

Prof. dr hab. Elżbieta Guzewicz
Instytut Fizyki
Polskiej Akademii Nauk
Aleja Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej mgr Anny Magdaleny Melnychenko

„Wytwarzanie i zastosowanie przezroczystych elektrod w spektroskopii struktur półprzewodnikowych”

Praca doktorska mgr Anny Magdaleny Melnychenko została zrealizowana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” i powstała na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej we współpracy z Instytutem Sieci Badawczej Łukasiewicz PORT – Polski Ośrodek Rozwoju Technologii. Promotorem rozprawy jest prof. dr. hab. inż. Robert Kudrawiec.

Tematyka rozprawy dotyczy badań przezroczystych elektrod, które będą miały zastosowanie w optoelektrycznych układach pomiarowych. Podjęta tematyka jest bardzo aktualna i ważna z aplikacyjnego punktu widzenia. Przezroczyste elektrody stanowią niezbędne elementy większości urządzeń optoelektronicznych, takich jak wyświetlacze czy diody elektroluminescencyjne, inteligentne okna, elektronika na bazie polimerów, a przede wszystkim przednie elektrody w ogniwach słonecznych. Tradycyjnie stosowany jest w tym przypadku tlenek indowo-cynowy (ang. indium tin oxide, ITO), jednak ze względu na ograniczoną dostępność indu, a także kruchość i brak elastyczności warstw ITO oraz kosztowne osadzanie warstw wymagające próżni, intensywnie badane są alternatywne materiały mogące służyć jako przezroczyste elektrody. W pracy doktorskiej przedstawione zostały badania przezroczystych elektrod o bardzo konkretnym przeznaczeniu, dedykowanych do stosowania w różnego rodzaju układach pomiarowych współczynnika odbicia. Tego rodzaju zastosowanie ogranicza nieco wymagania dotyczące właściwości fizycznych przezroczystych elektrod. Nie jest tutaj istotna odporność na warunki atmosferyczne, a prostota wytwarzania i koszty produkcji nie pełnią kluczowej roli, ponieważ wymiar elektrod jest stosunkowo niewielki.

W rozprawie doktorantka udowadnia tezę, że poprzez zastosowanie bardziej nowoczesnej przezroczystej elektrody, stanowiącej okładkę kondensatora umieszczonego w układzie optycznym, możliwe będzie zoptymalizowanie badań spektroskopii elektromodulacyjnej.

Ocena formalna pracy

Przedstawiona do oceny rozprawa liczy 74 strony, wliczając w to opublikowane prace, i została przedłożona jako cykl czterech spójnych tematycznie publikacji, w których mgr

Anna Melnychenko, w dwóch pierwszych publikacjach występująca pod nazwiskiem panińskim Ślusarz, jest pierwszą autorką. Prace te zostały opublikowane w czasopiśmie z listy filadelfijskiej *Measurement* (Ślusarz, 6 autorów, 2021), *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (Ślusarz, 5 autorów, 2022) oraz *ACS Omega* (Melnychenko, 2 autorów, 2022). W rozprawie znajduje się informacja, że jeden z artykułów został wysłany do czasopisma *Applied Surface Science* (Melnychenko, 6 autorów) w maju 2022 i nie został jeszcze zaakceptowany w czasopiśmie. Obecnie jednak artykuł ten jest już dostępny na stronie internetowej czasopisma z datą publikacji 15 marca 2023. Spośród czterech wymienionych prac jedynie artykuł opublikowany w czasopiśmie *Measurements* ma jedno zewnętrzne cytowanie, co zapewne związane jest z tym, że wszystkie prace zostały opublikowane stosunkowo niedawno, w ciągu ostatnich dwóch lat. Należy zauważyć, że wszystkie czasopisma, w których opublikowano wyniki badań mgr Anny Melnychenko mają wysokie wskaźniki cytowań (ang. impact factor, IF) oraz wysoką ocenę ministerialną (*ACS Omega* – IF = 4.132 oraz 70 pkt., *Measurement* – IF = 5.131 oraz 200 pkt., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* – IF = 9.224 oraz 140 pkt., *Applied Surface Science* – IF = 6.707 oraz 140 pkt.). Podsumowując, od strony formalnej warunków opublikowania wyników badań został spełniony znacznie powyżej wymagań stawianych tradycyjnie rozprawom doktorskim.

