

Badania dynamiki ekscytonów w dwuwymiarowym półprzewodniku z gazem nośników



ALEKSANDER RODEK

Instytut Fizyki Doświadczalnej

Wydział Fizyki

Uniwersytet Warszawski

*Praca doktorska pod kierunkiem
Prof. dr hab. Piotra Kossackiego
oraz
dr hab. Tomasza Kazimierczuka*

24 września 2024

Streszczenie

Poniższa praca poświęcona jest badaniom oddziaływań oraz dynamiki stanów ekscytonowych w pojedynczej warstwie MoSe_2 w obecności swobodnych nośników. Półprzewodnikowe dichalkogenki metali przejściowych (*ang. Transition Metal Dichalcogenides, TMDs*), do których należy związek diselenku molibdeny, cieszyły się na przestrzeni ostatniej dekady ogromnym zainteresowaniem środowiska naukowego. Wynikało ono w dużej mierze ze szczególnych właściwości pojedynczych warstw tych kryształów. Wśród najbardziej istotnych cech TMDs należy wymienić ich silną odpowiedź optyczną, mocne wiązania ekscytonowe, a także specyficzną konfigurację pasmową umożliwiającą selektywną kreację nośników w danej K-dolinie strefy Brillouina. Również z tych powodów materiały te posiadają ogromny potencjał na przyszłe zastosowania w wielu dziedzinach nanotechnologii, w szczególności w urządzeniach optoelektronicznych. Z punktu widzenia potencjalnej komercjalizacji, jak również rozwoju fizyki ciała stałego ważne jest dokładne poznanie procesów relaksacji i oddziaływań stanów ekscytonowych. Mają one bezpośrednie przełożenie zarówno na liniowe jak i nieliniowe efekty obserwowane w sygnale optycznym. Podobnie istotnym zagadnieniem są zjawiska towarzyszące domieszkowaniu warstw TMDs. W tym kontekście, opracowane w ostatnich latach technologie bramkowania elektrycznego umożliwiły precyzyjne strojenie indukowanej w warstwie koncentracji nośników. Podejście to doprowadziło do wielu nowych odkryć, jak chociażby obserwacja kryształu Wignera. Płatki dichalkogenków metali przejściowych wzbogacone o elektrostatycznie wyindukowany gaz elektronów lub dziur w dalszym ciągu stanowią atrakcyjną platformę do badań fundamentalnych oddziaływań ekscyton-nośnik w dwóch wymiarach.

Przedstawione w pracy doświadczenia oparte były o rozdzielcze czasowo pomiary spektroskopowe: ultraszybkie rezonansowe eksperymenty typu pompa-sonda, heterodynową interferometrię spektralną mieszania czterech fal oraz pomiary zaniku luminescencji mierzone za pomocą kamery smugowej. Obiektem badań były heterostruktury pojedynczych warstw MoSe_2 otoczone płatkami heksagonalnego azotku boru, służącego poprawie ich właściwości optycznych.

Za pomocą pierwszej z wymienionych technik, w której rejestrowano widma odbicia, wyznaczono parametry opisujące siłę oddziaływań ekscyton-ekscyton

oraz ekscyton-nośnik oraz związane z nimi efekty spektralne takie jak zmiana energii, intensywności i szerokości linii badanego rezonansu ekscytonowego. Zaobserwowano także złożoną dynamikę zaniku tworzonych ekscytonów, którą w pełni odwzorowano przy pomocy zaproponowanych modeli teoretycznych. Na ich podstawie wyznaczono skale czasowe różnych procesów relaksacyjnych zachodzących w badanym systemie. Zmierzono w szczególności czas życia i rozpraszania międzypolinowego ekscytonów neutralnych, czas formacji i zaniku ekscytonów naładowanych oraz czas relaksacji międzypolinowej nośników. Scharakteryzowano także jak opisana dynamika zależy od koncentracji elektronów.

Za pomocą pomiarów mieszania czterech fal zbadano wpływ dwuwymiarowego gazu nośników na skrócenie czasu koherencji stanów ekscytonowych. Wykazano także, że zwiększanie domieszkowania elektrostatycznego prowadzi do ekranowania obserwowanych niejednorodności przestrzennych i mniejszego poszerzenia niejednorodnego ekscytonu neutralnego, a także silniejszego sprzężenia koherentnego pomiędzy ekscytonem neutralnym i naładowanym.

Na podstawie pomiarów zaniku luminescencji w polu magnetycznym pokazano także, że silne pole magnetyczne redukuje efektywność procesu formacji trionu i skutkuje wolniejszą relaksacją ekscytonów neutralnych.

Abstract

The following work is devoted to the studies of exciton interactions and dynamics in a MoSe₂ monolayer in the presence of free carriers. This particular material belongs to the family of Semiconductor Transition Metal Dichalcogenides (TMDs), which were met with considerable interest of the scientific community in the past decade. This was mostly due to the particular properties of monolayers of these crystals. Among their most significant qualities one should mention their considerable optical activity, high binding energies of excitons and a band configuration, that facilitates selective creation of carriers within a given K-point valley of the Brillouin zone. Also because of this there exist nowadays a great potential for their utilization in nanotechnology, particularly in new types of optoelectronic devices. From the point of view of any potential commercialization but also keeping in mind the development of the field of solid state physics it is important to have a thorough understanding of the relaxation and interactions of exciton states in TMDs. The presence of these excitations has a direct influence both on the linear as well as non-linear effects one can observe in the optical signal. Similarly crucial are any phenomena related to the doping of TMD monolayers. In recent years there was a significant progress in the methods of electrical gating of these materials, allowing for a precise control of the free carrier density. This led to many breakthrough achievements, e.g. the discovery of a Wigner crystal state. Single TMD flakes with an electrostatically induced carrier gas remain an attractive platform for the fundamental studies of exciton-carrier interactions in 2D.

The experiments presented in this work were mainly based on time-resolved spectroscopy methods: ultrafast pump-probe spectroscopy, heterodyne four-wave-mixing spectral interferometry and measurements of the photoluminescence decay, that utilized a streak camera. The measured samples consisted of heterostructures of monolayer MoSe₂ encapsulated in thin flakes of hexagonal Boron Nitride. This approach is often used for the improvement of the optical properties of the exciton states in TMDs. The pump-probe measurements, which probed reflection spectra of the studied samples, allowed to extract different parameters, which govern the strength of exciton-exciton and exciton-carrier interactions, as well as the related changes in energy, intensity and

linewidth of the studied exciton resonances. Moreover, time-resolved experiments displayed an involved temporal evolution of the photocreated exciton populations. Their dynamics was fully reproduced with the proposed theoretical models. This also facilitated determination of the characteristic timescales of various relaxation processes: lifetime and intervalley scattering time of neutral exciton, formation and decay time of charged exciton and intervalley scattering time of free carriers. Furthermore, the influence of an increasing electron density on the measured dynamics was also characterized.

In the four-wave-mixing experiments it was shown how the presence of 2D carrier gas leads to shortening of coherence times of the exciton states. An important finding was the observation that increasing electrostatic doping results in screening of spatial dielectric disorder and a reduction of the neutral exciton inhomogeneous broadening. Presented results also indicate that such an increase of the carrier density leads to stronger coherent coupling between charged and neutral excitons.

Presented measurements of exciton photoluminescence decay performed in magnetic field also displayed a pronounced increase of the neutral exciton lifetime showcasing how a strong magnetic field results in reduced efficiency of trion formation process.

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować wszystkim osobom, bez których pomocy nie mogła by powstać poniższa praca.

Przede wszystkim dziękuję promotorom: Piotrowi Kossackiemu i Tomaszowi Kazimierczukowi. Piotrze, twoje nieustanne wsparcie, cenne uwagi i piecza, którą pełniłeś nad moimi badaniami są moim zdaniem wyjątkowe nawet jak na bardzo wysokie standardy naszego wydziału. Sądzę, że miałem niezwykle szczęście związać się z grupą Laboratorium Ultraszybkiej Magnetospektroskopii już na bardzo wczesnym etapie mojego rozwoju naukowego. Tomku, dziękuję za twoją nieocenioną pomoc, również ogromnie wartościowe dyskusje i uwagi, a także dostępność i czas, który nieustannie znajdujesz, by wspierać kolegów i koleżanki w Laboratorium. Twój zaraźliwy can-do attitude był kluczowy przy planowaniu i prowadzeniu niezliczonych eksperymentów. Wam obydwu dziękuję za poczucie humoru i doskonałą równowagę w rolach przyjaciela i promotora w codziennych sprawach.

Dziękuję Jackowi Kasprzakowi, którego także miałem naprawdę niespotykane szczęście spotkać na wczesnym etapie moich studiów doktoranckich. Myślę, że jego ogromny wkład w prowadzenie wspólnych badań w pełni pozwala mi uznać go za nieoficjalnego, trzeciego promotora. Jacku, naprawdę trudno mi sobie wyobrazić jak potoczyłyby się moje losy, gdyby nie nasza owocna współpraca, a twoja niezłomność, wiedza i serdeczność są dla mnie inspiracją.

Dziękuję wszystkim współpracownikom, kolegom i koleżankom, którzy bezpośrednio brali udział w poniższych badaniach. Grupie teoretycznej, szczególnie Thilo Hahnowi i Danielowi Wiggerowi za ich mistrzowski warsztat, modele i symulacje, a także dyskusje, uwagi i spostrzeżenia, kluczowe przy analizie wyników doświadczalnych. Dziękuję wszystkim kolegom i koleżankom z Laboratorium Ultraszybkiej Magnetospektroskopii, a szczególnie Kacprowi Oreszczukowi za spędzony razem czas, nie tylko w Laboratorium, a także wsparcie i trwanie we wspólnych trudach.

Dziękuję rodzicom i bliskim za ich ciepło w zimnej codzienności, a szczególnie **Karolinie** za jej ogromną cierpliwość i pomoc.

Spis treści

Podziękowania	3
1 Wprowadzenie	8
1.1 Wstęp	8
1.2 Właściwości Półprzewodnikowych Dichalkogenków Metali Przejściowych	9
1.3 Podział pracy	15
2 Wstępna charakteryzacja próbek	17
2.1 Struktura próbek	17
2.1.1 Wyznaczanie koncentracji nośników swobodnych w zależności od napięcia bramki.	19
2.2 Pomiary μ -fotoluminescencji oraz odbicia	20
3 Dynamika ekscytonów neutralnych badana przy pomocy pomiarów typu pompa-sonda.	25
3.1 Układ eksperymentalny do ultraszybkich pomiarów typu pompa-sonda.	25
3.2 Analiza kształtu widm odbicia	28
3.2.1 Metoda Macierzy Przejścia	28
3.2.2 Metoda transformacji Kramersa-Kroniga	32
3.3 Rezonansowe pomiary pompa-sonda	34
3.3.1 Zaburzony zanik precesji swobodnej (ang. Perturbed Free Induction Decay)	35
3.3.2 Oddziaływanie X-X i szacowanie populacji X w pomiarach pompa-sonda	37
3.3.3 Model pola lokalnego	39
3.4 Podsumowanie	45

4	Dynamika ekscytonów w obecności swobodnych nośników badana przy pomocy pomiarów typu pompa-sonda.	48
4.1	Wpływ nośników na widma ekscytonowe oraz charakterystyka pobudzania w pomiarach pompa-sonda.	48
4.2	Selektywne pobudzanie ekscytonu naładowanego	50
4.3	Selektywne pobudzanie ekscytonu neutralnego	62
4.4	Reżim gazu dziurowego.	69
4.5	Podsumowanie	70
5	Dynamika koherencji i populacji ekscytonów w obecności swobodnych nośników badana metodą mieszania czterech fal.	71
5.1	Układ doświadczalny i wstępna charakteryzacja	72
5.2	Pomiary dekoherencji ekscytonów w funkcji koncentracji nośników	77
5.3	Pomiary zaniku populacji ekscytonów w funkcji koncentracji nośników.	81
5.4	Badania koherentnego sprzężenia pomiędzy $X-X^-$	85
5.5	Podsumowanie	89
6	Badania zaniku luminescencji ekscytonów w MoSe_2 w silnym polu magnetycznym.	90
6.1	Układ doświadczalny	90
6.2	Wyniki pomiarowe	92
6.3	Dyskusja i Podsumowanie	99
7	Podsumowanie	100
Dodatek: Heterodynowa Interferometria Spektralna Mieszania Czterech Fal		
		102
	Wprowadzenie do optycznych równań Blocha	102
	Sygnał Mieszania Czterech Fal	105
	Heterodynowa Spektroskopia FWM	111
	Heterodynowa Interferometria Spektralna	113
Dodatek: współczynniki załamania wykorzystane w symulacjach macierzy przejścia		
		117
Dorobek naukowy		
		119

Rozdział 1

Wprowadzenie

1.1 Wstęp

Trudno wyobrazić sobie jak wyglądałby współczesny świat, gdyby nie ogromny technologiczny postęp na przestrzeni ostatnich kilku dekad w dziedzinie półprzewodnikowych układów o obniżonej wymiarowości. Struktury niskowymiarowe, czyli takie, gdzie ruch nośników został ograniczony w jednym bądź kilku wymiarach można podzielić na grupy ze względu na liczbę dostępnym wymiarów i są to kolejno studnie (struktury dwuwymiarowe, 2D), druty (struktury jednowymiarowe, 1D) i kropki kwantowe (struktury zerowymiarowe, 0D). Szeroko rozumiany rozwój technologii opartych na półprzewodnikach najbardziej uwidacznia się właśnie poprzez miniaturyzację urządzeń elektronicznych i elektrooptycznych. W tym kontekście wykorzystanie studni i kropek kwantowych obejmuje wiele dziedzin naszego życia. Nie tylko w urządzeniach znanych nam z codzienności takich jak np. energooszczędne żarówki oparte o diody LED, ale także w zastosowaniach związanych z bezpieczeństwem i militariami, gdzie przykładem mogą być detektory podczerwieni stosowane w celownikach termowizyjnych. Struktury niskowymiarowe stanowią także podstawę nawet tak nowatorskich dziedzin jak komunikacja, czy kryptografia kwantowa, gdzie korzysta się z ich fundamentalnie kwantowych własności. Współcześnie, w dobie rozwoju cyfryzacji i technologii sztucznej inteligencji (przez wielu obserwatorów już nazywanej kolejną wielką rewolucją społeczną) należy pamiętać, że jest on możliwy w dużej mierze dzięki rosnącej mocy obliczeniowej produkowanych układów scalonych. Dobrą ilustracją tego procesu jest chociażby nadal prawdziwa obserwacja zwana prawem Moore’a mówiąca, że co dwa lata obserwu-

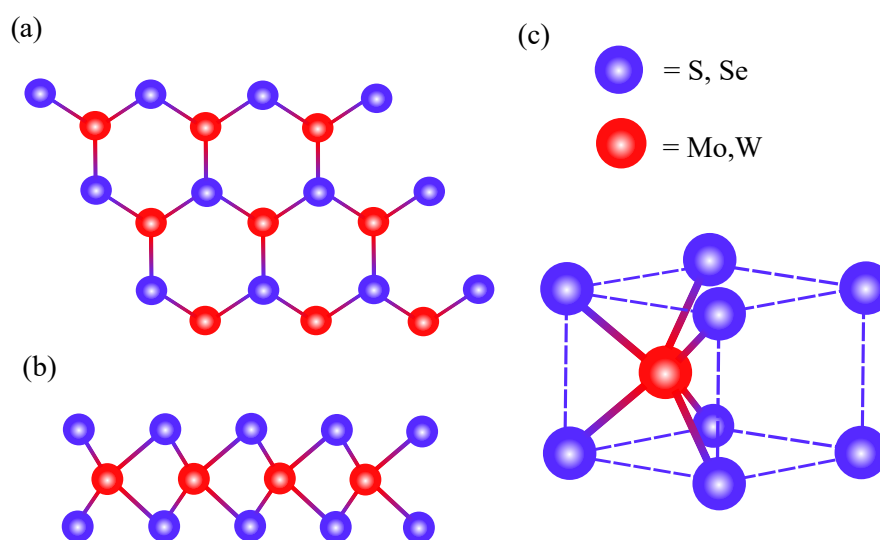
jemy dwukrotny wzrost gęstości tranzystorów dostępnych w mikroprocesorach. W ostatnich latach ze względu na fizyczne ograniczenie na długość bramki tranzystorowej w strukturze planarnej i związane z nimi efekty upływności proponowane są rozwiązania oparte na strukturach trójwymiarowych w układach wielokanałowych bramek w kształcie płetwy (ang. *FINFET*), czy bramki dookoła kanału tranzystora (ang. *GAAFET*). Niemniej jednak nadal rozwiązania te posiadają swoje własne ograniczenia związane z minimalną grubością kanału tranzystora opartego na krzemie. W tym kontekście już dziś rozważa się jako alternatywę wykorzystanie materiałów warstwowych oferujących możliwość uzyskiwania struktur o najmniejszych możliwych rozmiarach pojedynczej warstwy atomowej. Historycznie, wzrost zainteresowania środowiska naukowego kryształami warstwowymi na początku wieku zapoczątkowały prace noblistów Andre Geima i Konstantina Novoselova nad grafenem, czyli atomowocienką warstwą węgla. Pokazana przez nich metoda eksfoliacyjna umożliwiała proste uzyskanie płatków atomowych z kryształu objętościowego. W tym kontekście szczególną uwagę cieszy się grupa związków zwana Dichalkogenkami Metali Przejściowych (ang. *Transition Metal Dichalcogenides*, *TMDs*).

1.2 Właściwości Półprzewodnikowych Dichalkogenków Metali Przejściowych

Materiały określane jako dichalkogenki metali przejściowych formalnie stanowią grupę ok. 60 związków, które w swojej objętościowej formie w większości wykazującej strukturę warstw atomowych połączonych słabymi oddziaływaniami van der Waalsa. Od wielu lat są one obiektem licznych badań mających na celu określenie zarówno ich konkretnej struktury krystalicznej i pasmowej, jak również właściwości optycznych, magnetycznych, czy elektrycznych [1]. W ostatnich latach ze względu na ogromny wzrost zainteresowania świata naukowego nazwa ta w nieformalnym sensie zaczęła być stosowana do podgrupy 5 związków, gdzie metalem jest molibden lub wolfram, zaś dichalkogenek stanowi siarka lub selen, ewentualnie w przypadku związków molibdenu również tellur. Podgrupa ta należycie nazywana jest półprzewodnikowymi dichalkogenkami metali przejściowych (ang. *S-TMDs*, *sTMDs*), pomimo, że nie są jedynymi TMDs, o właściwościach półprzewodnikowych. Jako jedyne jednak wykazują zmianę charakteru przerwy pasmowej ze skośnej do prostej w granicy pojedyn-

1.2. Właściwości Półprzewodnikowych Dichalkogenków Metali Przejściowych

czej warstwy atomowej i związany z tym faktem wzrost aktywności optycznej [2]. Odkrycie to powiązane jest z rozwojem technik eksfoliacyjnych, pierwotnie wykorzystanych do izolacji grafenu [3], gdzie przy pomocy taśmy przyłożonej do powierzchni kryształu objętościowego odrywane są pojedyncze lub kilkuwarstwowe płatki atomowe, które można następnie nałożyć na podłoże [4]. Więcej informacji o tej technice przedstawiono w rozdziale poświęconym badanym próbkom. Warstwy S-TMDs mają heksagonalną strukturę krystaliczną składającą się z atomu metalu sąsiadującego z sześcioma atomami siarkowca w symetrii D_{3H} , ze stałą sieci wynoszącą ok. $3.3 \text{ \AA}$ różniącą się o ok. $0.1 \text{ \AA}$ pomiędzy konkretnymi związkami [5]. Schemat struktury krystalicznej zamieszczono na Rys.1.1.

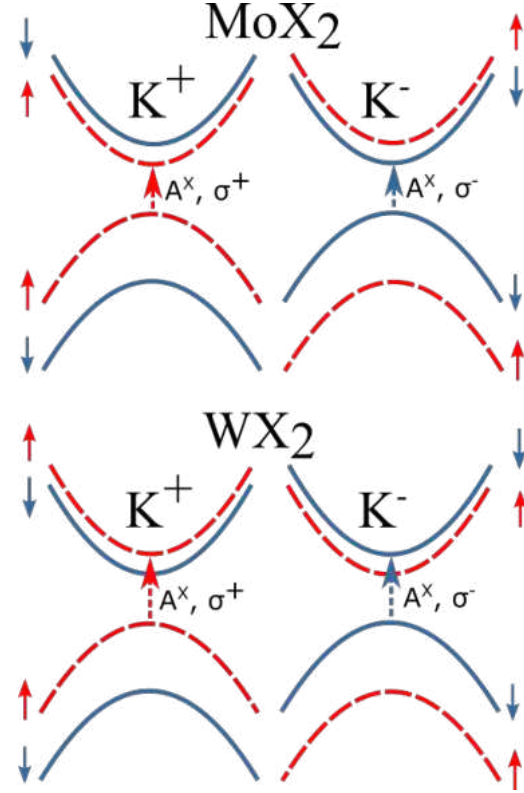


Rysunek 1.1: Struktura krystaliczna monowarstwy dichalkogenka metalu przejściowego. (a) Widok prostopadłe do warstwy atomowej. (b) Widok równoległy z warstwą atomową. (c) Schemat wiązań pomiędzy atomem metalu oraz sąsiadującymi atomami siarkowców.

W monowarstwach S-TMDs maksimum pasma walencyjnego oraz minimum pasma przewodnictwa znajduje się w punktach K strefy Brillouina. Zarówno pasma walencyjne jak i przewodnictwa rozszczepione są na skutek oddziaływań spin-orbita, przy czym konkretne wartości rozszczepienia zależne są od kompozycji pierwiastków tworzących dany materiał. W przypadku pasm walencyjnych związków molibdenu wynoszą ok. 200 meV , a wolframu ok. 400 meV [2]. Typowe wartości rozszczepienia pasm przewodnictwa są na poziomie od kilku do kilkunastu meV [6], a ich znak znów zależy od pierwiastka metalu

tworzącego dany dichalkogenek.

W przypadku WS_2 i WSe_2 jest on ujemny, a MoS_2 , MoSe_2 i MoTe_2 dodatni [2]. W tym miejscu należy przedstawić jedną z najważniejszych właściwości S-TMDs, to znaczy zniesienie degeneracji pomiędzy dolinami w różnych punktach K. Intuicyjne rozumując, brak symetrii inwersji sieci krystalicznej implikuje, że przeciwstawne sobie punkty K strefy Brillouina również nie mogą być sobie równoważne. W konsekwencji nośniki o przeciwnie zorientowanym spinie i momencie orbitalnym okupują różne doliny K^+ , K^- . Nie się to za sobą ważne konsekwencje dla aktywności optycznej podstawowych przejść optycznych obserwowanych w S-TMDs, z których najistotniejsza jest możliwość selektywnego adresowania danej doliny przy pomocy światła o konkretnej polaryzacji kołowej. Na Rys.1.2 przedstawiono schemat struktury pasmowej monowarstw dichalkogenków metali przejściowych wraz z przejściami optycznymi odpowiadającymi danej polaryzacji światła. Tłumaczy on w szczególności skąd pochodzi pojawiający się często w literaturze podział materiałów z tej rodziny na *jasne* i *ciemne* czy też *ciemnawe* (ang. *bright*, *dark/darkish*) [2, 7]. Różny znak rozszczepienia pasm przewodnictwa powoduje, że w dichalkogenkach bazujących na molibdenie najniższe energetycznie przejście jest optycznie dozwolone, zaś w przypadku związków wolframu podstawowe przejście w przerwie energetycznej jest, ze względu na antyrów-



Rysunek 1.2: Schemat struktury pasmowej w punktach K strefy Brillouina monowarstw dichalkogenków metali przejściowych. Kolory odpowiadają ustawieniom spinu w danym podpaśmie zgodnie z przedstawionymi strzałkami. Przerywanymi strzałkami zaznaczono dozwolone przejścia optyczne w danej polaryzacji kołowej ($\sigma^\pm$).

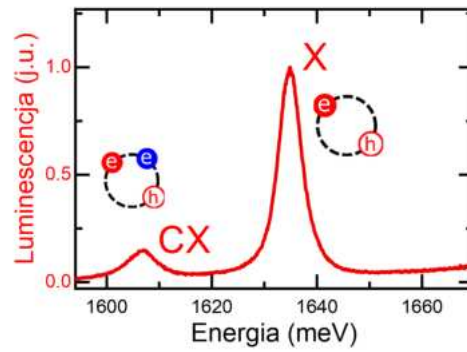
noległe ułożenie spinów, optycznie wzbronione. Własność ta jest prawdziwa także dla przejść ekscytonowych, to znaczy takich, gdzie produktem absorpcji fotonu w półprzewodniku nie jest swobodna para elektronu i dziury, ale ich związany kompleks będący pewnym odpowiednikiem atomu wodoru, z dziurą pełniącą rolę protonu. Energia takiego przejścia jest odpowiednio zredukowana względem przerwy energetycznej o energię wiązania, która w monowarstwach S-TMDs jest rzędu kilkuset meV. Jest to wyjątkowo silne wiązanie w porównaniu do bardziej tradycyjnych systemów dwuwymiarowych takich jak studnie kwantowe oparte o związki grup II-VI, czy III-V, gdzie typowo spotyka się energie rzędu kilku-, kilkudziesięciu meV [8]. W szczególności ze względu na ten fakt optyczna odpowiedź S-TMDs jest zdominowana właśnie przez przejścia ekscytonowe nie tylko w temperaturach kriogenicznych, ale nawet dla temperatury pokojowej ($E = k_B T \approx 26$ meV dla $T = 300$ K). Tak istotną różnicę w energii wiązania ekscytonowego względem studni kwantowych można wytłumaczyć posługując się dwuwymiarowym modelem atomu wodoru. Dla stanu podstawowego wynosi ona: $E_b^{2D} = 4Ry \frac{\mu}{m_e \epsilon_{eff}^2}$, gdzie Ry —stała Rydberga, μ —masa zredukowana, m_e —masa elektronu, ϵ_{eff} —efektywna stała dielektryczna ośrodka. W szczególności w TMDs spotyka się istotnie większe wartości masy zredukowanej rzędu 0.2-0.3 m_e [9] (przykładowo dla GaAs $\mu \approx 0.06m_e$). Dodatkowo, w pojedynczej warstwie atomowej oddziaływanie Coulombowskie elektronu i dziury nie zależy jedynie od stałej dielektrycznej materiału. Jeśli promień Bohra kompleksu ekscytonowego nie jest istotnie mniejszy od grubości warstwy nie można zaniedbać wpływu jej otoczenia dielektrycznego na zmniejszenie ϵ_{eff} . Efekt ten można oszacować zakładając przykładowo $E_b^{2D} = 0.5$ meV i $\mu = 0.25m_e$. Wtedy zredukowana wartość $\epsilon_{eff} \approx 5$, którą można porównać np. z arsenkiem galu, gdzie $\epsilon \approx 13$ [10].

W praktyce przy prowadzeniu badań warstw TMDs również nie są one najczęściej swobodnie zawieszone, ale leżą na konkretnym podłożu, np. krzemowym, czy też otoczone są warstwami hBN, w celu poprawy ich właściwości optycznych. Różne otoczenie dielektryczne dichalkogenków modyfikuje nie tylko typowe obserwowane wartości energii przejść ekscytonowych, lecz również chociażby energię przerwy energetycznej będącej granicą przy kolejnych wzbudzonych stanach ekscytonu. Obecnie najlepsze oszacowania dla energii wiązań ekscytonów i przerwy energetycznej są dostępne właśnie dla tego typu struktur cechujących się wysoką jakością sygnału optycznego [9]. Podobnie, wartość rozszczepienia pomiędzy jasnymi i ciemnymi stanami ekscytonowymi,

w której oprócz rozszczepienia pasm na skutek oddziaływania spin-orbita należy także uwzględnić wiązanie elektron-dziura oraz oddziaływanie wymiany, została obecnie najlepiej wyznaczona w heterostrukturach z hBN [11]. Przytoczone badania wskazują również, że spośród klasycznych S-TMDs jedynie w przypadku MoSe_2 stanem podstawowym jest aktywny optycznie jasny ekscyton, zaś w MoS_2 podobnie jak dla związków wolframu najniższym energetycznie stanem jest ciemny ekscyton. Niemniej jednak wydaje się, iż ze względu na tak niewielką wartość rozszczepienia pomiędzy jasnym i ciemnym ekscytonem w przypadku MoS_2 zarówno jego odpowiedź optyczna, czy też właściwości związane z polaryzowalnością nośników w danej dolinie bliższe są właściwościom MoSe_2 niż związkowi zawierającemu wolfram [12–14].

Oprócz ekscytonów, w których pobudzany optycznie nośnik pochodzi z maksimum pasma walencyjnego możliwe są również kompleksy ekscytonowe, w których dziura znajduje się w dolnym paśmie walencyjnym o przeciwnym spinie. Stany te również wykazują dużą aktywność optyczną i można je zaobserwować w odpowiednio wyższych energiach [2]. Dla rozróżnienia stany ekscytonowe związane z wyższym pasmem walencyjnym oznacza się literą A, zaś te związane z dolnym podpasmem jako

ekscytony B. Na Rys.1.3 zamieszczono przykładowe widmo fotoluminescencji ekscytonów A w monowarstwie MoSe_2 będących głównym obiektem badań przedstawionych w poniższej pracy. Oprócz neutralnego kompleksu ekscytonu oznaczonego jako X, na widmie można zaobserwować dodatkową linię emisyjną o energii przejścia mniejszej o ok. 30 meV. Jest to kompleks naładowanego ekscytonu (ang. *charged exciton*, CX), to znaczy struktury, w której para elektron-dziura jest związana z dodatkowym nośnikiem. Taki trójciałowy stan nazywany jest również trionem dodatnim lub ujemnym (X^+/X^-) w zależności, czy w jego skład wchodzi dwie dziury, bądź elektrony. Historycznie



Rysunek 1.3: Przykładowe widmo luminescencji ekscytonów A w heterostrukturze hBN/ MoSe_2 /hBN w temperaturze $T=4$ K.

pierwszym materiałem dwuwymiarowym, w którym zaobserwowano ekscytony naładowane były domieszkowane studnie kwantowe CdTe/CdZnTe [15], w których, w przeciwieństwie do TMDs, różnica energii pomiędzy ekscytonem naładowanym i neutralnym typowo ograniczała się do kilku meV, ze względu na występujące w nich rząd wielkości mniejsze energie wiązania [16]. Względna intensywność sygnału optycznego pochodzącego od ekscytonów neutralnych i naładowanych związana jest z koncentracją swobodnych nośników tworzących w obrębie nanostruktury gaz elektronów lub dziur, zaś jej precyzyjna kontrola leży u podstaw badań nad wpływem nośników na właściwości ekscytonowe w dwóch wymiarach. O ile w pionierskich pracach dotyczących studni kwantowych domieszkowanie kontrolowano w procesie wzrostu danej heterostruktury, lub za pomocą odpowiedniego pobudzania optycznego [16], tak w przypadku TMDs największe sukcesy w tym aspekcie przyniosły struktury bramkowane elektrostatycznie [17, 18]. W tego typu urządzeniach, których przykłady zostały przedstawione w kolejnych rozdziałach, dzięki bezpośredniemu kontaktowi elektrycznemu z pojedynczą warstwą dichalkogenka metalu przejściowego możliwa jest kontrola nad koncentracją nośników, za pomocą napięcia przykładanego do próbki. W szczególności, gdy kontrolowany w ten sposób poziom Fermiego przekracza wierzchołek pasma walencyjnego/przewodnictwa można mówić o dwuwymiarowym morzu Fermiego dziur/elektronów, którego obecność silnie modyfikuje właściwości optyczne monowarstwy wpływając nie tylko na intensywność, lecz również poszerzenie i energię przejść ekscytonowych [19–22]. Umożliwia to eksperymentalne badania fundamentalnych oddziaływań ekscyton-nośnik w 2D. Istotny w tym kontekście jest również nadal w bardzo niewielkim stopniu zbadany wpływ tego typu oddziaływań na samą dynamikę ekscytonów w S-TMDs, mającą przełożenie na potencjalne zastosowanie tego typu struktur w urządzeniach optoelektronicznych [23, 24]. Obserwacja ta nie jest szczególnie zaskakująca biorąc pod uwagę skalę czasową procesów relaksacji ekscytonów w S-TMDs, a zwłaszcza w MoSe₂ [25]. Duża siła oscylatora ekscytonów w tym materiale ma przełożenie na bardzo krótkie czasy życia rzędu kilku-, kilkudziesięciu pikosekund w zależności od danego stanu ekscytonowego. W konsekwencji, optyczne badania nad dynamiką ich rekombinacji wymagają technik eksperymentalnych o wysokiej rozdzielczości czasowej [26]. Przykładem urządzeń pozwalających na pomiary zaniku luminescencji z rozdzielczością rzędu pojedynczych ps są kamery smugowe. Osiągnięcie w eksperymentach większych rozdzielczości czasowych wymaga z kolei zastosowania

technik typu pompa-sonda lub ich wariantów operujących w reżimie nieliniowej odpowiedzi optycznej [27, 28]. Szczegóły przytaczanych technik doświadczalnych również zostały przedstawione w kolejnych rozdziałach.

1.3 Podział pracy

Poniższa praca poświęcona jest badaniom dynamiki stanów ekscytonowych w pojedynczych warstwach MoSe_2 oraz wpływowi swobodnych nośników na obserwowane procesy relaksacji, a także wielociałowymi oddziaływaniami ekscytonowym mierzonym przy pomocy technik typu pompa-sonda.

W kolejnych rozdziałach 2. i 3. przedstawiono charakteryzację badanych próbek i wykorzystywane układy eksperymentalne.

W dalszej części rozdziału 3. zaprezentowano badania pojedynczej warstwy MoSe_2 bez kontaktów elektrycznych z wykorzystaniem rezonansowych pomiarów pompa-sonda. Posłużyły one do wyznaczenia dynamiki rozpraszania międzyciałowego i relaksacji ekscytonów neutralnych bez obecności nośników swobodnych. W rozdziale przedstawiono również opis zarejestrowanego w eksperymentach nietrywialnego zachowania rezonansu ekscytonowego wynikającego z silnych oddziaływań ekscyton-ekscyton w oparciu o model pola lokalnego (ang. *local-field model*).

Następnie, w rozdziale 4. zamieszczono wyniki badań dynamiki i oddziaływań kompleksów ekscytonowych w monowarstwie MoSe_2 w obecności morza Fermiego elektronów. Były one prowadzone za pomocą pomiarów odbicia oraz techniki pompa-sonda przy selektywnym pobudzaniu danego kompleksu ekscytonowego. W toku prowadzonych eksperymentów wyznaczono parametry opisujące zmiany spektralne przejść ekscytonowych zarówno w obecności indukowanej elektrostatycznie koncentracji elektronów jak również w obecności wykreowanej optycznie populacji ekscytonów neutralnych lub naładowanych. Dodatkowo w części poświęconej pomiarom z rozdzielczością czasową przedstawiono zmierzoną dynamikę zaniku wytworzonych ekscytonów, którą opisano przy pomocy zaproponowanego modelu teoretycznego. Za jego pomocą wyznaczono także czasy charakterystyczne uwzględnionych kanałów relaksacji oraz ich zmiany pod wpływem rosnącej koncentracji swobodnych nośników.

W rozdziale 5. zaprezentowano wyniki badań próbek bramkowanych elektrycznie prowadzonych za pomocą pomiarów mieszania czterech fal, które wykonano podczas stażu badawczego w laboratorium dr. Jacka Kasprzaka w instytucie Néela w Grenoble. Głównym wynikiem prac było wyznaczenie wpływu nośników swobodnych na poszerzenie jednorodne ekscytonów i związany z nim czas zaniku koherencji T_2 , a także na poszerzenie niejednorodne, które zależy od przestrzennej niejednorodności otoczenia dielektrycznego. Przeprowadzono także porównawcze pomiary zaniku populacji ekscytonów, które pozwoliły na identyfikację głównych mechanizmów dekoherencji w badanym systemie. Ostatnią sekcję rozdziału poświęcono na badania koherentnego sprzężenia pomiędzy ekscytonem neutralnym i naładowanym w obecności swobodnych elektronów.

W rozdziale 6. przedstawiono wyniki badań relaksacji ekscytonów w MoSe_2 w zewnętrznym polu magnetycznym. Opisane doświadczenia opierały się na pomiarach zaniku luminescencji ekscytonów rejestrowanego za pomocą kamery smugowej. Zaprezentowane eksperymenty zostały wykonane podczas sesji pomiarowej w Laboratorium Wysokich Pól Magnetycznych w Grenoble. Zmierzona dynamika luminescencji ekscytonów odpowiadała zaproponowanemu modelowi relaksacji, wykorzystywanemu uprzednio do wytłumaczenia efektów obserwowanych w pomiarach pompa-sonda, w którym bardzo istotną rolę pełnił proces formacji trionu. Wyznaczone w eksperymentach czasy życia oraz ich zależność od elektrostatycznie indukowanej koncentracji nośników swobodnych również pokrywała się z wynikami zamieszczonymi w poprzednich rozdziałach. Głównym wynikiem prac było zaobserwowanie istotnego spowolnienia zaniku ekscytonów neutralnych w procesie formacji trionu pod wpływem silnego pola magnetycznego.

W dodatkowym rozdziale przedstawiono opis metody doświadczalnej jaką jest heterodynowana interferometria spektralna mieszania czterech fal, przy pomocy której prowadzono badania z rozdziału 5.

Rozdział 2

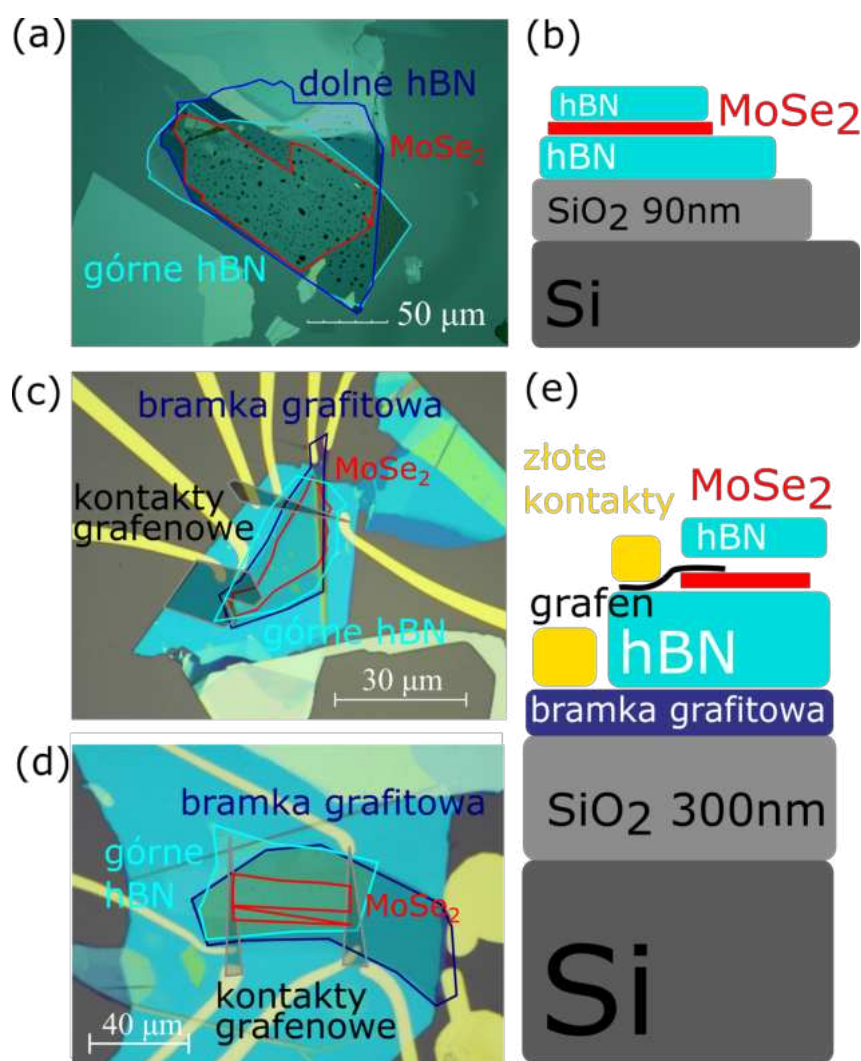
Wstępna charakteryzacja próbek

W poniższym rozdziale przedstawiono próbki pojedynczych warstw MoSe_2 będących obiektem prezentowanych badań.

2.1 Struktura próbek

Wszystkie próbki pojedynczych warstw MoSe_2 opisane w poniższej pracy były umieszczone pomiędzy cienkimi warstwami heksagonalnego azotku boru (hBN) uzyskanymi dzięki życzliwości prof. Kenjiego Watanabe i prof. Takashiego Taniguchi. Procedura enkapsulacji, od 2017 roku, standardowo służy znacznej poprawie właściwości optycznych dichalkogenków metali przejściowych przejawiającej się, między innymi, poprzez zmniejszenie szerokości niejednorodnej rezonansów ekscytonowych [29] na skutek izolacji monowarstw od podłoża krzemowego redukując tym samym planarny nieporządek dielektryczny [30]. Dodatkowymi zaletami jest zmniejszenie wpływu otoczenia na starzenie próbek, a także ograniczenie domieszkowania pochodzącego od podłoża.

Próbka składająca się z niebramkowanej heterostruktury pojedynczej warstwy MoSe_2 otoczonej cienkimi warstwami hBN została wykonana przez dr. Karola Nogajewskiego.



Rysunek 2.1: (a) Mikroskopowy obraz niebramkowanej heterostruktuury hBN/MoSe₂/hBN. (b) Schemat niebramkowanej heterostruktuury hBN/MoSe₂/hBN. (c-d) Mikroskopowy obraz heterostruktur bramkowanych hBN/MoSe₂/hBN. (e) Schemat bramkowanych heterostruktur hBN/MoSe₂/hBN.

Do otrzymania cienkich warstw materiałów zastosowano, obecnie już standardową, metodę eksfoliacji przy pomocy taśmy PDMS (Polidimetylosiloksan), zaś konstrukcja heterostruktuury polegała na nakładaniu na siebie kolejnych warstw na podłożu krzemowym z 90 nm-ową warstwą tlenku krzemu przy pomocy mikromanipulatorów [31]. Jej obraz zarejestrowany mikroskopem optycznym oraz schemat budowy zamieszczono na Rys. 2.1(a-b). Grubości warstw hBN zmierzono we współpracy z dr. Karoliną Połczyńską dla gotowej hete-

rostruktury przy pomocy mikroskopu sił atomowych (AFM). Wynosiły one odpowiednio $d_{bottom} = 85$ nm, $d_{top} = 35$ nm.

Struktury z kontaktami elektrycznymi wykonał dr James Howarth w National Graphene Institute na Uniwersytecie w Manchester. Heterowarstwowe próbki przedstawione na Rys. 2.1(c-e) wykonano za pomocą podobnej, jak dla próbki niebramkowej techniki z tą różnicą, że stos warstw konstruowany był nie na końcowym podłożu, ale na stemple z PDMS zaczynając od górnych warstw struktury i dopiero w ostatnim kroku nanoszony był na podłoże krzemowe [32]. Następnie przy pomocy litografii wiązką elektronową wykonane zostały złote kontakty elektryczne o grubości 50 nm. Za pomocą pomiarów AFM wykonanych przez dr. Rafała Bożka wyznaczono grubości warstw hBN. Dla próbki nr 1 zamieszczonej na Rys. 2.1(c) $d_{bottom} = 34.5$ nm, $d_{top} \approx 5$ nm, zaś dla próbki nr 2 z Rys. 2.1(d) $d_{bottom} = 52$ nm, $d_{top} \approx 5$ nm.

2.1.1 Wyznaczanie koncentracji nośników swobodnych w zależności od napięcia bramki.

Przy pomiarach próbek bramkowanych elektrycznie istotną kwestią jest wyznaczenie zależności koncentracji swobodnych nośników indukowanych napięciem przykładanym pomiędzy bramką a monowarstwą od jego wartości. Standardowo w tym celu wykorzystywany jest model kondensatora płaskiego, w którym $n \cdot e = C \cdot V_g$, gdzie e — ładunek elektronu, n — koncentracja nośników, V_g — napięcie bramki, a C — pojemność kondensatora na jednostkę powierzchni [33]. Pojemność w tym wypadku posiada zarówno wkład pochodzący od geometrii układu jak i kwantową pojemność związaną z gęstością stanów MoSe_2 :

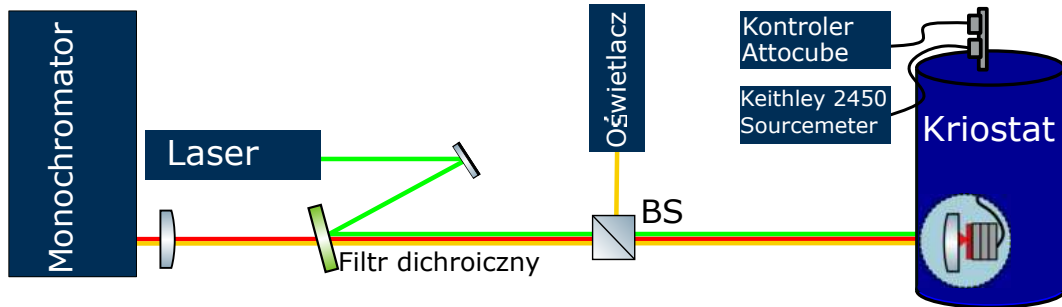
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{geo}} + \frac{1}{C_q} \quad (2.1)$$

Gdzie $C_q = e^2 \cdot DOS$, DOS — gęstość stanów. W przypadku, gdy poziom Fermiego znajduje się wewnątrz przerwy energetycznej, gdzie $C_q \ll C_{geo}$ zmiana przykładanego napięcia powoduje przesuwanie poziomu Fermiego bez znaczącej zmiany koncentracji nośników. Alternatywnie, gdy poziom Fermiego dosięga pasm przewodnictwa/walencyjnych, wtedy, tak jak w przypadku kondensatora z metalowymi okładkami, wzrost napięcia skutkuje pojawianiem się niezerowej koncentracji nośników swobodnych. Ze względu na silną odpowiedź ekscytonów na domieszkowanie obydwie reżimy są proste w identy-

fikacji na diagramach przedstawiających zależności widm ekscytonowych od napięcia bramki, które zamieszczono w kolejnych rozdziałach. Pojemność geometryczną można oszacować znając grubość oraz stałą dielektryczną heksagonalnego azotku boru [34] i wynosi ona $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{hBN}}{d_{bottom}}$, gdzie ϵ_{hBN} — prostopadła do powierzchni składowa stałej dielektrycznej hBN ≈ 3.5 . W przypadku badanych heterostruktur $n/V_g = 5.6 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$ dla próbki nr 1 oraz $n/V_g = 3.7 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$ dla próbki nr 2.

2.2 Pomiary μ -fotoluminescencji oraz odbicia

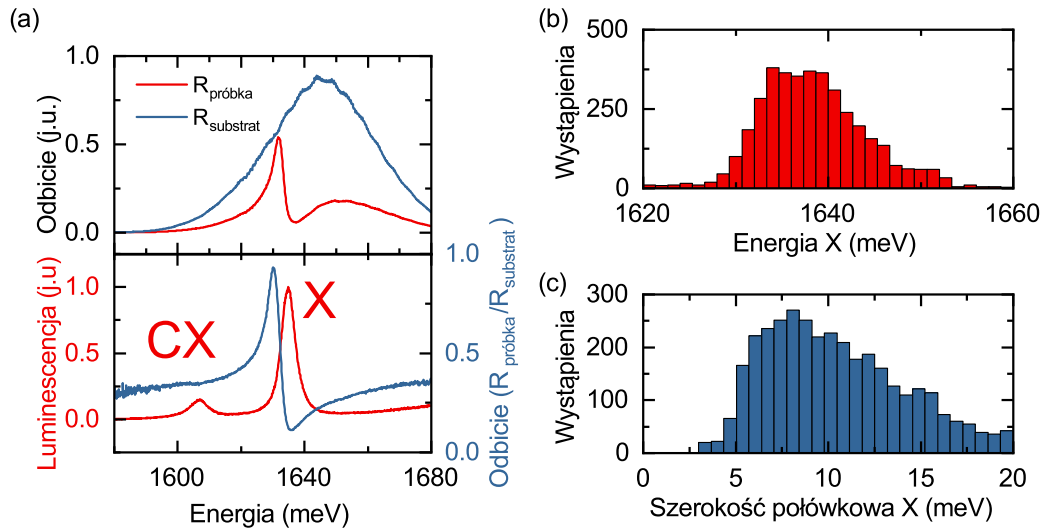
Do wstępnej charakteryzacji optycznej próbek wykorzystano pomiary mikro-fotoluminescencji (ang. *photoluminescence*, PL) oraz odbicia rezonansów ekscytonowych. Podczas wszystkich pomiarów przedstawionych w pracy próbki umieszczone były w kriostacie i schłodzone do niskich temperatur ($T < 10$ K) za pomocą ciekłego helu. Na Rys. 2.2 zamieszczono przykładowy układ służący do pomiarów luminescencji i odbicia.



Rysunek 2.2: Przykładowy układ do pomiarów fotoluminescencji oraz odbicia próbek MoSe_2 .

Mikrometryczny rozmiar obszaru pobudzanego światłem zapewniały przez soczewkę asferyczną o krótkiej ogniskowej ($f=4$ mm, $\text{NA}=0.64$) umieszczonej przed próbką wewnątrz kriostatu. Do selekcji badanych obszarów na samej próbce służyły piezoelektryczne trójosiowe mikroprzesuwki *Attocube*, na których zamocowany był uchwyt z próbką. Przy pomiarach PL do optycznego pobudzania wykorzystywano laser pracy ciągłej o energii większej niż przerwa energetyczna MoSe_2 ($E_{bandgap} = 1874$ meV, $\lambda = 661$ nm [9]), którego długość fali wynosiła 532 lub 635 nm. Promień lasera kierowany był na oś optyczną przy pomocy filtrów dielektrycznych przepuszczających dłuższe długości fali (*long-*

pass). Przy pomiarach odbicia na próbkę kierowane było przy pomocy płytki półprzepuszczającej światło białe z oświetlacza *ThorlabsSLS201L* lub promień lasera femtosekundowego tytan szafir (Ti:Al₂O₃) *MiraSeed* o częstotliwości repetycji 76 MHz i czasie trwania impulsów laserowych poniżej 100 fs rezonansowo dostrojonego do energii przejść ekscytonowych. Więcej szczegółów dotyczących drugiego scenariusza zamieszczono w rozdziale opisującym układ do pomiarów pompa-sonda. Przy pomiarach próbek bramkowanych elektrycznie do przykładania napięcia służył przyrząd *Keithley 2450* umożliwiający jednoczesne pomiary prądowo-napięciowe. Sygnał PL lub odbicia rejestrowano przy pomocy kamery CCD *Andor Newton* zainstalowanej na monochromatorze *Princeton Instruments SP-2750*.



Rysunek 2.3: (a) Widma luminescencji oraz odbicia próbki niebramkowanej. W górnej części pokazano także referencyjne widmo odbicia od podłoża. (b) Statystyka energii ekscytonu neutralnego w obszarze monowarstwy. (c) Statystyka szerokości rezonansu ekscytonu neutralnego w obszarze próbki.

