

Streszczenie w języku polskim

Niniejsza rozprawa doktorska jest poświęcona badaniu właściwości optycznych kompleksów ekscytonowych w monowarstwach stopów dichalkogenków metali przejściowych, w szczególności MoWSe_2 oraz WSe_2 . Stopy TMD stanowią szczególnie interesującą grupę materiałów dwuwymiarowych ze względu na możliwość niemal ciągłego strojenia ich właściwości elektronowych i optycznych poprzez zmianę składu chemicznego. Umożliwia to projektowanie materiałów o pożądanych właściwościach, co czyni je obiecującymi kandydatami do zastosowań w optoelektronice i dolinotronice.

Głównym celem prowadzonych badań była identyfikacja oraz analiza właściwości optycznych kompleksów ekscytonowych obserwowanych w niskotemperaturowych widmach fotoluminescencji monowarstw stopów TMD zamkniętych w hBN. Istotnym elementem badań była również analiza ewolucji tych kompleksów pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego zarówno prostopadłe, jak i równoległe do płaszczyzny próbki.

W przypadku monowarstwy WSe_2 zamkniętej w hBN zbadano widma fotoluminescencji w funkcji temperatury próbki oraz niskotemperaturowe widma fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzenia. Na tej podstawie zidentyfikowano rezonanse odpowiadające ekscytonowi neutralnemu i trionowi. Pomiary realizowane w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym równoległe do płaszczyzny próbki umożliwiły identyfikację optycznie wzbronionego stanu podstawowego ekscytonu neutralnego. Pomiary wykonywane w polu magnetycznym przyłożonym prostopadłe do płaszczyzny monowarstwy pozwoliły natomiast wyznaczyć wartości g-czynników związanych z efektem Zeemana obserwowanych rezonansów. Analiza otrzymanych wartości g-czynników umożliwiła jednoznaczną identyfikację kompleksów ekscytonowych obserwowanych w widmach fotoluminescencji monowarstw WSe_2 zamkniętych w hBN.

Dla monowarstw $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ o różnym stosunku Mo/W: 85/15, 68/32, 49/51, 46/54 oraz 23/77, zamkniętych w hBN, zbadano ewolucję widm fotoluminescencji w funkcji temperatury próbki oraz niskotemperaturowe widma fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzenia lasera. Na tej podstawie zidentyfikowano rezonanse odpowiadające ekscytonowi neutralnemu i trionowi. Pomiary widm fotoluminescencji w polu magnetycznym przyłożonym prostopadłe do płaszczyzny próbki umożliwiły wyznaczenie wartości g-czynników związanych z efektem Zeemana ekscytonów neutralnych i trionów. Zaobserwowano nieliniową zależność wartości g-czynnika ekscytonu neutralnego od składu stopu. Efekt ten wyjaśniono na podstawie obliczeń struktury pasmowej metodą DFT oraz wyznaczonych wartości g-czynników pasma przewodnictwa, pasma walencyjnego i efektywnego g-czynnika ekscytonu neutralnego. Duże wartości g-czynnika ekscytonu neutralnego przypisano mieszanemu stanowi pasma przewodnictwa z dolin K i Q, prowadzącemu do zmiany charakteru orbitalnego stanów elektronowych.

W dalszej części pracy zbadano wpływ pola magnetycznego przyłożonego równoległe do płaszczyzny próbki na właściwości optyczne monowarstw $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ zamkniętych w hBN. Zaobserwowano wzrost intensywności emisji ciemnego ekscytonu neutralnego wraz ze wzrostem pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki. Energia tego rezonansu jest niższa od energii jasnego ekscytonu neutralnego, co wskazuje na optycznie wzbroniony stan podstawowy ekscytonu. Istnienie ciemnego stanu ekscytonowego potwierdzono na podstawie obliczeń DFT z uwzględnieniem korekcji GW, które umożliwiły określenie kolejności spinowej pasm przewodnictwa i walencyjnego. Uzyskane wyniki pozwoliły określić charakter podstawowego stanu ekscytonowego badanych materiałów. Wykazano, że monowarstwy $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$, $\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$ oraz $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ należą do grupy monowarstw o ciemnym stanie podstawowym. Dla tych monowarstw wyznaczono również wartość rozszczepienia energii pomiędzy jasnym i ciemnym ekscytonem neutralnym. Dodatkowo dla $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ wyznaczono wartość g-czynnika w płaszczyźnie opisującego mieszanie stanów jasnego i ciemnego ekscytonu neutralnego. Zaobserwowano również spadek intensywności emisji jasnego

ekscytonu wraz ze wzrostem pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki. Efekt ten nie był dotychczas raportowany dla monowarstw TMD. Zaproponowano model teoretyczny wyjaśniający obserwowany efekt oraz jego związek z wartością g-czynnika w płaszczyźnie.

Uzyskane rezultaty stanowią istotny wkład w zrozumienie właściwości optycznych monowarstwowych stopów dichalkogenków metali przejściowych oraz dostarczają informacji niezbędnych do projektowania przyszłych urządzeń optoelektronicznych i dolinotronicznych wykorzystujących materiały dwuwymiarowe.

Rozprawa została podzielona na osiem rozdziałów oraz materiały dodatkowe.

- **Rozdział 1** zawiera przegląd literatury dotyczący materiałów dwuwymiarowych, półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych oraz kompleksów ekscytonowych. Omówiono wpływ temperatury i mocy pobudzenia na widma fotoluminescencji monowarstw TMD, właściwości ciemnych ekscytonów, efekt Zeemana oraz właściwości optyczne stopów dichalkogenków metali przejściowych.
- **Rozdział 2** poświęcono metodom przygotowania próbek, obejmującym wzrost kryształów objętościowych, wyznaczanie składu stopów z wykorzystaniem technik SEM-EDX, eksfoliację mechaniczną, metody selekcji i identyfikacji monowarstw oraz technikę transferu deterministycznego stosowaną do zamykania monowarstw stopów w hBN.
- **Rozdział 3** przedstawia podstawy fizyczne fotoluminescencji oraz rozpraszania ramanowskiego.
- **Rozdział 4** zawiera opis układów eksperymentalnych wykorzystanych w badaniach, obejmujących pomiary niskotemperaturowych widm fotoluminescencji, eksperymenty realizowane w zewnętrznym polu magnetycznym oraz pomiary widm ramanowskich.
- **Rozdział 5** dotyczy właściwości optycznych monowarstw $\text{WS}_x\text{Se}_{1-x}$ zamkniętych w hBN oraz wpływu temperatury, mocy pobudzenia i zewnętrznego pola magnetycznego na obserwowane kompleksy ekscytonowe.
- **Rozdział 6** przedstawia badania monowarstw $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ zamkniętych w hBN w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym prostopadłe do płaszczyzny próbki oraz analizę zależności wartości g-czynników od składu stopu. Zaprezentowano również obliczenia DFT struktury pasmowej oraz teoretyczne wartości g-czynnika ekscytonu neutralnego, które umożliwiły interpretację uzyskanych wyników eksperymentalnych.
- **Rozdział 7** poświęcono badaniom wpływu pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki na właściwości optyczne monowarstw $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$, obejmującym analizę pojaśniania ciemnych ekscytonów oraz pociemniania ekscytonów jasnych. Przedstawiono również obliczenia struktury pasmowej potwierdzające ciemny charakter stanu podstawowego oraz model teoretyczny wyjaśniający obserwowany spadek intensywności emisji ekscytonu jasnego i opisujący wartość g-czynnika w płaszczyźnie próbki.
- **Rozdział 8** stanowi podsumowanie najważniejszych wyników rozprawy oraz przedstawienie dorobku naukowego Autorki.

Materiały dodatkowe zawierają trzy załączniki obejmujące dodatkowe zagadnienia teoretyczne oraz analizę niepewności pomiarowych związanych z wyznaczaniem wartości g-czynników.