Ocena merytoryczna pracy

Cykl artykułów będących przedmiotem rozprawy poprzedzony jest trzema krótkimi rozdziałami. W pierwszym określono cel pracy oraz hipotezy badawcze, w drugim omówiono techniki spektroskopowe wykorzystujące przezroczyste elektrody, a w trzecim opisano technologię wytwarzania przezroczystych elektrod. Rozdział czwarty rozpoczyna się od przedstawienia wyników symulacji przeprowadzonych w programie COMSOL Multiphysics, określających rozkład potencjału elektrycznego na powierzchni przezroczystych elektrod przy dwóch różnych konfiguracjach napięciowych. W tej początkowej części pracy poprzedzającej cztery opublikowane artykuły zabrakło mi paragrafu opisującego podstawy fizyczne spektroskopii modulacyjnej, opisu jakiego rodzaju zjawiska występują przy tego rodzaju pomiarach i dlaczego poprawa jakości pomiaru poprzez opracowanie nowego rodzaju elektrod jest istotna. Czy pozwoli to na zaobserwowanie efektów, których do tej pory nie można było zaobserwować? Czy poprawi rozdzielczość tych pomiarów umożliwiając tym samym pomiar materiałów, które poprzednio nie mogły być badane tego rodzaju technikami?

W następnej części rozprawy załączono cztery publikacje, z których każda poprzedzona została krótkim omówieniem przeprowadzonych badań oraz ich wyników. W końcowej części rozdziału czwartego porównano właściwości przezroczystych elektrod otrzymanych różnymi metodami. Rozdział piąty zawiera wnioski oraz omówienie wdrożenia wyników doktoratu. Rozprawę kończy bibliografia zawierająca 43 pozycje literaturowe. Zarówno części wprowadzające do rozprawy, jak też podsumowujące napisane są zwięźle, jasno, poprawnym językiem z bardzo nielicznymi błędami. Jednym z nich jest określenie „tlenek indu cyny” (str. 14) zamiast prawidłowego „tlenek indowocynowy”. Niektóre ze sformułowań wstępu uważam też za nieco przesadne, jak stwierdzenie (str. 13), że przezroczyste elektrody „odpowiadają za szybkość rozwoju technologicznego”.

Mam też kilka pytań do części wprowadzających do rozprawy oraz do samych prac.

Jako cel pracy Autorka podaje, że opracowane elektrody mają być „kompatybilne z układem pomiarowym wykorzystywanym na Politechnice Wrocławskiej w pomiarach optoelektrycznych”. Nie jest dla mnie jasne, dlaczego cel rozprawy został sformułowany tak wąsko. Wydaje się, że elektrody te mogłyby być cenną innowacją także w innych układach do pomiaru elektroodbicia, a może nawet mogłyby mieć szersze zastosowanie. Proszę doktorantkę o ustosunkowanie się do tego zagadnienia. W jaki sposób należałoby zmodyfikować poszczególne typy elektrod, aby można było je zastosować w innych optoelektrycznych układach pomiarowych? Czy, a jeśli tak, to które z opracowanych typów elektrod mogłyby być stosowane w urządzeniach optoelektronicznych typu diody LED, ogniwa słoneczne czy detektory światła, o których wspomina Autorka motywując swoje badania.

Przejdę teraz do omówienia poszczególnych prac składających się na rozprawę doktorską.

