

Dr. hab. Aneta Drabińska
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa
email: Aneta.Drabinska@fuw.edu.pl
tel: +48 22 55 32 766

Recenzja pracy doktorskiej mgr Anny Magdaleny Melnychenko
pt. „Wytwarzanie i zastosowanie przezroczystych elektrod w spektroskopii
struktur półprzewodnikowych”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Anny Magdaleny Melnychenko należąca do programu „Doktorat wdrożeniowy” realizowana była pod kierunkiem prof. dra hab. inż. Roberta Kudrawca na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki na Politechnice Wrocławskiej we współpracy z Instytutem Sieci Badawczej Łukasiewicz PORT – Polski Ośrodek Rozwoju Technologii. Opiekę promotora pomocniczego sprawowała dr inż. Katarzyna Komorowska.

Tematyka pracy przedstawia metody wytwarzania przezroczystych elektrod oraz ich zastosowanie w pomiarach optoelektrycznych. Można śmiało powiedzieć, że grupa badawcza z Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej była pionierem w Polsce wykorzystania techniki foteodbcicia i elektroodbcicia bezkontaktowego do charakteryzacji struktur półprzewodnikowych, a w ostatnich latach również bardzo intensywnie badanych struktur dwuwymiarowych. Tematyka pracy wpisuje się więc w ten nurt badań.

Przedstawiona praca stanowi zbiór czterech opublikowanych artykułów, których pierwszym autorem jest mgr Anna Melnychenko (dwie z nich są opublikowane pod jej nazwiskiem panięńskim) oraz uzupełnienie, na które składa się krótkie przedstawienie zastosowanych technik spektroskopowych, omówienie materiałów i technik wytwarzania przezroczystych elektrod, a także wyniki modelowania rozkładu potencjału w badanych układach. Na koniec autorka krótko porównuje własności otrzymanych elektrod oraz wymienia wdrożenia wyników doktoratu. Praca zawiera również listę odpowiednich odnośników do literatury. W strukturze pracy zabrakło mi rozdziału prezentującego ogólną wiedzę teoretyczną dotyczącą badanych zjawisk.

Pierwszy rozdział pracy to bardzo krótkie omówienie celu pracy oraz hipotez badawczych, w którym cel pracy został określony jako opracowanie metod wytwarzania przezroczystych elektrod kompatybilnych z układem pomiarowym wykorzystywanym na Politechnice Wrocławskiej w pomiarach optoelektrycznych. Wydaje się, że samym celem

w przypadku tej pracy mogłoby być wdrożenie bardziej uniwersalne niż zastosowanie do wysoce specjalistycznego układu pomiarowego dostępnego na Politechnice Wrocławskiej.

Rozdział drugi pracy przedstawia bardzo zwięzły opis zastosowanych technik spektroskopowych, tj. spektroskopii elektromodulacyjnej, termomodulacyjnej oraz fotonapięcia powierzchniowego. W moim odczuciu, część ta mogłaby być bardziej rozwinięta, co z pewnością wpłynęło by korzystnie na samą pracę, choć jest to w zgodzie z prezentowaną w przedstawionych pracach ograniczoną do minimum dyskusją otrzymanych wyników eksperymentalnych, przy skupianiu się na sprawdzeniu czy proponowane elektrody mogą być zastosowane do modulacji pola elektrycznego w dobrze wcześniej zbadanych i opisanych materiałach. Ze względu na wdrożeniowy charakter pracy jest to akceptowalne, aczkolwiek, biorąc pod uwagę dziedzinę pracy (fizyka), chciałoby się, aby dotyczyła również oryginalnego wyniku naukowego.

Rozdział trzeci pracy opisuje rodzaje zastosowanych elektrod oraz techniki ich wytwarzania. W tym miejscu zabrakło mi trochę szczegółowego opisu zastosowanych elektrod a ograniczenie się do ogólnych stwierdzeń, np. druk został wybrany „ze względu na możliwość otrzymywania bardzo wąskich linii przewodzących, które przy zaprojektowaniu odpowiedniego kształtu nie zmniejszały znacznie przezroczystości podłoża”. Odpowiednie wielkości są podane w pracach wchodzących w zbiór publikacji będących podstawą pracy doktorskiej, jednakże czytając rozdział trzeci, chciałoby się znać przynajmniej rząd wielkości omawianych parametrów.

Rozdział czwarty pracy składa się z trzech podrozdziałów. W pierwszym podrozdziale pokazane są wyniki modelowania rozkładu potencjału elektrycznego w kondensatorze, w którym jedna z elektrod jest siatką metaliczną. W przypadku modelowania, brakuje trochę szczegółowego opisu założeń stosowanego modelu, z ograniczeniem się jedynie do opisu, że symulacje zostały wykonane korzystając z programu COMSOL Multiphysics. Tak jak w poprzednim rozdziale, autorka nie tłumaczy również wyboru parametrów symulacji, np. dlaczego symulacje zostały przeprowadzone dla napięcia 100 V. Innym drobnym zastrzeżeniem w tej części są mało czytelne czcionki użyte na rysunkach. W tej części brakuje również dyskusji na temat rozszerzenia tego modelu na inne używane przez autorkę siatki: wykonaną z grafenu czy ze ścieżek o nieregularnych kształtach.

