Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
al. Lotników 32/64
02-668 Warszawa

Warszawa 16 sierpnia 2022

# Recenzja rozprawy doktorskiej pani 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 została przygotowana na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Mariusza Zdrojka i dr. Michała Świniarskiego jako promotora pomocniczego. Część wyników uzyskanych przez Autorkę została opublikowana w dwóch bardzo dobrych czasopismach: The Journal of Physical Chemistry C i ACS Applied Materials and Interfaces. Rozprawa jest napisana w języku angielskim. Jej zasadnicza cześć liczy 137 stron, z czego bibliografia stanowi 15 stron. Rozprawa składa się z pięciu rozdziałów. Pierwszy z nich zawiera ogólne wprowadzenie do tematyki półprzewodników dwuwymiarowych i ich zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych. W rozdziale tym opisane są także cele i motywacje Autorki do podjęcia badań w ramach jej pracy oraz krótki opis najważniejszych osiągnięć. Drugi rozdział stanowi przegląd literatury dotyczącej podstawowych właściwości półprzewodnikowych dwuchalkogenków metali przejściowych oraz badań nad intencjonalną modyfikacją tych właściwości. Trzeci rozdział opisuje działanie urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych, w szczególności tranzystorów polowych oraz fotodetektorów. Czwarty rozdział zawiera opis technik doświadczalnych, jakich Autorka używała w swojej pracy. Wreszcie piąty rozdział, stanowiący ponad połowę całego tekstu rozprawy, prezentuje oryginalne wyniki Autorki. Szósty, krótki rozdział, zawiera podsumowanie i perspektywy kontynuacji badań podjętych przez Autorkę. Konstrukcja rozprawy jest zatem klasyczna. Chociaż przypuszczam, iż język angielski nie jest pierwszym językiem Autorki, praca pod względem językowym jest bardzo dobrze napisana i czytelnik nie ma wrażenia, że czyta dzieło napisane w języku obcym autora. Nieliczne błędy jakie zauważyłem, były raczej przejęzyczeniami (np. extinction zamiast excitation na str. 33) lub pomyłkami interpunkcyjnymi. Co ważniejsze, praca jest napisana w bardzo logiczny sposób: Autorka stopniowo wprowadza czytelnika w swoje badania, przedstawia istotne zjawiska potrzebne do zrozumienia jej wyników, a następnie opisuje wyniki. Od strony edytorskiej rozprawa jest bardzo estetyczna, dobrze zorganizowana i złożona. Co jeszcze ważniejsze, Autorka (generalnie rzecz biorąc) wykazuje się dużą ostrożnością w wyciąganiu wniosków z jej wyników, co jest cechą doświadczonej badaczki. Autorka opisuje także drogę rozwoju jej badań: optymalizacji zarówno

preparatyki próbek, jak i układów pomiarowych. Z opisów tych wyłania się obraz osoby osobiście zaangażowanej w badania i mocno zmotywowanej do osiągnięcia wyników.

Jak pisze Autorka we wstępie, monowarstwy dwuchalkogenków metali przejściowych, konkretnie siarczków i selenków molibdenu i wolframu są intensywnie badane pod kątem zastosowań w urządzeniach elektronicznych i optoelektronicznych. Zainteresowanie wielkiej liczby badaczy zostało pobudzone w latach 2010-2011 przez kilka publikacji demonstrujących unikatowe właściwościami tych materiałów. W granicy jednej monowarstwy są to półprzewodniki o prostej przerwie energetycznej, a także o bardzo dużym współczynniku absorpcji, biorąc pod uwagę grubość poniżej 1 nm. Duży stosunek powierzchni do objętości oraz fundamentalne prawa termodynamiki sprawiają, że właściwości optyczne, mechaniczne i elektroniczne są bardzo wrażliwe na otoczenie. Wspomniane cechy sprawiają, że wielu badaczy i badaczek interesuje się zastosowaniem tych materiałów jako aktywnych elementów sensorów, ultracienkich i giętkich tranzystorów, detektorów, diód świecących lub ogniw fotowoltaicznych. Ponadto, jak podkreśla Autorka, wspomniane właściwości otwierają możliwości "szycia na miarę" materiałów dla konkretnych zastosowań. Piszę o tym, by podkreślić, że tematyka badawcza Autorki jest bardzo aktualna i kompetytywna. Wiele grup rywalizuje w pracy nad podobnymi pytaniami badawczymi, więc nie jest łatwo osiągnąć oryginalne, i ważne, wyniki. W moim przekonaniu Autorce się to udało, o czym napiszę poniżej. Praca nad zastosowaniami w praktycznych urządzeniach jest też żmudna i niewdzięczna, o czym wiedzą ci, którzy się tego kiedykolwiek podejmowali. Jak podkreśla Autorka, nawet o tym czy dane doświadczenie da się przeprowadzić, decyduje wiele czynników, z których nie wszystkie daje się kontrolować. Pomimo tych trudności, Autorce udało się uzyskać oryginalne i interesujące wyniki, o czym świadczą wspomniane wyżej dwie publikacje.

Przejdę teraz do bardziej szczegółowego omówienia pracy pani mgr. Czerniak-Łosiewicz. Jak wspomniałem, rozdział 2 zawiera przegląd literatury. Przegląd ten jest dobrze zorganizowany: Autorka rozpoczyna od podstawowych właściwości półprzewodnikowych dwuchalkogenków metali przejściowych i prowadzi czytelnika do zagadnień związanych z jej badaniami: właściwości tranzystorów polowych i możliwości sterowania nimi poprzez zewnętrzną modyfikację strukturalną. Autorka wspomina metody chemicznego traktowania monowarstw i opisuje, jak wpływają one na właściwości optyczne i elektroniczne. Brakuje mi tu wspomnienia metody enkapsulacji monowarstw w heksagonalnym azotku boru, która w ostatnich latach przyczyniła się do uzyskania wielu przełomowych wyników. Być może była to świadoma decyzja Autorki, aby skupić się na metodach

bardziej pokrewnych tym, które sama używała. Rozdział ten napisany jest nieco beletrystycznie, bez wchodzenia głęboko w mechanizmy fizyczne stojące za opisywanymi zjawiskami. Daje ogólny obraz zjawisk, jakimi Autorka będzie zajmować się w dalszych rozdziałach oraz utylitarne przepisy, np. jak wyznaczyć grubość warstwy na podstawie widma rozpraszania Ramana. Uważam, że interesujące byłoby, gdyby na przykład Autorka wspomniała także, jaka jest mikroskopowa przyczyna stojąca za zależnością widma rozpraszania Ramana od grubości. Mogłoby to doprowadzić ją do opisu, w jaki sposób widmo rozpraszania Ramana zależy od domieszkowana [Chakraborty *et al.* Phys. Rev. B **85**, 161403(R) (2012)] lub wytworzonej intencjonalnie gęstości defektów [Mignuzzi *et al.* Phys. Rev. B **91**, 195411 (2015)], co z kolei ważne jest w kontekście interpretacji wyników badań przedstawionych w rozdziale 5.6.

Rozdział 3 opisuje zasady działania tranzystorów i fotodetektorów, a następnie przedstawia parametry, które wpływają na ich charakterystyki. Konstrukcja rozdziału jest bardzo logiczna, a przedstawione mechanizmy są istotnie dla następującej w kolejnych rozdziałach dyskusji wyników. Niemniej jednak przedstawiony opis, podobnie jak w rozdziale 2, jest bardzo ogólny i brakuje mi chociaż próby mikroskopowego opisu zjawisk wpływających na kluczowe parametry. Na przykład, uważam że użyteczne byłoby omówienie, jakie mechanizmy rozpraszania wpływają na czas życia fotonośników i ruchliwość (równanie (21)). Myślę, że głębsze przemyślenie i opisanie mechanizmów fizycznych stojących za równaniami, jakie Autorka w tym rozdziale przedstawia, nie tylko ułatwiłoby zrozumienie wyników doświadczeń, ale także ustrzegłoby Autorkę przed błędami i chaosem w oznaczeniach. Na przykład, w równaniu (11) $\Gamma$ oznacza strumień padających fotonów, a nie liczbę zaabsorbowanych fotonów, jak pisze Autorka. Porównanie równań (11) i (19) pokazuje też, że $\Gamma$ i $\Phi$ opisują tę samą wielkość. Ładunek elektronu Autorka oznacza czasem przez $e$ (równania (11) i (23)), a czasem przez $q$ (równania (7), (19) i (20)). Dodatkowo, niektóre parametry Autorka opisuje żargonowo, co następnie ukrywa ich prawdziwy sens. Na przykład, wielokrotnie przytaczana wielkość $D_{it}$ to nie gęstość pułapek, ale gęstość stanów pułapkowych i wyraża się w jednostkach nie $cm^{-2}$, a $cm^{-2}eV^{-1}$. Myślę, że ten bałagan oraz brak głębszego przemyślenia sensu przytaczanych wzorów spowodował następnie, że Autorka raportuje wartości wydajności kwantowej dla generacji fotonośników $\eta$ większe niż 1 (Tabela 3 i 8) a nawet przekraczające 500 (Tabela 10), chociaż na stronie 40 Autorka pisze, że "idealną wartość wydajności kwantowej jest 1". Jeszcze bardziej jaskrawym przykładem braku refleksji są przytaczane przez Autorkę wartości zewnętrznej wydajności kwantowej, EQE, opisanej wzorem (23). W tabeli 1 wartości te przekraczają $10^5$, w tabeli 3 i 8, są wyższe niż $10^6$, a rekordowe wyniki przedstawione są w tabeli 10, gdzie wartości

przekraczają $10^8$. Autorka słusznie zauważa, że wartości zewnętrznej wydajności kwantowej mogą być większe od jedności w przypadku, gdy mamy do czynienia ze wzmocnieniem — gdy więcej niż 1 nośnik prądu wytworzony jest przez jeden padający foton. Niemniej, aby wystąpiło zjawisko wzmocnienia konieczne jest osiągnięcie długiego czasu życia fotonośników, co opisuje równanie (21) i co omówiono w ref. 119. Na tej podstawie można się spodziewać, że wzmocnienie będzie znaczące dla materiałów o małej liczbie defektów i pułapek ograniczających ruchliwość dla jednego typu nośników. Rekordowe wartości EQE Autorka osiąga jednak dla najbardziej zdefektowanych materiałów będących wynikiem silnego traktowania plazmą tlenową. Co więcej, jej rekordowe wartości EQE są trzy rzędy wielkości wyższe od tych osiąganych dla komercyjnych detektorów krzemowych (EQE około $6x10^5$), o których Autorka pisze na str. 68. Sądzę, że tych wpadek dało się uniknąć, gdyby Autorka głębiej przeanalizowała sens opisywanych parametrów. Moim zdaniem rozdział 3 jest najsłabszym rozdziałem rozprawy.

W kolejnym rozdziale zamieszczony jest opis technik doświadczalnych. Autorka w dojrzały sposób opisuje trudności eksperymentalne, jakie napotkała oraz jak udało jej się je przezwyciężyć. Przedstawia na przykład komplikacje związane z kontaktowaniem tranzystorów oraz z ustanowieniem powtarzalnych pomiarów fotoprądu. Myślę, że są to istotnie informacje dla kogoś, kto będzie kontynuował jej badania. Natomiast brakuje mi w tym rozdziale dokładniejszego omówienia badanych próbek. Dopiero w rozdziale 5.8, na stronie 114, znalazłem informację, że monowarstwy hodowane metodą chemicznej depozycji z fazy gazowej użyte do badań opisanych w rozdziałach 5.1-5.4, 5.7 i 5.8 zostały zakupione, ale nie dowiedziałem się nigdy gdzie. Nie znalazłem też informacji o próbkach użytych do eksfoliacji mechanicznej, na których następnie wykonano badania opisane w rozdziale 5.5. Innym istotnym, moim zdaniem, niedociągnięciem jest brak informacji, na ilu próbkach zaobserwowano dane zjawisko. Jest to informacja w oczywisty sposób istotna zarówno dla potencjalnych dalszych zastosowań procedur opisanych przez Autorkę, jak i dla określenia wagi wyciąganych przez nią wniosków.

Najobszerniejszy rozdział 5 przedstawia oryginalne wyniki uzyskane przez Autorkę. Składa się on z 9 podrozdziałów, które, mam wrażenie, odzwierciedlają chronologicznie postęp jej prac. Zwykle takie podejście jest ryzykowne, ale w tym przypadku pozwala śledzić i docenić postępy Autorki w rozwoju zarówno technologii wytwarzania próbek jak i stanowisk pomiarowych. Pierwsze dwa podrozdziały zawierają opisy badań fotoprądu monowarstw $MoS_2$. Rolą tych podrozdziałów jest wprowadzenie czytelnika w zagadnienia badawcze, jakimi Autorka będzie zajmować się dalej, a