Pierwsza praca, oznaczona jako D1 i opublikowana w czasopiśmie *Measurements*, opisuje elektrodę wykonaną techniką druku z wykorzystaniem technologii ultraprecyzyjnej depozycji i zastosowanie jej do pomiaru bezkontaktowego elektroodbicia fosforu indu, diselenku wolframu, diselenku molibdenu oraz dwusiarczku molibdenu. Elektroda w postaci metalicznej siatki została wykonana ze srebrnych ścieżek o szerokości 10 μm rozstawionych w pięciu różnych odległościach, od 100 do 1000 μm , osadzonych na borokrzemowym podłożu szklanym. Zastąpiła ona dotychczas stosowaną elektrodę miedzianą o znacznie grubszej konstrukcji. Taka konstrukcja elektrody pozwoliła na zmniejszenie efektu cienia, a tym samym zwiększenie intensywności sygnału i ograniczenie stosowanego napięcia. W pracy pokazano, że najwyższą transmisję światła, powyżej 88% uzyskuje się dla odległości ścieżek 400 μm , ale nie porównano tej wartości z danymi dla dotychczasowej siatki miedzianej. Dla tej odległości ścieżek zaobserwowano też najsilniejszy sygnał elektroodbicia mierzony na próbce InP, a następnie wykonano pomiary intensywności sygnału w funkcji przyłożonego napięcia oraz odległości elektrody od próbki w dwóch konfiguracjach różniących się orientacją elektrody względem próbki. Najlepszy wynik uzyskano dla odległości 1 mm przy konfiguracji elektrody, w której podłoże szklane znajduje się od strony próbki, co powiązano z większą przenikalnością dielektryczną szkła w stosunku do powietrza i związaną z tym silniejszą modulacją zagięcia pasm. Wskazano także na następne kroki, które należałoby podjąć w celu dalszego rozwoju tego typu siatki, jak zmniejszenie wartości napięcia modulującego poprzez zmianę grubości podłoża poniżej 0.4 mm, czyli poniżej wartości, dla której występuje efekt cienia, a także poprzez zastosowanie materiału o wyższej przenikalności dielektrycznej jako podłoża metalicznej siatki. W ostatniej części pracy doktorantka pokazała, że opracowana elektroda może być z powodzeniem stosowana do rejestracji przejść optycznych w kryształach van der Waalsa takich, jak WeSe_2 , MoSe_2 czy MoS_2 . Praca jest ciekawa i dobrze napisana, brakuje natomiast porównania opracowanej elektrody z tradycyjnie stosowaną elektrodą miedzianą.

Druga praca, oznaczona jako D2 i opublikowana w czasopiśmie *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, dotyczy opracowania przezroczystej elektrody w postaci siatki metalicznej

metodą ablacji laserowej przeprowadzonej na warstwie polimerowej, a następnie osadzenia warstwy metalicznej na ścieżkach powstałych na podłożu. Testowano przy tym trzy różne podłoża: szkło sodowo-wapienne, kwarc oraz szafir, które badano pod kątem odporności na promieniowanie laserowe stosowane do strukturyzowania polimeru. Sprawdzano także dwa standardowe rodzaje polimerów, etylocelulozę oraz poli(winylopirolidon) oraz różne rodzaje metali naporowanych na wytworzonych przez ablację laserową ścieżkach, złoto, srebro, miedź oraz aluminium. Należy przy tym zwrócić uwagę, że przy opracowaniu tej elektrody, doktorantka zwróciła uwagę na względy ekologiczne. Wybrała ona polimery rozpuszczające się w nietoksycznych rozpuszczalnikach, w etanolu i wodzie oraz zastosowała domieszkę fotouczulaczy, co pozwoliło na zmniejszenie mocy lasera stosowanego przy ablacji z 1.3 do 0.3 W. Opracowanie tej elektrody wymagało znacznie więcej pracy laboratoryjnej, ponieważ należało zoptymalizować zarówno sposób osadzania polimeru, jego grubość, rodzaj i zawartość fotouczulacza, ekspozycję laserową oraz sposób gładzenia brzegów ścieżek. W ostatniej części artykułu pokazano wyniki pomiarów bezkontaktowego elektroodbicia oraz termoodbicia otrzymane dla kryształu van der Waalsa MoS_2 , przy czym w przypadku termoodbicia opracowana elektroda pełni także funkcję grzałki. Ponadto, doktorantka pokazała, że przedstawiona w artykule technika „laser lift-off” jest znacznie prostsza i tańsza niż tradycyjna fotolitografia, w której każdy nowy wzór wymaga nowej maski, i może mieć zastosowania inne niż tylko przezroczysta elektroda do pomiarów elektromodulacyjnych. Pokazano, że pozwala ona na otrzymywanie struktur o wymiarze kilkudziesięciu mikrometrów i dowolnym kształcie. W tej pracy także brakuje porównania z elektrodą o tradycyjnej konstrukcji.

W trzeciej pracy, oznaczonej jako D3 i zaakceptowanej do druku w *Applied Surface Science*, opisano półprzezroczystą elektrodę bazującą na ciągłej warstwie grafenu, która została zsyntetyzowana na folii miedzianej metodą CVD, a następnie przeniesiona na podłoże szafirowe metodą delaminacji elektrochemicznej. Elektroda ta wymagała opracowania specjalnie dedykowanego uchwytu zapobiegającego zniszczeniu elektrody przy precyzyjnym pozycjonowaniu badanej próbki. Elektrodę testowano przeprowadzając pomiar bezkontaktowego elektroodbicia, elektroodbicia w miękkim kontakcie oraz fotonapięcia powierzchniowego dla forforku indu (InP) oraz arsenku galu (GaAs), a także dla kryształów van der Waalsa MoS_2 i WSe_2 . Badania amplitudy rezonansu elektroodbicia przeprowadzono dla trzech grubości podłoża szafirowego, które decydowało o odległości elektrody od badanej próbki, oraz dla napięć przyłożonych do elektrody w zakresie od 1 do 3 kV. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że najbardziej optymalnym rozwiązaniem jest zastosowanie szafiru o grubości 0.5 mm oraz napięcia 3 kV przy konfiguracji z podłożem szafirowym umieszczonym pomiędzy próbka a warstwą grafenu.

Testowanie elektrody grafenowej w pomiarach elektroodbicia w „miękkim kontakcie” pokazało, że elektroda ta daje dobre wyniki w przypadku kryształów InP oraz GaAs, natomiast próby pomiarów kryształów van der Waalsa nie powiodły się, co przypisane zostało tworzeniu się kontaktu omowego na międzywierzchni grafen/ MoS_2 oraz grafen/ WSe_2 i związaną z tym trudnością w modulacji wbudowanego pola elektrycznego w tych kryształach.

Ponadto, w pracy tej pokazano, że opracowana elektroda może być także stosowana w spektroskopii fotonapięcia powierzchniowego zarówno klasycznych kryształów InP czy GaAs, jak też kryształów van der Waalsa MoS_2 czy WSe_2 . Końcowa część pracy poświęcona została elektrodzie grafenowej w formie siatki o grubości ścieżki $20\ \mu\text{m}$ i odległości pomiędzy nimi $400\ \mu\text{m}$, która została otrzymana za pomocą wiązki laserowej. Strukturyzowanie elektrody zaowocowało podwyższeniem jej przezroczystości z 83.4 do 86.4%, a w konsekwencji odpowiednio wyższą amplitudą rezonansu elektroodbicia.

