



INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK
INSTITUTE OF PHYSICS, POLISH ACADEMY OF SCIENCES

02-668 WARSZAWA, AL. LOTNIKÓW 32/46
fax: + (48) 22 843 09 26; <http://info.ifpan.edu.pl>

**International Centre for Interfacing Magnetism and Superconductivity
with Topological Matter – MagTop (ON-6)**

Prof. dr hab. Tomasz Wojtowicz, Deputy head of ON-6, Head of Molecular Beam Epitaxy Group
tel. + (48) 22 116 3123; + (48) 500 263 685; e-mail: wojto@MagTop.ifpan.edu.pl
<http://www.magtop.ifpan.edu.pl/> <http://info.ifpan.edu.pl/sdvs/en/on6.2.html>

Warszawa, 18-07-2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Kacpra Oreszczuka

zatytułowanej:

**„Dynamika kompleksów ekscytonowych w monowarstwach
dichalkogenków metali przejściowych”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Kacpra Oreszczuka dotyczy eksperymentalnych badań optycznych własności dwuwymiarowych materiałów warstwowych (tzw. 2D materials) z grupy dichalkogenków metali przejściowych. Praca ta wykonana została w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem promotora prof. dr. hab. Piotra Kossackiego. Większość eksperymentów przeprowadzonych zostało w laboratoriach Wydziału Fizyki UW, a pomiary w obecności silnych pól magnetycznych do 30 T w Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych w Grenoble.

W ostatnich latach obserwuje się bardzo duże zainteresowanie materiałami dwuwymiarowymi, wynikające z jednej strony z ciekawych i bardzo różnorodnych własności materiałów 2D, a z drugiej ze wiązanych z nimi potencjalnymi zastosowaniami w różnych obszarach elektroniki i fotoniki, poczynając od tranzystorów polowych, poprzez emitery światła, ogniwa słoneczne, magnetyczne systemy nanoelektromechaniczne, a kończąc na q-bitach do komputerów kwantowych.

Praca badawcza, która stała się podstawą recenzowanej rozprawy doktorskiej wpisuje się właśnie w tę ciekawą tematykę i dlatego jest zarówno aktualna jak i ważna. Mgr Kacper Oreszczuk podjął się dwóch zadań z zakresu badań podstawowych oraz jednego z zakresu fizyki aplikacyjnej.

Badania podstawowe dotyczyły pomiaru polaryzowalności magnetycznej dwuwymiarowego gazu elektronowego oraz wyznaczenia dynamiki ekscytonów w monowarstwie dwuselenku molidbedu MoSe_2 . Mgr Oreszczuk badał zarówno próbki

MoSe₂ wytworzone przez siebie metodą eksfoliacji, struktury eksfoliowane dodatkowo wyposażone w bramkę elektrostatyczną wytworzone we współpracy z Uniwersytetem w Manchesterze (przez dr. Jamesa Howartha), jak i próbki wyhodowane metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) w Laboratorium Nanotechnologii Półprzewodników i Struktur Półprzewodnikowych Wydziału Fizyki UW przez dr. hab. Wojciecha Pacuskiego. Wybór MoSe₂ jako głównego obiektu badań podyktowany był tym, iż w materiale tym występuje jasny ekscytonowy stan podstawowy, co prowadzi do prostego widma fotoluminescencji.

W obszarze badań aplikacyjnych mgr Oreszczuk zaproponował, wytworzył i zbadał urządzenia hybrydowe bazujące na mikrometrycznych rozmiarów azotkowych diodach świecących (μ -LED), na których powierzchni osadzał przy pomocy eksfoliacji nie tylko MoSe₂, ale także MoS₂, WSe₂ oraz WS₂.

Już na wstępie chciałbym podkreślić, że recenzowaną rozprawę doktorską, a szczególnie przedstawione w niej wyniki naukowe, oceniam nadzwyczaj wysoko i dlatego będę wnioskował o jej wyróżnienie. Moim zdaniem przeprowadzone przez mgr. Oreszczuka oryginalne badania wniosły istotny wkład do rozwoju fizyki materiałów dwuwymiarowych, a także do postępu w obszarze możliwych zastosowań tych materiałów, w szczególności ich zastosowań jako źródeł pojedynczych fotonów sterowanych elektrycznie. Poniżej przedstawię bardziej szczegółowy opis rozprawy, oraz krótkie omówienie kilku najważniejszych wyników oraz zupełnie drobne uwagi, dotyczące jednak jedynie samej formy prezentacji wyników w rozprawie.