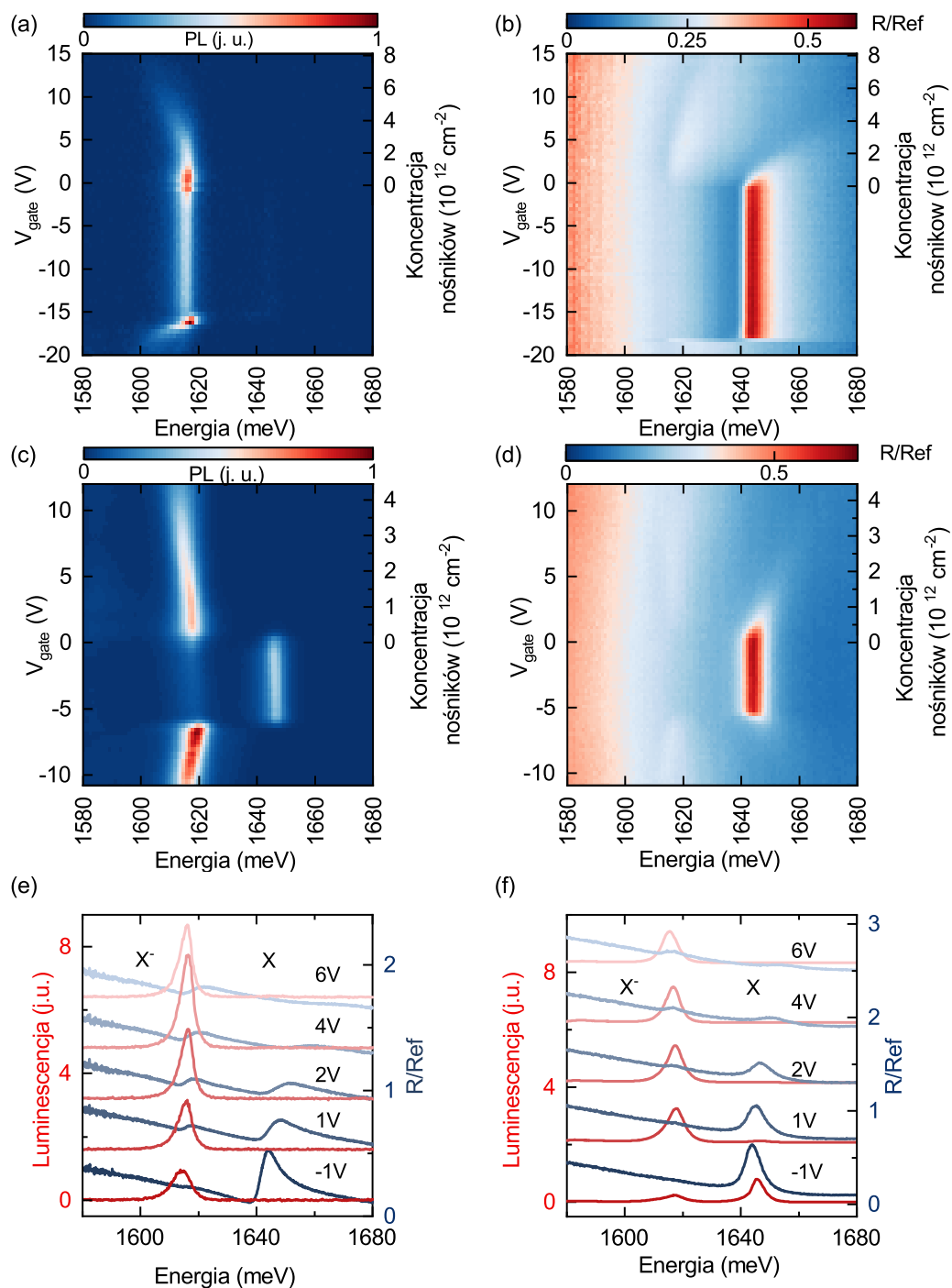
Na Rys. 2.3 zamieszczono przykładowe widma luminescencji oraz odbicia niebramkowanej monowarstwy MoSe₂. Widma odbicia wyznaczano poprzez podzielenie sygnału odbitego od próbki przez referencję odbitą od podłoża krzemowego. Na widmie PL widać silny rezonans ekscytonu neutralnego oraz dużo słabszy sygnał ekscytonu naładowanego oddalone od siebie o ok. 30 meV. Konsekwencją procesu enkapsulacji w warstwach hBN oprócz poprawy jakości sygnału optycznego jest pojawianie się niejednorodności otoczenia dielektrycznego i dodatkowych naprężeń w obszarze monowarstwy na skutek powsta-

jących kieszeni (bąbelków) powietrza uwieczonych pomiędzy monowarstwą i hBN. Tego typu niejednorodności występujące w skali pojedynczych mikrometrów są także widoczne na Rys. 2.1(a). Powoduje to zmiany energii i poszerzenia niejednorodnego w różnych punktach na próbce. W szczególności, poprzez mapowanie sygnału PL w jej obrębie możliwa jest identyfikacja miejsc cechujących się największą dostępną jakością optyczną przejść ekscytonowych. Na Rys. 2.3(b-c) dodatkowo zamieszczono wykonaną statystykę parametrów ekscytonu neutralnego, która posłużyła w dalszych badaniach do selekcji obszarów o najmniejszej szerokości połówkowej $X \sim 5$ meV. Na widmie odbicia sygnał ekscytonu neutralnego jest dużo silniejszy względem ekscytonu naładowanego, a jego kształt, wynikający z interferencji światła w kolejnych warstwach próbki, opisuje zespolona funkcja lorentzowska:

$$f(x) = A \frac{(\frac{1}{2}\Gamma \sin(\phi) + (x - x_0) \cos(\phi))}{(x - x_0)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma)^2} \quad (2.2)$$

Gdzie A — parametr proporcjonalny do siły oscylatora przejścia optycznego, Γ — szerokość, x_0 — energia rezonansu, ϕ — faza interferencji. W kolejnym rozdziale zamieszczono metody pozwalające na przetransformowanie widm odbicia w taki sposób, by odseparować wpływ interferencji na ich kształt.

Na Rys. 2.4 przedstawione analogiczne pomiary przeprowadzone dla próbek bramkowanych elektrycznie w funkcji napięcia przykładanego do bramki. Na otrzymanych widmach można zidentyfikować trzy reżimy zależne od położenia poziomu Fermiego. W zakresach neutralności, tzn. od -15 do -0.5 V dla próbki nr 1 i od -5 do 0 V dla próbki nr 2, poziom Fermiego znajduje się wewnątrz przerwy energetycznej MoSe_2 , co związane jest z brakiem swobodnych nośników w monowarstwie. Reżim ten charakteryzuje silny sygnał odbicia ekscytonu neutralnego. Dla większych napięć, w reżimie dwuwymiarowego gazu elektronów, poziom Fermiego znajduje się w paśmie przewodnictwa, a w miarę jego zwiększania siła oscylatora ekscytonu neutralnego maleje, zaś ujemnie naładowanego X^- rośnie. Ilustruje to tzw. efekt transferu siły oscylatora *ang. oscillator strength transfer* obserwowanego również w domieszkowanych studniach kwantowych [15, 16]. Rośnie również intensywność luminescencji X^- , warto jednak zwrócić uwagę, że niska koncentracja swobodnych nośników nie jest jednoznaczna z odpowiednią zależnością we względnych intensywnościach sygnału PL ekscytonów.



Rysunek 2.4: (a,c) Skany elektryczne widm luminescencji bramkowanych próbek 1 i 2. (b,d) Skany elektryczne widm odbicia bramkowanych próbek 1 i 2. (e,f) Przykładowe widma luminescencji i odbicia dla napięć bramki odpowiadających rosnącej koncentracji elektronów dla próbek 1 i 2.

Ze względu na dodatkowe procesy relaksacji gorących fotonosników przy pobudzaniu nad barierą, jak również ewentualne różnice w czasach rekombinacji promienistej X i X^- , czy też obecność kanałów rekombinacji niepromienistej ich stosunek w uśrednionym czasowo sygnale nie musi być prosto proporcjonalny do koncentracji dostępnych nośników. W szczególności zaobserwowano, że zależec może nie tylko od próbki (Rys. 2.4(a,d)), ale również od danego miejsca w obrębie pojedynczej heterostruktury, czy parametrów pobudzenia optycznego. W tym kontekście bardziej bezpośrednią informację niosą pomiary odbiciowe. Wtedy intensywność rezonansów odpowiada absorpcji stanów ekscytonowych. Dodatkowe efekty związane z obecnością morza Fermiego nośników przejawiają się także w zmianach energii i szerokości ekscytonów omawianych w kolejnych rozdziałach, niemniej jednak zaprezentowane dane pokazują poprawne działanie struktur bramkowanych umożliwiających precyzyjne strojenie elektrostatycznego domieszkowania. Dla niższych napięć bramki zaobserwowano podobne zachowanie towarzyszące rosnącej koncentracji dziur przy obsadzaniu pasma walencyjnego MoSe_2 . Wspomniany wpływ interferencji na kształt rezonansów ekscytonowych uwidocznia się również dla próbek bramkowanych, gdzie różnica w grubościach warstw hBN powoduje inną fazę funkcji lorentzowskich opisujących przejścia ekscytonowe na widmach odbicia (Rys. 2.4(c,f)).

Rozdział 3

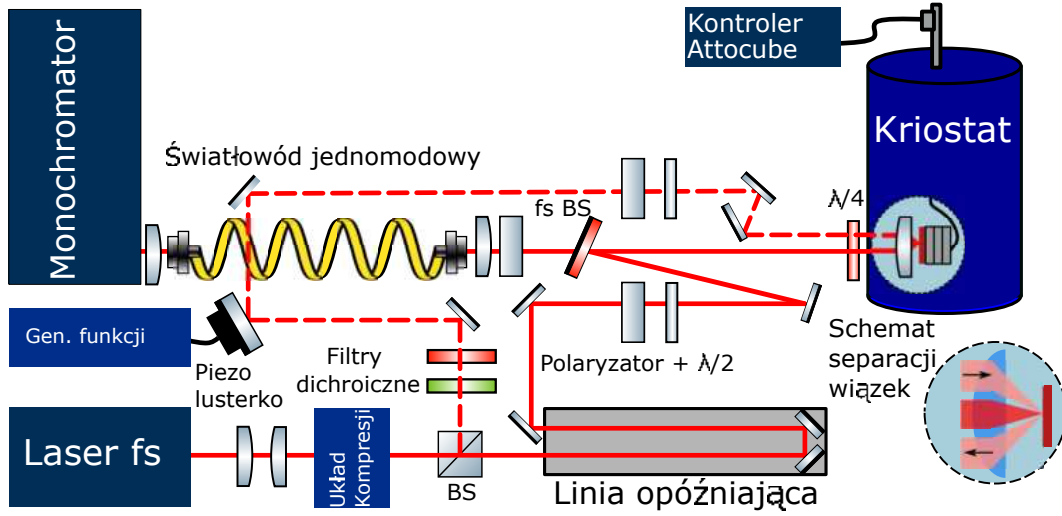
Dynamika ekscytonów neutralnych badana przy pomocy pomiarów typu pompa-sonda.

W poniższym rozdziale przedstawiono badania dynamiki ekscytonów neutralnych w próbce bez kontaktów elektrycznych. Większa część zaprezentowanych wyników jest również zawarta w publikacji [27].

3.1 Układ eksperymentalny do ultraszybkich pomiarów typu pompa-sonda.

Na Rys. 3.1 zamieszczono schemat specjalnie skonstruowanego układu służącego do rezonansowych pomiarów typu pompa-sonda. Podczas pomiarów próbki umieszczone były w kriostacie helowym oraz schłodzone do temperatury $T=5$ K. Tak jak w przypadku badań PL próbka umieszczona była na podstawce na mikrometrycznych przesuwach piezoelektrycznych *Attocube* w ognisku umieszczonej w kriostacie soczewki asferycznej ($f=4\text{mm}$).

3.1. Układ eksperymentalny do ultraszybkich pomiarów typu pompa-sonda.



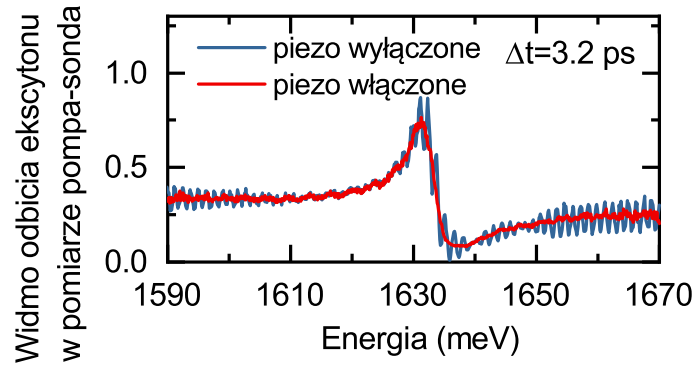
Rysunek 3.1: Układ eksperymentalny do ultraszybkich pomiarów typu pompa-sonda

Metoda pompa-sonda polega na pobudzaniu próbki dwoma rozdzielonymi w czasie impulsami lasera. Pierwszy impuls pompujący (pompa), służy wygenerowaniu w próbce zmiany jej odpowiedzi optycznej na skutek wytworzenia pewnej populacji ekscytonów. Następujący po nim słabszy impuls sondujący (sonda), służy zaobserwowaniu zmian poprzez pomiar jego transmisji/odbicia np. przy pomocy spektrometru. Badając sygnał sondy w funkcji przesunięcia w czasie pomiędzy impulsami rejestruje się zanik efektów wygenerowanych przez pompę obserwując tym samym dynamikę zaniku wytworzonej populacji ekscytonów.

W eksperymentach do pobudzania służył femtosekundowy laser tytan szafir o częstotliwości repetycji 76 MHz i czasie trwania impulsów $\text{FWHM}_t \approx 50$ fs. Szerokość czasową impulsów potwierdzono pomiarami przy użyciu autokorelatora *pulseCheck APE*. Szerokość spektralna impulsów lasera ($\text{FWHM} \approx 40$ meV) była wystarczająca by rejestrować pełen zakres rezonansu ekscytonu neutralnego lub, w przypadku próbek bramkowanych, zarówno ekscytonu neutralnego jak i naładowanego. W pomiarach próbki niebramkowej laser był dostrojony do energii przejścia ekscytonu neutralnego.

Promień lasera rozdzielano na dwie wiązki za pomocą płytki półprzepuszczalnej. Wiązkę sondującą kierowano na linię opóźniającą służącą do strojenia przesunięcia czasowego pomiędzy impulsami pompy i sondy Δt . Po przejściu przez polaryzator oraz płytki falowe, za pomocą których kontrolowano jej polaryzację kołową, sonda kierowana była na oś optyczną soczewki. Po odbiciu

od próbki światło wiązki sondującej wprowadzano do światłowodu jednomodowego P1-630A-FC-1 *Thorlabs*, a następnie kierowano do monochromatora i rejestrowano na kamerze CCD. Wiązkę pompującą po przejściu przez analogiczny układ płytek falowych kierowano na próbkę równolegle do wiązki sondującej. Jej droga optyczna była horyzontalnie przesunięta względem osi optycznej, co służyło geometrycznej separacji pomiędzy wiązkami tak, by większość sygnału pompy nie była rejestrowana na kamerze CCD. Wraz z zastosowaniem detekcji przez światłowód jednomodowy ostatecznie osiągnięto wysoki współczynnik filtracji dany stosunkiem intensywności światła pompy padającego na próbkę do intensywności mierzonej na kamerze CCD rzędu 10^4 . Pomimo tak silnego wygaszenia obserwowano jednak pewien resztkowy sygnał wiązki pompującej, który ze względu na jej dużo większą wyjściową intensywność stanowił kilka procent sygnału sondy. Powodowało to występowanie na rejestrowanych widmach interferencji spektralnych przy niewielkich przesunięciach czasowych (Δt rzędu kilku ps), których faza (ϕ) zależała od różnicy dróg optycznych (Δd) $\phi = 2\pi \frac{\Delta d}{\lambda}$.



Rysunek 3.2: Filtracja interferencji pochodzących od resztkowego sygnału pompy przy pomocy drgającego lusterka.

Dalsze wygaszenie tego efektu opierało się na periodycznej modyfikacji różnicy dróg optycznych wiązek o wartość długości fali lasera z okresem 30 Hz. Wykorzystywano do tego lusterko w drodze optycznej pompy umieszczone na elemencie piezoelektrycznym. Element zasilano sinusoidalnym sygnałem elektrycznym z generatora funkcji. W ten sposób, akumulując widma przez czas bliski 1 s interferencje uśredniały się do zera. Efekt zilustrowano na Rys. 3.2. Dla pomiarów próbek bramkowanych, w celu rezonansowego pobudzania danego kompleksu ekscytonowego stosowano dodatkowo filtry dichroiczne służące

ograniczeniu spektrum wiązki pompującej. Więcej informacji na ten temat umieszczono w następnym rozdziale.

W kolejnych sekcjach zamieszczono metody pośredniej analizy rejestrowanych widm odbicia, w celu uwzględnienia efektów związanych z interferencją światła w kolejnych warstwach heterostruktur.

3.2 Analiza kształtu widm odbicia

W celu uwzględnienia wpływu interferencji w warstwach hBN na kształt widm odbicia MoSe_2 stosowano dwie metody pozwalające na otrzymanie widm absorpcji materiału.

3.2.1 Metoda Macierzy Przejścia

Pierwsza z nich oparta była o technikę macierzy przejścia (ang. *Transfer Matrix Method, TMM*), również stosowaną w literaturze w przypadku tego typu heterostruktur [35, 36]. W tej metodzie propagacja światła przez warstwę materiału opisywana jest poprzez działanie macierzą 2×2 na dwuwymiarowy wektor zawierający amplitudę pola elektrycznego fali padającej oraz odbitej od powierzchni warstwy.

$$\begin{bmatrix} E_1^p \\ E_1^o \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_0^p \\ E_0^o \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

Gdzie E_0^p, E_0^o — amplituda pola elektrycznego fali padającej i odbitej od warstwy, E_1^p, E_1^o — amplituda pola elektrycznego fali propagującej się w nowej warstwie w kierunku oraz przeciwnie do kierunku padania. Macierz określająca propagację przez pojedynczy interfejs dana jest wzorem:

$$M_{interfejs} = \frac{1}{2n_2} \begin{bmatrix} n_1 + n_2 & -n_1 + n_2 \\ -n_1 + n_2 & n_1 + n_2 \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

Gdzie n_1, n_2 — współczynniki załamania sąsiadujących materiałów.

Propagacja światła w pojedynczej warstwie dana jest wzorem:

$$M_{propagacja} = \begin{bmatrix} e^{-ikn_id_i} & 1 \\ 1 & e^{ikn_id_i} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

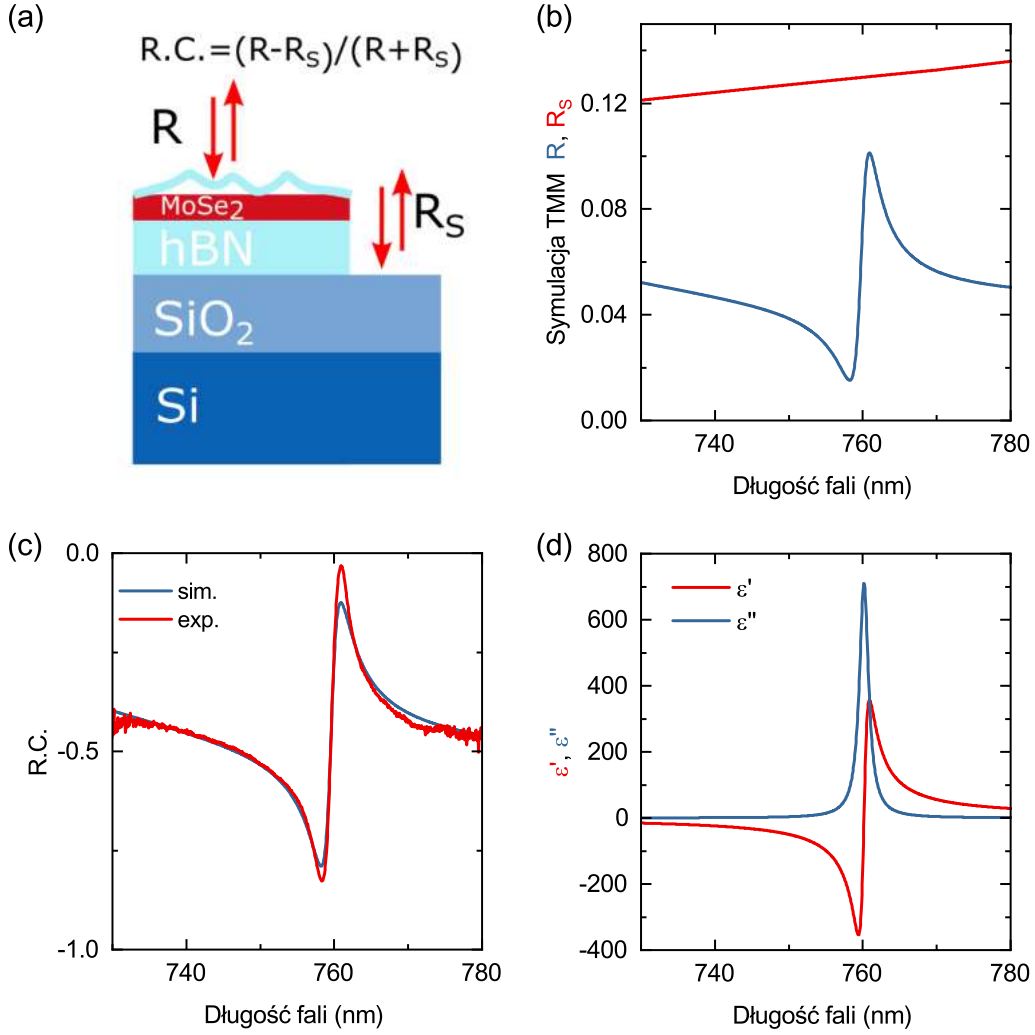
Gdzie k —wektor falowy w próżni, n_i, d_i —współczynnik załamania i grubość warstwy.

Całkowite odbicie dane jest wtedy przez odpowiedni iloraz elementów macierzowych $R=|M_{21}/M_{11}|^2$, gdzie M jest iloczynem macierzy związanych z propagacją światła w kolejnych warstwach heterostruktury.

W obliczeniach wykorzystywano literaturowe wartości współczynników załamania hBN, Si i SiO₂ [37–39], zaś ich grubości zgodnie z pomiarami AFM wynosiły: $d_{bottom}^{hBN} = 82$ nm, $d_{top}^{hBN} = 35$ nm. Grubość tlenku krzemu podłoża wynosiła: $d_{SiO_2} = 90$ nm, a grubość monowarstwy: $d_{MoSe_2} = 0.7$ nm. Ekscyton neutralny w symulacji uwzględniano za pomocą wkładu do funkcji przenikalności dielektrycznej w formie pojedynczego rezonansu lorentzowskiego:

$$\epsilon_X(E) = \frac{k}{(E - E_X) - igE} \quad (3.4)$$

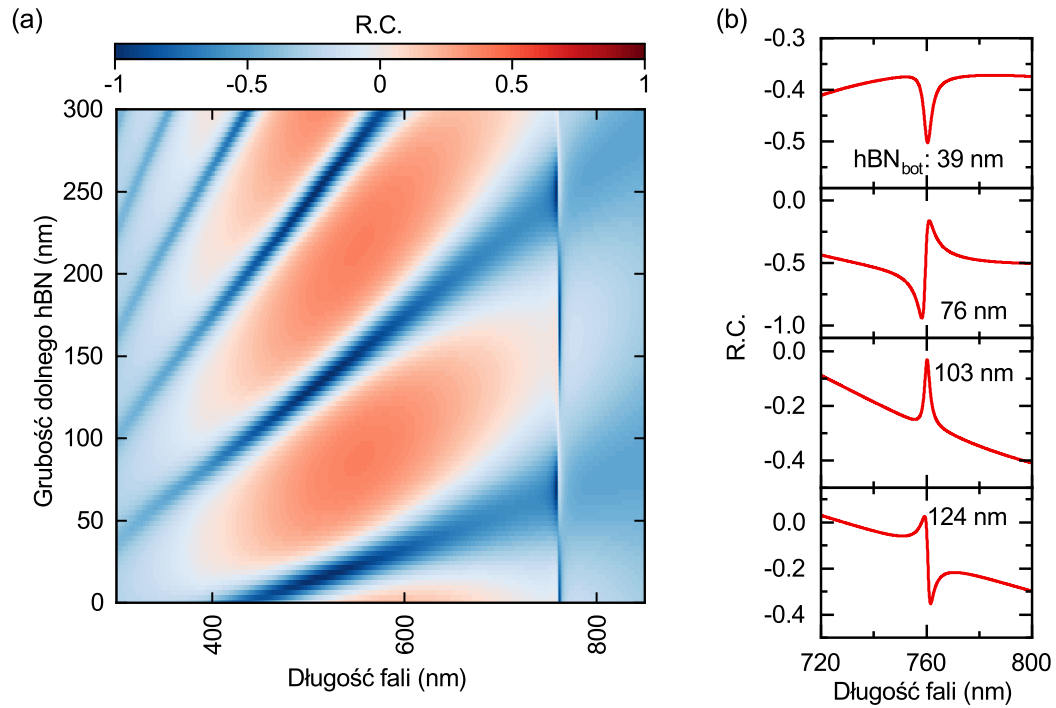
Gdzie k —parametr amplitudowy, E_X —energia ekscytonu, g —szerokość rezonansu. Najlepsze dopasowanie symulacji do otrzymanych widm wymagało wprowadzenia dodatkowej cienkiej warstwy powietrza o grubości $d_{air} = 70$ nm pomiędzy monowarstwą, a górnym płatkim hBN, uwzględniając tym samym wpływ obecności bąbelków powietrza w próbce. Schemat pełnej struktury zamieszczono na Rys. 3.3(a). Podczas analizy otrzymanych z symulacji widm odbicia od próbki (R) i podłoża (R_S) zamieszczonych na Rys. 3.3(b) wygodna jest także prezentacja rezonansów w formie widma kontrastu odbicia ($R.C.$, ang. *reflection contrast*), którego wzór i sposób pomiaru przedstawiono na rysunku. Przykładowe zmierzone widmo $R.C.$ ekscytonu neutralnego wraz z symulacją TMM zamieszczono na Rys. 3.3(c), ilustrując dużą zgodność przyjętego modelu z odpowiedzią optyczną próbki. Dzięki symulacji możliwe jest wyznaczenie przenikalności dielektrycznej związanej z rezonansem ekscytonowym (Rys. 3.3(d)), którego urojona składowa pozwala w szczególności na wyznaczenie absorpcji ekscytonu i późniejszą estymację populacji ekscytonów kreowanych światłem lasera w pomiarach pompa-sonda.



