

Warszawa, 12 listopada 2024

Prof. dr hab. Marek Godlewski
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
02-668 Warszawa
Al. Lotników 32/46

Recenzja pracy doktorskiej
mgr Aleksandra Rodka zatytułowanej
**„Badania dynamiki ekscytonów w dwuwymiarowym
półprzewodniku z gazem nośników”**

Praca wykonana została w Instytucie Fizyki Doświadczalnej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Piotra Kossackiego oraz dr hab. Tomasza Kazimierczuka. Praca składa się z siedmiu rozdziałów i dwóch dodatków. Napisana jest bardzo starannie

Przedstawiona do recenzji praca doktorska jest pracą zespołową. Dobrze to dokumentuje rozdział drugi. W rozdziale tym opisane są badane próbki. Badane materiały otrzymano od prof. Watanabe i prof. Taniguchi. Użyta w pracy „kanapka” hBN/MoSe₂/hBN przygotowana została przez dr. Karola Nogajewskiego. Z kolei struktury z kontaktami elektrycznymi przygotowane zostały dr James’a Howarth’a z National Graphene Institute na Uniwersytecie w Manchester. Również część charakteryzacji wykonały inne osoby niż doktorant – na przykład pomiary AFM, które wykonano w celu określenia grubości badanych struktur. W dalszej części doktoratu podane są kolejne nazwiska osób z którymi doktorant współpracował. Powyższa sytuacja jest jednak typowa dla prac doświadczalnych i nie stanowi mojego zarzutu do złożonej rozprawy. W szczególności, że w pracach zawierających wyniki doktoratu mgr Aleksander Rodek jest pierwszym autorem, co podkreśla jego znaczącą rolę w prowadzonych badaniach.

Zwykle pisząc recenzję nie opisuję zawartości kolejnych rozdziałów. W tym przypadku odejdę od tej zasady ponieważ zawartość każdego rozdziału jest istotna i opisane są tam wyniki kluczowe dla dysertacji. W ocenie doktoratu istotny jest także rozdział pierwszy, w którym przedstawione jest fachowo napisane wprowadzenie do właściwości badanego układu 2D – monowarstw MoSe₂. W moim odczuciu rozdział ten potwierdza znakomite opanowanie przez kandydata podstaw fizycznych badanego układu i zjawisk.

W ramach rozdziału drugiego, oprócz opisu badanych próbek, autor opisuje sposób wyznaczania koncentracji nośników (elektronów) oraz przedstawiono wyniki pomiarów mikro-fotoluminescencji (PL), widm odbicia oraz ich analizę. Wykonano także tzw. mapowanie widm PL w celu wyboru obszaru próbki wykazującego najwyższej jakości widmo PL – intensywne i wąskie linie PL. Obserwowane różnice w widmie PL (pozycja i szerokość) wynikały z naprężeń/niejednorodności w badanych próbkach. Przy okazji mam pytanie dotyczące stosowanej w pracy analizy widm. Jeśli rzeczywiście próbki są niejednorodne to może celowe byłoby przyjęcie w analizie widm PL formy gaussowskiej linii PL zamiast lorentzowskiej?

W wyniku interferencji promieniowanie z różnych warstw badanych próbek obserwowano zaburzony (nałożone interferencje) kształt widm PL. Autor opisuje triki eksperymentalne prowadzące do wyeliminowania tego zjawiska.

Następnie wykonano pomiary tych samych widm (PL i odbicie) dla próbek z przyłożonym napięciem do bramki, pomiary wykonane w celu określenie wpływu swobodnych nośników (elektronów) na widma optyczne. Zaobserwowano ciekawy wpływ pojawiania się swobodnych elektronów na stosunek intensywności widma ekscytonów – ekscytronu neutralnego (X) i ujemnie naładowanego (X^-). W miarę zwiększania koncentracji elektronów intensywność PL ekscytronu neutralnego maleje, a ekscytronu ujemnie naładowanego rośnie. Wydawałoby się, że jest to oczywista obserwacja, ale tak nie jest. Bardzo ciekawą konkluzją tej części pracy jest wykazanie, że zmiany intensywności linii PL nie skalują się ze zmianami koncentracji elektronów. Autor rozprawy tłumaczy ten efekt koniecznością uwzględnienia dodatkowych procesów relaksacji gorących fotonosników (generowanych przy pobudzaniu ponad barierę), przez różnice w czasach rekombinacji promienistej X i X^- , lub przez obecność kanałów rekombinacji niepromienistej.

W rozdziale trzecim przedstawiono badania dynamiki ekscytonów neutralnych w próbce bez kontaktów elektrycznych. Pomiary ultraszybkiej relaksacji ekscytonów X wykonano za pomocą rezonansowych pomiarów typu pompa-sonda stosując różne opóźnienia pomiędzy pulsami „pompa” i „sonda”, od ujemnych (puls „sonda” przed pulsem „pompa”) do dodatnich, badając dynamikę zaniku generowanych światłem ekscytonów X .

W celu analizy otrzymanych wyników użyto dwie metody teoretyczne opisu widm. Pierwsza z nich oparta była o technikę macierzy przejścia. Bardzo ciekawą obserwacją tej części rozprawy było wykazanie konieczności wprowadzenia dodatkowej cienkiej warstwy powietrza (~ 70 nm) pomiędzy monowarstwą MoSe_2 a górnym płatkim hBN. Autor wiąże tą obserwację z obecnością bąbelków powietrza w próbce pomiędzy tymi warstwami. Druga użyta metoda analizy wyników (transformacji Kramersa-Kroniga) dała analogiczne wyniki/wnioski.

Przeprowadzona analiza kształtu linii PL umożliwiła określenie widm absorpcji, a z nich koncentracji generowanych światłem ekscytonów. Do analizy dynamiki procesów generacji i rekombinacji zastosowano rezonansową (rezonansowe pobudzenie ekscytonów X) metodę pompa-sonda. Użyty czas trwania impulsów laserowych był krótszy niż czas dekoherencji przejścia optycznego T_2 ekscytonów X.

Na podstawie analizy widm wyznaczono czasy dekoherencji T_2 , które wynosiły odpowiednio 280 ± 30 fs dla próbki z hBN i 140 ± 40 fs bez przekładki hBN. Zgodnie z oczekiwaniami krótszy czas dekoherencji (zaniku) T_2 odpowiadał szerszej linii spektralnej w widmie PL ekscytonów X. Na podstawie tej analizy wyznaczono siłę oddziaływań ekscyton-ekscyton. W konsekwencji silnych oddziaływań Coulombowskich oddziaływania pomiędzy ekscytronami są nieliniowe. Na przykład przy zwiększaniu koncentracji (intensywniejsze pobudzenie optyczne) ekscytonów neutralnych, rosła energia przejścia, a także, na skutek efektywnego rozpraszania pomiędzy ekscytonami zaobserwowano utratę koherencji

Bardzo ciekawym wynikiem tej części rozprawy był zaproponowany model teoretyczny rozpatrujący efekty pola lokalnego. Oprócz przesunięcia w energii linii PL i jej poszerzenia, zaobserwowano dodatkowe minimum pojawiające się na niskoenergetycznym zboczu rezonansu. Wytlumaczenie tego efektu wymagało uwzględnienia oddziaływania światło-materia w obecności silnych oddziaływań ekscytonowych. W tym celu do analizy wyników wprowadzono wspomniany powyżej model pola lokalnego. Ten model teoretyczny (wraz z przeprowadzonymi symulacjami) doktorant opracował we współpracy z grupami prof. Pawła Machnikowskiego i prof. Tilmanna Kuhna. W oparciu o przedstawione symulacje udało się wyznaczyć charakterystyczne skale czasowe zaniku populacji

eksycyonów - czasu życia T_1 , czasu dekoherencji T_2 oraz czasu rozpraszania międzydolinowego.

