

Prof. dr hab. inż. Mariusz Zdrojek
Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej
Koszykowa 75, 00-662 Warszawa
tel. 22 234 71 70
mariusz.zdrojek@pw.edu.pl
www.fizyka.pw.edu.pl

Warszawa, 23.09.2022

Recenzja rozprawy doktorskiej Małgorzaty Zinkiewicz

Praca doktorska Małgorzaty Zinkiewicz zatytułowana „Kompleksy ekscytonowe w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych” zrealizowana była na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego pod kierunkiem prof. dra hab. Adama Babińskiego, a promotorem pomocniczym jest dr Maciej Molas.

Manuskrypt pracy doktorskiej składa się przede wszystkim z dziewięciu głównych rozdziałów, z których tylko pierwszy to część literaturowa, rozdział drugi to metodologia badawcza wraz z opisem układów eksperymentalnych i opis używanych próbek, a kolejne sześć dotyczy głównych wyników pracy doktorantki. Rozdział 9 manuskryptu to podsumowanie zawierające również opis perspektyw, dorobek naukowy oraz wkład współautorów. Manuskrypt kończy się bibliografią (liczba odnośników - 84).

Pierwszy rozdział manuskryptu to wprowadzenie do tematyki pracy doktorskiej, pokazujące kontekst pracy i niestety w niewielkim stopniu motywację podjętego tematu. Autorka w szczególności skupia się na prezentacji podstawowych danych literaturowych dotyczących dichalkogenków metali przejściowych – ich strukturę, właściwości elektronowe i optyczne. W kontekście właściwości optycznych bardzo dokładnie opisane są zagadnienie związane z ekscytonami, będące głównym obiektem badań. Dalej autorka przytacza doniesienia literaturowe dotyczące wpływu enkapsulacji dichalkogenków metali przejściowych przy użyciu heksagonalnego azotku boru (hBN). Jest to jeden z ważniejszych wątków dyskutowanych później w pracy. W rozdziale tym znajdziemy jeszcze opis zjawiska rozpraszania ramanowskiego w kontekście badanych materiałów oraz opis oddziaływań ekscyton-fonon. W rozdziale brakuje mi trochę komentarza w kwestii potencjalnych zastosowań badanych materiałów. Myślę jednak, że rozdział ten stanowi dość dobre odniesienie do dalszej części pracy.

W drugim rozdziale przede wszystkim zawarto opis procedury wytwarzania badanych próbek, które wyglądają bardzo ciekawie. W szczególności mowa jest tutaj o próbkach monowarstw dichalkogenków metali przejściowych (MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2) zamkniętych w hBN. Autorka podaje, że większość próbek, które badała w swojej pracy wykonane były przez kogoś innego. Czy autorka wykonała jakieś próbki sama i potem je badała? Dalej doktorantka w przejrzysty sposób opisuje układy eksperymentalne i użyte techniki badawcze: fotoluminescencja i kontrast odbicia, fotoluminescencja w polu magnetycznym (różne konfiguracje), spektroskopia pobudzania rozpraszania ramanowskiego oraz czasowo rozdzielcza fotoluminescencja.

Kolejny rozdział pracy dotyczy już wyników pomiarów przeprowadzonych przez doktorantkę. W tym rozdziale autorka prezentuje wyniki badań luminescencji i kontrastu odbicia dla czterech monowarstw MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 obłożonych hBN identyfikując kompleksy ekscytonowe w tych materiałach (ekscyton neutralny i naładowany, trion singletowy i tripletowy). Dalej autorka bada wpływ kierunku polaryzacji (kołowej) światła



ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl

pobudzającego i emitowanego na widma fotoluminescencji, pokazując zjawisko transferu polaryzacji, które manifestuje się silniejszym sygnałem widma w przypadku zgodnych polaryzacji pobudzenia i detekcji. Autorka badała również transfer polaryzacji dla różnych energii pobudzających, gdzie w szczególności pokazała wysoki stopień polaryzacji przy pobudzaniu poprzez stan trionu singletowego oraz odwrotny transfer polaryzacji w przypadku pobudzania poprzez stan trionu tripletowego.

