Dynamika kompleksów ekscytonowych w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych

Kacper Oreszczuk

Uniwersytet Warszawski
Wydział Fizyki

Praca doktorska
pod kierunkiem prof. dr. hab. Piotra Kossackiego

Warszawa 2023

Streszczenie

Rozprawa jest poświęcona mechanizmom oddziaływań i procesom ekscytonowym w atomowocienkich warstwach półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych oraz przetestowaniu technologii mogących w przyszłości umożliwić zastosowanie na szeroką skalę tych materiałów w optoelektronice.

Pierwszym z eksplorowanych zagadnień jest zbadanie polaryzowalności magnetycznej dwuwymiarowego gazu elektronowego w monowarstwie $MoSe_2$. Podczas badań zaobserwowano silne efekty wielociałowe, a uzyskane wyniki eksperymentalne w połączeniu z przewidywaniami teoretycznymi otrzymanymi metodami „ab initio" pozwalają na oszacowanie jednocząstkowego czynnika Landego pasma elektronowego: $g_0 = 2.5 \pm 0.4$.

Kolejnym z fundamentalnych problemów systemów dwuwymiarowych jest zrozumienie jak przebiega proces formowania i relaksacji kompleksów ekscytonowych. Na podstawie wyników doświadczalnych otrzymanych przy użyciu techniki spektroskopii korelacji wzbudzeń opracowano model formowania ekscytonu neutralnego i naładowanego.

Technikę spektroskopii korelacji wzbudzeń wykorzystano również do czasoworozdzielczej charakteryzacji monowarstw $MoSe_2$ wytworzonych metodą epitaksji z wiązek molekularnych. Czasoworozdzielcze badania ujawniły wyjątkowo szybką dynamikę zaniku stanów ekscytonowych. Zidentyfikowano kanały rekombinacji niepromienistej obserwowane zarówno w temperaturach kriogenicznych jak i aktywowane termicznie w wyższych temperaturach.

Ostatni z podjętych tematów badawczych miał na celu opracowanie technologii wytwarzania kompaktowych, sterowanych elektrycznie przyrządów zawierających monowarstwy różnych dichalkogenków metali przejściowych. Wytworzono niewielkie moduły oparte na miniaturowej diodzie świecącej umieszczonej pod warstwą aktywnego optycznie dichalkogenku. Przeanalizowano ograniczenia techniczne tego podejścia oraz zbadano działanie prototypów urządzeń zawierających monowarstwy różnych dichalkogenków metali przejściowych. Wykazano, że takie urządzenia mogą działać w temperaturach kriogenicznych oraz służyć jako sterowane elektrycznie źródła pojedynczych fotonów.

Abstract

The dissertation is devoted to atomically thin layers of semiconducting transition metal dichalcogenides. The author explores mechanisms of excitonic processes and interactions and explores technologies that may enable the large-scale use of these materials in optoelectronics in the future.

The first explored research area is the magnetic polarizability of a two-dimensional electron gas in the $MoSe_2$ monolayer. Strong many-body effects were observed. When compared with the theoretical predictions of ab-initio methods, experimental results allow estimation of the single-particle Lande g-factor of the electron band: $g_0 = 2.5 \pm 0.4$.

Another of the fundamental problems of two-dimensional systems tackled in this work is the understanding of the exciton formation and relaxation processes. A model of neutral and charged exciton formation and interaction was developed based on the experimental results obtained using the excitation correlation spectroscopy technique.

The excitation correlation spectroscopy technique was also used for the time-resolved characterization of $MoSe_2$ monolayers produced with molecular beam epitaxy. Time-resolved studies revealed an exceptionally fast decay of the exciton states. Non-radiative recombination channels were identified, both at cryogenic temperatures and thermally activated at higher temperatures.

The last of the undertaken research tasks was aimed at developing a technology for producing compact, electrically controlled devices containing monolayers of various transition metal dichalcogenide monolayers. Small modules based on a miniature light-emitting diode placed under a layer of optically active material were produced. The technical limitations of this approach were analyzed, and the performance of device prototypes containing monolayers of various transition metal dichalcogenides was investigated. It has been shown that such devices can operate at cryogenic temperatures and serve as electrically controlled single photon sources.

Podziękowania

Dziękuję profesorowi Piotrowi Kossackiemu za wsparcie i zaufanie, nie tylko podczas przygotowywania pracy doktorskiej, ale też od samego początku mojej – już prawie dziesięcioletniej – przygody z nauką. Szczególnie dziękuję również Aleksandrze, Tomkowi i Aleksowi za inspirację, pomoc i wspólne trwanie w codziennych trudach.

Spis treści

1 Wprowadzenie **11**
1.1 Struktura pasmowa dichalkogenków metali przejściowych 12
1.2 Cele naukowe i struktura pracy 15

2 Próbki **17**
2.1 Eksfoliacja 17
2.2 Próbka bramkowana elektrycznie 18
2.3 Próbki hodowane metodą epitaksji z wiązek molekularnych 20
2.4 Urządzenia hybrydowe oparte na diodach świecących 21

3 Techniki eksperymentalne **25**
3.1 Podstawowy układ pomiarowy 25
3.2 Pomiary odbicia w polu magnetycznym 27
3.3 Spektroskopia korelacji wzbudzeń 28
3.4 Pomiary urządzeń hybrydowych μ-LED 31
3.5 Elementy automatyzacji układu pomiarowego 34

4 Podatność magnetyczna gazu elektronowego w $MoSe_2$ **37**
4.1 Charakteryzacja struktury bramkowanej 38
4.2 Podejście wysokopolowe 44
4.3 Uzupełniające podejście niskopolowe 47
4.4 Rezonansowa depolaryzacja nośników 54
4.5 Pasmowy czynnik Landego 54
4.6 Dyskusja 56
4.7 Podsumowanie 57

5 Dynamiki ekscytonów w monowarstwie $MoSe_2$ **59**
5.1 Spektroskopia korelacji wzbudzeń - interpretacja uproszczona 61
5.1.1 Mechanizm nasyceniowy 62
5.1.2 Mechanizm rekombinacji Auger 63
5.2 Pomiary dynamiki relaksacji ekscytonów 65
5.3 Formowanie ekscytonu naładowanego 71
5.4 Podstawowy mechanizm nieliniowości sygnału luminescencji 74

5.5 Założenia modelu 78
5.6 Dopasowania do wyników doświadczalnych 85
5.6.1 Zależność od energii fotonu lasera pobudzającego 85
5.6.2 Zależność od koncentracji nośników swobodnych 87
5.6.3 Zależność od mocy pobudzania 88
5.7 Ograniczenia modelu 89
5.8 Podsumowanie 92

6 Relaksacja wzbudzeń w próbkach epitaksjalnych $MoSe_2$ 95
6.1 Bezpośredni pomiar czasów zaniku fotoluminescencji 96
6.2 Czasy zaniku w spektroskopii korelacji wzbudzeń 99
6.3 Termicznie aktywowane kanały rekombinacji 101
6.4 Kanały rekombinacji promienistej i niepromienistej 103
6.5 Podsumowanie 107

7 Urządzenia hybrydowe oparte na μ-LED 109
7.1 Emisja fotoluminescencji przy pobudzaniu μ-LED w podłożu 111
7.2 Źródło pojedynczych fotonów 113
7.3 Dynamika czasowa emisji μLED 117
7.4 Podsumowanie 119

8 Podsumowanie 121

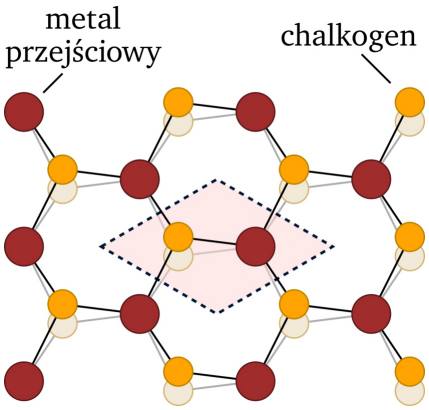
Rozdział 1

Wprowadzenie

Struktury o obniżonej wymiarowości takie jak kropki kwantowe, druty kwantowe, studnie kwantowe lub materiały warstwowe przyciągają ogromne zainteresowanie ze względu na możliwość obserwacji i wykorzystywania efektów kwantowych oraz dzięki niezwykłym właściwościom umożliwiającym zastosowanie tych materiałów w klasycznych przyrządach w których kluczową rolę odgrywa wysoka ruchliwość nośników [1, 2] lub możliwość absorpcji i emisji światła [3, 4, 5].

Materiały zbudowane z połączonych oddziaływaniami van der Waalsa dwuwymiarowych warstw, mimo prowadzonych od kilkudziesięciu lat badań, zaczęły stanowić jedną z wiodących dziedzin w fizyce ciała stałego dopiero po odkryciu metody eksfoliacji, która umożliwiła oddzielanie wysokiej jakości atomowocienkich warstw grafitu [6]. Zerowa przerwa energetyczna grafenu jest niezwykle interesująca i często stanowi zaletę, jednocześnie jednak jest wadą ze względu na utrudnioną obserwację efektów ekscytonowych, brak łatwej możliwości wytworzenia obszarów izolujących oraz brak bezpośrednich zastosowań w optoelektronice. Przełom nastąpił kilka lat później wraz z odkryciem, że niektóre z kilkudziesięciu związków należących do klasy dichalkogenków metali przejściowych wykazują właściwości półprzewodnikowe, a w limicie atomowocienkich watstw także prostą przerwę energetyczną [7, 8].

Półprzewodnikowe monowarstwy dichalkogenków metali przejściowych są materiałami o bogatych właściwościach optycznych, silnym oddziaływaniu kulombowskim [9, 10, 11] oraz dolinowym stopniu swobody, który można kontrolować



Rysunek 1.1: Sieć krystaliczna monowarstwy dichalkogenku metalu przejściowego w strukturze 1H. Atomy chalkogenu rozmieszczone są w dwóch płaszczyznach – poniżej oraz ponad warstwą atomów metalu przejściowego. Komórkę elementarną kryształu zaznaczono przerywaną linią. Struktura krystaliczna pozbawiona jest symetrii inwersji.

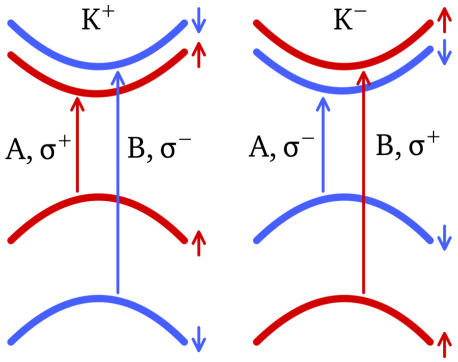
metodami optycznymi [7, 8, 12, 13]. Są one też przykładem układu o prawie idealnej dwuwymiarowej kwantyzacji w którym pomiary magnetooptyczne ujawniają silne efekty oddziaływań kolektywnych [14, 15]. Stosunkowo duże masy efektywne nośników i niewielkie ekranowanie dielektryczne [16, 17] zapewniają silne oddziaływania elektron-elektron nawet przy dużych koncentracjach nośników.

Ważnym obszarem badań półprzewodzących dichalkogenków metali przejściowych są też źródła pojedynczych fotonów oparte na tych materiałach. Badania z ostatnich lat pokazują, że punktowe defekty lub centra naprężeń mogą umożliwić formowanie silnie zlokalizowanych stanów ekscytonowych charakteryzujących się wąskimi liniami widmowymi, stosunkowo długimi czasami zaniku oraz zdolnością do jednofotonowej emisji [18, 19, 20, 21, 22, 23].

1.1 Struktura ekscytonowa

Prostą przerwę energetyczną można zaobserwować dla pięciu różnych monowarstw półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych: MoS_2, $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2, WSe_2 [24]. Przerwa ta ulokowana jest w punktach K oraz K' strefy Brillouina gdy materiały te uformowane są w strukturze krystalicznej 1H (Rysunek 1.1).

Brak symetrii inwersji kryształu niesie ze sobą konsekwencje dla struktury pasmowej znosząc degenerację spinową dolin w punktach K i K' i wyróżniając przejścia optyczne o polaryzacji kołowej [7, 8, 12, 13, 25]. Związane z tym rozszczepienie



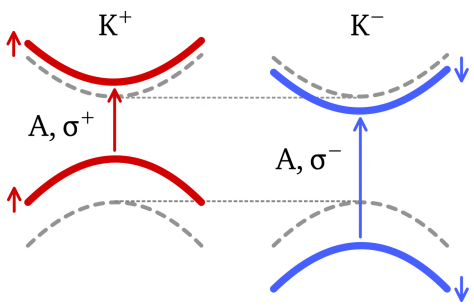
Rysunek 1.2: Doliny K^+ i K^- pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego z zaznaczonymi przejściami ekscytonu A oraz B w polaryzacjach kołowych σ^+ i σ^-. Schemat odpowiada materiałom o jasnym stanie podstawowym ($MoSe_2$, MoS_2, $MoTe_2$). W przypadku WSe_2 i WS_2 odwróceniu ulega kolejność rozszczepionych spinowo podpasm elektronowych.

spinowe pasma dziurowego jest znaczne (rzędu 200-500 meV [26]). Niżej energetyczny ekscyton zbudowany z górnego pasma dziurowego jest nazywany ekscytonem A, natomiast ekscyton zbudowany z dolnego pasma dziurowego ekscytonem B [26] (Rysunek 1.2).

Rozszczepienie pasma elektronowego jest z kolei niewielkie (poniżej 40 meV) i może przyjmować różne znaki [27] dzieląc rozważaną klasę materiałów na materiały o jasnym lub ciemnym ekscytonowym stanie podstawowym. Monowarstwy WSe_2 oraz WS_2 charakteryzują się spinowo ciemnym stanem podstawowym, monowarstwy $MoSe_2$ i $MoTe_2$ jasnym stanem podstawowym, natomiast pasmo elektronowe MoS_2 jest bardzo bliskie degeneracji [27, 28].

Energia wiązania ekscytonu jest bardzo duża i wynosi około 200 meV [10, 29, 30]. Dzięki temu ekscyton A jest widoczny również w swoich stanach wzbudzonych w szeregu rydbergowskim. Analiza energii pierwszych kilku stanów w szeregu rydbergowskim pozwala na oszacowanie energii ekscytonowej przerwy energetycznej, mimo trudności związanych ze zmianą efektywnego otoczenia dielektrycznego ekscytonu wraz ze zwiększaniem jego rozmiarów przestrzennych.

Oprócz neutralnych kompleksów ekscytonowych możliwe jest również powstawanie ekscytonów naładowanych. Relaksacja nośników swobodnych sprawia, że w materiałach o jasnym stanie podstawowym (którym głównie poświęcona jest ta praca), zarówno przejścia ekscytonu naładowanego ujemnie jak i dodatnio następują przede wszystkim w oddziaływaniu z nośnikami z przeciwnej doliny.



Rysunek 1.3: Rozszczepienie pasm budujących ekscyton A w polu magnetycznym. Pasmo przewodnictwa i pasmo walencyjne wykazują ten sam znak pasmowego czynnika Landego, jest on jednak większy co do wartości w paśmie walencyjnym.

Monowarstwy półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych wykazują również interesujące właściwości w obecności pola magnetycznego. Zarówno oba podpasma przewodnictwa jak i oba podpasma walencyjne w każdej z dolin wykazują ten sam znak pasmowego czynnika Landego, jednak jego wartość jest zawsze wyższa dla podpasm w paśmie walencyjnym [31]. Oznacza to, że niżej energetyczne przejście ekscytonu A zachodzi z udziałem podpasma elektronowego o wyższej energii – i *vice versa* (Rysunek 1.3).

Można też zauważyć, że w materiałach o jasnym ekscytonowym stanie podstawowym (jak na Rysunku 1.3) przyłożenie pola magnetycznego sprawi, że siła oscylatora przejścia o niższej energii w dolinie K^+ wzrośnie z powodu relaksacji elektronów do przeciwnej doliny K^-. Przeciwny efekt wystąpi dla ekscytonu naładowanego dodatnio oraz dla ekscytonów naładowanych ujemnie w materiałach o ciemnym podstawowym stanie ekscytonowym. Na przykład, swobodne dziury w sytuacji przedstawionej na Rysunku 1.3 zrelaksują do doliny K^+ wzmacniając tym samym siłę oscylatora przejścia o wyższej energii zachodzącego w dolinie K^- (w polaryzacji σ^-).

W widmie luminescencji materiałów o ciemnym stanie podstawowym ekscytonu (WSe_2 i WS_2) można wyróżnić szereg rezonansów ekscytonowych które zidentyfikowano jako ekscytony naładowane oparte na nośnikach leżących w różnych dolinach, biekscytony oraz repliki fononowe [32, 33, 34, 35, 36]. Bogactwo aktywnych optycznie stanów jest spowodowane mnogością podpasm i dużą energią wiązania. Niniejsza praca będzie jednak poświęcona przede wszystkim strukturom opartym

na $MoSe_2$, które jest wykazuje jasny ekscytonowy stan podstawowy, a co za tym idzie prostsze widmo fotoluminescencji.

1.2 Cele naukowe i struktura pracy

Celem niniejszej rozprawy jest zrozumienie mechanizmów oddziaływań i procesów ekscytonowych w atomowocienkich warstwach półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych oraz rozwój technologii mogących w przyszłości umożliwić zastosowanie na szeroką skalę tych materiałów w optoelektronice.

Rozprawa stawia dwa podstawowe cele naukowe. Pierwszy z celów należy do badań podstawowych i związany jest z pytaniami dotyczącymi dynamiki oddziaływań nośników w dichalkogenkach metali przejściowych.

Jednym z eksplorowanych zagadnień należącym do badań podstawowych jest zbadanie polaryzowalności dwuwymiarowego gazu elektronowego powiększonej na skutek oddziaływań wielociałowych. Motywacją do podjęcia tematu badawczego było wyjaśnienie niezgodności pomiędzy wcześniejszymi wynikami doświadczalnymi [15, 37] przeprowadzanymi przy użyciu innych metod a przewidywaniami teoretycznymi otrzymanymi metodami „ab initio” [31]. W pracy przedstawiono nową, w pełni optyczną metodę pomiaru efektywnej polaryzowalności gazu elektronowego. Zaobserwowano silne wielociałowe efekty, a porównanie wyników eksperymentalnych z wynikami obliczeń prowadzonych kwantowymi metodami Monte-Carlo [38] pozwala na eksperymentalne wyznaczenie efektywnego jednocząstkowego czynnika Landego pasma elektronowego. Zagadnieniom tym poświęcony jest rozdział 4.

Kolejnym z fundamentalnych problemów systemów dwuwymiarowych jest zrozumienie jak przebiega proces formowania i relaksacji kompleksów ekscytonowych. Problem ten jest podjęty w Rozdziale 5 przy pomocy techniki spektroskopii korelacji wzbudzeń [39, 40]. Na podstawie wyników pomiarów opracowano model formowania ekscytonu neutralnego i naładowanego.

Drugim podstawowym celem naukowym niniejszej rozprawy jest przyczynienie się do rozwoju technologii służących przyszłym praktycznym zastosowaniom dichalkogenków metali przejściowych w fotonice oraz optoelektronice. Jednym z ciekawych kierunków jest technologia hodowli atomowocienkich warstw dichalkogenków metali przejściowych metodą epitaksji z wiązek molekularnych. W rozdziale 6 niniejszej rozprawy przedstawiono czasoworozdzielcze badania dynamiki relaksacji kompleksów ekscytonowych w próbkach wytworzonych taką metodą [41]. Aby wyjaśnić obserwowane ultraszybkie czasy charakterystyczne zaniku, zbadano nieradiacyjne kanały rekombinacji zarówno obserwowane w temperaturach kriogenicznych jak i aktywowane w wyższych temperaturach.

Ostatnim, podjętym w rozdziale 7 tematem badań służącym zastosowaniu materiałów warstwowych na szeroką, przemysłową skalę jest rozwój technologii wytwarzania kompaktowych, sterowanych elektrycznie przyrządów zawierających monowarstwy dichalkogenków metali przejściowych [42]. Rozwijany pomysł polega na wykorzystaniu niewielkiego modułu z diodą świecącą umieszczoną pod warstwą materiału aktywnego optycznie jako alternatywy do pełnego układu wykorzystującego zewnętrzny laser do wzbudzania fotoluminescencji. W rozprawie przeanalizowano ograniczenia techniczne tego podejścia oraz zbadano działanie prototypów urządzeń zawierających monowarstwy różnych dichalkogenków metali przejściowych oraz oparte na nich emitery pojedynczych fotonów.

Rozdział 2

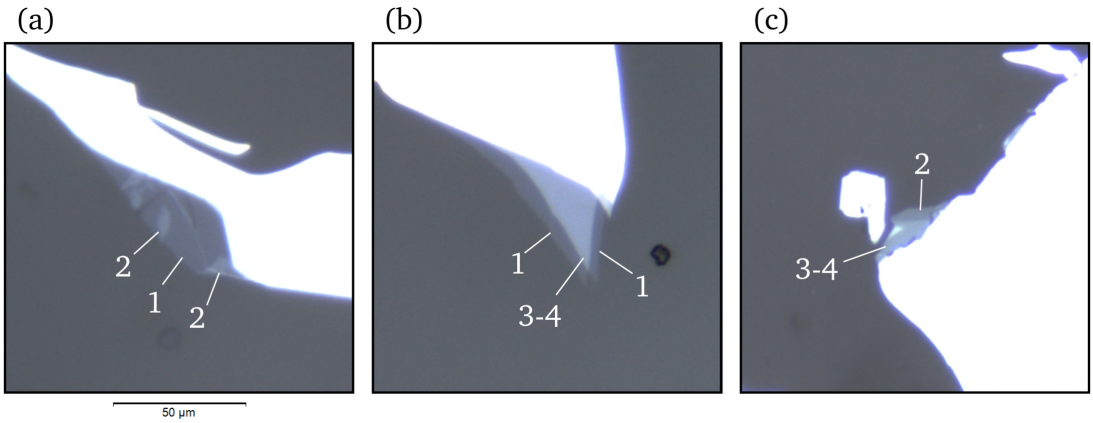
Próbki

2.1 Eksfoliacja

Badania przedstawione w tej pracy oparte są kilku próbkach, w których aktywnym optycznie materiałem były półprzewodniki warstwowe – monowarstwy diselenku molibdenu ($MoSe_2$), diselenku wolframu (WSe_2), disiarczku molibdenu (MoS_2) oraz disiarczku wolframu (WS_2).

Wytworzenie części spośród badanych próbek wymagało tylko jednego kroku eksfoliacji. W takich przypadkach próbki produkowano na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego w Laboratorium Litografii. Niewielkiej grubości fragment materiału objętościowego umieszczano na jednostronnie klejącej taśmie, którą następnie wielokrotnie składano i z powrotem rozklejano rozprowadzając w ten sposób eksfoliowany materiał i dzieląc go na fragmenty o coraz mniejszej grubości. Po kilkukrotnym powtórzeniu tej operacji taśmę dociskano do fragmentu przezroczystego elastomeru *Gel-Pak DGL-X4* umieszczonego na szkiełku mikroskopowym. Czekano przez przynajmniej kilkanaście minut, aby lepkoelastyczny polimer osiągnął dobry kontakt z eksfoliowanym materiałem. Następnie w gwałtowny sposób odrywano taśmę od elastomeru. Przy szybkim odrywaniu siły lepkości w elastomerze mogą być na tyle duże, że znaczna część eksfoliowanych płatków odrywa się od taśmy klejącej. Tak otrzymany elastomer z płatkami materiału warstwowego umieszczano pod mikroskopem optycznym w celu identyfikacji płatków o różnych grubościach (Rys. 2.1).

Po zidentyfikowaniu na elastomerze warstwy materiału o pożądanej grubości

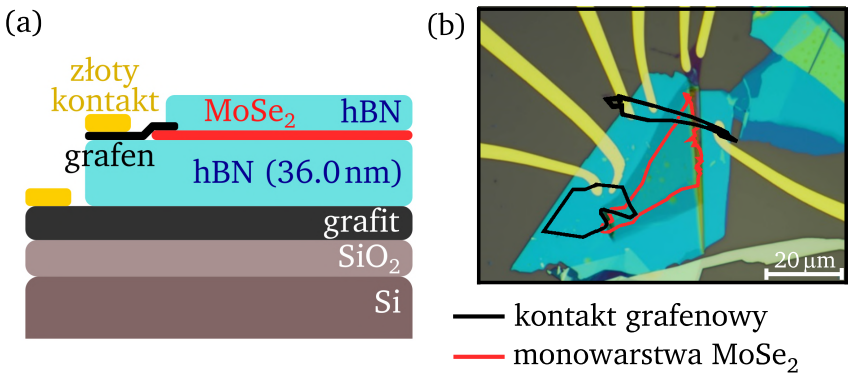


Rysunek 2.1: (a-c) Mikroskopowe zdjęcia elastomeru z płatkami $MoSe_2$ leżącego na szkiełku mikroskopowym na ciemnym tle. Liczby wskazują szacowaną grubość płatka wyrażoną w monowarstwach.

przytykano ją do podłoża próbki. Typowo podłożem był krzem z warstwą tlenku krzemu (SiO_2) o grubości od 90 nm do 300 nm, tę samą technikę jednak stosowano również podczas wytwarzania struktur w którym podłożem była dioda LED (patrz: Rozdział 2.4). Następnie – tym razem w powolny sposób – odrywano elastomer od podłoża. Przy niskich prędkościach odrywania siły lepkości między elastomerem a materiałem warstwowym są niższe, niż siły przyciągania międzycząsteczkowego pomiędzy materiałem warstwowym a podłożem. Opisana procedura pozwala na odkładanie wybranych płatków w dobrze określonych miejscach na podłożu. Próbki tego typu były wytwarzane przez autora niniejszej pracy.

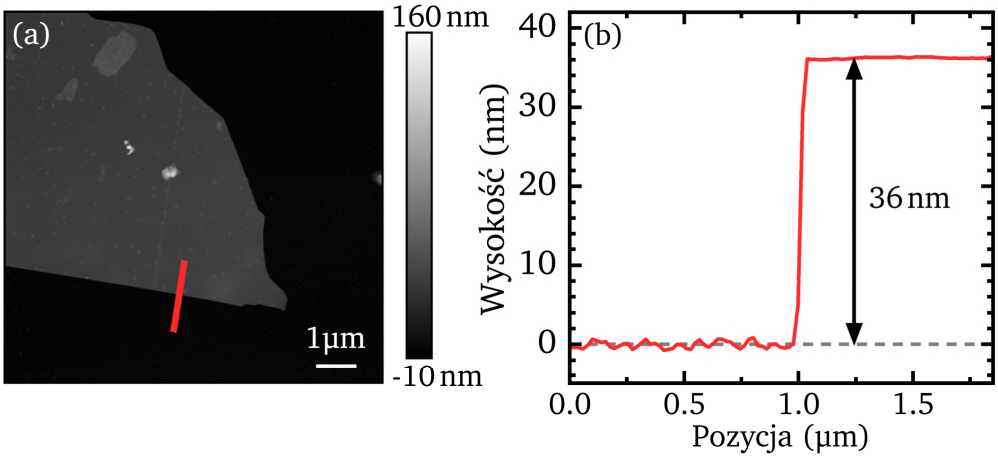
2.2 Próbka bramkowana elektrycznie

Część eksperymentów wymagała elektrycznego sterowania poziomem Fermiego w monowarstwie $MoSe_2$. Próbka umożliwiająca taki pomiar została wytworzona w ramach współpracy z Uniwersytetem w Manchesterze przez dr. Jamesa Howartha. Miała ona postać heterostruktury złożonej z kilku eksfoliowanych warstw z doprowadzonymi kontaktami elektrycznymi (Rys. 2.2).



Rysunek 2.2: (a) Schemat próbki bramkowanej elektrycznie. (b) Zdjęcie mikroskopowe próbki. Krawędzie górnych bramek grafenowych oraz monowarstwy $MoSe_2$ podkreślono dla klarowności konturami.

Próbka została zbudowana na podłożu krzemowym z warstwą tlenku krzemu o grubości 290 nm. Heterostrukturę złożono na dużym płatku przewodzącego grafitu stanowiącego dolną bramkę elektryczną. Na bramce położono dystans stworzony z płatka heksagonalnego azotku boru (hBN) o grubości 36 nm. Grubość płatka została wyznaczona przy użyciu mikroskopu sił atomowych (Rysunek 2.3). Pomiaru dokonał Mateusz Raczyński w laboratoriach Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego już po wytworzeniu próbki. Na płatku hBN umieszczono monowarstwę $MoSe_2$ tworząc w ten sposób strukturę elektryczną przypominającą kondensator płaski. Na krawędziach płatka $MoSe_2$ położono kontakty grafenowe celem późniejszego wykonania podłączenia elektrycznego. Całość przykryto cienką warstwą hBN w celu zabezpieczenia heterostruktury przed uszkodzeniem oraz w celu stabilizacji otoczenia dielektrycznego monowarstwy [43]. Na podłożu grafitowym oraz na grafenowych kontaktach napylono złote ścieżki, które umożliwiły podłączenie próbki do makroskopowych wyprowadzeń elektrycznych.

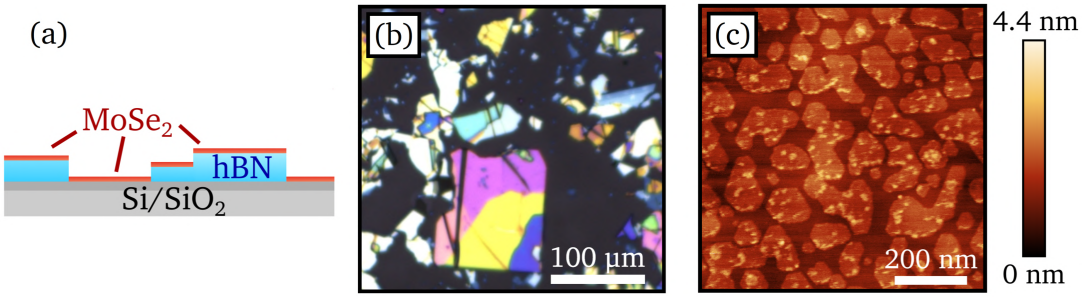


Rysunek 2.3: (a) Zdjęcie wykonane mikroskopem sił atomowych przedstawiające warstwę heksagonalnego azotku boru wyznaczającą grubość struktury bramkowanej. (b) Profil wysokości zmierzony w miejscu oznaczonym czerwoną odcinkiem na panelu (a).

2.3 Próbki hodowane metodą epitaksji z wiązek molekularnych

Rozdział 6 poświęcony jest badaniu właściwości czasoworozdzielczych ekscytonów w monowarstwach $MoSe_2$ wyhodowanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych. Badane próbki zostały wytworzone przez dr. hab. Wojciecha Pacuskiego w Laboratorium Epitaksji z Wiązek Molekularnych na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Epitaksjalny wzrost wysokiej jakości $MoSe_2$ był możliwy dzięki zastosowaniu podłoża z heksagonalnego azotku boru. Płatki hBN niewielkiej grubości otrzymane poprzez eksfoliację mechaniczną zostały odłożone na podłożu krzemowym z warstwą tlenku krzemu o grubości 90 nm. Tak przygotowane struktury były umieszczane w komorze maszyny do epitaksji z wiązek molekularnych, gdzie następował wzrost $MoSe_2$ na całej powierzchni podłoża (Rys. 2.4a-b). Wzrost odbywał się z bardzo małą prędkością, a po zakończeniu wzrostu próbki były poddawane wygrzewaniu w parach selenu w wysokiej temperaturze. Taka procedura pozwalała na otrzymanie wysokiej jakości monowarstwy z niewielkimi obszarami w których

$MoSe_2$ jest nieciągłe, lub przybiera formę dwuwarstwy (Rys. 2.4c).

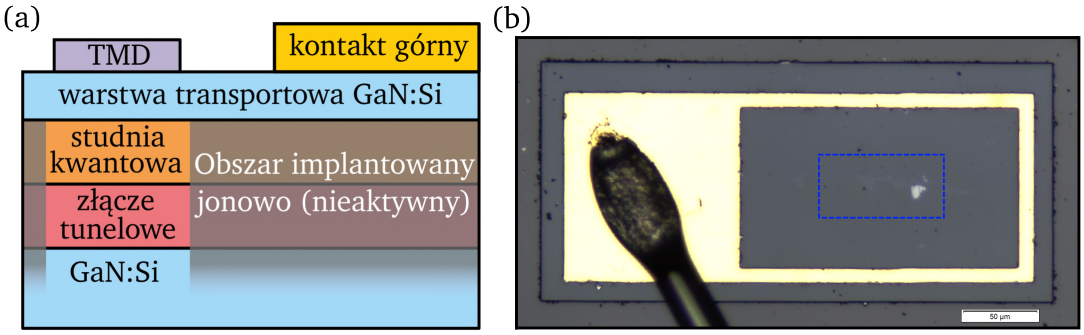


Rysunek 2.4: (a) Schemat próbki z monowarstwą $MoSe_2$ wyhodowaną metodą epitaksji z wiązek molekularnych. (b) Zdjęcie mikroskopowe jednej z wytworzonych próbek. (c) Zdjęcie wykonane mikroskopem sił atomowych obrazujące strukturę warstwy $MoSe_2$ wyhodowanej na azotku boru. Widoczne są obszary bez $MoSe_2$, z pojedynczą monowarstwą $MoSe_2$ oraz z większą liczbą atomowych warstw $MoSe_2$.

Eksperymenty opisane w rozdziale 6 tej pracy przeprowadzano na dwóch próbkach wyhodowanych w oddzielnych procesach wzrostu. Próbka użyta w pierwszej części tej pracy (Rys. 6.1-6.4) była hodowana z bardzo wolnym tempem wzrostu (10 godzin na jedną monowarstwę), podczas gdy druga próbka (Rys. 6.5-6.7) była hodowana z umiarkowanym tempem wzrostu (25 minut na jedną monowarstwę). Pozostałe szczegóły procesu wzrostu są szerzej opisane w publikacji [41].

2.4 Urządzenia hybrydowe oparte na diodach świecących

W rozdziale 7 przedstawione są wyniki pomiarów poświęconych urządzeniom hybrydowym złożonym z monowarstwy dichalkogenku metalu przejściowego oraz mikroskopowych rozmiarów diody świecącej (µ-LED) wbudowanej w podłoże próbki. Azotkowe diody świecące zostały wytworzone metodą wspomaganej plazmą epitaksji z wiązek molekularnych (PAMBE) w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN w Warszawie przez Julię Sławińską i prof. Czesława Skierbiszewskiego. Budowa i procedura wzrostu diod świecących jest dość złożona, a w tym rozdziale zostaną



Rysunek 2.5: (a) Uproszczony schemat struktury urządzenia hybrydowego składającego się z diody świecącej oraz warstwy dichalkogenku metalu przejściowego. (b) Zdjęcie wytworzonej struktury. Niebieską ramką oznaczono obszar niepoddany implantacji jonowej, czyli aktywny obszar świecący diody. Ciemna krawędź dookoła struktury jest wynikiem wytrawienia warstwy transportowej w obszarze pomiędzy różnymi urządzeniami wyhodowanymi w trakcie jednego procesu technologicznego.

przedstawione jedynie szczegóły istotne z perspektywy wytwarzanych urządzeń hybrydowych. Pełen opis budowy i procesu wzrostu diod świecących wykorzystywanych w tej pracy przedstawiony jest w referencji [42].

Diody świecące używane w tej pracy oparte są na złączu tunelowym, ale wyróżniają się odwróconą strukturą w której złącze tunelowe znajduje się pod obszarem studni kwantowej. Pozwala to wykorzystanie wbudowanej w azotek galu polaryzacji elektrycznej do skutecznego zatrzymywania elektronów w studni kwantowej. Dzięki takiej konstrukcji możliwa jest praca diody µ-LED w temperaturach kriogenicznych. W referencji [44] przedstawiono szczegółowo budowę azotkowych diod świecących o odwróconej strukturze, natomiast referencja [45] opisuje wpływ odwrócenia struktury diody na przewodnictwo warstwy transportującej ładunek płaszczyźnie – pomiędzy kontaktami elektrycznymi a obszarem studni kwantowej.

Uproszczony schemat budowy badanych struktur hybrydowych jest przedstawiony na Rysunku 2.5a. Na podłożu wykonanym z domieszkowanego na typ n azotku galu wyhodowano metodą PAMBE złącze tunelowe oraz studnie kwantową

charakteryzującą się emisją światła o długości fali około 450 nm. Aby zachować płaską powierzchnię struktury, określenia obszaru świecenia diody dokonano nie poprzez trawienie struktury, a poprzez implantowanie jonami He^+. Implantacja powoduje silne zmniejszenie przewodnictwa prądu zarówno w obszarach domieszkowanych na typ n jak i typ p. Aby zapewnić transport prądu elektrycznego w płaszczyźnie struktury dokonano ponownego epitaksjalnego wzrostu azotku galu domieszkowanego na typ n. Przedstawiony proces technologiczny pozwala na wytwarzanie wielu diod świecących jednocześnie na jednym podłożu. Aby odizolować diody od siebie oraz zmniejszyć pasożytniczą upływność prądu używano trawienia jonowego do usunięcia górnej warstwy przewodzącej dookoła każdej struktury. Następnie, przy użyciu maski fotolitograficznej napylono na strukturę górny kontakt elektryczny wykonany ze stopu Ti/Al/Ni/Au. Obszar świecący oraz górny kontakt elektryczny przedstawione są na Rysunku 2.5b.

Po przygotowaniu podłoża zawierającego diody μ-LED wykorzystywano metody opisane w rozdziale 2.1 aby wyeksfoliować materiały warstwowe i położyć je na obszarze świecącym struktury. Przygotowano trzy próbki. Pierwsza z próbek zawierała monowarstwy WSe_2, $MoSe_2$, WS_2 oraz MoS_2 leżące na diodach świecących o dużej powierzchni. Druga z próbek zawierała dużą monowarstwę WSe_2. Trzecia z próbek, wykorzystana do pomiarów koincydencji fotonów, zawierała monowarstwę WSe_2 położoną na μ-LED o niewielkiej (20 μm) średnicy. Eksfoliację przeprowadzał autor niniejszej pracy.

ROZDZIAŁ 2. PRÓBKI

Rozdział 3

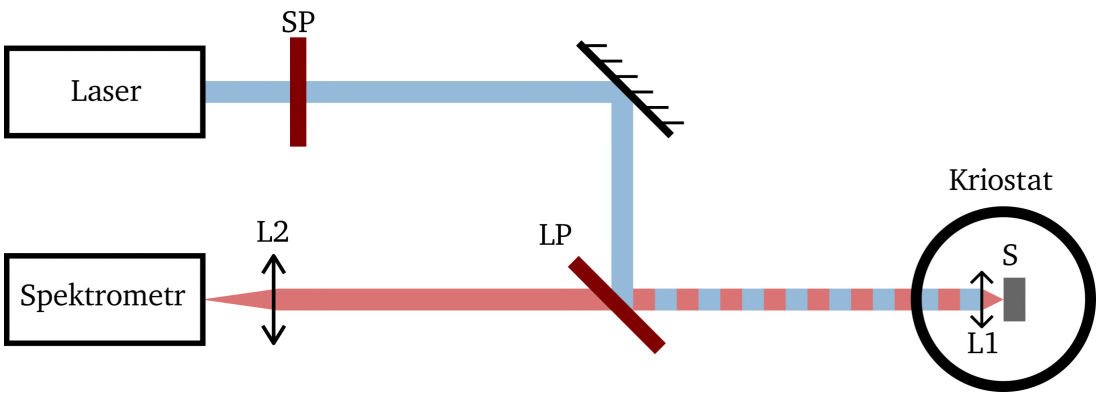
Techniki eksperymentalne

W niniejszym rozdziale zostaną zaprezentowane wykorzystane układy pomiarowe i techniki eksperymentalne. Szczególna uwaga zostanie poświęcona technikom eksperymentalnym odbiegającym od typowych pomiarów magnetooptycznych, w szczególności wymagających szczególnej stabilności układu i wiązki laserowej, bądź wytworzenia aparatury naukowej na potrzeby eksperymentu. Większość prezentowanych w tej pracy wyników została uzyskana na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Wyjątek stanowią pomiary w silnym polu magnetycznym, które zostały wykonane w Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych w Grenoble we Francji.

3.1 Podstawowy układ pomiarowy

Układ służący do prostego pomiaru fotoluminescencji jest przedstawiony schematycznie na rysunku 3.1. Ze względu na brak konieczności prowadzenia pomiarów fotoluminescencji rozdzielonej polaryzacyjnie, podstawowy układ pomiarowy składał się z niewielu elementów. W typowej konfiguracji światło laserowe przepuszczano przez filtr optyczny górnoprzepustowy (*shortpass*) aby wyeliminować niepożądane składowe widmowe w długościach fali bliskich długości fali badanego sygnału luminescencji. Następnie, wiązkę laserową kierowano na oś optyczną układu przy użyciu filtru optycznego dolnoprzepustowego (*longpass*).

Światło lasera skupiane było na próbce przez pojedynczą soczewkę asferyczną o ogniskowej 3.1 mm i aperturze numerycznej równej 0.68. Próbka umieszczona była na przesuwach piezoelektrycznych pozwalających na trójosiową kontrolę przesu-



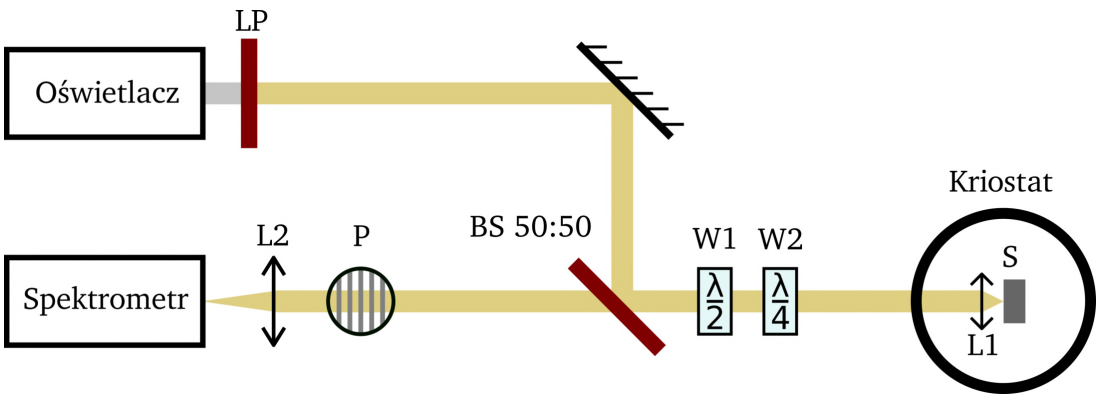
Rysunek 3.1: Uproszczony schemat układu pomiarowego wykorzystywanego w pomiarach fotolumienscencji. SP - filtr optyczny górnoprzepustowy (*shortpass*). LP - filtr optyczny dolnoprzepustowy (*longpass*) służący wprowadzeniu wiązki lasera na oś optyczną. L1 - asferyczna soczewka skupiająca światło na próbce, umieszczona wewnątrz kriostatu. S - próbka. L2 - soczewka skupiająca sygnał na szczelinie spektrometru lub kamery smugowej.

nięcia próbki. Próbka wraz z soczewką oraz przesuwami znajdowała się wewnątrz kriostatu magnetooptycznego *Oxford Spectromag* wyposażonego w cewkę nadprzewodzącą umożliwiającą wytwarzanie pola magnetycznego do 10 T.

Inny wariant tej konfiguracji był zastosowany do pomiarów wzbudzanej zewnętrznym światłem laserowym luminescencji ze struktur hybrydowych opartych na diodach μ-LED (Rysunki 7.1 oraz 7.2). Przeprowadzono je przy użyciu obiektywu mikroskopowego o powiększeniu 100x i aperturze numerycznej równej 0.7. W trakcie tych pomiarów próbka zamocowana była w kriostacie typu „zimny palec”, a zamiast przesuwów piezoelektrycznych wykorzystywane były mechaniczne przesuwy sterowane przez silniki krokowe.

Sygnał luminescencji skupiany był soczewką na szczelinie monochromatora pracującego w konfiguracji Czernego-Turnera. Rozdzielony spektralnie sygnał luminescencji rejestrowany był chłodzoną termoelektrycznie kamerą CCD lub (w przypadku pomiarów czasoworozdzielczych) kamerą smugową *Hamamatsu C*10910.

Pomiary fotoluminescencji opisane w rozdziale 7 wykonane były przy pobu-



Rysunek 3.2: Konfiguracja układu pomiarowego wykorzystywanego w pomiarach magnetoodbicia. (b) Pomiar magnetoodbicia. LP - filtr optyczny dolnoprzepustowy (*longpass*) służący zminimalizowaniu nierezonansowego wzbudzania fotoluminescencji. BS 50:50 - filtr półprzepuszczalny wprowadzający wiązkę lasera na oś optyczną. P, W1, W2 - polaryzator, płytka półfalowa i płytka ćwierćfalowa pozwalające na selektywny pomiar jednej z polaryzacji kołowych. L1 - asferyczna soczewka skupiająca światło na próbce, umieszczona wewnątrz kriostatu. S - próbka. L2 - soczewka skupiająca sygnał odbicia na szczelinie spektrometru.

dzaniu diodowym laserem pracy ciągłej o długości fali 532 nm. Pozostałe pomiary fotoluminescencji, w tym pomiary czasoworozdzielcze wykonano przy pobudzaniu strojonym laserem impulsowym *Coherent Mira-OPO*, natomiast widmo pobudzania przedstawione na Rysunku 5.7, zmierzono przy pobudzaniu laserem impulsowym *Coherent Chameleon Discovery*. Oba wykorzystane lasery impulsowe działały na zasadzie optycznej oscylacji parametrycznej (OPO) i pracowały w modzie femtosekundowym. Długość impulsu obu laserów była mniejsza niż 200 fs.

3.2 Pomiary odbicia w polu magnetycznym

Wyniki przedstawione w Rozdziale 4 opierają się na pomiarach widma odbicia mierzonego z rozdzielczością ze względu na kołowe polaryzacje detekcji w obecności pola magnetycznego. Schemat użytego układu pomiarowego przedstawiono na Rysunku 3.2. Źródłem światła białego w większości pomiarów była lampa halogenowa

*Thorlabs SLS*201*L/M*.

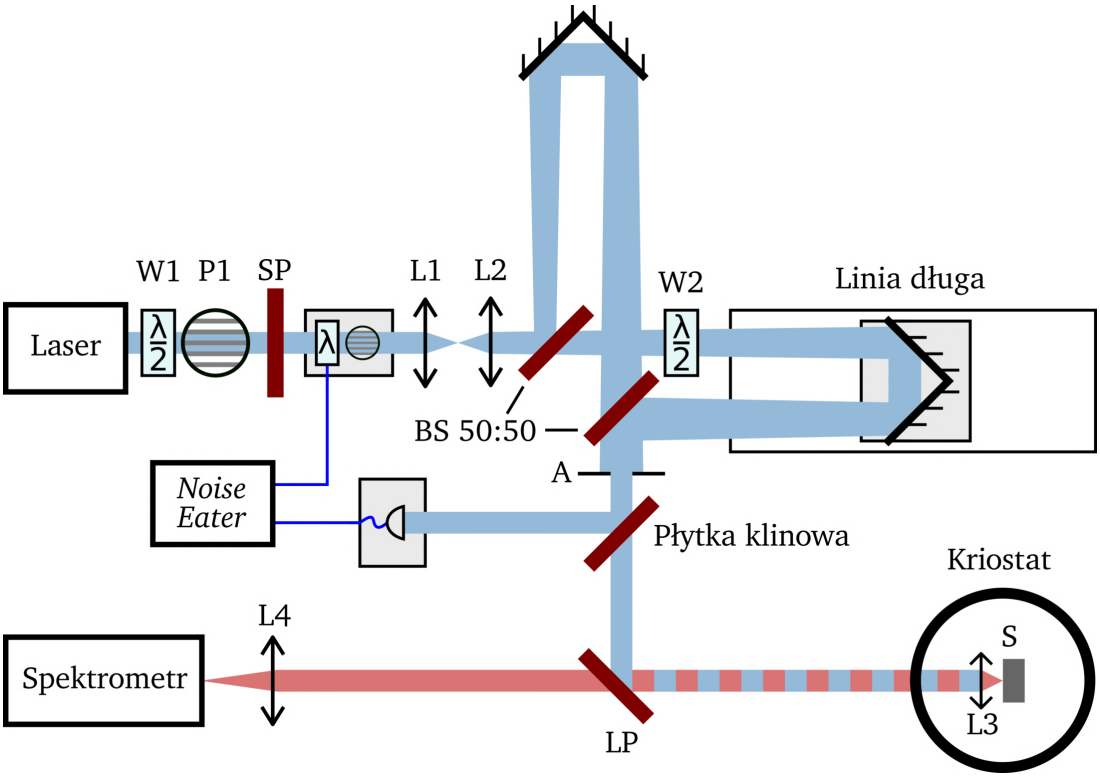
Światło białe przepuszczano przez filtr optyczny dolnoprzepustowy (*longpass*) o krawędzi spektralnej nieznacznie poza zakresem mierzonego widma. Ograniczenie szerokości widma światła białego służyło zminimalizowaniu zniekształcenia widma odbicia przez fotoluminescencję wzbudzoną przez światło białe. Wiązka światła była wprowadzana na oś optyczną przy pomocy interferencyjnego filtra półprzepuszczalnego. Rozdzielczość względem polaryzacji kołowych detekcji światła była zapewniana przez układ polaryzatora, płytki półfalowej i płytki ćwierćfalowej. Pozostałe elementy układu doświadczalnego były takie same, jak opisane w Rozdziale 3.1.

Nieznacznie inny wariant konfiguracji został zastosowany podczas pomiarów wykonywanych w Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych w Grenoble, gdzie dzięki magnesowi rezystywnemu wykonano pomiary w polach magnetycznych do 30 T. Podczas pomiarów w wysokich polach magnetycznych światło białe wytwarzane było lampą *Energetiq EQ-99X-FC-S* działającą dzięki pobudzaniu laserem obszaru świecącej plazmy (Laser-Driven Light Source - LDLS). Podczas tych pomiarów światło białe było doprowadzane do kriostatu przy użyciu światłowodu, a następnie skupiane na próbce soczewką o aperturze numerycznej równej 0.25.

3.3 Spektroskopia korelacji wzbudzeń

Pomiar metodą spektroskopii korelacji wzbudzeń [39, 40, 46] wymaga zastosowania lasera impulsowego oraz rozdzielenia jego wiązki na dwie gałęzie. Moc wiązki laserowej oraz opóźnienie czasowe między jej gałęziami musi być precyzyjnie kontrolowane.

Na Rysunku 3.3 przedstawiono wykorzystany układ eksperymentalny. Światło laserowe o częstości repetycji 75.7 MHz i długości impulsu równej około 180 fs, strojone w zakresie 590-700 nm było wytwarzane przez laser *Coherent Mira-OPO* działający na zasadzie optycznej oscylacji parametrycznej (OPO). Wiązka lasera



Rysunek 3.3: Układ do pomiarów korelacji spektroskopii wzbudzeń. W1, P1 - płytka półfalowa i polaryzator służące wstępnemu ustaleniu mocy wiązki laserowej. SP - filtr optyczny górnoprzepustowy (*shortpass*). *Noise Eater* - układ stabilizacji mocy wiązki laserowej z rozdzielonym elementem aktywnym i detekcyjnym elementem sprzężenia zwrotnego. L1, L2 - układ soczewek służący wprowadzeniu rozbieżności do wiązki laserowej, dzięki której możliwa jest efektywniejsza stabilizacja mocy wiązki. BS 50:50 - filtry półprzepuszczalne: rozdzielający wiązkę lasera na dwie gałęzie, oraz ponownie je formujący w jedną wiązkę. W2 - płytka półfalowa służąca do zmiany polaryzacji światła z poziomej na pionową w jednej z gałęzi układu w celu zmniejszenia interferencji między wiązkami. A - apertura wycinająca niewielki, jednorodny fragment z szerokich wiązek lasera. LP - filtr optyczny dolnoprzepustowy (*longpass*) służący wprowadzeniu wiązki na oś optyczną. L3 - asferyczna soczewka skupiająca światło na próbce, umieszczona wewnątrz kriostatu. S - próbka. L4 - soczewka skupiająca sygnał na szczelinie spektrometru.

po wstępnym obniżeniu mocy wyjściowej była przepuszczana przez filtr optyczny wysokoprzepustowy (*longpass*), aby oczyścić ją ze składowych widmowych bliskich spodziewanemu sygnałowi luminescencji próbki. Następnie, wiązka lasera przechodziła przez element aktywny stabilizatora mocy wiązki laserowej (*Noise Eater*). Wejście sprzężenia zwrotnego stabilizatora mocy było zasilane przez część już uformowanej wiązki bezpośrednio przed wprowadzeniem jej na oś optyczną. Aby zwiększyć odporność układu na drgania (w szczególności drgania poprzeczne wiązki laserowej) zastosowano układ dwóch soczewek poszerzający wiązkę do szerokości około 1-2 cm. Z tak szerokiej wiązki wybierano tylko jej środkową część przy pomocy apertury. Przekrój tak uzyskanej wiązki dzięki temu był dość jednorodny (mimo jej potencjalnych ruchów poprzecznych) co umożliwiało efektywną pracę stabilizatora i pozwalało na uzyskanie stabilności mocy poniżej 0.5% zarówno w skali kilkuset milisekund pojedynczej akumulacji jak i w skali czasowej kilkunastominutowego pomiaru.

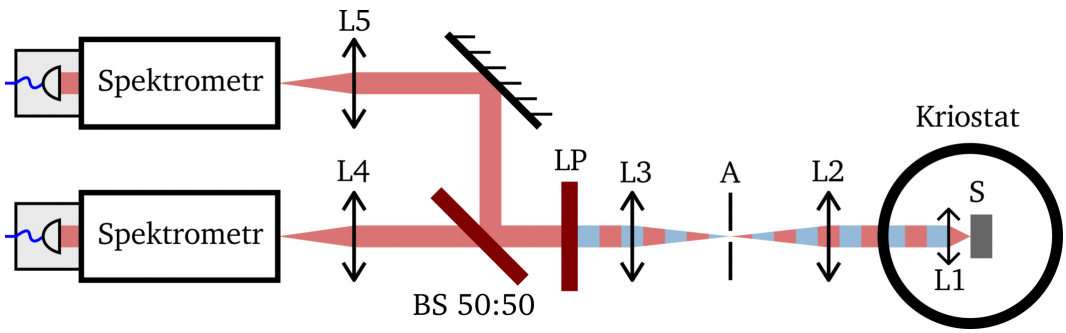
Wiązka lasera była rozdzielana na dwie wiązki o podobnych mocach przy użyciu interferencyjnego filtra półprzepuszczalnego. Aby mieć możliwość regulacji opóźnienia czasowego między wiązkami laserowymi, jedną z nich skierowano na retroreflektor zamontowany na elemencie ruchomym linii długiej, podczas gdy druga z wiązek miała stałą drogę optyczną. Następnie, obie wiązki ponownie łączono przy użyciu drugiego filtru półprzepuszczalnego. Na drodze jednej z dwóch gałęzi wiązki umieszczono płytkę półfalową, która powodowała obrócenie jej liniowej polaryzacji o kąt $\pi/2$. Zabieg ten miał na celu usunięcie interferencji wiązek, co poprawiało stabilność sygnału spektroskopii korelacji wzbudzeń w zakresie niewielkich separacji impulsów (gdy już następowało częściowe przekrycie czasowe wiązek). W związku z niejednakowymi współczynnikami transmisji filtrów półprzepuszczalnych dla różnych liniowych polaryzacjach światła, wyrównanie mocy obu wiązek wymagało osłabienia jednej z nich przy użyciu filtru neutralnego o zmiennym współczynniku tłumienia.

Elementy układu doświadczalnego leżące na osi optycznej kriostatu były takie same, jak w konfiguracji opisanej w Rozdziale 3.1. Przekrycie przestrzenne obu gałęzi wiązki laserowej sprawdzano okresowo przy pomocy układu podglądu optycznego umieszczanego w osi optycznej bezpośrednio przed kriostatem. Moc wiązki lasera mierzono przed wejściem do kriostatu, jednak korygowano pomiar o czynnik $k = 0.85$ związany ze stratami na skutek odbić od powierzchni dwóch szklanych okienek kriostatu, które w przeciwieństwie do soczewki skupiającej światło na próbce nie miały pokryć antyodbiciowych.

3.4 Pomiary urządzeń hybrydowych μ-LED

W Rozdziale 7 zaprezentowano wyniki pomiarów koincydencji fotonów przeprowadzonych na urządzeniu hybrydowym złożonym z emitera pojedynczych fotonów leżącego na diodzie μ-LED. Podobnie, jak opisano w rozdziale 3.1 próbkę umieszczono w kriostacie na przesuwie piezoelektrycznym, a sygnał optyczny kolimowano soczewką asferyczną, również umieszczoną wewnątrz kriostatu. Aby zapewnić rozdzielczość przestrzenną pomiaru, z dwóch soczewek zbudowano układ obrazujący powierzchnię próbki, a punkt w którym dokonywano pomiaru wybierano przy użyciu przesłony typu *pinhole* umieszczonej w płaszczyźnie obrazowania. Światło pochodzące z próbki przepuszczano przez filtr optyczny dolnoprzepustowy (*longpass*), aby usunąć bezpośrednie świecenie diody LED. Tak oczyszczony sygnał luminescencji emitera pojedynczych fotonów rozdzielano na dwie wiązki przy użyciu półprzepuszczalnego filtru interferencyjnego, a następnie kierowano do dwóch monochromatorów wyposażonych w fotodiody lawinowe. Umożliwiało to pomiary koincydencji fotonów w konfiguracji Hanbury-Brown-Twiss.

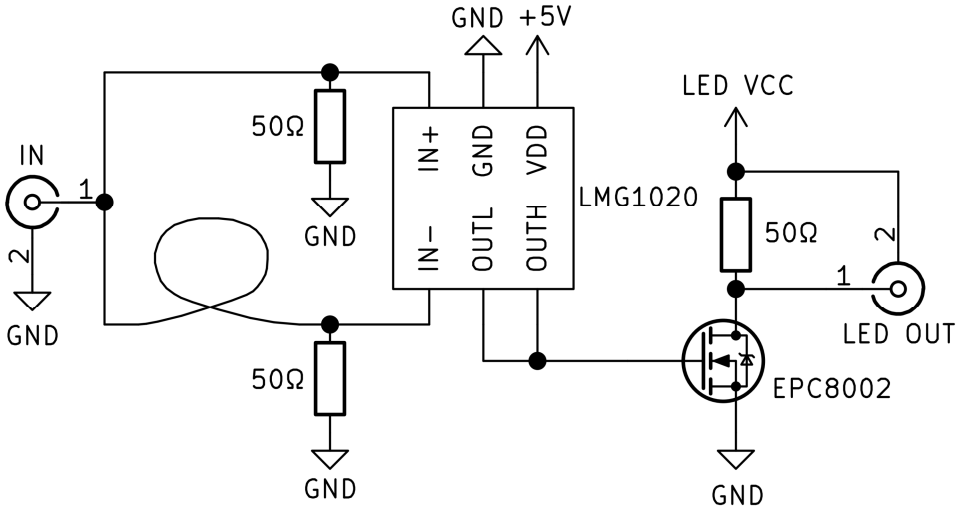
Oprócz pomiarów koincydencji fotonów, przeprowadzono również czasoworozdzielcze pomiary dynamiki emisji światła z diody μ-LED. Pomiar ten przeprowadzono przy impulsowym zasilaniu diody. Do detekcji służyła jedna fotodioda lawinowa zsynchronizowana z generatorem impulsów. Aby móc zasilać diodę LED



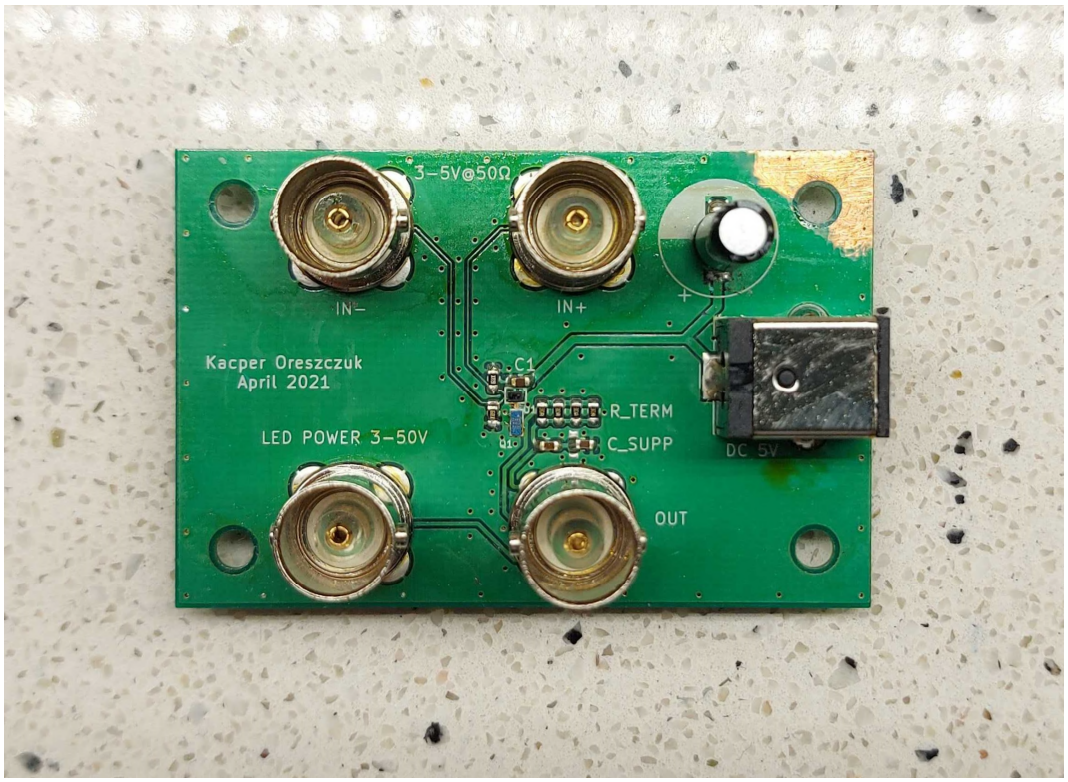
Rysunek 3.4: Układ do pomiaru korelacji koincydencji w próbkach opartych na diodach μ-LED. S - próbka, L1 - asferyczna soczewka kolimująca sygnał luminescencji. L2, L3, A - układ obrazujący próbkę na aperturę typu *pinhole* służący do przestrzennego ograniczenia obszaru pomiaru luminescencji. LP - filtr optyczny dolnoprzepustowy (*longpass*) służący usunięciu z widma światła niebieskiego emitowanego bezpośrednio przez diodę μ-LED.

ultrakrótkimi impulsami elektrycznymi autor tej rozprawy zaprojektował zasilacz impulsowy o schemacie elektrycznym przedstawionym na Rysunku 3.5.

Elementem aktywnym zasilacza jest oparty na azotku galu tranzystor *EPC*8002, którego bramka jest sterowana przez układ scalony *LMG*1020. W czasie, gdy tranzystor wyjściowy jest wyłączony, wyjście sterownika podłączone jest do opornika o oporze 50 Ω zapobiegającego ponownemu odbiciu impulsów elektrycznych powracających z zasilanego elementu świecącego. Po załączeniu tranzystora, na wyjściu układu pojawia się napięcie równe napięciu zasilania części mocy sterownika. Aby generować impulsy prądu o około nanosekundowej długości wykorzystano wejście różnicowe sterownika *LMG*1020. Sygnał prostokątny wytwarzany przez generator funkcyjny rozdzielono do dwóch gałęzi z kabli koncentrycznych o różnych długościach, a następnie skierowano na wejście różnicowe układu. Sterownik *LMG*1020 jest załączony wyłącznie, gdy zadany jest stan wysoki na wejściu IN+ i jednocześnie stan niski na wejściu IN−. W opisanej konfiguracji sytuacja taka zachodzi przez krótką chwilę, gdy zbocze rosnące sygnału prostokątnego osiągnie wejście IN+, ale ze względu na różnicę długości kabli jeszcze nie osiągnie wejścia IN−. Oznacza to,



Rysunek 3.5: Uproszczony schemat elektryczny sterownika umożliwiającego generację nanosekundowych impulsów światła z diody μ-LED.



Rysunek 3.6: Zdjęcie złożonego sterownika służącego do zasilania diody μ-LED nanosekundowymi impulsami prądu.

że długość impulsu elektrycznego jest proporcjonalna do różnicy czasu propagacji sygnału w obu gałęziach:

$$\frac{T}{\Delta L} = \frac{1\,\mathrm{ps}}{20\,\mathrm{cm}}. \tag{3.1}$$

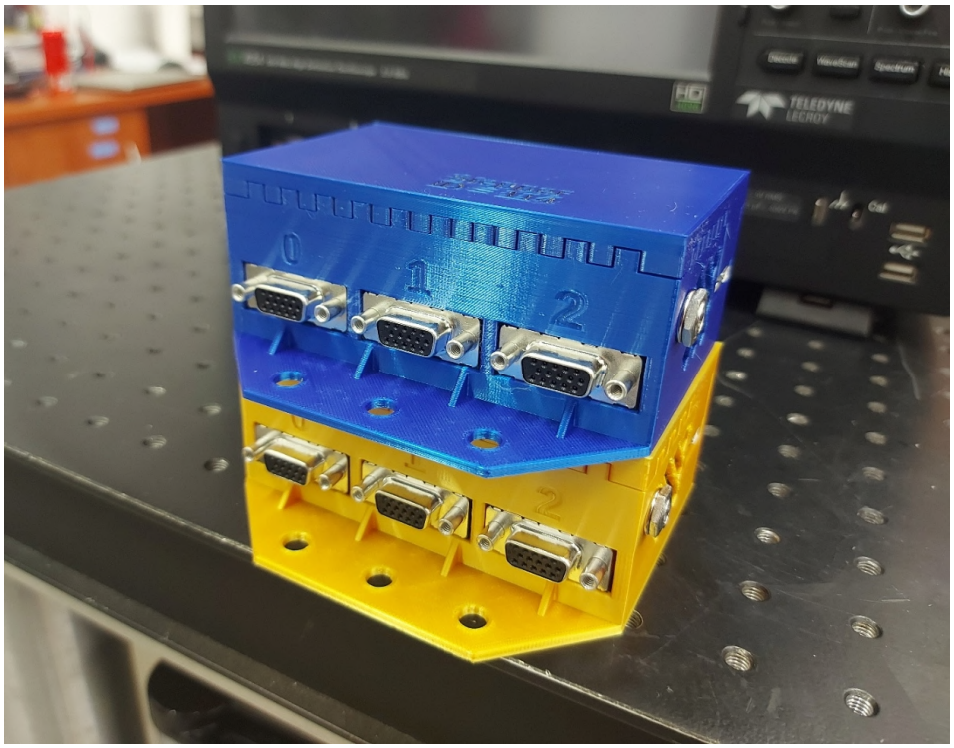
Rysunek 3.6 przedstawia zdjęcie zbudowanego sterownika impulsowego.

3.5 Elementy automatyzacji układu pomiarowego

Niektóre z przedstawionych w tej pracy eksperymentów nie byłyby możliwe bez modyfikacji lub skonstruowania elementów układu doświadczalnego w celu automatyzacji niektórych czynności. Ważnym usprawnieniem było wyposażenie szeregu uchwytów pochylnych, przesuwnych lub obrotowych w silniki krokowe lub wyposażenie tych silników w sterowniki. Dzięki temu możliwe stało się automatyczne wykonanie szeregu czynności takich jak:

- wykonywanie map przestrzennych próbek, na przykład mapy przedstawionej na Rysunku 7.2,
- półautomatyczne poszukiwanie eksfoliowanych płatków na podłożu z elastomeru i zapewnienie precyzyjnej kontroli nad procesem transferu płatków na podłoże (Rozdział 2.1),
- automatyczną korektę współliniowości wiązek w pomiarze spektroskopii korelacji wzbudzeń (Rysunek 3.3),
- automatyczne przeprowadzanie pomiaru zależności od mocy wiązki laserowej przy użyciu obrotowego filtru szarego o zmiennym tłumieniu (Rysunek 5.2).

Wykonane przez autora tej pracy elementy mechaniczne wyposażone w silnik lub sterowniki do tych silników służyły również w innych zastosowaniach, niezwiązanych bezpośrednio z badaniami przedstawionymi w rozprawie. Były to między innymi: automatyczna regulacja długości fali laserów strojonych mechaniczną śrubą,



Rysunek 3.7: Zdjęcie dwóch trójosiowych sterowników silnika krokowego zaprojektowanych przez autora tej pracy.

sterowanie mechanicznymi szczelinami i przesłonami oraz wyposażenie przesuwów x-y z soczewką w silniki krokowe umożliwiające skany sygnału optycznego w przestrzeni odwrotnej.

Aby zapewnić możliwość sterowania wieloma silnikami krokowymi zaprojektowano trójosiowy sterownik silnika krokowego (Rysunek 3.7). Urządzenie jest kompatybilne ze standardem wyprowadzeń zmotoryzowanych przesuwów firmy Thorlabs. Aby zastąpić funkcjonalności sterowników tej firmy zaimplementowano następujące polecenia:

- ruch silnika do zadanego położenia lub z zadaną prędkością,
- obsługi styczników krańcowych różnych typów oraz znajdowania położenia zerowego (*homing)*,

- zadania ograniczenia na maksymalne przyspieszenie silnika,
- wyboru prądu cewki silnika.

Ponadto zaimplementowano algorytm umożliwiający kompensację histerezy mechanicznej sterowanych przesuwów. Pełna dokumentacja sterownika oraz jego pliki projektowe znajdują się w repozytorium *GitHub* w referencji [47].

Pierwotną motywacją opracowania własnego sterownika było niedoskonałe działanie sterownika zakupionego wraz z przesuwami skanującymi powierzchnię próbek umieszczonych w kriostacie przepływowym. Sterownik w wadliwy sposób dokonywał interpolacji pomiędzy pełnymi krokami silnika krokowego, co powodowało zniekształcenie wykonywanych map luminescencji próbek.

Laboratorium Ultraszybkiej Magnetospektroskopii oraz Laboratorium Litografii na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego zostały wyposażone w łącznie 15 kopii sterownika. Zakup 45 jednoosiowych sterowników *Thorlabs' KST*101 *K-Cube* o zbliżonych możliwościach kosztowałby w 2023 roku około 170 tys. zł.

Rozdział 4

Podatność magnetyczna gazu elektronowego w $MoSe_2$

Kolektywne właściwości dwuwymiarowego gazu elektronowego (2DEG) i dwuwymiarowego gazu dziurowego (2DHG) mogą być obserwowane w wielu różnych układach. Możliwość elektrycznej kontroli nad koncentracją nośników sprawia, że układy dwuwymiarowe są doskonałym środowiskiem badawczym dla oddziaływań nośnik-nośnik. Tego typu oddziaływania odpowiadają za występowanie wielu interesujących zjawisk, takich jak ferromagnetyzm z nośnikami wędrownymi (itinerant ferromagnetism) [48], fazy spolaryzowane spinowo w reżimie kwantowego efektu Halla [49] lub kwantowy ferromagnetyzm Halla [50]. Odpychanie kulombowskie zwiększa spinową podatność magnetyczną [38, 50, 51, 52, 53], co może prowadzić nawet do spontanicznego łamania symetrii [54, 55, 56]. W dichalkogenkach metali przejściowych stosunkowo duże masy efektywne nośników i niewielkie ekranowanie dielektryczne [16, 17] umożliwiają silne oddziaływania elektron-elektron nawet przy dużych koncentracjach nośników.

Kolektywne zachowanie nośników w idealnym 2DEG można modelować, na przykład za pomocą kwantowej metody Monte Carlo (QMC) [38]. Tego typu rachunki przewidują silne wzmocnienie stopnia polaryzacji magnetycznej gazu dwuwymiarowego dla niskich gęstości nośników. Uzyskane doświadczalnie wartości polaryzowalności gazu nośników można porównać z przewidywaniami teoretycznymi, aby oszacować efektywny pasmowy czynnik Landego (g-czynnik) elektronu lub dziury [15].

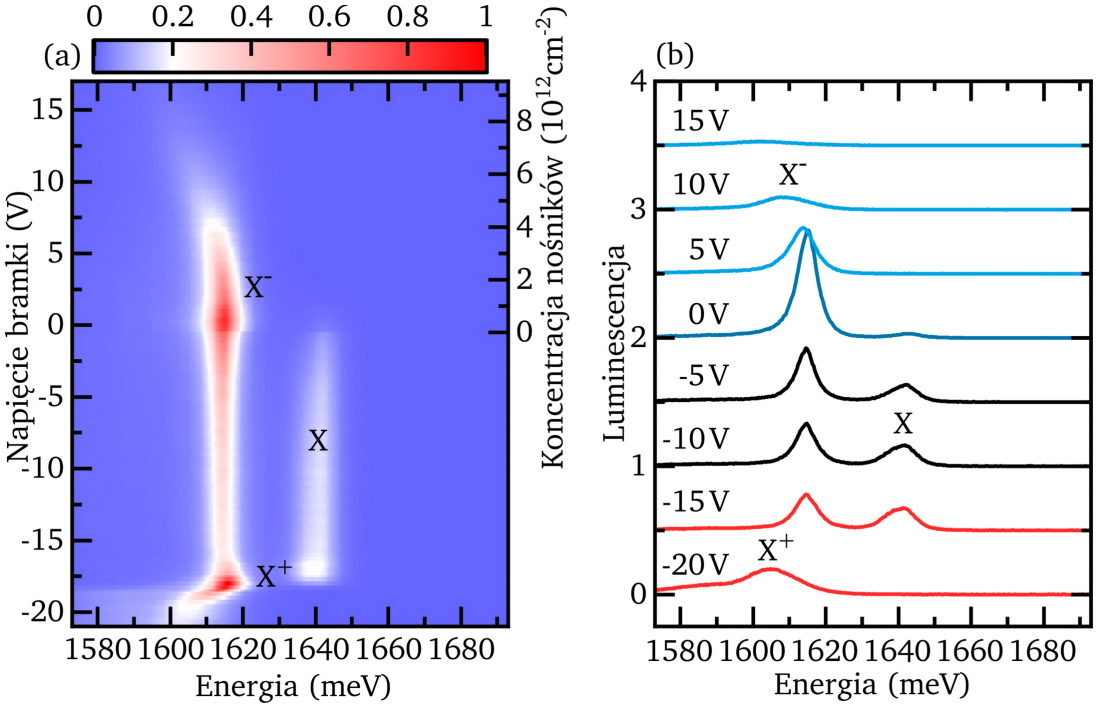
Zjawiska związane ze zwiększeniem podatności spinowej lub innymi właściwościami kolektywnymi dwuwymiarowego gazu nośników można obserwować doświadczalnie poprzez procesy wypełniania poziomów Landaua w obu rozszczepionych Zeemanowsko dolinach [14, 15, 57, 58, 59, 60, 61, 62]. Takie eksperymenty przeważnie wskazują na duże wartości efektywnego współczynnika Landego (g^*) dla gazu elektronowego w MoS_2 [15, 63], gazu dziurowego w WSe_2 [14, 57, 62] i gazu elektronowego w $MoSe_2$ [15]. Przy umiarkowanych gęstościach nośników (około $4 \cdot 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$) wartości efektywnego czynnika Landego elektronu mieszczą się zazwyczaj pomiędzy 10 a 20 (w niniejszej pracy zdefiniowano czynnik g Landego poprzez szerokość rozszczepienia Zeemanowskiego: $\Delta E_Z = g^* \mu_B B$). Podejście oparte na obserwacji efektów związanych z wypełnianiem poziomów Landaua jest jednak mało uniwersalne oraz nieefektywne przy niskich gęstościach nośników.

W niniejszym rozdziale przedstawione jest nowatorskie eksperymentalne podejście do badania polaryzacji gazu dwuwymiarowego w monowarstwie $MoSe_2$ przy pomocy w pełni optycznych pomiarów polaryzacji gazu elektronowego. Aby wyznaczyć efektywne elektronowe czynniki Landego w niskich oraz umiarkowanych gęstościach nośników zastosowano dwa uzupełniające się podejścia eksperymentalne. Wykorzystane metody nie opierają się na kwantyzacji poziomów Landaua i mogą być stosowane zarówno w wysokich, jak i niskich gęstościach nośników. Ponadto, metody te są bardziej uniwersalne, ponieważ pozwalają na badanie materiałów o znacznej niejednorodności lub nieporządku kulombowskim, uniemożliwiającym zastosowanie metod opartych na obserwacji poziomów Landaua.

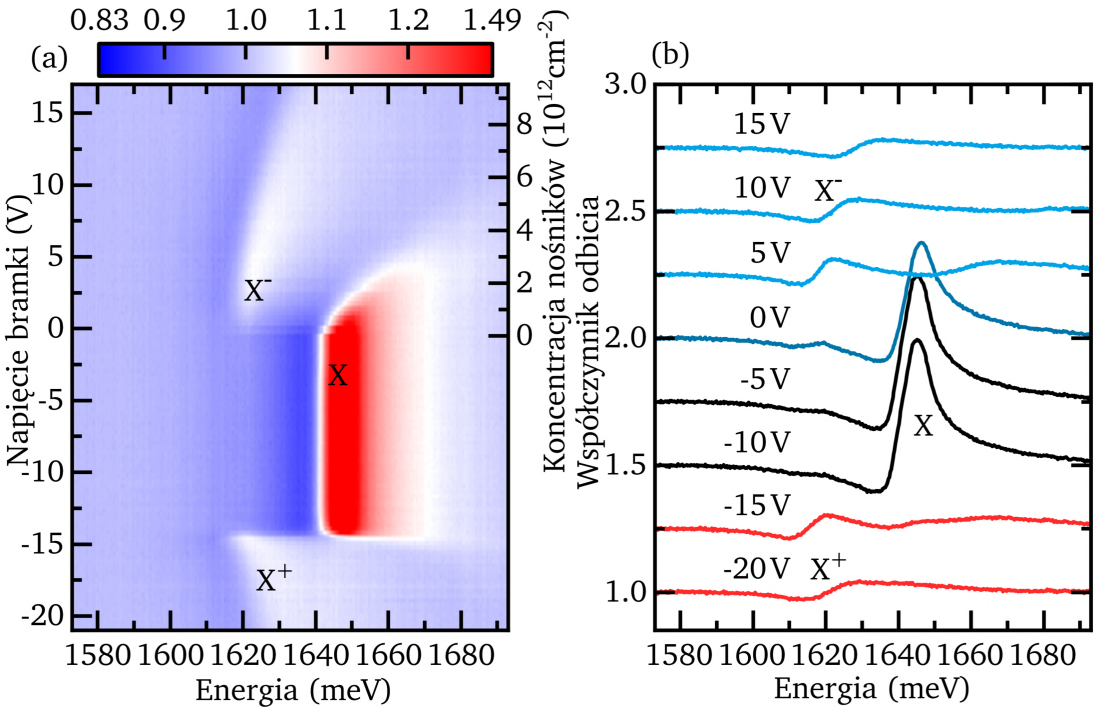
Większość badań przedstawionych w tym rozdziale zostało opublikowanych jako „preprint” w serwisie arXiv [64] i przesłanych do recenzowanego czasopisma.

4.1 Charakteryzacja struktury bramkowanej

Zależność widma fotoluminescencji próbki od napięcia bramki jest przedstawiona na Rysunku 4.1 w postaci mapy (a) oraz w postaci pojedynczych widm (b). Po-

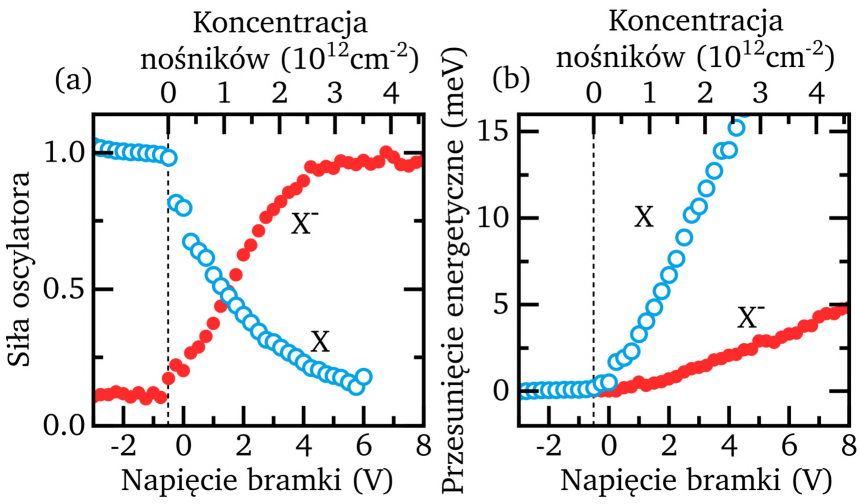


Rysunek 4.1: (a) Mapa fotoluminescencji monowarstwy $MoSe_2$ przy różnych napięciach bramki zmierzona w temperaturze 6 K przy pobudzaniu laserem impulsowym o mocy 10 μW i energii fotonu 2070 meV. (b) Wybrane widma fotolumienscencji. Kolorem czerwonym oznaczono widma zebrane w reżimie gazu dziurowego, kolorem niebieskim w reżimie gazu elektronowego, a kolorem czarnym w reżimie neutralnym.



Rysunek 4.2: (a) Mapa widma odbicia monowarstwy $MoSe_2$ przy różnych napięciach bramki w temperaturze 6 K. (b) Wybrane widma odbicia. Kolorem czerwonym oznaczono widma zebrane w reżimie gazu dziurowego, kolorem niebieskim w reżimie gazu elektronowego, a kolorem czarnym w reżimie neutralnym.

miary przeprowadzono przy użyciu lasera impulsowego o częstości 75.7MHz, mocy 10 μW i energii fotonu 2070 meV (600 nm). Widmo fotoluminescencji jest złożone dwóch rezonansów odpowiadających ekscytonowi neutralnemu (X) i ekscytonowi naładowanemu (X^+ lub X^-). Dokładniejszy opis matematyczny oddziaływania ekscytonu z morzem nośników [65, 66, 67] często jest przedstawiany przy użyciu terminologii polaronu odpychającego (jako uogólnienia ekscytonu neutralnego) oraz polaronu przyciągającego (jako uogólnienia ekscytonu naładowanego). Niniejszy rozdział poświęcony jest jednak oddziaływaniom nośnik-nośnik, a efekty ekscytonowe stanowić będą wyłącznie narzędzie pozwalające na próbkowanie stanu morza nośników. Z tego względu w tym rozdziale stosowany będzie klasyczny, uproszczony opis kompleksów ekscytonowych.



Rysunek 4.3: (a) Siły oscylatora rezonansu ekscytonu neutralnego i naładowanego, znormalizowane do ich wielkości maksymalnych. (b) Przesunięcie energii rezonansów X i X^- w stosunku do ich pozycji w reżimie neutralnym. Pionowa przerywana linia oznacza napięcie -0.5 V, gdzie poziom fermiego przecina dno pasma przewodnictwa.

Na Rysunku 4.2 w podobny sposób przedstawiono zależność widma odbicia próbki zmierzonego w zależności od napięcia bramki.

Zmieniając napięcie bramki można wyróżnić trzy reżimy koncentracji nośników. Reżim domieszkowania typu p pojawia się przy silnie ujemnym napięciu bramki, podczas gdy umiarkowanie ujemne napięcie skutkuje poziomem Fermiego położonym pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa, co daje reżim neutralny z niewielką gęstością nośników swobodnych obu znaków. Dodatnie napięcie bramki skutkuje domieszkowaniem monowarstwy $MoSe_2$ na typ n.

Wyznaczenie napięcia, przy którym poziom fermiego przecina dno pasma przewodnictwa, czyli wartości napięcia przejścia z reżimu neutralnego do reżimu gazu elektronowego jest ważne dla precyzyjnego określenia koncentracji nośników. Na Rysunku 4.3 przedstawiono amplitudy A i energie rezonansów ekscytonowych E_0 zmierzone dla różnych napięć bramki. Wartości te otrzymano poprzez dopasowanie

do widm odbicia zespolonej funkcji Lorentza:

$$I(E) = A\left(\sin\varphi\frac{E-E_0}{w} + \cos\varphi\right)\frac{1}{1+\left(\frac{E-E_0}{w}\right)^2}. \tag{4.1}$$

Należy zwrócić uwagę na jakościową zmianę przy napięciu $(-0.50 \pm 0.25)\,\mathrm{V}$, która wskazuje na przejście pomiędzy reżimem neutralnym a reżimem gazu elektronowego. Ujemna wartość napięcia przejścia oznacza, że badana próbka znajduje się w reżimie gazu elektronowego o niskiej koncentracji już przy zerowym napięciu zasilania bramki. Reżim gazu dziurowego zaczyna się w ujemnych napięciach bramki przy wartości napięcia około $-14\,\mathrm{V}$. W przeciwieństwie do progu domieszkowania elektronowego, próg domieszkowania dziurowego w badanej próbce był niestabilny. Napięcie przejścia zależało od intensywności oświetlenia próbki oraz położenia w płaszczyźnie monowarstwy, które z kolei mogło zmieniać się w czasie ze względu na niestabilności układu pomiarowego. Z powodu tych ograniczeń badania oddziaływań kolektywnych opisane w niniejszym rozdziale przeprowadzono na dwuwymiarowym gazie elektronowym.

Koncentracja nośników została obliczona przy użyciu przybliżenia kondensatora płaskiego. Pojemność kondensatora płaskiego przypadająca na jednostkę jego powierzchni wynosi:

$$c = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_\perp}{d} \approx 86.1\,\mathrm{nF\,cm^{-2}}. \tag{4.2}$$

Podczas obliczeń przyjęto względną przenikalność elektryczną heksagonalnego azotku boru równą $\varepsilon_\perp \approx 3.5$. Wartość tę wzięto z prac [68, 69]. Grubość warstwy izolującej wynosiła $d = 36.0\,\mathrm{nm}$ (patrz: Rozdział 2.2). Koncentracja nośników przypadająca na jednostkę napięcia bramki wynosiła zatem:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}U} = \frac{c}{e} \approx 5.37\cdot 10^{11}\,\mathrm{cm^{-2}\,V^{-1}}. \tag{4.3}$$

Dokładna wartość napięcia przejścia z reżimu neutralnego do reżimu gazu elek-

tronowego $U_0 = (-0.50 \pm 0.25)\,\mathrm{V}$ została określona na podstawie zmian sił oscylatora i energii rezonansów X oraz X^- (Rysunek 4.2b-c). Znajomość napięcia progowego pozwala na wyznaczenie koncentracji nośników w monowarstwie $MoSe_2$ w całym zakresie napięć odpowiadającym reżimowi gazu elektronowego:

$$n = \frac{c}{e}(U - U_0). \tag{4.4}$$

W następnych podrozdziałach przedstawione zostaną badania efektywnej polaryzowalności gazu elektronowego przy użyciu dwóch uzupełniających się metod doświadczalnych. W obu podejściach kwantyzacja landauowska jest zaniedbana, a pasma elektronowe traktowane jako ciągłe. Przybliżenie to jest uzasadnione faktem, że separacja poziomów Landaua

$$E_n = \hbar\omega_c = \hbar\frac{eB}{m_e m^*} \tag{4.5}$$

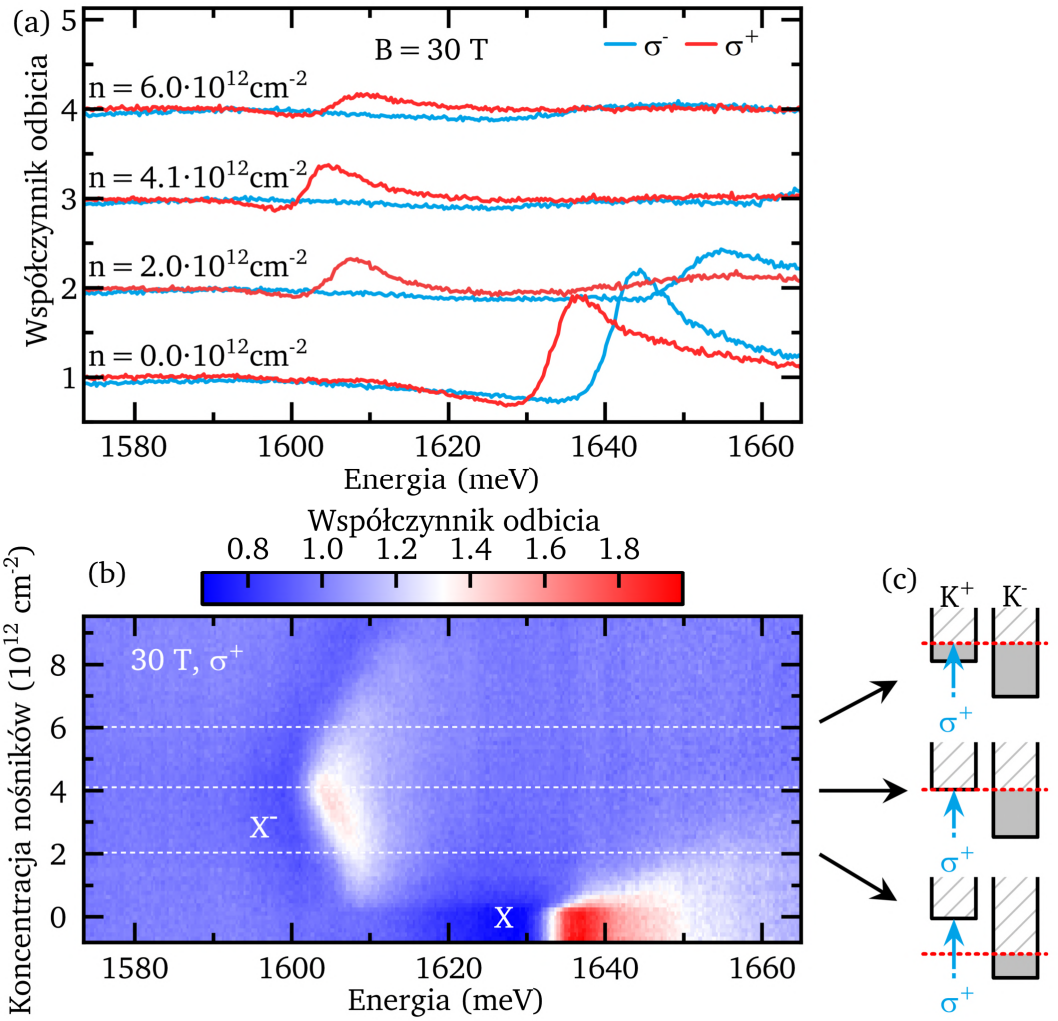
jest w warunkach przeprowadzonych eksperymentów niewielka. W polu magnetycznym równym 10 T wynosi 1.4 meV przy masie efektywnej elektronu w monowarstwie $MoSe_2$ przyjętej $m_e = 0.84$, zgodnie z Goryca et al. [70]. Przytoczona wielkość skaluje się liniowo z polem magnetycznym. Separacja poziomów Landaua jest istotnie mniejsza niż analizowane w tym eksperymencie rozszczepienia Zeemana. W szczególności, separacja poziomów Landaua prawdopodobnie jest również znacznie mniejsza niż amplituda fluktuacji potencjału elektrycznego w badanej monowarstwie, co uniemożliwiłoby obserwację efektów związanych z kwantyzacją landauowską. Pomiar bezpośredni amplitudy fluktuacji kulombowskich jest trudny, jednak można ją szacować nie wprost; poprzez pomiar szerokości połówkowej widma rezonansu odbicia. Dla niewielkich koncentracji nośników wartość ta wynosi około $w_{\mathrm{FWHM}} = 2w = 8\,\mathrm{meV}$. Wartość w otrzymano na podstawie dopasowania równania (4.1).

4.2 Podejście wysokopolowe

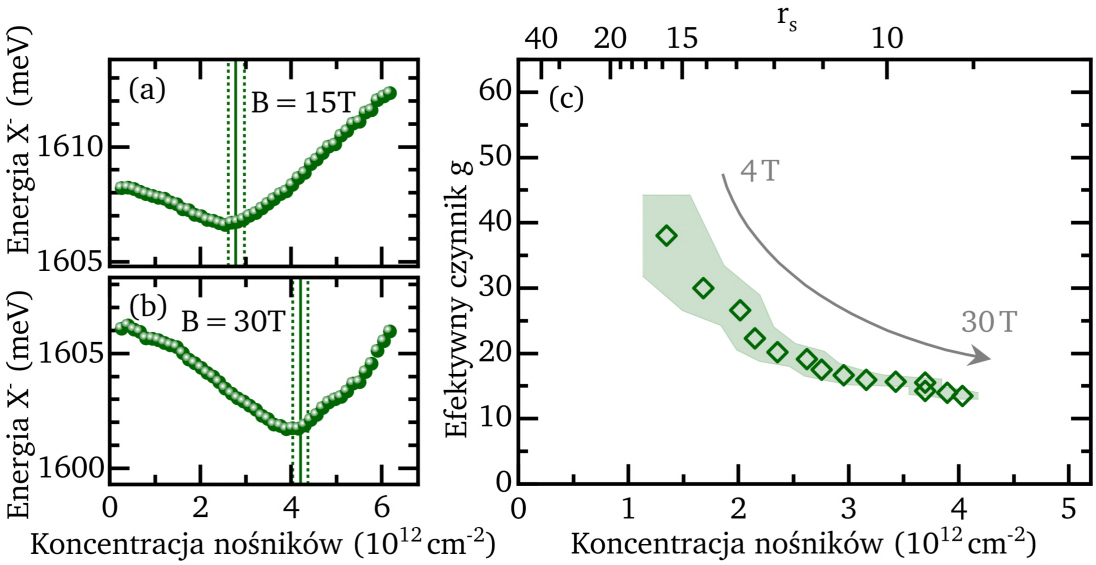
Podstawowa metoda badania polaryzowalności gazu elektronowego opiera się na obserwacji zmian energii rezonansu ekscytonu naładowanego w zależności od koncentracji nośników oraz wartości pola magnetycznego. Pomiary wykonywano przy selektywnej detekcji polaryzacji kołowej σ^+. Rysunek 4.4a-b przedstawia przykładową zależność widma odbicia próbki od koncentracji nośników zmierzoną w polu magnetycznym 30 T. W silnych polach magnetycznych można podzielić zakres koncentracji morza elektronów na dwa charakterystyczne obszary. Przy niskich gęstościach nośników populacja elektronów ze względu na występujące rozszczepienie zeemanowskie jest ograniczona tylko do korzystnej energetycznie doliny K^-. Po przekroczeniu pewnej progowej koncentracji również dolina K^+ zaczyna być częściowo wypełniana (Rysunek 4.4c). Moment ten można określić obserwując tempo zmian energii rezonansu X^- podczas zwiększania gęstości gazu elektronowego. Poniżej koncentracji progowej energia rezonansu X^- powoli maleje, głównie ze względu na korzystne energetycznie oddziaływania z gazem elektronowym (które można ściślej opisać np. w ujęciu polaronu przyciągającego [65, 66]). Powyżej koncentracji progowej stany w dolinie K^+ również zaczynają być obsadzane elektronami. Ponieważ obserwacja widma odbicia prowadzona jest w polaryzacji kołowej σ^+, napełnianie doliny K^+ wymusza absorpcję w wyższych wektorach k i powoduje silny wzrost energii obserwowanego przejścia optycznego.

Położenie energetyczne rezonansu X^- wykreślono w zależności od koncentracji nośników (Rysunek 4.5a-b) dla różnych pól magnetycznych o wartościach do 30 T, a następnie odczytano koncentracje nośników n_0, przy których następowała nagła zmiana pochodnej tej zależności, czyli przy których poziom fermiego osiąga dno doliny K^+. Przyjmując jednocząstkową gęstość stanów pojedynczej doliny

$$\rho_{\mathrm{DOS}} = \frac{m_0 m^*}{2\pi\hbar^2} \approx 1.754 \cdot 10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}\,\mathrm{meV}^{-1} \tag{4.6}$$



Rysunek 4.4: (a) Widma odbicia monowarstwy $MoSe_2$ przy różnych koncentracjach gazu elektronowego i w różnych kołowych polaryzacjach detekcji w polu magnetycznym 30 T. (b) Mapa widma odbicia dla różnych koncentracji gazu elektronowego w polu magnetycznym 30 T w polaryzacji σ^+. (c) Schematyczne przedstawienie zapełniania rozszczepionych zeemanowsko dolin przy trzech różnych koncentracjach nośników zaznaczonych przerywanymi liniami w panelu (b) oraz przedstawionych na panelu (a).



Rysunek 4.5: (a-b) Zależność energii rezonansu X^- od koncentracji nośników dla dwóch wybranych pól magnetycznych. Pionowe linie oznaczają progową koncentrację nośników, przy której rozpoczyna się wypełnianie doliny K^+. (c) Efektywne czynniki g gazu elektronów obliczone dla różnych pól magnetycznych.

obliczano jakie rozszczepienia Zeemanowskie jest wymagane, aby zakomodować pomiędzy dnami dolin koncentrację nośników n_0:

$$E_Z = \frac{n_0}{\rho_{\mathrm{DOS}}}, \tag{4.7}$$

a następnie znając pole magnetyczne w jakim znajdowała się próbka obliczano efektywne czynniki Landego morza elektronów:

$$g_{\mathrm{eff}} = \frac{E_Z}{\mu_B B}. \tag{4.8}$$

Czynnik Landego g zdefiniowany jest przez poniższy wzór na rozszczepienie Zeemana:

$$E_Z = g_{\mathrm{eff}} \mu_B B, \tag{4.9}$$

zgodnie z definicją użytą w pokrewnych pracach [14, 62] (należy zauważyć, że

definicja użyta w [15, 57, 63] różni się o czynnik 2). Wartości efektywnego elektronowego czynnika g_{eff} wyznaczone przy różnych polach magnetycznych (i odpowiadających im koncentracjach nośników) są przedstawione na Rysunku 4.5c.

4.3 Uzupełniające podejście niskopolowe

W celu uzupełnienia pomiarów elektronowego czynnika Landego o szerszy zakres koncentracji nośników zastosowano również alternatywne podejście eksperymentalne. Odbicie próbki było badane z kołową polaryzacją detekcji przy dodatnich i ujemnych polach magnetycznych, równoważnych pomiarowi w dwóch polaryzacjach detekcji σ^+ i σ^- (dzięki symetrii odwrócenia chiralności i odwrócenia znaku pola magnetycznego). Pomiary odbicia wykonywano przy różnych wartościach pola magnetycznego i napięcia bramki (Rysunek 4.6a-c). Czarne punkty na Rysunku 4.7a-b przedstawiają zależność stopnia polaryzacji kołowej rezonansu X^- zdefiniowanego wzorem

$$P = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} \tag{4.10}$$

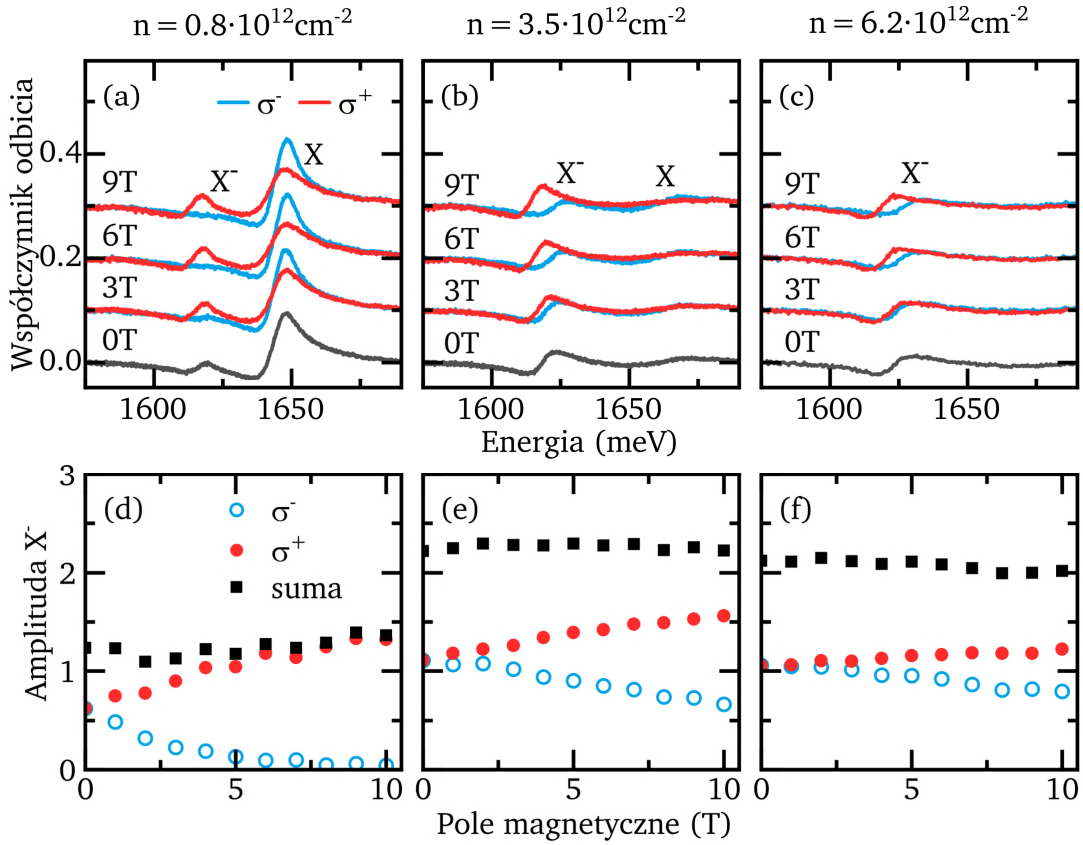
od wartości pola magnetycznego przy dwóch przykładowych koncentracjach nośników.

Ewolucję obserwowanego stopnia polaryzacji kołowej rezonansu X^- w polu magnetycznym można opisać przy pomocy modelu opartego na następujących założeniach:

(i) Gaz elektronowy zajmuje stany wewnątrz dolin zgodnie z rozkładem Fermiego-Diraca obliczonego dla temperatury efektywnej T_{eff}.

(ii) Stopień polaryzacji gazu elektronowego jest równy stopniowi polaryzacji kołowej rezonansu X^- obserwowanego w widmie odbicia.

W założeniu (i) parametr temperatury efektywnej T_{eff} opisuje zarówno rozkład związany z niezerową temperaturą gazu elektronowego, jak i stanowi uproszczony



Rysunek 4.6: (a-c) Widma odbicia monowarstwy $MoSe_2$ zmierzone przy użyciu kołowych polaryzacji detekcji w różnych polach magnetycznych w temperaturze 6 K. Napięcia przyłożone do struktury bramkowanej są równe 1 V (a), 6 V (b) i 11 V, a koncentracje nośników wynoszą $0.8 \cdot 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$, $3.5 \cdot 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ i $6.2 \cdot 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$. (d-f) Siły oscylatora rezonansu X^- w różnych polaryzacjach kołowych detekcji.

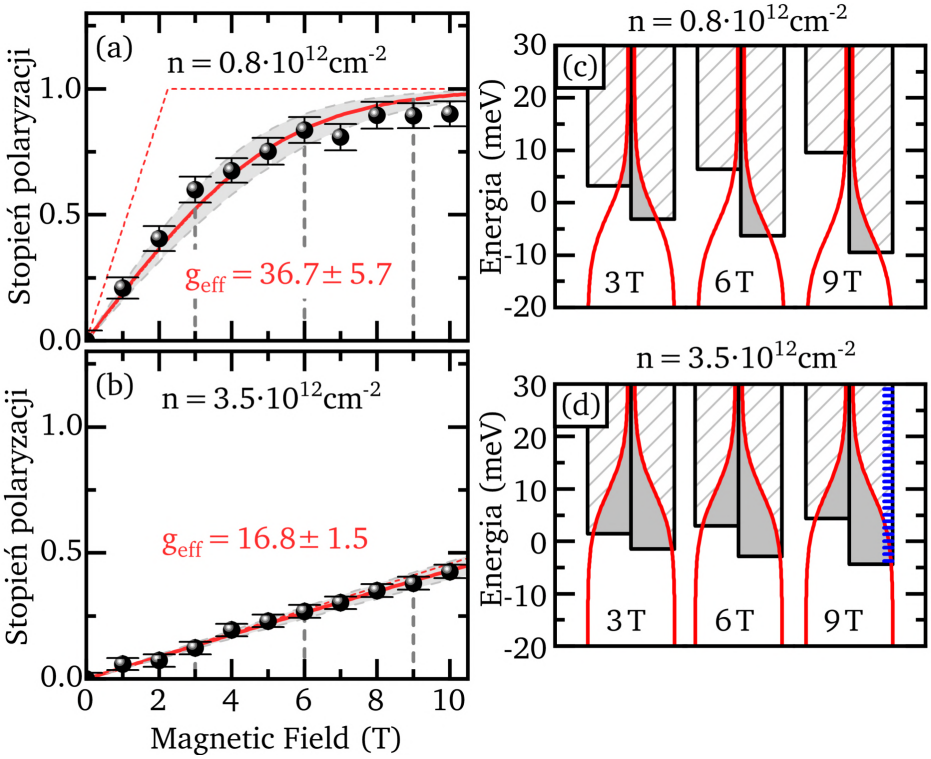
ilościowy opis wpływu fluktuacji kulombowskich w płaszczyźnie monowarstwy. Ze względu na niskie temperatury w których przeprowadzane były eksperymenty, ten ostatni efekt był dominujący. Należy zauważyć, że fluktuacje potencjału elektrycznego w paśmie przewodnictwa mogą być porównywalne, ale niekoniecznie są równe wielkości poszerzenia niejednorodnego rezonansów widocznych w widmie odbicia.

Parametr temperatury efektywnej T_{eff} jest skonstruowany na podstawie rzeczywistej temperatury próbki T oraz pseudotermicznego parametru opisującego fluktuacje w płaszczyźnie próbki pasma przewodnictwa T_{dis} jako pierwiastek z sumy ich kwadratów:

$$T_{\mathrm{eff}} = \sqrt{T^2 + T_{\mathrm{dis}}^2}. \tag{4.11}$$

Wartość parametru nieporządku oszacowano na $T_{\mathrm{dis}} = (55 \pm 15)\,\mathrm{K}$. Wartość dobrano aby zapewnić jakość dopasowania na Rysunku 4.7a-b (szczegółowy opis w dalszej części tego rozdziału) i uzgodnić uzyskiwane wartości czynnika Landego g z wartościami uzyskanymi w podejściu wysokopolowym. Z tego względu wyniki uzyskane tą metodą (w obszarze w którym zależą one silnie od wartości parametru T_{dis}) należy traktować jako ekstrapolację metody wysokiego pola magnetycznego. Niepewności w obu metodach są w związku z tym silnie skorelowane. Efekty związane z doborem wielkości T_{dis} mają znaczenie głównie przy niskiej gęstości nośników (poniżej $2 \cdot 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$) i nie mają wpływu na wyniki uzyskane w przypadku gęstości nośników powyżej $4 \cdot 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$.

Założenie (ii) może wymagać dodatkowego uzasadnienia, ponieważ siła oscylatora rezonansu X^- jest wprost proporcjonalna do koncentracji gazu elektronowego tylko dla niewielkich napięć bramki (Rysunek 4.2b). Wcześniejsze badania gazu elektronowego w studniach kwantowych wskazują [71], że obserwowana podliniowość siły oscylatora rezonansu X^- w wysokiej koncentracji nośników może być opisana za pomocą czynnika redukcji $\xi(n)$ wspólnego dla obu polaryzacji detekcji i zależnego jedynie od całkowitej koncentracji nośników. Nie ma zatem potrzeby wprowadzania oddzielnych współczynników redukcji zależnych od koncentracji no-



Rysunek 4.7: (a-b) Zależność stopnia polaryzacji kołowej piku X^- od koncentracji nośników. Czerwone linie: dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych z efektywną wartością współczynnika g_{eff} jako parametrem dopasowania. Czerwone przerywane linie: stopień polaryzacji oczekiwane w hipotetycznych warunkach braku nieporządku i bardzo niskiej temperatury. (c-d) Schematyczne przedstawienie wypełnienia dolin rozszczepionych zeemanowsko w różnych polach magnetycznych i koncentracjach nośników. Czerwone linie wizualizują rozkład Fermiego-Diraca w przyjętej temperaturze efektywnej równej 55 K. Koncentracje nośników w dolinach są proporcjonalne do powierzchni szarych obszarów. Niebieskie kreski na panelu (d) wizualizują separację energetyczną poziomów Landaua przy polu magnetycznym 10 T.

śników przypisanych do każdej z dolin. W takim ujęciu siła oscylatora przy polaryzacji detekcji $\sigma^+(\sigma^-)$ może być opisana równaniem $I^{+(-)} = n_{K^{+(-)}} \cdot \xi(n)$, co prowadzi do tożsamości optycznie obserwowanego stopnia polaryzacji i stopnia polaryzacji określającego rozkład nośników między rozszczepionymi zeemanowsko dolinami:

$$P = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} = \frac{n_{K^+} \cdot \xi(n) - n_{K^-} \cdot \xi(n)}{n_{K^+} \cdot \xi(n) + n_{K^-} \cdot \xi(n)} = \frac{n_{K^+} - n_{K^-}}{n_{K^+} + n_{K^-}}. \tag{4.12}$$

Założenie o wspólnym czynniku redukcji $\xi(n)$ jest dodatkowo wspierane przez obserwację, że całkowita (dodana dla obu polaryzacji detekcji) wartość siły oscylatora rezonansu X^- pozostaje stała niezależnie od pola magnetycznego i wywołanego nim rozkładu nośników między dolinami (Rysunek 4.6d-f). W szczególności, podczas pomiaru w kołowej polaryzacji detekcji, siła oscylatora w zerowym polu magnetycznym jest równa połowie siły oscylatora otrzymanej w polu magnetycznym nasycenia, w którym wszystkie nośniki znajdują się w tylko jednej z dolin. Współczynnik redukcji, ponieważ jest wspólny dla obu polaryzacji kołowych, nie zależy od stopnia polaryzacji rezonansu X^-, potwierdzając słuszność założenia (ii).

Założenia (i) oraz (ii) można ująć układem równań, aby powiązać ze sobą obserwowany współczynnik polaryzacji z efektywnym czynnikiem Landego gazu elektronowego. Koncentracje nośników w dolinach K^+ oraz K^- są opisane całką z rozkładu Fermiego-Diraca:

$$n_{K^{+(-)}} = \rho_{\mathrm{DOS}} \int_{\pm\frac{E_Z}{2}}^{\infty} \frac{1}{e^{\frac{(E-\mu)}{kT_{\mathrm{eff}}}} + 1} dE, \tag{4.13}$$

czyli

$$n_{K^{+(-)}} = \rho_{\mathrm{DOS}} kT_{\mathrm{eff}} \log\left(e^{\frac{\pm\frac{E_Z}{2}}{kT_{\mathrm{eff}}}} + e^{\frac{\mu}{kT_{\mathrm{eff}}}} \right) \mp \rho_{\mathrm{DOS}} \frac{E_Z}{2}. \tag{4.14}$$

Całkowita koncentracja nośników wynosi

$$n_{K^+} + n_{K^-} = n, \tag{4.15}$$

a koncentracje dolinowe związane są znanym stopniem polaryzacji:

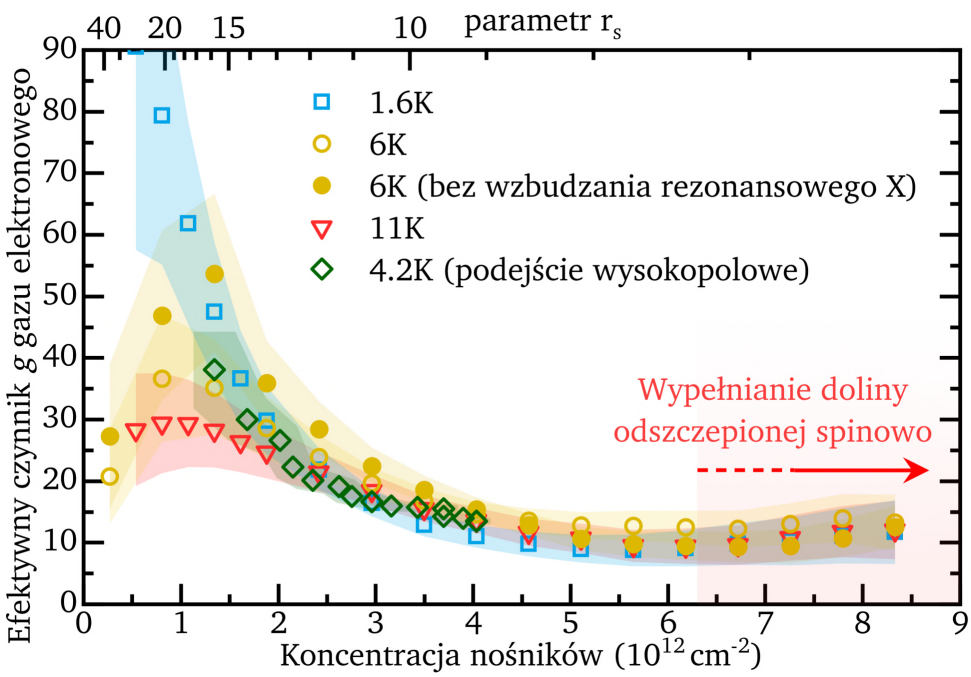
$$P = \frac{n_{K^+} - n_{K^-}}{n_{K^+} + n_{K^-}}. \tag{4.16}$$

Całkowitą koncentrację nośników n można obliczyć używając Równania (4.5), gęstość stanów ρ_{DOS} używając Równania (4.6), natomiast rozszczepienie Zeemana E_Z jest opisane Równaniem (4.9).

Rozwiązanie układu równań (4.14-4.16) pozwala wyznaczyć rozszczepienie zeemanowskie między dolinami oraz położenie poziomu Fermiego na podstawie całkowitej koncentracji nośników oraz ich stopnia polaryzacji. Ze względu na brak analitycznego rozwiązania, rozwiązanie każdorazowo znajdowano numerycznie. Rysunek 4.7c-d schematycznie przedstawia rozkład nośników pomiędzy dolinami K^+ i K^- dla różnych koncentracji gazu elektronowego i wartości pola magnetycznego. Całkowita koncentracja nośników w danej dolinie jest proporcjonalna do powierzchni szarego obszaru ograniczonego kształtem rozkładu Fermiego-Diraca oraz dnem doliny.

Podobne obliczenia można też przeprowadzić spoglądając na problem od drugiej strony. Znając całkowitą koncentrację nośników oraz przyjmując wartość efektywnego czynnika Landego g_{eff} można wyznaczyć stopień polaryzacji spodziewany w pomiarach optycznych. Takie ujęcie pozwala potraktować czynnik g_{eff} jako parametr dopasowania. Dla każdej gęstości nośników dopasowano efektywny czynnik Landego g_{eff} taki, aby najlepiej odtworzyć obserwowaną zależność stopnia polaryzacji od pola magnetycznego (Rysunek 4.7a-b). Czerwone krzywe przedstawiają dopasowanie efektywnego czynnika g_{eff} do danych eksperymentalnych. Zakres niepewności dopasowania otrzymano przeprowadzając je dla eksperymentalnie otrzymanych współczynników stopnia polaryzacji powiększonych lub pomniejszonych o wartości ich niepewności.

Zależność widma odbicia od pola magnetycznego zmierzono dla wielu napięć bramki w trzech różnych temperaturach i w każdym przypadku dopasowano efek-



Rysunek 4.8: Efektywna wartość współczynnika g_{eff} jako funkcja koncentracji gazu elektronowego mierzona różnymi metodami i w różnych temperaturach.

tywną wartość czynnika g_{eff}. Wyniki przedstawiono na Rysunku 4.8 za pomocą niewypełnionych symboli. Niezależnie od temperatury, efektywny czynnik g_{eff} wykazuje wartość większą niż 30 przy koncentracjach poniżej $2{\cdot}10^{12}$ cm^{-2} , a następnie wyraźnie spada do wartości bliskich 10 przy koncentracjach gazu elektronowego powyżej $5 \cdot 10^{12}$ cm^{-2}. Wartość efektywnego współczynnika g_{eff} pozornie rośnie przy gęstościach nośników powyżej $7 \cdot 10^{12}$ cm^{-2}, jednak jest to prawdopodobnie efekt związany z rozpoczęciem obsadzania stanów w odszczepionej spinowo dolinie pasma przewodnictwa. Rozszczepienie spin-orbita pasma przewodnictwa w monowarstwie $MoSe_2$ jest równe $\Delta_C = 21$ meV [72], co odpowiada całkowitej koncentracji nośników równej $7 \cdot 10^{12}$ cm^{-2}, rozdzielonej pomiędzy dwoma dolinami.

4.4 Rezonansowa depolaryzacja nośników

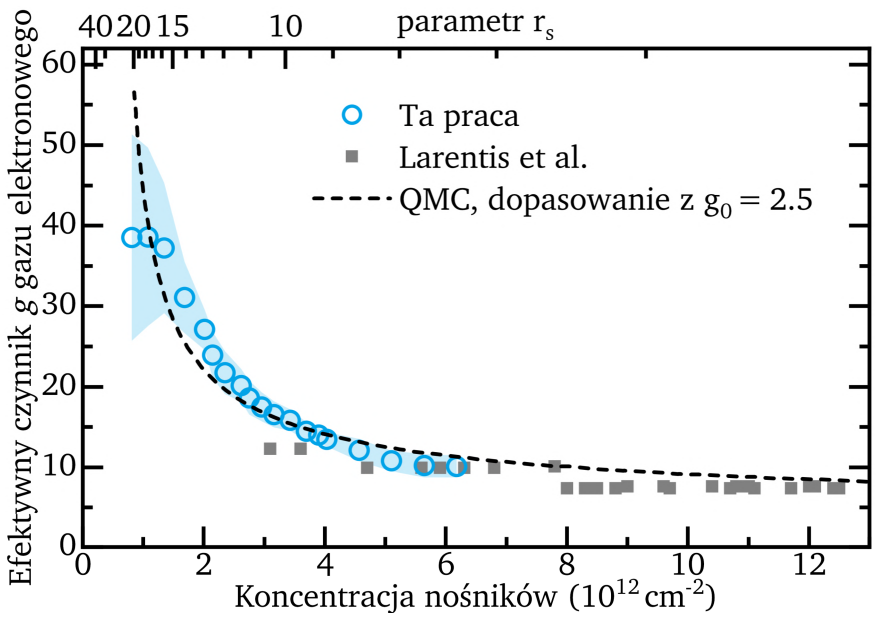
Niedawne badania [73] sugerują, że rezonansowe pobudzanie piku neutralnego ekscytonu może wywołać znaczną depolaryzację gazu elektronowego, nawet przy słabym wzbudzeniu wywołanym przez białe światło używane do pomiarów odbicia. Aby sprawdzić wpływ tego efektu w naszych warunkach eksperymentalnych, wykonano dodatkowy pomiar, w którym przy pomocy filtru interferencyjnego ograniczono widmo światła białego wyłącznie do najbliższego otoczenia energii rezonansu X^-. Zakres spektralny tak otrzymanej wiązki światła wynosił 1560 – 1633 meV. Zakres spektralny był dostrajany podczas pomiaru, aby podążać za przesunięciami energii rezonansów X i X^- występującymi podczas zmian wartości pola magnetycznego oraz napięcia bramki. W takiej konfiguracji eksperymentalnej powtórzono pomiar w podejściu niskopolowym w temperaturze 6 K i przedstawiono jego wyniki na Rysunku 4.8 za pomocą wypełnionych żółtych punktów. Odfiltrowanie światła wzbudzającego ekscyton neutralny rezonansowo spowodowało nieznaczny wzrost obserwowanego stopnia polaryzacji gazu elektronowego, jednak efekt ten umiarkowany i nie zmienia zasadniczo prezentowanych wyników.