Rozprawa doktorska mgr. Kacpra Oreszczuka napisana została w języku polskim, liczy 141 stron (licząc od strony tytułowej) i zawiera obszerne odniesienie do literatury naukowej, obejmujące 123 pozycje bibliograficzne. Składa się ona ze streszczenia (także po angielsku) oraz ośmiu rozdziałów, z których pierwszy jest wprowadzeniem, a ostatni podsumowaniem.

Rozdział pierwszy rozprawy zawiera bardzo krótki, ogólny wstęp dotyczący dwuwymiarowych materiałów warstwowych oraz ich struktury ekscytonowej, a także przedstawienie celów pracy.

Rozdział drugi zawiera opis czterech typów próbek będących obiektem badań oraz metod ich wytwarzania, a w szczególności metody eksfoliacji stosowanej przez autora, próbki z bramką elektrostatyczną umożliwiającą sterowanie poziomem Fermiego, próbek wyhodowanych metodą MBE i wreszcie struktur hybrydowych μ -LED (In,Ga)N/dichalkogenek metalu przejściowego.

Rozdział trzeci zawiera opis technik eksperymentalnych wykorzystywanych podczas badań oraz układów pomiarowych: układu do fotoluminescencji, magnetoodbicia, spektroskopii korelacji wzbudzeń oraz układu do pomiarów struktur hybrydowych zasilanych elektrycznie.

Chciałbym mocno podkreślić, że bardzo doceniam fakt, iż mgr. Oreszczuk nie tylko wykorzystał wcześniej istniejący potencjał badawczy Wydziału Fizyki, ale także wniósł istotny wkład w jego rozbudowę. W szczególności Autor zaprojektował i zbudował

elektryczny zasilacz impulsowy do sterowania diodami μ -LED, który umożliwił mu generację nanosekundowych impulsów światła wzbudzających dichalkogenki. Po drugie, aby móc realizować część swoich pomiarów, np. dotyczących mapowania przestrzennego luminescencji, poszukiwania eksfoliowanych płatków o monoatomowej grubości, regulację współliniowości wiązek czy sterowanie mocą wiązki laserowej, mgr. Oreszczuk wyposażył elementy układów optycznych w silniki krokowe wraz ze sterownikami, posiadającymi odpowiednie algorytmy działania. 15 szt. trójosiowych sterowników autora zostało zainstalowanych w Laboratorium Ultraszybkiej Magnetoospektroskopii oraz Litografii Wydziału Fizyki w istotny sposób usprawniając, a niekiedy wręcz umożliwiając niektóre badania, także prowadzone przez innych badaczy.

W rozdziałach od czwartego do siódmego przedstawione są zasadnicze wyniki badań eksperymentalnych oraz ich interpretacja w ramach zaproponowanych modeli teoretycznych.

Rozdział czwarty dotyczy podatności magnetycznej gazu elektronowego w diselenku molibdenu. Badania prowadzone były z wykorzystaniem struktury z bramką elektrostatyczną, umożliwiającą pomiary w funkcji koncentracji elektronów zmienianej w szerokim przedziale od 0 do $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Najpierw Autor przedstawia charakterystykę struktury bramkowej za pomocą PL i opisuje metodykę wyznaczania koncentracji. Do wyznaczania podatności magnetycznej 2DEG stosuje on dwie metody optyczne, z których pierwsza, tzw. „wysokopolowa” jest metodą nowatorską, zastosowana po raz pierwszy.

W rozdziale piątym mgr Oreszczuk raportuje wyniki badań dynamiki ekscytonów w monowarstwie MoSe_2 . Autor najpierw bada dynamikę relaksacji ekscytonów stosując dwie metody: metodę bezpośrednią z wykorzystaniem kamery smugowej oraz metodę bazującą na wykorzystaniu spektroskopii korelacji wzbudzeń. Jak Autor argumentuje ta druga alternatywna metoda może być stosowana także w przypadku bardzo krótkich czasów zaników fotoluminescencji, w odróżnieniu od metody pierwszej, której stosowalność jest limitowana szybkością rejestracji przez kamerę smugową. Następnie mgr Oreszczuk raportuje wyniki badań procesu formowania ekscytonu naładowanego. W rozdziale tym przedstawiony jest także model teoretyczny opisujący obserwowane eksperymentalnie wyniki oraz jego ograniczenia.

W rozdziale szóstym mgr Oreszczuk rozszerza swoje badania relaksacji wzbudzeń także na próbki MoSe_2 wyhodowane na UW metodą epitaksji z wiązek molekularnych, w przypadku których, metoda bezpośrednia nie zawsze może być zastosowana, gdyż czasy relaksacji są bardzo krótkie, poniżej 1 ps.

Wreszcie w rozdziale siódmym przedstawione są wyniki dotyczące badań struktur hybrydowych obejmujące pomiary luminescencji pobudzonej przez emisję μ -LED zasilanych impulsami prądowymi oraz pomiary korelacyjne emisji z centrów pułpkowych w monowarstwach WSe_2 .

Podczas realizacji dobrze zaplanowanych prac badawczych mgr. Oreszczuk zrealizował postawione w doktoracie cele i uzyskał cały szereg ciekawych i istotnych wyników, z których część wymieniam poniżej:

1. Autor przeprowadził badania polaryzowalności dwuwymiarowego gazu elektronowego zwiększonej w skutek oddziaływań wielociałowych w przedziale niskich i średnich koncentracji elektronów, tj. w obszarze gdzie takie zwiększenie jest szczególnie duże. W tym celu zastosował dwie metody optyczne. Pierwsza z nich jest nową, oryginalną metodą, nazwaną przez autora metodą wysokopolową. Bazuje ona na wyznaczeniu rozszczepienia spinowego na podstawie obserwacji zmiany zachowania rezonansu związanego z ujemnie naładowanymi ekscytonami (X^-) w funkcji koncentracji i pola magnetycznego (do 30 T). Zmiana ta wywołana jest rozpoczęciem obsadzania przez elektrony doliny K^+ . Pomiary uzupełnione zostały podejściem niskopolowym, bazującym na wyznaczaniu polaryzacji gazu elektronowego na podstawie stopnia polaryzacji kołowej rezonansu X^- .

Na podstawie tych badań, dających spójne wyniki, Mgr Orzeszczuk wyznaczył zależność efektywnego g-czynnika elektronów w funkcji ich koncentracji, a następnie dopasowując do tej zależności funkcyjną zależność przewidzianą przez innych autorów metodą „ab initio” oszacował jednocząstkowy g-czynnik elektronów $g_0=2.5$. Wartość ta jest ok. dwukrotnie niższa od wartości przewidywaną przez tę teorię, co jak mgr. Oreszczuk sugeruje, daje wskazanie, że teoria powinna być zmodyfikowana i może dać impuls do dalszego rozwoju teorii.

2. Mgr Oreszczuk przeprowadził obszerne badania procesów formowania i relaksacji kompleksów ekscytonowych w atomowo cienkich eksfoliowanych warstwach $MoSe_2$. Zaobserwował zarówno jedno- jak i dwu-wykładniczą zależność zaniku PL. Oprócz standardowej metody badania czasów zaniku z użyciem kamery smugowej zastosował On także metodę spektroskopii korelacji wzbudzeń. W obszarze dłuższych czasów zaniku luminescencji PL obie metody dały spójne wyniki, tym samym potwierdzając użyteczność tej drugiej, mniej popularnej metody. Jest to szczególnie istotne, gdyż w przypadku bardzo krótkich czasów zaniku tylko metoda korelacyjna może zostać użyta (np. w przypadku $MoSe_2$ wyhodowanego metodą MBE).
3. Z użyciem techniki korelacji wzbudzeń Autor zbadał zależność czasów zaniku ekscytonu naładowanego od koncentracji elektronów, która była regulowana wartością napięcia bramki elektrostatycznej w strukturze użytej w badaniach g-czynnika.
4. Przeprowadzając dokładne badania dla małej czasowej separacji impulsów laserowych mgr Oreszczuk zaobserwował ciekawe zachowanie sygnału korelacji wzbudzeń. W wynikach widać było najpierw wypłaszczenie a następnie wręcz odwrócenie tendencji zmiany sygnału, które zależało od energii lasera pobudzającego. Analiza danych eksperymentalnych pozwoliła Autorowi na

sformułowanie modelu uwzględniającego szereg procesów zachodzących pomiędzy ekscytonami neutralnymi, naładowanymi oraz nośnikami, do których należały: wzbudzenie optyczne nośników, formowanie zarówno neutralnych jak i naładowanych ekscytonów, rekombinacja Augera oraz rekombinacja promienista. Model ten dobrze jakościowo opisał wyniki pomiarów zarówno w funkcji koncentracji elektronów, jak i dla różnych energii lasera (poniżej i powyżej przerwy).

5. Dokonując pomiarów relaksacji wzbudzeń w wyhodowanych metodą MBE próbkach MoSe_2 i stosując te same metody co w przypadku próbek eksfoliowanych mgr. Oreszczuk wykazał, że rozwinięta na UW technologia pozwala na wytworzenie jednorodnych warstw dichalkogenków metali przejściowych o wysokiej jakości optycznej i wydajnej luminescencji. Wyznaczone czasy życia kompleksów ekscytonowych w próbkach epitaksjalnych są znacznie krótsze niż w próbkach eksfoliowanych, co wynika z dwóch zidentyfikowanych przez Oreszczuka niezależnych kanałów rekombinacji niepromienistej, jeden dominujący w niskich temperaturach oraz drugi, aktywowany termicznie z energią E_a ok. 20 meV.

Badania optyczne Oreszczuka w tym obszarze są o tyle ważne, iż wykazują, że w przyszłości można będzie otrzymywać dobrej jakości struktury TMDC nie tylko metodą eksfoliacji, ale także metodą epitaksji z wiązek molekularnych, czyli metodą o potencjale aplikacyjnym.

6. Bardzo ciekawym i oryginalnym wynikiem uzyskanym przez Autora rozprawy w obszarze badań aplikacyjnych jest wykazanie emisji pojedynczych fotonów przez zasilaną impulsami prądowymi strukturę hybrydową. Mgr Oreszczuk zaproponował i wytworzył tego typu struktury bazujące na mikrometrycznych rozmiarów azotkowych diodach świecących ($\mu\text{-LED}$), na których powierzchni osadzał uzyskane przy pomocy eksfoliacji nie tylko MoSe_2 , ale także MoS_2 , WSe_2 oraz WS_2 . Przeprowadzając pomiary korelacyjne w konfiguracji Hanbury-Brown-Twiss dla emisji z centrów pułapkowych w monowarstwach WSe_2 Autor udowodnił uzyskanie emisji pojedynczych fotonów. Z kolei obecność zlokalizowanych emiterów o wąskich liniach emisyjnych występujących na brzegach monowarstwy WSe_2 wykazana została przez mgr. Oreszczuka za pomocą map intensywności luminescencji, zebranych z wykorzystaniem silników krokowych sterowanych przez wytworzone przez niego sterowniki.

Z obowiązku recenzenta poniżej wymieniam kilka uwag i pytań, które nasunęły mi się podczas lektury rozprawy.

Na początku chciałbym podkreślić, że praca jest napisana i zredagowana bardzo porządnie, zarówno pod względem językowym jak i merytorycznym. Przedstawione opisy są zrozumiałe a rysunki czytelne. Jedynie rozdział 6 trochę gorzej wkomponowuje się w całość rozprawy i robi wrażenie, jakby został dodany na późniejszym etapie pisania. Może świadczyć o tym fakt, że wzór nr. (6.1) jest tożsamy z wcześniej już podawanym wzorem nr. (5.10). Ilość zauważonych przeze mnie niedoskonałości (np. literówek czy nieusuniętych zbędnych wyrazów) jest naprawdę minimalna (np. zdanie na górze str. 15, drugie od dołu zdanie na str. 95, ostatnie zdanie pierwszego paragrafu

na str. 54, drugie zdanie na str 121). Bardzo zabrakło mi natomiast w recenzowanej rozprawie linków do pozycji bibliograficznych, co znacznie ułatwiłoby czytanie i zrozumienie testu. Uważam, że w obecnych czasach powinno to być wymagane w rozprawach. Inaczej recenzenci oraz inni czytelnicy muszą samodzielnie te pozycje wyszukiwać, zamiast po prostu kliknąć w link.

