



UNIwersytet  
Warszawski

Wydział Fizyki

Dr hab. Jacek Szczytko, prof. ucz.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Jakub Sitka pt.  
*Impact of the Substrate on the Properties of CVD-Grown Two-Dimensional  
Materials and Their Heterostructures***

Praca doktorska pana mgr inż. Jakuba Sitka dotyczy roli jakie pełni podłoże we wzroście epitaksjalnym osadzania z fazy gazowej CVD (ang. *chemical vapor deposition*) materiałów dwuwymiarowych i heterostruktur van der Waalsa – grafenu, amorficznego węgla, MoS<sub>2</sub> i WS<sub>2</sub>. Praca została wykonana w Zakładzie Badań Strukturalnych na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej, pod kierunkiem dr hab. inż. Włodzimierza Strupińskiego, promotora rozprawy oraz dr Iwony Pasternak, promotora pomocniczego. Badane materiały zostały wytworzone przez doktoranta na Wydziale Fizyki PW oraz EPFL (École Polytechnique Fédérale de Lausanne) w Lozannie w Szwajcarii. Niektóre próbki powstały przy współudziale dr Iwony Pasternak (grafen na Ge) oraz dr Michała Machę (niektóre warstwy MoS<sub>2</sub> na EPFL). Praca została spisana po angielsku, co moim zdaniem stanowi jej zaletę, gdyż poruszone w niej zagadnienia są bardzo aktualne. Jeśli więc zostanie ona udostępniona środowisku naukowemu, to ma szansę być dostrzeżoną przez grupy badawcze zajmujące się wzrostem materiałów dwuwymiarowych.

Intensywne prace prowadzone na całym świecie nad kontrolowanym wzrostem materiałów dwuwymiarowych związane są z nadzieją na zastąpienie lub uzupełnienie dotychczasowej technologii krzemowej w elektronice. Od prawie dekady publikowane są doniesienia nad nowymi urządzeniami zbudowanymi z grafenu i heterostruktur van der Waalsa (vdWHS) wykorzystujących zwłaszcza dichalkogenki metali przejściowych (TMDC), nie tylko zastępujące elektroniczne urządzenia krzemowe (diody, tranzystory), ale też wprowadzające do urządzeń działających w temperaturze pokojowej efekty czysto kwantowe (np. kwantowy efekt Halla, detektory pojedynczych fotonów) albo pozwalające na integrację nowych zjawisk (np. nadprzewodnictwa, choć tu nadal potrzebne są temperatury kriogeniczne). Te doniesienia zwykle związane są ze strukturami powstałymi w wyniku eksfoliacji i demonstrowane są w urządzeniach, które są raczej unikatowymi prototypami. Problem polega na tym, że do tej pory nie wymyślono technologii, która w powtarzalny sposób pozwalałaby na masową produkcję pojedynczych warstw dwuwymiarowych materiałów krystalicznych (lub amorficznych). Wydaje się, że metody epitaksji mają większą szansę na zastosowanie praktyczne niż przemysłowa eksfoliacja – o ile tylko zostanie rozwiązany