Rysunek 3.3: (a) Schemat próbki. (b) Widma odbicia R i R_S z symulacji macierzy przejścia. (c) Widmo kontrastu reflektancji ekscytonu neutralnego zarejestrowane w układzie eksperymentalnym pompa-sonda oraz dopasowana symulacja macierzy przejścia. (d) Wyznaczone z symulacji rzeczywista ϵ' urojona ϵ'' składowa przenikalności dielektrycznej MoSe₂

Przyjęty model dobrze oddaje również wpływ grubości hBN na fazę/kształt rezonansu. Na Rys. 3.4 pokazano między innymi szerokie spektralnie widmo $R.C.$ heterostruktury w funkcji grubości dolnej warstwy hBN. Rysunek obrazuje przesuwanie minimów interferencyjnych odbicia wraz z rosnącą grubością hBN oraz ich wpływ na fazę rezonansu ekscytonu neutralnego. W szczególności za pomocą odpowiedniego doboru grubości hBN możliwe jest otrzymanie dowolnej fazy wpływającej na kształt przejść ekscytonowych. Własność ta wy-

korzystywana jest czasem do planowanej konstrukcji heterostruktur, aby obserwowane rezonanse opisywalne były zwykłą funkcją lorentza, co ułatwia ich analizę [34]. Tak bezpośrednia relacja pomiędzy grubością hBN i fazą umożliwia również transformację mierzonych widm w sytuacji, gdy na rejestrowanym widmie znajdują się dodatkowe sygnały, których nie można dopasować zespoloną funkcją lorentzowską. Na tej zasadzie oparta jest druga ze stosowanych metod analizy widm, w której korzysta się z transformacji Kramersa-Kroniga.



Rysunek 3.4: (a) Symulacja TMM odbicia próbki w funkcji grubości dolnej warstwy hBN z uwzględnieniem rezonansu ekscytonu neutralnego. (b) Wpływ grubości hBN na kształt odbicia MoSe_2 . W symulacji $d_{top}^{hBN} = 35$ nm.

3.2.2 Metoda transformacji Kramersa-Kroniga

Opisywana metoda transformacji, również bywa stosowana w literaturze w przypadku podobnych heterostruktur [40].

Odbicie różnicowe ($\frac{\Delta R}{R} = \frac{R-R_S}{R_S}$) dla cienkiej warstwy materiału o grubości d i przenikalności ϵ na granicy dwóch ośrodków, gdzie „górnym” ośrodkiem jest powietrze, a „dolnym” SiO_2 dane jest wzorem[41]:

$$\frac{\Delta R}{R} = -\frac{8\pi d n_{air}}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{\epsilon_{air} - \epsilon}{\epsilon_{air} - \epsilon_{SiO_2}} \right) = \frac{8\pi d}{\lambda(1 - \epsilon_{SiO_2})} \text{Im}(1 - \epsilon) \quad (3.5)$$

Stąd proporcjonalna zależność między urojoną składową podatności dielektrycznej materiału ($\epsilon = 1 + \chi$), a odbiciem różnicowym:

$$\text{Im}(\chi) = \frac{\lambda(1 - \epsilon_{SiO_2})}{8\pi d} \frac{\Delta R}{R} \sim \frac{\Delta R}{R} \quad (3.6)$$

W przypadku heterostruktur, w pomiarze rejestrowana jest efektywna podatność ze względu na dodatkowy wkład fazowy $\chi_{eff} = e^{-i\zeta}\chi$, wynikający z propagacji światła w warstwie hBN. Warto nadmienić, że zabieg ten można zastosować w przypadku, gdy pomijalna jest absorpcja w rozważanej warstwie hBN. Rozpisując składowe rzeczywiste (') i urojone (") podatności ($\chi_{eff} = \chi'_{eff} + i\chi''_{eff}$):

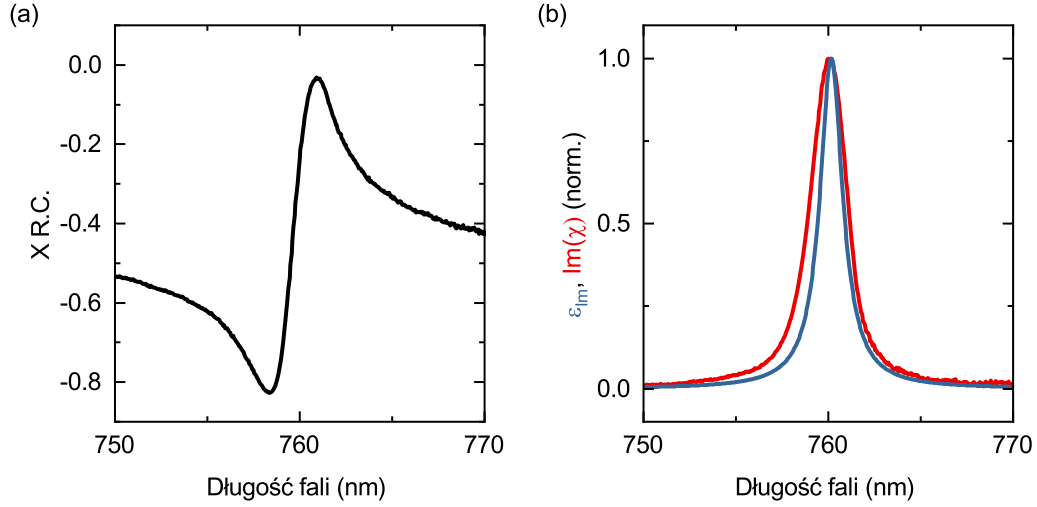
$$\chi'' = \cos(\zeta)\chi''_{eff} + \sin(\zeta)\chi'_{eff} \quad (3.7)$$

W celu znalezienia poszukiwanej wartości χ'' wykorzystuje się relacje Kramersa-Kroniga wiążące urojoną i rzeczywistą część podatności dielektrycznej.

$$\chi''(\omega) = \cos(\zeta)\chi''_{eff}(\omega) + \sin(\zeta)\frac{2}{\pi}\mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega'\chi'_{eff}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.8)$$

Korzystając z równania 3.6 otrzymujemy wzór wyrażający urojoną składową prawdziwej podatności dielektrycznej w zależności od eksperymentalnie wyznaczonego odbicia różnicowego.

$$\chi'' = \frac{8\pi d}{\lambda(1 - \epsilon_{SiO_2})} \left(\cos(\zeta)\frac{\Delta R}{R} + \sin(\zeta)\frac{2}{\pi}\mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega'\frac{\Delta R}{R}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \right) \quad (3.9)$$

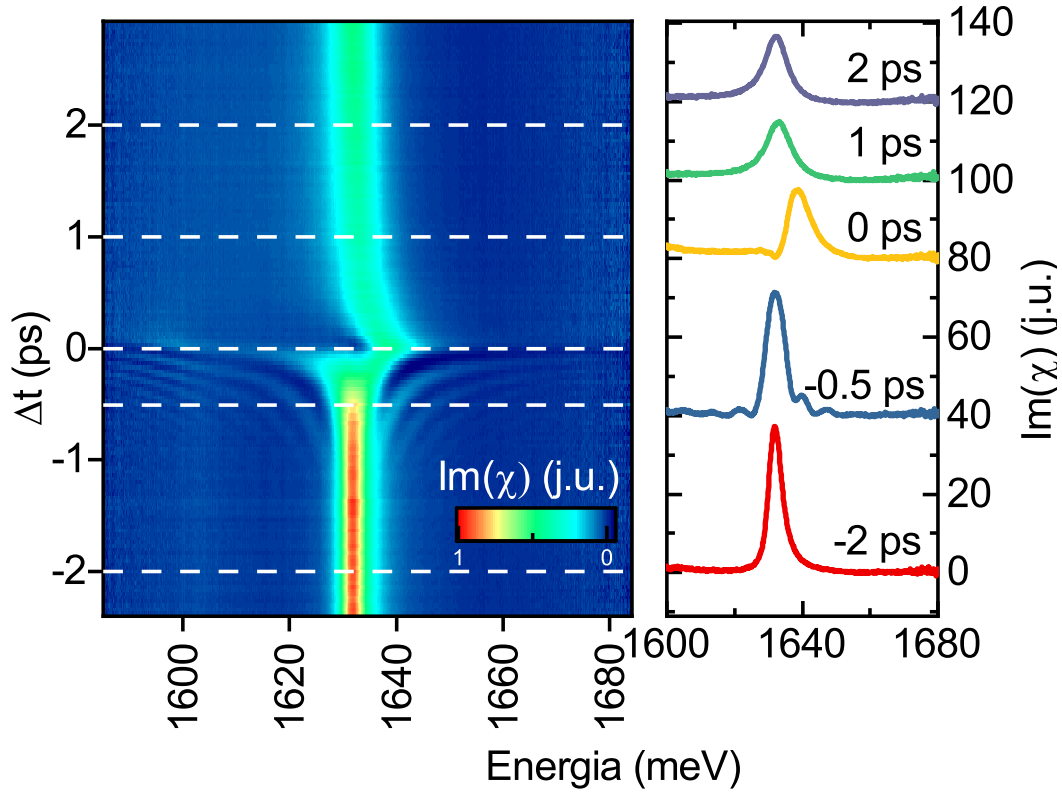


Rysunek 3.5: (a) Sygnał R.C. ekscytonu neutralnego zmierzony w eksperymencie. (b) Porównanie urojonej składowej podatności dielektrycznej otrzymanej metodą transformacji kramersa-kroniga ($\zeta = 1.5$ rad) z urojoną składową przenikalności dielektrycznej otrzymanej z dopasowania widma metodą transformacji macierzy przejścia.

W praktyce całka w równaniu 3.9 wykonywana jest numerycznie nie w pełnym zakresie spektralnym, ale w oknie o szerokości ok. 100 meV mierzonym na kamerze CCD. Niemniej jednak, biorąc pod uwagę szerokość przejść ekscytonowych, jest to wystarczające do ich dobrego odwzorowania z dokładnością do stałej. Jedynym nieznanym parametrem jest w tym wypadku faza ζ , którą wyznaczałem poprzez najlepsze dopasowanie funkcji lorentzowskiej dla warunków, w których występował jedynie pojedynczy rezonans (X). Na Rys. 3.5 zamieszczono porównanie widm urojonej składowej podatności dielektrycznej otrzymanej metodą transformacji Kramersa-Kroniga z urojoną częścią przenikalności dielektrycznej wyznaczonej metodą macierzy przejścia. Dobra zgodność kształtów rezonansu ekscytonowego świadczy o zbieżności stosowanych metod uwzględniania interferencji w detekowanych widmach odbicia.

3.3 Rezonansowe pomiary pompa-sonda

Na Rys.3.6 zamieszczono przykładowe widma pomiarowe w eksperymencie pompa-sonda przy rezonansowym pobudzaniu ekscytonu neutralnego przetworzone metodą opisaną w 3.2.2.



Rysunek 3.6: Przykładowy skan pompa-sonda w polaryzacjach liniowych po transformacji kramersa-kroniga oraz widma dla kilku wybranych wartości przesunięcia w czasie pomiędzy impulsami.

Analizę przedstawionej dynamiki wygodnie jest podzielić na trzy reżimy ze względu na przyczynę obserwowanych efektów. Dla ujemnych przesunięć czasowych ($-1 \text{ ps} < \Delta t < 0 \text{ ps}$), gdzie na próbkę w pierwszej kolejności pada impuls sondujący, rejestrowane są wyraźne interferencje spektralne wynikające z tzw. zaburzonego zaniku precesji swobodnej (ang. *Perturbed Free Induction Decay*), których szczegółowe omówienie zamieszczono w kolejnej sekcji. Następnie, przy koincydencji wiązek dla $\Delta t = 0$, zmiany w odpowiedzi optycznej próbki wynikają z pojawienia się populacji ekscytonów neutralnych i charakteryzują się kolejno (i) przesunięciem rezonansu do wyższych energii (ang. *blu-*

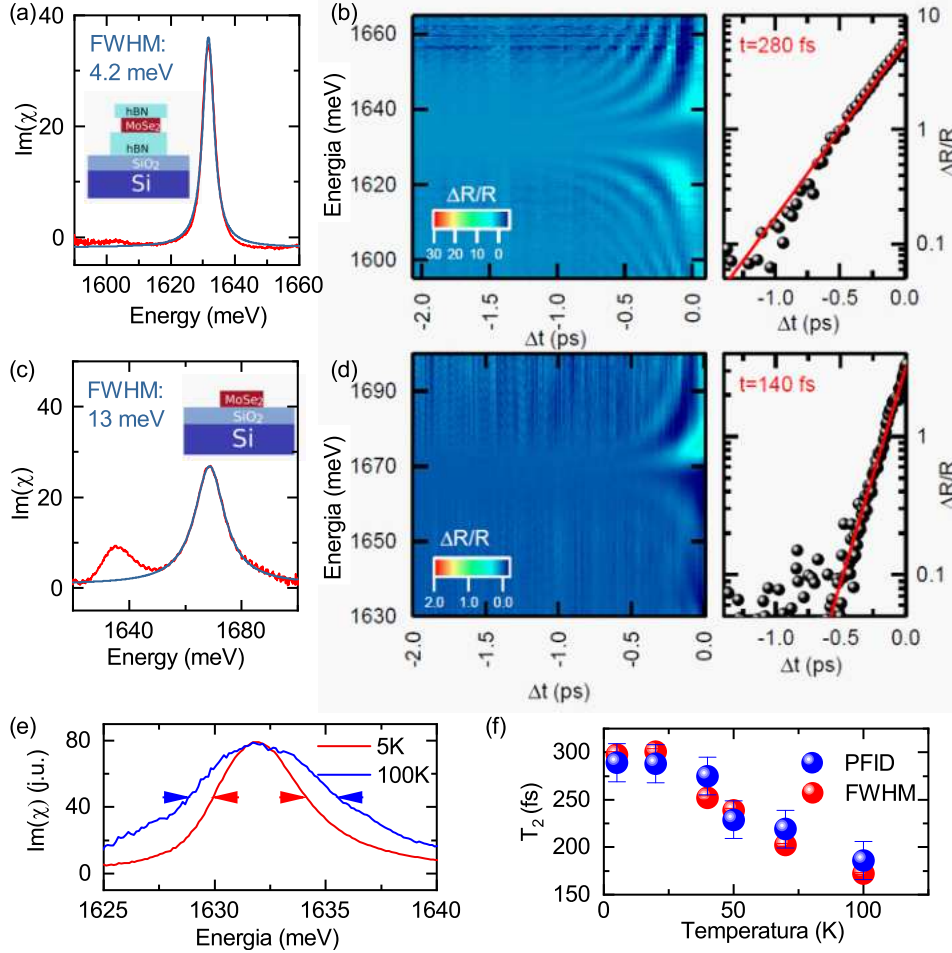
eshift), (ii) poszerzeniem spektralnym, (iii) spadkiem intensywności rezonansu (nasyceniem) oraz (iv) zmianą jego kształtu na skutek pojawiania się dodatkowego minimum na niskoenergetycznym zboczach przejścia ekscytonowego. W dalszej części na podstawie tych efektów wyznaczona zostanie siła oddziaływań ekscyton-ekscyton, zaś ich szczegółowe wytłumaczenie i teoretyczny opis zamieszczono w sekcji poświęconej metodzie pola lokalnego. Kolejno, dla $\Delta t > 0$, na podstawie analizy zaniku wyindukowanych efektów wyznaczone zostaną czasy życia i relaksacji międzydolinowej ekscytonu neutralnego.

3.3.1 Zaburzony zanik precesji swobodnej (ang. Perturbed Free Induction Decay)

Efekt zaburzonego zaniku precesji swobodnej jest dobrze zrozumianym artefaktem pojawiającym się przy ultraszybkich pomiarach typu pompa-sonda, w których czas trwania impulsów laserowych jest krótszy niż czas dekoherencji badanego przejścia optycznego T_2 . Obserwowany był również w przypadku pomiarów studni i kropek kwantowych [42–45], zaś proces jego powstawania związany jest z polaryzacją wyindukowaną przez impuls sondujący. Mierzony w eksperymencie sygnał jest w szczególności proporcjonalny do urojonej składowej polaryzacji [46], która zanika z czasem T_2 . Jej dynamika może zostać zaburzona przez padający w późniejszym momencie impuls pompujący. W ten sposób zmienia się całkowity, zintegrowany czasowo sygnał, który mierzony jest na kamerze CCD. Skutkuje to niezerową wartością odbicia różnicowego w energii rezonansu nawet przy ujemnych wartościach Δt . Ze względu na zależność od energii dynamikę fazy polaryzacji $\sim e^{i\omega t}$, obserwuje się także charakterystyczne oscylacje spektralne występujące symetrycznie po obydwu stronach rezonansu. Czas zaniku polaryzacji jest bezpośrednio związany z szerokością linii $T_2 = \frac{2\hbar}{FWHM}$.

Linie o większej szerokości spektralnej można w szczególności zaobserwować dla próbek MoSe_2 eksfoliowanych bezpośrednio na podłoża krzemowe. Na Rys. 3.7(a-c) zamieszczono porównanie szerokości ekscytonu neutralnego dla próbek, w których monowarstwa umieszczona była pomiędzy warstwami hBN lub bezpośrednio na podłożu krzemowym. Na Rys. 3.7(b-d) pokazano widma pompa-sonda zmierzone dla odpowiednich próbek oraz ich przekroje w energii ekscytonu neutralnego dla negatywnych opóźnień Δt . Z amplitudy zaobserwowanego efektu PFID wyznaczono charakterystyczne czasy zaniku T_2 , które

wynosiły odpowiednio 280 ± 30 fs dla próbek z hBN i 140 ± 40 fs w drugim wypadku. Zgodnie z oczekiwaniami krótszy czas zaniku T_2 odpowiada szerszej linii spektralnej.



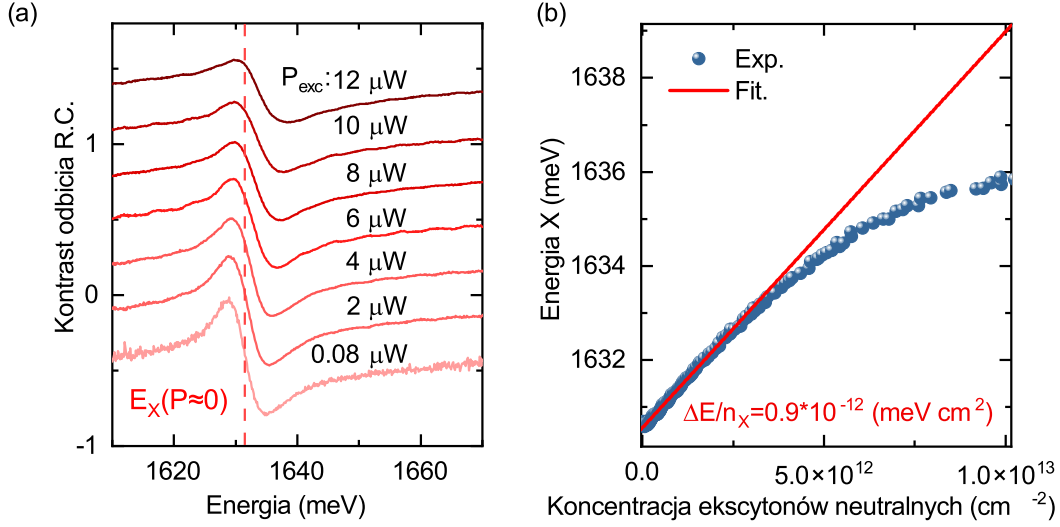
Rysunek 3.7: Widma ekscytonowe dla próbek MoSe₂ otoczonych hBN (a) oraz wyeksofliowanych bezpośrednio na podłożu krzemowe (c) wraz z porównaniem ich zaniku precesji swobodnej w eksperymentach pompa-sonda (b,d). (e) Poszerzenie ekscytonu neutralnego wraz ze wzrostem temperatury.(hBN/MoSe₂/hBN) (f) Porównanie czasu dekoherencji T_2 ekscytonu neutralnego wyznaczonego poprzez analizę czasu zaniku precesji swobodnej (PFID) z czasem otrzymanym z szerokości rezonansu.

W ramach niezależnej weryfikacji obserwowanego efektu wykonano także pomiary dla większych temperatur, gdzie spodziewano się dodatkowego wpływu poszerzenia fononowego na mierzony czas T_2 . Na Rys. 3.7(e) pokazano widma ekscytonu neutralnego dla dwóch różnych temperatur ilustrujące wspomniany

efekt. Na Rys. 3.7(f) zamieszczono czasy T_2 wyznaczone z pomiarów PFID w eksperymentach pompa-sonda oraz z szerokości połówkowej przejścia optycznego. Zaobserwowano dużą zgodność wartości otrzymanych tymi dwiema metodami. Tym samym, rozumiejąc efekty występujące przy negatywnych opóźnieniach czasowych można przejść do omówienia odpowiedzi optycznej ekscytonu neutralnego wynikającej z oddziaływań ekscyton-ekscyton.

3.3.2 Oddziaływanie X-X i szacowanie populacji X w pomiarach pompa-sonda

Ze względu na silne oddziaływanie Coulombowskie, w układach dwuwymiarowych obserwowane są wyraźne efekty nieliniowe wynikające z oddziaływań pomiędzy ekscytonami. Dla TMDs siła tych efektów przekracza nawet o rząd wielkości analogiczne zjawiska w przypadku tradycyjnych systemów studni kwantowych [35, 47–49]. W szczególności, przy zwiększaniu koncentracji kreowanych optycznie ekscytonów neutralnych, skutkuje to zarówno rosnącą energią przejścia jak i jego nasycaniem, a także, na skutek efektywnego rozpraszania pomiędzy ekscytonami prowadzącego do utraty koherencji (ang. *Excitation Induced Dephasing*, *EID effect*, [50]), istotnym poszerzeniem. Obserwacja takiego zachowania możliwa jest nie tylko w eksperymentach pompa-sonda, ale nawet dla ”zwykłych” pomiarów odbicia o ile tylko wytwarzana jest relatywnie wysoka koncentracja ekscytonów przy jednoczesnym ograniczeniu efektów termicznych. Z tego powodu ilościową analizę efektów nieliniowych wygodnie przeprowadzić stosując lasery impulsowe, np. w wykorzystywanym układzie doświadczalnym pompa-sonda.



Rysunek 3.8: (a) Widma ekscytynu neutralnego w zależności od mocy kołowo spolaryzowanej wiązki sondującej. (b) Energia ekscytynu neutralnego w zależności od koncentracji wykreowanych światłem ekscytonów. Przedruk za [27].

Na Rys. 3.8(a) zamieszczono przykładowe widma odbicia ekscytynu neutralnego w zależności od mocy lasera. W pomiarach wykorzystano jedynie wiązkę sondującą, przy wyłączonej wiązce pompującej. W celu wyznaczenia siły oddziaływań ekscytonowych, którą sparametryzowano liniowym współczynnikiem β , gdzie $\Delta E_X = \beta * n_X$, potrzebna jest koncentracja kreowanych ekscytonów n_X . Aby ją oszacować zastosowano następującą procedurę.

Korzystając ze zmierzonych widm odbicia obliczono współczynnik absorpcji α w monowarstwie zależny od wyznaczonej na podstawie symulacji TMM urojonej składowej współczynnika załamania κ :

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi\kappa(\lambda)}{\lambda} \quad (3.10)$$

Następnie wyliczono całkowitą absorpcję γ :

$$\gamma = \left(\frac{\int L(\lambda) \cdot \alpha_{norm}(\lambda) d\lambda}{\int L(\lambda) d\lambda} \right) (1 - e^{-\alpha(\lambda_X)a}) \quad (3.11)$$

Gdzie $L(\lambda)$ — widmo lasera, α_{norm} — unormowana funkcja współczynnika absorpcji, λ_X — dł. fali linii ekscytynu, $a = 0.7 \text{ nm}$ — grubość monowarstwy. W równaniu uwzględniono przekrycie lasera z rezonansem ekscytynu.

Otrzymaną wartość $\gamma = 6.3\%$ wykorzystano do oszacowania liczby zaab-

sorbowanych fotonów na jednostkę powierzchni.

$$n_X = \frac{\gamma n_{\text{fot}}}{\pi r^2} = \frac{\gamma PT}{E_{\text{fot}} \pi r^2} \quad (3.12)$$

gdzie n_{fot} — liczba fotonów w impulsie lasera, P, T — średnia moc i okres repetycji lasera, E_{fot} — średnia energia fotonów w impulsie, r — średnica plamki lasera.

Ostatecznie otrzymano $\beta = (0.9 \pm 0.7) \times 10^{-12}$ (meV cm²). Wartość ta jest porównywalna z innymi doniesieniami literaturowymi oraz szacunkami teoretycznymi [35, 51, 52]. Wyznaczona siła oddziaływań X-X była dalej wykorzystywana przy szacowaniu koncentracji kreowanych ekscytonów neutralnych w eksperymentach pompa-sonda. Niewspółliniowość wiązki pompującej z osią optyczną soczewki może wpływać na kształt jej plamki na powierzchni próbki, w szczególności powodując większy rozmiar pobudzanego światłem obszaru niż dla wiązki sondującej. Stąd zmiana energii ekscytonu neutralnego dla czasowej koincydencji wiązek ($\Delta t = 0$) niesie pewniejszą informację o koncentracji wytworzonych ekscytonów w próbkowanym sondą obszarze. Podobnie, badając ewolucję czasową E_X wyznaczyć można dynamikę zanikającej populacji ekscytonów.

Osobną kwestią jest obserwowana w eksperymentach zmiana kształtu rezonansu ekscytonowego dla koincydencji wiązek. W szczególności dla $\Delta t = 0$ na Rys. 3.6 oprócz wspomnianych efektów przesunięcia w energii, czy poszerzenia, zaobserwować można minimum pojawiające się na niskoenergetycznym zboczach rezonansu. Jego wytłumaczenie wymaga uwzględnienia oddziaływania światło-materia w obecności silnych oddziaływań ekscytonowych, np. za pomocą tzw. modelu pola lokalnego (*ang. Local Field model*).

3.3.3 Model pola lokalnego

W poniższej sekcji zamieszczono model teoretyczny wraz z symulacjami opracowanymi we współpracy z grupami prof. Pawła Machnikowskiego i prof. Tilmana Kuhna specjalizującymi się w fizyce teoretycznej ciała stałego. Niemal w całości są one wynikiem pracy dr Thilo Hahna oraz dr Daniela Wiggera.

W najprostszym przypadku model pola lokalnego jest rozszerzeniem optycznych równań Blocha opisujących dwupoziomowy system kwantowy w zewnętrznym polu optycznym. Ich wyprowadzenie zawarto w dodatku. Metoda ta uwzględ-

nia oddziaływanie polaryzacji z lokalnym polem wytworzonym przez wyindukowaną populację poprzez wprowadzenie fenomenologicznej stałej V w optycznych równaniach Blocha. W ogólności stała ta może zawierać zarówno człon rzeczywisty jak i urojony [53, 54].

$$\frac{dp}{dt} = i(1 - 2n)[\Omega(t) + Vp] - \frac{p}{T_2} \quad (3.13)$$

$$\frac{dn}{dt} = 2Im[p\Omega^*(t)] - \frac{n}{T_1} \quad (3.14)$$

Rozpisując V można przeformułować równanie 3.13

$$\frac{dp}{dt} = i(1 - 2n)[\Omega(t)] - \left(\frac{1}{T_2} + \beta'(n) \right) p - i\omega'(n)p \quad (3.15)$$

, gdzie $\beta'(n) = (1 - 2n)Im(V)$ oraz $\omega'(n) = -(1 - 2n)Re(V)$. Pokazuje to, że wpływ pola lokalnego można interpretować jako pojawienie się dodatkowych, zależnych od populacji członów. Pierwszy z nich, β' , odpowiada za wspomniany już efekt Excitation Induced Dephasing wprowadzający także poszerzenie spektralne. Człon rzeczywisty skutkuje z kolei zmianą energii przejścia optycznego $\omega_{eff} = \omega_0 - \omega'$.

Aby opisać dynamikę w pomiarach pompa-sonda przyjmuje się postać pola elektrycznego w formie dwóch następujących po sobie impulsów o czasie trwania σ , przesunięciu w czasie Δt , oraz amplitudach i fazach $\theta_{1,2}, \phi_{1,2}$. Ich energia odpowiada energii przejścia optycznego z uwzględnieniem wpływu pola lokalnego.

$$\Omega(t) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}\sigma} \left(\theta_1 e^{i\phi_1} \exp \left[-\frac{(t + \Delta t)^2}{2\sigma^2} \right] + \theta_2 e^{i\phi_2} \exp \left[-\frac{t^2}{2\sigma^2} \right] \right) e^{-i(\omega_0 - Re(V))t} \quad (3.16)$$

Polaryzacja wyindukowana po przyjsciu impulsu sondującego (dla ustalenia $p_2(t, \Delta t)$, gdzie $t=0$ to moment padania wiązki sondującej) posiada wtedy człony zależne od faz ϕ_1, ϕ_2 . W celu wyznaczenia eksperymentalnie mierzonych widm uwzględniane są jedynie te odpowiadające fazie wiązki sondującej ϕ_2 . Jest to tożsame z filtracją sygnału w kierunku wektora falowego sondy.

$$p_{pp}(t, \Delta t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} p_2 e^{-i\phi_2} d\phi_2 \quad (3.17)$$

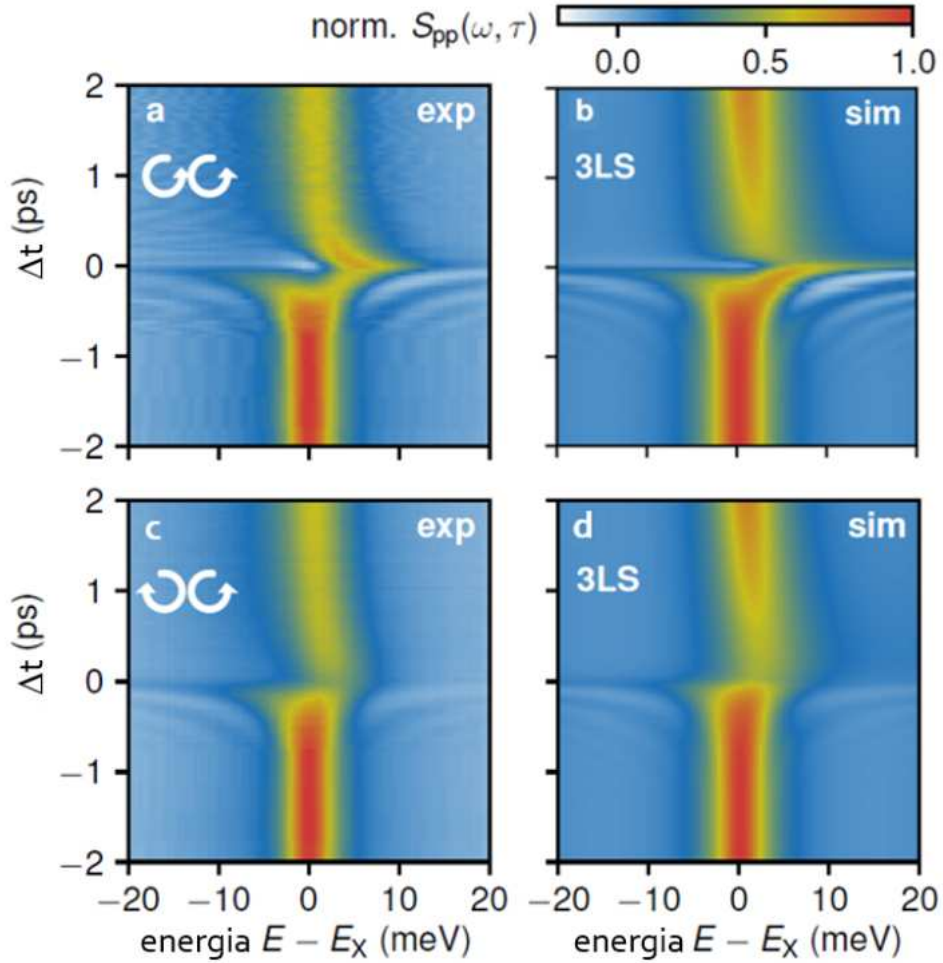
Spektralne widmo absorpcji jest wtedy proporcjonalne do urojonej składowej widma polaryzacji i wyznacza się je za pomocą transformacji fourierowskiej

$$\widetilde{p_{pp}}(\omega, \Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} p_{pp}(t, \Delta t) e^{-\omega t} dt.$$

Widma pompa-sonda wyrażają się wtedy równaniem:

$$S_{pp}(\omega, \Delta t) \sim \frac{\text{Im} [\tilde{E}_2^*(\omega) \widetilde{p_{pp}}(\omega, \Delta t)]}{|\tilde{E}^2(\omega)|} \quad (3.18)$$

które można następnie porównać z eksperymentem.

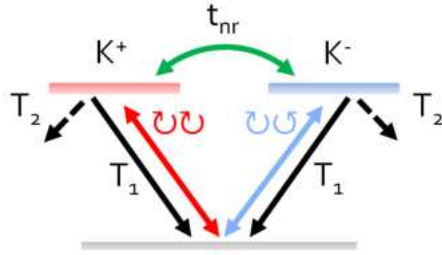


Rysunek 3.9: (a,c) Widma pompa-sonda przy tak samo i przeciwnie kołowo-spolaryzowanych wiązkach pompującej i sondującej. (b,d) Dopasowane symulacje oparte przyjęty o model pola lokalnego. Parametry symulacji: $\hbar\theta_1^2 W = \hbar\theta_1^2 V = 13$ meV, $T_1 = 1.7$ ps, $T_2 = 250$ fs, $t_{nr} = 114$ fs, $\sigma_{laser} = 21$ fs. Przedruk za [27].

Na Rys. 3.9(a,c) przedstawiono widma pompa-sonda ekscytonu neutralnego zmierzone dla kołowo-spolaryzowanych wiązek laserowych. W doświadczeniach

dbano o zachowanie małej mocy sondy ($P < 2\mu\text{W}$), aby nie kreować nią istotnej populacji ekscytonów. W pomiarze z rysunku (a)/(c) wiązki miały taką samą/przeciwłą polaryzację, co odpowiadało próbkowaniu dynamiki ekscytonów w tej samej lub przeciwnej dolinie, względem tej, w której zostały wytworzone. W obydwu przypadkach, oprócz efektu zaburzonego zaniku precesji swobodnej (PFID), obserwowano opisane wcześniej efekty nieliniowe, aczkolwiek dla konfiguracji $\odot\odot$ występowały one mniejszym stopniu. W szczególności bardzo wyraźną różnicę w odpowiedzi optycznej przy różnych konfiguracjach polaryzacji można zaobserwować w przesunięciu energii ekscytonu. Dla $\Delta t = 0$ i tak samo spolaryzowanych wiązek przesunięcie wynosi 7 meV, zaś przy przeciwnie spolaryzowanych wiązkach $\Delta E_X(0) = 3 \text{ meV}$. Różnica ta bardzo szybko zanika, zaś po 1 ps w obydwu konfiguracjach obserwowany jest taki sam sygnał. Świadczy to o obecności bardzo szybkiego kanału relaksacji ekscytonów w procesie rozpraszania międziodolinowego.

W celu uwzględnienia w modelu pełnej dynamiki ekscytonów neutralnych w obydwu dolinach K zaproponowano następującą postać równań Blocha zmodyfikowanych o oddziaływanie pola lokalnego. W równaniach rozdzielona została część rzeczywista (V) i urojona (W) wprowadzonego potencjału. Stała V uwzględniała oddziaływanie pomiędzy ekscytonami w danej dolinie prowadzące do obserwowanych zmian energii, zaś W definiowała wielkość efektu Excitation Induced Dephasing, który zależy od całkowitej populacji wytworzonych ekscytonów.



Rysunek 3.10: Schemat przyjętego trójpoziomowego modelu opisującego dynamikę ekscytonów neutralnych w MoSe₂.

$$\frac{dp_{\pm}}{dt} = i(1 - 2n_{\pm}) [\Omega_{\pm}(t) + Vp_{\pm}] - [1/T_2 + W(n_{\pm} + n_{\mp}) + i\omega_0] p_{\pm} \quad (3.19)$$

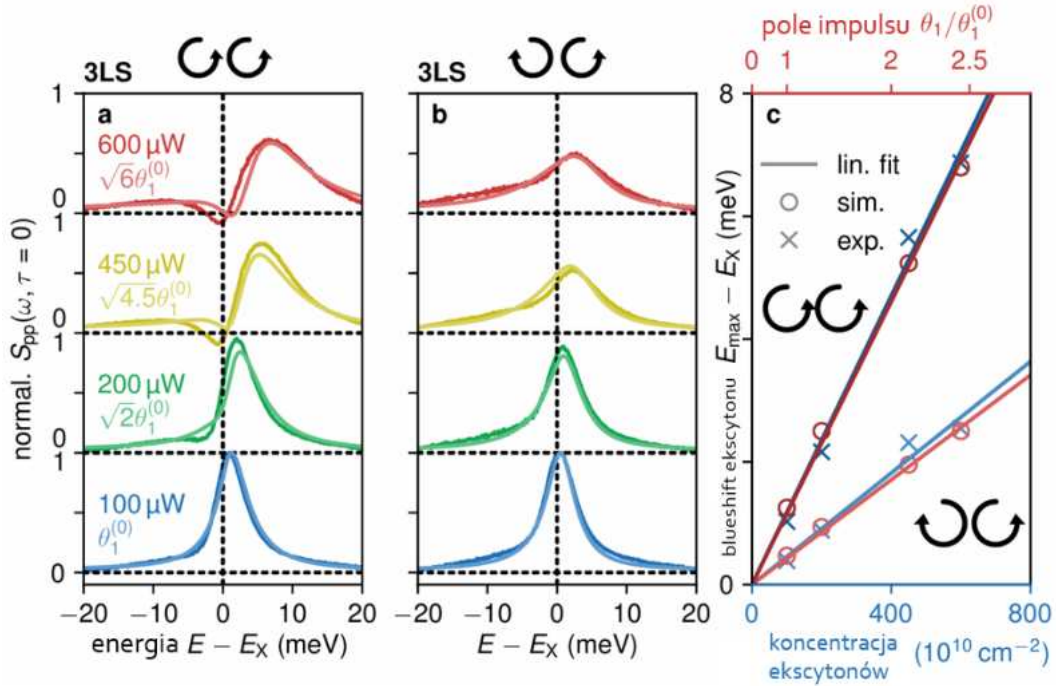
$$\frac{dn_{\pm}}{dt} = 2\text{Im} [\Omega_{\pm}^*(t)p_{\pm}] - \frac{n_{\pm}}{T_1} - \frac{n_{\pm} - n_{\mp}}{2t_{nr}} \quad (3.20)$$

Oprócz stałych czasowych zaniku populacji T_1 i polaryzacji T_2 wprowadzono również czas rozpraszania międziodolinowego ekscytonów t_{nr} zależny od nierów-

nowagi w obsadzeniu dolin $K^\pm$. $n_\pm, p_\pm$ —populacja i polaryzacja ekscytonów w dolinach $K^\pm$, ω_0 —wyjściowa energia ekscytonu neutralnego. Ilustrację przyjętego modelu trójpoziomowego przedstawiono na Rys. 3.10.

Na Rys. 3.9(b,d) pokazano dopasowane symulacje oparte o przyjęty model.

Wykonane symulacje niemal idealnie oddają nie tylko efekt zaniku precesji swobodnej widoczny dla ujemnych przesunięć czasowych, ale także nieliniową odpowiedź ekscytonu neutralnego z jego przesunięciem energii, nasyceniem i poszerzeniem. W szczególności bardzo dobrze została oddana nietrywialna zmiana kształtu rezonansu widoczna w momencie koincydencji tak samo spolaryzowanych wiązek. W celu dalszej weryfikacji poprawności przyjętego modelu przeprowadzono pomiary pompa-sonda dla $\Delta t = 0$ dla różnych mocy wiązki pompującej. Wyniki przedstawiono na Rys. 3.11.



Rysunek 3.11: Eksperymentalne widma pompa-sonda dla $\Delta t = 0$ (ciemne linie) wraz z dopasowanymi symulacjami (jasne linie) dla tak samo (a) i przeciwnie (b) kołowo spolaryzowanych wiązek pompy i sondy dla różnych mocy wiązki pompującej. (c) Eksperymentalnie zmierzone przesunięcie energii ekscytonu neutralnego w funkcji koncentracji wykreowanych nośników wraz z symulacjami. Przedruk za [27].

Symulacja w dalszym ciągu bardzo dobrze oddaje zmierzone widma pompa-

sonda tym samym odtwarzając skomplikowane zachowanie mierzonego sygnału przy pomocy relatywnie prostego modelu. Warto zaznaczyć, że zmiana energii rezonansu dla konfiguracji przeciwnie spolaryzowanych wiązek spowodowana jest pojawieniem się pewnej populacji ekscytonów w przeciwnej dolinie na skutek bardzo szybkiej relaksacji międzypolinowej, nawet jeszcze w trakcie trwania impulsu pompującego. Liniowa zależność przesunięcia energii w funkcji mocy wiązki pompującej dodatkowo pokazuje, że pomiary przeprowadzono daleko od reżimu pełnego nasycenia obserwowanych efektów.

Dla realnych impulsów laserowych o niezerowej szerokości czasowej, równania Blocha 3.19, 3.20 nie są rozwiązywalne analitycznie i muszą być obliczane numerycznie. Niemniej jednak, w celu lepszego zilustrowania działania modelu, kształt rezonansu można wyliczyć dla ultrakrótkich impulsów zadanych deltami Diraca. W takim wypadku dla $\Delta t = 0$ równanie 3.18 rozpisane w pierwszym rzędzie natężenia wiązki pompującej przyjmuje postać:

$$S_{pp}(\omega) = \frac{1}{2} \frac{\cos(\theta_1)\beta'}{\beta'^2 + (\omega - \omega')^2} + \frac{\sin^2(\theta_1)}{8} \times \left[4V \frac{\beta'(\omega - \omega')}{|\beta'^2 + (\omega - \omega')^2|^2} - W \frac{\beta'^2 - (\omega - \omega')^2}{|\beta'^2 + (\omega - \omega')^2|^2} \right] \quad (3.21)$$

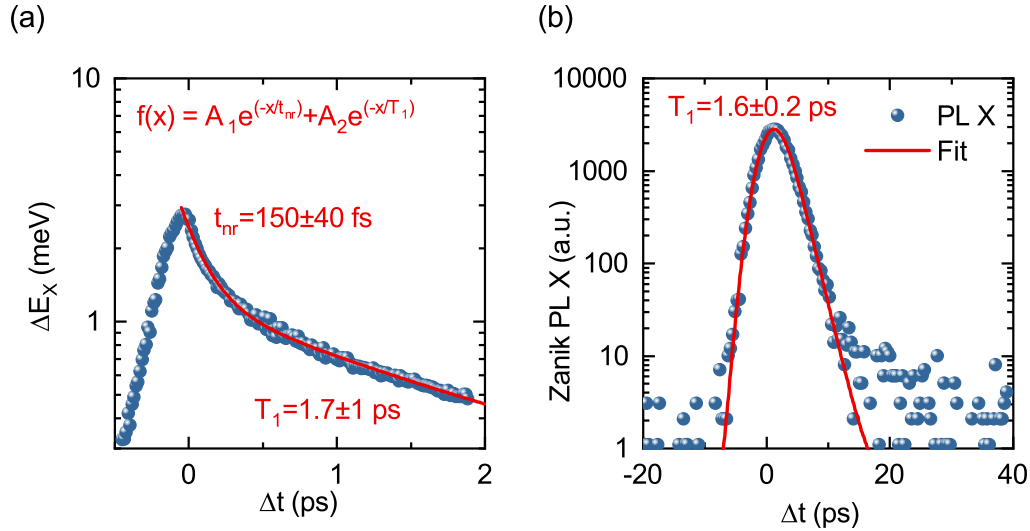
, gdzie $\beta' = 1/T_2 + W \sin^2(\theta_1/2)$ oraz $\omega' = \omega_0 - \cos(\theta_1)V$. Pierwszy człon równania jest funkcją Lorentza i ilustruje wspomniane efekty nieliniowe: zmianę energii ω' , poszerzenia β' oraz nasycania rezonansu. Każdy efekt rośnie wraz z natężeniem pola elektrycznego pompy proporcjonalnie do θ_1^2 . Jednocześnie, drugi człon o rosnącej intensywności jest asymetryczny względem energii przejścia ekscytonowego i odpowiada za pojawianie się coraz wyraźniejszego minimum na niskoenergetycznym zboczu rezonansu (Rys. 3.11(a)).

Dla dodatnich czasów Δt obserwowana dynamika zdominowana jest przez procesy relaksacji ekscytonów neutralnych. Znow na podstawie symulacji z Rys. 3.9 wyznaczone zostały czas życia ekscytonów neutralnych $T_1 = 1.7$ ps oraz ich rozpraszania międzypolinowego $t_{nr} = 114$ fs. Wyznaczony czas życia zgodny jest z typowymi wartościami w zakresie $T_1 = 1-10$ ps, które można znaleźć w literaturze [25, 55, 56]. W szczególności zmiany T_1 w różnych heterostrukturach, gdzie monowarstwa otoczona jest płatkami hBN są w dużym stopniu konsekwencją efektu Purcella, w którym na radiacyjny czas rekon-

binacji X wpływa jego sprzężenie z modem tworzonej w ten sposób wnęki optycznej. Bardzo krótkie czasy t_{nr} (< 1 ps) były także obserwowane np. w przypadku MoS₂ [57, 58], zaś szybką relaksację spinową jasnych ekscytonów w TMDs tłumaczy się silnym oddziaływaniem wymiany elektron-dziura [12, 59, 60].

3.4 Podsumowanie

W rozdziale przedstawiono analizę wpływu efektów nieliniowych na odpowiedź spektralną ekscytonów neutralnych w MoSe₂ wraz z badaniami dynamiki ich ultraszybkiej relaksacji wykonanymi za pomocą rezonansowych pomiarów typu pompa-sonda. Wyznaczono siłę oddziaływań ekscyton-ekscyton, a zaproponowany model teoretyczny oparty o efekty pola lokalnego w pełni odtworzył złożoną ewolucję spektralną badanego przejścia optycznego. Również w oparciu o przedstawione symulacje udało się wyznaczyć charakterystyczne skale czasowe zaniku populacji ekscytonów z uwzględnieniem ich czasu życia T_1 oraz rozpraszania międzypolinowego t_{nr} .



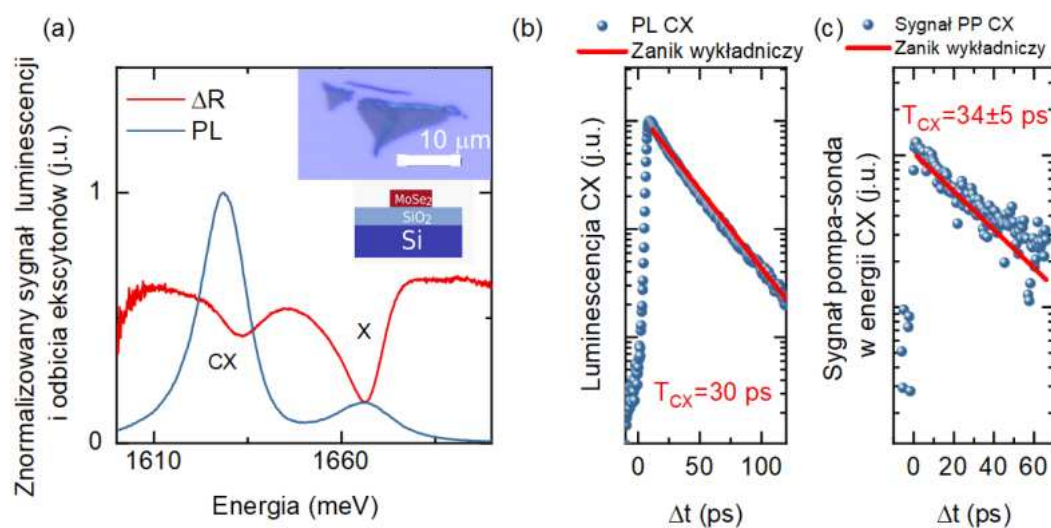
Rysunek 3.12: (a) Dynamika energii ekscytonu neutralnego w pomiarze pompa-sonda wraz z dopasowaną funkcją dwuwykładniczą. $P_{pump} = 200 \mu W$, Polaryzacja: $\odot, \ominus$ (b) Zanik luminescencji ekscytonu neutralnego zarejestrowany przy użyciu kamery smugowej wraz z dopasowaną funkcją.

Warto podkreślić, że przytoczona metoda pola lokalnego jedynie fenomenologicznie uwzględnia efekty zmiany energii i poszerzenia rezonansów eks-

cytonowych, liniowo parametryzując ich zależność od koncentracji nośników za pomocą efektywnych stałych V i W we wzorze (3.19). O ile pozwala to na dobre odwzorowanie nietrywialnych zmian spektralnych, takich jak efekt zaburzonego zaniku precesji swobodnej lub asymetria przejść optycznych, z punktu widzenia badań dynamiki ekscytonów równie owocnym podejściem jest bezpośrednia analiza zmian energii ekscytonu w funkcji czasu. Przykładowo, na Rys. 3.12(a) pokazano dynamikę przesunięcia (*blueshift*) ekscytonu w pomiarze pompa-sonda, do której dopasowaną funkcję dwuwykładniczą. Otrzymane czasy charakterystyczne, z których krótszy odpowiada za relaksację międzydolinową, a dłuższy za czas życia, pokrywają się z wartościami osiągniętymi poprzez dopasowanie symulacji modelu pola lokalnego. Podobnie, czas życia ekscytonów neutralnych dostępny jest w pomiarach zaniku luminescencji ekscytonów wykonanych przy użyciu kamery smugowej. Na Rys. 3.12(b) pokazano przykładowy pomiar zaniku PL ekscytonu neutralnego, z dopasowaną funkcją będącą splotem wykładniczego zaniku oraz funkcji gaussa określającej funkcję aparaturową (rozdzielczość czasową kamery smugowej). O ile skala czasowa zmierzonej dynamiki jest na granicy dostępnej rozdzielczości ($\sigma_t \sim 2\text{ps}$), pozwala to niezależnie potwierdzić wartości otrzymane w pomiarach pompa-sonda. W następnym rozdziale zamieszczono analogiczne porównania pomiarów wykonanych dla próbek bramkowanych, charakteryzujących się nieco dłuższym czasem życia X .

W tym miejscu pozostaje otwartą kwestia czasu relaksacji ekscytonu naładowanego, którego sygnał nie jest obserwowany dla próbki otoczonej warstwami hBN. Wobec tego pomiar jego dynamiki przeprowadzono dla monowarstwy MoSe_2 odłożonej bezpośrednio na podłożu krzemowe tak jak na Rys. 3.7. Sygnał luminescencji i odbicia ekscytonów wraz z obrazem optycznym oraz schemat badanej struktury umieszczono na Rys. 3.13(a). Widoczna jest na nim wyraźna linia ekscytonu naładowanego.

Na Rys. 3.13(b,c) pokazano pomiary relaksacji ekscytonu naładowanego. W układzie pompa-sonda mierzona była zmiana absorpcji badanego stanu (b), zaś na panelu (c) zamieszczono dynamikę zaniku luminescencji CX zmierzoną przy pomocy kamery smugowej. W obydwu stosowanych metodach otrzymano tę samą wartość $T_{CX} \sim 30\text{ ps}$ zgodną również z doniesieniami literaturowymi, w których obserwowano czasy życia rzędu kilkunastu/kilkudziesięciu ps [26, 61, 62].



Rysunek 3.13: (a) Widma luminescencji i odbicia ekscytonu neutralnego i naładowanego zmierzone dla monowarstwy MoSe₂ odłożonej na podłożu SiO₂. Wstawka: Obraz optyczny oraz schemat struktury. (b) Zanik luminescencji ekscytonu naładowanego zmierzony za pomocą kamery smugowej. (c) Sygnał odbicia różnicowego pompa-sonda zmierzony w energii ekscytonu naładowanego. $PP_{CX} = (Pump_{on} - Pump_{off}) / Pump_{off}$, gdzie $Pump_{on/off}$ widmo odbicia z odsłoniętą/zasłoniętą wiązką pompującą.

Na tym etapie trudno stwierdzić, mając do dyspozycji tylko jedną koncentrację nośników, jak dokładnie ich obecność wpływa na dynamikę stanów eskeytonowych lub oddziaływania ekscyton-nośnik, czy X-CX. Aby dokładniej zbadać te zagadnienia przeprowadzono dalsze badania, w których metodami pompa-sonda próbkowano heterostruktuury monowarstw MoSe₂ bramkowane elektrycznie.

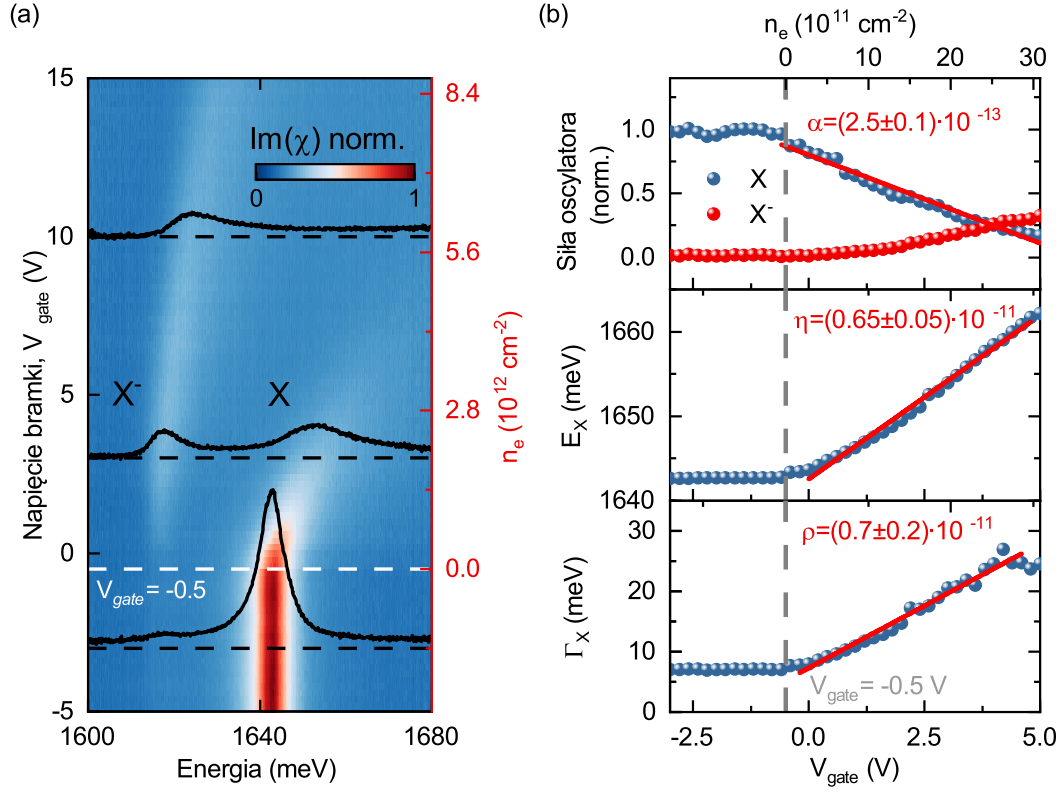
Rozdział 4

Dynamika ekscytonów w obecności swobodnych nośników badana przy pomocy pomiarów typu pompa-sonda.

W poniższym rozdziale przedstawiono badania dynamiki oraz oddziaływań ekscytonów i swobodnych nośników tworzących morze Fermiego w monowarstwie MoSe_2 przeprowadzone za pomocą rezonansowych pomiarów pompa-sonda. Większą część prezentowanych wyników zawarto również w publikacji [63].

4.1 Wpływ nośników na widma ekscytonowe oraz charakterystyka pobudzania w pomiarach pompa-sonda.

Na Rys. 4.1 zamieszczono przetransformowane metoda opisaną w rozdziale 3.2.2 widma odbicia ekscytonów wykonane na próbce z kontaktami elektrycznymi nr 1 w funkcji napięcia na bramce.



Rysunek 4.1: (a) Widma urojonej składowej podatności dielektrycznej ekscytonów w funkcji koncentracji elektronów swobodnych. Przedruk za [63]. (b) Zmiana siły oscylatora, energii i szerokości ekscytonu neutralnego z rosnącą koncentracją nośników swobodnych wraz z wyznaczoną zależnością liniową.

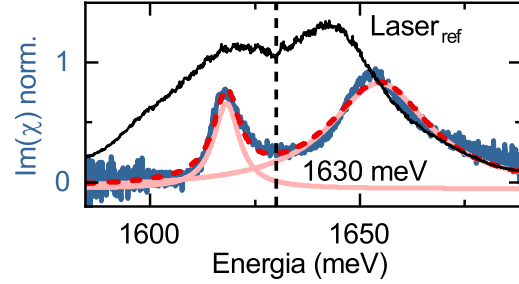
Podobnie jak w przypadku analogicznego skanu umieszczonego w rozdziale 2. widać na nim wpływ elektrostatycznie wyindukowanej populacji elektronów na odpowiedź optyczną stanów ekscytonowych. W przypadku ekscytonu neutralnego obserwujemy w szczególności (i) malejącą siłę oscylatora oraz towarzyszący temu rosnący sygnał ekscytonu naładowanego, (ii) przesunięcie rezonansu do wyższych energii oraz (iii) poszerzenie spektralne przejścia optycznego.

Ekscyton naładowany poza wzrostem jego absorpcji wykazuje dużo subtelniejsze zmiany spektralne, niemniej jednak można zaobserwować delikatny blueshift rezonansu przy większych napięciach bramki. W celu ilościowej charakteryzacji oddziaływań ekscyton-nośnik wyznaczono w przybliżeniu liniowe zależności amplitudy ($\Delta A_X(n_e) = \alpha \cdot n_e$), energii ($\Delta E_X(n_e) = \eta \cdot n_e$) oraz szerokości ($\Delta \Gamma_X(n_e) = \rho \cdot n_e$) ekscytonu neutralnego od koncentracji elektronów dopasowując do widm funkcję lorentza. Analizę przeprowadzono w zakresie

napięcie od -0.5 do 5 V, ponieważ dla wyższych napięć sygnał X był zbyt słaby za sprawą transferu siły oscylatora do X^- (Rys. 4.1(b)). Wartości otrzymanych parametrów wynosiły: $\alpha = (2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$, $\eta = (0.65 \pm 0.05) \cdot 10^{-11} \text{ meV} \cdot \text{cm}^2$, $\rho = (0.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-11} \text{ meV} \cdot \text{cm}^2$.

Powyższej parametryzacji używano analizując rezonansowe pomiary pompa-sonda. W eksperymentach, spektrum wiązki pompującej wyjściowo obejmującej zarówno X jak i X^- było ograniczane za pomocą dielektrycznych filtrów dolno- i górno-przepustowych w celu selektywnego pobudzania danego stanu ekscytonowego X^-/X (Rys. 4.2).

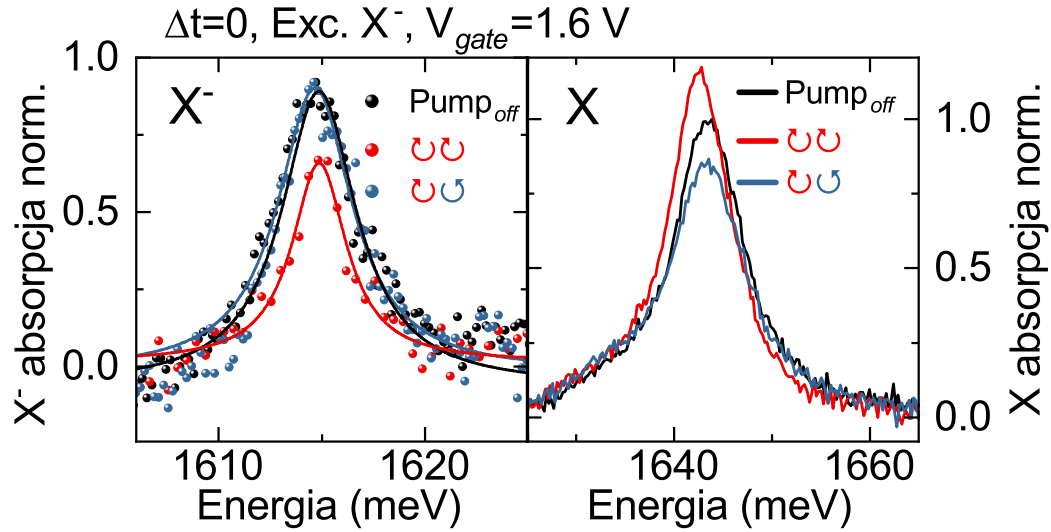
Wiązka sondująca nie była dodatkowo modyfikowana.



Rysunek 4.2: Przykładowe Widmo ekscytonów X i X^- dla napięcia bramki $V_{gate}=3 \text{ V}$ wraz z widmem wykorzystywanego lasera. Przerywana linia określa krawędź absorpcji/transmisji stosowanych filtrów spektralnych. Przedruk za [63].

4.2 Selekttywne pobudzanie ekscytonu naładowanego

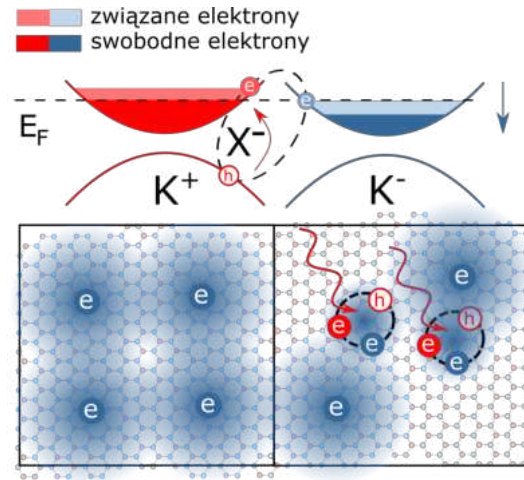
W pierwszej kolejności rozważmy sytuację, w której selektywnie kreowane są ekscytony naładowane X^- . Na Rys. 4.3 zamieszczono widma ekscytonów zarejestrowane dla $\Delta t = 0$ i różnych konfiguracji polaryzacji kołowych, co pozwoliło na niezależne próbkowanie dolin $K^\pm$. Wybrane napięcie bramki $V_{gate}=1.6 \text{ V}$ odpowiada względnie niewielkiej koncentracji elektronów, przy której można obserwować opisane powyżej efekty zmian amplitudy, energii i szerokości rezonansów ekscytonowych.



Rysunek 4.3: Widma absorpcji X oraz X^- przy rezonansowym pobudzeniu X^- w zależności od konfiguracji polaryzacji w koincydencji ($\Delta t=0$) oraz z wyłączoną wiązką pompującą. $V_{gate} = 1.6$ V, $n_e = 11.8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, koncentracja wykreowanych X^- $n_{X^-} \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Przedruk za [63].

W przypadku ekscytonu naładowanego jedyną widoczną zmianą jest spadek jego siły oscylatora w tej samej dolinie, w której wykreowana została populacja X^- . Efekt ten można zinterpretować rozważając ekscyton naładowany jako związany kompleks dwóch elektronów z przeciwnych dolin $K^\pm$ oraz jednej dziury w pobudzonej dolinie K^+ . Fotokreacji ekscytonu naładowanego w dolinie K^+ towarzyszy związanie elektronu z doliny K^- redukując tym samym koncentrację dostępnych nośników swobodnych. Prowadzi to do mniejszej absorpcji X^- w dolinie K^+ , ponieważ zależy ona od dostępnej populacji elektronów w przeciwnej dolinie.

Jednocześnie, koncentracja swobodnych elektronów w dolinie K^+ nie ulega



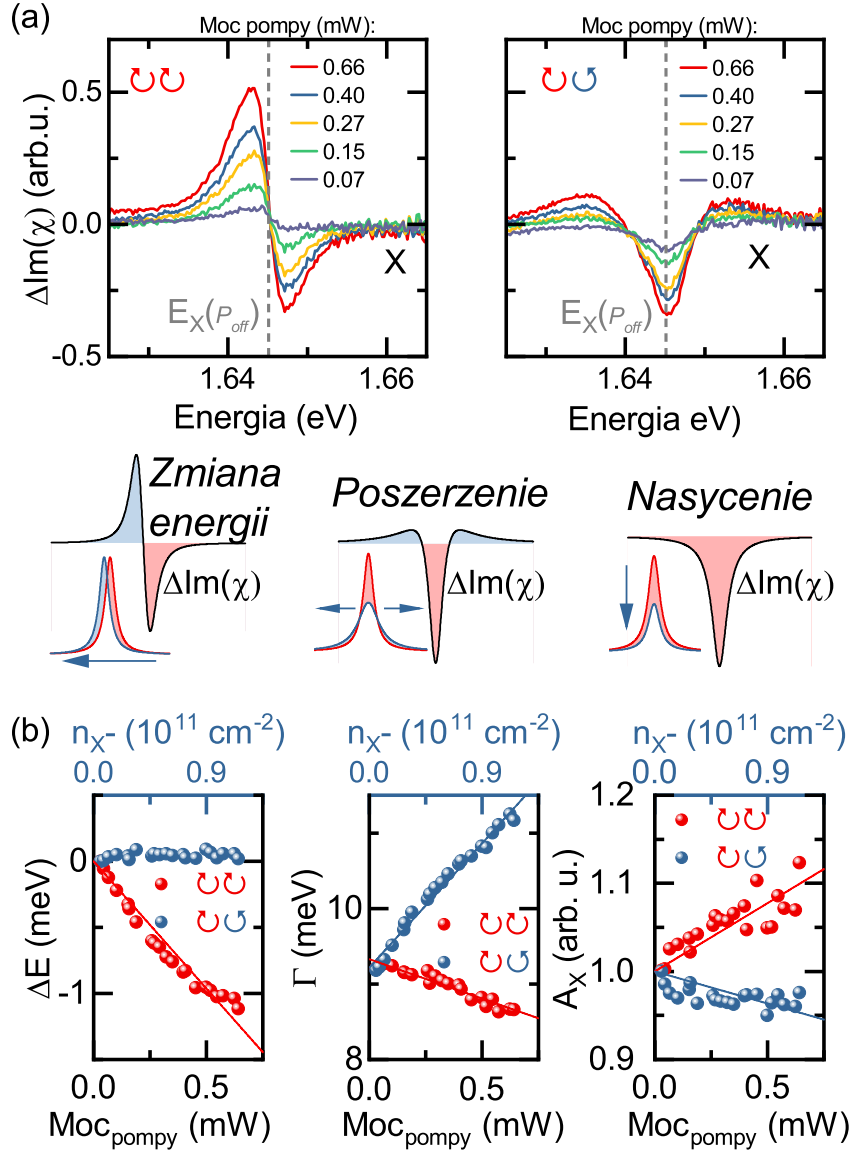
Rysunek 4.4: Ilustracja efektu wychwytu nośników swobodnych w dolinie K^- na skutek fotokreacji ekscytonów naładowanych w dolinie K^+ . Przedruk za [63].

zmianie, więc nie wpływa to na absorpcję X^- w dolinie K^- . Efekt ten zilustrowano na Rys. 4.4.

Rozważmy następnie zachowanie ekscytonu neutralnego w tej samej dolinie, w której tworzona jest populacja X^- . Widoczny jest wzrost intensywności X , jak również zmniejszenie energii rezonansu o ok. 1 meV, oraz zawężenie spektralne. Znow można to wytłumaczyć rozważając efekt wiązania nośników swobodnych z przeciwnej doliny. Ze względu na ten sam stan podstawowy układu X i X^- , przy pobudzaniu fotonem o polaryzacji σ^+ prawdopodobieństwo jego konwersji do danego stanu ekscytonowego zależne jest, między innymi, od koncentracji dostępnych elektronów w dolinie K^- . Jest to przyczyną efektu transferu siły oscylatora przy zwiększaniu napięcia bramki, a także tłumaczy rosnący sygnał X przy wiązaniu swobodnych nośników z przeciwnej doliny. Prowadzi to także do zredukowania efektów wynikających z oddziaływań ekscytonu neutralnego z morzem Fermiego nośników swobodnych, a w szczególności zmniejszenia energii oraz zawężenia spektralnego. Podobne zjawiska obserwowano również dla standardowych systemów domieszkowanych studni kwantowych II-VI [64, 65].

Tak jak w przypadku ekscytonu naładowanego, w dolinie K^- ekscyton neutralny nie wykazuje zmian energii, gdyż koncentracja nośników swobodnych w dolinie K^+ nie uległa zmianie. Z tegoż powodu jedyny obserwowany efekt jakim jest bardzo wyraźne poszerzenie rezonansu musi wynikać z oddziaływań z nośnikami związanymi, tworzącymi optycznie wykreowane ekscytony naładowane. Jest to bezpośrednia analogia do przytaczanego w poprzednim rozdziale efektu przyspieszonej dekoherencji na skutek wzbudzenia pewnej populacji ekscytonów (efekt EID), z tą różnicą, że w tym przypadku prowadzące do poszerzenia rozpraszanie zachodzi pomiędzy stanami X i X^- . Obserwacje tegoż zjawiska znaleźć można również w literaturze w pracach ilustrujących koherentne sprzężenie pomiędzy tymi stanami [66, 67].

W celu dokładniejszego zbadania skali mierzonych efektów przeprowadzono dalsze pomiary w funkcji mocy wiązki pompującej i tym samym koncentracji kreowanych ekscytonów naładowanych. Na Rys. 4.5(a) zamieszczono różnicę w sygnale ekscytonu neutralnego wynikającą z selektywnej kreacji X^- w funkcji mocy wiązki pompującej. Wyraźnie widać na nim opisane efekty przesunięcia energii (*redshift*) ekscytonu dla tak samo spolaryzowanych wiązek lasera oraz jego poszerzenia w przeciwnym przypadku.



Rysunek 4.5: (a) Różnica w absorpcji X przy selektywnym pobudzaniu X^- w funkcji mocy pobudzania dla różnych konfiguracji polaryzacji kołowych ($\Delta t = 0$). Rysunek: Ilustracja wpływu obserwowanych efektów na różnicę w absorpcji przejścia optycznego. (b) Zmiana energii, poszerzenia i siły oscylatora ekscytonu neutralnego w funkcji mocy pobudzania/koncentracji wytworzonych ekscytonów naładowanych wraz z dopasowaniami funkcji liniowych. Przedruk za [63].

Ilościową analizę zmiany energii ekscytonu przeprowadzono posługując się uprzednio wprowadzoną stałą η uwzględniając koncentrację swobodnych no-

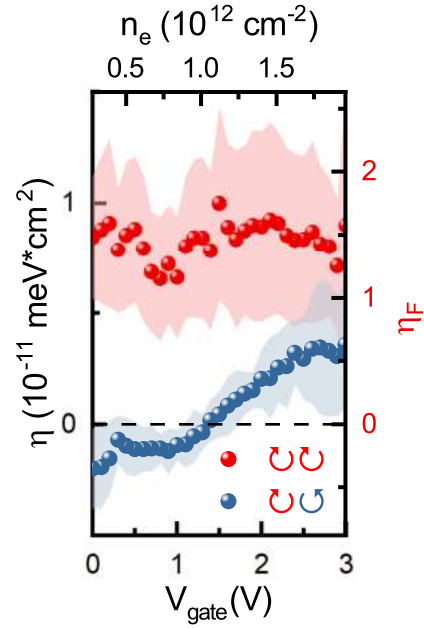
śników w danej dolinie $K^\pm$ wzorem:

$$\Delta E_X^\pm = \eta \cdot n_e^\mp \quad (4.1)$$

Przy czym całkowita koncentracja elektronów zawiera zarówno wkład od populacji wyindukowanej przy pomocy napięcia bramki jak i jej zmianę na skutek fotokreacji ekscytonów naładowanych: $n_e^\pm = n_{gate}^\pm - n_{X^\mp}^\pm$.

Na podstawie dopasowania funkcji liniowej z Rys. 4.5(b) wyznaczono $\eta = (0.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-11} \text{ meV cm}^2$, którą można porównać z wartością otrzymaną z analizy *blueshiftu* ekscytonu neutralnego w funkcji napięcia bramki: $\eta = (1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-11} \text{ meV cm}^2$ (w tym miejscu uwzględniono jedynie nośniki z pojedynczej doliny stąd dwukrotnie większa wartość η niż zamieszczona w poprzedniej sekcji). Zgodnie z wcześniejszą obserwacją energia ekscytonu w przeciwniej dolinie nie zmienia się przy kreacji ekscytonów naładowanych.

Obserwowana zbieżność niezależnie wyznaczonych parametrów wzmacnia zaproponowaną interpretację, aczkolwiek niewielkie różnice mogą wynikać z faktu, że przy pomiarach w funkcji napięcia bramki mamy do czynienia jedynie ze swobodnymi elektronami, zaś przy fotokreacji ekscytonów naładowanych, w paśmie przewodnictwa znajduje się istotna populacja związanych nośników. Niemniej jednak opisane przesunięcie energii ekscytonu neutralnego występuje także przy innych napię-



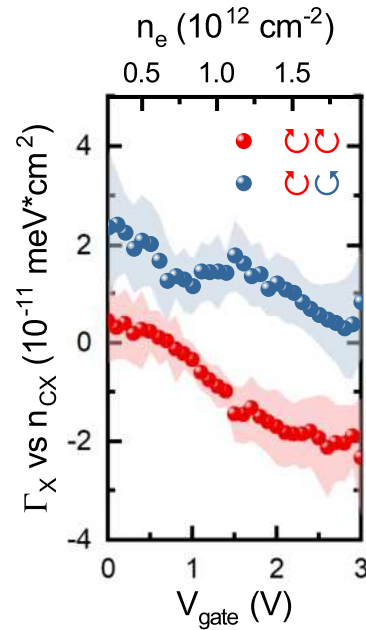
Rysunek 4.6: Parametr η wyznaczony przy różnych napięciach bramki. Skala po prawej odpowiada wyznaczonemu przesunięciu energii ekscytonu w zależności od poziomu Fermiego ($\Delta E_X^\pm = \eta_F \cdot E_F^\pm$), gdzie poziom Fermiego obliczono za pomocą wzoru określającego dwuwymiarową gęstość stanów w pojedynczym podpaśmie: $E_F = \frac{n_e}{\rho_{DOS}}$, $\rho_{DOS} = \frac{m_e m^*}{2\pi\hbar^2}$, m_e — masa elektronu, $m^* = 0.84$ — efektywna masa elektronu na podstawie [9]. Przedruk za [63].

ciach bramki, gdzie obserwowane są podobne wartości η (Rys. 4.6).

Na kolejnym wykresie z Rys. 4.5(b) przedstawiono analizę zmiany szerokości ekscytonu w obydwu dolinach przy pobudzaniu X^- . Dla tak samo spolaryzowanych wiązek lasera obserwowane jest zawężenie linii rezonansu, które wynosi $\Delta\Gamma_X = (-0.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-11} \text{ meV cm}^2 \cdot n_{X^-}$, zaś w przeciwnej dolinie ekscyton ulega poszerzeniu $\Delta\Gamma_X = (1.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-11} \text{ meV cm}^2 \cdot n_{X^-}$ co można powiązać z efektem EID na skutek oddziaływania z populacją ekscytonów naładowanych. Zgodnie z przyjętą interpretacją rezonans ekscytonu neutralnego ulega zawężeniu/poszerzeniu w tej samej/przeciwnej dolinie, do tej, w której wytwarzane są ekscytony naładowane, a efekt ten występuje także przy innych koncentracjach nośników swobodnych (Rys. 4.7).

O ile jakościowo zjawisko zawężenia/poszerzenia szerokości występuje w odpowiednich konfiguracjach polaryzacyjnych w całym zbadanym zakresie napięć, dokładniejsza analiza obserwowanych zmian jest istotnie utrudniona ze względu na obecność w rezonansie zarówno poszerzenia jednorodnego jak i niejednorodnego. Pierwsze z nich, związane jest bezpośrednio z czasem dekoherencji ekscytonu i wrażliwe jest na wszelkie efekty rozproszeniowe pochodzące od rosnącej koncentracji swobodnych nośników, analogicznie jak miało to miejsce w tradycyjnych systemach studni kwantowych [68]. Drugi wkład powodowany jest niejednorodnościami w otoczeniu dielektrycznym ekscytonu, i przez to również może zależeć od rosnącej populacji elektronów i poten-

cjalnego wpływu ekranowania. W dalszych rozdziałach poświęconych pomiarom mieszania czterech fal dokładnie zanalizowany został wpływ nośników na obydwa rodzaje poszerzenia. Niezależnie od mikroskopowego źródła tych efektów w naszym przypadku ekscyton neutralny ulega w przybliżeniu liniowemu



Rysunek 4.7: Zmiana szerokości ekscytonu neutralnego przy pobudzaniu ekscytonów naładowanych dla różnych koncentracji elektronów. Przedruk za [63].

poszerzeniu z rosnącą koncentracją elektronów, a wyznaczony uprzednio parametr $\rho = (0.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-11} \text{ meV cm}^2$ zgodny jest co do rzędu wielkości z efektami wywołanymi kreacją ekscytynów naładowanych.

