

Wrocław, 10.08.2022

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

Recenzja pracy doktorskiej magister Małgorzaty Zinkiewicz

pt. „Kompleksy ekscytonowe w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych”

Rozprawa doktorska magister Małgorzaty Zinkiewicz dotyczy szczegółowej analizy kompleksów ekscytonowych obserwowanych w widmach optycznych struktur van der Waalsa złożonych z monowarstw dichalkogenków metali przejściowej (DCMP) grupy VI i warstw heksagonalnego azotku boru (hBN). Praca została wykonana na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Adama Babińskiego oraz promotora pomocniczego dr Macieja Molasa.

Dwuwymiarowe kryształy o budowie warstwowej posiadają szereg unikalnych właściwości fizycznych. Wśród nich pojedyncze warstwy DCMP grupy VI ze względu na prosty charakter przerwy wzbronionej położonej w nierównoważnych punktach $K^{+/-}$ dwuwymiarowej strefy Brillouina, zredukowane ekranowanie dielektryczne oraz silne sprzężenie spinowo-dolinowe stwarzają unikalne możliwości badań efektów wielociałowych, w szczególności oddziaływań elektron-elektron i elektron-fonon. Regularny postęp w wytwarzaniu monowarstw DCMP pozwolił uzyskać struktury van der Waalsa o lepszych właściwościach optycznych, większej stabilności i większych rozmiarach. Obłożenie monowarstw DCMP heksagonalnym azotkiem boru (hBN) o odpowiednio dobranych grubościach dolnej i górnej warstwy skutkuje zawężeniem szerokości linii emisyjnych w widmach fotoluminescencji. Pozwala to na badanie subtelnych efektów wielociałowych metodami spektroskopii optycznej oraz jednoczesną charakteryzację kompleksów ekscytonowych pod względem ich energii wiązania, ładunku całkowitego oraz konfiguracji spinowo - dolinowej nośników, co dla monowarstw DCMP przełożonych bezpośrednio na podłoża nośnie SiO_2/Si było nieosiągalne. Pani magister Małgorzata Zinkiewicz w swojej rozprawie doktorskiej podjęła bardzo aktualną tematykę efektów wielociałowych w półprzewodzących monowarstwach DCMP prezentując kilka oryginalnych wyników eksperymentalnych. Na podstawie niskotemperaturowych badań widm fotoluminescencji, magneto-fotoluminescencji, pobudzania fotoluminescencji, fotoluminescencji czasowo-rozdzielonej i kontrastu odbicia wysokiej jakości struktur monowarstw DCMP obłożonych warstwami hBN szczegółowo dyskutuje właściwości fizyczne różnych kompleksów ekscytonowych- jasnych i ciemnych, co stanowi główny cel rozprawy. Omawia również wpływ otoczenia dielektrycznego na właściwości optyczne pojedynczych warstw.

Rozprawa doktorska magister Małgorzaty Zinkiewicz napisana jest jasnym i poprawnym językiem. Ma klasyczny układ i składa się z 9 rozdziałów i bibliografii. Rozdział 1 sta-

nowi przegląd literatury, wprowadza czytelnika w tematykę podstawowych własności fizyczny pojedynczych warstw DCMP i wyczerpująco podsumowuje obecny stan wiedzy o kompleksach ekscytonowych obserwowanych w widmach optycznych tych struktur. Rozdział 2 prezentuje badane struktury van der Waalsa monowarstw DCMP i warstw hBN, opisuje techniki eksperymentalne oraz układy pomiarowe użyte w realizowanych badaniach. Rozdziały 3-8 stanowią najważniejszą i najciekawszą część rozprawy prezentując kluczowe wyniki badań eksperymentalnych wraz z analizą i interpretacją. Poniżej omówię otrzymane przez Doktorantkę wyniki z moimi ewentualnymi uwagami.