Jeśli chodzi o kwestie merytoryczne, to muszę przyznać, że po raz pierwszy dostaję do recenzowania rozprawę doktorską, z którą nie mam żadnych problemów i nie widzę jakichś specjalnych uchybień. Trochę zabrakło mi dokładniejszej dyskusji pochodzenia niskoenergetycznego pików w PL oraz odpowiadającej mu słabej linii w odbiciu dla przedziału napięć, w których Autor podaje, że koncentracja elektronów jest bliska zeru. W szczególności czy rezonanse pochodzą od dodatnio czy ujemnie naładowanych ekscytonów, czy może od obu typów jednocześnie. Czy były robione badania polaryzacyjne, które mogłyby rozstrzygnąć typ ekscytanu naładowanego? Może w tzw. obszarze neutralnym są tylko elektrony albo tylko dziury. Albo też są małe oddzielone przestrzennie jeziora z elektronami albo dziurami, a wszystko wywołane jest faktem wytworzenia struktury z bramką? Struktura bez bramki (oznaczona B) ma bowiem wyraźnie słabszą linię CX.

Kolejne narzucające mi się pytanie to czy na wartość rozszczepienia spinowego wyznaczonego metodą „wysokopola” nie ma jakiegoś wpływu renormalizacja przerwy energetycznej. Autor cały czas operuje językiem ekscytonów naładowanych, jednocześnie mając wysoki poziom Fermiego w dolinie K'. Czy z jakiegoś powodu renormalizacja przerwy nie odgrywa w przypadku MoSe₂ takiej roli, jak w przypadku 2DEG w „zwykłych” studniach kwantowych.

Na podstawie przedstawionej rozprawy mgr. Kacpra Oreszczuka, która oprócz oryginalnego rozwiązania problemu naukowego i uzyskanych istotnych wyników, udowadnia ogólną wiedzę kandydata z fizyki materiałów 2D, ekscytonów, optyki i pomiarów czasowo rozdzielczych, jestem przekonany, że osiągnął on bardzo wysoki poziom kompetencji i samodzielność zarówno w zakresie technik eksperymentalnych, jak i krytycznej analizy i interpretacji wyników. Potwierdzone jest to także faktem, iż mgr Oreszczuk był współautorem w sumie 10 prac: 9 artykułów już opublikowanych w czasopiśmie naukowych i jednej pracy na arXiv. Trzy publikacje [42], [122], i częściowo [41] prezentują wyniki uzyskane w ramach wykonywania doktoratu i w dwóch z nich mgr Oreszczuk jest pierwszym autorem. Jest On też pierwszym autorem pracy [64] na arXiv, raportującej wyniki dotyczące badań podatności magnetycznej elektronów.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pana mgr. Kacpra Oreszczuka zawiera nowe i bardzo wartościowe wyniki naukowe dające istotny wkład do postępu w dziedzinie fizyki dwuwymiarowych materiałów warstwowych (tzw. 2D materials) z grupy dichalkogenków metali przejściowych. Autor wykazał się ogólną wiedzą teoretyczną, znajomością metodologii oraz dorobku w dyscyplinie nauki fizyczne, oraz zdolnością do krytycznej oceny tego dorobku. Podczas realizacji badań Mgr. Oreszczuk wykazał umiejętność samodzielnego prowadzenia

pracy naukowej oraz interpretacji uzyskanych wyników. Autor nie tylko przeprowadził badania podatności magnetycznej 2DEG w MoSe_2 , które potwierdziły silne oddziaływanie kolektywne dla niskich koncentracji elektronów, zbadał dynamikę ekscytonów i opisał ją zaproponowanym modelem, ale także zaproponował i zbudował nowatorskie struktury hybrydowe zbudowane z mikrometrycznych rozmiarów diod świecących $(\text{In,Ga})\text{N}$ oraz TMDC, które były w stanie emitować pojedyncze fotony. Wyniki naukowe przedstawione zarówno w samej rozprawie doktorskiej jak i w trzech podstawowych publikacjach naukowych mgr. Kacpra Oreszczuka (w których jest pierwszym autorem) oceniam nadzwyczaj wysoko i stwierdzam, że rozprawa doktorska z nadmiarem spełnia wszystkie wymagania stawiane przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce i dlatego wnioskuję o dopuszczenie tej rozprawy do publicznej obrony. Jednocześnie uważam, że przedstawione w rozprawie wyniki stanowią szczególne osiągnięcie naukowe i wnoszę o wyróżnienie tej rozprawy.

Tomasz Wojtencu