4.5 Pasmowy czynnik Landego

Wyniki wszystkich dotychczas opisanych eksperymentów zostały uśrednione i przedstawione na Rysunku 4.9. Efektywny czynnik g_{eff} można wyrazić przez jednocząstkowy elektronowy pasmowy czynnik g_0 oraz względną polaryzowalność χ/χ_0:

$$g_{\text{eff}} = g_0 \frac{\chi}{\chi_0}. \tag{4.17}$$

Wyrażone w ten sposób wyniki eksperymentalne mogą być porównane ilościowo z wynikami teoretycznymi, otrzymanymi na przykład metodami QMC [31]. Modelowanie numeryczne oddziaływań kolektywnych gazu dwuwymiarowego zwykle



Rysunek 4.9: Wyniki pomiaru czynnika Landego g uśrednione na podstawie różnych podejść eksperymentalnych. Linia przerywana: dopasowanie do obliczeń QMC [38], dające wartość pasmowego czynnika Landego elektronów $g_0 = 2.5 \pm 0.2$.

można przeprowadzać w oderwaniu od konkretnego systemu fizycznego. Jednostką koncentracji nośników jest wtedy parametr średniej międzycząstkowej odległości wyrażonej w jednostkach promienia Bohra (parametr r_s). Sama polaryzowalność χ/χ_0 natomiast, obliczana jest jako wartość względna, przyjmująca za wartość referencyjną wielkość polaryzowalności w limicie zerowej odległości międzycząstkowej, czyli nieskończonej koncentracji nośników. Jednocześnie, ta wartość graniczna jest równa polaryzowalności jednocząstkowej. W używanym w tej pracy ujęciu efektywnych czynników Landego gazu elektronowego wartością referencyjną jest pasmowy czynnik Landego dla najniższej doliny pasma przewodnictwa.

Aby przeprowadzić analizę porównawczą z wynikiem obliczeń QMC niezbędne jest wyrażenie koncentracji nośników przez parametr r_s. Promień Bohra elektronu

w monowarstwie $MoSe_2$ wynosi

$$a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0\kappa}{m_0 m^* e^2} \approx 3.09\,\text{Å}. \tag{4.18}$$

Masę efektywną elektronu w monowarstwie $MoSe_2$ przyjęto $m_e = 0.84$, zgodnie z Goryca et al. [70]. Efektywna względna stała dielektryczna κ otoczenia dielektrycznego z heksagonalnego azotku boru została obliczona jako

$$\kappa = \sqrt{\epsilon_\perp \epsilon_\parallel} \approx 4.91, \tag{4.19}$$

gdzie przenikalność względną w kierunku prostopadłym $\epsilon_\perp = 3.5$ oraz w kierunku równoległym do powierzchni płatka $\epsilon_\parallel = 6.9$ przyjęto na podstawie referencji [68, 69]. Parametr odległości międzycząstkowej r_s zdefiniowany jest wzorem

$$r_s = \frac{1}{a_B\sqrt{\pi n}} \approx 18.3\sqrt{\frac{10^{12}\text{cm}^{-2}}{n}}. \tag{4.20}$$

Wzór (4.20) pozwala na przekształcenie między jednostkami koncentracji a jednostkami odległości międzycząstkowej r_s.

Uzyskaną metodami numerycznymi w referencji [38] krzywą dopasowano do danych eksperymentalnych. Takie dopasowanie posiada jeden wolny parametr będący wartością pasmowego czynnika Landego najniższego pasma elektronowego przy braku efektów interakcji. Otrzymano wartość pasmowego czynnika Landego najniższej doliny pasma przewodnictwa równą $g_0 = 2.5 \pm 0.4$.

4.6 Dyskusja

Otrzymany wynik jest zgodny z badaniami opartymi na obserwacji ewolucji poziomów Landaua w monowarstwie $MoSe_2$ [15] ($g_0 = 2.2$). Przedstawione w tej pracy podejście pozwala jednak na głębsze zbadanie reżimu niskiej koncentracji nośników, gdzie efekty kolektywne są najbardziej wyraźne. Wartość pasmowego czynnika

Landego pasma przewodnictwa uzyskana w tej pracy jest również zgodna z eksperymentalnymi oszacowaniami wykonanymi dla monowarstwy $MoSe_2$ w reżimie neutralnym [37] ($g_0 \approx 2.2$).

Należy zauważyć, że efektywny czynnik Landego przedstawiony w tej pracy jest czym innym, niż czynniki Landego elektronu (i dziury) składające się na g-czynnik przejścia optycznego. Jest to spowodowane przede wszystkim wynikającym z teorii Kohna stwierdzeniem, że energie przejść optycznych nie są czułe na oddziaływania wielociałowe pomiędzy nośnikami (przy zachowaniu warunku jednakowych mas efektywnych nośników biorących udział w oddziaływaniu) [74, 75].

Otrzymany wynik, wsparty eksperymentalnymi podejściami zaprezentowanymi w innych pracach tworzą spójny opis czynnika Landego pasma przewodnictwa w monowarstwie $MoSe_2$. Wyniki te jednak stoją w sprzeczności z obliczeniami Ab Initio dla monowarstwy $MoSe_2$ [31], które przewidują dwukrotnie większą wartość ($g_0 = 5.48 \pm 0.1$). Potwierdzona różnymi metodami doświadczalnymi rozbieżność sugeruje możliwość poprawy modeli teoretycznych lub założeń obliczeń Ab Initio dotyczących pasmowych czynników Landego w $MoSe_2$ [31].

Inną przyczyną rozbieżności wyników mógłby być sposób obliczania parametru r_s, który zależy od promienia Bohra elektronu, który z kolei jest podatny na przyjęte założenia dotyczące środowiska dielektrycznego. W szczególności, stała dielektryczna heksagonalnego azotku boru wykazuje silne efekty brzegowe, co prowadzi do znacznej zależności stałej dielektrycznej od grubości [69]. Należy jednak zauważyć, że niepewności dotyczące skali parametru r_s (oś pozioma na Rys. 4.9), choć istotne dla jakości dopasowania, raczej nie wpływają znacząco na otrzymaną asymptotyczną wartość g_0.

4.7 Podsumowanie

Wyznaczono efektywną podatność magnetyczną gazu elektronowego o niskich i umiarkowanych gęstościach w monowarstwie $MoSe_2$. Pomiary zostały wykonane

przy użyciu dwóch różnych metod i w różnych temperaturach pomiędzy 1.6 K a 11 K. Wszystkie uzyskane wyniki są ze sobą zgodne. W reżimie niskich gęstości nośników zaobserwowano silne oddziaływania kolektywne.
Dopasowując do danych eksperymentalnych zależności przewidziane obliczeniami QMC [38], otrzymano wartość czynnika Landego najniższego pasma przewodnictwa przy braku efektów interakcji: $g_0 = 2.5 \pm 0.4$. Wartość ta, choć spójna z innymi podejściami eksperymentalnymi [15, 37], kwestionuje wyniki dotychczasowych obliczeń Ab-Initio [31] dla monowarstwy $MoSe_2$, otwierając perspektywy do poprawy modeli teoretycznych i ich założeń.

Rozdział 5

Dynamiki ekscytonów w monowarstwie $MoSe_2$

Szeroki zakres potencjalnych zastosowań dichalkogenków metali przejściowych niesie ze sobą potrzebę dogłębnego zrozumienia procesów związanych z formowaniem się, relaksacją, rekombinacją i wzajemnym oddziaływaniem kompleksów ekscytonowych. Ważną rolę odgrywają tu techniki czasoworozdzielcze, takie jak pomiary przy użyciu kamery smugowej lub pomiary typu pompa-sonda.

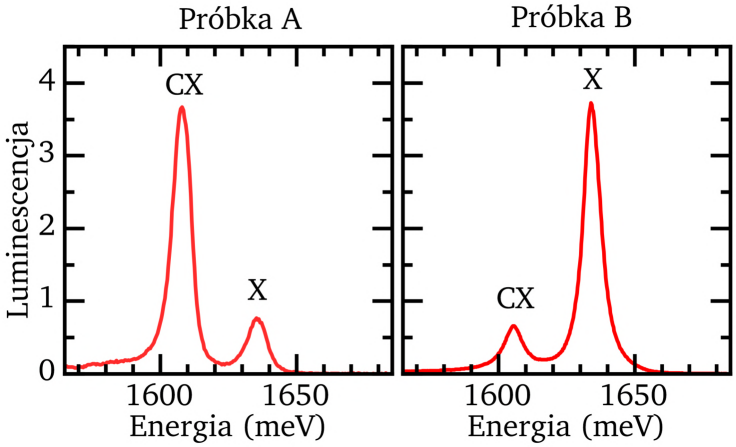
Kamera smugowa jest ważnym narzędziem pozwalającym na bezpośredni pomiar rozdzielonej w czasie luminescencji wzbudzonej laserem impulsowym. Metoda ta jednak nie pozwala na badanie ultraszybkich procesów, takich jak formowanie lub relaksacja ekscytonów w dichalkogenkach metali przejściowych [76, 77, 78], ze względu na ograniczoną rozdzielczość czasową. Procesy o skali czasowej krótszej niż około jedna pikosekunda wymagają alternatywnego podejścia. W takich sytuacjach zwykle można zastosować metody typu pompa-sonda [79], w których próbka oświetlana jest dwiema wiązkami lasera impulsowego, których opóźnienie czasowe można regulować przy pomocy linii długiej. Typowy pomiar polega na oświetleniu próbki pierwszym z impulsów (pompa), który ma na celu wzbudzić pewne procesy ekscytonowe. Obserwując widmo odbicia lub absorpcji światła drugiego z impulsów (sonda) próbkuje się stan systemu po pewnym czasie od jego wzbudzenia. Dokonując pomiaru dla różnych separacji czasowych impulsów można badać dynamikę wybranych procesów z rozdzielczością czasową ograniczoną głównie przez czas trwania impulsu laserowego.

Pomiar typu pompa-sonda w swojej klasycznej postaci jest prawdopodobnie najważniejszą techniką eksperymentalną używaną do próbkowania dynamiki ultraszybkich procesów ekscytonowych w atomowocienkich dichalkogenkach metali przejściowych. Mimo to, można wskazać zagadnienia, w których występują pewne ograniczenia tej techniki. Jednym z takich zagadnień są badania stanów, których obserwacja w widmie odbicia jest utrudniona. Jako przykład można wskazać silnie zlokalizowane emitery pojedynczych fotonów, które mimo stosunkowo silnego sygnału luminescencji są praktycznie niewidoczne w widmie odbicia ze względu na małą siłę oscylatora i rozmiary znacznie mniejsze od wielkości plamki lasera. Innym przykładem może być ekscyton naładowany, który w prawie neutralnych elektrycznie próbkach również wykazuje niewielką siłę oscylatora.

Techniką eksperymentalną pod pewnymi względami dopełniającą do klasycznej metody pompa-sonda może być spektroskopia korelacji wzbudzeń (ECS - Excitation Correlation Spectroscopy) [39, 40, 46]. Taki pomiar polega na oświetlaniu próbki dwoma (często identycznymi) wiązkami lasera impulsowego między którymi można kontrolować opóźnienie czasowe. Tym razem jednak, mierzona jest fotoluminescencja. Efekty nieliniowego oddziaływania wzbudzeń fotokreowanych przez pierwszy impuls ze wzbudzeniami pochodzącymi od drugiego impulsu widoczne są jako zmiany widma fotoluminescencji obserwowane przy zmianie separacji czasowej impulsów pobudzających.

W niniejszym rozdziale przedstawiono badania dynamiki formowania, relaksacji i rekombinacji ekscytonów neutralnych i naładowanych w monowarstwie $MoSe_2$ przeprowadzone przy użyciu kamery smugowej oraz spektroskopii korelacji wzbudzeń. Przebadano dwie próbki zawierające monowarstwę $MoSe_2$ w otoczeniu heksagonalnego azotku boru. Pierwsza z próbek, zwana dalej próbką A, była wyposażona w bramkę elektryczną i stanowiła już przedmiot badań opisanych w rozdziale 4. Próbka B pozbawiona była możliwości kontroli poziomu Fermiego przez bramkowanie elektryczne.

Widma fotoluminescencji obu próbek przedstawiono na Rysunku 5.1. Próbka A charakteryzowała się znacznie silniejszą luminescencją pochodzącą od ekscytonu naładowanego (niezależnie od napięcia bramki).

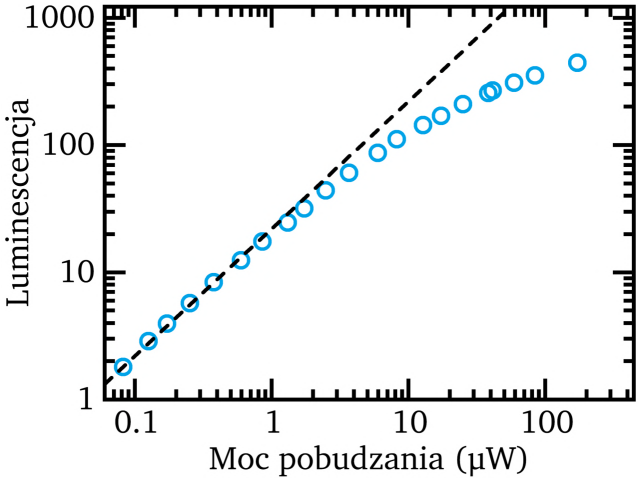


Rysunek 5.1: Widma monowarstw $MoSe_2$ badanych w tym niniejszym rozdziale. (a) Monowarstwa otoczona heksagonalnym azotkiem boru umieszczona w strukturze bramki elektrycznej. (b) Monowarstwa otoczona heksagonalnym azotkiem boru, bez struktury bramki elektrycznej.

5.1 Spektroskopia korelacji wzbudzeń - interpretacja uproszczona

W prezentowanych eksperymentach całkowita, uśredniona po czasie intensywność luminescencji linii ekscytonowych jest mierzona dla różnych opóźnień pomiędzy parami impulsów. Spektroskopia korelacji wzbudzeń może być prostym narzędziem do pomiaru czasów zaniku kompleksów ekscytonowych, jeżeli zależność intensywności fotoluminescencji od efektywnej chwilowej mocy pobudzania nie jest liniowa. Tak jest w przypadku badanych próbek (Rysunek 5.2).

W tej części rozważamy uproszczony, ale dość ogólny model, w którym intensywność efektów nieliniowych jest wprost proporcjonalna do liczby nośników (powstałych w wyniku wzbudzenia pierwszym impulsem laserowym), które przetrwały do



Rysunek 5.2: Zależność intensywności luminescencji rezonansu ekscytonu neutralnego w monowarstwie $MoSe_2$ w próbce A od mocy pobudzania. Przerywana linia przedstawia ekstrapolację proporcjonalności występującej przy niewielkich mocach pobudzania.

momentu uderzenia drugiego impulsu laserowego. W takim ujęciu amplituda obserwowanego efektu nieliniowego zależy od separacji czasowej impulsów w ten sam sposób, w jaki populacja wzbudzeń zależy od czasu, zatem czasy charakterystyczne w przebiegach otrzymanych metodą spektroskopii korelacji wzbudzeń mogą być utożsamiane z czasami życia obserwowanych kompleksów ekscytonowych. Przedstawione przybliżenie można uzasadnić rozważając potencjalne mechanizmy odpowiedzialne za nieliniowy charakter zależności intensywności fotoluminescencji od mocy pobudzania.

5.1.1 Mechanizm nasyceniowy

Jednym z hipotetycznych, najprostszych w opisie mechanizmów odpowiedzialnych za podliniowy charakter odpowiedzi fotoluminescencji mogła by być być ograniczona pula stanów absorbujących światło lub ograniczona pula stanów ekscytonowych dostępnych w badanym systemie. W takim wypadku absorpcja światła laserowego przez system (lub efektywność budowania populacji ekscytonów) będzie wprost proporcjonalna do liczby nieokupowanych stanów. Oznaczając dostępną pulę stanów ekscytonowych przez $n_{\max}$, liczbę wzbudzeń wywołanych jednym impulsem lasera padającym na niewzbudzony układ przez n_1, a czas zaniku stanu ekscytonowego przez τ otrzymujemy zależność liczby zajętych stanów od czasu

który upłynął od pierwszego impulsu lasera:

$$n(t) = n_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \tag{5.1}$$

Liczba wzbudzeń związana z drugim, identycznym impulsem lasera będzie zatem wprost proporcjonalna do liczby niezajętych stanów ekscytonowych w chwili Δt :

$$n_2 = n_1 \frac{n_{\max} - n_1 \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau}\right)}{n_{\max}}. \tag{5.2}$$

Zakładając brak nieliniowych kanałów rekombinacji można utożsamić całkowitą intensywność fotoluminescencji układu z całkowitą absorpcją światła laserowego:

$$I_{\mathrm{PL}} \propto n_1 + n_2 = n_1 + n_1 \frac{n_{\max} - n_1 \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau}\right)}{n_{\max}} = 2n_1 - \frac{n_1}{n_{\max}} \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau}\right). \tag{5.3}$$

Zaletą tak uproszczonego podejścia jest, że wyznaczając w ramach niego czas charakterystyczny otrzymanej wykładniczej zależności intensywności luminescencji od separacji impulsów Δt można w ścisły sposób wyznaczyć czas τ zaniku badanego stanu ekscytonowego.

5.1.2 Mechanizm rekombinacji Auger

Ekscytonowa rekombinacja Auger jest niepromienistym kanałem rekombinacji o wydajności proporcjonalnej do współczynnika Auger γ oraz kwadratu koncentracji ekscytonów [80, 81]. Uwzględniając rekombinację Auger oraz rekombinację promienistą z czasem życia τ otrzymujemy następujące równanie opisujące dynamikę koncentracji ekscytonów:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = -\gamma n^2 - \frac{n}{\tau}. \tag{5.4}$$

Rozwiązując równanie (5.4) i zakładając, że impuls laserowy w chwili $t = 0$ wykreował n_0 ekscytonów mamy:

$$n(t, n_0) = \frac{n_0}{\exp\left(\frac{t}{\tau}\right)\left(1 + n_0\gamma\tau\right) - n_0\gamma\tau}. \tag{5.5}$$

Po drugim impulsie laserowym, który w chwili Δt wytworzył dodatkowe n_0 ekscytonów zależność populacji ekscytonów od czasu wyniesie:

$$n'(t) = n(t - \Delta t, n_0 + n(\Delta t, n_0)). \tag{5.6}$$

Całkowita intensywność emisji radiacyjnej wywołanej dwoma impulsami będzie proporcjonalna do całki z populacji ekscytonów po czasie:

$$I_{\mathrm{PL}}(\Delta t) = A\int_0^{\Delta \mathrm{t}} n(t, n_0)\,dt + A\int_{\Delta \mathrm{t}}^{\infty} n'(t)\,dt. \tag{5.7}$$

Sygnał spektroskopii korelacji wzbudzeń zdefiniowany jako różnica między intensywnością luminescencji w granicy nieskończonej separacji impulsów a intensywnością luminescencji dla separacji impulsów Δt wynosi:

$$S(\Delta t) = I_{\mathrm{PL}}(\infty) - I_{\mathrm{PL}}(\Delta t) = -\frac{A\Delta t}{\gamma\tau} + \frac{A}{\gamma}\log\left(e^{\Delta t/\tau}\left(\gamma n_0\tau + 1\right) - \gamma n_0\tau\right) +$$

$$+\frac{A}{\gamma}\log\left(\frac{\gamma n_0\tau}{e^{\Delta \mathrm{t}/\tau}\left(\gamma n_0\tau + 1\right) - \gamma n_0\tau} + \gamma n_0\tau + 1\right) - \frac{2A}{\gamma}\log\left(\gamma n_0\tau + 1\right) \tag{5.8}$$

Wyrażenie to można uprościć w granicy przybliżenia niewielkiej wydajności rekombinacji auger ($\gamma n^2 \ll n/\tau$) poprzez rozwinięcie go w szereg do drugiego rzędu względem $\gamma n_0\tau e^{-\frac{\Delta t}{\tau}}$:

$$S(\Delta t) = (An_0^2\tau^2\gamma + 2An_0^3\tau^3\gamma^2)e^{-\frac{\Delta t}{\tau}} + O\left((\gamma n_0\tau e^{-\frac{\Delta t}{\tau}})^3\right). \tag{5.9}$$

Takie rozwinięcie pozwala traktować czas charakterystyczny sygnału spektroskopii korelacji wzbudzeń jako równy radiacyjnemu czasowi życia ekscytonu w granicy spełnienia warunku $(\gamma n_0 \tau e^{-\frac{\Delta t}{\tau}})^2 \ll 1$.

Jeżeli spełniony jest mocniejszy warunek: $(\gamma n_0 \tau)^2 \ll 1$, który odpowiada niewielkiej mocy pobudzania, wtedy cały przebieg sygnału $S(\Delta t)$ można traktować jako jednowykładniczy. W przeciwnym wypadku należy poddać analizie wyłącznie pomiary dla odpowiednio dużych separacji czasowych Δt, aby spełnić $(\gamma n_0 \tau e^{-\frac{\Delta t}{\tau}})^2 \ll 1$. Nie znając wartości γ, n_0 lub τ, spełnienie przybliżenia można (nie w sposób ścisły) określić przez sprawdzenie, czy otrzymany eksperymentalnie przebieg ma charakter jednowykładniczy.

5.2 Pomiary dynamiki relaksacji ekscytonów

Każdą z dwóch badanych próbek przebadano przy użyciu techniki spektroskopii korelacji wzbudzeń oraz przy użyciu kamery smugowej. Na Rysunku 5.3 przedstawiono wyniki pomiarów przeprowadzonych na próbce A, a na rysunku 5.4 na próbce B. Na Rysunkach 5.3a oraz 5.4a przedstawiono rozdzielone w czasie mapy luminescencji zmierzone przy użyciu kamery smugowej na których widać dwa rezonanse ekscytonowe o różnych czasach zaniku, odpowiadające ekscytonowi neutralnemu i ekscytonowi naładowanemu. Widmo zsumowano w przedziałach o szerokości 18 meV wyśrodkowanych na obu rezonansach ekscytonowych, a następnie przedstawiono w zależności od czasu na Rysunkach 5.3b oraz 5.4b. Większość przebiegów wykazywała charakter dwuwykładniczy. Czasy charakterystyczne zaniku określono przez dopasowanie zależności dwuwykładniczej:

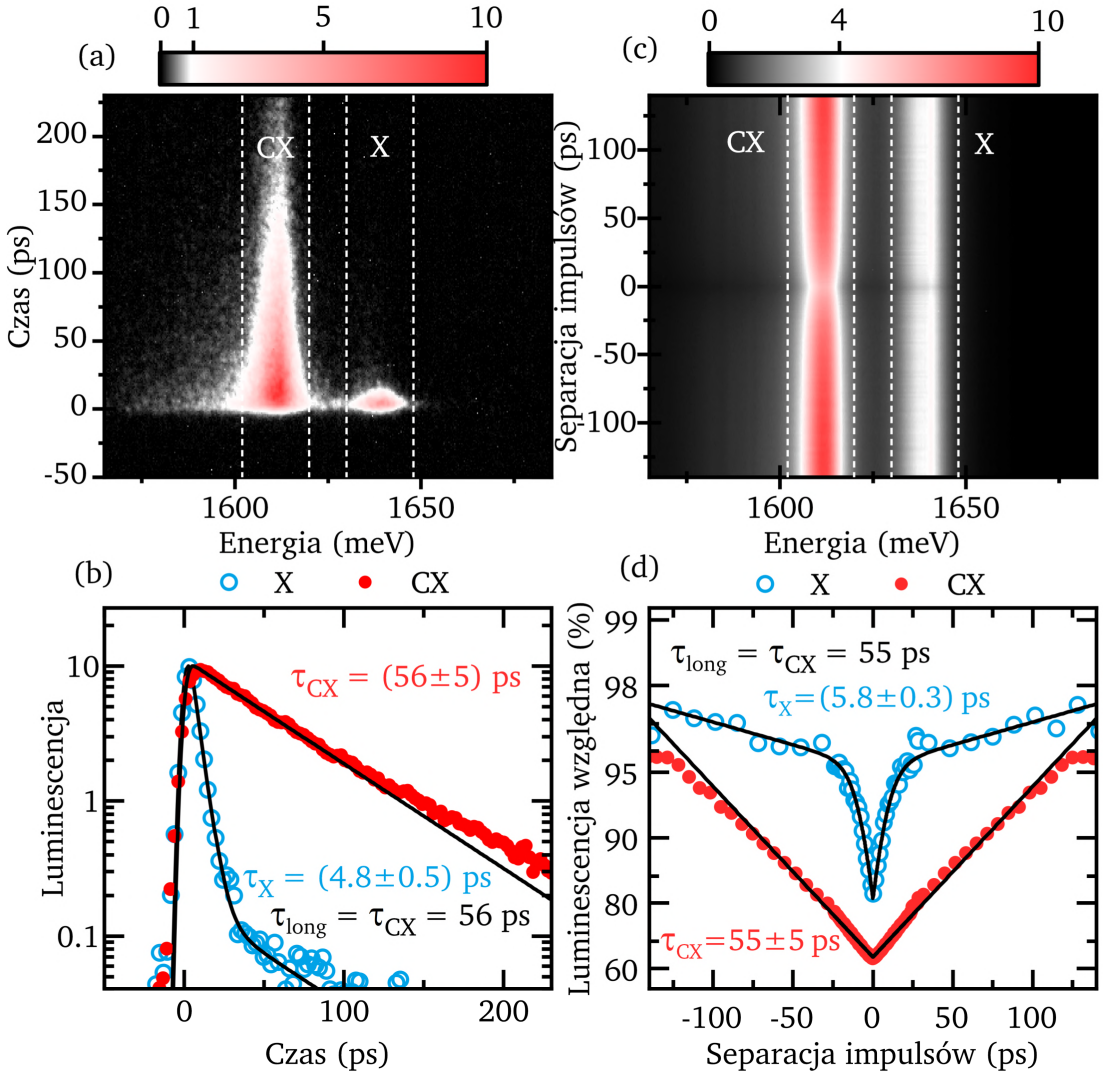
$$I(t) = \frac{A}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{B}{\tau_{\text{long}}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{long}}}\right). \tag{5.10}$$

Dopasowanie funkcji określonej równaniem (5.10) przeprowadzano w splocie z przybliżoną przez profil gaussowski funkcją odpowiedzi impulsowej układu eks-

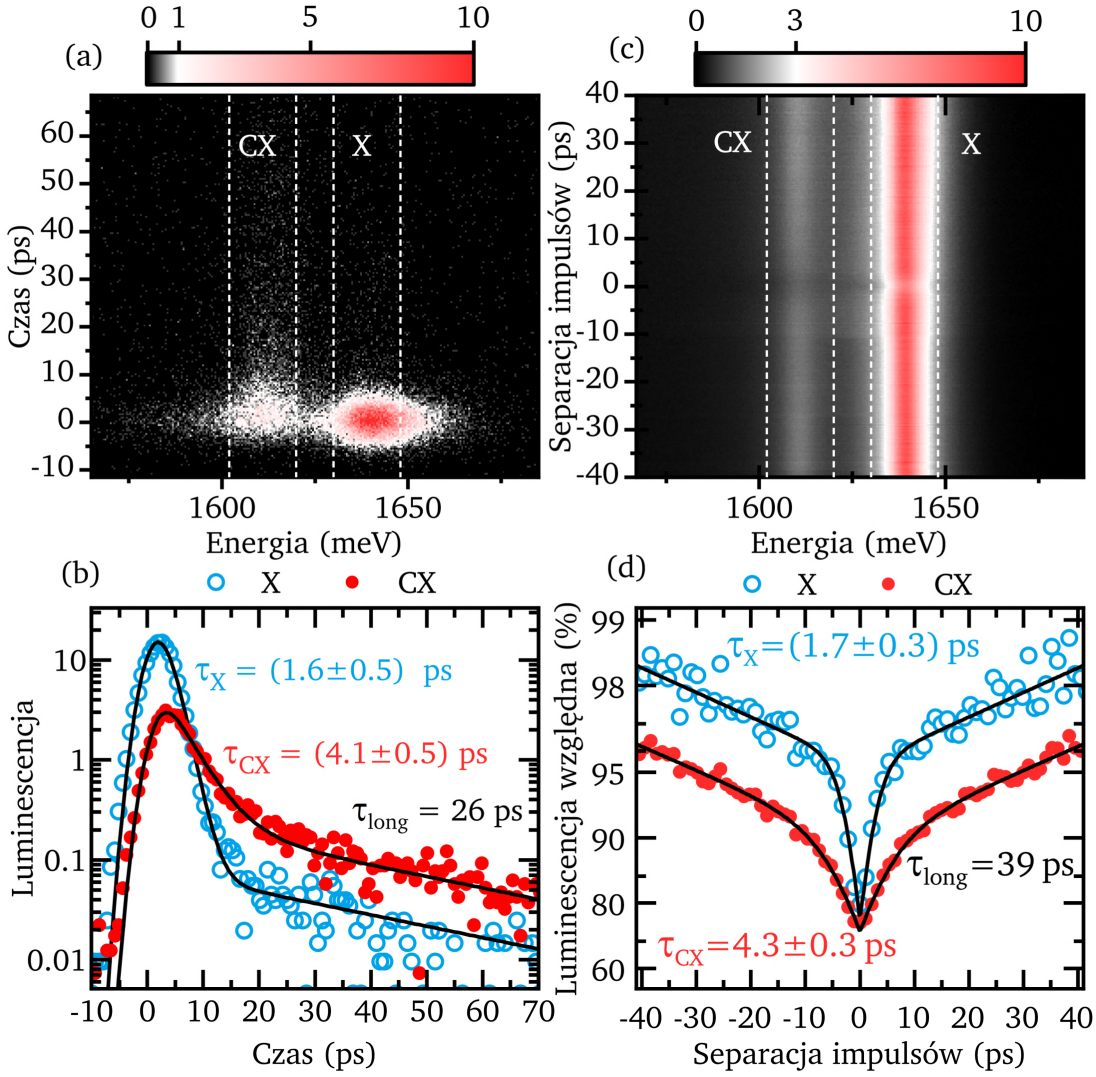
perymentalnego. Szerokość funkcji odpowiedzi impulsowej była każdorazowo szacowana poprzez uwzględnienie jej jako parametr dopasowania profilu ekscytonu neutralnego. Wynosiła ona 2.6 ps w przypadku próbki A oraz 2.1 ps w przypadku próbki B. Wartości te są nieznacznie większe niż bezpośrednio zmierzona szerokość impulsu laserowego ze względu na niewielkie niestabilności czasowe pomiaru kamerą smugową oraz możliwy niezerowy czas relaksacji nośników przed uformowaniem ekscytonów. W przypadku ekscytonu naładowanego w próbce A przyjęto wartość amplitudy $B = 0$ ze względu na brak wyraźnie wyróżnionej dłuższej składowej widocznej w danych eksperymentalnych.

Zaobserwowano znaczne różnice pomiędzy czasami zaniku w obu próbkach, mimo ich podobnej budowy. Czas życia ekscytonu neutralnego wyniósł (4.8 ± 0.5) ps w próbce A oraz (1.6 ± 0.5) ps w próbce B, natomiast odpowiednie wartości dla ekscytonu naładowanego wyniosły (56 ± 5) ps oraz (4.1 ± 0.5) ps. Tak duże rozbieżności między różnymi próbkami widoczne są również w danych literaturowych [82, 83] i świadczą o ograniczonej powtarzalności ręcznie przeprowadzanego procesu eksfoliacji i składania heterostruktur. Oprócz krótkich składowych czasowych, które można utożsamić z czasami życia niezlokalizowanych kompleksów ekscytonowych, w pomiarach próbki B jest również widoczna dłuższa składowa o czasie charakterystycznym około 26 ps. Luminescencja o dłuższym czasie zaniku może pochodzić ze stanów związanych na defektach i nie będzie przedmiotem badań w tym rozdziale. W prezentowanych danych eksperymentalnych będzie ona odejmowana już na etapie analizy danych. W profilu czasowym ekscytonu neutralnego próbki A można również zaobserwować dłuższą składową o czasie zbliżonym do czasu zaniku ekscytonu naładowanego, która najprawdopodobniej jest wynikiem nieznacznego przekrycia spektralnego obu rezonansów ekscytonowych.

Na Rysunkach 5.3c oraz 5.4c przedstawiono widma luminescencji monowarstw $MoSe_2$ w zależności od separacji czasowej impulsów w pomiarze spektroskopii korelacji wzbudzeń. Zarówno ekscyton neutralny, jak i naładowany wykazują minimum



Rysunek 5.3: (a) Wykonany przy użyciu kamery smugowej pomiar dynamiki zaniku luminescencji monowarstwy $MoSe_2$ w próbce A wyposażonej w bramkę elektryczną. Próbkę pobudzano laserem impulsowym o częstości repetycji 75.7 MHz, mocy 77 μW i długości fali 610 nm (2040 meV). (b) Profile zaniku luminescencji ekscytonu neutralnego (symbole otwarte) i naładowanego (symbole pełne). (c) Mapa luminescencji w pomiarze spektroskopii korelacji wzbudzeń. Próbkę pobudzano dwoma wiązkami lasera impulsowego, każda o częstości repetycji 75.7 MHz, mocy 50 μW i długości fali 700 nm (1770 meV). (d) Profile intensywności rezonansów ekscytonowych w pomiarze spektroskopii korelacji wzbudzeń przedstawione w jednostkach ich intensywności luminescencji w granicy nieskończonej separacji impulsów. Zakresy widmowe rysowanych profili zaznaczono liniami przerywanymi na panelach (a) oraz (c). Linie ciągłe: dopasowania zaników jedno- lub dwuwykładniczych.

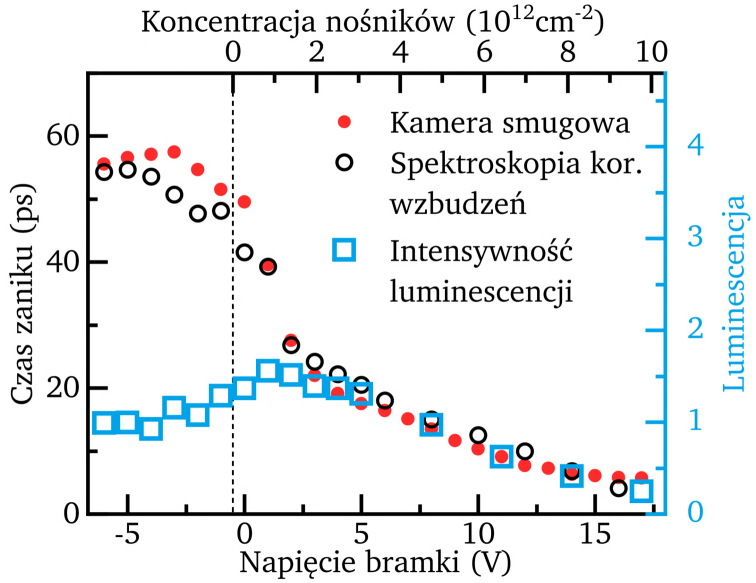


Rysunek 5.4: (a) Wykonany przy użyciu kamery smugowej pomiar dynamiki zaniku luminescencji monowarstwy $MoSe_2$ w próbce B. Próbkę pobudzano laserem impulsowym o częstości repetycji 75.7 MHz, mocy 43 μW i długości fali 610 nm (2070 meV). (b) Profile zaniku luminescencji ekscytonu neutralnego (symbole otwarte) i naładowanego (symbole pełne). (c) Mapa luminescencji w pomiarze spektroskopii korelacji wzbudzeń. Próbkę pobudzano dwoma wiązkami lasera impulsowego, każda o częstości repetycji 75.7 MHz, mocy 85 μW i długości fali 600 nm (2070 meV). (d) Profile intensywności rezonansów ekscytonowych w pomiarze spektroskopii korelacji wzbudzeń przedstawione w jednostkach ich intensywności luminescencji w granicy nieskończonej separacji impulsów. Zakresy widmowe rysowanych profili zaznaczono liniami przerywanymi na panelach (a) oraz (c). Linie ciągłe: dopasowania zaników dwuwykładniczych.

intensywności luminescencji gdy impulsy lasera pobudzającego są bliskie przekrycia czasowego. Podobnie jak w przypadku pomiarów z użyciem kamery smugowej, profile intensywności luminescencji rezonansów ekscytonowych przedstawiono na Rysunkach 5.3d oraz 5.4d. Intensywności znormalizowano względem ich wartości w granicy nieskończonej separacji impulsów, a ich odchylenie od wartości maksymalnej przedstawiono w skali logarytmicznej. W przeprowadzanych eksperymentach ujemne wartości rozsunięcia identycznych impulsów w czasie są równoważne dodatnim przesunięciom o tej samej wartości. Pozwala to na wprowadzenie dodatkowego kroku analizy danych polegającego na uśrednieniu otrzymanego profilu intensywności luminescencji z jego odwróceniem w czasie. Zabieg taki ułatwia czytelnikowi analizę wykresów nie wpływając na dopasowanie (z założenia symetrycznych) funkcji do danych eksperymentalnych. Operacja ta została zastosowana do wszystkich prezentowanych zestawów danych, dla których obie wiązki laserowe miały tę samą moc. Ze względu na dyskretny charakter danych pomiarowych uśrednianie przeprowadzano sumując dane z interpolacją liniową wyników obliczonych dla przeciwnego znaku czasu.

Do otrzymanych przebiegów dopasowano jedno- lub dwuwykładnicze zależności intensywności luminescencji od wartości bezwzględnej separacji czasowej impulsów. Otrzymano czasy charakterystyczne (5.8 ± 0.3) ps i (1.7 ± 0.3) ps dla ekscytonu neutralnego oraz (55 ± 5) ps i (4.3 ± 0.3) ps dla ekscytonu naładowanego w próbkach A i B. Pomiary wykonane przy użyciu kamery smugowej oraz metodą spektroskopii korelacji wzbudzeń są ze sobą zgodne w zakresie ich niepewności pomiarowych. Podobnie jak w przypadku pomiarów przeprowadzonych przy użyciu kamery smugowej, w profilach czasowych widoczne były dłuższe składowe czasowe, choć o nieznacznie różniących się czasach charakterystycznych.

Technikę spektroskopii korelacji wzbudzeń wykorzystano również do zbadania czasów zaniku rezonansu ekscytonu naładowanego w szerokim zakresie napięć bramki elektrycznej w próbce A, w tym w reżimie dwuwymiarowego gazu elek-



Rysunek 5.5: Porównanie czasów zaniku ekscytonu naładowanego otrzymanych przy użyciu kamery smugowej oraz spektroskopii korelacji wzbudzeń w szerokim zakresie napięć bramki. Kwadratowymi symbolami zaznaczono uśrednioną w czasie intensywność luminescencji rezonansu ekscytonu naładowanego.

tronowego będącego przedmiotem badań w Rozdziale 4. Rysunek 5.5 przedstawia porównanie czasów charakterystycznych otrzymanych obiema metodami z całkowitą intensywnością fotoluminescencji. Można zauważyć, że w reżimie umiarkowanych i wysokich koncentracji nośników czas zaniku jest wprost proporcjonalny do intensywności fotoluminescencji, co sugeruje dominujący wpływ otwierających się kanałów rekombinacji niepromienistej.

Przedstawione wyniki świadczą o efektywności spektroskopii korelacji wzbudzeń w zastosowaniu jej jako prostego narzędzia pozwalającego na próbkowanie dynamiki zaniku stanów ekscytonowych. W dalszej części rozdziału omówione zostaną wyniki dla których nie jest wystarczająca uproszczona interpretacja w której czasy charakterystyczne sygnału spektroskopii korelacji wzbudzeń są utożsamiane z czasami zaniku stanów ekscytonowych. Sformułowany zostanie pełniejszy model oddziaływań kompleksów ekscytonowych.

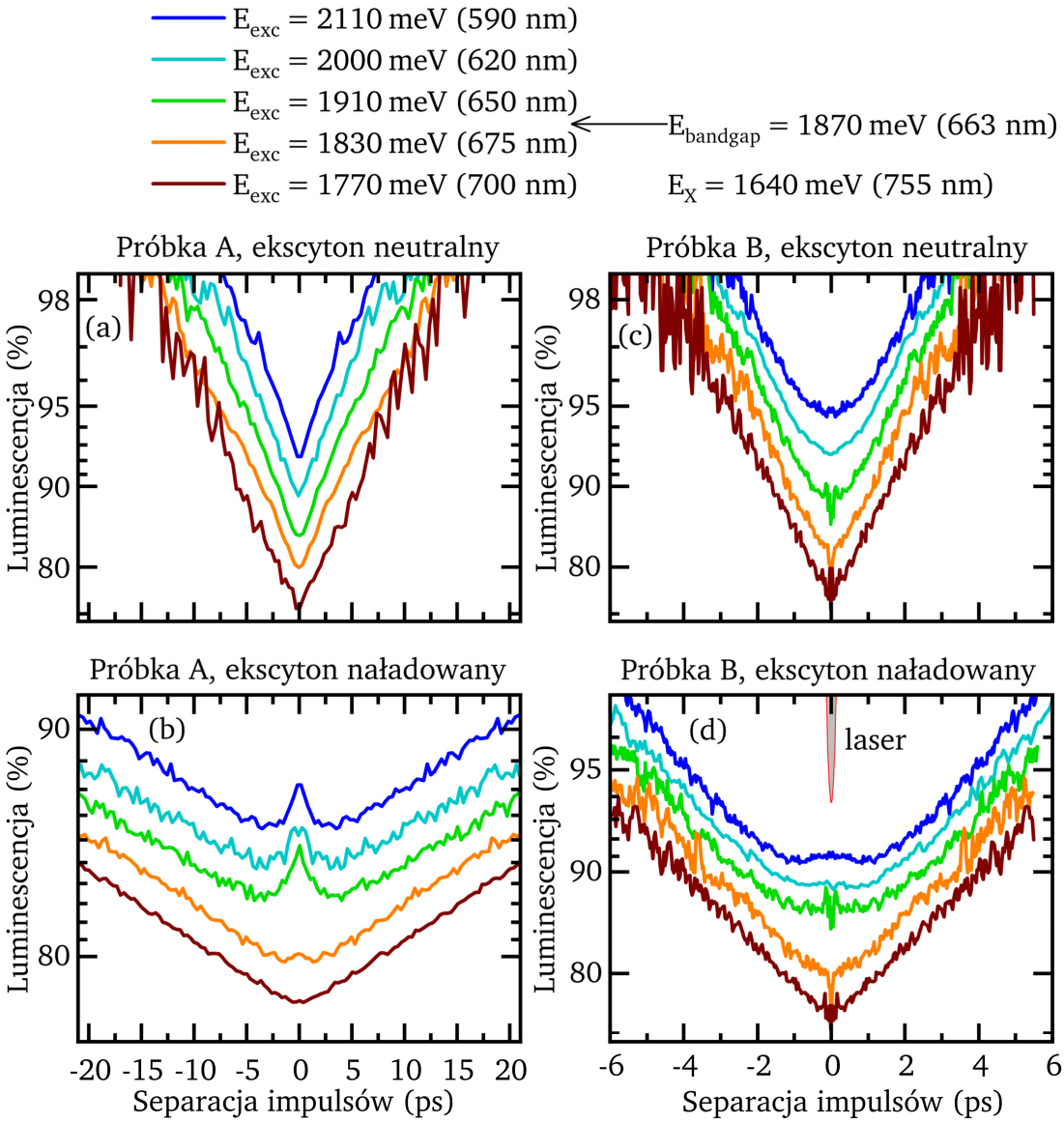
5.3 Formowanie ekscytonu naładowanego

Przeprowadzając dokładne pomiary w zakresie niewielkich separacji czasowych impulsów można zaobserwować odchylenia od prostego wykładniczego charakteru sygnału spektroskopii korelacji wzbudzeń. Rysunek 5.6 przedstawia wyniki pomiarów zebranych przy kilku różnych energiach (długościach fali) lasera pobudzającego. Jednym z efektów, jaki można zaobserwować jest ,,spłaszczenie" profili ekscytonu neutralnego w próbce B przy wysokich energiach pobudzania (Rysunek 5.6c). Wytłumaczeniem takiego zjawiska może być niezerowy czas relaksacji fotokreowanych ekscytonów lub swobodnych nośników. Szerokość obserwowanego *plateau* sugeruje, że czas relaksacji zmienia się od zera dla najniższych energii pobudzania do około 0.5-1.0 ps dla najwyższych energii. Podobny efekt nie został zaobserwowany w próbce A, prawdopodobnie na skutek dłuższego czasu charakterystycznego zaniku ekcytonu neutralnego.

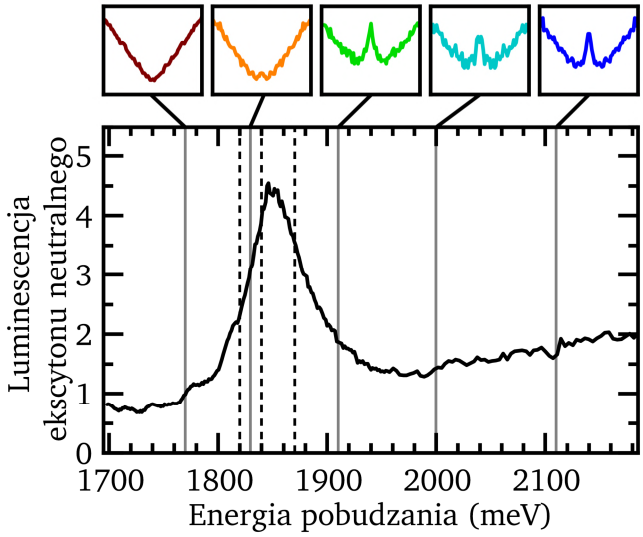
Kolejnym interesującym zjawiskiem jest widoczne w pobliżu przekrycia czasowego wiązek lasera wstrzymanie, a nawet odwrócenie tendencji w zmianie sygnału ekscytonu naładowanego wraz ze zmianą separacji czasowej impulsów. Ten efekt będzie stanowić podstawę do wprowadzenia modelu opisującego procesy zachodzące między ekscytonami neutralnymi, naładowanymi oraz nośnikami ładunku. Można tu wyróżnić trzy najważniejsze obserwacje:

- Efekt jest widoczny w skali separacji impulsów odpowiadającej czasowi charakterystycznemu zaniku ekscytonu neutralnego. Sugeruje to, że odpowiedzialne za niego zjawisko zależy bezpośrednio od populacji ekscytonów neutralnych w momencie padania drugiego impulsu lasera.

- Efekt występuje wyłącznie przy pobudzaniu wiązkami lasera o energii fotonu większej niż przerwa energetyczna monowarstwy $MoSe_2$ [70]. Sugeruje to, że za efekt odpowiedzialne są swobodne fotokreowane nośniki, które nie mogą tworzyć się przy pobudzaniu poniżej przerwy energetycznej. Na Rysunku 5.7



Rysunek 5.6: Sygnał w pomiarze spektroskopii korelacji wzbudzeń przy różnych energiach lasera pobudzającego, w zbliżeniu na zakres niewielkich separacji impulsów. Panele (a-d) przedstawiają sygnał zebrany dla próbek A oraz B oraz dla obu rezonansów ekscytonowych. Szary obszar na panelu (d) przedstawia oszacowanie funkcji odpowiedzi impulsowej układu pomiarowego, wspólnej dla wszystkich pomiarów.



Rysunek 5.7: Zależność intensywności fotoluminescencji ekscytonu neutralnego w próbce A od energii pobudzania. Liniami przerywanymi oznaczono energię stanu 2s ekscytonu (1820 meV), energię ekscytonu B (1840 meV) oraz energię przerwy energetycznej monowarstwy $MoSe_2$ (1870 meV) [70, 84]. Energia rezonansu 1s ekscytonu neutralnego wynosi 1640 meV. Liniami ciągłymi zaznaczono energie pobudzania dla których dokonano pomiaru spektroskopii korelacji wzbudzeń. Odpowiadające im pomiary z Rysunku 5.6b przedstawiono na górnych panelach.

przedstawiono widmo pobudzania ekscytonu neutralnego w próbce A wraz z zaznaczoną energią przerwy energetycznej i najważniejszych rezonansów ekscytonowych oraz energiami przy których dokonano pomiaru spektroskopii wzbudzeń.

- Efekt polega na wzroście intensywności luminescencji ekscytonu naładowanego, co najprawdopodobniej jest konsekwencją aktywacji dodatkowego mechanizmu kreacji ekscytonu naładowanego.

Z przedstawionych obserwacji można wnioskować, że badany efekt polega na dołączeniu do ekscytonu neutralnego (wytworzonego przez pierwszy impuls) swobodnego nośnika ładunku wytworzonego przez drugi impuls lasera, które zachodzi pod warunkiem, że energia fotonu pozwala na kreację pary swobodnych nośników.

W niniejszym rozdziale badany będzie model oparty na uogólnieniu powyższego wniosku. Uogólnienie polega na założeniu, że dołączenie elektronu do ekscytonu neutralnego jest jedynym procesem prowadzącym do powstania ekscytonu naładowanego. Wytworzenie ekscytonu naładowanego będzie zatem zawsze procesem dwustopniowym. Pominięcie bezpośredniego tworzenia ekscytonów naładowanych jest uzasadnione w warunkach pobudzania nierezonansowego.

5.4 Podstawowy mechanizm nieliniowości sygnału luminescencji

Ważnym elementem przy formułowaniu pełnego modelu oddziaływań jest określenie najważniejszego mechanizmu odpowiedzialnego za nieliniową względem mocy pobudzania emisję fotoluminescencji w pomiarze spektroskopii korelacji wzbudzeń. W tym celu można poddać ilościowej analizie przedstawioną wcześniej na Rysunku 5.2 zależność całkowitej intensywności luminescencji monowarstwy $MoSe_2$ od mocy pobudzania pojedynczą wiązką laserową. Rozważymy tu dwa potencjalne mechanizmy nieliniowe zaproponowane w podrozdziale 5.1.

Pierwszy z mechanizmów jest oparty na założeniu fizycznego ograniczenia na liczbę dostępnych stanów ekscytonowych. Rozważmy impuls lasera, który przy założeniu braku efektów nieliniowych byłby zdolny do wytworzenia koncentracji nośników n_0. Jeśli występuje ograniczenie na maksymalną koncentrację n_{max}, a absorpcja jest proporcjonalna do liczby niezajętych stanów, wtedy rzeczywistą koncentrację n wykreowanych przez impuls lasera nośników można opisać równaniem różniczkowym:

$$\mathrm{d}n = \mathrm{d}n_0 \left(1 - \frac{n}{n_{\mathrm{max}}}\right), \tag{5.11}$$

które po scałkowaniu po całym czasie trwania impulsu laserowego (niezależnie od jego dokładnego kształtu i czasu trwania) pozwala obliczyć faktyczną liczbę nośników wykreowanych przez impuls lasera:

$$n = n_{\mathrm{max}} \left(1 - \exp\left(-\frac{n_0}{n_{\mathrm{max}}}\right)\right). \tag{5.12}$$

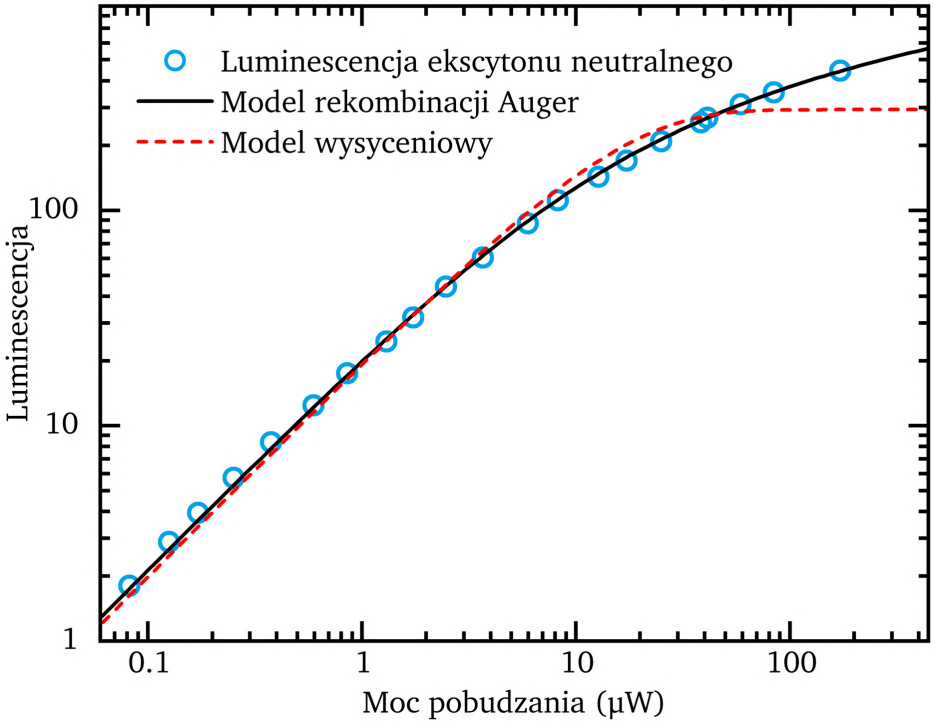
Równanie to można również zapisać w jednostkach intensywności luminescencji i mocy wiązki laserowej:

$$I_{\mathrm{PL}} = I_{\mathrm{max}} \left(1 - \exp\left(-\frac{P}{P_{\mathrm{sat}}}\right)\right). \tag{5.13}$$

Drugi z rozważanych mechanizmów jest oparty na rekombinacji Auger. Przy założeniu istnienia rekombinacji Auger oraz przy braku ograniczenia na liczbę wykreowanych nośników całkowitą intensywność luminescencji można obliczyć poprzez scałkowanie równania (5.5):

$$I_{\mathrm{PL}} = A \int_0^{\infty} n(t, n_0) = \frac{A}{\gamma} \log\left(1 + n_0 \gamma \tau\right) = \frac{A}{\gamma} \log\left(1 + \frac{n_0}{n_{\mathrm{sat}}}\right). \tag{5.14}$$

Ponieważ koncentracja nośników wytworzona przez impuls laserowy jest wprost



Rysunek 5.8: Zależność intensywności luminescencji rezonansu ekscytonu neutralnego w monowarstwie $MoSe_2$ w próbce A w zależności od mocy pobudzania laserem impulsowym o długości fali 600 nm i częstości repetycji 75.7 MHz. Linią ciągłą zaznaczono dopasowanie modelu, w którym zjawiskiem odpowiedzialnym za podliniowy charakter zależności od mocy jest rekombinacja Auger. Linią przerywaną przedstawiono dopasowanie wynikające z modelu ograniczonej populacji dostępnych stanów ekscytonowych.

proporcjonalna do jego mocy P, można zapisać:

$$I_{\mathrm{PL}} = A' \log\left(1 + \frac{P}{P_{\mathrm{sat}}}\right). \tag{5.15}$$

W równaniach (5.14) oraz (5.15) symbol $n_{\mathrm{sat}} = \frac{1}{\gamma\tau}$ można interpretować jako koncentrację, a P_{sat} odpowiadającą jej moc wiązki lasera, przy których rekombinacja Auger ma porównywalną wydajność co rekombinacja promienista.

Aby ocenić, który z modeli lepiej opisuje badany system dopasowano zależności opisane równaniami (5.13) oraz (5.15) do eksperymentalnie otrzymanej zależności

intensywności luminescencji od mocy lasera pobudzającego (Rysunek 5.8). Dopasowanie bardzo dobrze odpowiada danym eksperymentalnym tylko w przypadku opisu opartego na rekombinacji Auger. W wyniku dopasowania wyznaczono moc progową $P_{\mathrm{sat}} = 6.13\,\mu\mathrm{W}$.

Wyznaczenie współczynnika Auger (γ) wymaga oszacowania koncentracji nośników wytwarzanych przez pojedynczy impuls laserowy. Energia impulsu laserowego o mocy średniej $P = P_{\mathrm{sat}} = 6.13\,\mu\mathrm{W}$ oraz częstości repetycji $f = 75.7\,\mathrm{MHz}$ wynosi:

$$E = \frac{P}{f} = 8.10 \cdot 10^{-14}\mathrm{J}. \tag{5.16}$$

Energia fotonu o długości fali $\lambda = 600\,\mathrm{nm}$ jest równa:

$$E_{\mathrm{ph}} = \frac{2\pi}{\lambda}\hbar c = 3.32 \cdot 10^{-19}\mathrm{J}, \tag{5.17}$$

zatem liczba fotonów w rozważanym impulsie laserowym wynosi:

$$N = \frac{E}{E_{\mathrm{ph}}} = 244\,000. \tag{5.18}$$

Aby oszacować koncentrację nośników wytwarzanych przez impuls laserowy należy uwzględnić kilka czynników związanych z próbką i układem doświadczalnym. Współczynnik absorpcji monowarstwy $MoSe_2$ dla wysokich energii pobudzania (odległych od energii rezonansów ekscytonowych oraz energii przerwy energetycznej) jest w przybliżeniu równy $\alpha = 10\,\%$ [85]. Ponadto, należy uwzględnić czynnik Purcella związany z otoczeniem fotonicznym badanej monowarstwy. Współczynnik Purcella $F_p = 0.9$ obliczono zgodnie z równaniami S35-S38 w *Supplementary Information* publikacji H.H. Fang et. al [83]. W obliczeniach przyjęto grubość dolnej warstwy hBN równą 36 nm, a grubość warstwy SiO_2 równą 290 nm. Powierzchnię plamki laserowej padającej na monowarstwę oszacowano na $A = 2\,\mu\mathrm{m}^2$. Ostatecznie, koncentracja ekscytonów wytworzonych przez impuls laserowy o mocy

$P_{\text{sat}} = 6.13\,\mu\text{W}$ wynosi:

$$n_{\text{sat}} = \frac{N_X}{A} = \frac{N\alpha F_p}{A} = 1.10 \cdot 10^{12}\,\text{cm}^{-2}. \tag{5.19}$$

Ponieważ $n_{\text{sat}} = \frac{1}{\gamma\tau}$, zatem można wyznaczyć współczynnik rekombinacji Auger w badanej próbce:

$$\gamma = \frac{1}{n_{\text{sat}}\tau} = 0.19\,\text{cm}^2 s^{-1}. \tag{5.20}$$

Otrzymane oszacowanie jest zbliżone do wartości współczynników Auger wyznaczonych w innych badaniach podobnych próbek ($0.33\,\text{cm}^2 s^{-1}$ [86], $0.40\,\text{cm}^2 s^{-1}$ [87]). Jednym z najważniejszych czynników wpływających na niepewność określenia współczynnika Auger w przedstawionym oszacowaniu jest nieznajomość dokładnej wartości powierzchni plamki lasera pobudzającego. Pełną zgodność z danymi literaturowymi można uzyskać przyjmując $A = 3.8\,\mu\text{m}^2$, jednak tak duża wartość jest mało prawdopodobna w wykorzystywanym układzie eksperymentalnym. W dalszej części pracy przyjęto wartość wyznaczoną w równaniu (5.20) aby zachować spójność z oszacowaniami koncentracji nośników, w podobny sposób zależącymi od przyjętej wielkości plamki lasera.

W przedstawionych rozważaniach przyjęto, że wzbudzenie nośników impulsem laserowym zachodzi w sposób natychmiastowy. Zaniedbanie czasu trwania impulsu laserowego (poniżej 200 fs) jest uzasadnione, ponieważ czasy zaniku kompleksów ekscytonowych są od niego znacznie dłuższe (powyżej 4 ps).

Znajomość koncentracji ekscytonów wytwarzanych przez pojedynczy impuls lasera pobudzającego pozwoli zapisać równania kinetyczne modelu w jednostkach fizycznych odpowiadających rzeczywistym warunkom przeprowadzania pomiarów.

5.5 Założenia modelu

W prezentowanym modelu opisu procesów ekscytonowych obserwowanych podczas pomiaru spektroskopii korelacji wzbudzeń parametrami stanu są koncentracje

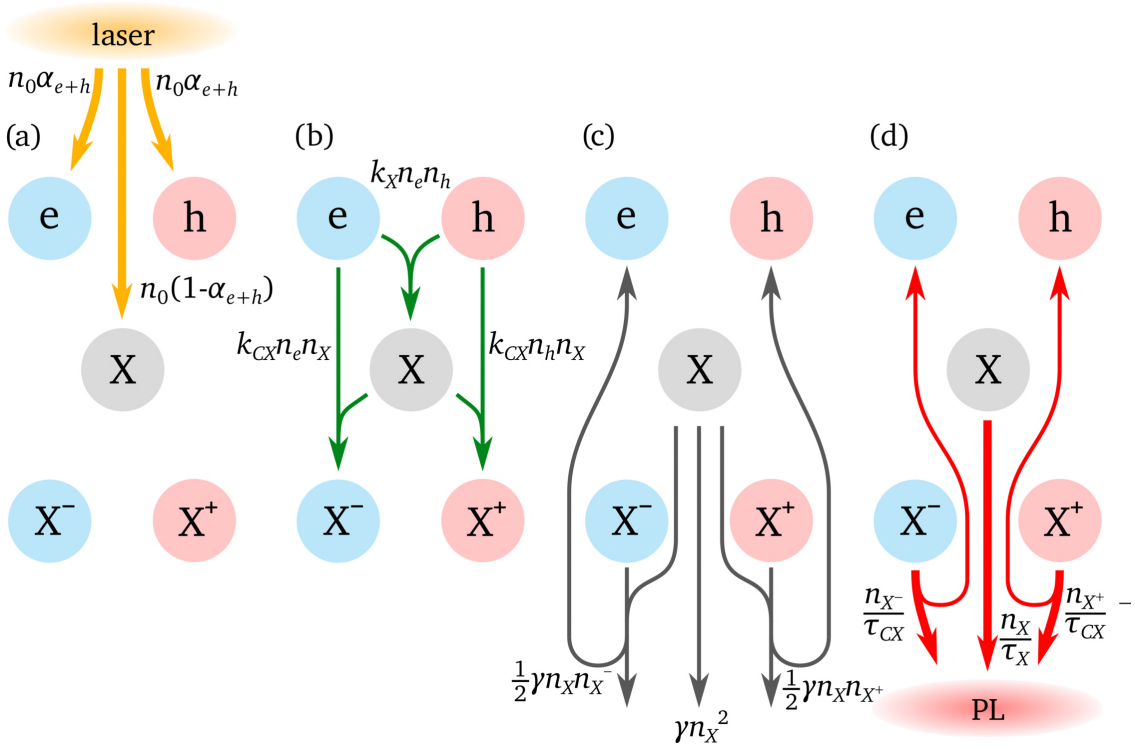
elektronów (n_e), dziur (n_h), ekscytonów neutralnych (n_X), ekscytonów naładowanych dodatnio (n_{X^+}) oraz ekscytonów naładowanych ujemnie (n_{X^-}). Procesy mające wpływ na populacje każdego z pięciu rozważanych rodzajów cząstek przedstawione są schematycznie na Rysunku 5.9.

Model jest opisany przez szereg parametrów liczbowych opisujących różne procesy. Parametry i procesy przez nie rządzone zostaną zdefiniowane w tym podrozdziale. Wraz z definicją każdego parametru będzie podana jego wartość liczbowa przyjęta w przeprowadzanych obliczeniach. Zestaw wartości wszystkich parametrów symulacji był dobrany, aby możliwie dokładnie odtworzyć wyniki eksperymentów przedstawionych na Rysunkach 5.11-5.15. Znaczna część parametrów jest ze sobą silnie związana (na przykład szybkość formowania ekscytonu neutralnego i ekscytonu naładowanego) i nie jest możliwe niezależne dobranie wartości każdego z nich. Najważniejsze związki między parametrami oraz wpływ tych parametrów na wyniki symulacji będą dyskutowane wraz z ich definiowaniem.

W modelu przyjęto, że wzbudzenie nośników światłem laserowym zachodzi w sposób natychmiastowy. W wyniku wzbudzenia wytwarzane są ekscytony neutralne o koncentracji $n_0(1 - \alpha_{e+h})$ oraz pary swobodnych elektronów i dziur, każde o koncentracji $n_0\alpha_{e+h}$ (Rysunek 5.9a). Proces ten opisany jest przez dwa parametry:

- Parametr n_0 oznacza łączną liczbę wytworzonych ekscytonów neutralnych oraz par swobodnych elektronów i dziur. Parametr ten obliczany jest na podstawie mocy lasera pobudzającego, przy użyciu równań (5.16-5.19).

- Parametr α_{e+h} określa jaka część zaabsorbowanych fotonów wprowadza do układu parę swobodnych nośników (zamiast ekscytonu neutralnego), co może mieć miejsce przy pobudzaniu ponad przerwą energetyczną. Jeśli nie podano inaczej, parametr ten przyjęto $\alpha_{e+h} = 25\,\%$. Niezerowa wielkość tego parametru jest niezbędna do odtworzenia efektu wzmocnienia luminescencji ekscytonu naładowanego występującego w pobliżu koincydencji czasowej impulsów (Rysunek 5.6). Duża wartość parametru α_{e+h} (na przykład 100 %)



Rysunek 5.9: Procesy rozważane w modelu i ich wydajności. (a) Wzbudzenie optyczne nośników. (b) Formowanie ekscytonu neutralnego i ekscytonów naładowanych. (c) Rekombinacja Auger (d) Rekombinacja promienista.

zawyża jednak amplitudę obserwowanego efektu daleko ponad wartości obserwowane w eksperymencie.

Kolejną kategorią procesów są procesy łączenia się elektronów i dziur w ekscyton neutralny oraz łączenia się ekscytonów neutralnych ze swobodnymi nośnikami w ekscyton naładowany. Procesy te przedstawiono schematycznie na Rysunku 5.9b. Wydajność kreacji (wyrażona jako koncentracja utworzonych cząstek przypadająca na jednostkę czasu) ekscytonów neutralnych wynosi $k_X n_e n_h$, ekscytonów naładowanych ujemnie: $k_{CX} n_e n_X$ a ekscytonów naładowanych dodatnio: $k_{CX} n_h n_X$. Procesy te są opisane przez dwa parametry:

- Parametr k_X oznacza szybkość tworzenia ekscytonów neutralnych. Przyjęto stosunkowo wysoką wartość $k_X = 2\gamma = 0.38\,\mathrm{cm^2 s^{-1}}$ aby odtworzyć krótkie czasy formowania ekscytonów widoczne w eksperymencie. Dokładna wartość parametru k_x nie jest kluczowa, ale musi być ona odpowiednio wysoka, aby formowanie ekscytonu naładowanego zachodziło znacznie szybciej niż jego relaksacja.

- Parametr k_{CX} oznacza szybkość tworzenia ekscytonów naładowanych ujemnie oraz ekscytonów naładowanych dodatnio. Przyjęto $k_{CX} = 0.076\,\mathrm{cm^2 s^{-1}}$. Dobór tej wartości był kompromisem pomiędzy potrzebą odtworzenia stosunkowo silnej intensywności luminescencji ekscytonu naładowanego w próbce A (Rysunek 5.1), a potrzebą minimalizowania obserwowanego w symulacji efektu zaniżania czasu zaniku ekscytonu neutralnego spowodowanego zbyt szybką kreacją ekscytonów naładowanych.

Ważną grupą procesów ekscytonowych były procesy związane z rekombinacją Auger zachodząca pomiędzy kompleksami ekscytonowymi (Rysunek 5.9c). Rekombinacja Auger pomiędzy ekscytonami neutralnymi skutkuje zmniejszaniem ich koncentracji z wydajnością γn_X^2. Dodatkowo, uwzględniono rekombinację Auger pomiędzy ekscytonem neutralnym a ekscytonem naładowanym, która powoduje

zmniejszanie każdej z koncentracji z wydajnością $\frac{1}{2}\gamma n_X n_{X^-}$ w przypadku ekscytonu naładowanego ujemnie oraz $\frac{1}{2}\gamma n_X n_{X^+}$ w przypadku ekscytonu naładowanego dodatnio. Rekombinację Auger z udziałem dwóch ekscytonów naładowanych zaniedbano. Uwzględnienie rekombinacji Auger między ekscytonem neutralnym a ekscytonami naładowanymi jest niezbędne dla poprawnego odtworzenia składowej sygnału spektroskopii korelacji wzbudzeń związanej z czasem zaniku ekscytonu naładowanego. Współczynnik Auger $\gamma = 0.19\,\mathrm{cm}^2\mathrm{s}^{-1}$ wyznaczono w podrozdziale 5.4.

W rekombinacji Auger jeden z ekscytonów rekombinuje niepromieniście przekazując swoją energię drugiemu z ekscytonów. W wyniku przekazania tak dużej energii drugi ekscyton dysocjuje. Przyjęto, że po takim zdarzeniu nośniki są wzbudzone do do wyższych podpasm (gdzie relaksują niepromieniście) lub ich energia kinetyczna jest bardzo wysoka, co sprawia, że opuszczają obszar plamki lasera w bardzo krótkim czasie [81]. Za wyjątek uznano nośniki nierównowagowe w ekscytonach naładowanych. Aby zachowane było stałe domieszkowanie próbki przyjęto, że powracają one do puli nośników swobodnych.

Ostatnim typem rozważanych procesów jest rekombinacja promienista (Rysunek 5.9d). Przyjęto czas promienistego zaniku ekscytonu neutralnego $\tau_X = 6.0\,\mathrm{ps}$. Wartość tę dobrano nieznacznie większą, niż czasy zaniku obserwowane przy bezpośrednim pomiarze (5.3). Czasy rekombinacji promienistej mogą być wyższe od eksperymentalnie obserwowanych czasów zaniku, które są skrócone na skutek współistnienia innych, niepromienistych kanałów rekombinacji. Eksperyment przedstawiony na Rysunku 5.14 również pokazuje pewną zmienność czasów charakterystycznych zaniku ekscytonu neutralnego przy różnych mocach pobudzania, najprawdopodobniej związanych z procesami niepromienistym.

W przypadku ekscytonu naładowanego czas ten dobierano z zakresu 42-65 ps ze względu na nieznaczną niejednorodność próbki. Kolejne eksperymenty przeprowadzano w różnych dniach i nie było możliwe osiągnięcie dokładnie tego samego

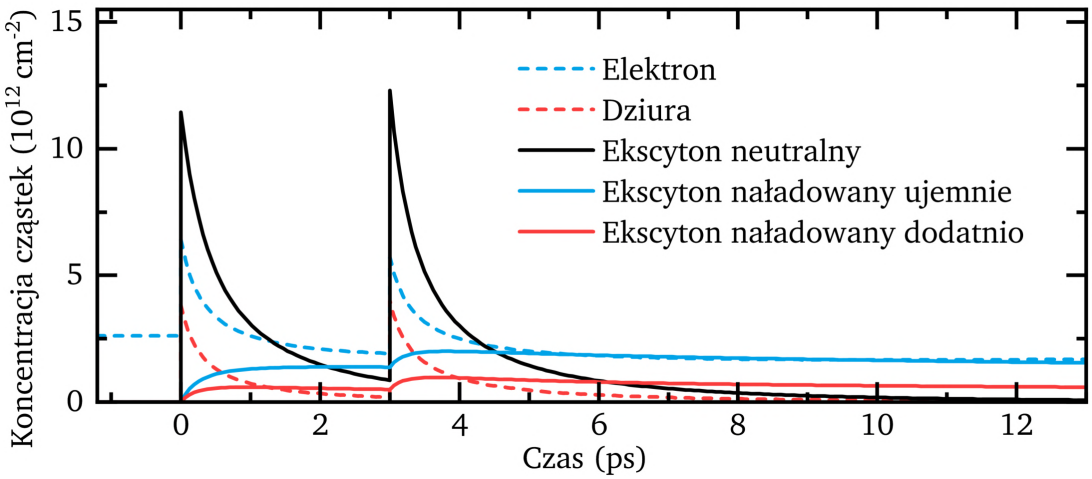
położenia plamki lasera na badanym płatku $MoSe_2$.

Populacje dziur, ekscytonów neutralnych i ekscytonów naładowanych przyjmowano równe zeru na początku symulacji. Zakładano natomiast występowanie niezerowej koncentracji elektronów odpowiadającej naturalnemu domieszkowaniu monowarstwy $MoSe_2$. Wartość koncentracji nierównowagowej n_0 mogła ulegać zmianie dla różnych miejsc na próbce i warunków pomiaru, zatem traktowano ją jako niezależny w każdej symulacji parametr dopasowania. Należy zwrócić uwagę, że w prezentowanym modelu elektrony i dziury są opisane tymi samymi wielkościami fizycznymi, podobnie jak ekscytony naładowane dodatnio i ujemnie. Wybór typu domieszkowania próbki na typ n służy wyłącznie ustaleniu uwagi i nie ma przełożenia na wyniki symulacji. Wpływ wartości koncentracji n_0 na sygnał spektroskopii korelacji wzbudzeń jest opisany w dalszej części tej pracy (Rysunek 5.12).

Kolejnym parametrem dopasowania, tym razem związanym z czysto eksperymentalnym aspektem pomiaru jest współczynnik szacujący średnią jakość przekrycia obu wiązek lasera padającego na próbkę. Jakość przekrycia mogła zależeć od ogniskowania, równoległości wiązek lub od amplitudy drgań układu pomiarowego. Na potrzeby definicji tego parametru potraktowano plamki lasera jako jednorodne na całej swojej powierzchni. Współczynnik q przekrycia wiązek w tym przybliżeniu opisuje stosunek powierzchni objętej przez obie plamki lasera do powierzchni każdej z plamek (przyjmuje on zatem wartości z zakresu 0-1). Korekta o współczynnik przekrycia plamek nie jest stosowana w samej symulacji, ale w obróbce otrzymanego z symulacji profilu pomiaru spektroskopii korelacji wzbudzeń. Korekta:

$$I' = I_\infty - q \cdot (I_\infty - I) \tag{5.21}$$

zmniejsza kontrast obliczonego sygnału przez proporcjonalne zbliżenie jego wartości do wartości w limicie nieskończonej separacji impulsów. Współczynnik q był dobierany niezależnie po każdej symulacji aby zapewnić dopasowanie do danych eksperymentalnych. Przyjęte wartości zmieniały się w zakresie $0.5 - 1.0$. Dość duży



Rysunek 5.10: Koncentracje cząstek uwzględnianych w symulacji w zależności od czasu, przy separacji impulsów równej 3 ps. Moc wiązek pobudzających przyjęto równą $2 \times 85\ \mu$W.

zakres zmienności parametru najprawdopodobniej świadczy o istnieniu efektów nieobjętych przez symulację, które w pośredni sposób były uwzględniane w zawyżonej lub zaniżonej wartości parametru q.

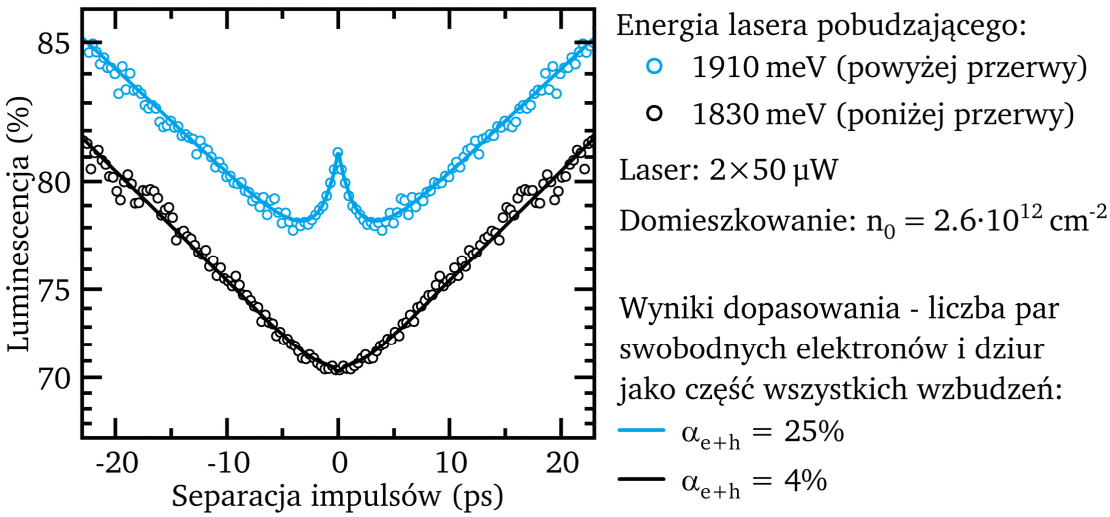
Rysunek 5.10 przedstawia przykład obliczonego numerycznie rozwiązania równań kinetycznych modelu przy dwóch impulsach rozseparowanych czasowo o 2 ps. Aby wyznaczyć intensywności luminescencji kompleksów ekscytonowych, obliczane są całki z odpowiadających im członów rekombinacji promienistej. Tak otrzymane intensywności luminescencji są każdorazowo obliczane dla wielu różnych wartości separacji czasowej impulsów, co pozwala na wykreślenie przebiegu sygnału w symulowanym pomiarze spektroskopii korelacji wzbudzeń.

Wszystkie symulacje przeprowadzane były przy założeniu zerowego czasu trwania impulsu laserowego. Uwzględnienie rzeczywistego kształtu impulsu laserowego powoduje bardzo nieznaczne rozmycie otrzymanych wyników przy jednoczesnym wydłużeniu niezbędnego czasu obliczeniowego.

5.6 Dopasowania do wyników doświadczalnych

Wyniki symulacji numerycznych porównano z wynikami eksperymentalnymi w kilku różnych eksperymentach. Wszystkie eksperymenty przeprowadzono z użyciem próbki A, która była wyposażona w bramkę elektryczną umożliwiającą kontrolę poziomu Fermiego.

