



INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK

INSTITUTE OF PHYSICS, POLISH ACADEMY OF SCIENCES

02-668 WARSZAWA, AL. LOTNIKÓW 32/46

fax: + (48-22) 843-0926; <http://info.ifpan.edu.pl>

dr hab. Piotr Wojnar, prof. IFPAN

tel. +(48-22)-116-3202

email: wojnar@ifpan.edu.pl

Warszawa, 29 lipca 2025r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Ludwiczak pt.: „*Epitaxial Hexagonal Boron Nitride: from Color Centers to Wafer Scale Heterostructures*”

Przedmiotem badań przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej są właściwości optyczne heterostruktur wytworzonych z materiałów dwu-wymiarowych (2D) zawierających epitaksjalny heksagonalny azotek boru (hBN). Materiał ten należy do najczęściej badanych materiałów 2D ze względu na dużą stabilność zarówno chemiczną jak i termiczną, oraz szeroką przerwą energetyczną. Dzięki temu cienkie warstwy hBN wykorzystywane są jako warstwy izolujące elektrycznie w heterostrukturach 2D, przezroczyste warstwy zabezpieczające badane struktury przed wpływem zewnętrznych czynników, a także jako stabilne chemicznie podłoża do wzrostu kryształów i heterostruktur 2D. Ponadto niektóre centra barwne związane z defektami w hBN są źródłami pojedynczych fotonów, co może znaleźć zastosowania w technologiach kwantowych mających na celu bezpieczny przekaz informacji, oraz są czułe na lokalne warunki dając możliwość zastosowań w nano-sensorach. Opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej wyniki wpisują się zatem w główny nurt badań dotyczących właściwości materiałów i heterostruktur 2D.

Cele badawcze rozprawy doktorskiej zostały jasno zdefiniowane na początku rozprawy. Pierwszym z nich jest sprawdzenie możliwości wykorzystania cienkich warstw hBN wytworzonych przy użyciu Epitaksji z Fazy Gazowej ze Związków Metalooorganicznych (MOVPE) jako podłoża do dalszego wzrostu epitaksjalnego innego materiału 2D, na przykładzie pojedynczej warstwy MoSe_2 oraz wytworzenie z tych struktur prototypu urządzenia poprzez umieszczenie ich w strukturze bramki elektrostatycznej. Drugim celem jest zbadanie oddziaływania warstwy hBN i cienkich warstw magnesów 2D, a w szczególności

zbadanie możliwości zastosowania centrów barwnych w hBN jako sensora lokalnego naprężenia lub pola magnetycznego.

Cechą wspólną tych badań oprócz zastosowania tego samego materiału, epitaksjalnego hBN wytworzonego przy użyciu MOVPE, jest wykorzystanie zaawansowanych metod spektroskopii optycznej. Należy przy tym zauważyć, że Doktorantka odpowiedzialna była nie tylko za badania optyczne oraz ich analizę, ale także samodzielnie wytwarzała część heterostuktur wykorzystując technikę eksfoliacji. Wykonywała ponadto transfer dużych powierzchni hBN z szafiru na inne podłoże, co ostatecznie okazało się bardzo ważną procedurą prowadzącą do uzyskania najważniejszych wyników tej rozprawy. We współpracy Doktorantka wykonywała również procesy fotolitografii, pomiary elektryczne oraz badania przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Zakres wykonywanych przez nią czynności jest zatem bardzo szeroki, zdecydowanie większy niż w przypadku typowych rozpraw doktorskich. Wkład mgr Katarzyny Ludwiczak w badania przedstawione w rozprawie jest bez wątpienia dominujący.

Rozprawa doktorska mgr Katarzyny Ludwiczak jest bardzo obszerna i liczy sobie 181 stron. Podzielona jest na siedem rozdziałów. Ogólna motywacja do podjęcia zagadnienia naukowego oraz szczegółowe cele rozprawy zostały opisane w rozdziale pierwszym. Rozdział drugi poświęcony jest opisowi właściwości i możliwych zastosowań materiałów badanych w rozprawie, w szczególności: hBN, dichalkogenków metali przejściowych oraz ultra-cienkich magnesów 2D. Doktorantka odwołuje się do aktualnej literatury cytując najważniejsze publikacje dotyczące wyżej wspomnianych zagadnień i materiałów. Bibliografia niniejszej rozprawy jest bardzo obszerna i liczy sobie około 300 prac. Szczególnie interesujący w mojej opinii jest podrozdział dotyczący właściwości ultra-cienkich magnesów 2D oraz podstawowych oddziaływań w nich występujących. Dalekozasięgowy porządek magnetyczny w tej klasie materiałów został wykazany zaledwie kilka lat temu i jest to obecnie bardzo intensywnie rozwijający się kierunek badań.

W kolejnych rozdziałach opisane są techniki epitaksjalnego wzrostu kryształów zastosowane do wytworzenia badanych w rozprawie heterostruktur (rozdział 3), metody badawcze (rozdział 4), w tym m.in.: fotoluminescencja, rozpraszanie Ramana, mikroskopia optyczna. Na uwagę zasługuje tutaj bardzo dokładny opis dotyczący rozpraszania Ramana wyjaśniający m.in. teoretyczne podstawy tego zjawiska. Rozdział 5 obejmuje szczegółowy opis układów pomiarowych oraz preparatyki ultra cienkich warstw różnych materiałów 2D. Niezwykle istotna i zaskakująca jest tutaj technika transferu dużych ultra-cienkich powierzchni hBN. Okazuje się, że możliwy jest transfer dużych powierzchni hBN mających grubość zaledwie kilkunastu, a nawet kilku nanometrów. Co więcej, w wyniku transferu na inne podłoża jakość powierzchni hBN nie degraduje się, a wręcz przeciwnie, może się poprawić. To imponujące osiągnięcie zostało wykorzystane wielokrotnie do otrzymania ważnych wyników zaprezentowanych w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Podsumowując pierwszych pięć rozdziałów stwierdzam, że Doktorantka wykazała się znajomością obszernej literatury dotyczącej właściwości fizycznych badanych materiałów oraz efektów w nich zachodzących, a także zrozumieniem podstaw metod badawczych wykorzystanych w rozprawie. Stwierdzam zatem, że jednoznacznie spełniony został wymóg prezentacji wiedzy ogólnej stawiany rozprawom doktorskim. Ponadto rozprawa napisana jest w sposób przejrzysty, łatwy do czytania, a literatura została prawidłowo zacytowana. Do pierwszych pięciu rozdziałów nie mam uwag.

Najważniejsze wyniki zostały przedstawione w rozdziale szóstym i siódmym, gdzie opisane są kolejno właściwości optyczne heterostruktur epitaksjalnych MoSe_2/hBN oraz heterostruktur złożonych z hBN i magnesów 2D: CrPS_4 i CrBr_3 .

Oryginalne podejście do wytwarzania heterostruktur MoSe_2/hBN , przedstawione w rozdziale 6, polega przede wszystkim na zastosowaniu dwóch różnych technik epitaksjalnych do wytworzenia poszczególnych warstw: MOCVD dla warstwy hBN oraz epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) dla pojedynczej warstwy MoSe_2 . Oryginalny jest również sposób określenia jednorodności i jakości krystalicznej wytworzonej heterostruktury. Wykorzystane są w tym celu właściwości optyczne pojedynczej warstwy MoSe_2 , w szczególności szerokość linii luminescencyjnych oraz jednorodność ich położenia i kształtu. Do najważniejszych wyników zaprezentowanych w tym rozdziale zaliczam przede wszystkim wykazanie, że możliwe jest wytworzenie jednorodnej pojedynczej warstwy MoSe_2 na dużej powierzchni epitaksjalnego hBN oraz wyznaczenie parametrów najlepszych heterostruktur epitaksjalnych MoSe_2/hBN wytworzonych na podłożu szafirowym. Drugim ważnym wynikiem jest wykazanie znacznego wpływu nierówności powstałych na powierzchni względnie grubych warstw hBN wzrastających na szafirze ('wrinkles') na jakość wytworzonych heterostruktur 2D. Wygładzenie powierzchni hBN poprzez przeniesienie go na inne podłoże (krzemowe) prowadzi do znacznego zmniejszenia szerokości linii emisyjnych od pojedynczej warstwy MoSe_2 . Jakość krystaliczna pojedynczych warstw MoSe_2 zbliżona jest wtedy do najlepszych wyników uzyskanych w próbkach referencyjnych na eksfoliowanym hBN, a ich jednorodność jest nawet lepsza. Co więcej, zostało wykazane, że transfer heterostruktury MoSe_2/hBN na podłoże SiO_2/Si pozwolił na wytworzenie struktury bramkowej oraz sterownie koncentracją elektronów w pojedynczej warstwie MoSe_2 poprzez przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego.

Nie mam wątpliwości odnośnie prawidłowości wyciągniętych wniosków oraz oryginalności opisanego podejścia. Potwierdza to chociażby fakt, że wyniki te zostały opublikowane w dwóch artykułach naukowych, które ukazały się w bardzo dobrym czasopiśmie o międzynarodowym zasięgu: *ACS Applied Materials and Interfaces*. Mgr Katarzyna Ludwiczak jest pierwszym i korespondencyjnym autorem w obydwu pracach, co świadczy o jej dominującym wkładzie w ich powstanie.

Mam natomiast kilka drobnych uwag do rozdziału 6 nieumniejszających mojej wysokiej oceny zaprezentowanych wyników: i) Powierzchnia cienkich warstw hBN wytworzonych w

MOVPE złożona jest z trójkątnych tarasów. Czy można stwierdzić na podstawie uzyskanych przez Doktorantkę wyników, w jaki sposób rośnie na nich pojedyncza warstwa MoSe_2 ? Czy jest to wzrost w pionie „na tarasach”, czy może w poziomie „w płaszczyźnie tarasów”? ii) Trudno jest mi zauważyć znaczące różnice na rys. 6.10 i 6.11 spowodowane nałożeniem pojedynczej warstwy MoSe_2 na epitaksjalnym hBN pomimo tego, że w rozprawie napisane jest, że taka różnica powinna tam występować iii) Podobna uwaga dotyczy rys 6.3. Nie potrafię tutaj jednoznacznie rozróżnić pojedynczej warstwy MoSe_2 od hBN.

Rozdział 7 dedykowany jest unikatowym heterostrukturom zawierającym hBN i ultra-cienkie magnesy 2D: CrPS_4 i CrBr_3 . Jego celem jest zbadanie możliwości zastosowania centrów barwnych w hBN jako sensora lokalnego naprężenia lub pola magnetycznego pochodzącego od magnesów 2D. W związku z tym, że przedstawione badania mają pionierski charakter, Doktorantka musiała rozwiązać szereg problemów, które zostały szczegółowo opisane w rozprawie. Jednym z nich jest szybka degradacja niektórych magnesów 2D, np. CrBr_3 , pomimo zabezpieczenia ich warstwą hBN. Rozwiązaniem tej trudności jest zastosowanie bardziej stabilnego CrPS_4 . Uważam, że przedstawiony opis pełnej ścieżki, która doprowadziła Doktorantkę do otrzymania ciekawych wyników doświadczalnych jest cenny i ważny dydaktycznie. Może w szczególności pozwolić na uniknięcie niepowodzeń innym naukowcom planującym podjęcie podobnego tematu badawczego. Drugim ważnym problemem zauważonym przez Doktorantkę jest wpływ efektu Faradaya w obiektywie optycznym na widma fotoluminescencji od centrów barwnych hBN w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Umiejętność rozróżnienia efektów fizycznych związanych z badaną strukturą od mniej istotnych efektów związanych z układem pomiarowym jest niezmiernie ważna w kontekście umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Doktorantka wykazała się tutaj należyłą czujnością wykazując, że część obserwowanych efektów daje się wytłumaczyć efektami aparaturowymi.

Najbardziej wartościowym wynikiem zaprezentowanym w rozdziale 7 jest wykazanie, że część centrów barwnych w hBN jest czuła na zmiany namagnesowania lub naprężenia w magnecie 2D, co może mieć to istotne znaczenie w kontekście ich zastosowania jako nano-sensorów. W rozprawie przedyskutowane zostały różne mechanizmy, które mogą powodować wyżej wspomniany efekt. Jednym z nich jest bezpośrednie oddziaływanie magnetyczne spinu w centrum barwnym w hBN z magnesem 2D. Drugą możliwością jest wpływ zmian mechanicznych zachodzących w magnecie 2D przy przejściach fazowych na naprężenie w hBN. Bardziej prawdopodobna wydaje się być w mojej opinii ta druga interpretacja ze względu na fakt, że centra barwne, które są czułe na pole magnetyczne znajdują się niedaleko krawędzi magnesu 2D.

Do wyników przedstawionych w rozdziale 7 mam kilka drobnych uwag, niebędących zarzutami, mogących jednak wnieść wkład do dyskusji naukowej: i) Na stronie 126 wspomniane jest, że zbadanych zostało 39 stabilnych emiterów światła w funkcji pola magnetycznego. Przedstawione w rozprawie są natomiast wyniki tylko dla jednego z nich.

Czy pozostałe emiterzy wykazują również podobne właściwości, jak np. gwałtowny zanik intensywności świecenia w polu magnetycznym z zakresu 0.5T - 1.1T? ii) Czy można wytłumaczyć, dlaczego część linii wykazuje skok w stronę wyższych energii np. Figure 7.24c (inset), 7.27e, a inne w stronę niższych energii Figure 7.26c po przekroczeniu krytycznego pola magnetycznego? iii) Czy histereza widoczna na rys 7.26a i 7.26b jest powtarzalna przy wielokrotnych pomiarach w funkcji pola magnetycznego? iv) Im cieńsza warstwa hBN tym większa szansa, że centrum barwne będzie znajdowało się bliżej złącza z magnesem 2D. Czy przeprowadzone zostały próby wytworzenia heterostruktur z warstwami hBN o grubości mniejszej niż 16 nm?

Podsumowując, mgr Katarzyna Ludwiczak przeprowadziła badania szeregu oryginalnych heterostruktur wytworzonych z materiałów 2D zawierających epitaksjalny hBN. Wykazała się przy tym należyłą starannością zarówno przy planowaniu pomiarów, wytwarzaniu heterostruktur, wykonywaniu pomiarów optycznych, jak i szczegółowej analizie danych eksperymentalnych. Otrzymane wyniki przedstawiła prawidłowo w kontekście istniejącej literatury oraz wykazała się należyłą ostrożnością naukową w ich interpretacji. Wszystkie te umiejętności wskazują na dojrzałość naukową Doktorantki pozwalającą jej w przyszłości na samodzielne podjęcie zagadnień badawczych. Drobne uwagi, które wymieniałem w niniejszej recenzji nie zmieniają mojej wysokiej oceny przedstawionej rozprawy doktorskiej.

Stwierdzam zatem, że rozprawa mgr Katarzyny Ludwiczak spełnia wszystkie ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane w postępowaniu o nadanie stopnia doktora oraz wnioskuje o dopuszczenie mgr Katarzyny Ludwiczak do dalszych etapów tego postępowania.



Dr hab. Piotr Wojnar, prof. IFPAN