

piszący bez AI, lecz dobrze, są oskarżani o użycie AI. Obserwacja Sadasivana i współautorów wyjaśnia, dlaczego ten paradoks jest nieusuwalny: gdy $TV(M, H)$ jest małe, detektor nie może odróżnić obu grup – i nie odróżnia.

Warto jednak odnotować, że entuzjazm, z jakim niektórzy rozsyłają dowody bezskuteczności detektorów, jest sam w sobie zastanawiający. *The lady doth protest too much, methinks...*

Szekspir, W., *Hamlet*, akt III, scena 2.

Konkluzja

Detektory mogą być użytecznym narzędziem pomocniczym pod warunkiem, że nikt nie traktuje ich wyniku jako dowodu. Pewnym paradoksem jest fakt, że konsekwencją postępującego rozwoju technologicznego (który w teorii miał gwarantować wiarygodność i weryfikować wiele kwestii niemierzalnych, takich jak zaufanie) jest rozmycie tej pewności i precyzji w wielu aspektach, pozostawiając dużo miejsca na domysły, tutaj akurat w kwestii przypisania autorstwa do wybranego dzieła. Jednocześnie otwiera to drogę na zupełnie nieścisłe metody weryfikacji: intuicję, przecucie, wrażenie, czy dany tekst powstał samodzielnie, czy nie.

Bot – program komputerowy, który nie jest człowiekiem, lecz próbuje imitować jego działania, np. tworzyć teksty czy prowadzić rozmowy.

Das, M. R., *Turn-It-In: AI Fails Students for Not Using AI*, Firstpost, 2023; Weiss, M., *Deepfake Bot Submissions to Federal Public Comment Websites Cannot Be Distinguished from Human Submissions*, Technology Science, 2019.

Profesor Mintz jest botem. Lincoln jest botem. Orwell – autor ostrzegający przed światem, w którym myśl jest przestępstwem – jest botem. ChatGPT przechodzi test człowieczeństwa z wynikiem lepszym niż wszyscy trzej razem wzięci. Studenci, którzy oddali pisanie modelowi, nie pamiętają własnych esejów. Studenci, którzy pisali samodzielnie i pisali dobrze, zostali oskarżeni o plagiat. Nie ma tekstu wystarczająco ludzkiego, są tylko teksty za mało dokładnie przetestowane na użycie AI.

Tekst powstał bez użycia AI.

O badaniu i pożytkach z siarczku molibdenu

*Wydział Chemii oraz Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski
rszoszkiewicz@chem.uw.edu.pl

Robert SZOSZKIEWICZ*

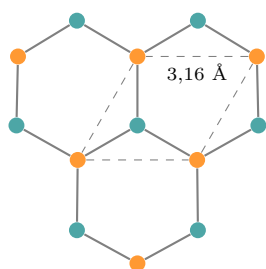
Fizykochemia powierzchni, która wyłoniła się wskutek używania teorii, metod i narzędzi badawczych z zakresu zarówno fizyki, chemii, jak i inżynierii materiałowej, bardzo pręźnie rozwijała się już w latach 80. i 90. ubiegłego wieku. Obecnie, wraz pojawieniem się tzw. materiałów dwuwymiarowych (2D) oraz niesamowitego rozwoju rozmaitych metod mikroskopowych, przeżywa kolejny renesans.

W terminologii naukowej taką operację złuszczenia określamy mianem *eksfoliacji mechanicznej materiałów objętościowych*. Po jej dokładniejszy opis można sięgnąć do artykułu *O tajemnicach eksfoliacji, czyli co łączy grafen z odklejaniem etykiet z cenami z Δ_{15}^3* .

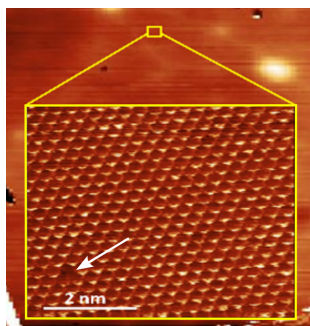
Materiały dwuwymiarowe to pewna klasa materiałów krystalicznych, których właściwości chemiczne i fizyczne bardzo silnie zależą od grubości. Z reguły są to niemalże atomowo cienkie warstwy. W najprostszy sposób można je otrzymać poprzez złuszczenie mikroskopowych kryształów. Taka operacja jest możliwa dlatego, że atomy w poszczególnych warstwach materiałów dwuwymiarowych połączone są z sobą silnymi wiązaniami kowalencyjnymi, zaś poszczególne warstwy łączą się z sobą słabymi oddziaływaniami o naturze elektrostatycznej, określanymi mianem oddziaływań van der Waalsa. Ze względu na skład atomowy i właściwości chemiczne wyróżnić można wiele klas takich materiałów, na przykład: grafen i jego pochodne, azotek boru i jego pochodne, dichalkogenki metali przejściowych, perowskity i *MXeny*.

O grafenie można było przeczytać w *Delcie*, w artykule *Grafen i spółka*, Δ_{21}^5 .

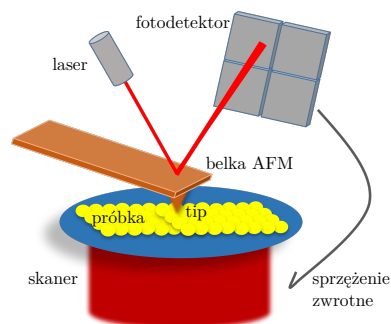
Rewolucja w świecie materiałów 2D została zapoczątkowana przez otrzymanie w 2004 roku *grafenu*, czyli pojedynczej warstwy atomów węgla ułożonych w jednej płaszczyźnie, w tzw. sieci heksagonalnej, a więc strukturze przypominającej plaster miodu, tyle że atomowo cenniejszy. Okazało się, że ma on – przewidziane przez wcześniejsze rozważania teoretyczne – niezwykle własności, jak na przykład niemalże bezstratne przewodnictwo elektronowe.



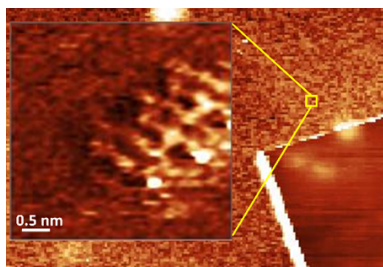
Warstwa MoS_2 widziana z góry. W górnej jej części są tylko atomy siarki (na żółto), poniżej atomy molibdenu (na niebiesko), a jeszcze niżej znów atomy siarki (niezaznaczone)



Struktura atomowa górnej (siarkowej) struktury kryształów MoS_2 z widocznym uporządkowaniem przypominającym plaster miodu oraz jedną wakancją siarkową (wskazaną strzałką)



Schemat działania mikroskopu sił atomowych (AFM) w konfiguracji podstawowej



Termicznie wyprodukowana warstwa amorficznych tlenków MoO_3 pokrywająca powierzchnię MoS_2 z widocznymi w powiększeniu atomowymi zarodkami trójtlenku molibdenu przypominającymi ożebrowanie kadłubów statków. W prawej dolnej części obrazka obszar czystego MoS_2

Na przestrzeni ostatnich 15 lat jeden z dichalkogenków metali przejściowych, a mianowicie: dwusiarczek molibdenu (MoS_2), zaskarbił sobie renomę porównywalną do grafenu. A stało się to dlatego, że kryształy MoS_2 , które kiedyś wykorzystywane były jako smary stałe, znalazły znacznie cenniejsze zastosowania. Najważniejsze to zastosowania w nanoelektronice opartej na materiałach 2D, gdyż mikroskopowe płatki MoS_2 łuszczą się podobnie jak grafit, a więc są źródłem cienkich warstw stanowiących strukturę 2D. Na takich strukturach obecnie buduje się warstwowe układy mikroelektroniczne, gdyż najczęściej występujące odmiany polimorficzne kryształów MoS_2 wykazują właściwości półprzewodnikowe, a więc można na nich budować tranzystory. Co więcej, cienkie warstwy MoS_2 znalazły również zastosowanie jako katalizatory ważnych reakcji chemicznych, jak np. otrzymywanie wodoru z hydrolizy wody czy wiązania i konwersji dwutlenku węgla. A i na tym nie koniec, gdyż kryształy te wykazują również bardzo ciekawe właściwości fotoelektryczne i znalazły już zastosowanie jako różnego rodzaju czujniki czy przetworniki światła. Wszystkie te struktury są mikroskopijnych wielkości, a więc stanowią rzeczywisty wkład nanotechnologii w rozwój nowych technologii.

Niestety każdy układ elektroniczny, w tym oparty na MoS_2 , grzeje się w trakcie swojej pracy i (co wykazano już niemalże dekadę temu) lokalne temperatury w tranzystorach opartych na bardzo cienkich warstwach MoS_2 potrafią przekroczyć ponad 250°C ! Stąd też rozwój nanoelektroniki opartej na MoS_2 pociąga za sobą konieczność badań podstawowych związanych z reakcją kryształów MoS_2 na ciepło. W szczególności ważne jest zrozumienie reakcji cienkich warstw MoS_2 na ciepło dostarczone lokalnie, czyli w skalach, w których układy te będą działać, a są to długości rzędu dziesiątek nanometrów. Właśnie to jest jednym z celów naszych badań (grupa badawcza: Maksymilian Ruta, dr Saeed Sovizi oraz kierujący – Robert Szoszkiewicz).

Zanim dokładniej opiszę ciekawe zjawiska zaobserwowane przy poddawaniu MoS_2 wysokiej temperaturze, skrótkowo przedstawię podstawowe urządzenie badawcze, czyli mikroskop sił atomowych (AFM, *Atomic Force Microscope*). Sercem tego instrumentu jest mikroskopijna belka (zwana również dźwignią), której jeden koniec jest unieruchomiony, a drugi zakończony niemalże atomowo ostrą końcówką, tzw. *tipem*. Konstrukcja tego urządzenia pozwala na detekcję rozmaitych oddziaływań między owym ostrym końcem a dowolną powierzchnią poprzez monitorowanie ugięcia końca belki z *tipem* za pomocą wiązki światła odbijającej się od tejże belki ponad *tipem*. Zmiany ugięcia belki są następnie zamieniane na sygnał elektryczny, którego pomiar umożliwia obliczenie siły. Całość dopełnia tzw. *skaner*, pozwalający na bardzo precyzyjną zmianę położenia próbki w trzech kierunkach. W tzw. podstawowej konfiguracji mikroskopu AFM próbka umieszczona jest nad skanerem. Urządzenie to potrafi mierzyć bardzo małe siły, rzędu sub-nanoniutonów, oraz bardzo małe przesunięcia, rzędu sub-nanometrów.

Powróćmy do termicznych własności dwusiarczku molibdenu. W temperaturach powyżej 400°C zachodzi nie tylko degradacja termiczna badanych próbek, ale i produkcja znaczącej ilości „nowych” materiałów [1]. Z kolei już w nieco poniżej 300°C na powierzchniach badanych kryształów MoS_2 pojawiają się trójkątne wżerki, które powiększają się w trakcie dalszego wygrzewania. Trójkątny kształt obserwowanych zagłębień można wytłumaczyć na podstawie heksagonalnej symetrii w płaszczyznach MoS_2 [2].

Mechanizmy prowadzące do powstawania owych trójkątnych wżerek wskutek trawienia termicznego wcale nie są oczywiste. Na podstawie doniesień literaturowych za najbardziej prawdopodobny proces startowy uznaliśmy dysocjację (tj. rozszczepienie) atomów cząsteczkowego tlenu w otoczeniu wakancji siarkowych (czyli braków atomów siarki). Obecnie uważamy, że reakcja ta inicjuje kaskadę dalszych procesów powodujących powstanie zarówno tlenków siarki, jak i tlenków molibdenu. W niższych temperaturach, tj. około 300°C , oba te produkty chętnie opuszczają środowisko reakcji – ze względu na lotność dwu- i trójtlenków siarki oraz skłonności do sublimacji tlenków molibdenu.



W wyższych temperaturach w wyniku bardziej gwałtownego przebiegu reakcji trawienia termicznego część powstających tlenków molibdenu może pozostać na powierzchni trawionego i utlenianego disiarczku molibdenu. Ciekawym aspektem tych badań jest jednak fakt, iż cienkie warstwy tlenków molibdenu, a w szczególności najstabilniejszy z nich, α - MoO_3 , może – podobnie jak MoS_2 – wykazywać właściwości półprzewodnikowe.

Lokalna detekcja obecności α - MoO_3 wydawała się początkowo bardzo trudna, gdyż wspomniane cienkie warstwy α - MoO_3 są przezroczyste optycznie, chętnie ulegają sublimacji i trudno je wykryć typowymi metodami fizykochemicznymi. Co więcej, chemia związków molibdenu jest niezwykle skomplikowana, ponieważ pojawić się mogą łańcuchy tlenkowe, tzw. politlenki, a także hydraty tlenków molibdenu i ich hydroksytlenki. Szczegółowa detekcja chemiczna tlenków molibdenu w sub-mikroskali została opisana w pracy [3]. Detekcja taka stała się możliwa dzięki użyciu belki AFM jako mikromiotły „zamiatającej” lokalnie utworzone na powierzchni MoS_2 nanoklastry tlenków molibdenu w większe skupiska, których już sub-mikrometrowe rozmiary pozwoliły na ich pełną chemiczną identyfikację – i przyporządkowanie w ponad 99% do struktur MoO_3 . To ostatnie stało się możliwe przy użyciu absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej (XAS, *X-ray Absorption Spectroscopy*) z użyciem wiązki synchrotronowej pozwalającej na większą niż w przypadku alternatywnych metod precyzję i rozdzielczość przestrzenną.