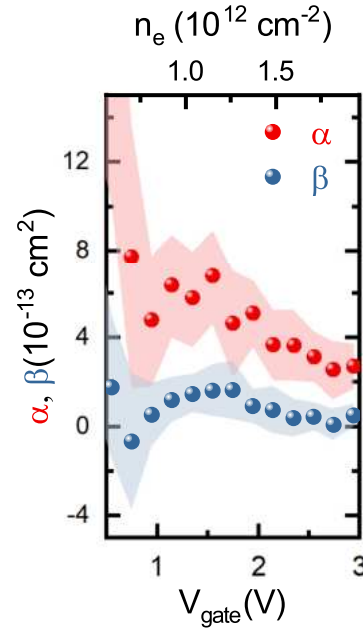
Na ostatnim Rys.4.5(b) przedstawiono zmianę siły oscylatora ekscytynu neutralnego w funkcji mocy pobudzania, w szczególności z widocznym wzrostem sygnału w przypadku zgodnych orientacji polaryzacji kołowych wiązek lasera. Obserwowane zachowanie można opisać następującym wzorem:

$$\Delta A_X^\pm = -A_X(0) \left[\alpha \cdot n_e^\mp + \beta(n_{X-}^+ + n_{X-}^-) \right] \quad (4.2)$$

Gdzie α, β są efektywnymi parametrami opisującymi zmianę siły oscylatora ekscytynu neutralnego na skutek kolejno: zmiany koncentracji swobodnych nośników oraz populacji wykreowanych ekscytynów naładowanych. Rejestrowana zmiana siły oscylatora jest wycechowana wartością $A_X(0)$ odpowiadającą zerowej koncentracji elektronów (np. dla $V_{gate} < -0.5 \text{ V}$).

Na podstawie liniowych dopasowań wyznaczono $\alpha = (6.3 \pm 1.4) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ oraz $\beta = (2.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$. W tym miejscu otrzymany wynik można porównać z uprzednio wyznaczoną stałą $\alpha = (5.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$, gdzie ponownie uwzględniona została koncentracja nośników w pojedynczej dolinie. Analogicznie jak w przypadku efektów zmiany energii i szerokości, wzrost siły oscylatora ekscytynu neutralnego przy tworzeniu X^- utrzymuje się także dla innych koncentracji elektronów (Rys. 4.8).

Widzimy więc, że odpowiedź spektralną ekscytynu neutralnego na optyczne wytworzenie pewnej populacji ekscytynów naładowanych w dużym stopniu tłumaczy uwzględnienie procesu wiązania znajdujących się w systemie swobodnych nośników oraz roz-

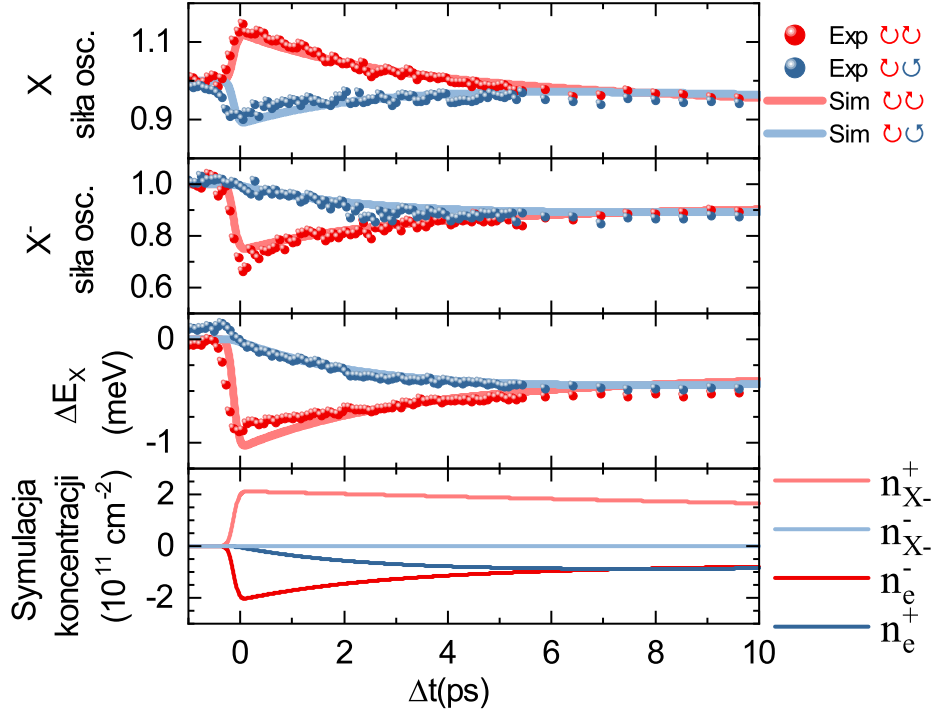


Rysunek 4.8: Zmiana siły oscylatora ekscytynu neutralnego przy pobudzaniu ekscytynów naładowanych dla różnych koncentracji elektronów. Przedruk za [63].

praszania $X-X^-$. W celu dalszej weryfikacji tej interpretacji w następnym kroku przeprowadzono czasowo-rozdzielcze pomiary pompa-sonda przy selektywnym pobudzaniu ekscytonu naładowanego.

Pomiary rozdzielone w czasie przy selektywnym pobudzaniu X^-

Na Rys. 4.9 przedstawiono zmiany w siłach oscylatora ekscytonu neutralnego i naładowanego oraz zmianę energii ekscytonu neutralnego w pomiarze pompa-sonda przy selektywnym pobudzaniu X^- . Pomiar wykonano w obydwu konfiguracjach polaryzacji kołowych dla napięcia bramki $V_{gate}=1.6$ V odpowiadającej koncentracji elektronów $n_e^0 = 11.8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.



Rysunek 4.9: Dynamika zmian siły oscylatora przejść X i X^- oraz energii ekscytonu neutralnego w pomiarze pompa-sonda przy selektywnym pobudzaniu X^- w dwóch konfiguracjach polaryzacji. Napięcie bramki $V_{gate}=1.6$ V. Linia ciągłą zaznaczono wyniki symulacji w oparciu o przyjęty model równań stanu. Dolny obrazek: obliczona w symulacji koncentracja X^- oraz n_e . Parametry symulacji: $n_{X^-}(0) = 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $(\alpha; \beta; \gamma) = (7; 3; 1) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$, $\eta = 0.5 \cdot 10^{-11} \text{ meV cm}^2$. Przedruk za [63].

W koincydencji $\Delta t = 0$ obserwujemy przede wszystkim opisane już efekty wzrostu/spadku siły oscylatora X/X^- oraz *redshift* ekscytynu neutralnego przy ko-spolaryzowanych wiązках lasera. W badanej skali czasowej najwyraźniejszym efektem jest zanik różnicy pomiędzy parametrami wyznaczonymi przy różnych konfiguracjach polaryzacji. W każdym przypadku różnica ta zanika z tym samym czasem charakterystycznym $t_{nr} = (2.7 \pm 0.2)$ ps, sugerując pojedynczy mechanizm odpowiedzialny za zmierzone zachowanie. W ramach przedstawionej interpretacji, gdzie zmiany spektralne przejść ekscytynowych wynikają ze zmian w koncentracji nośników swobodnych, efekt ten spowodowany jest ich relaksacją międzydolinową.

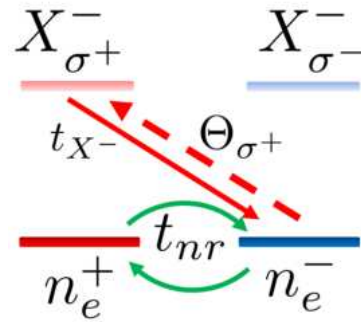
W celu dalszej analizy zmierzonej dynamiki posłużono się modelem wykorzystującym równania stanu, w którym niezależnie uwzględniono populację wykreowanych ekscytynów naładowanych oraz stowarzyszoną z tym zmianę w koncentracji nośników swobodnych. Zależność energii i siły oscylatora ekscytynu neutralnego od obliczonych gęstości n_{X^-} oraz n_e opisywały równania 4.1 i 4.2, zaś siłę oscylatora X^- opisano następującym równaniem:

$$\Delta A_{X^-}^{\pm} = A_X(0) [\gamma \cdot n_e^{\mp}] \quad (4.3)$$

w którym wprowadzono efektywny parametr γ .

W modelu uwzględniono dwa mechanizmy relaksacji:

- międzydolinową relaksację elektronów z czasem $t_{nr} = 2.7$ ps
- zanik ekscytynu naładowanego z czasem $t_{X^-} = 40$ ps niezależnie wyznaczonym w pomiarze zaniku luminescencji X^- wykonanym kamerą smugową (Rys. 4.11(c)).



Rysunek 4.10: Schemat wykorzystanego modelu relaksacji.

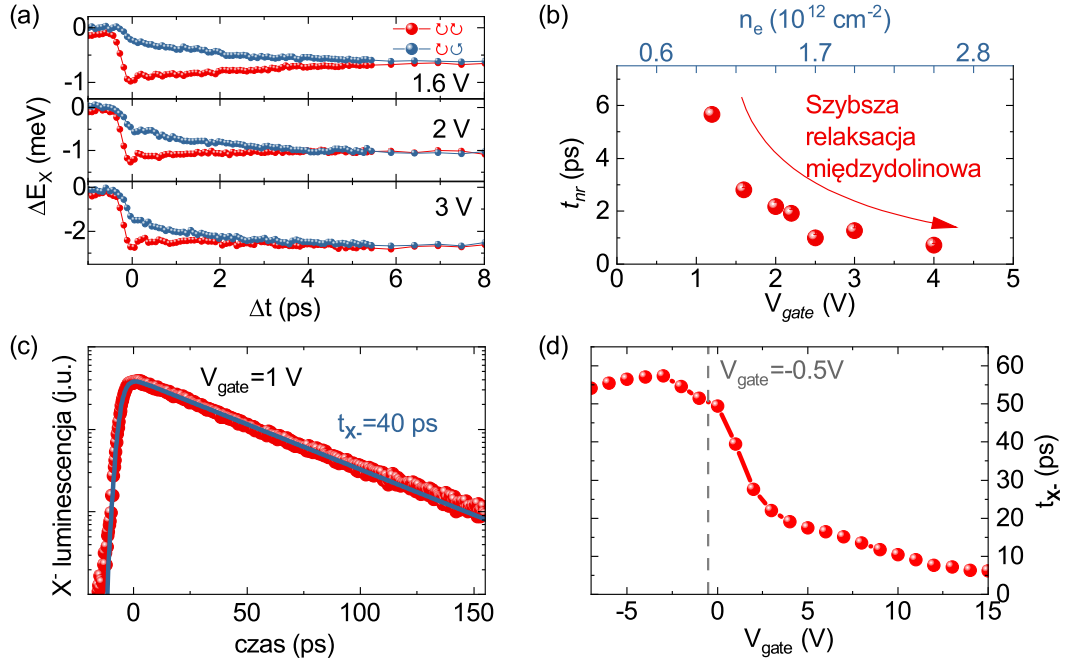
W symulacjach posłużono się następującym układem równań stanu, którego ilustrację zamieszczono na Rys. 4.10.

$$\frac{dn_{X^-}^{\pm}}{dt} = \Theta_{Laser}^{\pm}(t) - \frac{n_{X^-}^{\pm}}{t_{X^-}} \quad (4.4)$$

$$\frac{dn_e^{\pm}}{dt} = -\Theta_{Laser}^{\mp}(t) - \frac{n_e^{+} - n_e^{-}}{2t_{nr}} + \frac{n_{X^-}^{\mp}}{t_{X^-}} \quad (4.5)$$

gdzie $\Theta_{Laser}^{\pm}(t)$ — profil czasowy intensywności pompy dany funkcją gaussa.

Wyniki symulacji zamieszczono na Rys. 4.9, gdzie widzimy wysoką zgodność z eksperymentem.



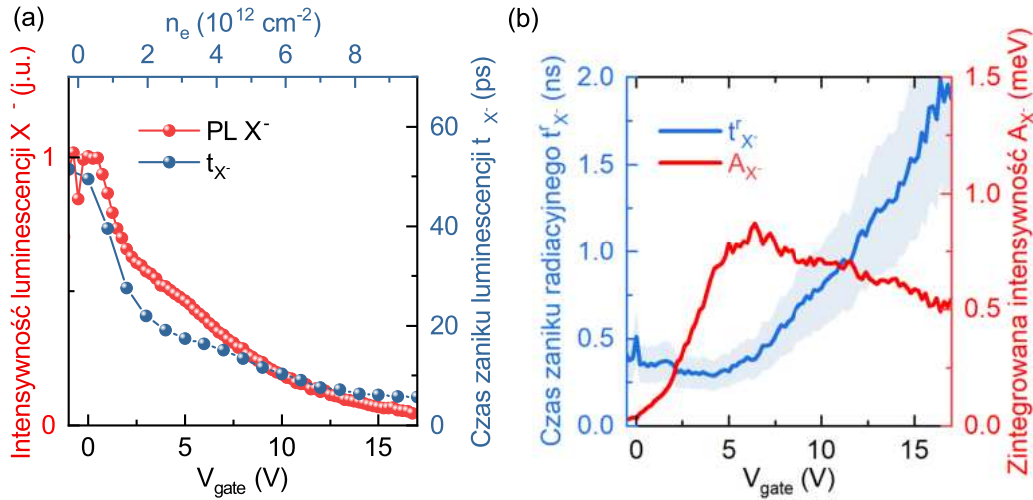
Rysunek 4.11: (a) Dynamika zmian energii ekscytonu w pomiarze pompa-sonda przy selektywnym pobudzaniu X^- dla przykładowych napięć bramki. (b) Wyznaczony czas relaksacji międzypolinowej nośników w zależności od koncentracji swobodnych elektronów. (c) Zanik luminescencji X^- zarejestrowany kamerą smugową dla napięcia bramki 1 V z wyznaczonym czasem relaksacji. (d) Czas relaksacji t_{X^-} w funkcji napięcia bramki. Moc pobudzania: $4 \mu\text{W}$, dł. fali: $\lambda = 600 \text{ nm}$, częst. repetycji lasera: 76 MHz. Rysunki pochodzą z publikacji [63].

Warto zwrócić uwagę na fakt, że relaksacja międzypolinowa ekscytonu naładowanego nie wpływa na koncentrację nośników swobodnych, przez co może

zachodzić w innej skali czasowej i nie została uwzględniona w symulacji. Niemniej jednak dysponując metodą wyznaczenia czasu t_{nr} , można w kolejnym kroku sprawdzić czy zależy on od wyjściowej koncentracji elektronów. W tym celu wykonano został analogiczny pomiar przy innych napięciach bramki.

Na Rys. 4.11(a) pokazano ewolucję czasową energii ekscytynu neutralnego w pomiarze pompa-sonda przy kreacji X^- , gdzie wraz ze zwiększaniem napięcia bramki przyspiesza międzydolinowa relaksacja nośników. Otrzymane czasy t_{nr} pokazano na Rys. 4.11(b). Wyznaczono je przy pomocy dopasowania funkcji wykładniczej do zaniku różnicy ΔE_X dla przeciwnych dolin $K^\pm$. Obserwujemy istotne przyspieszenie t_{nr} od początkowej wartości 6 ps przy koncentracji elektronów 10^{12} cm^{-2} , aż do 0.7 ps zmierzonej dla $n_e = 2.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Jakościowo proces ten jest dość intuicyjny i ilustruje wpływ rosnącej koncentracji nośników na wydajność procesów rozpraszania, w szczególności do przeciwnej doliny.

Analizując czasowy zanik luminescencji można z kolei wyznaczyć drugi z rozważanych mechanizmów relaksacji, mianowicie czas życia X^- . Jest to możliwe ze względu na jego relatywnie wolny zanik pozwalający na pomiar za pomocą kamery smugowej.



Rysunek 4.12: (a) Porównanie czasu zaniku oraz intensywności luminescencji X^- (b) Oszacowany czas radiacyjnego zaniku X^- oraz zintegrowana intensywność absorpcji X^- . Dla $V_{gate} > 5 \text{ V}$ oszacowane wielkości czasu radiacyjnego są rozbieżne z jego prawdziwą wartością, jest to granica stosowalności wzoru (4.6).

W pomiarach zaniku PL X^- próbkę pobudzano laserem impulsowym o

mocy $4 \mu\text{W}$, długości fali $\lambda = 600 \text{ nm}$ i częstotliwości repetycji 76 MHz . Wyniki przedstawiono na Rys. 4.11(c,d). Pokazują one znaczne przyspieszenie t_{X^-} przy zwiększaniu koncentracji elektronów. Początkowo dla ujemnych napięć bramki wynosi on ok. 50 ps , a jego wartość istotnie spada do ok. 20 ps dla napięć w zakresie od 0 do 2.5 V odpowiadających wstępnemu zapełnianiu paśma przewodnictwa. Przy dalszym zwiększaniu koncentracji elektronów t_{X^-} przyspiesza do wartości rzędu kilku ps przy napięciu 15 V .

W celu wytłumaczenia takiego zachowania rozważmy osobno mechanizmy zaniku na skutek rekombinacji promienistej oraz nieradiacyjnej ekscytonu naładowanego. W takim wypadku efektywny czas zaniku luminescencji t_{X^-} zależy od czasu zaniku radiacyjnego $t_{X^-}^r$ i nieradiacyjnego $t_{X^-}^{nr}$: $\frac{1}{t_{X^-}} = \frac{1}{t_{X^-}^r} + \frac{1}{t_{X^-}^{nr}}$. Ich stosunek jest w szczególności proporcjonalny do całkowitej intensywności luminescencji $I_{X^-} \sim \frac{t_{X^-}^{nr}}{t_{X^-}^r}$ zamieszczonej na Rys. 4.12(a). Zaobserwowano, że maleje ona w bardzo podobnym stosunku do t_{X^-} , co wskazuje na dominujący wpływ rosnącej efektywności nieradiacyjnych kanałów zaniku X^- . W literaturze podobne zachowania były obserwowane przy zwiększaniu temperatury, gdzie rosnąca delokalizacja trionu skutkowała większym prawdopodobieństwem jego interakcji z centrami nieradiacyjnymi [69]. W prezentowanych badaniach również jest to najbardziej prawdopodobne wyjaśnienie z tym, że za delokalizację trionów odpowiedzialna jest rosnąca koncentracja nośników. Jest to w szczególności zgodne z analizą przeprowadzonych pomiarów mieszania czterech fal zamieszczoną w następnym rozdziale, w której wykazano, że swobodne nośniki ekranują przestrzenne niejednorodności otoczenia dielektrycznego ekscytonów.

W tym miejscu można postawić pytanie ile wynosi czas radiacyjny. Podobnie jak miało to miejsce dla badań stanów ekscytonowych w domieszkowanych studniach kwantowych [16, 70] czas radiacyjny można oszacować na podstawie następującej formuły:

$$\frac{1}{t^r} = \frac{n^2 \omega^2}{3\pi^2 c^2 \hbar} \frac{A_{X^-}}{n_e} \quad (4.6)$$

Gdzie ω — częstotliwość, c — prędkość światła, n — współczynnik załamania, n_e — koncentracja nośników, A_{X^-} — spektralnie scałkowana absorpcja ekscytonu naładowanego.

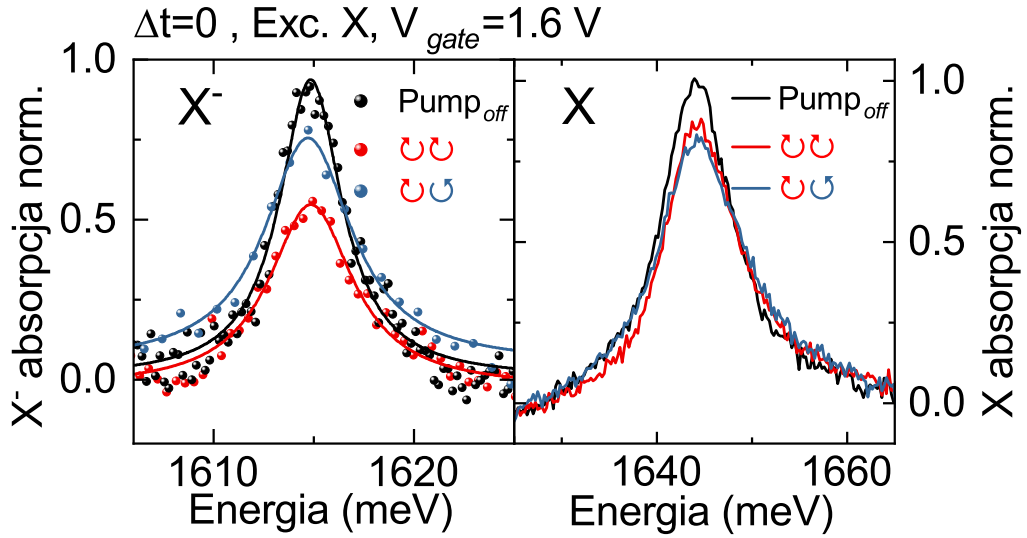
Na Rys. 4.12(b) zamieszczono zależność oszacowanej na podstawie widm odbicia A_{X^-} od koncentracji nośników. Na rysunku również pokazano wyznaczony za pomocą wzoru (4.6) czas radiacyjnego zaniku X^- . W obliczenia

uwzględniono współczynnik załamania MoSe_2 $n = 5$. Widzimy, że przy małej koncentracji nośników $t_{X^-}^r \approx 360$ ps jest ok. 5-krotnie dłuższy od czasu nieradiacyjnego ($1/t_X^{nr} = 1/t_X - 1/t_X^r \approx 1/70$ ps) i pozostaje stały przy zwiększaniu napięcia aż do ok. 5 V. Bardzo interesujące jest, że oszacowanie to pokrywa się z wartościami obserwowanymi dla próbek o bardzo małych koncentracjach defektów rzędu 10^{10} cm^{-2} , w których efektywny czas zaniku X^- wynosił setki ps, a $t_{X^-}^r = 325 \pm 40$ ps [71]. Przy niewielkich napięciach bramki, gdzie czas radiacyjny pozostaje stały, za silniejszą absorpcję X^- odpowiada rosnąca koncentracja dostępnych elektronów. Zachowanie to jest bardzo podobne jak w przypadku domieszkowanych studni kwantowych [16]. W szczególności, dla większych koncentracji nośników, analogicznie jak miało to miejsce dla studni kwantowych obserwujemy pozorny wzrost czasu $t_{X^-}^r$, aczkolwiek nie jest to bezpośrednio związane z prawdziwym czasem radiacyjnym odpowiadającym luminescencji. Wzór (4.6) stosowalny jest w granicy niskich koncentracji nośników, gdzie absorpcja i luminescencja zachodzi dla tych samych stanów ekscytonowych. Dla większych napięć bramki absorpcja wymaga wzbudzenia elektronów na poziom Fermiego, związany z większym wektorem falowym, zaś w pomiarach luminescencji sygnał PL mogą emitować ekscytony z $k \approx 0$. Pewnym przejawem tej rozbieżności jest różnica w energii ekscytynu naładowanego w pomiarach luminescencji i odbicia dla napięć bramki > 5 V (Rys. 2.3(a,b)).

4.3 Selekttywne pobudzanie ekscytynu neutralnego

Do tej pory analizując odpowiedź optyczną linii ekscytonowych na rezonansowe pobudzanie stanu X^- udało się opisać ich ewolucję czasową w modelu uwzględniającym wpływ tworzenia naładowanych ekscytonów na koncentrację swobodnych nośników. Również dzięki pomiarom w funkcji napięcia bramki wyznaczono wpływ morza Fermiego elektronów na przyspieszenie czasu relaksacji międziodolinowej nośników oraz zaniku populacji X^- . W kolejnym kroku, w celu zbadania procesów relaksacji ekscytynu neutralnego przeprowadzono eksperymenty przy jego selektywnym pobudzaniu.

Na Rys. 4.13 zamieszczono widma ekscytonowe zmierzone w eksperymencie z selektywnym pobudzaniem X w czasie koincydencji $\Delta t = 0$. Napięcie bramki ustalono na 1.6 V, tak jak na Rys. 4.9.

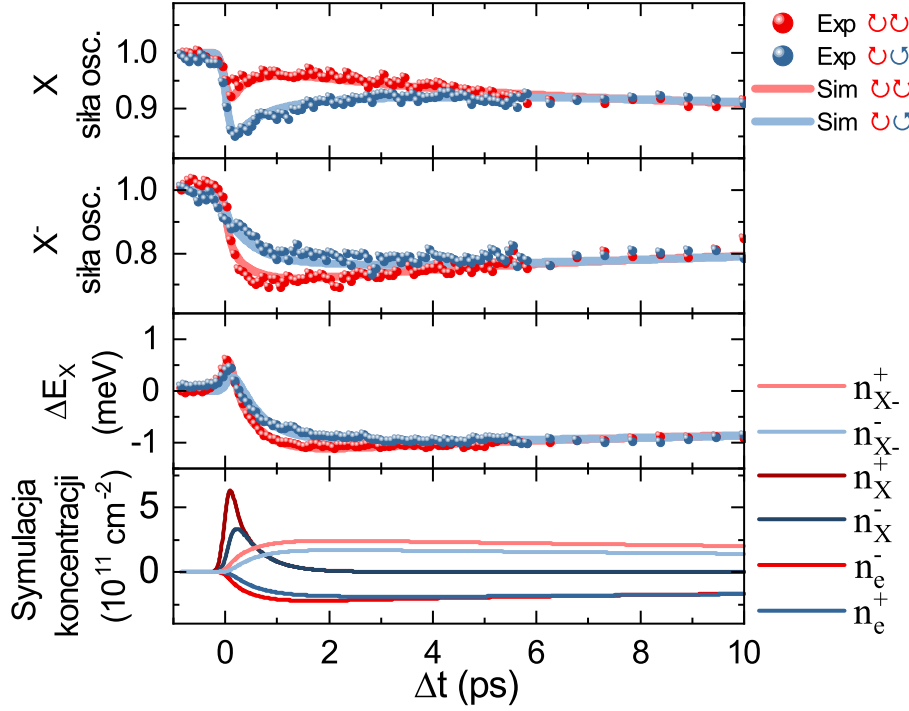


Rysunek 4.13: Widma absorpcji X oraz X^- dla $\Delta t=0$ przy rezonansowym pobudzaniu X w zależności od konfiguracji polaryzacji kołowych oraz z wyłączoną wiązką pompującą. $V_{gate} = 1.6$ V, $n_e = 11.8 \cdot 10^{11}$ cm $^{-2}$. Przedruk za [63].