także przedstawienie niuansów pomiarowych. Wyniki trzeciego podrozdziału zostały opublikowane w pracy *Time Dependence of Photocurrent in Chemical Vapor Deposition $MoS_2$ Monolayer — Intrinsic Properties and Environmental Effects*, w J. Phys. Chem. C, **124**, 18741 (2020). Autorka elegancko demonstruje, jak wielkość oraz dynamika czasowa narastania i zanikania fotoprądu zależy od tego, czy pomiary zostały przeprowadzone w powietrzu, czy w obecności przepływu argonu. Okazuje się, że charakterystyczne czasy narastania i zaniku słabo zależą od środowiska, natomiast amplituda fotoprądu dla pomiarów w argonie jest istotnie wyższa. Zwykle do opisu narastania i zaniku fotoprądu używa się funkcji będących sumami dwóch funkcji wykładniczych. Autorka używa sumy trzech funkcji i argumentuje, iż jest to konieczne, aby oddzielić wpływ trzech zjawisk: fotoprzewodnictwa oraz fotobramkowania, które może mieć źródło zewnętrzne w postaci cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni lub wewnętrzne w postaci defektów monowarstwy. Mój entuzjazm do powiększania liczby parametrów dopasowania był początkowo mały. Łatwo się spodziewać lepszego dopasowania (wyrażonego w wyższej wartości parametru $R^2$) dla modelu o większej liczbie parametrów. Zresztą ich zwiększanie nie zawsze pomaga, jak Autorka pokazuje w dolnej części rys. 40. Niemniej, przedstawione wyniki dopasowania dla kolejnych cykli pomiarowych (rys. 42) pokazują, że każda z trzech składowych inaczej zachowuje się pod wpływem kolejnych ekspozycji na światło. Wynik ten mocno wspiera tezę Autorki, że trzy składowe odpowiadają za trzy autonomiczne zjawiska. Autorka proponuje, że najszybsza i najwolniejsza składowa odpowiada za, odpowiednio, zewnętrzne i wewnętrzne fotobramkowanie. Pisze następnie (str. 64), że kolejne ekspozycje na światło prawdopodobnie powodują desorpcję zaadsorbowanych cząsteczek. Czy w tej sytuacji nie należy spodziewać się zmniejszania się amplitudy składowej odpowiedzialnej za zewnętrzne fotobramkowanie ($a_1$) wraz z liczbą powtórzeń pomiarów lub mocą oświetlenia? Przeciwny wynik pokazany jest na rysunku 42c, a także w podrozdziale 5.5 na rysunkach 55f i 56e.

Kolejny, bardzo krótki podrozdział pokazuje bardzo ciekawe zjawisko antykorelacji czasowej zmiany fotoluminescencji i fotoprądu. Trudno jednak oceniać tę część pracy, gdyż zjawisko to jest zaledwie zaanonsowane, bardziej jako ciekawostka niż wynik gruntownych badań. Mam wrażenie, że Autorka nie oparła się pokusie pokazania ciekawego zjawiska na długo przed tym, kiedy prezentacja ta będzie coś wnosiła w nasze zrozumienie fotofizyki monowarstw $MoS_2$.

W kolejnym podrozdziale Autorka zmaga się z właściwościami tranzystorów, w których materiałem kanału jest dwuwarstwa $MoS_2$ eksfoliowana mechanicznie. W trakcie przygotowania urządzenia próbka została poddana działaniu plazmy w celu oczyszczenia powierzchni dwuwarstwy.

Autorka zauważyła, że proces ten istotnie modyfikuje właściwości tranzystora, co stało się następnie inspiracją do zastosowania plazmy do celowego modyfikowania tych właściwości. W ten sposób Autorka wprowadza czytelnika w bardzo ciekawe badania wpływu celowej modyfikacji strukturalnej na działanie jej urządzeń. W kolejnym rozdziale opisane są zmiany widm fotoluminescencji oraz rozpraszania Ramana dla próbek traktowanych plazmą oraz kwasem siarkowym. Na ich podstawie Autorka wnioskuje, że plazma wprowadza do monowarstwy dodatkową liczną luk siarkowych, co powoduje wygaszanie i przesuwanie widma luminescencji w stronę niższych energii. Kwas siarkowy częściowo odwraca ten trend. Uważam, że Autorka przesadza pisząc o "udanym przywróceniu luminescencji" (str. 90), gdyż sygnał po potraktowaniu próbki kwasem wraca tylko do około 1/3 wartości dla próbki dziewiczej. Wpływu plazmy na widma Ramana są następnie szczegółowo zbadane dla dwóch "zoptymalizowanych" parametrów modyfikacji. Jest to bardzo ładny eksperyment, w którym widmo Ramana mapowane jest rastrowo na dużej powierzchni próbki. Szkoda, że Autorka nie pokazuje tych map. Duża statystyka położeń maksimów oraz ich szerokości połówkowych pozwala na wyciągnięcie silnych wniosków. Przesunięcia i korelacje między zmianami są ewidentne. Jestem trochę zawiedziony, że Autorka kwituje te piękne wyniki tylko bardzo ogólnym wnioskiem, że "zmiany w widmach rozpraszania Ramana odzwierciedlają zmiany w strukturze krystalicznej materiału" (str. 95). Pisze także, że "analiza widma sugeruje powstanie tlenków w próbkach — maksima zmieniają się asymetrycznie" (str. 94). Czy w tej sytuacji nie należy spodziewać się jednak pojawienia się nowych linii w widmie, charakterystycznych dla rzeczonych tlenków? Powstawanie tlenków wolframu i molibdenu jest następnie badane przy pomocy spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X. Powstanie $WO_3$ nie ulega wątpliwości — widać wyraźnie zwiększanie się sygnału od wiązań wolframowo-tlenowych z kolejnymi dawkami plazmy. Dla $MoO_3$ sprawa moim zdaniem nie jest oczywista. Autorka przedstawia także wykresy pokazujące zawartość siarki w próbkach poddanych kolejnym procesom. Zawartość przedstawiona jest w dziwnej skali jednostek umownych z zaznaczonym zerem. Nie jest dla mnie jasne, czy można te wyniki interpretować ilościowo. Czy odpowiadają na pytanie o ile zmienia się zawartość siarki pod wpływem kolejnych procesów?

Kolejne dwa podrozdziały przedstawiają najważniejsze wyniki Autorki. Zostały one opublikowane w artykule *Unraveling the Mechanism of the 150-Fold Photocurrent Enhancement in Plasma-Treated 2D TMDs* w ACS Appl. Mater. Interfaces, **14**, 29, 33984 (2022). Jak mówi tytuł, wyniki pokazują, że odpowiednia dawka plazmy prowadzi do rekordowego, 150-krotnego zwiększenia fotoprądu w monowarstwie $WS_2$. Dodatkowo, czas relaksacji fotoprądu po ustaniu oświetlenia

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
al. Lotników 32/64
02-668 Warszawa

Warszawa 16 sierpnia 2022

wydłuża się kilkukrotnie. Autorka przypisuje te zjawiska wytworzeniu luk siarkowych oraz tlenku wolframu, które następnie generują stany pułapkowe, które zwiększają fotoprąd i spowalniają jego zanikanie. Wyniki te są tym bardziej przekonujące, że podobny efekt — 30-krotne wzmocnienie fotoprądu — zaobserwowany jest także na monowarstwie z $MoS_2$. Nie jest dla mnie jasne, jaki był wpływ plazmy na dynamikę fotoprądu w tych próbkach. Zwiększenie fotoprądu zostało zaobserwowane dla oświetlenia światłem z zakresu ultrafioletu, czyli powyżej przerwy energetycznej tlenków metali przejściowych. Byłoby ciekawe porównać te wyniki z fotoprądem dla oświetlenia pod ich przerwą. Czy w tym wypadku obserwowane jest wzmocnienie? Odpowiedź na to pytanie przybliżyłaby określenie roli tlenków w obserwowanych zjawiskach. W kontekście tych badań kluczowym wydaje mi się pytanie: na ilu urządzeniach zaobserwowała Autorka te wielkie wzmocnienia fotoprądu? Czy wyniki są powtarzalne dla kolejnych cykli pomiarowych? Niezależnie jednak od odpowiedzi na te pytania, przedstawione zjawiska dowodzą iż modyfikacją strukturalna plazmą może prowadzić do istotnego polepszenia parametrów urządzeń. Uważam iż jest to ważny i oryginalny wniosek, i sądzę, że praca Autorki zostanie doceniona przez środowisko naukowe.

Kolejny podrozdział opisuje wyzwania z jakimi zmagała się Autorka w czasie wykonywania doświadczeń. Sądzę, że jest on wartościowy dla przyszłych studentów, którzy będą kontynuować jej badania. Świadczy także niewątpliwie o wytrwałości Autorki.

Ostatni, szósty rozdział, stanowi krótkie, dwustronicowe podsumowanie pracy i perspektywy przyszłych badań. Zgadzam się z Autorką, że jednym z bardziej ekscytujących zjawisk do zbadania w przyszłości jest ujemna korelacja intensywności luminescencji i fotoprądu, i jestem ciekaw dalszych wyników.

Podsumowując, uważam że rozprawa doktorska pani mgr. Karoliny Czerniak-Łosiewicz spełnia formalne i zwyczajowe wymagania stawiane takim pracom. Wnioskuję zatem o dopuszczenie Autorki do dalszych etapów postępowania. Ze względu na wartość i znaczenie jej wyników, w szczególności tych opublikowanych w ACS Applied Materials and Interfaces, uważam że praca zasługuje na wyróżnienie.

Łukasz Kłopotowski