problem kontrolowanego wzrostu dwuwymiarowych warstw. I właśnie epitaksji, a ściślej biorąc chemicznego osadzania z fazy gazowej grafenu, amorficznego grafenu, MoS<sub>2</sub> i WS<sub>2</sub> dotyczy praca doktorska mgr inż. Jakuba Sitka. Mgr inż. Sitek skupił się na oczywistej wydawałoby się obserwacji, że do uzyskania dobrej jakości materiałów dwuwymiarowych potrzebne jest odpowiednie podłoże. Jakość podłoża jest krytycznym czynnikiem we wzroście „standardowych” półprzewodników (krzemu, arsenku galu, azotku galu, węgliku krzemu itd.) i fakt ten znany jest od wielu dekad. Ku mojemu zaskoczeniu mgr Sitek w swojej pracy przedstawił przekonujące dowody na to, że systematyczne badania charakteru wzrostu (dwuwymiarowy czy objętościowy), własności otrzymanych we wzroście CVD materiałów dwuwymiarowych (obecność naprężeń, intensywność luminescencji) w zależności od użytego podłoża nie były jak dotąd prowadzone. Różne grupy badawcze, na które powołuje się w swojej pracy Doktorant, na pewno optymalizowały swoje procesy wzrostu kryształów, ale albo nie publikowały tych badań, albo skupiały się tylko na optymalizacji jakiejś konkretnej wybranej metody. Z tego względu uważam pracę pana mgr inż. Jakuba Sitka za istotną, gdyż pokazuje w niej jak podłoże: orientacja krystaliczna (rozdziół dot. Ge), sama krystaliczność (SiO<sub>2</sub>/Si, szafir), dodatkowa warstwa kryształu van der Waalsa (gł. grafen, ale też hBN, TMDC – rozdziały o MoS<sub>2</sub> i WS<sub>2</sub>) determinują nukleację, wzrost i właściwości warstw materiałów dwuwymiarowych. Pan mgr Sitek nie tylko podaje wyniki doświadczalne, ale także starannie dyskutuje mechanizmy (dzieląc je w podsumowaniu na zewnętrzne i wewnętrzne, str. 146), które mają wpływ na wzrost warstw: dyfuzję, hopping, parametry termodynamiczne. Wyniki uzyskane przez pana mgr inż. Sitka są cenne dla teoretyków, którzy chcieliby zamodelować wzrost dwuwymiarowy. Pod koniec rozprawy mgr inż. Sitek zastanawia się nad samym znaczeniem pojęcia „epitaksja” i proponuje, by wyróżnić wzrost materiałów 2D na podłożach 3D (proponuje nazwę *mixed epitaxy*).

Praca pana mgr inż. Jakuba Sitka jest starannie zredagowana. Składa się z 11 rozdziałów (różnej długości), 10 dodatków i bibliografii. Łącznie to niemal 200 stron tekstu, który czyta się dość łatwo. Widać, że Doktorant miał materiał, z którego mógł wybierać. W wersji papierowej część wykresów i ilustracji jest mało czytelna (np. Fig. 72, 81). W swojej pracy Doktorant wykorzystał wykresy ze swoich publikacji w zasadzie bez zmian. Jeśli chodzi o jakieś potknięcia edytorskie, to jest ich niewiele. Na str. 37 zabrakło odnośników do Fig. 29 c-f ilustrujących łączenie się zarodków grafenowych, na str. 40 jeden z odnośników do Fig. 33b powinien kierować do 33c. Na stronie 56 zabrakło odnośnika do Fig. 57, ale to ewidentny błąd edytora Word. Drobne pomyłki (jak np. w referencjach. 77, 95, 163, niekonsekwentna ref. 32) mogą się zdarzyć. Godny pochwały jest obszerny wstęp literaturowy na temat syntezy materiałów dwuwymiarowych obejmujący 191 odnośników źródłowych (cała bibliografia liczy 293 prace). Autor rozprawy skupił się na warstwach TMDC hodowanych na grafenie argumentując, że każda przemysłowa masowa produkcja urządzeń bazujących na pojedynczych warstwach materiałów musi mieć kontakty elektryczne. We wstępie moim zdaniem zabrakło krótkiego streszczenia alternatywnego do prezentowanego podejścia

do syntezy warstw atomowych oraz heterostruktur TMDC, a mianowicie intensywnych prac związanych z wytworzeniem podłoży hBN. hBN jest izolatorem, więc także mógłby zostać wykorzystany w wieloskalowej produkcji heterostruktur van der Waalsa. Prosiłbym o krótki komentarz na ten temat, tym bardziej, że o pracach dotyczących vdWHS na hBN metodą MBE wiem niejako z pierwszej ręki od dr hab. Wojciecha Pacuskiego, prof. ucz z Wydziału Fizyki UW.

Jak już wspominałem większość próbek do badań została wyhodowana przez pana mgra inż. Jakuba Sitka metodą CVD na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. W dodatku 2 (Appendix 2) doktorant krótko relacjonuje swoje zmagania z koniecznymi modyfikacjami reaktora CVD Carbolite Gero EZS 1200. Pomimo braku pełnej automatycznej kontroli nad warunkami wzrostu pan mgr inż. Sitek osiągnął imponujące rezultaty naukowe na najwyższym światowym poziomie. Opis udoskonalania układu Carbolite Gero EZS 1200, optymalizacji temperatury, ciśnienia, położenia prekursorów i podłoży jest świadectwem dociekliwości i pomysłowości Doktoranta, który chyba maksymalnie wykorzystał dostępny mu układ do syntezy. Kunszt eksperymentalny, inwencja i cierpliwość pozwoliły na poprawę kontroli i powtarzalności procesów oraz na uzyskanie wyników naukowych opublikowanych w wysokocytowanych czasopismach ACS Applied Materials & Interfaces w 2020 r. oraz po części w 2D Materials w. 2022 (praca w Applied Surface Science 2020 dotyczyła procesu wzrostu grafenu na Ge wykonanych w reaktorze AIXTRON). Niemniej, np. po przeczytaniu niektórych rozdziałów, np. Rozdziału 8.2, nasuwa się refleksja, że przydałby się układ doświadczalny pozwalający na lepszą kontrolę warunków wzrostu – prowadzenie profesjonalnych badań naukowych i dotrzymanie kroku światowym liderom wymagać będzie od Politechniki Warszawskiej istotnych inwestycji sprzętowych. W czasie obrony rozprawy doktorskiej chciałbym żeby mgr inż. Jakub Sitek odniósł się do wyzwań związanych z kontrolą wzrostu próbek i spróbował przedstawić, które parametry wzrostu wymagałyby dodatkowej kontroli, monitoringu i automatyzacji i czy byłoby to możliwe w obecnym reaktorze Carbolite. Na stronie 129 autor rozprawy przyznaje, że potrzebne jest całościowe (holistyczne) podejście do wzrostu warstw atomowych. Absolutnie się z tym zgadzam, ale chciałbym się dowiedzieć na ile problemy podniesione w rozdziale 8, albo np. powtórzenie unikatowej próbki MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>/Graphene z Fig. 121 (Rozdz. 9, dyskusja na koniec Rozdz. 10.2), byłyby mniej kłopotliwe, gdyby doktorant dysponował innym reaktorem – o ile taki reaktor w ogóle istnieje albo jest możliwy do zbudowania.

Otrzymane w ramach rozprawy doktorskiej warstwy były na bieżąco charakteryzowane przy pomocy spektroskopii Ramana, mikroskopii optycznej, sił atomowych AFM (także z sondą Kelvina), mikroskopii elektronowej skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM) – w różnych odmianach. Na próbkach półprzewodnikowych zmierzono luminescencję. Heterostruktury MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>/grafen zbadano spektroskopią masową jonów wtórnych SIMS. Mgr inż. Jakub Sitek wielokrotnie podkreśla w swojej pracy, że do uzyskania wiarygodnego opisu naukowego konieczna jest kombinacja wielu metod charakteryzacji – sama mikroskopia, albo sama spektroskopia optyczna nie wystarczają, by można było wysnuć wnioski na temat jakości

wyhodowanych warstw. W szczególności opisane jest to na przykładzie MoS<sub>2</sub> w rozdziale 7. Tam gdzie jest to możliwe Doktorant stara się przeanalizować dane tak, by móc z nich wyciągnąć maksimum informacji. Przykładowo, wyniki pomiarów spektroskopii Ramana są standardowo analizowane pod kątem występowania odkształceń ściskających oraz domieszkowania nośnikami.

Podobał mi się opis eksperymentu z rozdz. 7.3, gdy obserwacja nukleacji MoS<sub>2</sub> na defektach związanych z naświetleniem próbki elektronami WS<sub>2</sub> w badaniach SEM, pokazała istotny wzrost ilości kryształów MoS<sub>2</sub> na tak przygotowanym podłożu. Doktorant intencjonalnie naświetlił grafen różnymi dawkami elektronów i następnie starannie przeanalizował wyniki próbując zweryfikować różne hipotezy dot. mechanizmów nukleacji kryształów i dyfuzji atomów. Jak widać Doktorant potrafił dostrzec intrygujące zjawisko, zaplanował eksperymenty i je przeanalizował. Prace jak rozumiem nie zostały jeszcze ukończone na tyle, żeby powstała oddzielna publikacja (prawdopodobnie wspomniana na str. 165), jednak namawiałbym i autora rozprawy i promotorów do prezentacji wyników środowisku naukowemu. Podobnie ciekawe – w rozumieniu docieklivosti naukowej – są obserwacje dziwnych ponad 100-mikronowych „neruonów” WS<sub>2</sub> (tak je nazwali autorzy) na wygrzewanym w wodorze szafirze (Fig. 109). Także i w tym przypadku dobrze by było, gdyby te wyniki zostały podsumowane w jakiejś publikacji i nie były jedynie częścią rozprawy doktorskiej.

