

Prof. dr hab. inż. Mariusz Zdrojek
Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej
Koszykowa 75, 00-662 Warszawa
tel. 22 234 71 70
mariusz.zdrojek@pw.edu.pl
www.fizyka.pw.edu.pl

Warszawa, 23.05.2022

Recenzja rozprawy doktorskiej Bartłomieja Seredyńskiego

Rozprawa doktorska Bartłomieja Seredyńskiego zatytułowana „Epitaksja dwuwymiarowych materiałów warstwowych z grupy dichalkogenków metali przejściowych: MoTe_2 , MoSe_2 , NiTe_2 ” zrealizowana była na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod opieką promotora dra hab. Wojciecha Pacuskiego.

Manuskrypt pracy doktorskiej składa się przede wszystkim z dziewięciu głównych rozdziałów, włączając w to wstęp, wprowadzanie do tematyki badanych związków, metodologię badawczą oraz główne wyniki pracy doktoranta. Manuskrypt zawiera również bogatą listę odnośników do literatury (w sumie 191) oraz dodatek prezentujący inne osiągnięcia dotyczące technologii wzrostu półprzewodników. W podsumowaniu rozprawy autor podaje informację, że zawarte w rozprawie wyniki były podstawą prezentacji na trzech konferencjach międzynarodowych oraz zostały częściowo opublikowane w artykułach naukowych, takich jak Nano Letters (IF: 11.1), Nanoscale (IF: 7.7), Crystal Growth & Design (IF: 4.0) oraz na platformie open-access arXive. W dwóch z tych prac doktorant jest pierwszym autorem. Ponadto, wyniki przedstawione w rozprawie były realizowane w ramach projektu OPUS (NCN). Podczas studiów doktoranckich p. Seredyński publikował również swoje wyniki badań nie będące bezpośrednio tematem rozprawy ale związane z technologią materiałów półprzewodnikowych (6 publikacji, z czego w 2 jest pierwszym autorem). Wskazuje to na fakt, że doktorant oprócz swoich badań w ramach doktoratu dość aktywnie działał w innych obszarach. Całkowita liczba cytowań wspomnianych prac wynosi 38 według bazy Scopus, a jego index Hirsha wynosi 4, co jest wynikiem dość przyzwoitym i pokazuje, że dokonania młodego badacza zaczynają być dostrzegane przez środowisko naukowców.

Pierwszy rozdział rozprawy to wstęp zawierający krótkie wprowadzenie do tematyki pracy doktorskiej, pokazujące kontekst i motywację podjętego tematu. Doktorant przedstawia tutaj bardzo krótki opis (wstęp) do stanu wiedzy dotyczący materiałów o strukturze dwuwymiarowej (2D) i warstwowej, w szczególności dichalkogenków metali przejściowych. Autor nawiązuje tutaj również do możliwości ich wytwarzania, czyli głównego motywu przewodniego pracy. Jest to jednak nawiązanie dość skąpe w informacje i brakuje obszerniejszego tła pokazującego stan wiedzy w zakresie metod wytwarzania materiałów 2D, w szczególności w kontekście technologii MBE. Tym bardziej, że autor chwali się bogatą listą referencji. Niemniej jednak wstęp dość ciekawie przedstawia motywację autora i zachęca do dalszej lektury.

Kolejny rozdział rozprawy przedstawia wybrane pojęcia i właściwości materiałów prezentowanych dalej w rozprawie - MoTe_2 , MoSe_2 , NiTe_2 . Autor w szczególności skupia się na krótkich opisach struktury krystalograficznej i elektronowej tych materiałów, oraz na właściwościach optycznych w przypadku półprzewodnikowego MoSe_2 . W rozdziale tym autor odnosi się również do metod wzrostu, wskazując pewne braki literaturowe w kontekście wzrostu metodą epitaksji z wiązek molekularnych, które są uzupełnione



ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl

wynikami prezentowanymi w niniejszej rozprawie. W tym rozdziale brakuje mi trochę szerszego nawiązania do potencjalnych zastosowań badanych przez autora materiałów.

W rozdziale trzecim autor zawarł przede wszystkim informacje dotyczące metody syntezy materiałów oraz szczegółowego opisu urządzenia do epitaksji z wiązek molekularnych, która znajduje się na Wydziale Fizyki UW. Autor dość skrupulatnie potraktował tą część, podobnie jak opis jednej z głównych metod badawczych stosowanych w pracy – dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów (RHEED). Dalej autor opisuje już bardziej skrótowo pozostałe techniki badawcze wykorzystane podczas swojej pracy, czyli mikroskopię sił atomowych (AFM), skaningową mikroskopię tunelową (STM), mikroskopię elektronową (SEM i TEM), spektroskopie optyczne (rozpraszanie Ramana i fotoluminescencja) oraz dyfrakcję rentgenowską (XRD). Ponadto, w rozdziale trzecim doktorant porusza temat dotyczący odpowiedniego doboru podłoża do hodowli kryształów 2D, wskazując na istotny wpływ symetrii kryształu podłoża na strukturę hodowanej warstwy.