Ciekawym stwierdzeniem zawartym w rozdziale drugim jest, że zmiany czasu życia T_1 w różnych hetero-strukturach z monowarstwą MoSe_2 otoczoną płatkami hBN są konsekwencją efektu Purcella, polegającego na sprzężeniu z modem wnęki optycznej.

Jeśli chodzi o ekscytyny naładowane (X^-) pomiary ich dynamiki przeprowadzono dla monowarstwy MoSe_2 położonej bezpośrednio na podłożu krzemowe

W rozdziale czwartym autor przedstawia badania dynamiki oraz oddziaływania ekscytonów i swobodnych nośników (elektronów) w monowarstwie MoSe_2 . Badania wykonano z wykorzystaniem rezonansowych (rezonansowe pobudzenie ekscytonów X i X^-) pomiarów pompa-sonda. Badano wpływ elektrostatycznie wyindukowanej elektronów na odpowiedź optyczną stanów ekscytonowych. Jak już omówiono w rozdziale drugim wraz ze wzrostem koncentracji elektronów maleje siła oscylatora ekscytonu neutralnego, czemu towarzyszy rosnący sygnał ekscytonu naładowanego. Obserwowano także przesunięcie widm do wyższych energii oraz poszerzenie spektralne odpowiednich linii PL. Do pomiaru zmiany czasu koherencji wykonano eksperymenty mieszania czterech fal.

Bardzo szczegółowo zbadano procesy prowadzące do selektywnej kreacji ekscytonu naładowanego. Zaobserwowano, że fotokreacji ekscytonu X^- w dolinie K^+ towarzyszy związanie elektronu z doliny K^- , redukując tym samym koncentrację dostępnych elektronów. W konsekwencji maleje absorpcja X^- w dolinie K^+ , która zależy od koncentracji elektronów w przeciwnej dolinie. Równocześnie nie zmienia się koncentracja swobodnych elektronów w dolinie K^+ , a tym samym nie zmienia się absorpcja X^- w dolinie K^- . Podobne efekty tłumaczą zależność pomiędzy intensywnością ekscytonów X i X^- w tej samej dolinie.

Dalsze badania wykonano w funkcji mocy wiązki pompującej, czyli koncentracji kreowanych ekscytonów naładowanych. Zaobserwowano, że rezonans ekscytonu neutralnego ulega albo zawężeniu (w tej samej dolinie) lub poszerzeniu (w przeciwnej dolinie), do tej, w której wytwarzane są ekscytyny naładowane. Dokładniejsza analiza obserwowanych zmian jest utrudniona ze względu na konkurencję dwóch jednoczesnych zjawisk - poszerzenia jednorodnego i niejednorodnego.

Aby zanalizować oba te zjawiska poszerzenia linii spektralnych i aby określić wpływ nośników (elektronów) na te zjawiska wykonano pomiary mieszania czterech fal. Zjawiska badano przy różnych polaryzacjach pobudzenia. Dla ekscytonu neutralnego zaobserwowano wzrost intensywności w przypadku zgodnych orientacji polaryzacji kołowych wiązek lasera. Następnie przeprowadzono czasowo-rozdzielcze pomiary pompa-sonda przy selektywnym pobudzaniu ekscytonu naładowanego. Obserwowane zmiany spektralne przejść ekscytonowych powiązano ze zmianami koncentracji nośników swobodnych, spowodowaną ich relaksacją między-dolinową. Zjawisko to analizowano stosując równania stanu. Ciekawą konkluzją tej analizy jest stwierdzenie, że relaksacja między-dolinowa ekscytonu naładowanego nie wpływa na koncentrację nośników swobodnych.

