



WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

POLITECHNIKA POZNAŃSKA		
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ		
DNIA	30-07-2025	DNIA
WPŁYNĘŁO		

DF-63/79/2025

prof. dr hab. inż. Barbara Kościelska

Gdańsk, 17.07.2025

Zakład Fizyki Nanomateriałów

Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej

Politechnika Gdańska

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Jana Jacka Raczyńskiego pt.

Badanie właściwości fizycznych

cienkowarstwowych interfejsów metal/PtSe₂

wykonanej w Instytucie Fizyki Politechniki Poznańskiej, pod kierunkiem Pana dr. hab. inż. Wojciecha Koczorowskiego, profesora Politechniki Poznańskiej (promotor) oraz Pana dr. inż. Semir El-Ahmar (promotor pomocniczy).

Tematyka przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej wpisuje się w poszukiwania nowych półprzewodników dwuwymiarowych, stabilnych chemicznie, o wysokiej koncentracji i wysokiej ruchliwości nośników ładunku, w których ponadto istnieje możliwość sterowania przerwą energetyczną. Jest to tematyka o szczególnym znaczeniu ze względu na duży potencjał aplikacyjny, w szczególności w urządzeniach elektronicznych, np. w tranzystorach czy fotodetektorach. Jednakże, w technologii cienkowarstwowej, gdzie układy buduje się na monowarstwach atomowych (lub ich kilku wielokrotnościach), duże wyzwanie stanowi sam proces technologiczny, w którym trzeba uwzględnić procesy, które mają znacznie mniejsze znaczenie w technologii tradycyjnej (3D). Na przykład w urządzeniach elektronicznych, gdy grubości kanału nie przekraczają kilku ML, większego znaczenia nabiera dobranie odpowiednich materiałów na kontakty omowe oraz materiałów na warstwy buforowe (podkontaktowe). Stwarza to konieczność szczegółowych badań struktury samych warstw tworzących dany układ, jak również interfejsów między nimi. Grupą materiałów półprzewodnikowych intensywnie badanych w ostatnich latach, spełniającą wymagania

stawiane w zastosowaniach w elektronice, są dichalogenki metali przejściowych TMD. Autor rozprawy do swoich badań wybrał z tej grupy diselenki platyny PtSe_2 , o różnej grubości monowarstw, oraz układy metal/kryształ PtSe_2 , gdzie metalem są Ti, Cr, Ni, Pd i Pt.

Główną motywacją podjęcia takiego tematu *był aspekt poznawczy, dotyczący właściwości materiału w układach cienkowarstwowych w porównaniu do kryształu objętościowego oraz procesów zachodzących na interfejsach metal / PtSe_2 .*

Rozprawa doktorska zawiera siedem rozdziałów głównych, dwa rozdziały uzupełniające, streszczenie, wykaz skrótów, spis treści, dorobek naukowy Doktoranta, bibliografię, spis tabel oraz spis rysunków.

Układ pracy jest właściwy i odpowiada przyjętym standardom rozpraw doktorskich. Rozprawę rozpoczyna krótki wstęp (Rozdział 1), wprowadzający w prezentowaną w pracy tematykę badawczą, w którym Autor pokazuje znaczenie dichalogenków metali przejściowych, przedstawia motywację podjętych badań oraz pokrótce streszcza zawartość pozostałych rozdziałów pracy. Zabrakło mi jednakże jasno sformułowanego w tekście celu pracy.

W Rozdziale 2 Autor skupia się na właściwościach materiałów warstwowych, a zwłaszcza na właściwościach diselenku platyny. Omówione są tu właściwości fizykochemiczne zarówno warstw, jak i kryształu PtSe_2 oraz możliwości aplikacyjne tego materiału. W rozdziale tym zebrane zostały również informacje na temat wybranych układów elektronicznych z kanałem PtSe_2 , z uwzględnieniem metalu elektrody i warstwy buforowej. Przegląd teoretyczny, na którym opiera się Rozdział 2, zawiera 76 pozycji literaturowych i moim zdaniem w pełni odzwierciedla aktualny stan wiedzy dotyczącej materiałów warstwowych, a w szczególności PtSe_2 . Świadczy to moim zdaniem o dojrzałości naukowej Doktoranta, umiejętności doboru źródeł i wyciągania z nich wniosków.

