



Wrocław, 11.08.2025

Dr hab. inż. Joanna Jadczyk, profesor uczelni
Katedra Fizyki Doświadczalnej
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska

Recenzja pracy doktorskiej Pani magister Katarzyny Ludwiczak

pt. „Epitaxial Hexagonal Boron Nitride: from Color Centers to Wafer Scale Hetero-structures”

Rozprawa doktorska magister Katarzyny Ludwiczak podejmuje tematykę potencjalnych zastosowań heksagonalnego azotku boru (hBN) w optoelektronice zarówno w skali makro na podstawie charakterystyki właściwości fizycznych heterostruktur złożonych z wielkopowierzchniowych warstw hBN i MoSe₂, jak i w skali nano, skupiając się na badaniu oddziaływań pomiędzy centrami barwnymi w epitaksjalnych warstwach hBN i dwuwymiarowymi kryształami warstwowymi o własnościach magnetycznych. Praca została wykonana na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Wysmołka oraz dr hab. Johanesa Bindera, pełniącego funkcję promotora pomocniczego.

Heksagonalny azotek boru o silnych wiązaniach kowalencyjnych sp^2 w płaszczyźnie warstwy i słabych wiązaniach van der Waalsa między kolejnymi warstwami to materiał o unikalnych właściwościach optycznych, charakteryzujący się szeroką przerwą energetyczną wynoszącą około 6 eV. Warstwowa budowa oraz brak tzw. wolnych wiązań pozwala na elastyczną integrację tego materiału z różnymi kryształami dwuwymiarowymi o budowie warstwowej, co sprawia, że jest on niezastąpionym elementem heterostruktur van der Waalsa. Ponadto, ze względu na obecność defektów punktowych, które mogą być aktywne optycznie, hBN ma potencjalne zastosowanie w technologiach kwantowych. Emisja światła z centrów barwnych w hBN może być kontrolowana poprzez zmianę warunków otoczenia, wprowadzenie naprężenia lub oddziałujące pola elektryczne i magnetyczne, co sprawia, że ten materiał może być wykorzystany jako nano-sensor.

Rozprawa doktorska Pani magister Katarzyny Ludwiczak dotyczy aktualnych zagadnień inżynierii heterostruktur złożonych z ultracienkich warstw azotku boru oraz inny materiałów warstwowych takich jak półprzewodzący MoSe_2 czy materiały o własnościach magnetycznych; CrBr_3 i CrPS_4 . Praca koncentruje się zarówno na badaniach podstawowych, przedstawiając fundamentalne właściwości defektów punktowych emitujących światło półprzewodniku o szerokiej przerwie energetycznej (hBN) jak i na optymalizacji metod wzrostu wielkopowierzchniowych, jednorodnych, wysokiej jakości monowarstw. Przedstawiona rozprawa doktorska potwierdza ogólną wiedzę doktorantki w dyscyplinie nauki fizyczne oraz samodzielność prowadzenia pracy eksperymentalnej, w szczególności wykorzystania zaawansowanych metod spektroskopii optycznej i spektroskopii Ramana do charakteryzacji struktur. Autorka przygotowała również struktury do badań eksperymentalnych za pomocą eksfoliacji mechanicznej oraz delaminacji i transferu wielkopowierzchniowych warstw hBN na podłoża SiO_2/Si .

Przedstawiona rozprawa doktorska ma przejrzystą strukturę i napisana jest poprawnym językiem. *Rozdziały* od 1 do 4 przedstawiają motywację, podstawy teoretyczne i przegląd badanych materiałów, a także metody ich wytwarzania i charakteryzacji. *Rozdział 5* opisuje wykorzystane układy pomiarowe, a także opracowaną technikę transferu wielkopowierzchniowych warstw hBN, która jest kluczowa dla innych elementów pracy. *Rozdział 6 i 7* stanowią najważniejszą część rozprawy prezentując kluczowe wyniki dotyczące badań eksperymentalnych przeprowadzonych nad heterostrukturami zawierającymi hBN oraz inne materiały 2D.

W *Rozdziale 6* opisano hetero-epitaksjalną metodę wzrostu, pozwalającą na wytwarzanie wielkopowierzchniowych monowarstw diselenku molibdenu (MoSe_2), testując funkcjonalność epitaksjalnych warstw hBN jako podłoży, które znacznie poprawiają jakość hodowanych monowarstw. Wyniki przedstawione w *Rozdziale 6* opisują dwa podejścia; pierwsze testujące wzrost MBE warstw MoSe_2 bezpośrednio na wyhodowanych metodą MOVPE warstwach hBN na podłożach szafirowych oraz drugie, alternatywny wzrost na warstwach hBN przeniesionych na inne podłoże (SiO_2/Si). W pierwszym podejściu wykazano, że najlepszą jakość optyczną struktur MoSe_2 uzyskuje się w przypadku najcieńszych warstw azotku boru (około 1.5 nm). Drugie podejście pozwoliło na wygładzenie tzw. „zmarszczek” na powierzchni hBN, co było kluczowym czynnikiem decydującym o wysokiej jakości wzrastanych metodą MBE warstw MoSe_2 oraz całej heterostruktury MoSe_2/hBN . Porównawcze badania właściwości optycznych dwóch typów przygotowanych struktur wykazały, że średnia szerokość linii emisyjnych w MoSe_2 uzyskana dla wzrostu na eksfoliowanych warstwach azotku boru jest mniejsza niż w przypadku wzrostu na warstwach epitaksjalnych, natomiast rozrzut pozycji energetycznej oraz

szerokości linii emisyjnych przejść ekscytonowych jest znacznie mniejszy dla struktur MoSe₂ wyhodowanego na epitaksjalnym hBN. Co istotne, analiza własności optycznych otrzymanych heterostruktur na podstawie ich widm fotoluminescencji, przedstawiona w *Rozdziale 6*, wykazała, że struktury MoSe₂ wyhodowane metodą hetero-epitaksjalną charakteryzują się szerszymi liniami ekscytonowymi (11- 15 meV) niż struktury przygotowywane za pomocą eksfoliacji mechanicznej kryształów objętościowych (2-5 meV), ale wykazują znacznie lepszą jednorodność na całej powierzchni struktury. Mapy widm fotoluminescencji otrzymanych struktur w skali mikro i makro pokazały, że właściwości optyczne struktur epitaksjalnych są jednorodne, a możliwość wielokrotnego powtarzania wzrostu w tych samych warunkach sprawia, że opisane metoda wytwarzania struktur jest realnym rozwiązaniem dla zastosowań optoelektronicznych. Dodatkowo, przeniesienie warstwy hBN na podłoże Si/SiO₂ umożliwiło przygotowanie heterostruktur z kontaktami elektrycznymi. W badaniach widm fotoluminescencji zależnych od napięcia bramki zademonstrowano elektryczną kontrolę koncentracji nośników ładunku w warstwach MoSe₂ wyhodowanym na hBN o dużej powierzchni.

W *Rozdziale 7* przedstawiono badania własności optycznych oraz dynamiki sieci krystalicznej heterostruktur złożonych z hBN oraz dwuwymiarowych materiałów magnetycznych takich jak CrBr₃ i CrPS₄. Zaproponowano scenariusz oddziaływań pomiędzy centrami barwnymi w epitaksjalnym hBN a dwuwymiarowymi kryształami o własnościach magnetycznych. Dzięki wykorzystaniu metod optycznej spektroskopii zbadano dwa istotne efekty fizyczne. Pierwszy efekt dotyczył korelacji pomiędzy zmianą pozycji energetycznej przejść optycznych związanych z defektami punktowymi w warstwach hBN a temperaturą charakteryzującą przejście fazowe w badanym materiale magnetycznym. Dla heterostruktur CrBr₃/hBN wyznaczono przesunięcie energii emisji związanej z defektem punktowym (1.797 eV) w hBN o około 1 meV dla temperatur w zakresie 35-37 K, co zgodziło się z wartością temperatury Curie oszacowaną z ewolucji energii fononów A_g i E_g w funkcji zmiennej temperatury w widmach Ramana CrBr₃. Dla defektu punkowego w heterostrukturze hBN/CrPS₄/hBN (1.87 eV) umieszczonego na krawędzi płatka CrPS₄, prostopadle do osi *b*, zaobserwowano liniowy wzrost energii emisji poniżej temperatury Neela (35 K) wynoszący około 1.5 meV. Dla głębszego zrozumienia efektu w strukturach hBN/CrPS₄ przeprowadzono badania własności optycznych emiterów w zmiennym polu magnetycznym, z czym związana była obserwacja drugiego efektu dotyczącego nagłej zmiany energii i spadku intensywności emisji związanej z defektami hBN dla pól magnetycznych, odpowiednio; o wartości 1.1 T oraz z zakresu 0.5-0.7 T. Obserwacja ta została powiązana z procesem odwróceniem kierunku spinu z prostopadłego do warstwy do