Czwarty artykuł, oznaczony jako D4 i opublikowany w *ACS Omega*, opisuje przezroczystą elektrodę o makroskopowo nieregularnym wzorze otrzymaną poprzez zastosowanie pękającej warstwy polimerowej jako maski użytej następnie do napyłania cienkiej warstwy srebra. Maskę tę została otrzymana przez nałożenie na przezroczyste podłoże metodą „spin-coating” rozpuszczalnego w wodzie polimeru zawierającego nanocząstki tlenku cynku, które przy późniejszym wygrzewaniu do 80°C powodują jego nieregularne pękanie. W pracy testowano roztwór polimeru z różną zawartością nanocząstek ZnO oraz różne temperatury wygrzewania, a także trzy rodzaje podłoży, kwarc, szafir oraz szkło. Na popękany polimer nakładano warstwę tytanu i srebra, a następnie maskę zanurzano w wodzie, co powodowało rozpuszczenie polimeru i pozostawienie nieregularnych ścieżek metalicznych. Otrzymane elektrody charakteryzowały się przezroczystością na poziomie 82.4% oraz bardzo niską rezystywnością ok. $27 \cdot 10^{-7}\ \Omega\text{cm}$. Niestety, w tym przypadku elektrody te nie zostały sprawdzone w pomiarach elektroodbicia. Jednak ich unikalny wzór umożliwia zastosowanie szersze niż jedynie jako przezroczyste przewodzące elektrody. W pracy zawarta jest ciekawa sugestia użycia ich do kodowania, ponieważ wzór każdej elektrody jest praktycznie niemożliwy do powtórzenia.

Zestawienie właściwości poszczególnych elektrod przedstawione w końcowej części pracy na stronie 67 uważam za bardzo pomocne. W paragrafie tym brakuje mi jednak komentarza, jak konstrukcja elektrod wpływa na dokładność pomiaru elektroluminescencji? Która z przedstawionych elektrod jest najlepsza jeśli chodzi o detekcję słabych sygnałów lub zmniejszenie błędu pomiarowego? Czy przedstawione wyniki pozwalają na wybór jednej najlepszej konstrukcji przezroczystej elektrody czy może raczej elektroda ta powinna być dobierana do rodzaju badanego materiału? Autorka co prawda stwierdza, że „każda z otrzymanych elektrod może znaleźć zastosowanie w różnorodnych obszarach ze względu na różnice w parametrach optycznych i elektrycznych”, ale nie rozwija tej myśli.

Pewien niedosyt budzi też brak omówienia istniejącej sytuacji patentowej dotyczącej opracowanych elektrod. Doktorantka nie wspomina, czy opracowane przez nią elektrody są przedmiotem patentów czy zgłoszeń patentowych, co w przypadku doktoratu wdrożeniowego wydaje się istotne i jest dowodem na istotną innowacyjność proponowanych rozwiązań.

Ocena końcowa

Podsumowując wyniki zawarte w rozprawie, trzeba docenić zarówno pomysłowość konstrukcji poszczególnych typów elektrod, jak też ogrom wykonanej pracy. Publikacje pokazują, że każdy typ elektrody został przebadany w wielu wariantach, dla wielu parametrów, a uzyskane wyniki są bardzo obiecujące pod kątem badania nowych materiałów,

takich jak kryształy van der Waalsa, metodami elektromodulacyjnymi. Mgr Anny Melnychenko w swojej pracy doktorskiej pokazała, że otrzymane przez nią przezroczyste elektrody otrzymane nowoczesnymi metodami mogą być z powodzeniem stosowane do pomiarów elektromodulacyjnych nie tylko klasycznych materiałów jak arsenek galu czy fosforek indu, ale także do badania szeroko ostatnio badanych kryształów van der Waalsa jak diselenek molibdenu, diselenek wolframu czy dwusiarczek molibdenu.

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska mgr Anny Melnychenko pt. „Wytwarzanie i zastosowanie przezroczystych elektrod w spektroskopii struktur półprzewodnikowych” spełnia w mojej opinii kryteria stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2021 r., poz. 478 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie mgr Anny Melnychenko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Elżbieta Baziwina