Rozdział 3 rozpoczyna się od omówienia jasnych kompleksów ekscytonowych, czyli aktywnych optycznie, rekombinujących promieniście. Autorka podkreśla, że kształt widma optycznego oraz liczba linii emisyjnych obserwowanych widmach fotoluminescencji monowarstw DCMP obłożonych warstwami hBN zależy od metalu wchodzącego w skład badanego związku. Jest to związane z wynikającym z oddziaływania spin-orbita rozszczepieniem pasma przewodnictwa, którego znak przyjmuje wartość dodatnią i ujemną, odpowiednio dla monowarstw z molibdenem i z wolframem. Charakterystyczny układ podpasów przewodnictwa w monowarstwach z wolframem, gdzie stan podstawowy ekscytonu jest ciemny, umożliwia obserwację subtelnej struktury trionu oraz grupy dobrze rozdzielonych spektralnie przejść optycznych, położonych w widmie emisji po niskoenergetycznej stronie neutralnego ekscytonu X. Podwójna struktura trionu jest wynikiem różnej konfiguracji spinowo-dolinowej elektronów wchodzących w skład naładowanego kompleksu ekscytonowego. Rozróżniamy stan jedno-dolinowego trionu o konfiguracji singletu spinowego elektronów oraz stan między-dolinowego trionu o konfiguracji trypletu spinowego elektronów, których obserwacja w widmie emisji potwierdza dodatkowo ujemny ładunek naładowanych kompleksów ekscytonowych. W przypadku monowarstw MoSe_2 w widmie fotoluminescencji rozróżniamy dwie linie emisyjne związane z rekombinacją promienistą ekscytonu i między-dolinowego trionu o konfiguracji singletu spinowego nośników, którego ładunek może być ujemny lub dodatni w zależności od rodzaju domieszkowania. Autorka stwierdza, że na podstawie widm fotoluminescencji monowarstw MoSe_2 nie można określić całkowitego ładunku kompleksu naładowanego. Takie stwierdzenie wydaje się jednak dużym uproszczeniem. Dla monowarstw MoSe_2 przełożonych na podłoża krzemowe zwykle otrzymuje się wysokie koncentracje elektronów, natomiast dla wysokiej jakości monowarstw MoSe_2 obłożonych warstwami hBN koncentracja dwuwymiarowych nośników ładunku jest rzędu 10^{11} cm^{-2} , co jest bliskie punktowi neutralności. Ostatnie badania takich heterostruktur z kontaktami elektrycznymi pokazały, że energia poziomu Fermiego dla tak niskich koncentracji elektronów lub dziur jest mniejsza niż 1 meV (*E. Liu et al., Nature Communications 2021, 12, 6131*). Pozwala to określić energię wiązania trionu na podstawie różnicy energetycznej pomiędzy liniami ekscytonu i trionu w widmie fotoluminescencji. Energia wiązania trionu dodatniego w monowarstwie MoSe_2 wynosi około 24 meV, a trionu ujemnego około 26 meV (dla $E_F=0$). Analogiczną analizę kształtu widma optycznego oraz różnic energetycznych pomiędzy liniami emisyjnymi kompleksów ekscytonowych można przeprowadzić dla monowarstwy MoS_2 , dla której w ostatnich latach również zaobserwowano w widmach optycznych subtelny strukturę trionu w przypadku domieszkowania na typ n (*S. Park et al., Communications Physics 5, 73 (2022)*), o czym Autorka wspomina we Wstępie. Analiza kompleksów ekscytonowych w monowarstwach z molibdenem nie

jest wiodącym rezultatem badań Autorki, jednak skomentowanie tych kwestii wzbogaciłby analizę otrzymanych widm fotoluminescencji. Dodatkowo, dla badanych struktur z molibdeenem można przedstawić uzupełniające widmo kontrastu odbicia i przeanalizować jego kształt w obszarze spektralnym odpowiadającym stanom wzbudzonym ekscytonu w celu określenia ładunku kompleksów ekscytonowych.

Dalsza część Rozdziału 3 poświęcona jest analizie niskotemperaturowych widm fotoluminescencji i kontrastu odbicia monowarstw WSe_2 i WS_2 . W podrozdziale 3.3 na podstawie detekcji rozdzielonych- polaryzacyjnie widm fotoluminescencji pobudzanych światłem o polaryzacji kołowej Autorka dyskutuje transfer polaryzacji oraz odwrotny transfer polaryzacji w pojedynczej warstwie WSe_2 przy pobudzaniu rezonansowymi energiami porównywalnymi z: (1) energią neutralnego ekscytonu X (Rys. 3.3a), (2) trionu o konfiguracji trypletu spinowego elektronów T_T (Rys. 3.3b) oraz (3) trionu o konfiguracji singletu spinowego elektronów T_S (Rys. 3.3c). Opis na stronie 38 rozprawy nie jest jednak spójny z oznaczeniami na rysunku 3.3. Według mojej opinii, brakuje również komentarza odnośnie różnego stopnia zachowania polaryzacji emisji trionów T_T i T_S , co wzbogaciłoby analizę efektu transferu polaryzacji lub odwrotnego transferu polaryzacji dla poszczególnych linii emisyjnych przy pobudzaniu energiami porównywalnymi z energiami tych kompleksów ekscytonowych. Nasuwa się też pytanie: jakie są dodatkowe czynniki, które, oprócz dynamiki życia trionów czy procesów między- dolinowego rozpraszania nośników ładunku, mają wpływ na zmianę stopnia zachowania polaryzacji trionów? Czy Autorka próbowała przeprowadzić analogiczne pomiary widm fotoluminescencji dla różnych gęstości mocy pobudzania laserem?

Rozdział 4 przedstawia analizę porównawczą oddziaływań ekscyton- fonon zaobserwowanych w badaniach pobudzania fotoluminescencji (PLE) monowarstw MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 oraz WSe_2 . Autorka omawia różnice występujące w widmach optycznych tych materiałów, zwracając uwagę na istotny fakt silnego oddziaływania między ekscytonem a fononem optycznym o symetrii A'_1 w monowarstwach ciemnych WS_2 i WSe_2 oraz na charakterystyczne wzmocnienie fononów akustycznych LA(M) na profilu linii ekscytonowej w monowarstwie MoSe_2 . Dla części tych wyników można znaleźć podobne odnośniki w literaturze, jednak o unikalności rezultatów Pani Zinkiewicz przeważa wysoka jakość optyczna badanych struktur.

Rozdziały 5-7 poświęcone są badaniom ciemnych kompleksów ekscytonowych w strukturach o sekwencji $\text{hBN/WS}_2/\text{hBN}$. W pierwszej części Rozdziału 5 omówione są neutralne ($X^{D/G}$) i naładowane (T^D) ciemne ekscytony wzbronione ze względu na spin. Ważnym osiągnięciem Autorki, przedstawionym w tej części, jest obserwacja podwójnej struktury ekscytonu ciemnego, który ulega rozszczepieniu na ekscyton ciemny X^D o zerowym momencie dipolowym oraz ekscyton szary X^G o momencie dipolowym prostopadłym do płaszczyzny monowarstwy. Obserwacja tych dwóch linii emisyjnych rozszczepionych energetycznie o 530 μeV wymagała przyłożenia pola magnetycznego o indukcji $B = 10 \text{ T}$ w konfiguracji Voigta oraz detekcji widm fotoluminescencji w dwóch polaryzacjach liniowych światła, równoległej i prostopadłej do kierunku wektora indukcji magnetycznej B . Autorka przeanalizowała również zależność intensywności emisji kompleksów ciemnych zabronionych ze względu na spin w funkcji pola magnetycznego w konfiguracji Voigta i omówiła efekt pojaśnienia trionu

ciemnego T^D . Następnie szczegółowo opisała własności polaryzacyjne fotoluminescencji neutralnych i naładowanych ciemnych kompleksów ekscytonowych na przykładzie widm fotoluminescencji, dla których kąt detekcji zmieniał się w zakresie od 0° do 360° . Dla ciemnego trionu T^D zmiany w intensywności emisji były niewielkie, natomiast ekscytony X^D i X^G pojawiały się w widmie fotoluminescencji dla przeciwnych polaryzacji liniowych światła.

Co więcej, w badaniach fotoluminescencji monowarstw WS_2 w funkcji mieszanego pola magnetycznego, ze składową w płaszczyźnie próbki oraz składową prostopadłą do płaszczyzny próbki, Autorka wyznaczyła g- czynnik trionu ciemnego (T^D) równy $g=-8.9$. W dalszej części rozdziału Autorka omówiła ciemny trion wzbroniony ze względu na dolinowy moment pędu T^I , zwany także ciemnym trionem skośnym lub między-dolinowym. Konfiguracja spinowo-dolinowa nośników tego kompleksu w stanie początkowym jest taka sama jak dla trionu ciemnego T^D , ale o różnicy między tymi dwoma kompleksami decyduje sposób rekombinacji pary elektron-dziura. W przypadku ciemnego kompleksu skośnego następuje proces między-dolinowej rekombinacji pary elektron- dziura, co decyduje o większej wartości efektywnego g- czynnika, związanej z dużym wkładem orbitalnym. Autorka określiła ten g- czynnik jako $g=-13.7$ w pomiarach magneto-fotoluminescencji w konfiguracji Faradaya. Rozróżnienie tych dwóch kompleksów pod względem g- czynników jest bardzo ważnym wynikiem, szczególnie pod względem dalszych interpretacji linii emisyjnych obserwowanych w widmie optycznym struktur hBN/ WS_2 /hBN.

Rozdział 6 dotyczy analizy pozostałych linii emisyjnych położonych energetycznie w widmie fotoluminescencji monowarstw WS_2 poniżej podstawowych kompleksów ekscytonowych. Warto podkreślić, że rozróżnienie spektralne tych przejść optycznych oraz ich interpretacja wymagała struktur o bardzo dobrych własnościach optycznych i względnie niskiej koncentracji dwuwymiarowych elektronów. W przedziale energetycznym widma fotoluminescencji między 1.960-1.995 eV Autorka zaobserwowała cztery linie emisyjne, które na podstawie analizy względnych odległości energetycznych od ciemnych kompleksów oraz porównania tych wartości z obliczeniami dyspersji fononów, wykonanymi przez dr Tomasza Woźniaka z Politechniki Wrocławskiej, zinterpretowała jako repliki fononowe stanu ciemnego trionu T^D . Autorka zaproponowała cztery procesy rekombinacji promienistej ze stanu ciemnego trionu z udziałem fononów o symetrii $E''(\Gamma)$, $E''(K)$, $ZA(K)$ i $LA(K)$. Pierwszy proces odpowiada przeniesieniu elektronu do stanu wirtualnego z jednoczesnym obrotem spinu nośnika, drugi i trzeci to rozpraszanie elektronu między dolinami K^+ i K^- , a czwarty to transfer dziury między dolinami K^+ i K^- . W celu potwierdzenia zaproponowanej interpretacji Autorka wykonała analizę właściwości polaryzacyjnych opisanych przejść analizując widmo fotoluminescencji pobudzone przy energii odpowiadającej energii trionu o konfiguracji singletu elektronów w dwóch polaryzacjach kołowych światła. Autorka określiła także efektywne g- czynniki poszczególnych replik fononowych, co istotnie wzmocniło zaproponowaną interpretację natury omawianych przejść optycznych. W dalszej części Rozdziału 6 Autorka skupiła się na analizie najbardziej intensywnej linii emisyjnej oznaczonej jako T' , zinterpretowanej między innymi w pracy *M. Danovich et al., Sci. Rep. 7, 45998* jako trion półciemny, czyli jako proces rekombinacji ciemnego trionu T^D w wyniku optycznej aktywacji poprzez oddziaływanie elektron- elektron, w którym nośniki ładunku z niższych energetycznie podpas

przewodnictwa K^+ i K^- są rozpraszane odpowiednio do wyższych podpasm K^- i K^+ . Taka interpretacja wydaje się spójna, jednak nasuwa kilka dodatkowych pytań; (1) Czy taki międzydolinowy proces rozpraszania elektronów do wyższych energetycznie podpasma może zachodzić także w wyniku absorpcji fononu/fononów i czy z różnicy energetycznej linii emisyjnych T^D i T' można wywnioskować jaki fonon mógłby brać udział w takim procesie? (2) Czy kompleks półciemnego trionu T' może manifestować się w widmach kontrastu odbicia dla większych koncentracji dwuwymiarowych elektronów, czy raczej ma zbyt małą siłę oscylatora przejścia optycznego? (3) Czy rezonans obserwowany w widmach kontrastu odbicia standardowych struktur $WS_2/SiO_2/Si$ około 56 meV poniżej jasnych kompleksów ekscytonowych w pracy *Nanoscale*, 2017,9, 13128-13141 może być utożsamiony ze stanem T' ? Czy raczej jest to inny efekt wielociałowy, na przykład interpretowany jako oddziaływanie ekscyton-plazmon międzydolinowy (*DINH VAN TUAN et al., PRB 99, 085301 2019*)?

Ostatnim kompleksem ekscytonowym analizowanym przez Autorkę w Rozdziale 6 jest przejście optyczne rozróżnialne dla wysokich mocy pobudzenia (około 10 μW) na wysokoenergetycznym zboczu linii trionu T^I , zinterpretowane jako ujemnie naładowany bieksyton XX^- , kompleks złożony z pięciu nośników- trzech elektronów i dwóch dziur. Według Autorki stanem końcowym stanu XX^- jest ciemny trion T^D o długim czasie życia (436 ps). Czy Autorka może skomentować jaka jest energia wiązania tak dużego kompleksu ekscytonowego i jak można ją oszacować na podstawie analizy widm fotoluminescencji? Czy Autorka podejmowała próbę oszacowania energii dysocjacji lub określenia procesów dysocjacji takiego kompleksu w pomiarach widm fotoluminescencji w funkcji temperatury? Czy rozsądnie byłoby również rozważyć kompleks XX^- jako oddziaływanie dwóch kompleksów; jasnego trionu i ciemnego ekscytonu?

W Rozdziale 7 Autorka podsumowuje uzyskane wyniki dotyczące efektywnych g-czynników wszystkich kompleksów ekscytonowych zaobserwowanych w widmach optycznych monowarstw WS_2 obłożonych hBN oraz porównuje je z wartościami obliczeń teoretycznych, przeprowadzonych przez dr Tomka Woźniaka. Opisuje również metodę wyznaczania g- czynników podpasm w monowarstwie WS_2 . Ważną częścią tego rozdziału jest pogrupowanie kompleksów ekscytonowych ze względu na wartość g- czynnika, co może stanowić kompendium wiedzy dla naukowców zainteresowanych tematyką pojedynczych warstw DCMP.

W Rozdziale 8 Autorka analizuje wpływ otoczenia dielektrycznego na kształt widm fotoluminescencji i kontrastu odbicia, a dokładniej na obserwację subtelnych efektów ekscytonowych w monowarstwach WS_2 i WSe_2 , w tym efekt pojaśnienia ciemnych kompleksów ekscytonowych w polu magnetycznym o kierunku indukcji równoległym do płaszczyzny monowarstwy. Warto podkreślić, że ta część pracy ma znaczenie zarówno fundamentalne jak i charakter aplikacyjny. Dla wybranych heterostruktur Autorka bada właściwości optyczne obszarów, w których monowarstwa jest całkowicie otoczona warstwami hBN, odłożona na warstwie hBN lub bezpośrednio na podłożu SiO_2/Si . Obszary te opisane są uśrednioną stałą dielektryczną. Zmiana otoczenia dielektrycznego monowarstw DCMP wpływa zarówno na zmniejszenie energii wiązania ekscytonu oraz zmniejszenie przerwy wzbronionej. Kształt zaprezentowanych widm fotoluminescencji i kontrastu odbicia sugeruje również, że pełna

enkapsulacja warstwami hBN obniża koncentrację dwuwymiarowych elektronów w monowarstwach WS₂ i WSe₂. W związku z powyższym, czy Autorka mogłaby oszacować i skomentować różnice w poziomie domieszkowania struktur WX₂/hBN i hBN/WX₂/hBN na podstawie widm optycznych, a dokładnie na podstawie odległości energetycznej między jasnym ekscytronem i trionami? Czy Autorka może dodatkowo skomentować wszystkie czynniki, które mogą wpływać na poziom domieszkowania i jakość optyczną struktur van der Waalsa?

Rozdział 9 podsumowuje główne wyniki i osiągnięcia Doktorantki oraz przedstawia dalsze perspektywy badań. Pani Małgorzata Zinkiewicz ma bardzo dobry dorobek publikacyjny - jest współautorem 11 publikacji związanych z tematyką dwuwymiarowych kryształów warstwowych, co świadczy o jej dużej aktywności naukowej. W czterech publikacjach magister M. Zinkiewicz jest pierwszym autorem i to właśnie te wyniki stanowią fundament rozprawy doktorskiej. Rezultaty tych badań są opublikowane takich czasopismach jak *Applied Physics Letters*, *Nano Letters*, *Nanoscale* i *Acta Physica Polonica*. Autorka podkreśla, że otrzymanie tak dobrych wyników naukowych nie byłoby możliwe bez owocnej współpracy z grupami Profesora Potemskiego i Profesora Kossackiego. Również struktury van der Waalsa przygotowane przez doktora Karola Nogajewskiego i doktor Magdalenę Grzeszczyk przekładają się na sukces wykonanych badań. Autorka potrafi jednak wyodrębnić z tej współpracy swój znaczący wkład oparty na planowaniu eksperymentu, przeprowadzeniu badań oraz na analizie i interpretacji wyników.

Uważam, że przedstawiona tu rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz wnioskuję o dopuszczenie magister Małgorzaty Zinkiewicz do publicznej obrony rozprawy doktorskiej. Dodatkowo, biorąc pod uwagę wysoki poziom badań eksperymentalnych przeprowadzonych przez Doktorantkę, szczegółową i analizę uzyskanych wyników, wysoki poziom edytorski rozprawy oraz fakt opublikowania znaczącej części tych wyników w czterech bardzo dobrych publikacjach, wnioskuję o uznanie tej pracy doktorskiej za wyróżniającą.