Ciekawa jest obserwacja braku międzywarstwowego ekscytonu MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> na grafenie i jego obecność w próbce wyhodowanej na szafirze (Fig. 128). Wydaje mi się, że stosując standardowe podejście dla heterozłącza półprzewodnik-izolator albo półprzewodnik-metal można spróbować wyjaśnić tę obserwację – obecność nośników z grafenu, które mogłyby naładować dielektryk, powinna prowadzić do innych właściwości fizycznych heterostruktur mających styczność bądź nie z grafenem. Nie będę pytał Doktoranta o dokładny diagram pasmowy takiego heterozłącza, bo wydaje mi się, że jego dokładna postać jest nadal przedmiotem intensywnych badań i dyskusji naukowych. Ciekawi mnie jednak opinia pana mgra inż. Jakuba Sitka na temat potencjalnych (hipotetycznych) różnic warstw MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> albo WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> hodowanych na izolatorze bądź warstwie metalicznej. Przy okazji poprosiłbym o wyjaśnienie pojęcia „remote epitaxy” ze str. 137.

Jedyną poważniejszą nieścisłość znalazłem w opisie mechanizmu fotoluminescencji półprzewodników w rozdz. 5.1.2. Znajduje się tam stwierdzenie, że elektron i dziura rekombinują radiacyjnie poprzez foton o energii równej przerwie wzbronionej. W typowych półprzewodnikach nieorganicznych to stwierdzenie mogłoby od biedy w temperaturze pokojowej być prawdziwe, bo energia wiązania pary elektron-dziura (tzw. ekscytonu) jest zwykle dużo mniejsza niż  $k_B T \approx 25 \text{ meV}$  (@ 300K). Tak się jednak składa, że w przypadku TMDC, zwłaszcza WS<sub>2</sub> i MoS<sub>2</sub>, energie wiązania ekscytonów są ogromne i na pewno w trakcie

obrony doktorskiej będę prosił o komentarz do diagramu Jabłońskiego na str. 63 (Fig. 63) i podanie przybliżonych wartości energii wiązań ekscytonów w badanych materiałach TMDC.

Z załączonej do rozprawy notki biograficznej (str. 164) wynika, że oprócz kilku publikacji naukowych pan mgr inż. Jakub Sitek prezentował swoje wyniki w postaci ustnej oraz plakatów na międzynarodowych konferencjach i spotkaniach naukowych, zdobył wraz z Promotorami rozprawy nagrodę I stopnia Rektora Politechniki Warszawskiej oraz wygrał grant NCN PRELUDIUM. Moim zdaniem osiągnięcia te świadczą o tym, że Doktorant zaczyna być rozpoznawalny w środowisku akademickim, zaś umiejętność zdobycia funduszy na badania w prestiżowym otwartym konkursie grantowym potwierdza dojrzałość naukową mgra inż. Jakuba Sitka.

Recenzowana przeze mnie rozprawa zawiera wartościowe wyniki badań, które nie są przyczynkowe, a wnoszą nowe i istotne informacje na temat roli podłoża w we wzroście epitaksjalnym osadzania z fazy gazowej CVD materiałów dwuwymiarowych i heterostruktur van der Waalsa – grafenu, amorficznego węgla, MoS<sub>2</sub> i WS<sub>2</sub>. Na tej podstawie stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymagania ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* i zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne Politechniki Warszawskiej z wnioskiem o dopuszczenie mgra inż. Jakuba Sitka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto uważam, że wartość naukowa rozprawy doktorskiej zasługuje na wyróżnienie, o co niniejszym wnioskuje.

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

Warszawa 19.09.2022.