W drugim podrozdziale rozdziału czwartego autorka prezentuje swoje cztery prace będące podstawą tej rozprawy. Wszystkie publikacje są poprzedzone bardzo krótkim podsumowaniem każdej z nich. Co ciekawe, tylko w jednej z tych publikacji współautorem jest promotor pomocniczy rozprawy.

Pierwsza z publikacji prezentuje koncepcję półprzezroczystych elektrod złożonych ze srebrnych ścieżek wydrukowanych na szkle, które zostały przetestowane w pomiarach bezkontaktowego elektrodobicia (CER) z dwoma konstrukcjami kondensatorów różniących się kierunkiem ułożenia siatki względem badanej próbki dla próbek półprzewodnikowych InP oraz kryształów van der Waalsa (WSe_2 , $MoSe_2$ i MoS_2). W pracy zaobserwowano, że sygnał CER jest liniowo proporcjonalny do napięcia przyłożonego do kondensatora i odwrotnie proporcjonalny do odległości srebrnej siatki od powierzchni próbki, co jest dość przewidywalnym efektem. Dodatkowo zaobserwowano, że dla pewnych odległości między metalową siatką a powierzchnią próbki intensywność sygnału CER nie zmienia się w ten sposób ze względu na efekt „cienia”. Pokazano również, że konstrukcja z siatką umieszczoną po zewnętrznej stronie elektrody (przestrzeń między próbką a elektrodą jest częściowo wypełniona podłożem na którym została wykonana elektroda, a częściowo powietrzem) jest bardziej obiecująca dla spektroskopii CER, ponieważ dzięki tej konstrukcji można uzyskać silniejszy sygnał ze względu na wyższą przenikalność dielektryczną szkła. Taka konstrukcja jest również bezpieczniejsza dla próbek, tzn. można w niej wyeliminować przebicie elektryczne w kondensatorze. Dla zaproponowanej konstrukcji elektrody akceptowalne widmo CER,

ze względu na stosunek sygnału do szumu, InP, zostało zaobserwowane dla napięcia 100 V, co jest obiecującym trendem w stosunku do używanych zazwyczaj w technice bezkontaktowego elektroodbicia napięć modulujących rzędu kV, wciąż jednak daleko mu do pożądanego napięcia. Prezentowana praca została opublikowana w 2021 r. w czasopiśmie Measurement, którego Impact Factor w tym roku wynosił 5.131. Praca do tej pory była cytowana pięć razy, przy czym wszystkie cytowania były autocytowaniami. Zgodnie z oświadczeniem w publikacji wkładem mgr Anny Melnychenko było wykonanie pomiarów, analiza wyników oraz spisanie pierwszej wersji publikacji.

Drużga publikacja przedstawia wytwarzanie przezroczystych elektrod opartych na laserowym strukturyzowaniu warstw polimerowych. W przypadku etylocelulozy (EC) z procesu wytwarzania został wyeliminowany toksyczny toluen, w przypadku poli(winylopirolidonu) (PVP) cały proces odrywania można było przeprowadzić tylko przy użyciu wody. Praca zawiera również opis badań przeprowadzonych w ramach optymalizacji mocy wiązki laserowej poprzez dobór odpowiednich uczulaczy dodawanych do warstwy strukturyzowanej. W rezultacie otrzymano substytuty komercyjnego fotorezystu. Wykonane elektrody zostały przetestowane w pomiarach bezkontaktowego elektroodbicia oraz termoodbicia (TR) kryształu van der Waalsa, MoS₂. Podczas gdy w przypadku CER obie elektrody dały ten sam wynik, pomiar TR pokazał rozbieżne wyniki ze względu na różną modulację termiczną w zależności od konfiguracji podgrzewacza próbki. Prezentowana praca została opublikowana w 2022 r. w czasopiśmie ACS Sustainable Chem. Eng., którego Impact Factor w roku 2021 wynosił 9.224. Praca do tej pory była cytowana raz, przy czym było to autocytowanie. W rozprawie nie został wyodrębniony wkład autorki w tą publikację.

Trzecia publikacja przedstawia konstrukcję elektrody grafenowej na szafirze w dwóch różnych konfiguracjach: przewodzącej warstwy grafenu oraz strukturalizowanej warstwy grafenu w kształcie siatki. Proponowane elektrody były testowane podczas pomiarów bezkontaktowego elektroodbicia, elektroodbicia w „miękkim kontakcie” (SCER) oraz spektroskopii fotonapięcia powierzchniowego (SPV) dwóch standardowych próbek półprzewodnikowych (InP i GaAs) oraz dwóch kryształów van der Waalsa (MoS₂ i WSe₂). Podczas pomiarów badane były różne konfiguracje grafenowej elektrody względem próbki w każdej z opisanych technik pomiarowych. W pracy pokazano, że elektrody grafenowe nadają się do tych pomiarów i mają pewne zalety w porównaniu z powszechnie stosowanymi elektrodami półprzezroczystymi (np. brak efektu cienia ujawniającego się podczas pomiarów CER z elektrodą z mikrosiatki). Prezentowana praca przed złożeniem rozprawy została opublikowana w serwisie SSRN oraz złożona do publikacji w czasopiśmie Applied Surface Science, gdzie została opublikowana w 2023 r. Impact Factor czasopisma w roku 2021 wynosił 7.392. Praca do tej pory nie była cytowana. Zgodnie z oświadczeniem w publikacji wkładem mgr Anny Melnychenko było wykonanie pomiarów, analiza wyników oraz spisanie pierwszej wersji publikacji.