W następnym rozdziale autor przedstawia wyhodowane przez siebie wybrane materiały warstwowe o strukturze dwuwymiarowej. Początkowa część rozdziału dotyczy syntezy warstw MoTe_2 oraz ich charakteryzacji. Autor dość dokładnie opisuje procedury wzrostu poszczególnych próbek na podłożu GaAs oraz przedstawia wariację parametrów hodowli i ich wpływ na strukturę wytworzonego materiału. Autor wykazuje, że: prędkość wzrostu nieznacznie zależy od rodzaju podłoża, wzrost korzystnie przeprowadza się w nadmiarze strumienia chalkogenu, wygrzewanie próbki po procesie syntezy wpływa pozytywnie na strukturę krystaliczną próbki i prowadzi do relaksacji naprężeń pochodzących od podłoża. Do tych wniosków, autor używa przed wszystkim informacji o uśrednionej stałej sieci wyznaczonej przy użyciu metody RHEED oraz informacji o uporządkowaniu i ułożeniu poszczególnych atomów w obrazach wysokorozdzielczego mikroskopu TEM. Dalej autor opisuje bardzo ważną dla większości dichakogentków cechę, czyli wrażliwość na czynniki zewnętrzne takie jak tlen czy wilgoć. Autor analizuje proces degradacji próbek w środowisku poza próżnią i pokazuje ciekawy sposób zabezpieczenia wyhodowanych kryształów, używając do tego pokrycia za pomocą warstw telluru, selenu lub glinu. Istotne, jest to, że warstwy zabezpieczające nie powodują znaczącego niszczenia wyhodowanych wcześniej kryształów. Jest to kluczowy krok w technologii umożliwiający chociażby potencjalne pomiary właściwości elektrycznych warstwy MoTe_2 . Tutaj nasuwa się pytanie, czy wyhodowane przez autora próbki mogłyby posłużyć do zbudowania urządzenia, na przykład do pomiarów charakterystyk I-V?

Dalej autor rozważa procesy hodowli MoTe_2 na różnych innych podłożach: Al_2O_3 i dwuwymiarowy hBN. Autor wykazał, że podłoże Al_2O_3 dobrze nadaje się do hodowli próbek przekraczających grubość kilku warstw. Wzrost MoTe_2 na podłożu hBN okazał się jednak bardziej problematyczny, mimo to pokazano w pracy możliwość wytworzenia nieciągłej warstwy.

W kolejnym podrozdziale (4.2) doktorant prezentuje wyniki dotyczące syntezy MoSe_2 . Autor analizuje możliwości hodowli materiału na różnych podłożach, wykazując, że podłoże hBN jest najbardziej obiecujące. Na rysunku 4.23 pokazany jest obraz AFM, na którym widać częściowo pokryte podłoże hBN. Brakuje jednak określenia wartości procentowego pokrycia warstwą MoSe_2 oraz danych AFM (przekrój) określających grubość wysp kryształu. Czy dla próbki pokazanej na wspomnianym rysunku autor wykonywał również mapy ramanowskie? W przypadku MoSe_2 doktorant również analizował właściwości optyczne (fotoluminescencja) próbek przykrytych warstwą ochronną tlenku glinu w porównaniu do próbek nieosłoniętych. Wykazano, że warstwa ochronna zabezpieczając przed czynnikami zewnętrznymi pozwala na uzyskanie dobrej jakości widma fotoluminescencyjnego, nawet po długim czasie ekspozycji na wilgoć.



ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl

W ostatnim podrozdziale doktorant przedstawia wyniki pracy związane z hodowlą NiTe_2 na podłożu GaAs (111) i GaAs (100), wykazując że lepsze rezultaty uzyskuje się używając tego pierwszego. Ponadto autor pokazuje, że zastosowanie bufora w postaci warstwy buforowej GaAs napylanej tuż przed procesem syntezy NiTe_2 znacznie poprawia jego jakość strukturalną. Dalej autor opisuje testy procesów hodowli kryształów dla różnych parametrów (temperatura i czas), których odpowiednia kombinacja pozwala na wyhodowanie warstwy NiTe_2 o ciągłej strukturze, której grubość sięga jednak kilkuset nanometrów.

Rozdział piąty dotyczy w ogólności wzrostu i charakteryzacji heterostruktur różnych materiałów warstwowych i warstw buforowych. W pierwszej kolejności autor przedstawia hodowlę MnTe na podłożu GaAs (111) a następnie hodowlę MoTe_2 w dwóch różnych strukturach krystalograficznych (ten sam proces!) na buforze MnTe . W procesie hodowli MoTe_2 na buforze magnetycznym, najpierw hodowany jest MnAs a następnie w strumieniu atomów telluru, według autora, tworzy się warstwa MnTe . Autor postuluje przekształcenie się warstw MnAs w MnTe jedynie na podstawie badań RHEED. Czy faktycznie zastąpienie atomów arsenu przez tellur jest stuprocentowe i do jakiej głębokości MnAs następuje dyfuzja atomów Te ?

Dalej autor pokazuje możliwość hodowli heterostruktur MoTe_2 na podłożu NiTe_2 . Tutaj autor przedstawia ciekawą obserwację, że pierwsze dwie warstwy MoTe_2 wzrastają w fazie 1T a kolejne w fazie 2H. Co jest powodem takiego przebiegu procesu krystalizacji? W podrozdziale 5.3 autor prezentuje możliwość hodowli warstw MoTe_2 na nanodrutach GaAs . Pomysł ten udokumentowany jest jedynie zdjęciem STEM, pokazującym prawdopodobnie strukturę kilkuwarstwowego MoTe_2 . Autor jednak nie komentuje w jakim celu hodował tego typu struktury.

W kolejnym rozdziale autor skupia się na ilościowej analizie procesów wzrostu epitaksjalnego. Po pierwsze autor wdraża procedurę wyznaczania współczynnika dyfuzji na przykładzie cienkich warstw MoTe_2 , wykorzystując model dyfuzji powierzchniowej molekuł i analizę obrazów AFM wyhodowanych warstw. Pozwoliło to wyznaczyć współczynnik dyfuzji dla różnych parametrów wzrostu mogących mieć wpływ na jakość wzrastających próbek: temperatura podłoża, wygrzewanie po wzroście i czas wzrostu. Wyznaczenie współczynnika pozwoliło na ocenę bardziej optymalnych parametrów wzrostu. Dalej autor proponuje swój model do opisu dynamiki wzrostu polegający na porównaniu rozkładu powierzchni kolejnych warstw próbki do rozkładu Poissona i udowadnia, że proponowane podejście daje dość dobre rezultaty. Na podstawie zaproponowanego parametru ΔS można oceniać prawdopodobieństwo pokrycia i ciągłości monowarstwy, nieprzykrytej ziarnami kolejnych warstw.

Główna część manuskryptu kończy się krótkimi rozdziałami 7 i 8, które pokrótce podsumowują najważniejsze osiągnięcia pracy doktoranta. Autor odnosi się tutaj do aktualnego stanu wiedzy w zakresie wzrostu metodą MBE i wskazuje, które z jego osiągnięć były również unikalne w skali świata. Dodatkowo autor wspomina o perspektywach dotyczących dalszych badań w kontekście metody MBE. W rozdziale 8 zebrane są najważniejsze wnioski wynikające z przedstawionych wcześniej badań. Celem pracy była weryfikacja możliwości syntezy dobrej jakości kryształów i heterostruktur materiałów dwuwymiarowych przy użyciu metody epitaksji z wiązek molekularnych. Cel ten, w mojej opinii został osiągnięty, a moja ocena części merytorycznej jest bardzo pozytywna.



ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl

Lektura manuskryptu w ogólności skłania do wniosku, że jest on napisany w sposób nie do końca dający satysfakcję z czytania. Autor używa wielu potknięć stylistycznych i skrótów myślowych (pomijam przykłady). Sprawia to, że pomimo ciekawych i wartościowych wyników zawartych w pracy czytanie manuskryptu jest czasami uciążliwe. Nie wpływa to jednak znacząco na moją ocenę rozprawy jako całości. Format i układ manuskryptu nie budzą zastrzeżeń a szata graficzna i prezentowane w pracy wyniki są dość czytelne i zrozumiałe.

W uwagach końcowych chciałbym pokreślić, że rozprawa doktorska Bartłomieja Serdyńskiego dotyczy bardzo aktualnych i ważnych zagadnień badawczo-technologicznych z zakresu metod wytwarzania kryształów i heterostruktur materiałów o strukturze dwuwymiarowej. Należy pamiętać, że bez dobrej technologii wytwarzania tych struktur nie ma możliwości ich badania, więc w tym aspekcie praca doktoranta wnosi znaczący wkład do dziedziny. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że zawarte w pracy wyniki badań przyczynią się do lepszego zrozumienia mechanizmów tworzenia się monowarstw dichalkogenków metali przejściowych. Przedstawione przez doktoranta wyniki wyraźnie uzupełniają aktualnie dostępną na ten temat wiedzę, czego dowodem są również artykuły już opublikowane i te w trakcie tego procesu.

W związku z powyższym, uważam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa może być podstawą uzyskania stopnia doktora w dyscyplinie nauki fizyczne ponieważ stanowi oryginalne rozwiązanie przez autora problemu naukowego i spełnia warunki określone w stosownej ustawie.

Niniejszym, wnoszę o dopuszczenie mgra Bartłomieja Seredyńskiego do kolejnych etapów procedury przewodu doktorskiego.

Mariusz Zdrojek



ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl