



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)-116-3525

email: wojnar@ifpan.edu.pl

Warszawa, 27 lipca 2026r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Olkowskiej-Pucko pt.: „*Kompleksy ekscytonowe w dwuwymiarowych strukturach van der Waalsa*”

Przedmiotem przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej są właściwości optyczne pojedynczych warstw stopów dichalkogenków metali przejściowych (*ang.* TMD): W(S,Se) i (Mo,W)Se₂. Badania te wpisują się w jeden z głównych nurtów fizyki ciała stałego mający na celu poznanie podstawowych właściwości materiałów dwuwymiarowych (2D) i rozpoznania ich możliwych zastosowań. Wspólną cechą materiałów 2D jest warstwowa struktura krystaliczna. Atomy w obrębie pojedynczej warstwy oddziałują ze sobą za pomocą silnych wiązań kowalencyjnych, podczas gdy pomiędzy warstwami występują jedynie słabe oddziaływania van der Waalsa. Umożliwia to w szczególności mechaniczną eksfoliację pojedynczych warstw. O ile właściwości optyczne pojedynczych warstw typowych TMD: MoSe₂, MoS₂, WSe₂, MoTe₂ są już względnie dobrze poznane, to właściwości stopów tych materiałów, będące tematem niniejszej rozprawy, należy uznać za ciekawe, aktualne i oryginalne zagadnienie badawcze.

Zaprezentowane w rozprawie podejście polega na enkapsulacji pojedynczych warstw stopów TMD w atomowo gładkich i chemicznie obojętnych warstwach heksagonalnego azotku boru (hBN). Pozwala to na odseparowanie struktur aktywnych optycznie od wpływu fluktuacji potencjału i lokalnych zmian otoczenia dielektrycznego, które należy uwzględnić w przypadku zastosowania innych typowych podłoży. Enkapsulacja pojedynczych warstw TMD wiąże się z czasochłonną procedurą eksfoliacji, transferu i składania struktur hBN/TMD/hBN. Należy podkreślić, że Doktorantka współuczestniczyła w przygotowaniu ponad połowy

struktur, których wyniki magneto-optyczne stanowią główną część rozprawy. Oryginalność przedstawionego podejścia zapewnia ponadto wykorzystanie zaawansowanych metod spektroskopii optycznej, a w szczególności pomiar fotoluminescencji w wysokich polach magnetycznych (do 30 T) przyłożonych w dwóch różnych konfiguracjach eksperymentalnych. Pomiarów te były możliwe dzięki wykorzystaniu infrastruktury Narodowego Laboratorium Wysokich Pól Magnetycznych (LNCMI) w Grenoble.

Wkład doktorantki w przedstawione wyniki został szczegółowo opisany w rozdziale 8. Obejmuje on wytworzenie pięciu struktur z pojedynczymi warstwami (Mo,W)Se₂ o różnych składach chemicznych enkapsulowanymi w hBN, wszystkie badania optyczne i magneto-optyczne przeprowadzone w Warszawie oraz część pomiarów wykonanych z wykorzystaniem silnych pól magnetycznych w Grenoble. Co najważniejsze, Doktorantka przeprowadziła analizę wszystkich pomiarów optycznych i magneto-optycznych przedstawionych w rozprawie oraz przygotowywała w dużym stopniu artykuły naukowe. Zakres wykonywanych przez nią czynności jest zatem szeroki, typowy dla dobrych rozpraw doktorskich.

Rozprawa doktorska mgr. Katarzyny Olkowskiej-Pucko jest bardzo obszerna i liczy sobie ponad 250 stron. W rozdziale 1 zatytułowanym „wstęp teoretyczny” przedstawiony został szerszy kontekst naukowy prowadzonych badań. Rozdział zaczyna się od krótkiego przeglądu różnych materiałów 2D, oraz opisu struktury krystalicznej i pasmowej dichalkogenków metali przejściowych. Następnie szczegółowo przedstawione są optyczne reguły wyboru w tych materiałach, oraz różnice we właściwościach ekscytonów w strukturach 2D i kryształach objętościowych. Na szczególną uwagę zasługuje obszerny przegląd literatury dotyczący najważniejszych właściwości optycznych pojedynczych warstw TMD. Obejmuje on opis kompleksów ekscytonowych typowych dla tych materiałów, w tym właściwości ekscytonów jasnych/ciemnych, strukturę subtelną ekscytonów, ekscytonowy efekt Zeemana, oraz mieszanie się stanów ekscytonowych w zewnętrznym polu magnetycznym. Przedstawiona jest także szczegółowo dotychczasowa wiedza dotycząca właściwości optycznych różnych stopów TMD będących tematem rozprawy. Rozdział 1 jest bardzo obszerny, liczy sobie ~70 stron i zawiera odniesienia do ponad 200 publikacji naukowych. Stanowi on bardzo solidny wstęp do dalszych części rozprawy. Mogę zatem bez wątpienia stwierdzić, że niniejsza rozprawa spełnia wymóg prezentacji ogólnej wiedzy teoretycznej i znajomości szerszego kontekstu naukowego prowadzonych badań.

Drobna uwaga do wstępu:

- str. 6: Sb₂Se₃ nie jest izolatorem topologicznym. Autorka miała zapewne na myśli Sb₂Te₃ albo Bi₂Te₃

Rozdział 2 poświęcony jest preparatyce i wstępnej charakteryzacji próbek. Szczególnie cenny jest w mojej ocenie rozdział 2.4, w którym opisana jest procedura enkapsulacji pojedynczych warstw TMD w hBN włączając w to eksfoliację, identyfikację cienkich warstw TMD, deterministyczny transfer poszczególnych płatków i składanie heterostruktury. Rozdział 3

dedykowany jest technikom eksperymentalnym, a rozdział 4 - układom eksperymentalnym wykorzystanym do otrzymania wyników opisanych w rozprawie.

Najważniejsze wyniki przedstawione są w rozdziale piątym, szóstym i siódmym, gdzie opisane są kolejno: i) badania właściwości kompleksów ekscytonowych pojedynczej warstwy W(S,Se) o zawartości siarki około 0.57, ii) wyznaczenie niespodziewanie dużych wartości g-czynników w pojedynczych warstwach (Mo,W)Se₂ w obecności pola magnetycznego przyłożonego prostopadłe do powierzchni próbki, iii) obserwacja ciemnych ekscytonów w pojedynczych warstwach (Mo,W)Se₂ w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym równoległe do powierzchni struktury.

Najważniejszym wnioskiem rozdziału 5 jest wykazanie, że ekscyton neutralny o najniższej energii w pojedynczej warstwie W(S,Se) jest ekscytonem optycznie nieaktywnym. Świadczy o tym wzrost intensywności linii „jasnego” ekscytonu neutralnego wraz ze wzrostem temperatury oraz „pojaśnienie” ciemnego trionu w wyniku przyłożenie pola magnetycznego równoległego do powierzchni próbki. Wykazanie „ciemnego” charakteru pojedynczej warstwy W(S,Se), pozwoliło na identyfikację linii emisyjnych od różnych kompleksów ekscytonowych, wykorzystując przede wszystkim analogię do innych pojedynczych warstw o podobnej strukturze pasmowej, tj. WSe₂ i WS₂.

Pytania do rozdziału 5:

- W rozdziale 5.4 (rys 5.7) obserwowany jest wzrost intensywności linii zidentyfikowanej jako ciemny trion. Dlaczego nie obserwujemy jednocześnie pojaśnienia ciemnego ekscytonu neutralnego lub też innych kompleksów ekscytonowych zawierających ciemny ekscyton (np. biekscytonów)?

- Szerokości linii emisyjnych pojedynczej warstwy W(S,Se) na podłożu SiO/Si i zamkniętej w okładkach hBN jest dość podobna. Spodziewane było jednak zawężenie się linii w strukturach w hBN. Wyjaśnione zostało to gorszą jakością krystaliczną kryształu W(S,Se) oraz wpływem lokalnych fluktuacji koncentracji chalcogenków w skali nanometrycznej. Czy można wykluczyć wpływ efektów związanych z samą enkapsulacją warstwy W(S,Se) w hBN? Na przykład: nieco gorszej jakości złącza W(S,Se)/hBN w badanej strukturze?

Obserwacja znacznego zwiększenia rozszczepienia Zeemana linii ekscytonu neutralnego w pojedynczych warstwach stopów (Mo,W)Se₂ w porównaniu do MoSe₂ i WSe₂ w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym prostopadłe do powierzchni próbki jest bez wątpienia najważniejszym wynikiem zaprezentowanym w rozdziale 6 i w całej rozprawie doktorskiej. Czynniki Landégo dla ekscytonu neutralnego osiąga wartości około -10 w Mo_{0.23}W_{0.77}Se₂, podczas gdy w MoSe₂ i WSe₂ wynoszą one zaledwie ~-4.0. Bardzo ważne w mojej ocenie było wykazanie, że wartości g-czynników nie zależą od lokalnego naprężenia i nieporządku atomowego w stopie Mo_{0.23}W_{0.77}Se₂ i stanowią wewnętrzną, podstawową właściwość tego materiału. W tym celu przeprowadzone zostały czasochłonne pomiary magneto-optyczne na różnych strukturach oraz w różnych miejscach na tym samym płątku

TMD. Wykonując te dodatkowe pomiary doktorantka wykazała się należytą starannością i czujnością naukową.