Rozdział 3 poświęcony jest metodologii badań. Rozdział ten rozpoczynają opisy wszystkich próbek oraz przypisane im oznaczenia. Takie usystematyzowanie wszystkich próbek i zebranie ich w tabeli jest niezwykle pomocne przy czytaniu pracy i analizie uzyskanych rezultatów. Następnie opisane są w nim metody badawcze, preparatyka próbek oraz metoda TLM (Transfer Length Measurement), którą Autor posłużył się do weryfikacji parametrów elektrycznych wybranej próbki – wytworzonego przez siebie urządzenia elektronicznego.

Część doświadczalną otwiera Rozdział 4, w którym opisane zostały właściwości układów PtSe_2 . W pierwszej kolejności układy cienkowarstwowe PtSe_2 na podłożu Al_2O_3 zostały zbadane metodą spektroskopii Ramana w funkcji ilości monowarstw PtSe_2 (1-10 ML). Rozkłady przestrzenne modów i stosunków intensywności modów pozwoliły Autorowi na

określenie stopnia jednorodności powierzchniowej badanych warstw. Wyznaczył on stosunki intensywności modów E_g i A_{1g} w funkcji grubości warstwy, a ponadto zaobserwował zachodzące wraz ze wzrostem grubości warstw charakterystyczne przesunięcia modów: E_g ku czerwieni i A_{1g} ku fioletowi. Na podstawie przeprowadzonej analizy Doktorant zaproponował, iż wyznaczone zależności mogłyby posłużyć *jako nieniszcząca metoda analizy grubości wykonanych próbek oraz do określania wpływu procesów technologicznych na jakość warstw*. Przedstawił również analizę wpływu temperatury na parametry spektralne widm Ramana. Wyniki uzyskane dla układów warstwowych $PtSe_2/Al_2O_3$ zostały następnie porównane z wynikami uzyskanymi dla kryształu oraz eksfoliowanego płatka $PtSe_2$. Oprócz spektroskopii Ramana, Autor do badań układów $PtSe_2$ zastosował takie techniki badawcze jak AFM, XPS oraz SEM. Rozdział ten stanowi zatem eksperymentalną bazę, zawierającą kompleksową charakterystykę struktury i powierzchni zakupionych warstw $PtSe_2/Al_2O_3$. Chciałam zwrócić uwagę, iż Doktorant wyznaczył również niepewności pomiarowe, którymi obarczone są uzyskane wyniki, co przy pomiarach bardzo cienkich warstw nie zawsze jest proste. Rozdział kończy wniosek, wyciągnięty na podstawie wykresów korelacyjnych, że obserwowane zależności liniowe wskazują na podobne zachowanie badanych układów wielowarstwowych, niezależnie od ilości warstw $PtSe_2$.

Rozdział 5 poświęcony jest interfejsom metal/kryształ $PtSe_2$, bezpośrednio po nałożeniu warstw metalu na powierzchni kryształu oraz po wygrzaniu układu w temperaturze 673 K. Do badań wybrane zostały takie metale jak: Ti, Cr, Ni, Pd i Pt, o grubościach 10 i 15 nm. W rozdziale tym szczegółowo omówione zostały rezultaty XPS oraz krzywych dyfuzji, z uwzględnieniem wysokorozdzielczej charakteryzacji stanów atomowych w obszarze interfejsu. Ponadto, na podstawie badań mikroskopowych AFM i SEM, przedstawiono w nim analizę morfologii powierzchni. Dodatkowo w rozdziale omówiono wpływ obróbki termicznej na stabilność badanych układów. Rezultaty badań omawiane są kolejno dla każdego metalu, a analiza jest bardzo szczegółowa. Zabrakło mi jednakże podsumowania do tego rozdziału, zawierającego porównanie pomiędzy zastosowanymi metalami. Podsumowanie takie byłoby bardzo istotne, gdyż pokazałoby, dlaczego Autor do dalszych badań wybrał układ Ni/ $PtSe_2$ (wspomina o tym dopiero w Rozdziale 7, będącym podsumowaniem całej pracy).

