

Wrocław, 17.07.2023

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

Recenzja pracy doktorskiej magistra Kacpra Oreszczuka

pt. „Dynamika kompleksów ekscytonowych w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych”

Rozprawa doktorska magistra Kacpra Oreszczuka poświęcona jest mechanizmom oddziaływań i procesom ekscytonowym w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowej (DCMP) grupy VI oraz dyskusji technologii umożliwiających w przyszłości zastosowanie tych materiałów w optoelektronice. Praca została wykonana na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Piotra Kossackiego.

Atomowo cienkie warstwy półprzewodnikowe DCMP posiadają szereg unikalnych właściwości fizycznych. Ze względu na prosty charakter przerwy wzbronionej położonej w nierównoważnych punktach $K^{+/-}$ dwuwymiarowej strefy Brillouina, zredukowane ekranowanie dielektryczne, stosunkowo duże masy efektywne nośników oraz silne sprzężenie spinowo-dolinowe stwarzają unikalne możliwości badań efektów wielociałowych, w szczególności oddziaływań elektron-elektron. Monowarstwy DCMP są przykładem układów o prawie idealnej dwuwymiarowej kwantyzacji, w których pomiary magnetoptyczne wzmacniają takie oddziaływania. Ponadto, ważnym obszarem badań tych materiałów są też źródła pojedynczych fotonów. Ostatnie badania pokazują, że defekty punktowe oraz centra naprężeń w monowarstwach DCMP prowadzą do formowania się silnie zlokalizowanych stanów ekscytonowych charakteryzujących się wąskimi liniami emisyjnymi o długim czasie zaniku oraz zdolności do emisji jednofotonowej.

Rozprawa doktorska Pana Kacpra Oreszczuka dotyczy bardzo aktualnych zagadnień fizyki ciała stałego oraz inżynierii materiałów stawiając dwa główne cele naukowe. Pierwszy ma charakter badań podstawowych związanych ze zrozumieniem mechanizmów oddziaływań i procesów ekscytonowych, w tym polaryzowalności dwuwymiarowego gazu elektronowego powiększonej na skutek oddziaływań wielociałowych oraz procesów formowania i relaksacji kompleksów ekscytonowych w monowarstwach MoSe_2 . Drugi aspekt rozprawy ma charakter praktyczny związany z przyszłym wykorzystaniem kryształów DCMP w optoelektronice oraz fotonice i dotyczy głównie wykorzystania modułu z diodą świecącą umieszczoną pod warstwą materiału aktywnego optycznie jako alternatywy do pełnego układu wykorzystującego zewnętrzny laser do wzbudzania.

Przedstawiona rozprawa doktorska napisana jest jasnym i poprawnym językiem, ma klasyczny układ i składa się z 8 rozdziałów i bibliografii. Rozdział 1 wprowadza czytelnika w tematykę podstawowych własności fizyczny pojedynczych warstw DCMP oraz przedstawia cele naukowe rozprawy doktorskiej. Rozdział 2 opisuje badane w pracy struktury DCMP, takie jak monowarstwy otrzymane metodami eksfoliacji mechanicznej na podłożu nośnym SiO₂/Si, struktury monowarstw MoSe₂ enkapsulowane azotkiem boru (hBN) z bramką elektryczną, struktury MoSe₂ wyhodowane metodą epitaksji z wiązek molekularnych oraz urządzenia hybrydowe oparte na diodach świecących i monowarstwach DCMP. Rozdział 3 poświęcony jest układom pomiarowym i wykorzystanym technikom eksperymentalnym ze szczególnym opisem aparatury naukowej wytworzonej przez doktoranta na potrzeby zaplanowanego eksperymentu, w tym zaprojektowanego przez autora rozprawy zasilacza impulsowego diody μ -LED w badanych strukturach hybrydowych. Rozdziały 4-7 stanowią najważniejszą i najciekawszą część rozprawy prezentując kluczowe wyniki badań eksperymentalnych wraz z analizą i interpretacją. Rozdział 8 podsumowuje kluczowe rezultaty rozprawy doktorskiej. Poniżej omówię otrzymane przez doktoranta wyniki, dodając moje ewentualne uwagi, pytania lub komentarze.

Rozdział 4 poświęcony jest badaniom efektywnej podatności magnetycznej gazu elektronowego o niskich i umiarkowanych gęstościach w monowarstwie MoSe₂. W celu wyznaczenia efektywnych elektronowych czynników Landego zastosowano dwa, uzupełniające się podejścia eksperymentalne. Pierwsze podejście tzw. wysokopolowe oparte było na obserwacji zmian energii rezonansu ekscytonu naładowanego w widmie odbicia przy detekcji w kołowej polaryzacji światła σ^+ w zależności od koncentracji nośników oraz pola magnetycznego. Położenie energetyczne rezonansu X^- wykreślono w zależności od koncentracji nośników dla różnych pól magnetycznych do wartości 30 T, a następnie odczytano koncentrację nośników, przy której następowała nagle zmiana tej zależności, związana z przechodzeniem poziomu Fermiego przez dno pasma przewodnictwa w dolinie K^+ . Pozwoliło to na obliczenie wymaganego rozszczepienia Zeemana i określenia czynnika Landego. Wyniki przedstawione na Rysunku 4.5(a)-(b) dotyczą pól magnetycznych o wartościach 15 T i 30 T, czy Autor pracy mógłby skomentować, jaka jest najniższa wartość pola magnetycznego w podejściu wysokopolowym pozwalająca na dokładne określenie progowej koncentracji nośników z zależności zmian energii X^- od koncentracji nośników? Dodatkowo, Autor określa zmianę energii rezonansu X^- na podstawie widm odbicia, czy są to widma odbicia struktury o sekwencji warstw hBN/MoSe₂/hBN/G/SiO₂/Si bez uwzględnienia czy z uwzględnieniem sygnału tła od podłoża hBN/G/SiO₂/Si (kontrast odbicia)?

Drugie, uzupełniające podejście niskopolowe polegało na badaniu widm odbicia z kołową polaryzacją detekcji przy dodatnich i ujemnych polach magnetycznych, co jest równoważne detekcji dwóch polaryzacji kołowych światła σ^+ i σ^- . Pomiary widm odbicia wykonywano przy różnych wartościach pola magnetycznego i napięcia bramki, a następnie określono siłę oscylatora ujemnie naładowanego ekscytonu w różnych polaryzacjach kołowych oraz wynikającą z tego zależność stopnia polaryzacji kołowej w funkcji pola magnetycznego. Efektywny g- czynnik Landego określono na podstawie zmian stopnia polaryzacji kołowej rezonansu X^- w funkcji pola magnetycznego z wykorzystaniem modelu zakładającego, że gaz

elektronowy zajmuje stany wewnątrz dolin zgodnie z rozkładem Fermiego-Diraca oraz stopień polaryzacji gazu elektronowego jest równy stopniowi polaryzacji kołowej rezonansu X^- w widmie odbicia. Wyniki badań pokazały, że niezależnie od temperatury efektywny g-czynnik wykazuje wartość większą niż 30 przy koncentracjach poniżej $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ i spada do wartości bliskich 10 przy ponad dwa razy większych koncentracjach gazu. Uśrednione na podstawie różnych podejść eksperymentalnych wartości czynnika Landego przedstawiono w funkcji koncentracji nośników ładunku i dopasowano za pomocą kwantowej metody Monte Carlo (QMC) otrzymując pasmowy czynnik Landego elektronów $g_0 = 2.5 \pm 0.2$. Wartość ta jest zgodna z innymi wynikami otrzymanymi za pomocą różnych metod eksperymentalnych, natomiast kwestionuje rezultaty dotychczasowych obliczeń metodami ab-initio. Na Rysunku 4.8 widać jak wartość efektywnego g-czynnika g_{eff} pozornie rośnie przy gęstościach nośników powyżej $7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, co Autor pracy tłumaczy jako prawdopodobny efekt związany z zapełnianiem stanów w odszczepionej spinowo paśmie przewodnictwa, powołując się równocześnie na wartość rozszczepienia spin-orbita pasma przewodnictwa rzędu 21 meV przedstawioną w referencji [72]. Bardziej aktualne badania eksperymentalne sugerują, że to rozszczepienie jest dużo mniejsze (*Zhengguang Lu et al 2020 2D Mater. 7 015017*), zatem czy jest jakiś inny powód wzrostu wartości g_{eff} powyżej koncentracji $7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ i czy uwzględnienie tego wzrostu przy dopasowaniu uśrednionej zależności g_{eff} od koncentracji nośników ładunku na Rysunku 4.9 wpłynęłoby na wartość pasmowego czynnika Landego elektronów?

Rozdział 5 przedstawia badania dynamiki formowania, relaksacji i rekombinacji ekscytonów neutralnych i naładowanych w monowarstwie MoSe_2 przeprowadzone przy użyciu kamery smugowej oraz spektroskopii korelacji wzbudzeń. Badania porównawcze zostały przeprowadzone dla dwóch monowarstw MoSe_2 w otoczeniu hBN oznaczonych jako A i B, przy czym jedna ze struktur była wyposażona w bramkę elektryczną (próbka A). Pomimo podobnej budowy, próbki różniły się od siebie względną intensywnością naładowanego ekscytonu, którego emisja była znacznie silniejsza w próbce A niezależnie od napięcia bramki elektrycznej. Dla badanych struktur zaobserwowano istotne różnice pomiędzy czasami zaniku kompleksów ekscytonowych. Czas życia ekscytonu neutralnego otrzymany przy użyciu kamery smugowej wyniósł $4.8 \pm 0.5 \text{ ps}$ w próbce A oraz $1.6 \pm 0.5 \text{ ps}$ w próbce B, natomiast odpowiednie wartości dla ekscytonu naładowanego wyniosły $56 \pm 5 \text{ ps}$ oraz $4.1 \pm 0.5 \text{ ps}$. Tak duże rozbieżności świadczą o ograniczonej powtarzalności procesu eksfoliacji mechanicznej i są prawdopodobnie spowodowane wieloma czynnikami między innymi niekontrolowaną liczbą defektów czy różną koncentracją nośników ładunku w monowarstwie. Pomiar przeprowadzone w tych samych warunkach przy użyciu kamery smugowej oraz techniki spektroskopii korelacji wzbudzeń pokazały zgodność wyników liczbowych w zakresie ich niepewności pomiarowych. Technikę spektroskopii korelacji wzbudzeń wykorzystano również do zbadania czasów zaniku ekscytonu naładowanego w szerokim zakresie napięć bramki. Wyniki badań pokazały, że czas zaniku ekscytonu naładowanego istotnie zależy od koncentracji nośników ładunku, malejąc o rząd wielkości dla obszaru bliskiego neutralności ładunkowej do reżimu bardzo wysokich koncentracji elektronów. Obserwacje z wykorzystaniem spektroskopii korelacji wzbudzeń przy różnych energiach lasera pobudzającego oraz przy zmiennym napięciu bramki w próbce A pozwoliły na zaproponowanie prostego modelu oddziaływań, w którym formowanie ekscytonu naładowanego występuje wyłącznie przez dołączenie swobod-

nego nośnika do neutralnego ekscytonu. Wyniki badań i symulacji numerycznych przedstawione w Rozdziale 5 pokazały, że spektroskopia korelacji wzbudzeń może być stosowana jako narzędzie służące oszacowaniu ekscytonowych czasów zaniku i badania złożonych procesów oddziaływania nośników ładunku i kompleksów ekscytonowych.

Sformułowanie opisu zjawisk występujących w pomiarze spektroskopii korelacji wzbudzeń wykorzystano do czasowo-rozdzielczej charakteryzacji pojedynczych warstw MoSe₂ wytworzonych metodą epitaksji z wiązek molekularnych. W Rozdziale 6 pokazano, że monowarstwy wytworzone tą metodą charakteryzują się dobrą jakością optyczną i wydajnością fotoluminescencji. Określono czasy życia neutralnych i naładowanych ekscytonów, które dla różnych miejsc na próbce oraz dla niezależnych procesów wzrostu były porównywalne i mieściły się odpowiednio w zakresach 0.55-0.83 ps (X) oraz 1.77-2.63 ps (CX), co świadczy o powtarzalności takiej technologii wzrostu dichalkogenków metali przejściowych. Co ciekawe, czasy życia kompleksów ekscytonowych w strukturach wytworzonych metodą epitaksji z wiązek molekularnych są znacznie krótsze niż w typowych próbkach otrzymanych metodą eksfoliacji mechanicznej. Badania metodą spektroskopii korelacji wzbudzeń pozwoliły na identyfikację dwóch niezależnych kanałów rekombinacji niepromienistej. Pierwszy, dominujący w niskich temperaturach i skracający czas życia neutralnych ekscytonów do około 0.5-0.8 ps oraz drugi kanał, pojawiający się w wyższych temperaturach, którego energia aktywacji wynosi około 20 meV i jest porównywalna z energią fononów w monowarstwie MoSe₂. Czy Autor pracy mógłby skomentować dokładniej mechanizm takiej rekombinacji niepromienistej (np. z udziałem fononów akustycznych lub optycznych) i zaproponować dlaczego mogłaby ona dominować w próbkach wytworzonych metodą epitaksji z wiązki molekularnej?

Rozdział 7 przedstawia nową koncepcję hybrydowego urządzenia elektroluminescencyjnego powstałego dzięki integracji pojedynczych warstw DCMP z diodami elektroluminescencyjnymi (In,Ga) N. Elektrycznie zasilane diody μ -LED służą jako źródła wzbudzeń optycznych prowadzących do fotoluminescencji z odseparowanych mechanicznie monowarstw WSe₂, WS₂, MoSe₂ i MoS₂. Wyniki badań przeprowadzonych na takich urządzeniach pokazały, że diody μ -LED mogą zastąpić układy z zewnętrznym pobudzaniem laserowym. Dodatkowo, dzięki możliwości pracy w temperaturach kriogenicznych struktury na bazie monowarstw WSe₂ i μ -LED mogą stanowić kompaktowy, zasilany elektrycznie emiter pojedynczych fotonów. Pomiar korelacji koincydencji fotonów wykazał, że czas życia pojedynczego emitera wynosi 4.8 ns, natomiast diody mogą wytwarzać impulsy światła o nanosekundowej rozciągłości czasowej. Czy Autor mógłby skomentować czy faktycznie i z jakiego możliwego powodu centra jednofotonowej emisji częściej występują w eksfoliowanych warstwach na bazie wolframu niż molibdenu?

Rozdział 8 podsumowuje główne wyniki rozprawy doktorskiej.

Uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. – *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (tekst jednolity: Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie nauk fizycznych oraz potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest orygi-

nalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego dynamiki i oddziaływania kompleksów ekscytonowych w strukturach pojedynczych warstw MoSe_2 . Co znaczące, praca proponuje również rozwiązanie problemu praktycznego, który jest związany z przyszłym wykorzystaniem kryształów warstwowych DCMP w optoelektronice oraz fotonice i dotyczy wykorzystania modułu z diodą świecącą umieszczoną pod warstwą materiału aktywnego optycznie jako alternatywy do pełnego układu wykorzystującego zewnętrzny laser do wzbudzania. Warto także podkreślić, w rozprawie przedstawiono kilka zaawansowanych rozwiązań w zakresie wytworzenia aparatury badawczej na potrzeby zrealizowania pracy. Wnioskuje zatem o dopuszczenie magistra Kacpra Oreszczuka do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Dodatkowo, biorąc pod uwagę; wysoki poziom badań eksperymentalnych przeprowadzonych przez doktoranta, szczegółową analizę uzyskanych wyników, zaproponowanie modelu oddziaływania między kompleksami ekscytonowymi i symulacji numerycznych, wysoki poziom edytorski rozprawy oraz fakt opublikowania części tych wyników w dwóch bardzo dobrych czasopismach oraz jednym wysłanym do recenzji, gdzie doktorant ma rolę wiodącą, wnioskuję o uznanie tej pracy doktorskiej za wyróżniającą.