Uwagi do rozdziału 6-

- *Dlaczego g-czynnik trionu w $(\text{Mo,W})\text{Se}_2$ w przeciwieństwie do ekscytonu neutralnego niemalże nie zależy od zawartości Mo i W?*
- *Rys.6.6. Czy asymetria linii ekscytonowej w temperaturze pokojowej spowodowana jest rzeczywiście obecnością linii trionu w niższych energiach? Stwierdzenie, że linia trionu jest widoczna aż do temperatury pokojowej nie jest istotne do jej identyfikacji oraz do sformułowania pozostałych wniosków tego rozdziału.*

Rozdział 7 dedykowany jest pomiarom fotoluminescencji pojedynczych warstw $\text{Mo}_{0.68}\text{W}_{0.32}\text{Se}_2$ i $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{Se}_2$ w polu magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie próbek. Najważniejszym wynikiem jest tutaj pojawienie się linii ciemnego ekscytonu w energii niższej niż ekscyton jasny w polach magnetycznych powyżej $\sim 15\text{T}$. Prowadzi to do wniosku, że stan podstawowy ekscytonu także w przypadku tych dwóch stopów jest optycznie zabroniony. Na podstawie analizy położenia energetycznego linii ciemnego i jasnego ekscytonu wyznaczona została wartość czynnika Landego w płaszczyźnie dla ekscytonu w pojedynczej warstwie $\text{Mo}_{0.68}\text{W}_{0.32}\text{Se}_2$. Co istotne, parametr ten nie był wyznaczony w analogiczny sposób w żadnym innym TMD do tej pory. Fakt ten podkreśla ponownie oryginalność podejścia zaprezentowanego w niniejszej rozprawie.

Uwagi do rozdziału 6 i 7

- *Ekscyton ciemny X^D na wykresach 7.2 i 7.3 ma bardzo niewielką intensywność. Czy można byłoby ją „poprawić” zmieniając np. energię lub intensywność pobudzenia?*
- *W rozdziale 7 zostało wykazane, że stanem podstawowym ekscytonu w $\text{Mo}_{0.68}\text{W}_{0.32}\text{Se}_2$ i $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{Se}_2$ jest ekscyton ciemny. Dlaczego nie zostało to zauważone w pomiarach fotoluminescencji w funkcji temperatury, rys 6.6? Wręcz przeciwnie, zależności te są analogiczne jak dla struktur z stanem podstawowym ekscytonu o charakterze jasnym.*

Podsumowując, przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Katarzyny Olkowskiej-Pucko zawiera szereg oryginalnych wyników stanowiący cenny wkład w zrozumienie właściwości optycznych pojedynczych warstw stopów $\text{W}(\text{S,Se})$ i $(\text{Mo,W})\text{Se}_2$. Nie mam wątpliwości odnośnie oryginalności zaprezentowanego podejścia ani prawidłowości wyciągniętych wniosków. Drobne uwagi, które wymieniłem w niniejszej recenzji wynikają przede wszystkim z ciekawości naukowej i mają na celu podjęcie dyskusji. Nie zmieniają one mojej wysokiej oceny wyników przedstawionych w rozprawie.

Stwierdzam, że rozprawa mgr Katarzyny Olkowskiej-Pucko spełnia wszystkie ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane postępowaniom o nadanie stopnia doktora oraz wnioskuje o dopuszczenie rozprawy do dalszych etapów postępowania.

Szczególnie ważnym wynikiem z punktu widzenia rozwijania układów optoelektronicznych i valleytronicznych (dolinotronicznych) opartych na materiałach 2D jest obserwacja niespodziewanie dużych wartości czynników Landégo ekscytonów w pojedynczych warstwach stopów (Mo,W)Se₂. Ze względu na ten wynik wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

Signed by /
Podpisano przez:



Piotr Benedykt
Wojnar

Date / Data: 2026-
07-28 08:38

Dr hab. Piotr Wojnar, prof. IFPAN