy - pomiary fotoelektryczne. Opisała dość szczegółowo układy pomiarowe, umożliwiające pomiary w różnych warunkach otoczenia i oświetlenia. Układy te skonstruowała samodzielnie. Budowa funkcjonalnych układów do pomiarów fotoprądu zarówno przy ciągłym jak i impulsowym pobudzeniu światłem jest jednym z najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej mgr inż. Karoliny Czerniak-Łosiewicz.

W ostatnim trzecim podrozdziale doktorantka przedstawiła dodatkowe metody charakteryzacji wytworzonych struktur w pomiarach mikroskopii atomowej (ang. atomic force microscopy – AFM) i skaningowej mikroskopii elektronowej (ang. scanning electron microscopy – SEM)

W rozdziale 5 doktorantka przedstawiła główne rezultaty swoich badań zawartych w rozprawie doktorskiej. Rozdział ten jest najważniejszą częścią pracy i jest podzielony na dziewięć podrozdziałów.

W podrozdziale pierwszym zostały przedstawione wstępne pomiary elektryczne i fotoelektryczne monowarstw MoS₂ wykonanych metodą CVD na podłożach szafirowych, (Al₂O₃). Podłoża szafirowe są często stosowane gdyż Al₂O₃ posiadają bardzo dużą przerwę energetyczną $E_g > 7$ eV i umożliwiają pomiary absorpcji naniesionych na nie warstw. Niestety są nieprzewodzące i dlatego nie można było na nich wytworzyć efektywnie działającej bramki i zbudować tranzystor polowy. Wytworzono 121 fotooporników na jednej próbce. Fotooporniki były duże, o wymiarach 50 μm x 50 μm, przez co łatwo było wykonać pomiary fotoprzewodnictwa. Jakość próbek była wstępnie scharakteryzowana w pomiarach AFM, SEM i mikroskopii optycznej, które pokazały, że próbki są monowarstwami. Pierwsze pomiary wykonano w układzie stacji sondującej przy użyciu światła białego w warunkach normalnych,

tj. w powietrzu i temperaturze pokojowej. Niestety moc światła pobudzającego nie mogła być dokładnie określona a jedynie można było porównać ich względne intensywności. Pomiarów charakterystyk prądowo napięciowych, $I_{SD}(V_{SD})$ fotoopornika pokazały, że prąd ciemny fotoopornika jest bardzo mały, co związane z dużym oporem kontaktów, dużą powierzchnią opornika i silnym zubożeniem koncentracji elektronów w monowarstwie (kanale przewodzenia) spowodowaną związaniem/zapułapkowaniem elektronów na powierzchni monowarstwy poprzez zaabsorbowane cząsteczki gazów, głównie tlen i wodę. Zaobserwowano bardzo silny wzrost fotoprądu w funkcji mocy światła pobudzającego, co zinterpretowano jako efekt fotobramkowania (ang. photogating), tj. desorpcją cząsteczek gazów z powierzchni pod wpływem oświetlenia, przez co uwalniane są nośniki prądu, co powoduje wzrost ich koncentracji w monowarstwie i w rezultacie wzrost przewodnictwa. Pomiarów pokazały również, że przy braku napięcia pomiędzy drenem a źródłem oświetlenie monowarstwy nie powoduje zauważalnego wzrostu prądu, co zinterpretowano jako brak efektu fotowoltaicznego. Pomiarów w domenie czasowej wykazały bardzo duży czas narostu fotoprądu, który dochodził do nasycenia po około 400 s. Podobnie długi był czas zaniku fotoprądu. Wynik ten wskazują na zachodzące w próbkach zjawisko trwałego fotoprzewodnictwa (ang. persistent photoconductivity - PPC), co zostało powiązane z fluktuacjami potencjału wywołanymi przez defekty i domieszki. Wykonano też badania fotooporników w układzie z adapterem umieszczonym w mikrokriostacie optycznym, przez co można było zmierzyć i porównać charakterystyki prądowo-napięciowe w próżni i powietrzu. W pomiarach przy ciągłym oświetleniu, przy takich samych mocach pobudzania, fotoprąd w próbce umieszczonej w próżni jest kilka rzędów wielkości większy niż dla próbki umieszczonej w powietrzu. Porównanie pomiarów fotoprądu w zależnych od czasu pokazały, że fotoprąd w próżni narasta szybciej ale wolniej zanika niż w powietrzu. Przy pomiarach w domenie czasowej w tym i w innych rozdziałach nie zawsze jest podawane napięcie źródło dren V_{SD} . Informacja taka jest istotna gdyż prąd źródło-dren nie jest liniową funkcją napięcia źródło-dren i efekty fotowoltaiczne przy bardzo niskich i wysokich napięciach V_{SD} mogą wykazywać różnice.

W drugim podrozdziale doktorantka przeprowadziła badania fotooporników również w układzie stacji sondującej ale przy użyciu lasera o długości fali $\lambda = 532 \mu\text{m}$, którego moc pobudzania mogła być dobrze określona. Wykonano porównawcze wyniki fotoprądu w dziedzinie czasowej dla próbki umieszczonej w powietrzu i argonie. Próbkę umieszczoną w powietrzu lub argonie oświetlano trzykrotnie przez 10 s i porównano wyniki narostu i spadku fotoprądu. Doktorantka nie podaje czasu powtarzania pomiarów i można się jedynie domyśleć z Fig. 39, że jeden cykl włączenia i wyłączenia oświetlenia trwał około 30 s. Pomiarów te

pokazały, że fotoprąd dla próbki umieszczonej w argonie narastał bardzo szybko w czasie poniżej 1s i nie zmieniał się znacznie przy kolejnych oświetleniach, podczas gdy fotoprąd mierzony dla próbki umieszczonej w powietrzu nie osiągał nasycenia w czasie pomiaru i rósł przy każdym kolejnym oświetleniu. Obserwacje zostały zinterpretowane jako wynik fotobramkowania, który jest bardzo silny dla próbki umieszczonej w powietrzu a słabszy dla próbki umieszczonej w próżni. Dla lepszego zrozumienia tego zjawiska przydatne byłoby porównania na dodatkowym rysunku zmiany czasowej całkowitego prądu próbki, tzn. sumy fotoprądu i prądu ciemnego ($I_{SD,illum} = I_{photo} + I_{SD,dark}$) dla pomiarów w powietrzu i argonie. Porównanie takie pokazałoby jaka jest całkowita gęstość elektronu w monowarstwie dla obu warunków otoczenia. Jeśli prąd ciemny dla monowarstwy umieszczonej w argonie jest większy to potwierdzałoby to słabszy efekt wiązania elektronów na powierzchni poprzez cząsteczki tlenu i wody w atmosferze argonu.

Podrozdział trzeci jest jednym z najważniejszych w pracy doktorskiej mgr inż. Karoliny Czerniak-Łosiewicz i jest poświęcony przedstawieniu nowego modelu, zaproponowanego przez doktorantkę, do opisu czasowo rozdzielonych widm fotoprądu w MoS₂. Główne wyniki tego modelu zostały też opublikowane w artykule: „Time Dependence of Photocurrent in Chemical Vapor Deposition MoS₂ Monolayer - Intrinsic Properties and Environmental Effects” opublikowanym w prestiżowym czasopiśmie The Journal of Physical Chemistry C (J. Phys. Chem. C 2020, 124, 18741–18746), w którym doktorantka jest zarówno pierwszym jak korespondencyjnym autorem. Model zaproponowany przez doktorantkę różni się od dotychczasowych modeli opisujących narost i zanik fotoprądu. Mianowicie, w dotychczasowych modelach wzrost i zanik fotoprądu dopasowany był jedną lub dwoma funkcjami wykładniczymi z odpowiednio jednym lub dwoma stałymi czasowymi i odpowiednio jedną lub dwoma amplitudami. W modelu z dwoma stałymi czasowymi krótszą stałą czasową wiązano z efektem fotoprzewodnictwa a dłuższą z efektem fotobramkowania. W modelu zaproponowanych przez doktorantkę do opisu czasowo rozdzielonych widm fotoprądu używa się trzech stałych czasowych i odpowiadających im trzech amplitud. Doktorantka porównała wyniki dopasowania numerycznego przebiegów eksperymentalnych zmierzonych przez siebie widm fotoprądu rozdzielonych w czasie monowarstw MoS₂ w powietrzu i argonie w modelu z dwoma i trzema stałymi czasowymi. Otrzymała zdecydowanie lepszą zgodność wyników obliczeń numerycznych z wynikami eksperymentalnymi w zaproponowanym przez siebie modelu, co wydaje się być wynikiem oczywistym, gdyż dopasowanie przebiegów eksperymentalnych funkcją z trzema stałymi czasowymi i trzema amplitudami jest dokładniejsze niż przy zastosowaniu funkcji z dwoma stałymi czasowymi i dwoma

amplitudami. Z dopasowania numerycznego wyników eksperymentalnych doktorantka otrzymała trzy stałe czasowe, różniące się pomiędzy sobą o rzędy wielkości. Model trzech stałych czasowych wzrostu i zaniku fotoprądu doktorantka powiązała, tak jak w modelu z dwoma stałymi czasowymi z efektem fotoprzewodzenia i fotobramkowania, przy czym podzieliła efekt fotobramkowania na część związaną/powodowaną otoczeniem monowarstwy (ang. environmental photogating) i część związaną z własnościami samej warstwy (ang. intrinsic photogating). Najmniejszą stałą czasową wzrostu i zaniku fotoprądu, rzędu kilkudziesięciu mikrosekund, powiązała z fotobramkowaniem związanym z otoczeniem monowarstwy, dłuższą stałą czasową, rzędu kilkuset milisekund, z efektem fotoprzewodnictwa, a najdłuższą stałą czasową, rzędu kilku sekund z efektem fotobramkowania związanego z własnościami/jakością warstwy. W celu udowodnienia poprawności swojego modelu doktorantka pokazała, że trzy stałe czasowe otrzymane z dopasowania numerycznego przebiegów eksperymentalnych widm fotoprądu rozdzielonych w czasie, słabo zmieniają się dla różnych czasów ekspozycji monowarstwy MoS₂ w powietrzu i argonie, za to mocno zmieniają się amplitudy związane z odpowiednimi stałymi czasowymi dla pomiarów w powietrzu i argonie. Jako kolejny dowód na potwierdzenie poprawności swojego modelu doktorantka pokazała, że wraz ze wzrostem fotoprądu przy kolejnych powtórzeniach oświetlenia monowarstwy MoS₂ trzy stałe czasowe dopasowania pozostają praktycznie stałe a zmieniają się jedynie odpowiadające tym stałym czasowym amplitudy, przy czym amplituda związana z fotobramkowaniem związanym z otoczeniem rośnie a dwie pozostałe maleją. Doktorantka porównała również wyniki dopasowania numerycznego swojego modelu z wynikami eksperymentalnymi innych autorów i otrzymała również lepszą zgodność swojego modelu z trzema stałymi czasowymi niż w modelu z dwoma stałymi czasowymi. Jednakże, jak zostało napisane zgodność modelu z sześcioma parametrami dopasowania jest zawsze lepsza niż z czterema stałymi dopasowania. Przedstawiony przez doktorantkę model, rozdzielający wpływ otoczenia i własności samej próbki na fotobramkowanie, jest bardzo ciekawy i poprawny. Takie podejście, z trzema stałymi czasowymi, zostało też zaproponowane w pracach innych autorów (Nanoscale, 2021, 13, 161), choć praca doktorantki ukazała się o rok szybciej. Wydaje się jednak, że potwierdzenie modelu zaproponowanego przez doktorantkę wymaga dalszych prac. W szczególności należałoby potwierdzić/pokazać, że stałe czasowe otrzymane z dopasowania numerycznego wyników eksperymentalnych, odpowiadają efektom, do których zostały one przypisane przez doktorantkę a nie są jedynie wynikiem numerycznego dopasowania. Zapewne warto byłoby spróbować oddzielić efekty fotobramkowania związanego z otoczeniem próbki poprzez wytworzenie struktur enkapsulowanych, np w hBN lub HfO₂. Warto byłoby też zbadać

przebiegi czasowe fotoprądu przy różnych czasach oświetlenia nawet do kilkuset sekund i porównania stałych czasowych otrzymanych z dopasowanie wyników eksperymentalnych modelem zaproponowanym przez doktorantkę dla tych różnych czasów oświetlenia. Doktorantka wyznaczyła też podstawowe parametry (współczynniki dobroci) badanej monowarstwy MoS₂ takie jak wydajność kwantowa, odpowiedź \mathcal{R} i detekcyjność i zauważyła, że wielkości te są porównywalne z literaturowymi, oprócz oporu wytworzonego przez doktorantkę fotodetektora, który był dużo wyższy.

W podrozdziale czwartym doktorantka zbadała zmianę fotoprądu i fotoluminescencji monowarstwy MoS₂ w funkcji czasu oświetlenia do około 1200 s. Oba pomiary zostały przeprowadzone jednocześnie. Zauważyła, że wraz ze wzrostem czasu oświetlenia intensywność fotoluminescencji maleje a fotoprąd rośnie. Dodatkowo zauważyła, że zależność pomiędzy wzrostem fotoprądu a zanikiem fotoluminescencji można z dość dobrym przybliżeniem opisać funkcją liniową, która odchyła się nieznacznie od liniowości wraz ze wzrostem czasów oświetlenia i mocy pobudzenia.

W podrozdziale piątym doktorantka przedstawiła badania tranzystorów zbudowanych na eksfoliowanych dwuwarstwach MoS₂ na podłożu SiO₂/Si. Położenie dwuwarstwy MoS₂ na półizolującym podłożu Si umożliwiło podłączenie tylnej bramki. Niestety nie udało się próby budowy tranzystora na monowarstwie i dlatego doktorantka zbudowała tranzystor na dwuwarstwie, co jest i tak bardzo dużym osiągnięciem, gdyż zbudowała ten tranzystor samodzielnie, od podstaw i jej badania są pionierskie w skali kraju. Doktorantka zaczęła od zbadania charakterystyk: przejściowej i wyjściowej tranzystora bez oświetlenia w próżni i w powietrzu. Wyznaczyła z nich jego podstawowe parametry, takie jak napięcie progowe V_{th} dla prądu źródło-dren, I_{SD} przy wzroście i zmniejszaniu napięcia bramki (ang. forward and reversed), ruchliwość μ , współczynnik przełączania ON/OFF, parametr SS i koncentracje pułapek na międzyzłączu D_{IT} . Niektóre z tych parametrów były porównywalne, a niektóre nieznacznie gorsze niż raportowane w literaturze. Jak oczekiwano histereza charakterystyki przejściowej w powietrzu była znacznie większa niż w próżni. Różnice w prądach progowych wynosiły: $\Delta V_{th} \sim 25V$ w powietrzu i $\Delta V_{th} \sim 11V$ w próżni. Pomiary fotoprądu tranzystora w domenie czasowej dały bardzo zastanawiające, przeciwne do oczekiwanych. Mianowicie, fotoprąd w próżni był znacznie mniejszy niż w powietrzu. Doktorantka zinterpretowała ten wynik jako wynikający ze znacznego uszkodzenia powierzchni dwuwarstwy MoS₂ w procesie obróbki plazmą. Skłoniło to ją do przeprowadzenia systematycznych badań zależnych od otoczenia modyfikacji warstw MoS₂ i WS₂, które nie były wcześniej raportowane w literaturze.

Zmiany wprowadzone w procesie wytwarzania tranzystorów na dwuwarstwach MoS₂ sprawiły, że ich jakość znacznie się polepszyła, co było widoczne zarówno we wstępnych badaniach widm fotoluminescencji i rozpraszania Ramana, a przede wszystkim w poprawie podstawowych parametrów tranzystora, to jest wzrostu ruchliwości μ , odpowiedzi \mathcal{R} i detekcyjności D^* . Detekcyjność i odpowiedź doktorantka wyznaczyła również w funkcji napięcia bramki od 0 V do 80 V i zauważyła, że detekcyjność jest praktycznie stała a odpowiedź zaczyna rosnać po osiągnięciu stanu ON (~20 V). Doktorantka wykonała również bardzo szczegółowe badania fotoprądu tranzystorów w domenie czasowej funkcji napięcia bramki i mocy światła pobudzającego. Zmiany fotoprądu opisała w zaproponowanym przez siebie modelu trzech stałych czasowych i otrzymała podobną, bardzo dobrą zgodność wyników eksperymentalnych z obliczeniami numerycznymi jak dla fotoopornika wytworzonego na monowarstwowym MoS₂.

W podrozdziale szóstym doktorantka przeprowadziła szczegółowe badania optymalizacji urządzeń zbudowanych na monowarstwach MoS₂ poprzez modyfikację plazmą różnych gazów i modyfikację chemiczną rozcieńczonym H₂SO₄. Zauważyła, że przy każdej kolejnej modyfikacji monowarstwy MoS₂ plazmą argonową intensywność fotoluminescencji spada a widmo PL przesuwa się w stronę niższych energii co zinterpretowała jako wywołane plazmą zwiększenie koncentracji wakansów (luk) siarki. Jednakże zanurzenie zmodyfikowanej plazmą monowarstwy w rozcieńczonym rozworze H₂SO₄ zwiększa intensywność PL i przesuwa ją z powrotem w stronę większych energii. Następnie przeprowadziła badania modyfikacji próbki dwoma innym plazmami. Pierwszą była modyfikacja plazmą powietrza, po której to modyfikacji zauważyła podobnie jak po modyfikacji plazmą argonową spadek intensywności PL i przesunięcie widma PL w stronę niższych energii. Modyfikacją plazmą 50% Ar i 50% O₂ również spowodowała obniżenie intensywności PL ale spowodowało przesunięcie widma PL w stronę wyższych energii, co doktorantka zinterpretowała jak wypełnienie części wakansów siarki poprzez tlen, tworząc tlenki metali przejściowych (ang. transition metal oxide – TMO). Zmiany w warstwach powodowane modyfikacjami plazmą były również badane w widmach rozproszeń Ramana. Doktorantka przeprowadziła dalsze badania wpływu tych modyfikacji na własności elektryczne i fotoelektryczne urządzeń wytworzonych na bazie dwuwarstw MoS₂ i WS₂. Wpływ modyfikacji plazmą był również badany w pomiarach XPS pod kątem zawartości siarki i wiązań typu MoS₂ i WS₂ oraz MoO₃ i WO₃. Przeprowadziła wnikliwą analizę tych wyników, które pozwoliły jej na wyciągnięcie ogólnego wniosku, że przez modyfikację powierzchni warstw MoS₂ i WS₂ można kontrolować ich własności elektryczne i

fotoelektryczne jak również do wniosków szczegółowych, między innymi, że modyfikacja plazmą powoduje powstawanie defektów strukturalnych, najprawdopodobniej wakansów siarki i tworzenia się niestechiometrycznych związków tlenowych.

