

Warszawa 21.04.2022

Prof. dr hab. Czesław Skierbiszewski
Instytut Wysokich Ciśnień PAN
w Warszawie

**Recenzja dorobku dra Macieja Molasa
w związku z postępowaniem habilitacyjnym.**

Dr Maciej Molas ukończył studia na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego w 2010 roku. Stopień doktora nauk fizycznych uzyskał w 2014 roku równolegle na Wydziale Fizyki UW oraz na Uniwersytecie w Grenoble. Tytuł rozprawy doktorskiej „Multiekscytony w półprzewodnikowych kropkach kwantowych”. Opiekunowie: dr hab. Adam Babiński oraz prof. Marek Potemski

Osiągnięcie naukowe jest opisane na podstawie serii tematycznie powiązanych publikacji dotyczących kompleksów ekscytonowych w cienkich warstwach półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych. Przedstawiony zestaw prac składa się z 7 pozycji:

- MM1 – Nanoscale 9, 13128 (2017) – IF 7.790, cytowania 69
- MM2 – Nanotechnology 29, 325705 (2018) – IF 3.874, cytowania 46
- MM3 – Scientific Reports 7, 5036 (2017) – IF 4.379, cytowania 40
- MM4 – 2D Materials 4, 021003 (2017) – IF 7.103, cytowania 150
- MM5 – Phys. Rev. Lett. 123, 096803 (2019) – IF 9.161, cytowania 22
- MM6 - Phys. Rev. Lett. 123, 136801 (2019) – IF 9.161, cytowania 28
- MM7 – Scientific Reports 9, 1989 (2019) – IF 4.379, cytowania 10

(na podstawie Web of Science – podana ilość cytowań zawiera również autocytywania)

Wyżej wymienione publikacje są wieloautorskie - dr Maciej Molas jest pierwszym autorem w sześciu z nich. W publikacji MM2 jest ostatnim autorem. We wszystkich pracach jest autorem korespondencyjnym. Prace te opublikowano w czasopismach o wysokim ‘impact factorze’ – powyżej 3.8. Na uwagę zasługują publikacje w Physical Review Letters [MM5, MM6] które powszechnie uważane jest za jedno z najlepszych czasopism w dziedzinie fizyki. Ponadto, na uwagę zasługują publikacje w 2D Materials [MM 4] (IF 7.1 cytowane do tej pory aż 150 razy)

oraz w Nanoscale [MM1] (IF 7.79, cytowane 68 razy). O jakości i wadze badań prowadzonych przez Autora świadczy sumaryczna ilość cytowań dla cyklu zabranych artykułów będących podstawą osiągnięcia naukowego. Wynosi ona 365 dla stosunkowo krótkiego okresu od ukazania się pierwszych publikacji. Z analizy dołączonych oświadczeń współautorów wynika wniosek, że dr Maciej Molas był wiodącą osobą w wykonaniu badań i opublikowaniu ich wyników.

Wprowadzenie

Półprzewodnikowe dichalkogenki metali przejściowych (TMDs – Transition Metal Dichalcogenides) stanowią nową klasę intensywnie badanych dwuwymiarowych materiałów półprzewodnikowych. Protoplastą tej klasy jest zerowo-przerwowany grafen. Został on wyizolowany w roku 2004 (w 2010 przyznano za to osiągnięcie Nagrodę Nobla dla A. Geima, K. Novoselova). W 2005 roku 2005 w. wym. autorzy opublikowali pracę pt „Two-dimensional atomic crystals” (PNAS 102, 10451, 2005) w której omówili szerszą perspektywę dla rozwoju materiałów dwuwymiarowych takich jak grafen czy TMDs. Istotną cechą TMDs jest zmiana charakteru przerwy energetycznej ze skośnej dla materiału objętościowego na prostą dla pojedynczej monowarstwy. W materiałach TMDs (o wzorze MX_2 , gdzie $M = Mo, W$ oraz $X = S, Se$ lub Te) przez „monowarstwę TMDs” definiuje się układ 3 warstw atomów: X-M-X. Materiały te otrzymuje się w kilku konfiguracjach z których najbardziej stabilna strukturalnie jest faza o symetrii heksagonalnej $2H-MX_2$. Od roku 2010 obserwujemy bardzo silne zainteresowanie badaniami własności TMDs zarówno od strony eksperymentalnej jak również teoretycznej. Prosta przerwa energetyczna dla monowarstw TMDs jest istotną zaletą tych materiałów umożliwiającą szereg zastosowań w przyrządach półprzewodnikowych takich jak ogniwa słoneczne, emitery światła o dużej sprawności, emitery pojedynczych fotonów, tranzystory, detektory gazów, czujniki biologicznych substancji etc. Obszar zastosowań tych materiałów jest bardzo szeroki, jednocześnie niewiele jest wiadomo na temat struktury pasmowej i własności tych materiałów. Wyzwania te przyczyniły się do wzrostu zainteresowania materiałami TMDs, co wyraża się w bardzo dużej ilości publikacji na ten temat – do kilku tysięcy w skali roku (oraz 30-50 artykułów przeglądowych). Analizując ten kierunek badań po raz pierwszy zetknąłem się z tak wielką liczbą publikacji (oprócz publikacji dotyczących grafenu). Jest to miara ważności problematyki którą zajął się Autor. W pewnym sensie również utrudnia to bezstronne recenzowanie dorobku Autora.

Pomimo wielkiego postępu w poprawie jakości strukturalnej otrzymywanych warstw TMDs, zrozumienie własności fizycznych tych materiałów jest ciągle na niewystarczającym poziomie.

Z powodu dużej masy efektywnej nośników oraz zredukowanego ekranowania w dwu wymiarach oddziaływanie elektron-dziura jest znacznie wyższe w TMDs niż w konwencjonalnych półprzewodnikach. Prowadzi to do znacznego powiększenia energii wiązania naładowanych i neutralnych ekscytonów, co z kolei przekłada się na bardzo wąskie linie widmowe stosunkowo łatwo przestrajalne poprzez zewnętrzne pole elektryczne. Dodatkowo, materiały te wykazują bardzo silne rozszczepienie spin-orbitalne pasm walencyjnych, oraz słabsze (ale istotne dla własności optycznych) rozszczepienie dla pasm przewodnictwa.

Do największych wyzwań w badaniach TMDs należy zrozumienie i opisanie ich własności optycznych, w szczególności: (i) zależności własności optycznych TMDs w funkcji ilości monowarstw, a w szczególności struktury pasmowej monowarstw TMDs. (ii) własności przejść międzypasmowych, ekscytonów, trionów dla monowarstw TMDs oraz wpływu na te przejścia optyczne ekranowania – tutaj istotna jest rola otoczenia dielektrycznego monowarstw.

Ocena dorobku naukowego dra Macieja Molasa

Autor niniejszej rozprawy prowadzi badania dla czterech przedstawicieli rodziny 2H-TMDs: MoS₂, WS₂, MoSe₂ oraz WSe₂.

W pracy **MM1** analizowano skośne przejścia ekscytonowe pomiędzy punktami Λ i Γ strefy Brillouina w funkcji ilości monowarstw WS₂. Pokazano, że obserwowane dwa przejścia optyczne (różniące się w energii o 30 meV niezależnie od ilości monowarstw) są możliwe dzięki udziałowi fononów. Praca ta zawiera również badania własności ekscytonów i ujemnie naładowanych trionów. Pokazano istnienie dwóch trionów (T_1 , T_2) różniących się energią o około 7 meV. Rozszerzenie badań nad własnościami tych przejść prowadzono w pracy **MM2**, gdzie monowarstwa WS₂ umieszczona była w okładkach z hBN w celu wzmocnienia fotoluminescencji. Zaproponowany model tłumaczący zachowanie się trionów T_1 i T_2 opiera się na założeniu, że T_1 pochodzi od przejścia wewnątrz-dolinowego (stan singletowy) natomiast T_2 od przejścia między-dolinowego (stan trypletowy). W tym momencie rodzi się pytanie: czy przypadkiem dla wyjaśnienia tych zjawisk nie wystarczy udział trionów swobodnych (ekscyton + elektron swobodny) i zlokalizowanych na defektach (ekscyton + ujemnie naładowany defekt). Czy w badanych przez Autora warstwach WS₂ określono gęstość defektów? Zapewne badania dyfuzji (czasów relaksacji) trionów mogły by tutaj okazać się pomocne.

W pracy **MM3** opisano nowe podejście do spektroskopii ramanowskiej w badaniach WSe₂. Badania własności fononów w TMDs mają bardzo duże praktyczne znaczenie dla

uwzględnienia termicznego „budżetu” w projektowaniu urządzeń optoelektronicznych. Między innymi z tego powodu rozwijanie metod pomiarowych pozwalających na wgląd w strukturę fononową materiałów dwuwymiarowych jest niezwykle istotne. W pracy MM3 Autor pokazuje bardzo bogate widmo rozpraszania ramanowskiego dla ustalonej energii detekcji (dostrojone do energii trionu i ekscytonu neutralnego) zmieniając płynnie energię światła pobudzającego. Pomiar te pozwalają na określenie oddziaływania ekscytonów z fononami. Eksperymenty te umożliwiają przeprowadzenie analizy modów fononowych pierwszego rzędu, jak również szeroko dyskutowanego rozpraszania ramanowskiego drugiego rzędu ($2 A_1', E' + A_1'$). Dodać należy, że spektroskopia ramanowska w materiałach dwuwymiarowych jest bardzo silnym narzędziem badań - umożliwiła m. in. do określenie ilości monowarstw w badanym materiale (różnica pomiędzy modami A_1' oraz E' , w przypadku objętościowego 2H-TMDs są to A_{1g} i E_{2g}), wielkości naprężeń (położenie E') czy domieszkowania (położenie A_1').

Prace **MM4** i **MM5** dotyczą badań nad ciemnymi ekscytonami. Z powodu silnego rozszczepienie spinorbitalnego pasm walencyjnych (a także pasm przewodnictwa) oraz zachowania spinu w przejściach optycznych w TMDs obserwuje się dwie gałęzie możliwych przejść optycznych: spinowo dozwolone (przejścia optycznie czynne) – ekscytony jasne i przejścia spinowo zabronione – ekscytony ciemne. Ciemne ekscytony w sposób bardzo istotny wpływają na własności transportowe oraz na dynamikę i koherencję jasnych ekscytonów w TMDs. Zatem jest bardzo ważne, aby wytworzyć warunki eksperymentalne umożliwiające obserwację ciemnych ekscytonów i ich kontroli. W pracach MM4 oraz MM5 wizualizacje ciemnych ekscytonów uzyskano poprzez przyłożenie pola magnetycznego w płaszczyźnie monowarstwy. Przyłożenie takiego pola umożliwia mieszanie spinu ekscytonów ciemnych i jasnych. Zaproponowane również kontrolę nad polaryzacją emisji szarych i ciemnych ekscytonów poprzez dodanie prostopadłego pola magnetycznego. Moim zdaniem publikacje MM4 i MM5 są jednym z bardziej wartościowych wkładów Autora w cyklu publikacji wchodzących w skład niniejszej rozprawy.

W pracy **MM6** Autor podejmuje zagadnienie wpływu ekranowania w dwuwymiarowych warstwach półprzewodnikowych na własności ekscytonów. Z samej natury takich układów, duży wpływ na ekranowanie nośników mają zewnętrzne okładki. Spodziewać się należy zatem dużych różnic pomiędzy własnościami optycznymi TMDs z okładkami z hBN w stosunku do okładek Si/SiO₂ i powietrza. Dodatkowo, rodzi się pytanie jak uwzględnić polaryzację pochodząca od samej warstwy dwuwymiarowej w takim układzie. Istotnym wkładem Autora w rozwiązaniu tego zagadnienia jest systematyczne uporządkowanie wyników dotyczących

widm energetycznych serii Rydberga stanów ekscytonowych typu s w monowarstwach TMDs (MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2) z okładkami z hBN. Według modelu zaproponowanego przez Autora stała dielektryczna zewnętrznych okładek z hBN wpływa na wielkość efektywnego Rydberga i masy efektywnej, natomiast polaryzowalność monowarstw TMDs wpływa na odległości energetyczne drabiny stanów wzbudzonych (poprzez parametr δ). Zaproponowano również bardzo dobrze działające analityczne rozwiązanie równania Schrödingera w którym oddziaływanie elektron-dziura jest przybliżone poprzez potencjał Kratzera dla wartości większych niż stała sieci danego materiału TMDs (oraz ma wartość stałą dla wartości mniejszych). Odtwarza ono bardzo dobrze położenie stanów wzbudzonych ekscytonów.

Praca **MM7** zawiera informacje dotyczącą wpływu pasywacji powierzchni poddanemu działaniu tzw ‘superkwasu’ (bis(trifluoromethane) sulfonimide – TFSI). Jest to ciekawa praca pokazująca, że działanie kwasu TFSI wpływa na własności optyczne MoSe_2 . Jednakże interpretacja wyników podanych w pracy wymaga dalszych dyskusji i badań. Na przykład wydaje się że interesujące byłoby porównanie dwóch sposobów zmiany poziomu Fermiego na fotoluminescencję w monowarstwach MoSe_2 : poprzez działanie TFSI oraz dla bramkowanego układu MoSe_2 gdzie zmiana poziomu Fermiego odbywa się poprzez przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego. Nie do końca jasny jest również efekt działania kwasu TFSI w pasywacji defektów. Według Autora po pasywacji znikają wąskie piki PL obserwowane w niskich energiach. Pytanie jakie defekty są pasywowane może być ciekawe kontekście dyskusji czy triony obserwowane przez Autora są ekscytonami związanymi na defektach. Zapewne wiele można by wywnioskować z badań mikroskopowych wiążących stan powierzchni (ilość, rodzaj defektów) z własnościami optycznymi (patrz prace B. Kim et al., ACS Nano 2022, 16, 1, 140–147).

Podsumowanie – osiągnięcia naukowe.

Zestaw artykułów będących podstawą osiągnięcia naukowego opisuje badania na najwyższym światowym poziomie. Dotyczy on interesujących własności nowej klasy dwuwymiarowych materiałów półprzewodnikowych. Przedstawiona przez Autora wybrana grupa 4 materiałów MoSe_2 , MoS_2 , WSe_2 , WS_2 jest ostatnio intensywnie badana w kontekście potencjalnych zastosowań. Dodać należy, że teoretycznie możliwe jest występowanie aż 1000 takich warstwowych układów różnych związków – co w połączeniu z możliwością wertykalnej integracji heterostruktur może w przyszłości zaowocować nowymi odkryciami. Prace dra Macieja Molasa oprócz bardzo dobrego warsztatu eksperymentalnego zawierają istotny wkład do teoretycznego zrozumienia własności TMDs (ciemne ekscytony, drabina stanów

Rydbergowskich). Nie znalazłem żadnych istotnych uwag krytycznych co do jakości i wartości naukowej tych prac – a moje komentarze traktować należy jako wkład w dyskusję nad możliwymi interpretacjami wyników eksperymentalnych.

Ocena działalności naukowej – poza osiągnięciem habilitacyjnym

Pozostałe prace dra Macieja Molasa są również na bardzo wysokim poziomie. Jest ich 51 (po doktoracie) opublikowane w takich czasopismach jak Nature, Nanoscale, PRB, 2D Materials, Nano Letters, Nature Comm., Nanophotonics. Dotyczą one głównie badań nad materiałami dwuwymiarowymi. Wysoka jakość publikacji wiąże się ze współpracą Autora z wiodącymi ośrodkami zajmującymi się tą tematyką. Autor odbył staż podoktorski w Narodowym Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych w Grenoble prowadzonym przez prof. Marka Potemskiego (3 lata) oraz spędził 6 miesięcy w Narodowym Instytucie Grafenowym na Uniwersytecie w Manchesterze w grupie prof. Romana Gorbacheva. O jakości prac dra Macieja Molasa świadczy wygłoszenie czterech wykładów zaproszonych na międzynarodowych konferencjach.

Inne osiągnięcia

Po uzyskaniu stopnia doktora dr Maciej Molas był kierownikiem trzech projektów NCN (2xOPUS, SONATINA). Był promotorem pomocniczym jednej rozprawy doktorskiej (oprócz tego trzy rozprawy doktorskie są w toku). Wypromował 3 magistrantów. Prowadzi zajęcia ze studentami, jest członkiem Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne na UW. Otrzymał stypendium MNiSW dla wybitnych młodych naukowców, Nagrodę Rektora UW, nagrodę „The IOP Outstanding Reviewer” czasopisma 2D Materials za rok 2019 a także Zespołową Nagrodę Rektora UW.

Podsumowanie

Stwierdzam, że wniosek o nadanie dr Maciejowi Molasowi stopnia doktora habilitowanego jest bardzo dobrze uzasadniony według wszystkich kryteriów oceny. Wnoszę o jego przyjęcie przez Komisję Habilitacyjną i Radę Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego.