Ostatnia publikacja przedstawia technikę wytwarzania elektrod przezroczystych o nieregularnych kształtach przy użyciu maski wykonanej z pękającej warstwy polimerowej. Zastosowanie naturalnego procesu powstawania naprężeń termicznych pozwoliło uzyskać przewodzącą siatkę metalową bez skomplikowanego procesu strukturalizacji opisywanego w poprzednich pracach. Elektrody otrzymane tą metodą zostały porównane z wynikami otrzymanymi metodą opisaną w pracy pierwszej. W końcowej części pracy przedstawiony został pomysł potencjalnego zastosowania elektrody do kodowania, który jednak, aby mógł zostać zastosowany do rzeczywistych rozwiązań wymaga dopracowania oraz rozwiązania pewnych problemów technicznych. Prezentowana praca nie zawiera wyników, które by pokazały jej użyteczność w spektroskopii (np. CER), jak to zostało zaprezentowane w poprzednich pracach. Według mnie brakuje w niej również porównania na przykład wyników transmisji z innymi elektrodami siatkowymi (zostały porównane tylko z warstwami

ciągłymi), co sprawia, że praca ta trochę odbiega tematycznie od poprzednich trzech, ale oczywiście elementem łączącym jest konstrukcja elektrody oparta na innej architekturze. Prezentowana praca została opublikowana w 2022 r. w czasopiśmie ACS Omega, którego Impact Factor w roku 2021 wynosił 4.132. Praca do tej pory nie była cytowana. W rozprawie nie został wyodrębniony wkład autorki w tą publikację, jednak biorąc pod uwagę, że jest to publikacja dwuautorska (wraz z promotorem), założyć należy, że wkład doktorantki w pracę jest znaczący.

W przedstawionych w rozprawie pracach brakuje mi czasem uzasadnienia, dlaczego te, a nie inne próbki czy techniki eksperymentalne zostały wybrane do testów, gdyż nawet proponowane przez autorów zastosowania znacząco wykraczają poza prezentowaną dość wąską specjalizację. Z mojej strony miałabym zastrzeżenie do swego rodzaju nadużywania zbyt wzniosłych słów odnośnie swoich pomiarów. Jako przykład niech posłuży sformułowanie użyte w pierwszej pracy „... *the construction of capacitors proposed in this work is a milestone in the development of CER measurements.*”. Oczywiście proponowana konstrukcja jest ważnym krokiem w przypadku zastosowań do pomiarów bezkontaktowego elektroodbięcia, ale chyba lekkim nadużyciem jest określenie jej jako „kamienia milowego”. Jednak trzeba podkreślić, że wszystkie prace przeszły pozytywnie etap recenzji przed publikacją, co pokazuje ich dodatnią wartość naukową.

W trzecim podrozdziale rozdziału czwartego autorka dokonuje krótkiego porównania otrzymanych elektrod, podsumowując ich własności (rozdzielczość i transmisję), wymieniając ich zalety i wady. W tym rozdziale zupełnie bez żadnego komentarza została pominięta elektroda przedstawiona w publikacji czwartej, której w oczywisty sposób tam brakuje do pełnego obrazu.

Na sam koniec, w rozdziale piątym, autorka prezentuje bardzo zwięzłe wnioski i opisuje sposób wdrożenia wyników pomiarów, które obejmują wdrożenie w Laboratorium Technologii Materiałowych Instytutu Sieci Badawczej Łukasiewicz PORT – Polski Ośrodek Rozwoju Technologii druku z wykorzystaniem technologii ultraprecyzyjnej depozycji, syntezy i transferu grafenu oraz wdrożenie od podstaw wytwarzania przezroczystych elektrod metodami „laser lift-off” oraz „crack-templated lift-off”.

Tak jak wspomniałam wcześniej, wszystkie wchodzące w skład rozprawy prace były opublikowane w recenzowanych czasopismach, co weryfikuje ich wartość naukową i oryginalność. Póki co, niestety cytowania nie wskazują szerszego zainteresowania środowiska naukowego przedstawionymi wynikami, co może wynikać z zaprezentowanego dość specjalistycznego i wąskiego ich zastosowania. Przedstawione oświadczenia dotyczące wkładu mgr Anny Magdaleny Melnychenko wykazują, że osiągnęła ona wymaganą w pracy doktorskiej umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. W związku z powyższym stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia warunki określone w ustawie o szkolnictwie wyższym i nauce stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgr Anny Magdaleny Melnychenko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Aneta Drabinska