5.6.1 Zależność od energii fotonu lasera pobudzającego

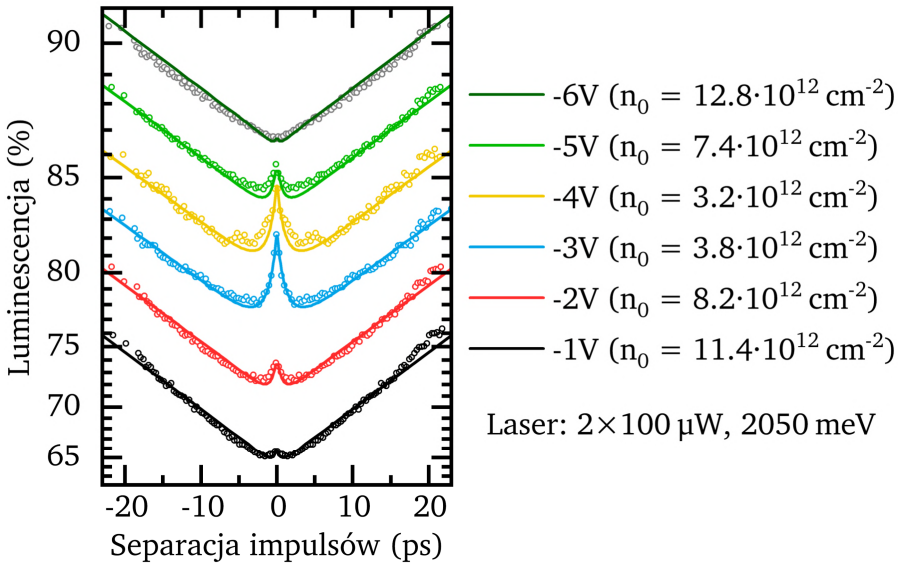


Rysunek 5.11: Porównanie profili spektroskopii korelacji wzbudzeń z ich symulacjami numerycznymi. Dla czytelności krzywe rozsunięto względem siebie wzdłuż osi pionowej. W symulacji przyjęto wartość parametru koncentracji domieszkowania monowarstwy $MoSe_2$ równą $n_0 = 2.6 \cdot 10^{12} cm^{-2}$.

Pierwszy z przeprowadzonych eksperymentów dotyczy jakościowej zmiany kształtu sygnału ekscytonu naładowanego, która występuje przy przejściu z energią pobudzania powyżej energii przerwy energetycznej $MoSe_2$. Aby sprawdzić stosowalność modelu w tym kontekście, wybrano dwa profile eksperymentalne zmierzone na próbce A przy dwóch energiach pobudzania najbliższych przerwie energetycznej, a następnie przeprowadzono symulacje numeryczne (Rysunek 5.11). Parametrem,

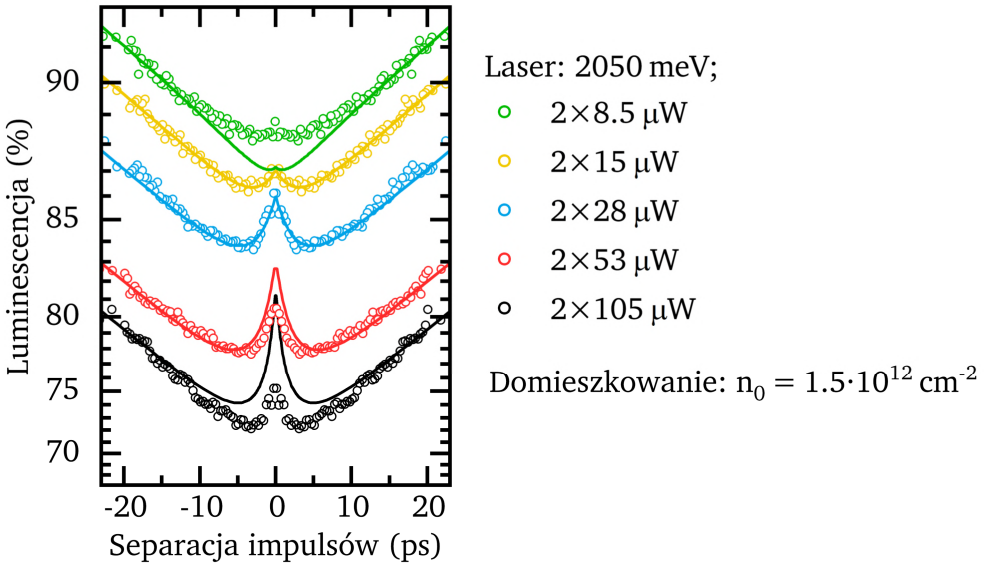
który zmieniano między dwoma symulacjami była liczba generowanych par swobodnych elektronów i dziur wyrażona jako odsetek wszystkich wzbudzeń. W pomiarze z pobudzaniem poniżej przerwy energetycznej można oczekiwać, że wszystkie wzbudzenia będą miały formę ekscytonów neutralnych, podczas gdy przy pobudzaniu powyżej przerwy będą kreowane również swobodne elektrony i dziury. Wyniki symulacji numerycznych są zgodne z tą interpretacją. Dopasowana wartość parametru opisującego liczbę tworzonych swobodnych nośników wyniosła $\alpha_{e+h} = 4\%$ w przypadku pobudzania poniżej przerwy energetycznej oraz $\alpha_{e+h} = 25\,\%$ w przypadku pobudzania powyżej przerwy energetycznej. W drugim przypadku wartość ta jest znacznie mniejsza niż $100\,\%$. Może to być związane z formowaniem się ekscytonów neutralnych jeszcze w trakcie relaksacji swobodnych nośników do ich najniżej energetycznych stanów.

5.6.2 Zależność od koncentracji nośników swobodnych



Rysunek 5.12: Zależność sygnału spektroskopii korelacji wzbudzeń od napięcia bramki wraz z dopasowaniem symulacji numerycznych pozwalających na oszacowanie koncentracji nośników swobodnych w strukturze. Dla czytelności krzywe rozsunięto względem siebie wzdłuż osi pionowej. Próbka pozostawała w reżimie neutralnym (zdefiniowanym na Rysunku 4.2) dla wszystkich zbadanych napięć bramki, jednak zmianie ulegała koncentracja domieszkowania n_0.

Zmieniając napięcie bramki próbki można zaobserwować (Rysunek 5.12), że efekt wzmocnienia luminescencji ekscytonu naładowanego występuje wyłącznie w wąskim zakresie napięć bramki, mimo, że próbka w każdym przypadku wciąż znajdowała się w reżimie neutralnym (patrz: Rysunek 4.2). Symulacje numeryczne pokazują, że zmianie mogła ulegać koncentracja nośników domieszkowych w próbce osiągając minimum przy napięciach bramki około 3-4 V. Obfitość wolnych nośników ładunku zmniejsza znaczenie niewielkiej dodatkowej populacji wytworzonej przez drugi impuls laserowy, osłabiając obserwowany efekt.



Rysunek 5.13: Porównanie profili spektroskopii korelacji wzbudzeń z odpowiadającymi im symulacjami numerycznymi przy różnych mocach lasera pobudzającego. Parametr domieszkowania n_0 dobrano, aby odtworzyć pomiar przy mocach wiązek lasera pobudzającego równych 2×28 μW.

5.6.3 Zależność od mocy pobudzania

Kolejnym parametrem, który można kontrolować w warunkach eksperymentalnych jest moc wiązek lasera pobudzającego. Na Rysunku 5.13 przedstawiono pomiar sygnału spektroskopii korelacji wzbudzeń zmierzony dla kilku różnych mocy pobudzania. Można zaobserwować, że efekt wzmocnienia luminescencji ekscytonu naładowanego jest silny tylko dla mocy wiązek większych od 2×28 μW i szybko słabnie dla niższych mocy. Symulacje numeryczne przeprowadzono dobierając parametry symulacji aby uzyskać zgodność z pomiarem wykonanym przy mocach 2×28 μW, a następnie przeprowadzono symulacje dla innych wartości parametru mocy pobudzania. Symulacje odtwarzają zanik efektu przy niewielkich mocach pobudzania, jednak wykazują ilościowo charakter zmienności nie odtwarzając w pełni danych eksperymentalnych.

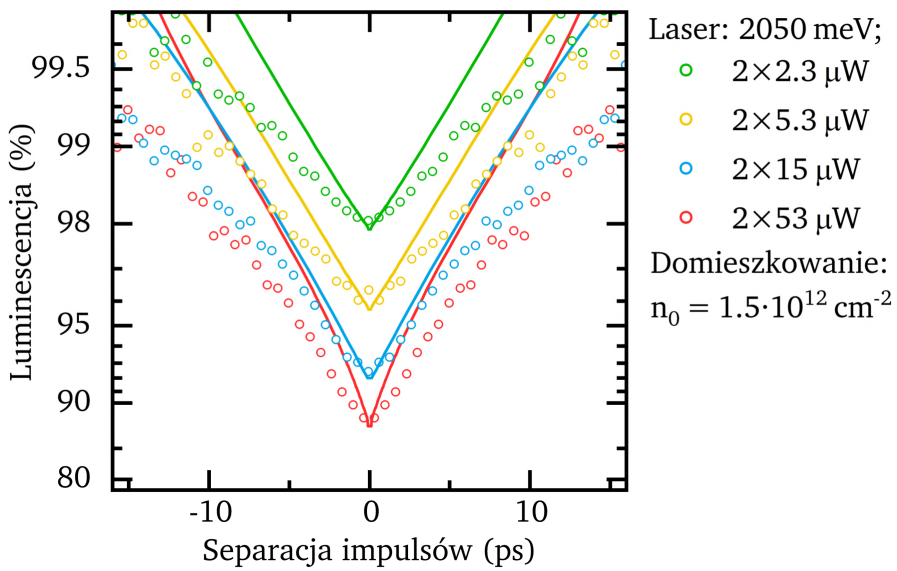
5.7 Ograniczenia modelu

Przeprowadzone badania potwierdziły zdolność modelu do odtwarzania głównych wyników eksperymentalnych w kilku różnych scenariuszach pomiarowych. W niektórych aspektach jednak zgodność jest tylko jakościowa. Jednym z problemów związanych z przyjętym modelem jest otrzymywany w symulacji stosunek intensywności luminescencji ekscytonu naładowanego do intensywności luminescencji ekscytonu neutralnego. W próbce A ekscyton naładowany wykazywał kilkukrotnie silniejszą luminescencję od ekscytonu neutralnego (Rysunek 5.1). W symulacji nie było możliwe odtworzenie takiego stosunku intensywności luminescencji. Dla przyjętych parametrów symulacje przewidywały, że liczba rekombinacji promienistych ekscytonu naładowanego jest około dwukrotnie mniejsza niż liczba rekombinacji promienistych ekscytonu neutralnego.

Możliwe, że konieczne jest rozszerzenie modelu o proces relaksacji energetycznej nośników lub kompleksów ekscytonowych, a co za tym idzie także o zróżnicowane opisy oddziaływań nośników na różnych etapach relaksacji. Innym efektem fizycznym nieuwzględnionym w symulacji może być nieporządek kulombowski prowadzący do rozseparowania przestrzennego obszarów wykazujących głównie luminescencję ekscytonu naładowanego od obszarów z luminescencją ekscytonu neutralnego. Stosunek powierzchni tych obszarów może ulegać zmianie wraz ze zmianą napięcia bramki lub mocy pobudzania.

Mimo zaniżania przez symulację wartości intensywności ekscytonu naładowanego, parametr szybkości formowania ekscytonu naładowanego k_{CX} był na tyle wysoki, że powodował zauważalne skrócenie czasu życia ekscytonu neutralnego. Na rysunku 5.14 przedstawiono porównanie profili pomiaru spektroskopii korelacji zmierzonych na ekscytonie neutralnym z odpowiadającymi im profilami obliczonymi w symulacji. Parametry symulacji są takie same jak w pomiarach zależności od mocy pobudzania na rysunku 5.13.

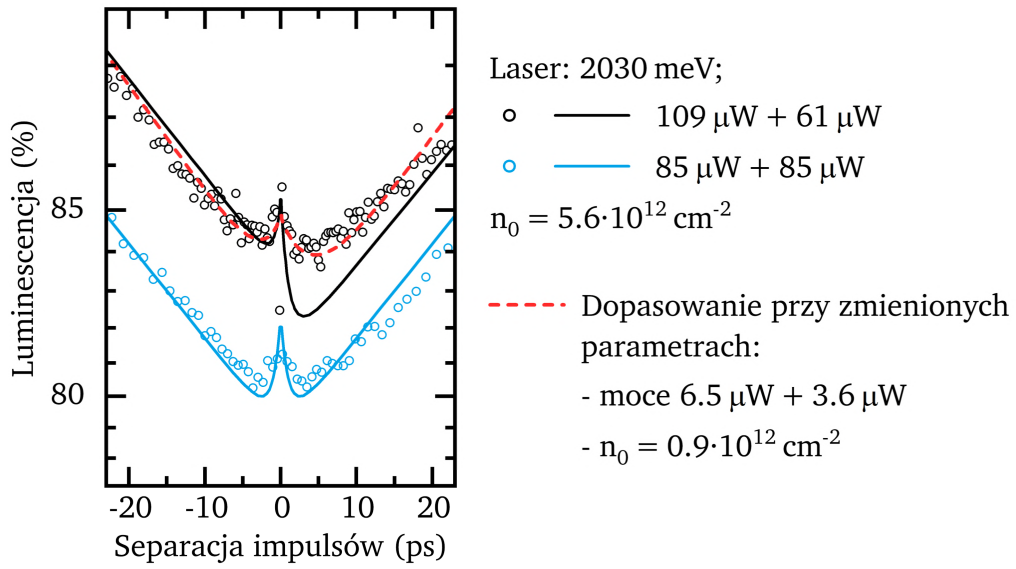
Innym eksperymentem pokazującym ilościową niezgodność wyników doświad-



Rysunek 5.14: Porównanie profili spektroskopii korelacji wzbudzeń zmierzonych na rezonansach ekscytonu neutralnego z odpowiadającymi im symulacjami numerycznymi przy różnych mocach lasera pobudzającego, przy tych samych parametrach symulacji co w symulacjach przedstawionych na rysunku 5.13.

czalnych z przewidywaniami modelu jest pomiar spektroskopii korelacji wzbudzeń wykonany przy dwóch wiązkach impulsów laserowych o niejednakowych mocach. Na rysunku 5.15 przedstawiono wyniki pomiarów otrzymanych przy stosunkach mocy wiązek lasera równych 1:1 oraz 1:1.8, przy zachowaniu łącznej mocy równej 170 μW. Efekt asymetrii sygnału względem zamiany kolejności impulsów jest widoczny w danych eksperymentalnych, jednak jest on znacznie słabszy niż asymetria przewidziana przez symulacje numeryczne. Jedynie znaczne zmniejszenie wartości parametru określającego moc lasera pobudzającego pozwala z dobrą dokładnością odtworzyć wynik eksperymentalny.

Ograniczeniem praktycznym modelu jest również silna korelacja pomiędzy doborem wartości parametru szybkości formowania się ekscytonów naładowanych (k_{CX}) a doborem wartości parametru koncentracji domieszkowania próbki (n_0). Z tego powodu przedstawione symulacje nie są narzędziem wystarczającym do



Rysunek 5.15: Porównanie profili spektroskopii korelacji wzbudzeń dla identycznych oraz dla różnych mocy dwóch wiązek lasera. Symulacja przewiduje znacznie większą asymetrię sygnału, niż obserwowana eksperymentalnie. Przerywaną linią zaznaczono najlepsze dopasowanie otrzymane dzięki założeniu w symulacji niskiej (niezgodnej z warunkami eksperymentu) mocy lasera pobudzającego.

wyznaczenia koncentracji domieszkowej n_e, mimo możliwości jej jakościowego szacowania przez odczytanie parametru najlepszego dopasowania (Rysunek 5.12).

5.8 Podsumowanie

Niniejszy rozdział był poświęcony możliwościom płynącym z zastosowania techniki spektroskopii korelacji wzbudzeń do badania dynamiki procesów ekscytonowych w monowarstwie $MoSe_2$. Spektroskopia korelacji wzbudzeń może być stosowana jako proste narzędzie służące oszacowaniu ekscytonowych czasów zaniku lub jako metoda na badanie złożonych procesów polegających na wzajemnym oddziaływaniu populacji nośników, ekscytonów neutralnych lub ekscytonów naładowanych.

W pierwszej części tego rozdziału przedstawiono możliwe mechanizmy stojące za podliniowym charakterem emisji fotoluminescencji w wysokich mocach pobudzania. Zależnie od dominującego mechanizmu, pomiar czasów zaniku stanów ekscytonowych w ujęciu uproszczonym spektroskopii korelacji wzbudzeń może być ścisły (w przypadku modelu ograniczonej puli stanów ekscytonowych), lub (przy założeniu dominującego wpływu rekombinacji Auger) może być słuszny tylko w granicy rozwinięcia względem niewielkich mocy pobudzania lub znacznych separacji impulsów. Pomiary przeprowadzone w tych samych warunkach techniką spektroskopii korelacji wzbudzeń i przy użyciu kamery smugowej pokazują pełną zgodność wyników liczbowych. Zgodność zachodzi dla obu zbadanych próbek i dla obu widocznych w widmie luminescencji kompleksów ekscytonowych.

W drugiej części rozdziału zapostulowano model formowania i rekombinacji kompleksów ekscytonowych mający na celu opisanie otrzymanych przebiegów pomiaru spektroskopii korelacji wzbudzeń w pełnym zakresie wartości separacji czasowej impulsów i w różnych warunkach pomiarowych. Zjawisko wzmocnienia intensywności luminescencji ekscytonu naładowanego w pobliżu koincydencji czasowej impulsów laserowych stanowi podstawę do zidentyfikowania najważniejszych procesów formowania i rekombinacji kompleksów ekscytonowych. Równania kine-

tyczne opisujące populacje nośników swobodnych, ekscytonów neutralnych oraz ekscytonów naładowanych obu znaków pozwalają na jakościowe odtworzenie danych eksperymentalnych uzyskanych we wszystkich przeprowadzonych eksperymentach. W granicach modelu nie jest jednak możliwe ilościowe opisanie obserwowanego w eksperymencie stosunku intensywności linii ekscytonu neutralnego i naładowanego. Ponadto, przyjęty mechanizm formowania ekscytonu naładowanego zaburza czasy życia ekscytonu neutralnego.

Rozszerzenie lub zmiana założeń modelu może w przyszłości pozwolić na pełny (również pod względem ilościowym) opis wyników eksperymentalnych. Model numeryczny stanie się wtedy cennym narzędziem pozwalającym wyznaczyć wartości istotnych stałych opisujących próbkę i oddziaływania nośników, takich jak koncentracja domieszkowanych nośników ładunku (Rysunek 5.12) lub stałe opisujące szybkość formowania i rekombinacji kompleksów ekscytonowych.

Rozdział 6

Relaksacja wzbudzeń w próbkach epitaksjalnych $MoSe_2$

Badania podstawowe dichalkogenków metali przejściowych zwykle przeprowadza się przy wykorzystaniu próbek eksfoliowanych, które zapewniają względną łatwość otrzymywania struktur o bardzo dobrych właściwościach optycznych [88, 89, 90, 91]. Wraz ze zwiększającym się zrozumieniem zjawisk i mechanizmów rządzących tą klasą materiałów, coraz bliższa staje się perspektywa zastosowań praktycznych. Proces eksfoliacji – najpowszechniej wykorzystywany – ma jednak ograniczoną skalowalność oraz cechuje go duża niepowtarzalność i niejednorodność właściwości optycznych. Znacznie utrudnione jest więc zastosowanie eksfoliacji w przemysłowym procesie produkcyjnym.

Techniki takie jak epitaksja z wiązki molekularnej (Molecular Beam Epitaxy - MBE) lub chemiczne osadzanie z fazy gazowej (Chemical Vapour Deposition - CVD), które są wolne od tych wad, do niedawna pozwalały na uzyskanie tylko struktur charakteryzujących się znacznym poszerzeniem spektralnym [92, 93, 94], co uniemożliwiało obserwację większości interesujących efektów optycznych. Ponadto, dotąd najbardziej zaawansowana w rozwoju technika CVD jest niekompatybilna ze strukturami półprzewodnikowymi ze względu na ze względu na nieuniknioną wysoką temperaturę wzrostu. Dopiero w ostatnich latach technologia wzrostu dichalkogenków metali przejściowych przy użyciu techniki MBE została rozwinięta do poziomu przy którym możliwe jest wytwarzanie jednorodnych warstw o wysokiej jakości optycznej i wąskich liniach emisyjnych [41].

Krótkie czasy życia i relaksacji ekscytonów obserwowane w monowarstwach półprzewodzących dichalkogenków metali przejściowych [95, 96, 97, 98] są obiecujące w perspektywie zastosowań w optyce nieliniowej [99]. Możliwe zastosowania obejmują generację wyższych harmonicznych [100, 101], generację fal terahercowych [102], wzmocnienie parametryczne [103] lub źródła światła w nanoskali [42, 103]. Takie procesy często wymagają kontroli nad charakterystycznymi czasami relaksacji procesów ekscytonowych.

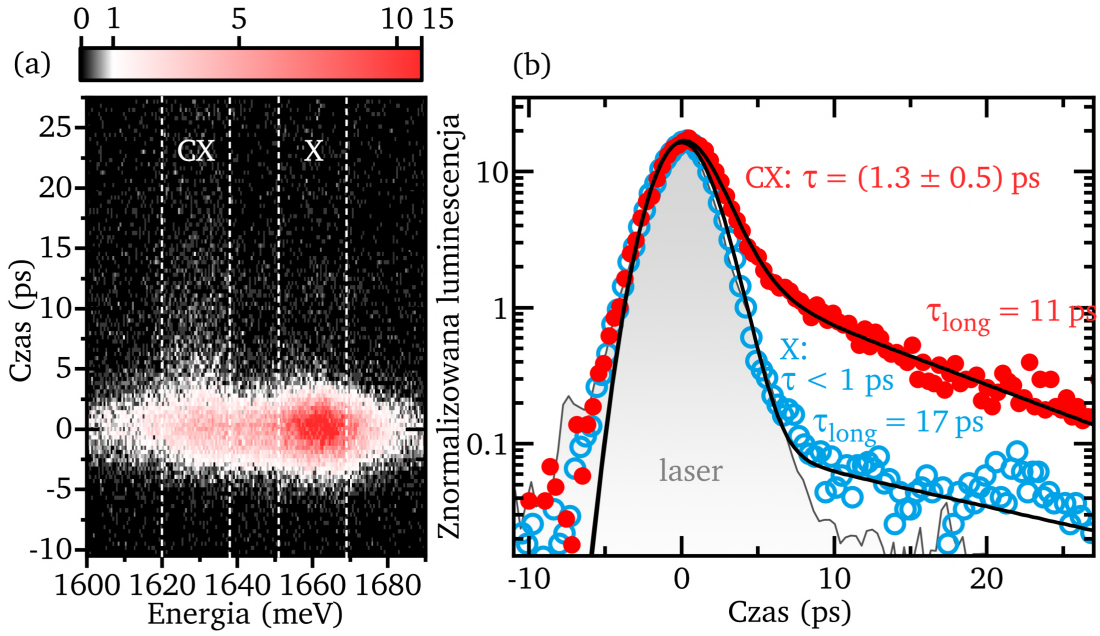
W niniejszym rozdziale zaprezentowano różne podejścia eksperymentalne do problemu pomiaru ekscytonowych czasów zaniku w wytworzonej epitaksjalnie monowarstwie $MoSe_2$. Szczegóły procesu wzrostu próbek badanych w tym rozdziale zostały opisane w Rozdziale 2.3 oraz w referencji [41].

6.1 Bezpośredni pomiar czasów zaniku fotoluminescencji

Przeprowadzone przy użyciu kamery smugowej pomiary rozdzielonej w czasie fotoluminescencji pobudzanej laserem impulsowym o długości fali 610 nm, mocy 100 μW i częstości repetycji 75.5 MHz pokazują, że czasy życia zarówno ekscytonu neutralnego (X), jak i ekscytonu naładowanego (CX) są bardzo krótkie, a profil luminescencji oprócz szybkiego zaniku zawiera także dodatkową, dłuższą składową czasową (rys. 6.1). Do danych pomiarowych dopasowano zanik dwuwykładniczy opisany równaniem:

$$I(t) = \frac{A}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{B}{\tau_{\text{long}}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{long}}}\right). \tag{6.1}$$

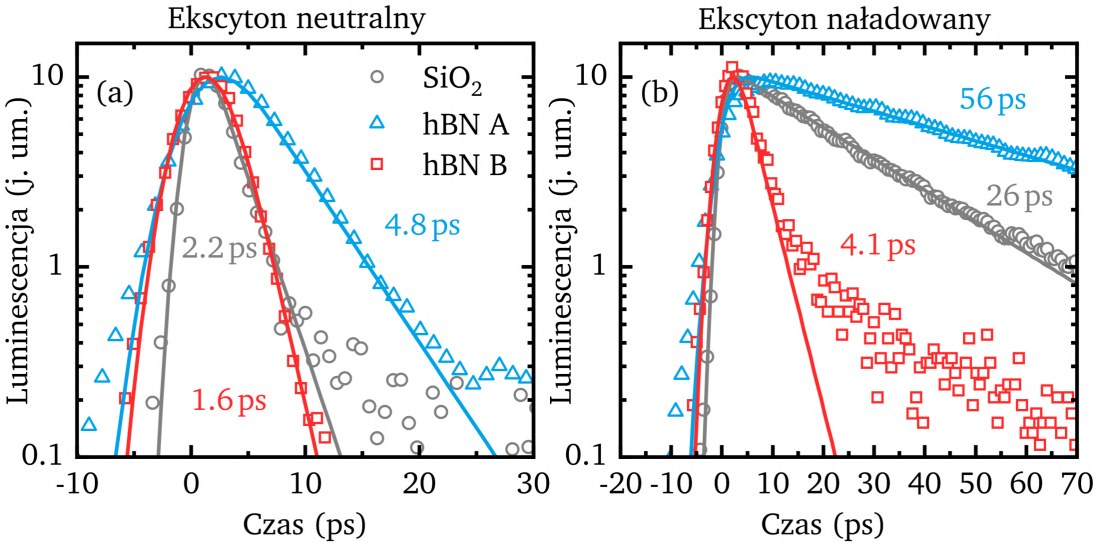
Dopasowanie przeprowadzano w splocie z funkcją odpowiedzi impulsowej układu eksperymentalnego. Funkcję odpowiedzi impulsowej przybliżono przez przebieg gaussowski o szerokości odpowiadającej zmierzonemu eksperymentalnie profilowi kształtu impulsu lasera (Rys. 6.1).



Rysunek 6.1: (a) Zmierzona przy użyciu kamery smugowej czasoworozdzielcza mapa zaniku luminescencji monowarstwy $MoSe_2$ wyhodowanej metodą MBE. Przerywanymi liniami zaznaczono zakresy widmowe odpowiadające ekscytonowi naładowanemu i neutralnemu. (b) Profile zaniku luminescencji ekscytonu neutralnego (symbole otwarte) i naładowanego (symbole pełne). Linie ciągłe: dopasowanie zaniku podwójnie wykładniczego w splocie z funkcją odpowiedzi impulsowej układu pomiarowego. Profil impulsu laserowego zmierzony przy użyciu kamery smugowej przedstawiono jako szary obszar.

Czasy życia τ szybkich składników sygnału fotoluminescencji rezonansów ekscytonowych są na granicy rozdzielczości kamery smugowej, co pozwala jedynie na zgrubne oszacowanie ich wartości. Z dopasowania można wywnioskować, że czas zaniku ekscytonu neutralnego jest krótszy niż 1 ps, a czas zaniku ekscytonu naładowanego wynosi najprawdopodobniej pomiędzy 0.8 ps a 1.8 ps.

Obie otrzymane w tym oszacowaniu wartości są znacznie mniejsze, niż czasy życia obserwowane dla eksfoliowanych monowarstw, zarówno w porównaniu do monowarstw $MoSe_2$ leżących na podłożu z tlenku krzemu jak i dla monowarstw enkapsulowanych azotkiem boru. Wartości ekscytonowych czasów życia w próbkach



Rysunek 6.2: Profile zaniku luminescencji ekscytonu neutralnego (a) oraz naładowanego (b) eksfoliowanych próbek zawierających monowarstwy $MoSe_2$. Okręgi: monowarstwa eksfoliowana na podłoże krzemowe z warstwą tlenku krzemu o grubości 90 nm. Trójkąty: próbka enkapsulowana azotkiem boru, w strukturze z bramką elektryczną, wprowadzona w Rozdziale 2.2 i oznaczona symbolem *A* w Rozdziale 5. Kwadraty: druga próbka z monowarstwą $MoSe_2$ enkapsulowaną azotkiem boru (próbka B w Rozdziale 5).

eksfoliowanych nie są dobrze określone i mogą się znacząco różnić w zależności od jakości oraz otoczenia fotonicznego monowarstwy. Typowy czas życia ekscytonu neutralnego wynosi pomiędzy 1.5 ps a 10 ps, a ekscytonu naładowanego od 5 ps do 100 ps. Przedstawione oszacowanie oparte jest na doniesieniach literaturowych [82, 83] oraz na bezpośrednich pomiarach wykonanych na różnych próbkach eksfoliowanych (Rys. 6.2).

Oprócz krótkiej składowej czasowej dwuwykładniczego profilu zaniku luminescencji próbki wyhodowanej metodą epitaksji z wiązek molekularnych widoczna jest również dłuższa składowa o czasie charakterystycznym pomiędzy 10 ps a 20 ps. Mechanizm powstania takiej składowej może wynikać z procesu powolnej relaksacji wzbudzeń z pewnej puli długożyjących stanów zlokalizowanych do krótkożyjących ekscytonów swobodnych. Efekt ten może wynikać ze znacznej gęstości stanów defektowych powstałych w wyniku epitaksjalnej metody wzrostu i charakterystycznej struktury mikroskopowej otrzymanych monowarstw [41].

6.2 Czasy zaniku w spektroskopii korelacji wzbudzeń

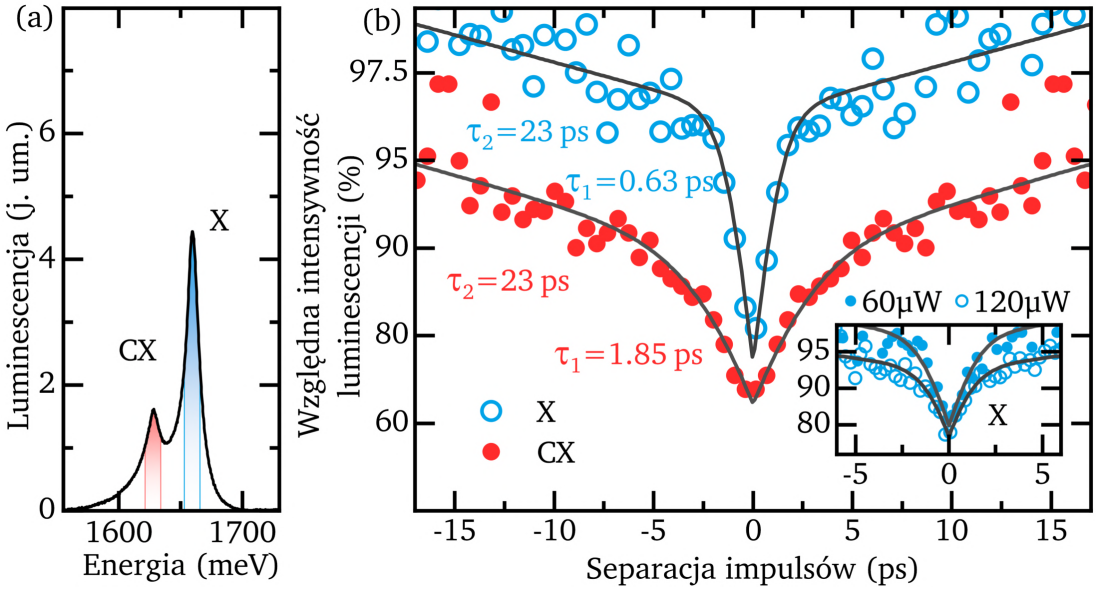
Ilościowe badanie procesów w skali czasowej pojedynczej pikosekundy wymaga metody eksperymentalnej o wyższej rozdzielczości czasowej niż rozdzielczość kamery smugowej. W badanych próbkach pik ekscytonu naładowanego jest trudny do zaobserwowania w widmie odbicia [41], zatem klasyczne metody pompa-sonda nie mogą znaleźć tu zastosowania. Naturalnym rozwiązaniem w takim wypadku jest zastosowanie metody spektroskopii korelacji wzbudzeń [40, 39], której szerzej poświęcony został rozdział 5 niniejszej pracy. Zastosowanie tej metody może pozwolić na osiągnięcie rozdzielczości czasowej porównywalnej z długością impulsu laserowego, czyli około 200 fs.

Czasy charakterystyczne spodziewane w tym eksperymencie są krótkie, co utrudnia złożoną analizę oddziaływań między różnymi kompleksami ekscytonowymi. W niniejszym rozdziale metoda spektroskopii korelacji wzbudzeń zostanie zastoso-

wana wyłącznie jako narzędzie służące do oszacowania czasów charakterystycznych zaniku kompleksów ekscytonowych.

W pomiarze spektroskopii korelacji wzbudzeń widmo luminescencji mierzone jest w postaci uśrednionej w czasie, przy nierezonansowym pobudzaniu próbki dwoma ciągami impulsów pochodzących z lasera impulsowego. W prezentowanych eksperymentach całkowita intensywność luminescencji linii ekscytonowych jest mierzona dla różnych opóźnień pomiędzy ciągami impulsów. Pomiar metodą spektroskopii korelacji wzbudzeń jest możliwy, jeżeli zależność intensywności luminescencji od efektywnej chwilowej mocy pobudzania nie jest liniowa. Ze względu na krótkie spodziewane czasy charakterystyczne i wiążącą się z nimi trudność w szczegółowej analizie otrzymanych przebiegów, zostanie zastosowana przybliżona interpretacja wyników uzasadniona obszerniej w rozdziale 5.1. Czasy charakterystyczne w przebiegach otrzymanych metodą spektroskopii korelacji wzbudzeń będą utożsamiane z czasami życia obserwowanych kompleksów ekscytonowych.

Monowarstwę $MoSe_2$ badaną wcześniej przy użyciu kamery smugowej poddano pomiarowi metodą spektroskopii korelacji wzbudzeń. Wynik pomiaru przedstawiono na rysunku 6.3. Intensywność luminescencji neutralnego i naładowanego rezonansu ekscytonowego podczas pomiaru była uśredniana w zakresie widmowym zaznaczonym na rysunku 6.3a i badana z różnymi opóźnieniami czasowymi wprowadzanymi pomiędzy ciągami impulsów laserowych. Zaobserwowane dwuwykładnicze profile czasowe (Rysunek 6.3b) są zbliżone do profilów zaniku luminescencji zmierzonych przy użyciu kamery smugowej. Charakterystyczne czasy krótkich składowych sygnału są równe: 0.63 ps dla ekscytonu neutralnego oraz 1.85 ps dla ekscytonu naładowanego. Wartości te są zgodne z bezpośrednimi pomiarami czasu zaniku luminescencji wykonanymi za pomocą kamery smugowej, co dowodzi, że obserwowane metodą spektroskopii korelacji wzbudzeń przebiegi są bezpośrednio związane z czasami życia nośników również w przypadku próbek epitaksjalnych.

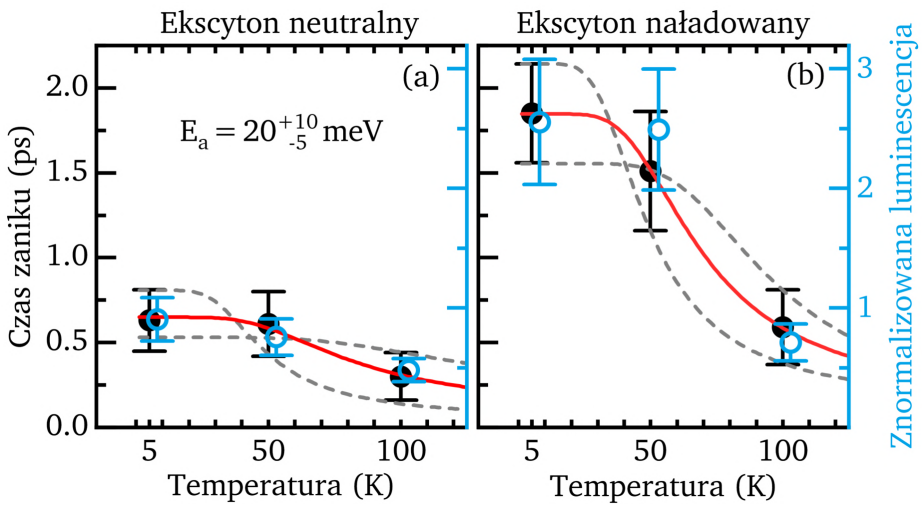


Rysunek 6.3: (a) Widmo luminescencji monowarstwy $MoSe_2$ wytworzonej metodą epitaksji z wiązek molekularnych. (b) Sygnał spektroskopii korelacji wzbudzeń zmierzony w zaznaczonych w panelu (a) zakresach widmowych odpowiadających ekscytonowi neutralnemu (X) i naładowanemu (CX) w temperaturze 5 K. Intensywność luminescencji jest znormalizowana do intensywności zmierzonej przy bardzo dużej separacji czasowej impulsów. Panel wewnętrzny: porównanie sygnału spektroskopii korelacji wzbudzeń przy pobudzaniu wiązkami o mocy 60 μW każda oraz sygnału zebranego przy pobudzaniu wiązkami o mocy 120 μW każda.

6.3 Termicznie aktywowane kanały rekombinacji

Narzędzie umożliwiające pomiar wyjątkowo krótkich czasów życia obserwowanych w próbkach epitaksjalnych pozwala na zidentyfikowanie niektórych mechanizmów stojących za tak silnym przyspieszeniem dynamiki. Jednym z możliwych podejść jest zbadanie wpływu temperatury na dynamikę rekombinacji, co może ujawnić istnienie termicznie aktywowanych kanałów rekombinacji niepromienistej.

Pomiary metodą spektroskopii korelacji wzbudzeń pokazują, że zwiększenie temperatury powoduje dalsze skrócenie czasów zaniku ekscytonu neutralnego i naładowanego (Rysunek 6.4a-b). Skróceniu czasu zaniku towarzyszy proporcjonalny spadek całkowitej intensywności sygnału luminescencji.



Rysunek 6.4: Porównanie czasów zaniku sygnału spektroskopii korelacji wzbudzeń zmierzonego dla neutralnych (a) i naładowanych (b) ekscytonów (wypełnione punkty) z ich całkowitą intensywnością luminescencji (otwarte punkty, nieznacznie przesunięte w skali poziomej dla ułatwienia odczytu), przedstawione w zależności od temperatury. Pionowa skala intensywności luminescencji została znormalizowana na każdym z paneli, aby odpowiadała skali czasowej. Linie: dopasowania równania Arrheniusa z parametrem energii aktywacji równym $E_a = 20$ meV (linia ciągła) oraz $E_a = 15$ meV i $E_a = 30$ meV (linie przerywane).

Korelacja pomiędzy czasem życia i całkowitą intensywnością luminescencji świadczy o istnieniu silnych, aktywowanych termicznie niepromienistych kanałów rekombinacji. Można opisać to zjawisko ilościowo rozważając dwa procesy odpowiadające za rekombinację. Jednym z nich jest czynnik opisujący szybkość rekombinacji w granicy niskich temperatur, oznaczony przez τ_0^{-1}. Drugi z nich jest dodatkowym, termicznie aktywowanym składnikiem opisanym równaniem Arrheniusa:

$$\tau_1^{-1} = A \exp \frac{-E_a}{k_B T}. \tag{6.2}$$

Całkowita szybkość zaniku zależeć zatem będzie od temperatury w następujący sposób:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + \tau_1^{-1} = \tau_0^{-1} + A \exp \frac{-E_a}{k_B T} \tag{6.3}$$

Równanie (6.3) dopasowano do danych eksperymentalnych przedstawionych na Rys. 6.4a-b i otrzymano energię aktywacji procesów niepromienistych równą $E_a = 20^{+10}_{-5}$ meV. Wartość energii aktywacji E_a była wspólna w dopasowaniach dla ekscytonu neutralnego i naładowanego na Rysunku 6.4a i Rysunku 6.4b.