W ostatniej części rozdziału autorka prezentuje wyniki badań wpływu pola magnetycznego (konfiguracja Faradaya) na widmo fotoluminescencji w przypadku monowarstwy WS_2 enkapsulowanej azotkiem boru. Autorka pokazuje spodziewany efekt Zeemana, czyli rozczepienie linii związanych z rekombinacją promienistą z podstawowych kompleksów ekscytonowych. Zależność energii fotoluminescencji tych kompleksów do przyłożonego pola magnetycznego dla obu przeciwnych polaryzacji kołowych umożliwiło wyznaczenie czynników g dla przejść optycznych pomiędzy pasmami (przy wykorzystaniu modelu zaproponowanego wcześniej m.in. przez dr hab. Macieja Molasa, ref. 42 w pracy doktorskiej).

Rozdział czwarty dotyczy przede wszystkim zagadnień związanych z oddziaływaniem ekscytonów z fononami, które powoduje znaczące wzbogacenie widma ramanowskiego badanych monowarstw. W pierwszej części rozdziału doktorantka bada proces rekombinacji promienistej z udziałem dziur z drugiego pasma walencyjnego, używając do tego eksperymentu pobudzania fotoluminescencji (PLE). Wykazuje, że podstawowym źródłem nośników w badanych monowarstwach są ekscytony neutralne oraz ich stany wzbudzone. Autorka identyfikuje większość zaobserwowanych w widmach linii dla wszystkich rozważanych w pracy materiałów. Bardzo ciekawie wygląda porównanie pomiarów fotoluminescencji dla monowarstwy $MoSe_2$ eksfoliowanego oraz wytworzonego metodą MBE (rys. 4.2), gdzie dla tej drugiej próbki wykazano istotne wzmocnienia w widmie PLE związane ze sprzężeniem ekscyton-fonon. Z czego może wynikać tak duża różnica w widmie PLE dla obu tych próbek? Dalej autorka bada podobne silne oddziaływania między fotonami i ekscytonami dla pozostałych materiałów. Mapy intensywności fotoluminescencji dla energii w okolicy emisji ekscytonu neutralnego pokazują wyraźną obecność linii związanych z emisją fononów, które ulegają wzmocnieniu gdy przecinają się z emisją ekscytonu. Na rysunku 4.4 autorka zaprezentowała ogromne bogactwo modów w widmach pobudzania rozpraszania ramanowskiego dla różnych materiałów. Autorka identyfikuje poszczególne linie przypisując im konkretne fonony i ich energie, włączając w to linie nieobserwowane we wcześniejszych doniesieniach literaturowych. Autorka dyskutuje kwestie udziału fononów LA(M) w obserwowanych wzmocnieniach widm dla poszczególnych materiałów oraz zwraca uwagę na fonony, które uległy największemu wzmocnieniu. Na końcu rozdziału autorka raportuje eksperyment PL, w którym energia pobudzania jest równa energii emisji ekscytonu neutralnego – dla monowarstwy WSe_2 . W tym wypadku wzmocniony mod ramanowski obserwowany jest dla energii detekcji będącej sumą energii emisji ekscytonu i fononu. Mapy intensywności fotoluminescencji dla tego materiału pokazują dwa wzmocnienia modu A'_1 .

W kolejnym rozdziale autorka skupia uwagę na badaniach ciemnych kompleksów ekscytonowych w monowarstwie WS_2 enkapsulowanej przez warstwę hBN. Aby w widmie fotoluminescencji można było zaobserwować ciemne kompleksy ekscytonowe autorka proponuje zmieszanie stanów jasnych z ciemnymi pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego w konfiguracji Voigta. Przykładowe widmo w takim eksperymencie widzimy na rys. 5.1, gdzie po przyłożeniu pola magnetycznego (10 T) w widmie fotoluminescencji obserwowane są dwie dodatkowe linie (w porównaniu z eksperymentem bez pola) oznaczone jako T^D i $X^{D/G}$ – obie związane z rekombinacją ze stanów ciemnych. Autorka zwraca uwagę, że położenie energetyczne ekscytonu X^D 40

meV poniżej ekscytynu jasnego dość dobrze zgadza się z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi oraz, że wartości te są podobne dla tych raportowanych dla WSe_2 .

Dalej autorka rozróżnia linie emisyjne związane ze stanem ciemnym X^D oraz stanem szarym ekscytynu neutralnego, używając do tego pomiarów o rozdzielczości polaryzacyjnej (detekcja dla liniowej polaryzacji równoległej i prostopadłej do kierunku pola magnetycznego), a różnica energii między nimi to $530 \mu\text{eV}$ co jest wartością zbliżoną zaobserwowaną dla tych stanów w monowarstwie WSe_2 .

W dalszej części rozdziału doktorantka prezentuje ciekawe wyniki pomiaru fotoluminescencji monowarstwy WS_2 w silnym polu magnetycznym do 30 T ($B_{||}$). Prezentowane mapy intensywności fotoluminescencji (rys. 5.4) pokazują silny wzrost intensywności linii związanych z rekombinacją stanów ciemnych wraz ze zwiększającym się polem $B_{||}$, przy czym intensywność pozostałych obserwowanych linii ulega znacznie mniejszej zmianie. Zależność intensywności fotoluminescencji stanów T^D od przyłożonego pola jest funkcją kwadratową z odpowiednim współczynnikiem dopasowania (α), co jest zgodne z raportowanymi wcześniej doniesieniami literaturowymi. Znaczące różnice w intensywności i wartości współczynnika α zaobserwowano pomiędzy stanem ciemnego trionu a stanami związanymi z ekscytynami neutralnymi (szarym i ciemnym). Doktorantka bada dalej właściwości polaryzacyjne fotoluminescencji ciemnych ekscytynów w zakresie kąta polaryzacji detekcji $0^\circ - 360^\circ$, co wykazało ciekawe obserwacje. Zmiana intensywności w zależności od tego kąta dla ciemnego trionu T^D jest niemal niezauważalna, w przeciwieństwie do przypadku linii ekscytynu ciemnego X^D i szarego X^G , które wykazują piękne zależności periodyczne ($\sin^2$). Ponadto polaryzacje tych stanów są do siebie ortogonalne. Autorka celnie wyjaśnia genezę tych zależności.

Do wyznaczenia czynnika g dla ciemnego trionu autorka przeprowadziła badania fotoluminescencji w mieszanym polu magnetycznym (próbka pod kątem 45° w stosunku do linii pola B) a energie fotoluminescencji trionu w funkcji przyłożonego pola posłużyły do wyliczenia wartości czynnika g . Wartość ta jest zbliżona do tego co wcześniej pokazano dla monowarstwy WSe_2 .

Przy użyciu kamery smugowej autorka wyznacza czasy życia badanych kompleksów trionowych konfrontując te dane z doniesieniami literaturowymi.

Autorka rozważa właściwości naładowanych ciemnych ekscytynów wzbronionych dolinowo: trion ciemny T^D i skośny T^I . Przyłożenie pola magnetycznego prostopadle do próbki powoduje rozszczepienie przejść ekscytynowych na dwie składowe co pokazano na rys. 5.9. Autorka wyznacza wartość czynnika g dla trionu skośnego, która jest zgodna z przewidywaniami teoretycznymi.

Rozdział szósty dotyczy badań linii emisyjnych obserwowanych w widmach luminescencji poniżej energii przejść optycznych związanych z rekombinacją podstawowych kompleksów ekscytynowych. Literatura pokazuje znaczną liczbę tych linii a ich pochodzenie jest ciągle tematem dyskusji. W tym kontekście autorka prezentuje na początku widmo luminescencyjne dla monowarstwy, na którym obserwuje niskoenergetyczne linie emisyjne, których obserwacja była możliwa dzięki enkapsulacji monowarstwy w hBN. Autorka przypisuje cztery linie związane z emisją fononów (poniżej energii 1.995 eV) do grupy replik fononowych trionu ciemnego oraz wyjaśnia mechanizm rekombinacji z udziałem powstałych fononów. Następnie (w ramach współpracy), autorka prezentuje obliczenia *ab initio* dyspersji fononów i porównuje je z otrzymanymi w swoim widmie replikami fononów uzyskując dobrą zgodność. Aby bardziej uwiarygodnić prawidłowość przypisania replik fononowych do obserwowanych linii autorka proponuje badania fotoluminescencji z uwzględnieniem polaryzacji kołowej przy pobudzaniu i detekcji. Wynik tego eksperymentu oraz ich analiza zgodnie pokazują słuszność wcześniejszej hipotezy. Kolejnym potwierdzeniem prawidłowej identyfikacji obserwowanych linii było wyznaczenie czynników g dla tych przejść.



ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl

W kolejnym kroku autorka zwraca uwagę na intensywną linię T' obserwowaną w widmie fotoluminescencji monowarstwy WS_2 i postuluje, że pochodzenie tej linii związane jest z rekombinacją ciemnego trionu T^D dzięki optycznej aktywacji poprzez oddziaływanie elektron-elektron. Autorka proponuje wyjaśnienie pochodzenia tej linii oraz przy użyciu fotoluminescencji czasowo rozdzielczej wyznacza czas życia tego (i pozostałych) kompleksu ekscytonowego. Ostatnią analizowaną przez autorkę linią w widmie jest biekscyton naładowany ujemnie XX^- , w przypadku którego również wyznacza czas życia i podaje sensowną interpretację. Następnie wyznacza czynniki g dla badanych linii.

W rozdziale siódmym doktorantka dalej analizuje czynniki g , które są miarą rozszczepienia linii kompleksów ekscytonowych w polu magnetycznym, dla monowarstwy WS_2 obłożonej hBN. Doktorantka prezentuje pełną mapę fotoluminescencji (rys. 7.1) w zależności od przyłożonego pola magnetycznego (konfiguracja Faradaya) i wskazuje wszystkie linie emisyjne zmierzone dla obu polaryzacji kołowych, co pozwala wyznaczyć czynniki g dla wszystkich przejść obserwowanych w widmie. Aby potwierdzić wyznaczone eksperymentalnie wartości czynnika g , podpira się wynikami obliczeń czynników g dla pojedynczych pasm (współpraca z Politechniką Wrocławską). Porównanie wartości tych czynników dla kompleksów ekscytonowych w monowarstwie WS_2 uzyskanych na drodze eksperymentu i obliczeń *ab initio* pokazuje dość wysoką zgodność.

W swoich dalszych rozważaniach autorka stosuje wcześniej zaproponowaną metodę wyznaczania czynników g pasm w monowarstwie WSe_2 dla pasm walencyjnych i przewodnictwa. Metoda ta opiera się na porównaniu czynników g różnych kompleksów ekscytonowych obserwowanych w badaniach fotoluminescencji w polu magnetycznym. Wyznaczone wartości dość dobrze zgadzają się z przewidywaniami teoretycznymi i ponownie wskazują na dość duże podobieństwo badanego materiału z WS_2 .

Ostatni rozdział dotyczący części wynikowej manuskryptu obejmuje bardzo ciekawe badania wpływu otoczenia dielektrycznego monowarstw WS_2 i WSe_2 na ich właściwości optyczne. W tym celu doktorantka użyła próbek samych monowarstw oraz częściowo lub całkowicie obłożonych warstwami hBN. Wyniki wstępnych badań fotoluminescencji oraz kontrastu odbicia dla tych konfiguracji próbek zaprezentowane są na rys. 8.2. Dla próbki WS_2 energia ekscytyny neutralnego okazała się być najniższa w przypadku monowarstwy całkowicie enkapsulowanej w hBN a najwyższa dla monowarstw na SiO_2 . Ponadto najwięźsze linie emisyjne zaobserwowano dla enkapsulowanego WS_2 . Podobnie było w przypadku wyników kontrastu odbicia. Analogiczna analiza przedstawiona jest dla monowarstwy WSe_2 (rys. 8.3). Dalej doktorantka analizuje efekt pojaśnienia ciemnych kompleksów ekscytonowych w monowarstwach obu badanych materiałów, wykonując badania w polu magnetycznym ($B_{||}$). W polu magnetycznym dla monowarstw WS_2 zaobserwowano dodatkową linię związaną z rekombinacją ciemnego trionu T^D a dla WSe_2 dwie dodatkowe linie. Wyznaczenie dokładnego położenia linii oraz wyznaczenie współczynników α dla linii obserwowanych dla obu badanych materiałów pozwoliło określić wpływ otoczenia dielektrycznego na pojaśnienie ciemnych kompleksów. W kolejnym kroku autorka zbadała wspomniane monowarstwy (dla różnej konfiguracji otoczenia dielektrycznego) w prostokątnym polu magnetycznym, wyznaczając czynniki g dla obserwowanych kompleksów oraz dokonała identyfikacji przynależności linii emisyjnych do różnych grup.

Główna część manuskryptu kończy się krótkim rozdziałem (9), niestety zbyt krótko podsumowującym najważniejsze osiągnięcia pracy doktorantki. Oczekiwałbym trochę większej precyzji w nazwaniu i opisie głównych osiągnięć swojej pracy. Autorka przedstawia również krótki opis dotyczący kontynuacji prezentowanych w pracy badań.



ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl

Dodatkowo w tym rozdziale zamieszczono wykaz dorobku publikacyjnego doktorantki, na który składa się współautorstwo w aż 12 publikacjach w recenzowanych periodykach naukowych, z czego 4 zawierają wyniki prezentowane w manuskrypcie i doktorantka jest w tych publikacjach pierwszym autorem. Tak duży dorobek doktorantki jest zapewne skutkiem tego, że miała ogromne szczęście pracować w jednym z najlepszych zespołów w kraju i za granicą badających zagadnienia ekscytonów w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych. Całkowita liczba cytowań wspomnianych prac wynosi 90 według bazy Scopus, a index Hirsha doktorantki wynosi 5, co jest wynikiem pokazującym, że prace w których młoda badaczka jest współautorem są już wyraźnie dostrzegane przez społeczność naukową. Należy również podkreślić, że doktorantka była wspierana w ramach projektów OPUS (NCN), kierowanych przez swoich promotorów i dotyczących ściśle tematyki podjętej w pracy doktorskiej.

W uwagach ogólnych uważam, że manuskrypt napisany jest w sposób bardzo przejrzysty, z użyciem poprawnego języka polskiego i stylu, co sprawia, że czyta się go bardzo dobrze. Nie doszukałem się w tekście błędów językowych i stylistycznych, a szata graficzna i prezentowane w pracy wyniki są bardzo czytelne i zrozumiałe. Jedynie co może budzić niewygodę przy przeglądaniu manuskryptu to brak zaznaczenia w podpisach wielu rysunków jakiego materiału dotyczą prezentowane na nich wyniki. Ponadto pewien niedosyt budzi brak wyraźnego wskazania tego wszystkiego co doktorantka zrobiła sama biorąc pod uwagę ogrom pracy wykonany przez cały zespół uczestniczący w pracach pokazanych przez autorkę.

W uwagach końcowych stwierdzam, że praca doktorska mgr Małgorzaty Zinkiewicz obejmuje bardzo ciekawe i obecnie bardzo intensywnie prowadzone badania właściwości optycznych monowarstw dichalkogenków metali przejściowych. Uważam, że zawarte w pracy wyniki badań wnoszą istotny wkład w badania dotyczące podstawowych przejść optycznych w badanych materiałach. Zaprezentowane wyniki znacznie uzupełniają aktualnie dostępną na ten temat wiedzę oraz wnoszą do niej nowe istotne informacje i zapewne będą inspiracją dla innych badaczy.

W związku z powyższym, uważam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa może być podstawą uzyskania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne ponieważ stanowi oryginalne rozwiązanie przez autorkę problemu naukowego i spełnia warunki określone w stosownej ustawie.

Niniejszym, wnoszę o dopuszczenie mgr Małgorzaty Zinkiewicz do kolejnych etapów procedury przewodu doktorskiego.



Mariusz Zdrojek

ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dziekan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl