

Warszawa, 26 czerwca 2023

Prof. dr hab. Marek Godlewski
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej

Mgr. Kacpra Oreszczuka

zatytułowanej:

„Dynamika kompleksów ekscytonowych w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych”

W dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych

Praca doktorska Pana mgr. Kacpra Oreszczuka wykonana została na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Promotorem rozprawy jest Profesor dr hab. Piotr Kossacki.

Wstęp

Złożona praca doktorska dotyczy bardzo aktualnej tematyki – otrzymywania monowarstw wybranych materiałów (w tym przypadku MoSe_2) i ich charakteryzacji. Po „burzliwym” okresie badań grafenu i wielkich oczekiwań dotyczących możliwych zastosowań tego materiału okazało się, że takich materiałów (monowarstwowych) jest znacznie więcej, co zapoczątkowało intensywny rozwój zarówno technologii tych materiałów jak i postęp w zrozumieniu ich właściwości.

Pierwsze prace wykonywane były na warstwach otrzymywanych w dosyć prymitywny sposób – eksfoliacja. Następnie dla wybranych materiałów opracowywano nowoczesne metody technologiczne ich wytwarzania. Podobnie jest w złożonym doktoracie. Autor doktoratu badał najpierw próbki otrzymywane metodą eksfoliacji, a następnie unikatowe materiały wytwarzane w macierzystej jednostce z wykorzystaniem technologii MBE.

Zanim przystąpię do formalnego opisu uzyskanych wyników chcę podkreślić, że praca zawiera wiele ważnych i oryginalnych wyników, w szczególności spełniania (w moim odczuciu z dużym nadmiarem!) poniższe warunki formalne:

1. Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.
2. Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego albo oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej.

Jeśli chodzi o wymóg pierwszy doktorant prezentuje w rozprawie zaawansowaną analizę wyników jednoznacznie potwierdzającą jego głębokie zrozumienie badanych zagadnień. Ponadto (wymóg drugi) oprócz bardzo zaawansowanej analizy wyników omówione jest w rozprawie możliwe wdrożenie praktyczne badanego materiału – hybrydowa dioda μ -LED. Jest to ciekawe i ważne osiągnięcie autora rozprawy.

Cele rozprawy

Na stronie 15 rozprawy („Cele naukowe i struktura pracy”) autor doktoratu przedstawia cele pracy i motywację podjęcia badań.

Celem pracy było (cytuję za autorem doktoratu) zrozumienie mechanizmów oddziaływań i procesów ekscytonowych w monowarstwach półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych (badano MoSe_2). W rozprawie badana była dynamika oddziaływań nośników w monowarstwowym MoSe_2 , w szczególności przebieg procesów formowania i relaksacji kompleksów ekscytonowych – ekscytonów neutralnych i naładowanych. W pracy autor przedstawia rozbudowany model opisujący te zjawiska. Bardzo pozytywne wrażenie robi analiza właściwości monowarstw wytwarzanych, w macierzystej jednostce doktoranta, z wykorzystaniem technologii MBE. Doktorant ponadto sprawdził praktyczne zastosowania otrzymywanych nanostruktur w postaci sterowanych elektrycznie przyrządów - modułów z diodą świecącą umieszczoną pod warstwą materiału aktywnego optycznie. W rozprawie zbadano działanie prototypów urządzeń zawierających

monowarstwy dichalkogenków metali przejściowych do zastosowań jako emitery pojedynczych fotonów.

Już na tym etapie recenzji zaznaczam, że wymienione powyżej cele rozprawy zostały zrealizowane. **Praca zawiera wiele ważnych wyników naukowych i kwalifikuje się do wyróżnienia.**

Konstrukcja pracy doktorskiej

Praca jest poprzedzona krótkim streszczeniem, w tym w języku angielskim. Zasadnicza część pracy składa się z 7-miu rozdziałów, *Podsumowania* (Rozdział 8.) i z obszernego spisu literatury (123 pozycje). Poniżej podaję konstrukcję pracy: Rozdział 1. - *Wprowadzenie*, Rozdział 2. - *Próbki*, Rozdział 3. - *Techniki eksperymentalne*, Rozdział 4. - *Podatność magnetyczna gazu elektronowego w MoSe_2* , Rozdział 5. - *Dynamiki ekscytonów w monowarstwie MoSe_2* , Rozdział 6. - *Relaksacja wzbudzeń w próbkach epitaksjalnych MoSe_2* , Rozdział 7. - *Urządzenia hybrydowe oparte na $\mu\text{-LED}$* . Na końcu rozdziałów omawiających uzyskane wyniki badań umieszczane są podsumowania omawiające najważniejsze wyniki danej części doktoratu. Na końcu rozprawy, jak zaznaczyłem powyżej, podana jest obszerna bibliografia.

Podsumowanie najważniejszych wyników rozprawy

Jestem pod dużym wrażeniem wiedzy autora rozprawy na temat podjętych zadań. W rozdziale pierwszym („Wprowadzenie”) autor rozprawy przedstawia krótkie wprowadzenie do tematyki badań - opis właściwości fizycznych badanych monowarstw. W tej części autor zaznacza także, że po „odkryciu” grafenu wykazano, że kilkadziesiąt innych związków wykazuje podobne właściwości i może występować w postaci monowarstw. Do tej grupy należy badany w rozprawie związek MoSe_2 . Jest to ciekawy związek charakteryzujący się „prostą” przerwą energetyczną, a także tzw. „jasnym podstawowym stanem ekscytonowym”. Energia wiązania ekscytonu jest bardzo duża (ok. 200 meV) co umożliwia zaawansowane prace badawcze, w tym badanie tzw. rydbergowskich stanów wzbudzonych. Możliwa jest także obserwacja ekscytonów naładowanych, co umożliwia dokładne badania dynamiki tworzenia stanów ekscytonowych.

W rozdziale drugim (*Próbki*) autor opisuje badane materiały – monowarstwy otrzymywane w procesie eksfoliacji, a także unikatowe próbki otrzymywane w procesie MBE (Podrozdział 2.3). Autor omawia także sposób wytworzenia kontaktów elektrycznych, jak i wytworzone diody LED w postaci układów hybrydowych – pompująca dioda azotkowa i emiter w postaci monowarstw WSe_2 , MoSe_2 , WS_2 lub MoS_2 . Taki układ badano jako potencjalne źródło emisji pojedynczych fotonów.

Rozdział trzeci zawiera krótki opis stosowanych układów pomiarowych, a także opis skonstruowanego układu do sterowania i badania wytwarzanych diod LED.

Kluczowe wyniki rozprawy przedstawione są w następnych rozdziałach – w rozdziałach 4 - 6. Poniżej krótko omawiam ich zawartość skupiając się na dokładniejszym opisie wyników przedstawionych w rozdziale czwartym, który, w moim odczuciu, zawiera najciekawsze wyniki badań. **Już w tym momencie podkreślam, że w rozdziałach 4 – 6 przedstawione są bardzo zaawansowane wyniki pomiarów badanych monowarstw i dogłębna ich analiza. Nie mam żadnych uwag krytycznych! Jestem pod wrażeniem doskonałych wyników zaprezentowanych w doktoracie mgr. Oreszczuka!**

W Rozdziale czwartym autor dyskutuje podatność magnetyczną gazu elektronowego w MoSe_2 . Doktorant znakomicie wykorzystał unikatową cechę badanego układu, czyli możliwość elektrycznej kontroli koncentracji nośników (zarówno typu przewodnictwa jak i koncentracji nośników). Ta cecha badanych monowarstw umożliwia szczegółowe badania oddziaływań nośnik - nośnik. Jest to szczególnie ciekawa właściwość badanego systemu dichalkogenku metalu przejściowego. Wynika to z stosunkowo dużej masy efektywnej nośników i niewielkiego ekranowania dielektrycznego.

Zjawisko zwiększenia podatności spinowej dwuwymiarowego gazu nośników można obserwować doświadczalnie na wiele sposobów. Doktorant zaznacza, że często stosowane podejście eksperymentalne – obserwacja wypełnienia poziomów Landaua nie jest najlepsze. Tym samym autor doktoratu zastosował nowatorskie podejście – optyczne pomiary polaryzacji gazu elektronowego. Zmieniając napięcie bramki zmieniano reżim domieszkowania – z typu p, poprzez stan neutralny do stanu typu n. Zmieniając napięcie bramki na dodatnie otrzymano próbki typu n. W takich warunkach badano monowarstwy

MoSe₂. Ten wybór (warstwy typu n) motywowano niestabilnymi właściwościami próbek w reżimie p-typu.

W dalszej części rozdziału omówiono wyniki przeprowadzonych badań efektywnej polaryzowalności gazu elektronowego. Badania polaryzowalności gazu elektronowego opierały się na obserwacji zmian energii rezonansu ekscytonu naładowanego w zależności od koncentracji nośników oraz wartości pola magnetycznego. Uzupełniające pomiary polegały na pomiarach odbicia.

Wyniki pomiarowe podlegały zaawansowanej analizie teoretycznej. Ta analiza umożliwiała wyznaczenie efektywnej wartości g-czynnika gazu elektronowego. Otrzymane wyniki porównano z wynikami teoretycznymi, otrzymanymi na przykład metodami QMC. Wyznaczona w doktoracie wartość pasmowego czynnika Landego dla najniższej doliny pasma przewodnictwa ($g = 2.5 \pm 0.4$.) znacząco różni się od wartości wyznaczonej z obliczeń Ab Initio ($g = 5.48 \pm 0.1$). Podoba mi się podane w doktoracie wyjaśnienie, że ta rozbieżność wynika raczej z ograniczeń metod teoretycznych. **To świetne, że doktorant wierzy w prawidłowość przeprowadzonej przez niego analizy wyników doświadczalnych!**

W rozdziale piątym zatytułowanym *Dynamiki ekscytonów w monowarstwie MoSe₂* autor dyskutuje procesy formowania, relaksacji, rekombinacji i oddziaływania pomiędzy ekscytonami. Przedstawione są wyniki zaawansowanych eksperymentów optycznych, zaczynając od pomiarów z wykorzystaniem kamery smugowej, ale także spektroskopii korelacji wzbudzeń. W przypadku ekscytonów naładowanych badania prowadzono w szerokim zakresie przykładanych napięć do bramki elektrycznej. Pomiary umożliwiły między innymi wyjaśnienie mechanizmu kreacji ekscytonów naładowanych przy pobudzeniu dwoma impulsami. W analizie dynamiki procesów ekscytonowych wzięto pod uwagę procesy typu Augera.

W podrozdziałach 5.5 i 5.6 autor doktoratu przedstawia opracowany model opisu zjawisk dynamicznych (podrozdział 5.5) zastosowany następnie (podrozdział 5.6) do dopasowania do wyników eksperymentalnych. Ciekawą obserwacją jest obserwowane wzmocnienie luminescencji ekscytonów naładowanych tylko w wąskim zakresie napięć bramki elektrycznej. Badano także wpływ mocy pobudzenia. W końcowej części rozdziału piątego autor analizuje ograniczenia zaproponowanego modelu opisu zjawisk optycznych.

W rozdziale szóstym autor opisuje wyniki badań otrzymanych dla próbek epitaksjalnych MoSe₂. Opanowanie technologii wytwarzania takiego materiału uważam za duży sukces grupy wykonawców z Uniwersytetu Warszawskiego. W tej części badań zainteresował mnie zaobserwowany proces termicznie aktywowanego kanału rekombinacji – rekombinacji nieradiacyjnej. Przeprowadzone badania potwierdziły wysoką jakość optyczną i wydajną luminescencję wytwarzanych w procesie MBE monowarstw.

Rozdział siódmy dotyczy weryfikacji możliwości zastosowań praktycznych monowarstw czterech dichalkogenków metali przejściowych – WSe₂, MoSe₂, WS₂ i MoS₂. Wytworzono hybrydowe mikrodiody LED. Dla trzech z badanych monowarstw otrzymano emisję fotoluminescencji pompowaną azotkową diodą LED. Autor doktoratu konkluduje, że takie hybrydowe diody będzie można zastosować jako emitery pojedynczych fotonów.

Rozdział ósmy to podsumowanie osiągniętych wyników i wskazanie najważniejszych osiągnięć doktoratu.

Uwagi, podsumowanie

Biorąc pod uwagę rozmiar rozprawy muszę zaznaczyć, że jest ona napisana bardzo dobrze. Co ważniejsze nie mam żadnych uwag krytycznych do treści/wyników rozprawy. Praca potwierdza dużą wiedzę doktoranta w zakresie prowadzonych badań. **To jest wyróżniająca praca doktorska!**

Podsumowanie recenzji

Podsumowując, uważam że uzyskane w rozprawie wyniki są **bardzo wartościowe**. **Stwierdzam więc, że praca doktorska mgr. Kacpra Oreszczuka spełnia wszystkie wymagania formalne stawiane pracom doktorskim w odpowiednich ustawach. Wnioskuje dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów postępowania. Jednocześnie będąc pod dużym wrażeniem rezultatów zaprezentowanych w doktoracie składam wniosek o wyróżnienie doktoratu.**



Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie

Prace dotyczące fascynujących właściwości fizycznych monowarstw prowadzone są od lat przez wiele laboratoriów badawczych na całym świecie. W pierwszym okresie prace te dotyczyły głównie grafenu, co zaowocowało przyznaniem nagrody Nobla z fizyki. **Przedłożona praca doktorska zawiera wiele nowych, oryginalnych wyników badawczych.** Zaprezentowana analiza uzyskiwanych wyników jest na najwyższym poziomie! Ponadto, co jest nietypowe dla wielu doktoratów, doktorant zainteresował się możliwością praktycznego zastosowania badanych nanostruktur. Wytworzony został prototyp emitery pojedynczych fotonów. **Bardzo wysoko oceniam osiągnięte w doktoracie wyniki.**