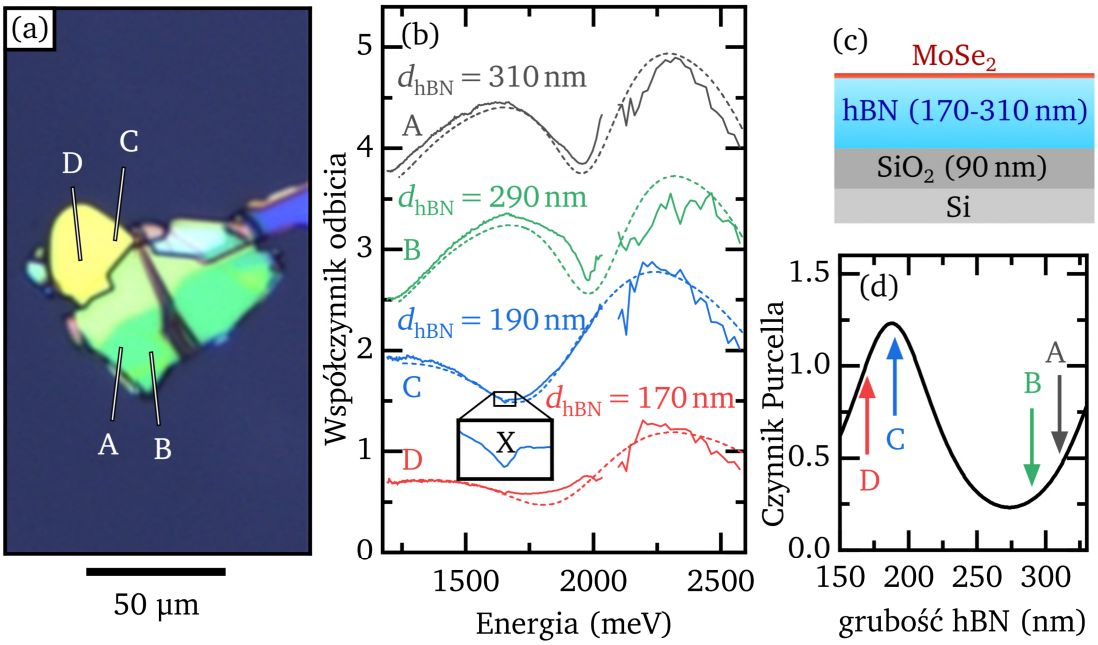
6.4 Kanały rekombinacji promienistej i niepromienistej

Wprowadzony w poprzednim podrozdziale niskotemperaturowy parametr opisujący szybkość rekombinacji w niskich temperaturach (poniżej progu aktywacji termicznej) może mieć naturę zarówno promienistą jak i niepromienistą. Czynnik τ_0^{-1} opisujący szybkość niskotemperaturowych procesów rekombinacji może być opisany jako suma składowej promienistej (τ_γ^{-1}) i niepromienistej (τ_{NR}^{-1}):

$$\tau_0^{-1} = \tau_\gamma^{-1} + \tau_{\mathrm{NR}}^{-1} \tag{6.4}$$

Aby określić wpływ każdego ze składników, niezbędne jest znalezienie sposobu na kontrolowaną zmianę wartości jednego z nich. Takim sposobem może być zmiana środowiska fotonicznego monowarstwy. Oczekuje się, że szybkość zaniku promienistego będzie silnie zależała od grubości dolnej warstwy hBN ze względu na efekt Purcella [83]. Zakładając, że efekty niepromieniste pozostają niezmienne niezależnie od środowiska fotonicznego, można określić, czy w niskich temperaturach dominującym mechanizmem rekombinacji są kanały promieniste czy niepromieniste.

Rysunek 6.5a przedstawia zdjęcie mikroskopowe próbki zawierającej warstwy hBN o różnej grubości na których wyhodowano monowarstwę $MoSe_2$. Do badań wybrano cztery punkty na próbce. W dwóch z tych punktów w widmie odbicia widoczna jest silna destruktywna interferencja dla długości fali odpowiadającej rezonansom ekscytonowym w $MoSe_2$, natomiast w pozostałych dwóch punktach

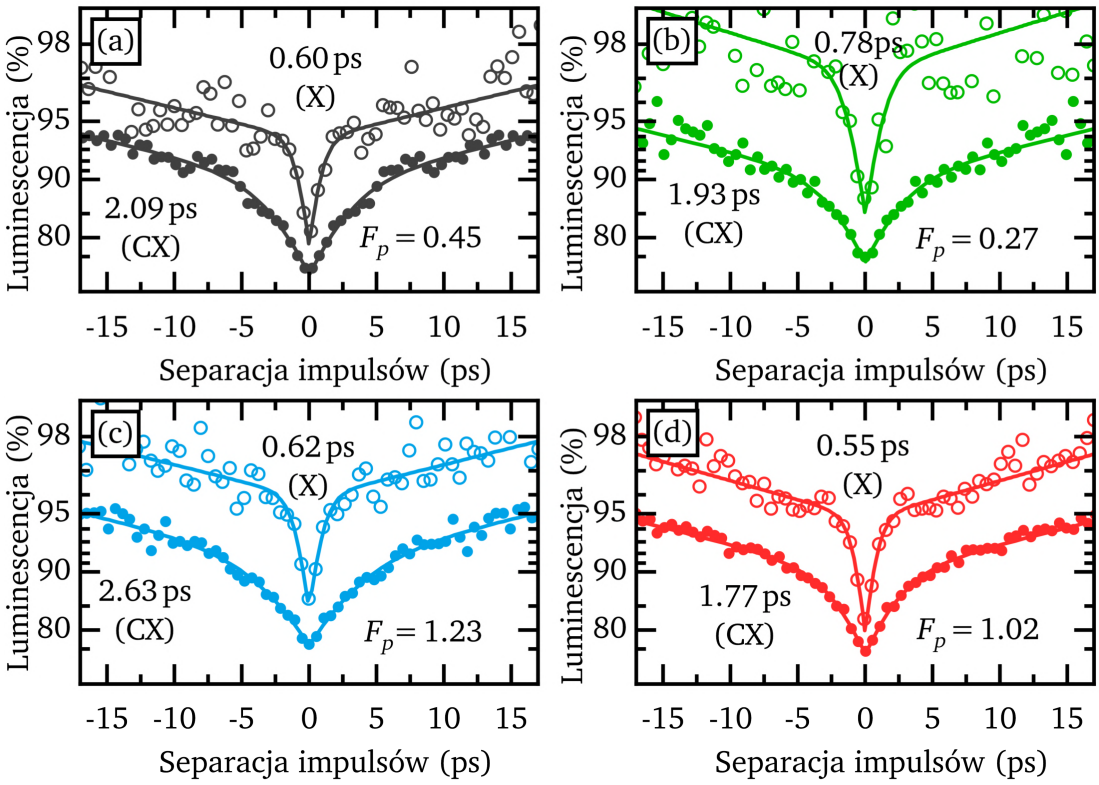


Rysunek 6.5: (a) Zdjęcie mikroskopowe próbki z monowarstwą $MoSe_2$ wytworzoną na płatku hBN z tarasami o różnej grubości. (b) Linie ciągłe: Widma odbicia próbki w punktach zaznaczonych na zdjęciu na panelu (a). Linie przerywane: wynik symulacji widma odbicia wykorzystany do wyznaczenia grubości hBN. (c) Model struktury dla którego przeprowadzane są obliczenia czynnika Purcella. (d) Czynnik Purcella obliczony dla różnych grubości warstwy hBN. Strzałkami zaznaczono grubości warstwy hBN wyznaczone na podstawie symulacji.

ta interferencja jest konstruktywna (Rysunek 6.5b). Porównanie widm zmierzonych eksperymentalnie z wynikami symulacji numerycznych pozwala na określenie grubości warstwy hBN bezpośrednio pod badanym punktem. Przedstawione na Rysunku 6.5b symulacje widma odbicia zostały wykonane przez Aleksandra Rodka.

Z punktu widzenia dynamiki procesów radiacyjnych najważniejszym parametrem opisującym otoczenie fotoniczne jest współczynnik Purcella. Współczynnik Purcella F_p jest w tej pracy obliczany zgodnie z równaniami S35-S38 w *Supplementary Information* w publikacji H.H. Fang et. al. [83]. Na podstawie wyznaczonych na Rysunku 6.5b grubości hBN obliczono współczynniki Purcella. Dwa z wybranych miejsc na próbce charakteryzowały się niskimi wartościami współczynnika Purcella:

0.45 i 0.27 (punkty A, B na Rysunku 6.5), podczas gdy dwa pozostałe wysokimi wartościami: 1.23 i 1.02 (punkty C, D).

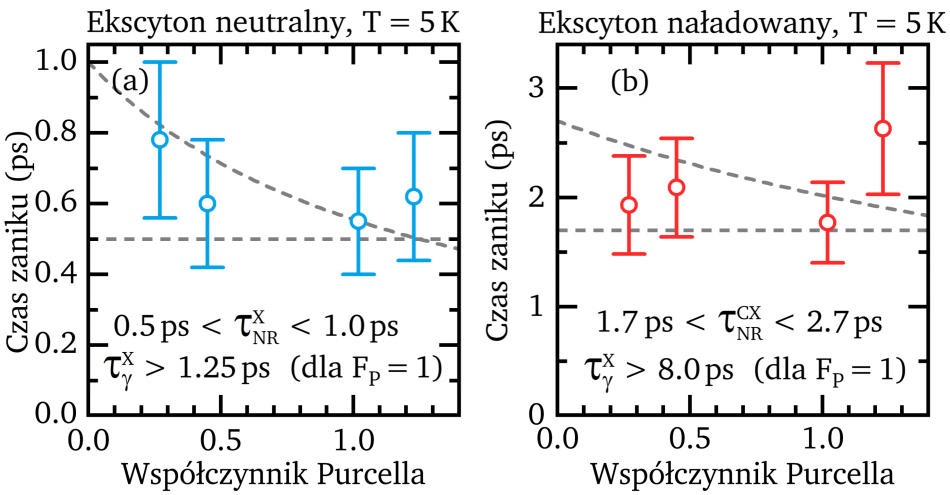


Rysunek 6.6: Pomiary spektroskopii korelacji wzbudzeń i wyznaczone czasy zaniku ekscytonu neutralnego i naładowanego w miejscach na próbce o niskich (a-b) i wysokich (c-d) wartościach współczynnika Purcella. Panele (a-d) odpowiadają punktom A-D na Rysunku 6.5.

W każdym z czterech punktów dokonano pomiarów metodą spektroskopii korelacji wzbudzeń (Rysunek 6.6). Pomiary wykazały, że dynamika sygnału ECS nie zależy znacząco od obliczonego współczynnika Purcella. Średnie czasy zaniku dla ekscytonu neutralnego i naładowanego były równe około 0.65 ps i 2.1 ps, czyli podobne jak w przypadku pierwszej z badanych próbek (Rysunek 6.3) w temperaturze 5 K. Różnice w wynikach otrzymanych pomiędzy miejscami o różnych współczynnikach Purcella mieściły się w granicach niepewności eksperymentalnej, co sugeruje silny wpływ niepromienistych kanałów rekombinacji, także w niskich temperatu-

rach.

Zmierzona zależność czasów zaniku ekscytonów neutralnych i naładowanych od współczynnika Purcella jest przedstawiona na Rys. 6.7. Na podstawie uzyskanych danych można dokonać oszacowania szybkości procesów rekombinacji promienistej i niepromienistej. Dolną granicę oszacowania czasu charakterystycznego dla procesów niepromienistych można uzyskać przy założeniu, że wydajność procesów promienistych jest znikoma. Oszacowano, że $\tau_{\mathrm{NR}}^{\mathrm{X}}$ jest większy niż 0.5 ps, a $\tau_{\mathrm{NR}}^{\mathrm{CX}}$ jest większy niż 1.7 ps. W przeciwnym, skrajnym przypadku, w którym rekombinacja promienista jest stosunkowo silna można oszacować, że $\tau_{\mathrm{NR}}^{\mathrm{X}}$ jest mniejszy niż 1.0 ps, a $\tau_{\mathrm{NR}}^{\mathrm{CX}}$ jest mniejszy niż 2.7 ps. Przy założeniu współczynnika Purcella $F_P = 1$ czasy rekombinacji promienistej wynoszą wtedy co najmniej 1.25 ps dla ekscytonu neutralnego i co najmniej 8.0 ps dla ekscytonu naładowanego.



Rysunek 6.7: Charakterystyczne czasy zaniku ekscytonu neutralnego (a) i naładowanego (b) na punktach na próbce o różnych współczynnikach Purcella. Linie szare: skrajne dopasowania dla najniższego i najwyższego możliwego czasu charakterystycznego kanałów rekombinacji niepromienistej.

6.5 Podsumowanie

W tym rozdziale pokazano, że monowarstwy $MoSe_2$ otrzymane metodą epitaksji z wiązek molekularnych charakteryzują się wysoką jakością optyczną i wydajnością luminescencji, co umożliwia zastosowanie zaawansowanych czasoworozdzielczych technik eksperymentalnych. Obserwowane czasy życia ekscytonu pozostają podobne (X: 0.55-0.83 ps, CX: 1.77-2.63 ps) w pięciu różnych miejscach na dwóch próbkach wyhodowanych w niezależnych procesach, co świadczy o niezawodności i powtarzalności tej technologii wzrostu dichalkogenków metali przejściowych. Doskonałe właściwości optyczne badanych próbek mogą w wielu zastosowaniach umożliwić zastąpienie eksfoliowanych płatków alternatywą, która jest znacznie lepiej skalowalna przemysłowo.

Zaobserwowano, że czasy życia kompleksów ekscytonowych w próbkach epitaksjalnych są znacznie krótsze niż w typowych próbkach eksfoliowanych. Badania metodą spektroskopii korelacji wzbudzeń pozwoliły na zidentyfikowanie dwóch niezależnych kanałów rekombinacji niepromienistej. Jeden, obecny w niskich temperaturach, dominuje nad kanałem promienistym i skraca czas życia neutralnych ekscytonów z kilku pikosekund do około 0.5-0.8 ps. Zwiększenie temperatury próbki otwiera drugi niepromienisty proces opisany energią aktywacji $E_a = 20^{+10}_{-5}$ meV, który powoduje dalsze skrócenie obserwowanych czasów zaniku.

Rozdział 7

Urządzenia hybrydowe oparte na μ-LED

Badania podstawowe nad warstwowymi półprzewodnikami są prowadzone na szeroką skalę od kilku-kilkunastu lat. Równie ważny jednak jest rozwój technologii mających na celu wykorzystanie tych materiałów w nowych urządzeniach optoelektronicznych o możliwym zastosowaniu praktycznym [104, 105]. Pożądane jest, aby takie urządzenia były zasilane i sterowane elektrycznie. Kontrolowane domieszkowanie dichalkogenków metali przejściowych, chociaż niezbędne do działania konwencjonalnych elektroluminescencyjnych diod p-n, nadal pozostaje w dużej mierze nierozwiązanym problemem [106, 107, 108]. Z tego powodu opracowywane są alternatywne metody, polegające najczęściej na wstrzykiwaniu nośników do obszaru emisji urządzenia poprzez złącze tunelowe. Elektrycznie zasilana emisja światła z półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych została zademonstrowana w różnych tego typu strukturach [4, 109, 110, 111, 112, 113, 114]. Z drugiej strony, budowa takich struktur wiąże się z dość skomplikowanymi procesami produkcyjnymi, a osiągane parametry pracy nie jest jeszcze w pełni satysfakcjonujące. Pozostawia to przestrzeń do dalszych badań mających na celu optymalizację już zaproponowanych struktur lub poszukiwanie alternatywnych rozwiązań.

W tym rozdziale przedstawiono nową koncepcję hybrydowego urządzenia elektroluminescencyjnego, czerpiącą szeroko z intensywnego rozwoju technologii azotków, jaki dokonał się w ostatnich latach [115]. Proponowane urządzenie hybrydowe powstaje dzięki integracji atomowocienkich półprzewodników z diodami elektro-

luminescencyjnymi (In,Ga)N (LED) [44, 116]. Zaprezentowane w tym rozdziale urządzenia składają się z mikroskopowych rozmiarów diod świecących (μ-LED), na których położone są warstwy dichalkogenków metali przejściowych. Elektrycznie zasilane diody μ-LED służą jako źródła wzbudzeń optycznych prowadzących do emisji fotoluminescencji z monowarstw WSe_2, WS_2, $MoSe_2$ oraz MoS_2.

Specjalna konstrukcja użytych diod (In,Ga)N umożliwia ich działanie w temperaturach kriogenicznych, które pozwalają na uzyskanie najwyższej jakości optycznej emisji światła z materiałów warstwowych. Temperatury kriogeniczne są też niezbędne dla działania centrów emisji kwantowej, dzięki którym struktura hybrydowa μ-LED/WSe_2 może działać również jako elektrycznie zasilane źródło pojedynczych fotonów.

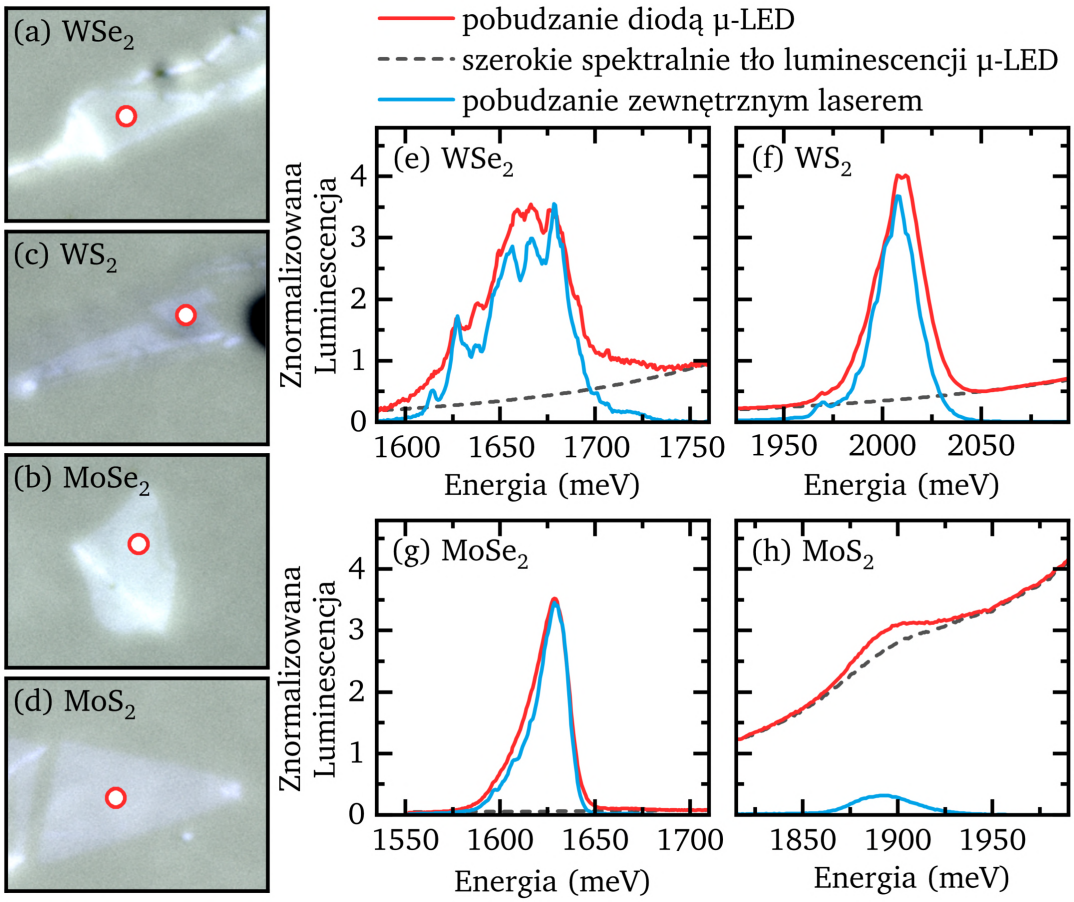
Choć wytwarzanie prezentowanych w tej pracy urządzeń elektroluminescencyjnych wiązało się z czasochłonnym procesem eksfoliacji, to połączenie technologii diod μ-LED z epitaksjalnym wzrostem atomowocienkich warstw dichalkogenków metali przejściowych [41] (stanowiących przedmiot badań opisanych w Rozdziale 6 tej pracy) może w przyszłości zapewnić przemysłową skalowalność procesu produkcyjnego. Podejście oparte na urządzeniu hybrydowym jest również obiecujące w porównaniu z konwencjonalnym układem polegającym na pobudzaniu luminescencji zewnętrznym laserem. Zaproponowany w tej pracy system jest bardziej kompaktowy i wymaga mniejszej liczby niezależnych komponentów składających się na docelowe urządzenie. Integracja źródła wzbudzenia optycznego wewnątrz urządzenia wpływa również korzystnie na prostotę konstrukcji układu optycznego, który może być teraz zoptymalizowany do pracy w tylko jednej długości fali (długości fali emitowanej luminescencji), bez potrzeby minimalizowania abberacji chromatycznych. Co więcej, integracja źródła światła z podłożem poprawia długoczasową stabilność urządzenia i eliminuje konieczność okresowej regulacji wiązki laserowej i układu optycznego. Kolejną zaletą jest skalowalność przemysłowa, która w przypadku urządzeń opartych na zewnętrznym wzbudzaniu laserowym jest trudniejsza

do osiągnięcia. O ile produkcja pojedynczych urządzeń wykorzystujących pobudzanie zewnętrznym laserem jest możliwa, to gdy potrzebne są matryce bardzo wielu niezależnie sterowanych źródeł światła lub źródeł pojedynczych fotonów, wtedy koszty wytworzenia lub rozmiary takich urządzeń mogą stać się nieakceptowalne.

Wyniki przedstawione w podrozdziałach 7.1 oraz 7.2 zostały opublikowane w poświęconej im publikacji naukowej [42].

7.1 Emisja fotoluminescencji przy pobudzaniu μ-LED w podłożu

Zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym (Rysunek 7.1a-d) przedstawiają monowarstwy czterech dichalkogenków metali przejściowych: WSe_2, $MoSe_2$, WS_2 i MoS_2 położonych na diodach μ-LED zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale 2.4. Widma mikroluminescencji tych warstw w niskiej temperaturze (10 K) są przedstawione odpowiednio na Rysunku 7.1e-h. Widma zebrano przy dwóch różnych sposobach wzbudzania luminescencji: przy pobudzaniu zewnętrznym laserem pracy ciągłej o długości fali 532 nm (2330 meV), oraz przy pobudzaniu zintegrowaną w strukturze diodą μ–LED. Widma fotoluminescencji wzbudzanej zewnętrznym laserem (Rysunek 7.1e-h) są typowe pod względem kształtu widma oraz charakterystycznych energii i przypominają widma monowarstw dichalkogenków metali przejściowych leżących bezpośrednio na konwencjonalnym podłożu Si/SiO_2. Widma luminescencji monowarstw WSe_2, WS_2 i $MoSe_2$ są również dość dobrze odtwarzane przy pobudzaniu przez diody μ-LED. Widmo luminescencji monowarstwy MoS_2 jest zaburzone przez sygnał tła (patrz: przerywana linia na rysunku 7.1h), który pochodzi od niepożądanego niskoenergetycznego komponentu emisji diod (In,Ga)N. Tak silny efekt obserwowany w przypadku tego materiału jest spowodowany niską wydajnością luminescencji monowarstw MoS_2 typowo obserwowaną gdy monowarstwa nie jest umieszczona w otoczeniu heksagonalnego azotku boru.

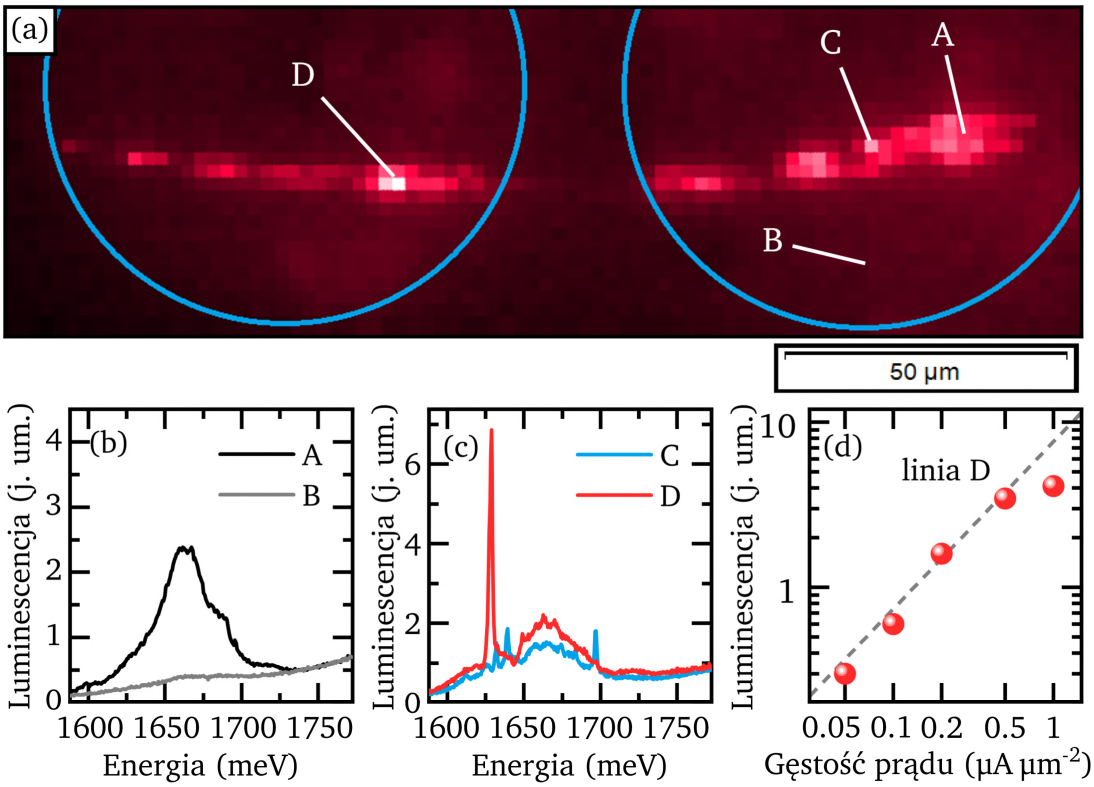


Rysunek 7.1: (a-d) Zdjęcia monowarstw WSe_2, WS_2, $MoSe_2$ oraz MoS_2. Płatki są położone na diodach μ-LED o obszarach świecących obejmujących cały obszar widoczny na zdjęciach. Gęstość prądu diody jest równa $0.3\,\mu A\,\mu m^{-2}$. Czerwone kółka oznaczają obszar, z którego zbierano luminescencję. (e-h) Widma monowarstw uzyskane przy pobudzaniu μ-LED (czerwone krzywe) i zewnętrznym laserem o długości fali 532 nm (2330 meV) (niebieskie krzywe). Linia przerywana: widmo szerokiego spektralnie komponentu luminescencji μ-LED zmierzone w punkcie na próbce poza monowarstwą.

7.2 Źródło pojedynczych fotonów

Po ustaleniu ogólnej funkcjonalności diod μ–LED jako źródła wzbudzenia optycznego w urządzeniach hybrydowych skupiono się na strukturach wykazujących wąskie linie emisyjne, za które odpowiadają centra jednofotonowej emisji światła. Takie centra mogą występować w różnych półprzewodnikach warstwowych, ale obserwuje się, że ich częste spontanicznie powstawanie jest cechą charakterystyczną warstw WSe_2 [117], dlatego wybrano je do dalszych badań. Dyskretne źródła emisyjne obserwuje się zarówno na centrach defektowych wewnątrz płatków, jak i na ich krawędziach [18, 19]. Centra pułapkujące nośniki można też tworzyć w kontrolowany sposób poprzez indukowanie naprężeń w monowarstwach [118], na przykład przy użyciu strukturyzowanych podłoży [20, 119, 120, 121].

Strukturyzacja powierzchni μ-LED jest możliwa, jednak w tej pracy ograniczono się do centrów pułapkujących powstałych spontanicznie podczas eksfoliacji i przenoszenia płatka na powierzchnię urządzenia. Aby zoptymalizować liczbę tworzących się centrów emisyjnych, wybrano monowarstwę WSe_2 o długim i nieregularnym kształcie, w której występuje zarówno dużo nieregularnych krawędzi, jak i obszarów niejednorodnego rozkładu naprężeń. Urządzenie zostało zamontowane w kriostacie typu „zimny palec", schłodzone do temperatury 10 K i w takich warunkach przetestowane. Po włączeniu diody μ-LED zmierzono widma fotoluminescencji w zakresie spektralnym $1590 - 1775$ meV, skanując powierzchnię płatka WSe_2 i jego otoczenie z rozdzielczością przestrzenną około 2 μm. Mapę intensywności fotoluminescencji zintegrowanej w zakresie spektralnym $1625 - 1640$ meV przedstawiono na Rysunku 7.2a. Rysunek ten dobrze ilustruje kształt płatka, który rozciąga się na dwa sąsiednie obszary aktywne diody. Sygnał tła spowodowany niskoenergetycznym komponentem emisji diody (In,Ga)N jest dość słaby w porównaniu do luminescencji monowarstwy WSe_2 (patrz: widmo B, Rysunek 7.2b). Widmo zmierzone wewnątrz płatka, z dala od jego krawędzi (widmo A, Rysunek 7.2b),



Rysunek 7.2: (a) Mapa intensywności luminescencji długiej i wąskiej monowarstwy WSe_2. Przedstawiona na mapie wartość jest całką intensywności luminescencji z zakresu widmowego 1625-1640 meV. Prąd diody wzbudzającej luminescencję wynosił 0.5 $\mu A\,\mu m^{-2}$. Niebieskie okręgi wyznaczają kontury dwóch okrągłych obszarów aktywnych μ-LED. Symbole A-D oznaczają miejsca zbierania widm widocznych na panelach (b-c). (b) Fotoluminescencja wzbudzona przez diodę μ-LED w jednorodnej części płatka WSe_2 (czarny) i luminescencja tła pochodząca z μ-LED (szary). (c) Fotoluminescencja zmierzona w dwóch miejscach zawierających emitery o wąskich liniach emisyjnych. (d) Zależność intensywności luminescencji linii D od gęstości prądu diody μ-LED. Podliniowość pobudzania jest spowodowana podwyższoną temperaturą powierzchni próbki przy najwyższych gęstościach prądu.

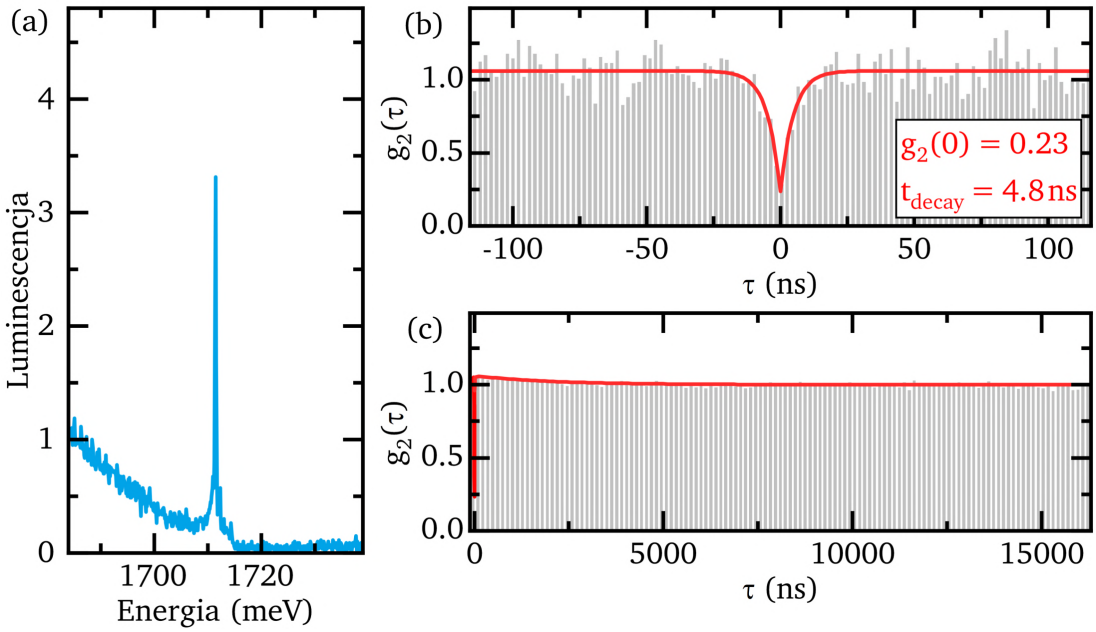
wykazuje szerokie i gładkie pasmo emisyjne skupione przy 1660 meV. Taka postać widma luminescencji jest typowa dla monowarstwy WSe_2 nieosłoniętej warstwami heksagonalnego azotku boru i w związku z tym wykazującej znaczne poszerzenie niejednorodne. Obserwując luminescencję w innych punktach wzdłuż krawędzi płatka można natrafić na miejsca, gdzie zamiast gładkiego i szerokiego profilu widma występują intensywne i wąskie spektralnie linie (Rysunek 7.2c) najprawdopodobniej charakteryzujące się jednofotonowym charakterem emisji światła.

Diody μ-LED wykorzystywane w tej pracy miały niski prąd aktywacji (poniżej $1\,\mathrm{nA\,\mu m^{-2}}$), co pozwala na pomiary fotoluminescencji monowarstwy WSe_2 w szerokim zakresie gęstości prądu zasilającego diodę, a tym samym umożliwia dostrojenie mocy pobudzania do punktu nasycenia danego emitera. Na Rysunku 7.2d przedstawiono typową zależność intensywności luminescencji emitera od gęstości prądu. Ponieważ intensywność luminescencji wąskich spektralnie emiterów w monowarstwach WSe_2 spada wraz ze wzrostem temperatury [122] można wnioskować, że obserwowany efekt jest prawdopodobnie spowodowany ograniczoną wydajnością chłodzenia urządzenia w układzie pomiarowym wyposażonym w kriostat typu „zimny palec". Umieszczenie diody μ-LED bezpośrednio pod powierzchnią podłoża powoduje wzrost temperatury powierzchni urządzenia przy wysokich mocach wzbudzenia, większy niż w przypadku równoważnego wzbudzenia laserem zewnętrznym. Emisja ciepła może być ograniczona poprzez zmniejszenie rozmiaru μ-LED i precyzyjne pozycjonowanie płatka. Ponadto, jeżeli prąd zasilający diody jest modulowany w czasie, możliwe jest uzyskanie znacznie wyższych mocy chwilowych przy niskich wypełnieniach modulacji.

Aby zademonstrować działanie urządzenia hybrydowego jako źródła pojedynczych fotonów, wytworzono strukturę μ-LED/WSe_2 z diodą o niewielkim obszarze aktywnym, a następnie schłodzono ją do temperatury 1.65 K poprzez zanurzenie w nadciekłym helu. Dzięki temu poprawiła się wydajność chłodzenia urządzenia, co pozwoliło na zastosowanie wyższych prądów diody i uzyskanie wyższych

intensywności emisji luminescencji z wąskich spektralnie emiterów. Pozwoliło to na korelacyjne pomiary statystyki emitowanych fotonów. Pomiary w konfiguracji Hanbury-Brown-Twiss zostały przeprowadzone w układzie doświadczalnym opisanym w Rozdziale 3.4.

Na rysunku 7.3a przedstawiono widmo fotoluminescencji emitera w monowarstwie WSe_2 przy pobudzaniu diodą μ-LED zasilaną prądem $1.8\,\mu A\,\mu m^{-2}$. Wybrany emiter wykazywał szczególnie niski stosunek szerokiego spektralnie tła pochodzącego z diody μ-LED do intensywności badanej linii emisyjnej. Nieskorelowane fotony wykryte w eksperymencie proporcjonalnie zmniejszyłyby obserwowaną amplitudę minimum koincydencji, co ograniczyłoby użyteczność całego urządzenia jako źródła pojedynczych fotonów. Uzyskana funkcja korelacji koincydencji fotonów $g_2(\tau)$



Rysunek 7.3: (a) Widmo luminescencji wąskiego spektralnie emitera wybranego do eksperymentu korelacji jednofotonowej. (b) Zliczenia korelacji koincydencji w zależności od odstępu czasu między zarejestrowanymi fotonami. Luminescencja emitera wzbudzana jest przez diodę μ-LED. Luminescencja tła pochodząca z diody μ-LED nie została odjęta podczas analizy danych. (c) Zliczenia korelacji koincydencji zmierzone w szerszym zakresie czasowym.

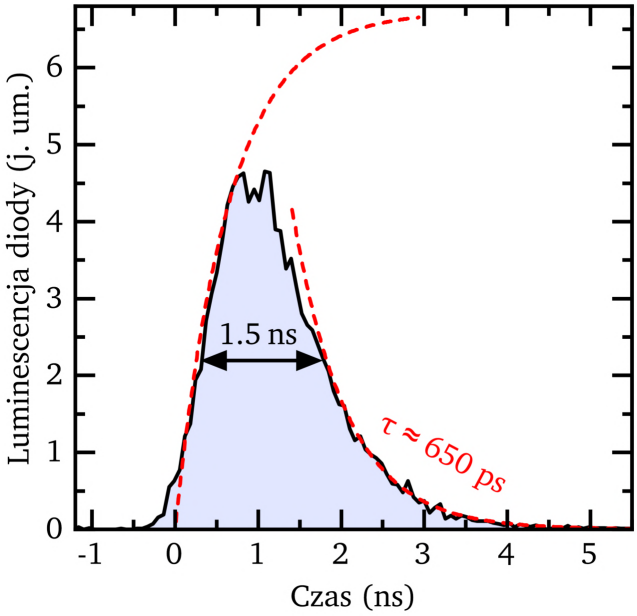
jest przedstawiona na rysunku 7.3b. Funkcja $g_2(\tau)$ oznacza względną gęstość prawdopodobieństwa zajścia zdarzenia z separacją czasową fotonów τ. Spadek wartości g_2 w okolicach $\tau = 0$ świadczy o tym, że w emisji światła występuje składowa jednofotonowa. Emisja ma charakterystykę przede wszystkim jednofotonową wtedy, gdy $g_2(0) < 0.5$. Uzyskana amplituda funkcji korelacji przy zerowym opóźnieniu jest niska ($g_2(0) = 0.23$), co świadczy o jednofotonowym charakterze emisji.

Pomiar korelacji koincydencji fotonów może być również wykorzystany do określenia czasu życia wzbudzenia emitera. Czas życia jest równy (w granicy niskich mocy pobudzania) czasowi charakterystycznemu profilu $g_2(\tau)$. Czas życia uzyskany w naszym eksperymencie ($t_{decay} = 4.8$ ns) jest zgodny z wynikami uzyskanymi w innych badaniach podobnych emiterów [18, 21, 22, 23, 119, 122].

Eksperyment korelacji koincydencji fotonów wykorzystano również do sprawdzenia stabilności czasowej emitera. Szybkoczasowe wahania sprawności emisji emitera lub intensywności jego źródła wzbudzenia spowodowałyby efekt dodatniej korelacji fotonów (*bunching*). Nie zaobserwowano istotnego spadku g_2 przy większych τ (do 16 μs), co potwierdza dobrą stabilność centrum emisyjnego i diody μ-LED (Rysunek 7.3c). Zmiany energii emisji emitera w skali pojedynczych sekund mieściły się w granicach 1 meV od pozycji centralnej, podobnie jak to było obserwowane w przypadku emiterów w strukturach WSe_2/SiO_2 [18, 21, 22, 23] .

7.3 Dynamika czasowa emisji μLED

Ważnym parametrem pracy urządzeń optoelektronicznych jest maksymalna szybkość modulacji intensywności emisji (na przykład wyrażona przez szerokość pasma przenoszenia). Aby zbadać czasową charakterystykę emisji μ-LED wykorzystano własnej konstrukcji sterownik opisany w Rozdziale 3.4. Sterownik zasilono napięciem 21V i skonfigurowano do pracy z nominalną szerokością impulsu 1.25 ns i okresem repetycji 100 ns. Średni prąd elektryczny pobierany przez końcówkę wyjściową sterownika wynosił 3 mA. Rzeczywisty prąd średni dostarczany do złącza



Rysunek 7.4: Profil czasowy impulsu światła wygenerowanego przez diodę. Nominalna długość impulsu elektrycznego zadana przez sterownik jest równa 1.25 ns. Linie przerywane reprezentują przybliżenie zbocza narastającego i opadającego przez przebiegi wykładnicze o czasie charakterystycznym $\tau = 650$ ps.

diody μ-LED jest trudny do oszacowania między innymi ze względu na pojemności i niedopasowania oporowe występujące w układzie. Najprawdopodobniej był on istotnie mniejszy niż 1 mA.

Profil czasowy impulsów światła wygenerowanych przez diodę przedstawiony jest na Rysunku 7.4. Szerokość połówkowa profilu sygnału elektroluminescencji wynosiła 1.5 ns, co jest wartością zbliżoną do zadanej szerokości impulsów elektrycznych. Istotnym parametrem, który można wyznaczyć na podstawie tego pomiaru jest czas charakterystyczny zaniku luminescencji diody. Czas ten wynosi około 650 ps i najprawdopodobniej ma związek z pojemnością elektryczną struktury. Jeśli przybliżyć strukturę przez obwód typu RC oraz przyjąć efektywny opór równy impedancji przewodu doprowadzającego $R = 50\,\Omega$ można oszacować pojemność elektryczną urządzenia, która przy takich założeniach wyniesie $C = 13$ pF. W zastosowanym przybliżeniu kryje się założenie, że dioda jest elementem liniowym. Typowo takie założenie nie jest słuszne, jednak w tym przypadku napięcie zasilające jest kilkukrotnie wyższe od napięcia przewodzenia diody, a spadek napięcia na oporze szeregowym w obwodzie jest czynnikiem dominującym.

Jednym z możliwych wkładów pojemnościowych w urządzeniu może być struk-

tura kondensatora płaskiego tworzonego przez górną warstwę transportową urządzenia oraz kontakt dolny. Przyjmując wymiary warstwy przewodzącej urządzenia na $350 \times 170\,\mu m$ (patrz: Rysunek 2.5b), grubość urządzenia 0.5 mm, stałą dielektryczną azotku galu $\varepsilon_{0\perp} = 9.2$ [123] oraz stosując przybliżenie kondensatora płaskiego można otrzymać pojemność elektryczną równą $C_1 = 9.7$ pF. W rzeczywistości przybliżenie kondensatora płaskiego nie jest spełnione, ponieważ odległość pomiędzy okładkami jest porównywalna do, a nawet większa od wymiarów okładki. Uwzględnienie rozbieżności linii pola elektrycznego wychodzących z obszaru przewodzącego struktury oznacza, że w rzeczywistości różnica potencjałów między okładkami przy tym samym ładunku będzie mniejsza niż szacowana, co przełoży się na wyższą pojemność elektryczną. Zastosowanie takiej poprawki zwiększyłoby wartość pojemności C_1 zbliżając ją do wartości $C = 13$ pF oszacowanej na podstawie dynamiki zaniku luminescencji.

Przedstawione szacowania sugerują, że pojemność elektryczna górnej warstwy transportowej struktury jest dominującą przyczyną spowolnienia zaniku luminescencji przy zasilaniu impulsowym. Wynika z tego, że maksymalna szybkość modulacji emisji z diody μ-LED może być w prosty sposób poprawiona przez zmniejszenie wymiarów przestrzennych struktury.

7.4 Podsumowanie

Wyniki doświadczeń przeprowadzonych na hybrydowych diodach LED dowodzą, że mikrometrowych rozmiarów diody (In,Ga)N μ-LED mogą z powodzeniem zastąpić skomplikowane układy z pobudzaniem laserowym. Możliwe jest wzbudzanie luminescencji różnych dichalkogenków metali przejściowych, a dzięki pracy w temperaturach kriogenicznych możliwe jest również stworzenie kompaktowego, zasilanego elektrycznie emitera pojedynczych fotonów. Badane diody μ-LED umożliwiają również modulowany tryb pracy i mogą wytwarzać impulsy światła o nanosekundowej rozciągłości czasowej.

Rozdział 8

Podsumowanie

Badania ujęte w niniejszej rozprawie stanowią cztery ważne kroki w kierunku zrozumienia i wykorzystania w praktyce atomowocienkich, półprzewodzących dichalkogenków metali przejściowych. Kroki te były przemyślane i zrównoważone – dwa z nich dotyczą zrozumienia fundamentalnych procesów elektronowych i ekscytonowych rządzących tymi materiałami w w nanoskali. Pozostałe dwa kroki kładą podwaliny pod przyszłą szeroko dostępną i skalowalną technologię wytwarzania urządzeń optoelektronicznych.

W pierwszym kroku wyznaczono efektywną podatność magnetyczną gazu elektronowego o niskich i umiarkowanych gęstościach w monowarstwie $MoSe_2$. Pomiary przeprowadzone przy użyciu dwóch różnych metod i w różnych temperaturach po raz pierwszy potwierdziły eksperymentalnie silne oddziaływania kolektywne w zakresie niskich koncentracji nośników. Dopasowując do danych eksperymentalnych zależności przewidziane teoretycznie dla idealnego gazu dwuwymiarowego otrzymano wartość czynnika Landego najniższego pasma przewodnictwa przy braku efektów interakcji równą $g_0 = 2.5 \pm 0.4$. Wartość ta, choć spójna z innymi podejściami eksperymentalnymi, zakwestionowała wyniki dotychczasowych obliczeń Ab-Initio [31] dla monowarstwy $MoSe_2$, otwierając perspektywy do poprawy modeli teoretycznych i ich założeń.

W drugim kroku podjęto się zrozumienia jak przebiega proces formowania się i relaksacji kompleksów ekscytonowych w atomowocienkich dichalkogenkach metali przejściowych. Do tego celu zaprzęgnięto rzadko wykorzystywaną metodę ekspe-

rymentalną - spektroskopię korelacji wzbudzeń. Obserwacje z wykorzystaniem tej metody pozwoliły na sformułowanie uproszczonego modelu oddziaływań, w którym formowanie ekscytonu naładowanego występuje wyłącznie przez dołączenie swobodnego nośnika do ekscytonu neutralnego, a proces Auger pełni zasadniczą rolę jako efektywny kanał rekombinacji. Symulacje numeryczne oparte o ten model potwierdziły jego zdolność predykcyjną w szeregu różnych konfiguracjach eksperymentu.

Uproszczone sformułowanie opisu zjawisk występujących w pomiarze spektroskopii korelacji wzbudzeń wykorzystano w trzecim kroku tej rozprawy do czasoworozdzielczej charakteryzacji monowarstw $MoSe_2$ wytworzonych metodą epitaksji z wiązek molekularnych. Zidentyfikowano szereg kanałów rekombinacji niepromienistej przyspieszających dynamikę zaniku stanów ekscytonowych, ale co najważniejsze, pokazano, że próbki epitaksjalne pod względem jednorodności, powtarzalności procesu wytwarzania, jakości widma optycznego i możliwości zastosowania zaawansowanych technik czasoworozdzielczych dorównują, a czasem nawet przewyższają próbki powstałe metodą eksfoliacji.

W ostatnim kroku badań wytworzono miniaturowe urządzenia hybrydowe zdolne do elektrycznie sterowanej emisji światła, w tym do emisji pojedynczych fotonów. Zaprezentowano kilka struktur złożonych z mikroskopowych rozmiarów diod LED i położonych na ich powierzchni monowarstw różnych dichalkogenków metali przejściowych. Wykonane urządzenia mogą pracować zarówno w temperaturze pokojowej jak i w temperaturach ciekłego helu. Charakteryzacja czasoworozdzielcza diod świecących wykonana przy użyciu skonstruowanego generatora nanosekundowych impulsów pokazała, że możliwe jest wytworzenie urządzenia generującego na żądanie pojedynczy foton.

Źródła finansowania

Badania były prowadzone przy wsparciu Narodowego Centrum Nauki w ramach grantów: 2021/41/N/ST3/04240, 2020/39/B/ST3/03251 oraz DEC-2020/38/E/ST3/00364. Wsparcia udzieliło również Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2017–2021 w ramach projektu "Diamentowy Grant" o numerze 0149/DIA/2017/46. Badania były również finansowane przez projekt ATOMOPTO TEAM POIR.04.04.00-00-1A18/16-01 Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

ROZDZIAŁ 8. PODSUMOWANIE

Bibliografia

[1] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* **146**, 351–355 (2008).

[2] F. Xia, D. B. Farmer, Y.-m. Lin, and P. Avouris, Graphene Field-Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature, *Nano Lett.* **10**, 715–718 (2010).

[3] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, and A. Kis, Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS_2, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 497–501 (2013).

[4] R. Cheng, D. Li, H. Zhou, C. Wang, A. Yin, S. Jiang, Y. Liu, Y. Chen, Y. Huang, and X. Duan, Electroluminescence and Photocurrent Generation from Atomically Sharp WSe_2/MoS_2 Heterojunction p–n Diodes, *Nano Lett.* **14**, 5590–5597 (2014).

[5] A. Pospischil, M. M. Furchi, and T. Mueller, Solar-energy conversion and light emission in an atomic monolayer p–n diode, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 257–261 (2014).

[6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **306**, 666–669 (2004).

[7] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, Atomically Thin MoS_2: A New Direct-Gap Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010).

[8] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS_2, *Nano Lett.* **10**, 1271–1275 (2010).

[9] Y. You, X.-X. Zhang, T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, and T. F. Heinz, Observation of biexcitons in monolayer WSe_2, *Nat. Phys.* **11**, 477 (2015).

[10] K. He, N. Kumar, L. Zhao, Z. Wang, K. F. Mak, H. Zhao, and J. Shan, Tightly bound excitons in monolayer WSe_2, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 026803 (2014).

[11] J. S. Ross, S. Wu, H. Yu, N. J. Ghimire, A. M. Jones, G. Aivazian, J. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, W. Yao, et al., Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor, *Nat. Commun.* **4**, 1474 (2013).

[12] H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao, and X. Cui, Valley polarization in MoS_2 monolayers by optical pumping, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 490 (2012).

[13] K. F. Mak, K. He, J. Shan, and T. F. Heinz, Control of valley polarization in monolayer MoS_2 by optical helicity, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 494 (2012).

[14] J. Li, M. Goryca, N. P. Wilson, A. V. Stier, X. Xu, and S. A. Crooker, Spontaneous Valley Polarization of Interacting Carriers in a Monolayer Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 147602 (2020).

[15] S. Larentis, H. C. P. Movva, B. Fallahazad, K. Kim, A. Behroozi, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. K. Banerjee, and E. Tutuc, Large effective mass and interaction-enhanced Zeeman splitting of K-valley electrons in $MoSe_2$, *Phys. Rev. B* **97**, 201407 (2018).

[16] K. F. Mak and J. Shan, Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides, *Nat. Photon.* **10**, 216–226 (2016).

[17] G. Wang, A. Chernikov, M. M. Glazov, T. F. Heinz, X. Marie, T. Amand, and B. Urbaszek, Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides, *Rev. Mod. Phys.* **90**, 021001 (2018).

[18] M. Koperski, K. Nogajewski, A. Arora, V. Cherkez, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, J. Marcus, P. Kossacki, and M. Potemski, Single photon emitters in exfoliated WSe_2 structures, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 503 (2015).

[19] P. Tonndorf, R. Schmidt, R. Schneider, J. Kern, M. Buscema, G. A. Steele, A. Castellanos-Gomez, H. S. van der Zant, S. M. de Vasconcellos, and R. Bratschitsch, Single-photon emission from localized excitons in an atomically thin semiconductor, *Optica* **2**, 347–352 (2015).

[20] J. Kern, I. Niehues, P. Tonndorf, R. Schmidt, D. Wigger, R. Schneider, T. Stiehm, S. Michaelis de Vasconcellos, D. E. Reiter, T. Kuhn, et al., Nanoscale Positioning of Single-Photon Emitters in Atomically Thin WSe_2, *Adv. Mater.* **28**, 7101–7105 (2016).

[21] A. Srivastava, M. Sidler, A. V. Allain, D. S. Lembke, A. Kis, and A. Imamoğlu, Optically active quantum dots in monolayer WSe_2, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 491 (2015).

[22] Y.-M. He, G. Clark, J. R. Schaibley, Y. He, M.-C. Chen, Y.-J. Wei, X. Ding, Q. Zhang, W. Yao, X. Xu, et al., Single quantum emitters in monolayer semiconductors, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 497 (2015).

[23] C. Chakraborty, L. Kinnischtzke, K. M. Goodfellow, R. Beams, and A. N. Vamivakas, Voltage-controlled quantum light from an atomically thin semiconductor, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 507 (2015).

[24] A. Kumar and PK. Ahluwalia, Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX_2 (M= Mo, W; X= S, Se, Te) from ab-initio theory: New direct band gap semiconductors, *Eur. Phys. J. B* **85**, 186 (2012).

[25] W. Yao, D. Xiao, and Q. Niu, Valley-dependent optoelectronics from inversion symmetry breaking, *Phys. Rev. B* **77**, 235406 (2008).

[26] A. Ramasubramaniam, Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides, *Phys. Rev. B* **86**, 115409 (2012).

[27] A. Kormányos, G. Burkard, M. Gmitra, J. Fabian, V. Zólyomi, N. D. Drummond, and V. Fal'ko, K·p theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors, *2D Mater.* **2**, 022001 (2015).

[28] K. Marinov, A. Avsar, K. Watanabe, T. Taniguchi, and A. Kis, Resolving the spin splitting in the conduction band of monolayer MoS_2, *Nat. Commun.* **8**, 1938 (2017).

[29] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz, Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolaye WS_2, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 076802 (2014).

[30] M. R. Molas, A. O. Slobodeniuk, K. Nogajewski, M. Bartos, Ł. Bala, A. Babiński, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Faugeras, and M. Potemski, Energy Spectrum of Two-Dimensional Excitons in a Nonuniform Dielectric Medium, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 136801 (2019).

[31] T. Deilmann, P. Krüger, and M. Rohlfing, Ab Initio Studies of Exciton g Factors: Monolayer Transition Metal Dichalcogenides in Magnetic Fields, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 226402 (2020).

[32] Z. Ye, L. Waldecker, E. Ma, D. Rhodes, A. Antony, B. Kim, X.-X. Zhang, M. Deng, Y. Jiang, Z. Lu, D. Smirnov, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Hone, and T. Heinz, Efficient generation of neutral and charged biexcitons in encapsulated WSe_2 monolayers, *Nat. Commun.* **9**, 3718 (2018).

[33] M. Barbone, A. R.-P. Montblanch, D. M. Kara, C. Palacios-Berraquero, A. R. Cadore, D. De Fazio, B. Pingault, E. Mostaani, H. Li, B. Chen, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, G. Wang, A. C. Ferrari, and M. Atatüre, Charge-tuneable biexciton complexes in monolayer WSe_2, *Nat. Commun.* **9**, 3721 (2018).

[34] S.-Y. Chen, T. Goldstein, T. Taniguchi, K. Watanabe, and J. Yan, Coulomb-bound four- and five-particle valleytronic states in an atomically-thin semiconductor, *Nat. Commun.* **9**, 3717 (2018).

[35] C. Robert, T. Amand, F. Cadiz, D. Lagarde, E. Courtade, M. Manca, T. Taniguchi, K. Watanabe, B. Urbaszek, and X. Marie, Fine structure and lifetime of dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers, *Phys. Rev. B* **96**, 155423 (2017).

[36] Z. Li, T. Wang, C. Jin, Z. Lu, Z. Lian, Y. Meng, M. Blei, S. Gao, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Ren, S. Tongay, L. Yang, D. Smirnov, T. Cao, and S.-F. Shi, Emerging photoluminescence from the dark-exciton phonon replica in monolayer WSe_2, *Nat. Commun.* **10**, 2469 (2019).

[37] M. Koperski, M. R. Molas, A. Arora, K. Nogajewski, M. Bartos, J. Wyzula, D. Vaclavkova, P. Kossacki, and M. Potemski, Orbital, spin and valley contributions to Zeeman splitting of excitonic resonances in $MoSe_2$, WSe_2 and WS_2 Monolayers, *2D Mater.* **6**, 015001 (2018).

[38] C. Attaccalite, S. Moroni, P. Gori-Giorgi, and G. B. Bachelet, Correlation Energy and Spin Polarization in the 2D Electron Gas, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 256601 (2002).

[39] D. Rosen, A. G. Doukas, Y. Budansky, A. Katz, and R. R. Alfano, Time resolved luminescence of photoexcited p-type gallium arsenide by population mixing, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 935–937 (1981).

[40] D. von der Linde, J. Kuhl, and E. Rosengart, Picosecond correlation effects in the hot luminescence of GaAs, *J. Lumin.* **24–25**, 675–678 (1981).

[41] W. Pacuski, M. Grzeszczyk, K. Nogajewski, A. Bogucki, K. Oreszczuk, J. Kucharek, K. E. Połczyńska, B. Seredyński, A. Rodek, R. Bożek, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Kret, J. Sadowski, T. Kazimierczuk, M. Potemski, and P. Kossacki, Narrow Excitonic Lines and Large-Scale Homogeneity of Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers Grown by Molecular Beam Epitaxy on Hexagonal Boron Nitride, *Nano Lett.* **20**, 3058–3066 (2020).

[42] K. Oreszczuk, J. Slawinska, A. Rodek, M. Potemski, C. Skierbiszewski, and P. Kossacki, Hybrid electroluminescent devices composed of (In,Ga)N micro-LEDs and monolayers of transition metal dichalcogenides, *Nanoscale* **14**, 17271–17276 (2022).

[43] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 722–726 (2010).

[44] M. Chlipala, H. Turski, M. Siekacz, K. Pieniak, K. Nowakowski-Szkudlarek, T. Suski, and C. Skierbiszewski, Nitride light-emitting diodes for cryogenic temperatures, *Opt. Express* **28**, 30299–30308 (2020).

[45] M. Chlipała, H. Turski, M. Żak, G. Muziol, M. Siekacz, K. Nowakowski-Szkudlarek, N. Fiuczek, A. Feduniewicz-Żmuda, J. Smalc-Koziorowska, and

C. Skierbiszewski, Bottom tunnel junction-based blue LED with a thin Ge-doped current spreading layer, *Appl. Phys. Lett.* **120**, 171104 (2022).

[46] J. Suffczyński, T. Kazimierczuk, M. Goryca, B. Piechal, A. Trajnerowicz, K. Kowalik, P. Kossacki, A. Golnik, K. P. Korona, M. Nawrocki, J. A. Gaj, and G. Karczewski, Excitation mechanisms of individual CdTe/ZnTe quantum dots studied by photon correlation spectroscopy, *Phys. Rev. B* **74**, 085319 (2006).

[47] K. Oreszczuk, LUMS Stepper - universal 3-axis stepper motor controller, https://github.com/kacperoreszczuk/lums_stepper (2019).

[48] Y. Gao, N. Ganguli, and P. J. Kelly, Itinerant ferromagnetism in p-doped monolayers of MoS_2, *Phys. Rev. B* **99**, 220406 (2019).

[49] S. L. Sondhi, A. Karlhede, S. A. Kivelson, and E. H. Rezayi, Skyrmions and the crossover from the integer to fractional quantum Hall effect at small Zeeman energies, *Phys. Rev. B* **47**, 16419–16426 (1993).

[50] S. M. Girvin, Spin and isospin: Exotic order in quantum hall ferromagnets, *Phys. Today* **53**, 39–45 (2000).

[51] T. Jungwirth and A. H. MacDonald, Pseudospin anisotropy classification of quantum Hall ferromagnets, *Phys. Rev. B* **63**, 035305 (2000).

[52] T. Ando and Y. Uemura, Theory of Oscillatory g Factor in an MOS Inversion Layer under Strong Magnetic Fields, *J. Phys. Soc. Jpn.* **37**, 1044–1052 (1974).

[53] S. Das Sarma, E. H. Hwang, and Q. Li, Valley-dependent many-body effects in two-dimensional semiconductors, *Phys. Rev. B* **80**, 121303 (2009).

[54] A. Wójs and J. J. Quinn, Spin instabilities and quantum phase transitions in integral and fractional quantum Hall states, *Phys. Rev. B* **65**, 201301 (2002).

[55] G. F. Giuliani and J. J. Quinn, Spin-polarization instability in a tilted magnetic field of a two-dimensional electron gas with filled Landau levels, *Phys. Rev. B* **31**, 6228–6232 (1985).

[56] T. Scrace, Y. Tsai, B. Barman, L. Schweidenback, A. Petrou, G. Kioseoglou, I. Ozfidan, M. Korkusinski, and P. Hawrylak, Magnetoluminescence and valley polarized state of a two-dimensional electron gas in WS_2 monolayers, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 603–607 (2015).

[57] H. C. P. Movva, B. Fallahazad, K. Kim, S. Larentis, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. K. Banerjee, and E. Tutuc, Density-Dependent Quantum Hall States and Zeeman Splitting in Monolayer and Bilayer WSe_2, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 247701 (2017).

[58] R. Pisoni, A. Kormányos, M. Brooks, Z. Lei, P. Back, M. Eich, H. Overweg, Y. Lee, P. Rickhaus, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Imamoglu, G. Burkard, T. Ihn, and K. Ensslin, Interactions and Magnetotransport through Spin-Valley Coupled Landau Levels in Monolayer MoS_2, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 247701 (2018).

[59] Z. Wang, J. Shan, and K. F. Mak, Valley- and spin-polarized Landau levels in monolayer WSe_2, *Nat. Nanotechnol.* **12**, 144–149 (2017).

[60] T. Smoleński, O. Cotlet, A. Popert, P. Back, Y. Shimazaki, P. Knüppel, N. Dietler, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Kroner, and A. Imamoglu, Interaction-Induced Shubnikov–de Haas Oscillations in Optical Conductivity of Monolayer $MoSe_2$, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 097403 (2019).

[61] E. Liu, J. van Baren, T. Taniguchi, K. Watanabe, Y.-C. Chang, and C. H. Lui, Landau-Quantized Excitonic Absorption and Luminescence in a Monolayer Valley Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 097401 (2020).

[62] M. V. Gustafsson, M. Yankowitz, C. Forsythe, D. Rhodes, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Hone, X. Zhu, and C. R. Dean, Ambipolar Landau levels and strong band-selective carrier interactions in monolayer WSe_2, *Nat. Mater.* **17**, 411–415 (2018).

[63] J. Lin, T. Han, B. A. Piot, Z. Wu, S. Xu, G. Long, L. An, P. Cheung, P.-P. Zheng, P. Plochocka, X. Dai, D. K. Maude, F. Zhang, and N. Wang, Determining Interaction Enhanced Valley Susceptibility in Spin-Valley-Locked MoS_2, *Nano Lett.* **19**, 1736–1742 (2019).

[64] K. Oreszczuk, A. Rodek, M. Goryca, T. Kazimierczuk, M. Raczynski, J. Howarth, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Potemski, and P. Kossacki, Enhancement of electron magnetic susceptibility due to many-body interactions in monolayer $MoSe_2$, http://arxiv.org/abs/2305.01501 (2023).

[65] P. Hawrylak, Optical properties of a two-dimensional electron gas: Evolution of spectra from excitons to Fermi-edge singularities, *Phys. Rev. B* **44**, 3821–3828 (1991).

[66] N. Prokof'ev and B. Svistunov, Fermi-polaron problem: Diagrammatic Monte Carlo method for divergent sign-alternating series, *Phys. Rev. B* **77**, 020408 (2008).

[67] M. Koschorreck, D. Pertot, E. Vogt, B. Fröhlich, M. Feld, and M. Köhl, Attractive and repulsive Fermi polarons in two dimensions, *Nature* **485**, 619–622 (2012).

[68] K. K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S. M. Kim, Y. Shi, M. Dresselhaus, T. Palacios, and J. Kong, Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Nitride Film as a Dielectric Layer for Graphene Devices, *ACS Nano* **6**, 8583–8590 (2012).

[69] A. Laturia, M. L. Van de Put, and W. G. Vandenberghe, Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides: From monolayer to bulk, *npj 2D Mater. Appl.* **2**, 1–7 (2018).

[70] M. Goryca, J. Li, A. V. Stier, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Courtade, S. Shree, C. Robert, B. Urbaszek, X. Marie, and S. A. Crooker, Revealing exciton masses and dielectric properties of monolayer semiconductors with high magnetic fields, *Nat. Commun.* **10**, 4172 (2019).

[71] P. Kossacki, J. Cibert, D. Ferrand, Y. Merle d'Aubigné, A. Arnoult, A. Wasiela, S. Tatarenko, and J. A. Gaj, Neutral and positively charged excitons: A magneto-optical study of a p-doped $Cd_{1-x}Mn_xTe$ quantum well, *Phys. Rev. B* **60**, 16018–16026 (1999).

[72] K. Kośmider, J. W. González, and J. Fernández-Rossier, Large spin splitting in the conduction band of transition metal dichalcogenide monolayers, *Phys. Rev. B* **88**, 245436 (2013).

[73] T. Smoleński, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Kroner, and A. Imamoğlu, Spin-Valley Relaxation and Exciton-Induced Depolarization Dynamics of Landau-Quantized Electrons in $MoSe_2$ Monolayer, *Phys. Rev. Lett.* **128**, 127402 (2022).

[74] F. Perez, C. Aku-leh, D. Richards, B. Jusserand, L. C. Smith, D. Wolverson, and G. Karczewski, From Spin Flip Excitations to the Spin Susceptibility Enhancement of a Two-Dimensional Electron Gas, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 026403 (2007).

[75] H. Boukari, F. Perez, D. Ferrand, P. Kossacki, B. Jusserand, and J. Cibert, Spin susceptibility enhancement in a two-dimensional hole gas, *Phys. Rev. B* **73**, 115320 (2006).

[76] C. Poellmann, P. Steinleitner, U. Leierseder, P. Nagler, G. Plechinger, M. Porer, R. Bratschitsch, C. Schüller, T. Korn, and R. Huber, Resonant internal quan-

tum transitions and femtosecond radiative decay of excitons in monolayer WSe_2, *Nat. Mater.* **14**, 889–893 (2015).

[77] T. Jakubczyk, V. Delmonte, M. Koperski, K. Nogajewski, C. Faugeras, W. Langbein, M. Potemski, and J. Kasprzak, Radiatively Limited Dephasing and Exciton Dynamics in $MoSe_2$ Monolayers Revealed with Four-Wave Mixing Microscopy, *Nano Lett.* **16**, 5333–5339 (2016).

[78] C. Boule, D. Vaclavkova, M. Bartos, K. Nogajewski, L. Zdražil, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Potemski, and J. Kasprzak, Coherent dynamics and mapping of excitons in single-layer $MoSe_2$ and WSe_2 at the homogeneous limit, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 034001 (2020).

[79] F. Katsch, M. Selig, and A. Knorr, Theory of coherent pump–probe spectroscopy in monolayer transition metal dichalcogenides, *2D Mater.* **7**, 015021 (2019).

[80] D. Sun, Y. Rao, G. A. Reider, G. Chen, Y. You, L. Brézin, A. R. Harutyunyan, and T. F. Heinz, Observation of Rapid Exciton–Exciton Annihilation in Monolayer Molybdenum Disulfide, *Nano Lett.* **14**, 5625–5629 (2014).

[81] M. M. Glazov, Phonon wind and drag of excitons in monolayer semiconductors, *Phys. Rev. B* **100**, 045426 (2019).

[82] G. Wang, E. Palleau, T. Amand, S. Tongay, X. Marie, and B. Urbaszek, Polarization and time-resolved photoluminescence spectroscopy of excitons in $MoSe_2$ monolayers, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 112101 (2015).

[83] H. H. Fang, B. Han, C. Robert, M. A. Semina, D. Lagarde, E. Courtade, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Amand, B. Urbaszek, M. M. Glazov, and X. Marie, Control of the Exciton Radiative Lifetime in van der Waals Heterostructures, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 067401 (2019).

[84] B. Han, C. Robert, E. Courtade, M. Manca, S. Shree, T. Amand, P. Renucci, T. Taniguchi, K. Watanabe, X. Marie, L. E. Golub, M. M. Glazov, and B. Urbaszek, Exciton States in Monolayer $MoSe_2$ and $MoTe_2$ Probed by Upconversion Spectroscopy, *Phys. Rev. X* **8**, 031073 (2018).

[85] J. Li, Z. Chen, H. Yang, Z. Yi, X. Chen, W. Yao, T. Duan, P. Wu, G. Li, and Y. Yi, Tunable Broadband Solar Energy Absorber Based on Monolayer Transition Metal Dichalcogenides Materials Using Au Nanocubes, *Nanomaterials* **10**, 257 (2020).

[86] N. Kumar, Q. Cui, F. Ceballos, D. He, Y. Wang, and H. Zhao, Exciton-exciton annihilation in $MoSe_2$ monolayers, *Phys. Rev. B* **89**, 125427 (2014).

[87] B. Liu, Y. Meng, X. Ruan, F. Wang, W. Liu, F. Song, X. Wang, J. Wu, L. He, R. Zhang, and Y. Xu, Coupled relaxation channels of excitons in monolayer $MoSe_2$, *Nanoscale* **9**, 18546–18551 (2017).

[88] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 10451–10453 (2005).

[89] F. Cadiz, E. Courtade, C. Robert, G. Wang, Y. Shen, H. Cai, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Carrere, D. Lagarde, M. Manca, T. Amand, P. Renucci, S. Tongay, X. Marie, and B. Urbaszek, Excitonic Linewidth Approaching the Homogeneous Limit in MoS_2-Based van der Waals Heterostructures, *Phys. Rev. X* **7**, 021026 (2017).

[90] O. A. Ajayi, J. V. Ardelean, G. D. Shepard, J. Wang, A. Antony, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. F. Heinz, S. Strauf, X.-Y. Zhu, and J. C. Hone, Approaching the intrinsic photoluminescence linewidth in transition metal dichalcogenide monolayers, *2D Mater.* **4**, 031011 (2017).

[91] J. Wierzbowski, J. Klein, F. Sigger, C. Straubinger, M. Kremser, T. Taniguchi, K. Watanabe, U. Wurstbauer, A. W. Holleitner, M. Kaniber, K. Müller, and J. J. Finley, Direct exciton emission from atomically thin transition metal dichalcogenide heterostructures near the lifetime limit, *Sci. Rep.* **7**, 12383 (2017).

[92] A. Roy, H. C. P. Movva, B. Satpati, K. Kim, R. Dey, A. Rai, T. Pramanik, S. Guchhait, E. Tutuc, and S. K. Banerjee, Structural and Electrical Properties of $MoTe_2$ and $MoSe_2$ Grown by Molecular Beam Epitaxy, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 7396–7402 (2016).

[93] D. Fu, X. Zhao, Y.-Y. Zhang, L. Li, H. Xu, A.-R. Jang, S. I. Yoon, P. Song, S. M. Poh, T. Ren, Z. Ding, W. Fu, T. J. Shin, H. S. Shin, S. T. Pantelides, W. Zhou, and K. P. Loh, Molecular Beam Epitaxy of Highly Crystalline Monolayer Molybdenum Disulfide on Hexagonal Boron Nitride, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 9392–9400 (2017).

[94] M.-W. Chen, D. Ovchinnikov, S. Lazar, M. Pizzochero, M. B. Whitwick, A. Surrente, M. Baranowski, O. L. Sanchez, P. Gillet, P. Plochocka, O. V. Yazyev, and A. Kis, Highly Oriented Atomically Thin Ambipolar $MoSe_2$ Grown by Molecular Beam Epitaxy, *ACS Nano* **11**, 6355–6361 (2017).

[95] K. Wang, J. Wang, J. Fan, M. Lotya, A. O'Neill, D. Fox, Y. Feng, X. Zhang, B. Jiang, Q. Zhao, H. Zhang, J. N. Coleman, L. Zhang, and W. J. Blau, Ultrafast Saturable Absorption of Two-Dimensional MoS2 Nanosheets, *ACS Nano* **7**, 9260–9267 (2013).

[96] Z. Nie, R. Long, L. Sun, C.-C. Huang, J. Zhang, Q. Xiong, D. W. Hewak, Z. Shen, O. V. Prezhdo, and Z.-H. Loh, Ultrafast Carrier Thermalization and Cooling Dynamics in Few-Layer MoS_2, *ACS Nano* **8**, 10931–10940 (2014).

[97] V. Vega-Mayoral, D. Vella, T. Borzda, M. Prijatelj, I. Tempra, E. A. A. Pogna, S. D. Conte, P. Topolovsek, N. Vujicic, G. Cerullo, D. Mihailovic, and C. Gadermaier, Exciton and charge carrier dynamics in few-layer WS_2, *Nanoscale* **8**, 5428–5434 (2016).

[98] A. Rodek, T. Hahn, J. Kasprzak, T. Kazimierczuk, K. Nogajewski, K. E. Połczyńska, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Kuhn, P. Machnikowski, M. Potemski, D. Wigger, and P. Kossacki, Local field effects in ultrafast light–matter interaction measured by pump-probe spectroscopy of monolayer $MoSe_2$, *Nanophotonics* **10**, 2717–2728 (2021).

[99] J. W. You, S. R. Bongu, Q. Bao, and N. C. Panoiu, Nonlinear optical properties and applications of 2D materials: Theoretical and experimental aspects, *Nanophotonics* **8**, 63–97 (2019).

[100] H. Liu, Y. Li, Y. S. You, S. Ghimire, T. F. Heinz, and D. A. Reis, High-harmonic generation from an atomically thin semiconductor, *Nature Phys* **13**, 262–265 (2017).

[101] H. Yu, D. Talukdar, W. Xu, J. B. Khurgin, and Q. Xiong, Charge-Induced Second-Harmonic Generation in Bilayer WSe_2, *Nano Lett.* **15**, 5653–5657 (2015).

[102] T. Zhao, M. Hu, R. Zhong, X. Chen, P. Zhang, S. Gong, C. Zhang, and S. Liu, Terahertz generation from graphene surface plasmon polaritons excited by a cyclotron electron beam, *Faculty of Engineering and Information Sciences - Papers: Part A* pp. 1–2 (2016).

[103] H. Chen, V. Corboliou, A. S. Solntsev, D.-Y. Choi, M. A. Vincenti, D. de Ceglia, C. de Angelis, Y. Lu, and D. N. Neshev, Enhanced second-harmonic generation from two-dimensional $MoSe_2$ on a silicon waveguide, *Light Sci Appl* **6**, e17060–e17060 (2017).

[104] M. Blauth, M. Jürgensen, G. Vest, O. Hartwig, M. Prechtl, J. Cerne, J. J. Finley, and M. Kaniber, Coupling Single Photons from Discrete Quantum Emitters in WSe_2 to Lithographically Defined Plasmonic Slot Waveguides, *Nano Lett.* **18**, 6812–6819 (2018).

[105] F. Peyskens, C. Chakraborty, M. Muneeb, D. Van Thourhout, and D. Englund, Integration of Single Photon Emitters in 2D Layered Materials with a Silicon Nitride Photonic Chip, *Nat. Commun.* **10**, 4435 (2019).

[106] J. Wang, I. Verzhbitskiy, and G. Eda, Electroluminescent Devices Based on 2D Semiconducting Transition Metal Dichalcogenides, *Adv. Mater.* **30**, 1802687 (2018).

[107] H. Qiu, T. Xu, Z. Wang, W. Ren, H. Nan, Z. Ni, Q. Chen, S. Yuan, F. Miao, F. Song, G. Long, Y. Shi, L. Sun, J. Wang, and X. Wang, Hopping transport through defect-induced localized states in molybdenum disulphide, *Nat. Commun.* **4**, 2642 (2013).

[108] S. Wang, W. Zhao, F. Giustiniano, and G. Eda, Effect of oxygen and ozone on p-type doping of ultra-thin WSe2 and MoSe2 field effect transistors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 4304–4309 (2016).

[109] C. Palacios-Berraquero, M. Barbone, D. M. Kara, X. Chen, I. Goykhman, D. Yoon, A. K. Ott, J. Beitner, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. C. Ferrari, and M. Atatüre, Atomically thin quantum light-emitting diodes, *Nat. Commun.* **7**, 12978 (2016).

[110] R. S. Sundaram, M. Engel, A. Lombardo, R. Krupke, A. C. Ferrari, Ph. Avouris, and M. Steiner, Electroluminescence in Single Layer MoS_2, *Nano Lett.* **13**, 1416–1421 (2013).

[111] Y. Ye, Z. Ye, M. Gharghi, H. Zhu, M. Zhao, Y. Wang, X. Yin, and X. Zhang, Exciton-dominant electroluminescence from a diode of monolayer MoS_2, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 193508 (2014).

[112] F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A. P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. J. Haigh, A. K. Geim, A. I. Tartakovskii, and K. S. Novoselov, Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures, *Nat. Mater.* **14**, 301–306 (2015).

[113] S. Wang, J. Wang, W. Zhao, F. Giustiniano, L. Chu, I. Verzhbitskiy, J. Zhou Yong, and G. Eda, Efficient Carrier-to-Exciton Conversion in Field Emission Tunnel Diodes Based on MIS-Type van der Waals Heterostack, *Nano Lett.* **17**, 5156–5162 (2017).

[114] D. Li, R. Cheng, H. Zhou, C. Wang, A. Yin, Y. Chen, N. O. Weiss, Y. Huang, and X. Duan, Electric-field-induced strong enhancement of electroluminescence in multilayer molybdenum disulfide, *Nat. Commun.* **6**, 7509 (2015).

[115] T. Wu, C.-W. Sher, Y. Lin, C.-F. Lee, S. Liang, Y. Lu, S.-W. Huang Chen, W. Guo, H.-C. Kuo, and Z. Chen, Mini-LED and Micro-LED: Promising Candidates for the Next Generation Display Technology, *Appl. Sci.* **8**, 1557 (2018).

[116] S. Bharadwaj, K. Lee, K. Nomoto, A. Hickman, L. van Deurzen, V. Protasenko, H. G. Xing, and D. Jena, Bottom tunnel junction blue light-emitting field-effect transistors, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 031107 (2020).

[117] C. Chakraborty, N. Vamivakas, and D. Englund, Advances in quantum light emission from 2D materials, *Nanophotonics* **8**, 2017–2032 (2019).

[118] M. Brooks and G. Burkard, Theory of strain-induced confinement in transition metal dichalcogenide monolayers, *Phys. Rev. B* **97**, 195454 (2018).

[119] S. Kumar, A. Kaczmarczyk, and B. D. Gerardot, Strain-induced spatial and spectral isolation of quantum emitters in mono-and bilayer WSe_2, *Nano Lett.* **15**, 7567–7573 (2015).

[120] A. Branny, S. Kumar, R. Proux, and B. D. Gerardot, Deterministic strain-induced arrays of quantum emitters in a two-dimensional semiconductor, *Nat. Commun.* **8**, 15053 (2017).

[121] Y. Luo, N. Liu, X. Li, J. C. Hone, and S. Strauf, Single photon emission in WSe2 up 160 K by quantum yield control, *2D Mater.* **6**, 035017 (2019).

[122] K. Oreszczuk, T. Kazimierczuk, T. Smoleński, K. Nogajewski, M. Grzeszczyk, A. Łopion, M. Potemski, and P. Kossacki, Carrier relaxation to quantum emitters in few-layer WSe_2, *Phys. Rev. B* **102**, 245409 (2020).

[123] M. T. Hibberd, V. Frey, B. F. Spencer, P. W. Mitchell, P. Dawson, M. J. Kappers, R. A. Oliver, C. J. Humphreys, and D. M. Graham, Dielectric response of wurtzite gallium nitride in the terahertz frequency range, *Solid State Commun.* **247**, 68–71 (2016).