

Warszawa, 20.11.2023

Prof. dr hab. Czesław Skierbiszewski

Instytut Wysokich Ciśnień PAN

ul. Sokołowska 27/37

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Łempickiej-Mirek pt.

„Polarytony ekscytonowe w mikrownękach optycznych z perowskitami”

Praca doktorska mgr Karoliny Łempickiej-Mirek dotyczy badań nad własnościami optycznymi wnęk rezonansowych wypełnionych *perowskitami*. Rozprawa dotyczy prac nad syntezą perowskitów o własnościach potrzebnych w planowanych eksperymentach z wykorzystaniem *polaritonów ekscytonowych* do badań nad nieliniowymi efektami związanymi z kondensacją polaritonową do stanu podstawowego w reżimie silnego sprzężenia ekscytonów z fotonami wnęki rezonansowej. Polaritony ekscytonowe wytwarzano w nowym rodzaju wnęk rezonansowych zawierających ciekłe kryształy których współczynnik załamania można modyfikować poprzez przykładane zewnętrzne pole elektryczne.

Zainteresowanie perowskitami jest związane ze względu na ich unikalne własności optyczne: wysoki współczynnik absorpcji, duża energia wiązania ekscytonów, strojona emisja światła w zakresie widma widzialnego (poprzez zmianę kationu lub anionu w strukturze perowskitu). Dużą zaletą perowskitów jest stosunkowo prosta technologia ich wytwarzania, natomiast wadą – stosunkowo słaba trwałość i odporność na warunki zewnętrzne. Jedną z cech perowskitów istotnych dla niniejszej Rozprawy jest duża energia wiązania ekscytonów – rzędu kilkuset meV co powoduje, że materiały te idealnie plasują się do badania ekscytonów w temperaturze pokojowej. Nabiera to szczególnego znaczenia dla badań polarytonów ekscytonowych. Polaritony ekscytonowe są to kwazicząstki powstałe na skutek oddziaływania ekscytonów z modami optycznymi (fotonami) we wnękach rezonansowych. Silne sprzężenie tych modów uzyskuje się umieszczenie warstwy perowskitu w maksimum rozkładu pola elektrycznego w mikrownęce złożonej z dwóch luster Bragga, przy czym

energie fotonów we wnęce dostrojone są do częstości przejścia ekscytonu w warstwie perowskitu. W wyniku sprzężenia modów ekscytonowych perowskitów i fotonowych z wnęki rezonansowej otrzymuje się dwa nowe mody: górny i dolny polaryton (o właściwościach obu swoich komponentów) rozseparowanych tzw. rozszczepieniem Rabiego (tzw. Rabi splitting). Istotne jest, że polarytony „dziedziczą” małą masę efektywną od części fotonowej (masa polarytonów ekscytonowych jest 4-5 rzędów wielkości mniejsza od masy elektronów) i możliwość oddziaływań od składnika ekscytonowego. Polaritony ekscytonowe są bozonami i w związku z tym możliwa jest ich kondensacja (BEC – Bose-Einstein Condensation) – tj. przejście fazowe wszystkich cząstek w układzie do stanu podstawowego opisywanego dwoma parametrami (amplitudą i fazą). Ten szczególny stan kwantowy przewidziany został przez Alberta Einsteina w latach dwudziestych XXw zainspirowanego pracami Satyendry Nataha Bosego pracującego nad statystycznymi własnościami fotonów. Einstein rozszerzył prace Bosego na wszystkie bozony i pokazał, że możliwe jest makroskopowe obsadzenie podstawowego stanu kwantowego i całkowita nierozróżnialność cząstek w niskich temperaturach. Kondensaty BEC dla zespołu atomów Rb (ochłodzonych do temperatury 170 mK!) po raz pierwszy obserwowane eksperymentalnie w pod koniec XX w - a więc po ok 70 latach od teoretycznych przewidywań (M. Anderson et al., „Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor” Science 269, 198 (1995)). Istnienie polaritonowych kondensatów BEC po raz pierwszy pokazano w 2006 roku (J. Kasprzak et al, Bose-Einstein condensation of exciton polaritons Nature 443, 409 (2006)). Rola polaritonów ekscytonowych w badaniach nad BEC jest związana z ich małą masą efektywną – co umożliwia obserwację BEC nawet w temperaturach pokojowych (dla ekscytonów o dużych energiach wiązania $\gg kT$). Jednakże należy podkreślić, że czas życia polarytonów (bezpośrednio związany z czasem życia fotonów w mikrownęce) jest często krótszy niż czas potrzebny do termalizacji układu. W związku z tym mamy do czynienia z pewnym paradoksem: stan podstawowy układu jest osiąganym tylko wtedy, gdy wszystkie fotony znikają z wnęki. Zatem utrzymanie stałej gęstości polaritonowego kondensatu BEC we wnęce rezonansowej wymaga ciągłego pompowania optycznego mikrownęki. Polaritonowy kondensat powstaje w wyniku zrównoważenia strat i pompowania optycznego. W konsekwencji, stan ustalony kondensatu polarytonowego **jest metastabilny i poza stanem równowagi**. Właściwości polarytonów we wnękach rezonansowych pozwalają na obserwację szerokiej klasy zjawisk kwantowych i nieliniowych m. in. takich jak oscylacje Josephsona, generacja solitonów, bistabilność optyczna, nadciekłość, optyczny spinowy efekt Halla.

Szczególnie ciekawe są wnęki rezonansowe wypełnione ciekłymi kryształami. Dzięki dużej dwójłomności ciekłych kryształów i zmiany ich współczynnika załamania poprzez przyłożone zewnętrzne pole elektryczne uzyskuje się dodatkowy element swobody w dostrajaniu modów optycznych takiej wnęki do modów ekscytonowych [K. Rechcińska, M. Król, R. Mazur, P. Morawiak, R. Mirek, K. Lempicka, W. Bardyszewski, M. Matuszewski, P. Kula, W. Piecek, P. G. Lagoudakis, B. Piętka, J. Szczytko „*Engineering Spin-Orbit Synthetic Hamiltonians in Liquid Crystal Optical Cavities*”, **Science** 366, 6466 (2019)]. Umieszczenie perowskitów w takich wnękach pozwala to na badanie bardzo ciekawych zjawisk m. in. dotyczących kondensacji Bosego-Einsteina polaritonów w temperaturze pokojowej czy optycznego spinowego efektu Halla.

Praca doktorska mgr Karoliny Łempickiej-Mirek składa się z 215 stron i podzielona jest na 9 rozdziałów. Główne wyniki zamieszczone w pracy zostały opublikowane w trzech pracach (w dwóch z nich doktorant jest pierwszym autorem). Dodatkowo dwie prace są jeszcze nieopublikowane: jedna praca umieszczona jest w formie preprintu arXiv oraz jedna ma status „przygotowana do druku”. Ponadto doktorant wymienia 6 publikacji – są one związane są z przedmiotem badań, w których jest współautorem. Na podkreślenie zasługuje wysoka jakość publikacji (m. in. Science, Science Advances, Nature Communications, czy Nanoscale). Załączona bibliografia liczy 275 pozycji i świadczy o głębokiej znajomości literatury przez Autora.

Rozdział pierwszy zawiera ogólne wprowadzenie do tematyki badań oraz przegląd literatury na temat: perowskitów, mikrownęk optycznych oraz reżimu silnego sprzężenia światło-materia i kondensacji polarytonowej. Zaprezentowano w nim poszczególne elementy składające się na budowę mikrownęki z perowskitem, a w szczególności przedstawiono podstawy fizyczne opisujące zachowanie się ekscytonów uwięzionych w mikrownęce optycznej. Pokróćce omówiono główne techniki doświadczalne pozwalające na obserwację i detekcję polarytonów ekscytonowych oraz kondensacji polarytonowej.

W rozdziale drugim znajduje się szczegółowy opis technologii wytwarzania perowskitów. Kolejnymi rozdziałami dotyczącymi technologii wytwarzania perowskitów są Rozdziały 4 oraz 5, gdzie pokazano unikalne metody wytwarzania perowskitów na cienkich warstwach poliimidowych oraz syntezę i własności perowskitów zawierających Mn. Do ciekawszych wyników opisanych w tych rozdziałach należy pokazanie, że można krystalizować monokryształy perowskitów w specjalnych szablonych o zadanej geometrii -

np. w kształcie jednowymiarowych drutów - Rozdział 2, oraz syntezę monokryształów zawierających mangan (Mn:PEPI) – Rozdział 5. Podkreślić należy, że opracowanie metod wytwarzania perowskitów przez Autora było kluczowe dla badań polarytonów we wnękach rezonansowych.

Rozdziały 3, 6 oraz 7 opisują badania własności polarytonów ekscytonowych wytworzonych na wnękach rezonansowych zawierające warstwy perowskitów.

W Rozdziale 3 opisane są różne sposoby realizacji reżimu silnego sprzężenia światło materia w temperaturze pokojowej, w perowskitach we wnęcie optycznej. Ponadto przedstawiono kondensację polarytonową na mikrodrutach monokryształów CsPbBr₃. Wyniki prezentowane w tym rozdziale opublikowano w pracy konferencyjnej: K. Łempicka, M. Furman, M. Muszyński, M. Król, A. Wincukiewicz, K. Rechcińska, R. Mazur, W. Piecek, M. Kamińska, J. Szczytko, B. Piętka *"Exciton-Polaritons in a Tunable Microcavity with 2D-Perovskite"* OSA, (2019) doi:10.1364/isst.2019.jw4a.66 oraz w pracy M. Król, K. Łempicka-Mirek, K. Rechcińska, M. Furman, K. Nogajewski, R. Mazur, P. Morawiak, W. Piecek, W. Pacuski, J. Szczytko, B. Piętka *"Universality of open microcavities for strong light-matter coupling"*, Optical Materials Express 13, 2651 (2023).

Rozdział 6 zawiera bardzo ciekawy materiał dotyczący reżimu silnego sprzężenia ekscytonów w perowskitach (PEPI) z modami optycznymi wnęki rezonansowej wypełnionej ciekłym kryształem. Duża dwójłomność ciekłego kryształu oraz możliwość zmiany efektywnego współczynnika załamania poprzez przyłożone pole elektryczne daje możliwość efektywnego strojenia wnęki, ale również modyfikuje propagację światła. Jak pokazano w pracy K. Rechcińska, et al., Science 366, 6466 (2019) zachowanie fotonów (modów optycznych) w takiej wnęcie opisuje hamiltonian, który zawiera ‘syntetyczny’ człon oddziaływania spin-orbita (SOC – spin-orbit coupling). SOC umożliwia czysto elektonowe sterowanie spinem – a więc budowę urządzeń spintronicznych. Szczególnie interesujące dla mnie są badania propagacji komponentów spinowych w ekscytonach polaritonowych, a w konsekwencji odpowiedź na pytanie czy możliwa jest obserwacja prądów spinowych polaritonów dla wnęk rezonansowych wypełnionych ciekłymi kryształami? Ekscytonowy prąd spinowy opisano w ramach tzw. optycznego spinowego efektu Halla (OSHE – optical spin Hall effect) [C. Leyder et al., Nature Physics 3, 628 (2007)] który jest analogią do intensywnie badanego spinowego efektu Halla (SHE- spin hall effect). Dodać należy, że istnieje również zjawisko zwane fotonowym spinowym efektem Halla które polega na

rozszczerpieniu modów fotonu wnękowych TE i TM [M. Maragkou et al., Opt. Lett. 36, 1095, (2011)]. Badania nad SHE cieszą się coraz większym zainteresowaniem ze względu na ogromny potencjał w konstrukcji urządzeń spintronicznych. W odróżnieniu od klasycznego efektu Halla, w SHE obserwujemy poprzeczną separację spinów (up i down) bez potrzeby przykładania pola magnetycznego – dzieje się to pod wpływem przepływu prądu. Efekt ten wynika z (1) zależnego od spinu rozpraszania elektronów przez naładowane zanieczyszczenia lub inne defekty (tzw. zewnętrzny SHE) lub (2) z wpływu oddziaływania spinorbitalnego na dyspersję energii nośników prądu (tzw. wewnętrzny SHE). SHE prowadzi do separacji w rzeczywistej przestrzeni (i przestrzeni pędu) pomiędzy elektronami o spinie w górę i w dół, a tym samym umożliwia sterowanie spinem elektronu w półprzewodnikowych urządzeniach spintronicznych. Jednakże dużym wyzwaniem w praktycznych zastosowaniach tego zjawiska jest bardzo szybka relaksacja prądów spinowych w makroskopowych urządzeniach związana z mechanizmem rozpraszania elektronów. W OSHE prądy spinowe generowane są przez neutralne polarytyny ekscytonowe które są bozonami. Prowadzi to do ogromnej przewagi OSHE nad „klasycznym” (elektronowym) SHE: (a) nie ma defazowania prądów spinowych związanego z rozpraszaniem kulombowskim elektronów oraz (b) możliwe jest uzyskanie nadprzewodzących prądów spinowych.

W rozdziale 6 Autor przedstawia wyniki badań nad polaritonami ekscytonowymi generowanymi we wnęce rezonansowej wypełnionej ciekłym kryształem z perowskitem PEPI. Pokazano, że hamiltonian uwzględniający oddziaływanie Rashby oraz Dresselhausa (dla $\alpha=\beta$, tzw. hamiltonian Rashba-Dresselhaus) poprawnie opisuje wyniki dla wnęki z perowskitem i ciekłym kryształem. Ponadto, poprzez wyróżnienie początkowej orientacji ciekłego kryształu we wnęce uzyskano możliwość zniesienia degeneracji w reżimie Rashba-Dresselhaus. Pozwala to zaprojektować lokalnie niezerowe krzywizny Berry’ego, które można kontrolować za pomocą przyłożonego zewnętrznego napięcia, co wcześniej było możliwe jedynie przy użyciu zewnętrznych pól magnetycznych lub zmian temperatury.

Wyniki te również zostały opublikowane w pracy K. Łempicka-Mirek, M. Król, H. Sigurdsson, A. Wincukiewicz, P. Morawiak, R. Mazur, M. Muszyński, W. Piecek, P. Kula, T. Stefaniuk, M. Kamińska, L. De Marco, P. G. Lagoudakis, D. Ballarini, D. Sanvitto, J. Szczytko, B. Piętko, „Electrically tunable Berry curvature and strong light-matter coupling in liquid crystal microcavities with 2D perovskite”, Science Advances **8**, 40 (2022).

W Rozdziale 7 Autor bada zachowania kondensatów polaritonowych dla specjalnie wytworzonych perowskitów CsPbBr_3 umieszczonych we wnęce rezonansowej z ciekłych kryształów w dwu przypadkach które są definiowane przez zewnętrzne pole elektryczne. W pierwszym przypadku - bez przyłożonego pola – obserwowany jest kondensat polaritonowy dla najniższego podpasma spolaryzowanego horyzontalnie (LP_H). W drugim przypadku po przyłożeniu zewnętrznego napięcia do wnęki rezonansowej i uzyskaniu reżimu Rashba-Dresselhaus (mody $N+1, N$) obserwuje się kondensację polarytonową jednocześnie dla dwóch modów spolaryzowanych kołowo (LP_{σ^+} , LP_{σ^-}). Pokazano, że w takim przypadku możliwe jest kondensacja polarytonowa i emisja światła o chiralnej polaryzacji. Wyniki tych prac umieszczono na arXiv.

W Rozdziale 8 znajduje się ogólne podsumowanie pracy natomiast Rozdział 9 zawiera spis publikacji i wystąpień naukowych.

Poniżej zamieszczam listę pytań, które nasuwają się po przeczytaniu Rozprawy:

1. W Rozdziale 6 prezentowane są ciekawe wyniki dotyczące otwierania się przerwy energetycznej w reżimie RD dla dolnego polarytonu (np. eksperyment - Rys 6.17 dla parametru Stokesa S_3 dla polaryzacji kołowej σ^+/σ^- , oraz model Rys 6.19). Autor stwierdza, że wpływ na takie zachowanie się widm fotoluminescencji ma dodatkowa warstwa ciekłego kryształu wewnątrz wnęki, której efektywny współczynnik załamania nie jest czuły na przyłożone napięcie zewnętrzne.
Pytania:
(a) Aby poprawnie opisać wyniki otwarcia przerwy energetycznej jaką wartość $\Delta n = n_e - n_0$ należy przyjąć ?
(b) Jaka jest dwójłomność perowskitu PEPI wypełniającego wnękę?
2. Badanie własności kondensatu polarytonów ekscytonowych wymaga obszernej wiedzy z wielu dziedzin fizyki a złożoność opisywanego układu wymusza pewne uproszczenia. Mam pytanie do konstrukcji hamiltonianu Rashby-Dresselhausa stosowanego do opisu eksperymentu: Jakie są przesłanki, że można założyć, że stała sprzężenia Rashby (α) jest równa stałej sprzężenia Dresselhausa (β)? Czy w związku z tym otwarcie przerwy energetycznej (opisane w Rozdziale 6 równaniem 6.9) można interpretować jako przykład, że α jest różne od β ?

Praca jest bardzo obszerna, więc trudno ustrzec się drobnych literówek.

1. str 12 „ Polarytony ekscytonowe ... mają bardzo małą masę – rzędu $10^4 - 10^5 m_e$..”
Powinno być:”... $10^{-4} - 10^{-5} m_e$..” . Ten sam błąd na str 18.

2. str 145 „ ... wykorzystywany w optycznym efekcie Halla” Powinno być „ ...
wykorzystywany w optycznym spinowym efekcie Halla”

Podsumowując, praca doktorska mgr Karoliny Łempickiej-Mirek pt. „Polarytony ekscytonowe w mikrownękach optycznych z perowskitami” zawiera szereg wartościowych wyników na temat kondensatów polaritonowych we wnękach rezonansowych wypełnionych perowskitami i dwójłomnymi ciekłymi kryształami. Kontrola poprzez zewnętrzne pole elektryczne współczynnika załamania światła w ciekłym kryształ oraz bardzo duża energia wiązania ekscytonów w perowskitach umożliwiła pokazanie kondensacji polaritonów w temperaturze pokojowej oraz wykonanie przestrajalnego lasera polarytonowego emitującego chiralne światło o dwóch wiązkach spolaryzowanych kołowo. Należy również podkreślić, że mgr Karolina Łempickia-Mirek samodzielnie wytwarzała perowskitowe struktury do badań na Wydziale Fizyki UW.

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr Karoliny Łempickiej-Mirek spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Wnoszę o skierowanie tej rozprawy do publicznej obrony. Jednocześnie ze względu na wysoki poziom i unikalność prezentowanych wyników wnoszę o wyróżnienie tej pracy.

Czesław Skierbiszewski