W Rozdziale 6 zaproponowana została procedura wytwarzania struktur planarnych, umożliwiającą wykonanie prostego urządzenia elektronowego bazującego na cienkiej warstwie (1-3ML) $PtSe_2$ osadzonej na podłożu Al_2O_3 . Do trawienia warstw $PtSe_2$ Autor wykorzystał plazmę argonową Ar^+ , modyfikując procedurę wykorzystywaną w Zakładzie Fizyki Powierzchni i Nanotechnologii Instytutu Fizyki Politechniki Poznańskiej do wykonywania

układów opartych na warstwach grafenu. W celu dobrania optymalnych warunków procesu trawienia, trawieniu poddane zostały układy 1–3ML PtSe₂/Al₂O₃. Jako metodę kontroli procesu trawienia warstw Autor zaproponował spektroskopię Ramana.

Część eksperymentalną pracy zamyka Rozdział 7, w którym Doktorant zamieścił podsumowanie.

W Rozdziale 8 spisane zostały osiągnięcia naukowe Autora. Wynika z nich, że Pan mgr inż. Jan Jacek Raczyński jest współautorem 4 publikacji, z czego dwie cytowane zostały w rozprawie. Numer 2 w spisie dorobku odpowiada pozycji [110] w spisie literatury, a numer 3 pozycji [76]. Taka podwójna numeracja niestety sprawia, że trudno jest się zorientować, kiedy Doktorant w swej rozprawie powołuje się na swoje wyniki, a kiedy cytuje bądź polemizuje z wynikami innych grup badawczych. Pan mgr inż. Jan Jacek Raczyński ma w swym dorobku również 6 wystąpień konferencyjnych (prezentacja ustna) oraz jest współautorem 10 innych wystąpień, gdzie wyników nie prezentował osobiście. Doktorant jest też współautorem zgłoszenia patentowego. Uczestniczył w 4 projektach naukowych, z czego w dwóch był kierownikiem projektu. Jest to całkiem pokaźny dorobek, który wskazuje zarówno na duże zaangażowanie się Doktoranta w badania naukowe, jak również na aktualność i znaczenie uprawianej przez niego tematyki badawczej.

W rozdziałach uzupełniających (Rozdziały 9 i 10) zawarte zostały uzupełniające wyniki ze spektroskopii Ramana oraz spektroskopii XPS. Jest to moim zdaniem bardzo dobry pomysł, pozwalający bez komplikowania układu i jasności rozprawy, zawrzeć w niej wszystkie (lub znaczną większość) uzyskanych wyników.

Do najważniejszych wyników uzyskanych w ramach realizacji swojej pracy doktorskiej Doktorant zaliczył:

- I. *Wyznaczenie widm Ramana dla układów 1–10 ML PtSe₂ / Al₂O₃ oraz ich analiza pod kątem różnicowania grubości i jakości w porównaniu do kryształu PtSe₂.*
- II. *Określenie oddziaływań chemicznych i morfologii powierzchni dla warstw metalicznych, o grubościach 10 i 15 [nm], wytworzonych na powierzchni PtSe₂.*
- III. *Opracowanie i weryfikacja procedury strukturyzacji urządzeń elektronowych wykorzystujących warstwę 3ML PtSe₂ na Al₂O₃, w oparciu o strukturę TLM i elektrody metaliczne Ni (20 [nm]) / Au (40 [nm]).*

Zgadzam się, że wyniki te są bardzo istotne, zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i możliwości aplikacyjnych badanego układu. Należy też podkreślić, iż badania w środowisku ultra wysokiej próżni (UHV) wymagają dużych umiejętności eksperymentalnych, którymi wykazał się Doktorant, a kompleksowe badania materiałów wymagają też umiejętności

współpracy z zespołami z innych ośrodków badawczych - pomiary XPS Doktorant przeprowadził w trakcie czteromiesięcznego stażu w IHP GmbH - Leibniz-Institut für Innovative Mikroelektronik we Frankfurcie nad Odrą, w Niemczech.

Lektura recenzowanej rozprawy doktorskiej nasuwa mi jednakże kilka pytań i uwag, raczej polemicznych niż krytycznych.

1. Do uwag edytorskich zaliczyłabym literówki, jak np. *Grafe* zamiast *Grafen* na str. 5; *PtSe₂/PtSe₂* zamiast *PtSe₂/Al₂O₃* w podpisie pod Rysunkiem 4.8; na Rysunku 3.5 przydałaby się skala; na Rysunku 4.8 skala jest prawie niewidoczna; *Spis figur* zamiast *Spis rysunków*.

2. Autor pisze, iż przy trawieniu powierzchni próbki jonami Ar⁺, obszar próbki poddawany rozpylaniu jonowemu wynosił 3 × 3 mm² (badania XPS układu metal/PtSe₂). Jaka była powierzchnia kryształu PtSe₂?

3. Przy wyznaczaniu krzywych dyfuzji (badania XPS układu metal/PtSe₂) dokonywano pomiarów stanów pochodzących od osadzonego metalu. Na Rysunkach 5.4, 5.9, 5.14, 5.19, 5.24 pokazane są koncentracje atomów (w %) w funkcji czasu trawienia. Czy Autor próbował w jakiś sposób powiązać czas trawienia z grubością trawionej warstwy? A jeśli tak to prosiłabym o wyjaśnienie jaką metodą się posłużył. Jakiej zatem grubości są rzeczywiste interfejsy metal/ PtSe₂?

4. Dlaczego do badań interfejsu metal/PtSe₂ został jako podłoże wybrany kryształ PtSe₂, a nie któraś z próbek wielowarstwowych 1-10 ML, na podłożu Al₂O₃? Autor wprowadzie pisze w rozprawie, iż *Wybór podłoża w postaci kryształu PtSe₂ zapewnia stabilność, powtarzalność pomiarów oraz jednorodność powierzchni*, ale przecież do budowy swojego urządzenia zaproponował warstwę o grubości 3 ML.

5. Prezentując w Tabeli 6.3 wyznaczone parametry elektryczne wytworzonej struktury TLM Autor zauważa, iż otrzymana przez niego rezystancja powierzchniowa R_s jest o rząd wielkości niższa, w porównaniu z wartościami uzyskanymi przez innych autorów we wcześniejszych pracach. Czy Doktorant mógłby wskazać przyczynę tej różnicy?

6. Jako metal warstwy buforowej (podelektrodowej) w wytworzonym przez Autora modelowym urządzeniu elektronicznym wybrany został Ni. Dlaczego akurat Ni i dlaczego o grubości 40 nm, skoro badania interfejsów dotyczyły warstw cieńszych, 10 nm i 15 nm? Ponadto chciałam zwrócić uwagę, iż na str. 125 autor pisze, że: *Na podstawie wyników przedstawionych w Rozdz. 5, zdecydowano się zastosować elektrody składające się z: warstwy buforowej Ni 40 [nm] i warstwy wierzchniej elektrody Au o grubości 60 [nm]*. Natomiast w streszczeniu znalazła się informacja, iż opracowania procedury strukturyzacji urządzeń

elektronowych Autor dokonał w oparciu o strukturę TLM i elektrody metaliczne Ni (20 [nm]) / Au (40 [nm]).

Wskazane w recenzji uwagi, poczynione zarówno z obowiązku recenzenta, jak i z ciekawości badawczej, w najmniejszym stopniu nie umniejszają wartości rozprawy, którą oceniam bardzo pozytywnie. Mogę śmiało stwierdzić, że praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, dowodzi gruntownej wiedzy teoretycznej i praktycznej Doktoranta w zakresie inżynierii materiałowej, a także umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Ponadto uważam, że uzyskane wyniki badań wnoszą istotny wkład w rozwój nauk inżynieryjno-technicznych i mają potencjał aplikacyjny. Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Jana Jacka Raczyńskiego pt. *Badanie właściwości fizycznych cienkowarstwowych interfejsów metal/PtSe₂* z wyraźnym nadmiarem spełnia prawne wymogi stawiane pracom doktorskim zgodnie z art. 187 ust. 1, 2 i 3 ustawy *prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 r. (z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę zakres przeprowadzonych prac, uzyskane wyniki, które już zostały poddane naukowej weryfikacji poprzez publikacje w czasopismach takich jak *Materials Science in Semiconductor Processing*, *Materials Science and Engineering: B* oraz *Nanoscale* (publikacja ukazała się już po złożeniu przez Doktoranta rozprawy: J. Raczyński et al. *Thermally induced correlation effects studied by Raman spectroscopy in PtSe₂/Al₂O₃ systems*, *Nanoscale* 2025, 17, 12810–12816), wysoki poziom merytoryczny dyskusji wyników, jak również aktualność tematyki pracy i jej znaczenie aplikacyjne, wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.



Barbara Koscielska