Następnie, z analizy czasu zaniku PL wyznaczono czas życia ekscytonów naładowanych. W tym celu wykorzystano pomiary z wykorzystaniem kamery smugowej. Pomiary wykonano dla różnych napięć bramki, czyli różnych koncentracji nośników. Wykazano, że wraz z zapełnianiem pasma przewodnictwa czas relaksacji (czas życia) spada. W celu analizy zjawiska uwzględniono zjawiska rekombinacji promienistej oraz nieradiacyjnej ekscytonu naładowanego.

Zmierzona dynamika widm PL jest dwuetapowym procesem - wytworzone optycznie ekscytony neutralne generują ekscytony naładowane poprzez wychwyt nośników swobodnych. Następnie zachodzi relaksacja między-dolinowa swobodnych elektronów. W konsekwencji analizę zmierzonej dynamiki PL przeprowadzono używając modelu uwzględniającego następujące mechanizmy relaksacyjne/procesy: a) relaksację między-dolinową ekscytonów neutralnych, b) formację ekscytonu naładowanego, c) czas rekombinacji ekscytonów neutralnych, d) zanik ekscytonów naładowanych, e) relaksację między-dolinową swobodnych nośników.

Z przeprowadzonej analizy wynika, że przy zwiększaniu napięcia bramki rośnie efektywność relaksacji ekscytonu neutralnego, za co odpowiada rosnąca efektywność formowania ekscytonów X^- . Tutaj mam pytanie. Dlaczego w dyskusji wyników nie uwzględniono zjawiska Augera polegającego na nieradiacyjnej rekombinacji ekscytonu z przekazem energii do swobodnych elektronów.

Niestety odpowiednie analizy przy ujemnym napięciu bramki (reżim dziurowy) nie były możliwe.

W rozdziale piątym przedstawiono badania wpływu swobodnych nośników (elektronów) na dynamikę populacji i koherencji ekscytonów w warstwie MoSe₂. Pomiary wykonano wykorzystując technikę mieszania czterech fal. Pomiary te wykonano podczas stażu badawczego doktoranta laboratorium w instytucie N'eele w Grenoble we Francji przy współpracy dr hab. Jackiem Kasprzaka. Ich analizę teoretyczną wykonali dr Thilo Hahn oraz dr Daniel Wigger.

Wykonano badania wpływu swobodnych nośników na ultraszybką dynamikę koherencji i na populację ekscytonów w pojedynczej warstwie MoSe₂. Rosnąca koncentracja elektronów prowadzi do skrócenia czasów dekoherencji T_2 oraz zaniku T_1 , zarówno dla ekscytonów X jak i X^- . Obserwowane zjawiska miały różne wytłumaczenia. W przypadku ekscytonu neutralnego skrócenie czasu T_2 wynikało ze skrócenia jego czasu życia. Z kolei dla ekscytonu naładowanego to skrócenie wynika głównie z rosnącej efektywności procesów rozpraszania elastycznego.

W rozdziale szóstym przedstawiono wyniki badań PL i dynamiki procesów rekombinacyjnych w monowarstwie MoSe₂ w obecności silnego pola magnetycznego, opisane doświadczenia prowadzono wspólnie z dr. Kacprem Oreszczukiem i dr. Dipankarem Jana w Laboratorium Wysokich Pól Magnetycznych (LNCMI) w Grenoble we Francji w ramach współpracy Europejskiego Laboratorium Pól Magnetycznych (EMFL). Pomiary wykonano przy napięciu bramki -5 V, co odpowiadało neutralnemu reżimowi naładowania. Obserwowane zmiany energii linii PL ekscytonów X i X^- wynikały z efektu Zeemana. Absolutna wartość przesunięcia podpasem w polu magnetycznym jest większa dla pasm walencyjnych niż dla pasm przewodnictwa. W konsekwencji wybierając kierunek pola magnetycznego i polaryzację pobudzenia możemy regulować intensywność sygnałów PL ekscytonowych i ich pochodzenie. Na przykład przy dodatnim polu magnetycznym elektrony relaksują do podpasma w dolinie K^- . W tych warunkach zwiększa się intensywność sygnału X^- w dolinie K^+ . Taki efekt może być zaobserwowany wyłącznie dla ekscytonu ujemnie naładowanego. Pomiar ten potwierdza więc przyjętą doktoracie identyfikację pasm ekscytonowych.

Pomiary kinetyk PL wykonano z wykorzystaniem kamery smugowej najpierw bez pola magnetycznego dla napięcia bramki -5 V. Zaobserwowano, że ekscyton neutralny zanika dużo szybciej niż naładowany. Następnie przeprowadzono pomiary zaniku luminescencji X^- w polu magnetycznym dla dodatnich napięć bramki. Informację o czasie życia X można otrzymać analizując narastanie sygnału X^- . Zaobserwowano wyraźne skrócenie czasu zaniku ekscytonów X^- przy zwiększaniu koncentracji elektronów, jak już raportowano w rozdziale 4.

Muszę jednak zaznaczyć, że praca nie straciłaby na wartości gdyby pominąć wyniki pomiarów w polu magnetycznym. Konkluzja, że w doktoracie badano ekscytony ujemnie naładowane jest dosyć trywialna (patrz wpływ znaku napięcia na bramce), a pomiary kinetyk nie wnoszą istotnie nowych informacji.

W rozdziale siódmym autor podsumowuje otrzymane wyniki. Absolutnie zgadzam się ze stwierdzeniem doktoranta, że **przedstawione w rozprawie wyniki stanowią istotny wkład w zrozumienie procesów rekombinacyjnych w badanych układach z uwzględnieniem skomplikowanych oddziaływań wielo-ciałowych**. Praca ma duże znaczenie poznawcze. Ponadto w pracy zastosowano szereg technik pomiarowych, jak i zaawansowaną analizę uzyskiwanych wyników. Doktorant wykazał się dużą wiedzą w zakresie wykonanych badań.

Duże wrażenie zrobiła na mnie skomplikowana analiza czasowej ewolucji spektralnej i dynamiki zaniku ekscytonów. Badane procesy zostały opisane między innymi przy pomocy modelu pola lokalnego, co skutkowało wyznaczeniem czasów życia oraz rozpraszania między-dolinowego ekscytonów. To oryginalne osiągnięcie doktoranta. Ponownie podkreślam, że praca ma duże znaczenie poznawcze i zawiera szereg nowych, oryginalnych wyników badawczych.

Do pracy dołączone są dwa dodatki, w tym opis stosowanej metody pomiarowej mieszania czterech fal (dodatek zatytułowany „**Heterodynowa Interferometria Spektralna Mieszania Czterech Fal**”), spis dorobku naukowego doktoranta oraz obszerna bibliografia (97 pozycji).

Jeśli chodzi o dorobek doktoranta to jest on wyróżniający. Doktorant jest autorem 13 prac naukowych, z tego w 5-ciu pracach jest pierwszym autorem. Są to publikacje w pismach o wysokich współczynnikach cytowalności – 2 prace opublikowane są w piśmie Nanophotonics (IF=6.5), a jedna w 2D Materials (IF=4.5). Doktorant jest ponadto pierwszym autorem 12 referatów na konferencjach międzynarodowych, w tym czterech na ICPS i jednej na E-MRS Fall Meeting.

Podsumowując, uważam, że praca doktorska mgr. Aleksandra Rodka spełnia wszystkie wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 186 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 poz. 472 z dnia 10 marca 2023).

Jednocześnie nie mam wątpliwości, że złożona praca nie tylko pełnia wszystkie wymogi formalne, ale jest także wyróżniająca. Podstawą mojego wniosku o wyróżnienie jest bardzo wysoki poziom naukowy przedstawionych badań, wykorzystanie szeregu bardzo zaawansowanych technik pomiarowych, a także bardzo zaawansowana analiza uzyskanych wyników.