W podrozdziałach siódmym i ósmym doktorantka przedstawiła wyniki modulacji fotoprądu w tranzystorach zbudowanych na monowarstwach MoS₂ i WS₂ poprzez modyfikację plazmą. Badania są bardzo obszerne a wyniki wartościowe. Najważniejszym jest obserwacja 150-krotnego wzrostu fotoprądu i wydłużenie czasu jego relaksacji w tranzystorze monowarstwowego WS₂, pracującego w próżni przy zerowym napięciu bramki, przez modyfikację plazmą argonowo - tlenową. Efekt ten został zinterpretowany jako zależny od spowodowanej działaniem plazmy kompleksowej zmiany powierzchni monowarstwy, tj. pojawienia się wakansów siarki i tworzenia związków tlenowych (WO₃/WO_{3-x}) jak również użycia światła pobudzającego o odpowiedniej długości fali. Wyniki przedstawione w tych podrozdziałach zostały częściowo opublikowane w artykule: „Unraveling the Mechanism of the 150-Fold Photocurrent Enhancement in Plasma-Treated 2D TMDs” opublikowanym w prestiżowym czasopiśmie ACS Applied Materials and Interfaces (ACS Appl. Mater. Interfaces 2022, 14, 33984–33992), w którym doktorantka jest zarówno pierwszym jak korespondencyjnym autorem.

W podrozdziale dziewiątym doktorantka opisała wyzwania jakie stanęły przed nią przy projektowaniu i budowie układów pomiarowych, wykonaniu poprawnie działających urządzeń optoelektronicznych na bazie mono- i dwu-warstw MoS₂ i WS₂ (foto- oporniki i tranzystory FET) oraz wyborze technik i opracowania metodyki badawczej. Były to bardzo duże wyzwania, gdyż badania doktorantki są pionierskie w skali kraju. Przeważającą część pojawiających się problemów doktorantce udało się rozwiązać o czym świadczą jej wyniki przedstawione w pracy doktorskiej jak i zbudowanie dobrze działających układów do badań fotoelektrycznych przyrządów zbudowanych na bazie monowarstwowych i dwuwarstwowych dichalkogenków metali przejściowych.

W ostatnim rozdziale szóstym rozdziale doktorantka podsumowała wyniki swoich badań zawartych w rozprawie doktorskiej. Krótko opisała zarówno wyniki swoich badań jak i wyciągnięte na ich podstawie wnioski. Przedstawiła również dalsze perspektywy swoich badań, które wydają się być zarówno interesujące jak i wyzywające.

W przedstawionej recenzji nie pojawiają się uwagi krytyczne, a jedynie jedna uwaga dotycząca dalszych badań w celu udowodnienia poprawności zaproponowanego przez doktorantkę modelu opisującego narost i zanikanie fotoprądu w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych. Brak uwag jest wynikiem wysokiego poziomu

rozprawy doktorskiej. Praca jest napisana starannie i poprawnie od strony językowej. W rozprawie znalazłem tylko kilka nieistotnych literówek.

W podsumowaniu, oceniam wysoko wyniki uzyskane przez doktorantkę. Wyniki są oryginalne w skali światowej, a pionierskie w skali kraju. Zostały one opublikowane w dobrych czasopismach. Część z nich jest raportowana po raz pierwszy a część jest powtórzeniem i rozszerzeniem wyników otrzymanych przez innych autorów, co nie umniejsza osiągnięć doktorantki, gdyż fototranzystory FET i fotorezystory, będące przedmiotem badań mgr inż. Karoliny-Czerniak Łosiewicz, przedstawione w rozprawie doktorskiej są bardzo intensywnie badane na całym świecie. Potwierdzenie, jak i dostarczenie nowych danych na temat budowy i pracy tych urządzeń jest bardzo przydatne dla dalszych ich badań. Można bez wątpienia dodać, że prace doktorantki włączają się w wytyczanie nowych dróg dla zastosowaniu dwuwymiarowych dichalkogenków metali przejściowych w przyrządach optycznych nowej generacji.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie wymogi określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i dlatego też wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Karoliny-Czerniak Łosiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, oceniając bardzo wysoko zawarte w rozprawie osiągnięcia naukowe mgr inż. Karoliny-Czerniak Łosiewicz, a także jej wysokie umiejętności w przeprowadzaniu eksperymentów, przygotowaniu unikalnych struktur badanych materiałów, projektowaniu i konstrukcji przyrządów i ich badań wnoszę o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny rozprawy zatytułowanej: „Two-dimensional Transition Metal Dichalcogenides Based Electronic Devices: Effect of Environment and Structural Modification on the Optoelectronics Properties”.

Leszek Bryjto