kierunku w płaszczyźnie warstwy, zwanego przejściem typu „spin-flop” w materiale magnetycznym CrPS₄, które według doniesień literaturowych zachodzi dla pól w zakresie 0.6-1.2 T. Obserwowane przesunięcie energii emisji emitiera rzędu 1.3-1.5 meV było porównywalne do tego zarejestrowanego w badaniach zależnych od temperatury.

Poniżej przedstawiam kilka uwag dotyczących wyników przedstawionych w rozprawie.

Rozdział 6:

- (1) Współczynnik intensywności emisji trionu oraz ekscytynu często skorelowany jest z koncentracją nośników ładunku w monowarstwie. Dodatkowym i uzupełniającym kryterium jest także różnica energii pomiędzy kompleksem naładowanym oraz neutralnym ($\Delta E = E_X - E_C \sim E_B + E_F$). Z Tabeli 6.4 wynika, że dla MoSe₂/MOVPE hBN $\Delta E = 28.8$ meV, a dla MoSe₂ wzrastanym na eksfoliowanym hBN $\Delta E = 26.6$ meV. Przyjmując energie wiązania dodatnich i ujemnych trionów (E_B) według pracy *Nature Communications volume 12, Article number: 6131 (2021)* można oszacować położenie poziomu Fermiego. Jak różnica ΔE koreluje się ze stosunkiem intensywności trion-ekscytyn dla widm fotoluminescencji przedstawionych na Rys. 6.12?
- (2) Czy są mierzalne subtelne zmiany ΔE dla struktury z kontaktami elektrycznymi dla zmiany stosunku intensywności emisji trionu i ekscytynu? Jak wygląda zależność tego stosunku intensywności dla wykorzystanych napięć V_G ?

Rozdział 7:

- (1) Na Rys. 7.10 przedstawiony jest histogram rozkładu energii emisji emiterów związanych z defektami w hBN w obszarze spektralnym 1.76-1.95 eV. Następnie na Rys. 7.11 c zaprezentowane są dwa typy widm charakterystycznych dla emisji defektów. Dla typu I, w widmach PL dominuje w intensywności ostra i wąska linia emisyjna przy energii około 1.71 eV. Dlaczego nie została ona uwzględniona w histogramie?
- (2) Na stronie 132, w przedostatnim akapicie pojawia się stwierdzenie, że intensywność linii emisyjnej przy energii około 1.88 eV w funkcji pola magnetycznego jest odmiennie niż dla pozostałych emiterów (powyżej wartości pola odpowiadającego przejściu „spin-flop” intensywność tej linii emisyjnej spada znacznie szybciej). Jest to trudne do przeanalizowania na mapach intensywności przedstawionych na Rys. 7.27 a i b. Warto wykreślić zależność intensywności emitiera przy 1.88 eV na tle innych emiterów i zaprezentować w trakcie dyskusji podczas publicznej obrony.

Uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w § 21 pkt 2–4 Załącznika nr 1 do uchwały nr 157 Senatu Uniwersytetu Warszawskiego z dnia 29 czerwca 2022 r. Wyniki badań zebrane w pracy zostały opublikowane w dwóch czasopismach naukowych *ACS Applied Materials & Interfaces*, gdzie doktorantka jest pierwszym autorem. Trzecia praca jest w przygotowaniu. Doktorantka prezentowała swoje wyniki również na kilku konferencjach międzynarodowych i krajowych. Wnioskuje zatem o dopuszczenie Pana magister Katarzyny Ludwiczak do publicznej obrony rozprawy doktorskiej. Uważam również, że rozprawa zasługuje na wyróżnienie ze względu na przeprowadzenie dokładnej analizy właściwości optycznych struktur MoSe₂/hBN, pozwalającej na optymalizację metod wzrostu na dużych powierzchniach wysokiej jakości monowarstw, uwzględniająca ograniczenia dotyczące rozmiaru, jednolitości i powtarzalności. Takie podejście jest niezbędne do wszelkiego skalowalnego wykorzystania materiałów 2D w rzeczywistych urządzeniach.

Medroh