W publikacji [4] potwierdzono lokalne powstawanie pojedynczych cząstek MoO_3 oraz ich oligomerów (związków chemicznych niewielkiej liczby powtarzających się fragmentów) na podstawie bardzo dokładnych pomiarów AFM z rozdzielczością atomową i z wykorzystaniem metod symulacyjnych (opartych na teorii funkcjonału gęstości, DFT). Studia te zostały rozwinięte w kolejnej publikacji [5], w której pokazujemy lokalną obecność krystalitów α - MoO_3 – rozdzielonych na podstawie stosownych długości wiązań, a zmierzonych w powietrzu (!) z użyciem nowatorskich metod konduktywnych mikroskopii AFM. Krystality te są niejako zanurzone w amorficznej strukturze cienkich warstw MoO_3 . Nawiasem mówiąc, badania te dostarczyły również odpowiedzi na pytanie, czemu obecność MoO_3 nie była dotychczas obserwowana metodami spektroskopii Ramana.

W kolejnej z prac przeprowadzaliśmy badania wygrzewania powierzchni krystalitów MoS_2 za pomocą bardzo lokalnego źródła ciepła, stanowiącego tzw. gorący tip AFM, który to jest zdolny wywoływać stymulowane ciepłem reakcje chemiczne w skalach niemalże atomowych. Okazało się jednak, iż zamiast przewidywanego trawienia termicznego oraz utleniania zaobserwowaliśmy jedynie spowodowaną ciepłem trwałą deformację badanych próbek. Wytlumaczenie tego zjawiska znajduje się w pracy [6].

Warto również wspomnieć, iż opisywane badania eksperymentalne wybranych reakcji chemicznych na powierzchniach materiałów dwuwymiarowych plasują się na styku chemii, fizyki oraz inżynierii materiałowej i w celu dokładniejszego opisu wymagają również metod obliczeniowych. Część chemiczna związana jest nie tylko z opisem stechiometrycznym badanych reakcji, ale również z syntezą lokalnie domieszkowanych materiałów 2D do dalszych badań, która obecnie wykracza poza eksfoliację mechaniczną i obejmuje zazwyczaj tzw. procesy syntezy hydrotermalnej. Część fizyczna to opis mechanizmów obserwowanych reakcji, a także skomplikowane badania eksperymentalne z udziałem częstokroć „domowo” modyfikowanego sprzętu badawczego lub też nowych metod badawczych, tu m.in. na bazie mikroskopii sił atomowych czy synchrotronów. I wreszcie stosowane metody obliczeniowe to symulacje za pomocą metod DFT lub metody uczenia maszynowego. Z pewnością jest jeszcze wiele do odkrycia!

Opisywane badania mogły zostać zrealizowane dzięki wsparciu finansowemu otrzymanemu z Narodowego Centrum Nauki (NCN) w Krakowie (grant Opus), grantów z programu IDUB realizowanego obecnie na Uniwersytecie Warszawskim, a także grantów dostępowych do pomiarów XAS w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego „Solaris” w Krakowie. Osoby zainteresowane tą tematyką serdecznie zapraszam do współpracy naukowej w celu dalszego zgłębiania tajemnic materiałów 2D. Więcej informacji na stronie: <https://szoszlalab.ckc.uw.edu.pl/>.

Literatura

- [1] *Microscale insight into oxidation of single MoS_2 crystals in air*, Journal of Physical Chemistry C, 121, 26027-26033 (2017).
- [2] *Microscopic kinetics of heat-induced oxidative etching of thick MoS_2 crystals*, Journal of Physical Chemistry C, 123, 22123-22129 (2019).
- [3] *Direct identification of surface bound MoO_3 on single MoS_2 flakes heated in dry and humid air*, Advanced Materials Interfaces, 2100328, 11 pages (2021);
- [4] *MoS_2 oxidative etching caught in the act: formation of single $(\text{MoO}_3)_n$ molecules*. Nanoscale Advances, 4(21), 4517-4525 (2022).
- [5] *Detailed work function and structural investigations of layered MoO_3 onto SiO_2 and MoS_2 in air*. Applied Surface Science, 669, 160578 (2024).
- [6] *Thermochemical nanolithography and hot plate heating of 2D MoS_2 and CrSBr flakes in air*. Journal of Physical Chemistry Letters, 17, 1136-1146 (2026).