W przypadku ekscytonu neutralnego możemy zaobserwować podobne efekty jak miało to miejsce przy eksperymentach pompa-sonda na próbce niebramkowanej: (i) spadek intensywności rezonansów oraz (ii) ich niewielki *blueshift*, rzędu 1 meV. Oprócz tego dla ekscytonu naładowanego obserwujemy osłabienie intensywności i poszerzenie na skutek zjawiska EID. Tym razem efekt ten działa "w drugą stronę", gdzie poszerzenie X^- wynika z oddziaływania z populacją wytworzonych ekscytonów neutralnych. W tej konfiguracji pobudzania dużo więcej informacji przychodzi z analizą ewolucji czasowej widm.

Na Rys. 4.14 przedstawiono dynamikę sił oscylatora X , X^- oraz energii X w pomiarze pompa-sonda, przy $V_{gate} = 1.6$ V. W pierwszej ps ewolucji rejestrujemy szereg skorelowanych ze sobą efektów: (i) wzrost siły oscylatora ekscytonu neutralnego po jego wstępnym nasyceniu, (ii) istotny spadek sygnału ekscytonu naładowanego oraz (iii) zmianę energii ekscytonu neutralnego z początkowego *blueshiftu* do wyraźnego przesunięcia do niższych energii. Zachowanie to odpowiada omówionym uprzednio efektom wynikającym z fotokreacji ekscytonów naładowanych. W istocie, podobnie jak w przypadku innych doniesień literaturowych [72], wynik ten jest charakterystyczny dla procesu relaksacji X poprzez formację ekscytonu naładowanego. W dalszej kolejności obserwujemy zanik różnic widocznych przy różnych konfiguracji polaryzacji z tym samym czasem charakterystycznym $t_{nr} = (2.7 \pm 0.2)$ ps.

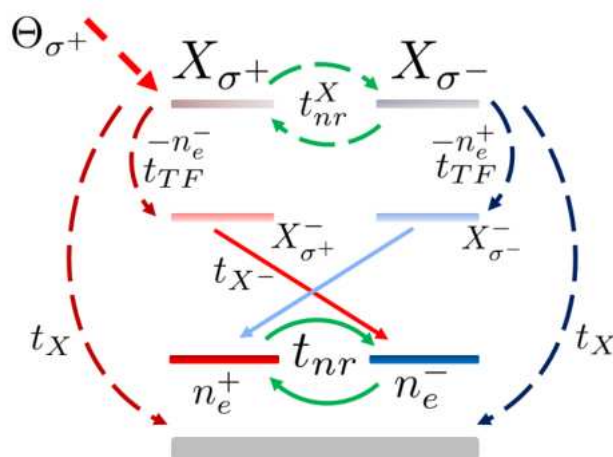
Możemy wobec tego powiedzieć, że zmierzona dynamika jest dwuetapowym procesem, gdzie, na początku, wytworzone optycznie ekscytony neutralne formują ekscytony naładowane poprzez wychwyt nośników swobodnych. Następnie, analogicznie jak przy bezpośredniej kreacji X^- , zachodzi relaksacja międzydolinowa swobodnych elektronów.



Rysunek 4.14: Dynamika zmian siły oscylatora przejść X i X^- oraz energii ekscytynu neutralnego w pomiarze pompa-sonda przy selektywnym pobudzeniu X w dwóch konfiguracjach polaryzacji, $V_{gate}=1.6$ V. Linia ciągła: wyniki symulacji. Dolny obrazek: obliczona w symulacji koncentracja X , X^- oraz n_e . Parametry symulacji: $n_X = 7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $(\alpha; \beta^X; \gamma; \beta^{X^-}) = (7; 3.5; 1; 0.1) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$, $\eta = 0.5 \cdot 10^{-11} \text{ meV cm}^2$, $\zeta = 0.01 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$, $H = 1.3 \cdot 10^{-12} \text{ meV cm}^2$, $(t_X; t_{TF}; t_{nr}^X) = (0.8; 1.2; 0.1) \text{ ps}$. Przedruk za [63].

Należy tu skomentować proces relaksacji międzydolinowej ekscytynu neutralnego, który obserwowany był także przy pomiarach próbki niebramkowej. Jego krótki czas charakterystyczny $t_{nr}^X \sim 100 - 200 \text{ fs}$, powoduje efektywną depolaryzację nawet w trakcie trwania impulsu. Tłumaczy to w szczególności *blueshift* ekscytynu neutralnego widoczny w przeciwnej K-dolinie, jak również

- Relaksację międzydolinową ekscytonów neutralnych t_{nr}^X
- Formację trionu t_{TF}
- Czas rekombinacji ekscytonów neutralnych t_X
- Zanik ekscytonów naładowanych $t_{X-} = 40$ ps
- Relaksację międzydolinową swobodnych nośników $t_{nr} = 2.7$ ps



W symulacjach wykorzystano następujący układ równań stanu, którego schemat zamieszczono na Rys. 4.15.

$$\frac{dn_{X^-}^\pm}{dt} = \frac{n_X^\pm}{t_{TF}} - \frac{n_{X^-}^\pm}{t_{X^-}} \quad (4.8)$$

$$\frac{dn_e^\pm}{dt} = -\frac{n_e^\pm - n_e^\mp}{2t_{nr}} - \frac{n_X^\mp}{t_{TF}} + \frac{n_X^\mp}{t_{X^-}} \quad (4.9)$$

65

Zależność eksperymentalnie wyznaczonych parametrów od koncentracji ekscytonów i swobodnych nośników opisano następującymi wzorami:

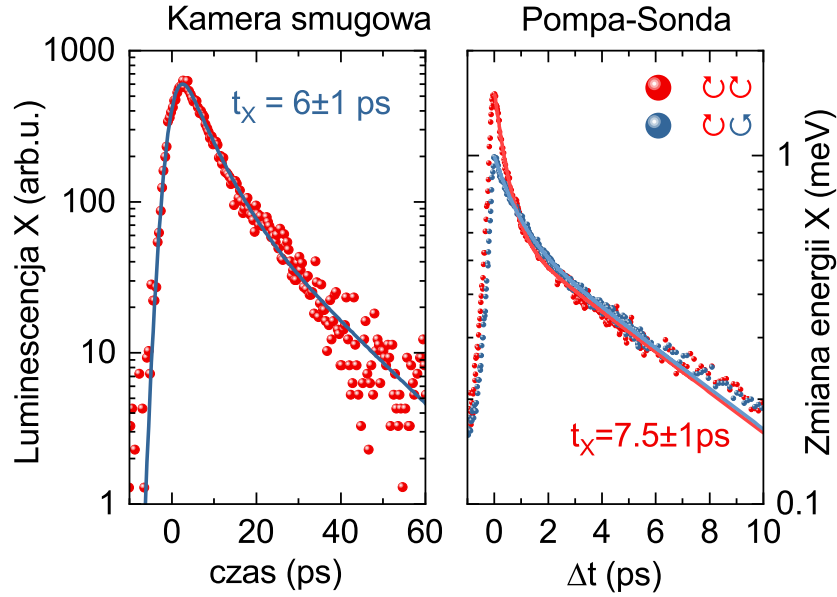
$$\Delta A_X^\pm = -\zeta \cdot n_X - A_X(0)[\alpha \cdot n_e^\mp + \beta^X(n_{X-}^+ + n_{X-}^-)] \quad (4.10)$$

$$\Delta A_{X-}^\pm = A_X(0)[\gamma \cdot n_e^\mp - \beta^{X-}(n_X^+ + n_X^-)] \quad (4.11)$$

$$\Delta E_X^\pm = H \cdot n_X^\pm + \eta \cdot n_e^\mp \quad (4.12)$$

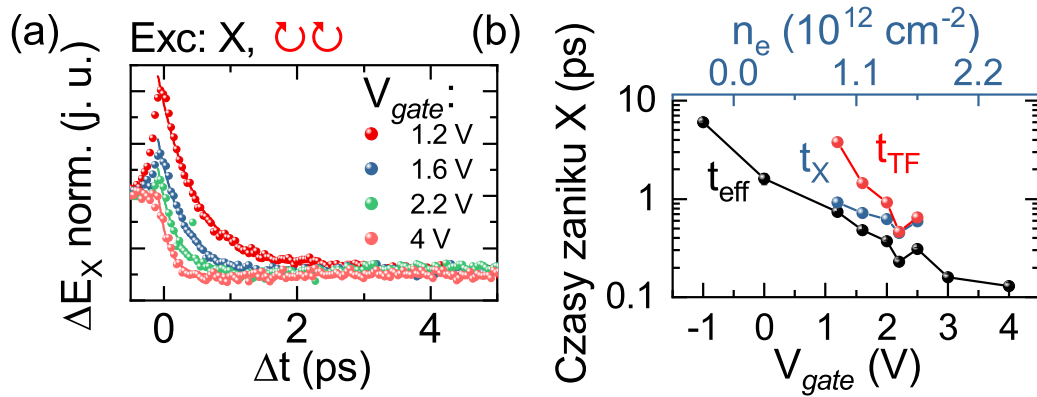
Jedynymi różnicami względem wcześniejszych równań 4.1 i 4.2 są dodatkowe człony opisujące wpływ ekscytonów neutralnych: ζ — nasycanie siły osc. X, β^{X-} — efekt EID ekscytonu naładowanego, $H = (0.9 \pm 0.7) \cdot 10^{-12} \text{ meV cm}^2$ — siła oddziaływania X-X wyznaczona w poprzednim rozdziale. Ponownie na Rys. 4.14 obserwujemy bardzo wysoką zgodność symulacji z eksperymentem. W szczególności na podstawie dopasowań wyznaczyć można skale czasowe różnych procesów relaksacji ekscytonu neutralnego: $t_X = 0.8 \text{ ps}$, $t_{TF} = 1.2 \text{ ps}$, $t_{nr}^X = 0.1 \text{ ps}$. Zmierzony czas formacji X^- bliski jest wartości $\sim 2 \text{ ps}$ otrzymanej w próbkach bez kontroli koncentracji nośników [72], zaś czas rekombinacji X jest jednak istotnie krótszy niż wartość zmierzona dla próbki niebramkowej ($t_X \approx 1.6 \text{ ps}$). Różnica jest nawet większa jeśli przeprowadzić analogiczny pomiar na próbce bramkowanej przy napięciu odpowiadającym neutralnemu reżimowi naładowania.

Na Rys. 4.16 przedstawiono pomiary zaniku fotoluminescencji linii X wykonane kamerą smugową, a także dynamikę zmian energii linii X zmierzoną metodą pompa-sonda przy napięciu bramki $< 0.5 \text{ V}$. Pomiar zaniku PL wykonano w tej samej konfiguracji pobudzania co na Rys. 4.11. Do profilu czasowego PL dopasowano splot funkcji gaussa określającej rozdzielczość czasową urządzenia ($\sigma_t = 2 \text{ ps}$) oraz zanik dwuwykładniczy. Jego szybsza składowa wyznacza czas życia ekscytonu neutralnego $t_X = 6 \text{ ps}$, zaś długoczasowy "ogon" pochodzi od innych procesów relaksacyjnych, mogących zawierać wkład od ciemnych lub zlokalizowanych stanów ekscytonowych. Czas życia X jest zgodny z wartością otrzymaną poprzez analizę dynamiki E_X w pomiarze pompa-sonda, w której to dłuższa składowa zaniku związana jest z procesem rekombinacji X. Widzimy wobec tego znaczne przyspieszenie relaksacji ekscytonu neutralnego pod wpływem obecności morza Fermiego elektronów. W celu dokładnego wyznaczenia tej zależności wykonano pomiary pompa-sonda przy selektywnym pobudzaniu X dla różnych napięć bramki.



Rysunek 4.16: Pomiar zaniku ekscytonu neutralnego zmierzony za pomocą kamery smugowej oraz w eksperymencie pompa-sonda w reżimie neutralnym próbki ($V_{gate} < -0.5$ V). Przedruk za [63].

Przy zwiększaniu napięcia rośnie efektywność relaksacji ekscytonu neutralnego. W uwzględnianym modelu jest ona złożeniem procesu rekombinacji X oraz formacji X^- z czasem $\frac{1}{t_{eff}} = \frac{1}{t_X} + \frac{1}{t_{TF}}$. Zachowanie to dobrze ilustruje, np. coraz szybsze narastanie *redshiftu* przedstawione na Rys. 4.17(a).

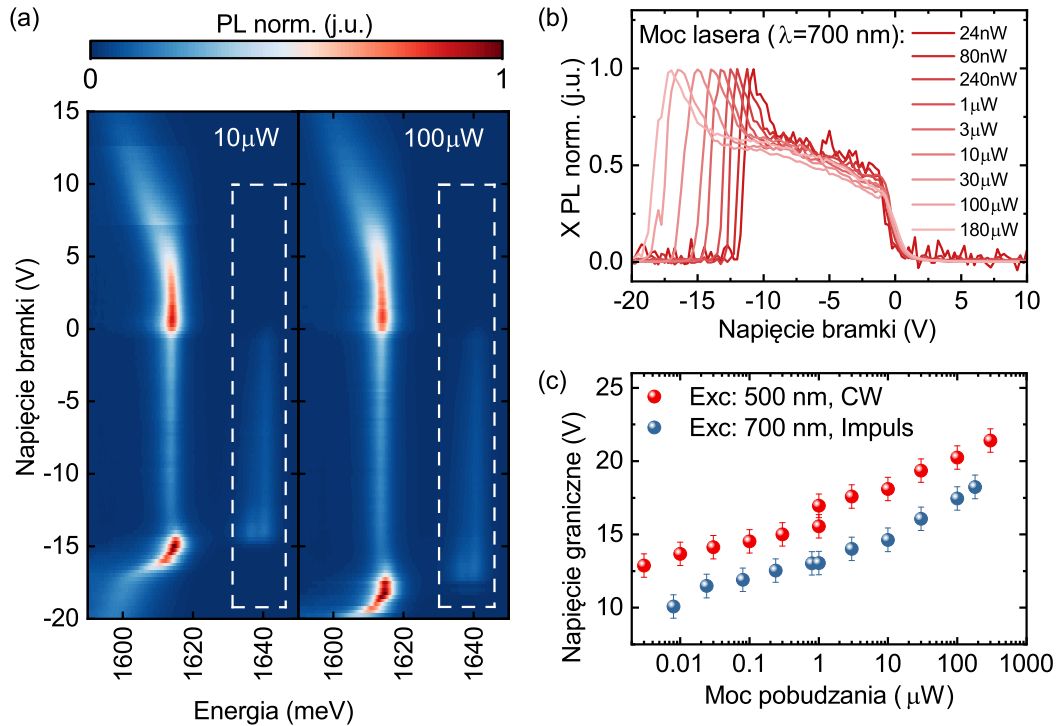


Rysunek 4.17: (a) Unormowane zmiany energii ekscytonu w pomiarach pompa-sonda dla wybranych napięć bramki. (b) Wyznaczone czasy relaksacji ekscytonu neutralnego w funkcji koncentracji elektronów. Przedruk za [63].

Dopasowanie funkcji wykładniczej pozwala wyznaczyć wartości t_{eff} zamieszczone na Rys. 4.17(b). Przy zwiększaniu koncentracji elektronów do $n_e \approx 2.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ zaobserwowano skrócenie t_{eff} nawet o dwa rzędy wielkości aż do $\sim 130 \text{ fs}$. Na podstawie dopasowań analogicznych symulacji jak na Rys. 4.14 i wyznaczonych w ten sposób wartości t_X, t_{TF} widać także, że za skrócenie czasu życia X w dużym stopniu odpowiada rosnąca efektywność formowania X^- . Jakościowo jest to względnie intuicyjny wynik biorąc pod uwagę rosnącą dostępność swobodnych elektronów.

4.4 Reżim gazu dziurowego.

Dotychczasowe wyniki poświęcone były jedynie sytuacji, w której w próbce występuje pewna koncentracją swobodnych elektronów, co odpowiada dodatnim napięciom bramki. Było to w głównej mierze uwarunkowane charakterystyką próbki, w której jedynie reżim ujemnie naładowany wykazywał stabilne napięcie graniczne związane z zapełnianiem podpasm MoSe_2 , co umożliwiło rzetelne oszacowanie koncentracji nośników.



Rysunek 4.18: (a) Skany elektryczne luminescencji próbki dla dwóch mocy pobudzenia laserem impulsowym $\lambda = 700$ nm o częstotliwości repetycji 76 MHz. (b) Intensywność PL ekscytonu neutralnego w funkcji napięcia bramki w zależności od mocy pobudzenia. Białą linią przerywaną oznaczono obszar integracji sygnału narysowany w panelu (c). (c) Wyznaczone napięcia graniczne bramki przy przejściu do reżimu gazu dziurowego w funkcji mocy pobudzenia dla lasera impulsowego $\lambda = 700$ nm i lasera pracy ciągłej $\lambda = 500$ nm.

W szczególności na Rys. 4.18(a) pokazano przykładowe skany elektryczne luminescencji próbki przy pobudzaniu laserem impulsowym ($\lambda = 700$ nm, częstotliwość repetycji: 76 MHz), gdzie widać silną zależność tego napięcia od mocy pobudzenia.

Efekt ten, jak pokazano na Rys. 4.18(b,c) występuje niezależnie od energii czy charakteru lasera pobudzającego. Jest on także widoczny przy pomiarach odbiciowych pompa-sonda, w których energia wiązek laserowych odpowiada energii ekscytonów. W eksperymentach nie zaobserwowano zależności efektu od separacji czasowej pomiędzy impulsami, co sugeruje długi czas życia $t > 12$ ns stanów defektowych, których optyczne pobudzenie odpowiada prawdopodobnie za rejestrowane przesunięcia. Zaobserwowano także histerezę napięcia granicznego (rzędu 1 V) w zależności od "kierunku" zmian napięcia podczas skanów elektrycznych przy pomiarach PL. Ze względu na przedstawione trudności nie prowadzono dalszych badań w reżimie gazu dziurowego.

4.5 Podsumowanie

W rozdziale zawarto kompleksowe badania oddziaływań systemu ekscytonów w pojedynczej warstwie MoSe_2 w obecności morza Fermiego nośników. Za pomocą pomiarów odbicia oraz eksperymentów pompa-sonda przy selektywnym pobudzaniu X i X^- wyznaczono parametry określające siłę oddziaływań ekscyton-nośnik i towarzyszące im zmiany w odpowiedzi optycznej rezonansów ekscytonowych. Posługując się zaproponowanym modelem uwzględniającym szereg mechanizmów zaniku ekscytonów udało się dokładnie opisać ich dynamikę oraz wpływ morza Fermiego elektronów na czasy życia i relaksacji międzydolinowej badanych stanów.

Rozumiejąc już w jaki sposób rosnąca koncentracja nośników swobodnych wpływa na czasową ewolucję populacji ekscytonów można postawić pytanie o analogiczne efekty związane z zanikiem koherencji. O ile do pewnego stopnia informację na ten temat można otrzymać analizując spektralną szerokość rezonansów, bardziej bezpośrednią metodą są pomiary umożliwiające niezależne wyznaczenie poszerzenia jednorodnego oraz niejednorodnego, np. eksperymenty mieszania czterech fal.

Rozdział 5

Dynamika koherencji i populacji ekscytonów w obecności swobodnych nośników badana metodą mieszania czterech fal.

W poniższym rozdziale przedstawiono badania wpływu swobodnych nośników na dynamikę populacji i koherencji ekscytonów w warstwie MoSe₂ prowadzone za pomocą pomiarów mieszania czterech fal (ang. *Four-Wave-Mixing, FWM*). Technika ta umożliwia w szczególności niezależne wyznaczenie poszerzenia jednorodnego i niejednorodnego badanych przejść ekscytonowych.

Poszerzenie jednorodne związane jest bezpośrednio z czasem dekoherencji T_2 według wzoru: $\gamma = \frac{2\hbar}{T_2}$, gdzie γ — szerokość połówkowa linii spektralnej zadana funkcją Lorentza. Czas T_2 jest fundamentalnie ograniczony ze względu na czas życia T_1 danego stanu kwantowego: $T_2 \leq 2T_1$, przy czym może być krótszy za sprawą dodatkowych mechanizmów utraty koherencji. Są to w szczególności procesy rozpraszania elastycznego, które nie powodują zaniku populacji i nie wpływają przez to na czas życia. Procesy te indukują tak zwaną czystą dekoherencję (ang. *pure dephasing*). Jeśli równość $T_2 = 2T_1$ jest spełniona mamy do czynienia z dekoherencją ograniczoną ze względu na czas życia (ang. *lifetime-limited dephasing*).

W ciełe stałym nie można zwykle pominąć wpływu otoczenia na szerokość linii optycznej. Próbkując optycznie pewien obszar struktury, przestrzenny nieporządek powodować może różne energie badanego stanu kwantowego w róż-

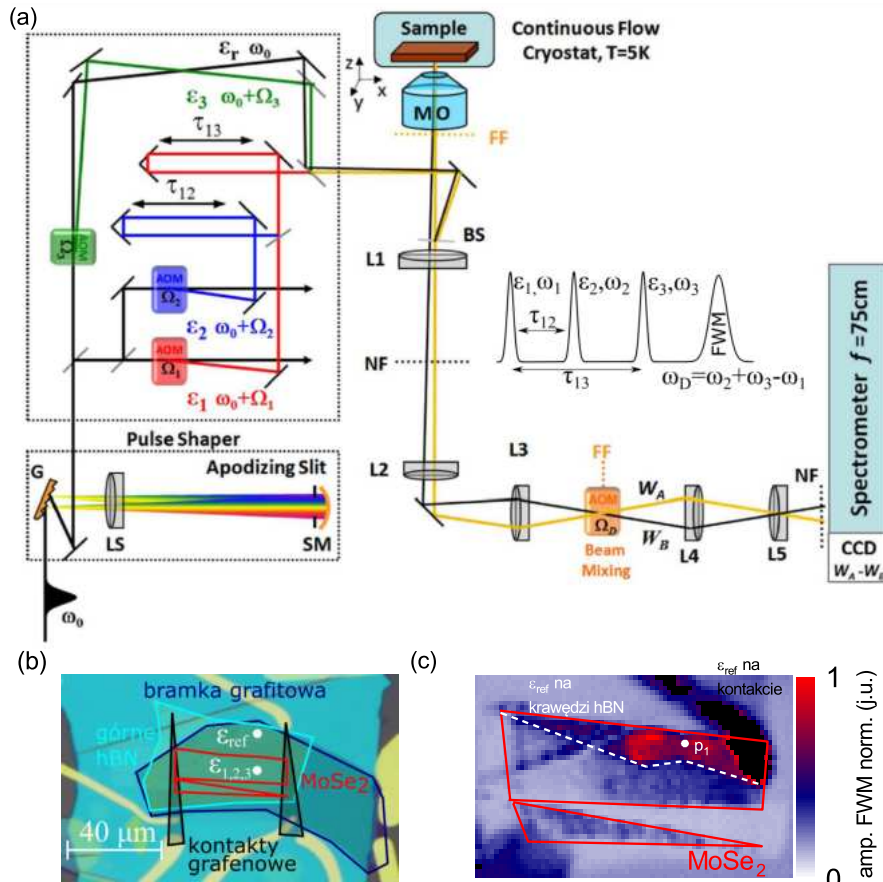
nych miejscach próbki. Jego odpowiedź optyczna w takiej sytuacji wykazuje dodatkowe poszerzenie, najczęściej zadane rozkładem Gaussa o danej szerokości σ , zwane poszerzeniem niejednorodnym. Wtedy szerokość połówkowa poszerzenia niejednorodnego $\text{FWHM}_{inhom} = 2\sqrt{2\ln(2)}\sigma$. W rozdziale dodatkowym przedstawiono jak obecność takiego poszerzenia wpływa na szybszy efektywny zaniki koherencji. Pomiarom pozwalającym na wyznaczenie T_2 w obecności takiego poszerzenia są eksperymenty echa fotonowego, stanowiące bezpośrednią analogię do pomiarów echa spinowego w rezonansie magnetycznym [73].

Przedstawione w rozdziale pomiary mieszania czterech fal przeprowadzono podczas stażu badawczego przy współpracy z dr hab. Jackiem Kasprzakiem w jego laboratorium w instytucie Néela w Grenoble we Francji. Analizę teoretyczną uwzględniającą wpływ pola lokalnego na zaobserwowane zjawiska wykonali dr Thilo Hahn oraz dr Daniel Wigger. Większość wyników jest również zawarta w publikacji [74].

5.1 Układ doświadczalny i wstępna charakteryzacja

W eksperymentach badano próbkę bramkowaną nr 2 opisaną w rozdziale 2., która umieszczona była w kriostacie przepływowym schłodzonym do temperatury $T=8$ K. Wykorzystywano wykonany przez dr Jacka Kasprzaka układ doświadczalny do pomiarów mieszania czterech fal, którego schemat przedstawiono na Rys.5.1(a), i którego dokładny opis jest również dostępny w [75]. Umożliwia on prowadzenie pomiarów heterodynowej interferometrii spektralnej. Podstawy tej techniki zostały opisane w rozdziale dodatkowym, zaś bardziej szczegółowe rozważania są dostępne przykładowo w [76]. Pomiary prowadzono w konfiguracji czterech wiązek lasera impulsowego generującego ultraszybkie impulsy o szerokości czasowej ~ 150 fs. Jedną z nich była wiązką referencyjną, zaś w pozostałych trzech $\epsilon_{1,2,3}$ generowano przesunięcie w częstotliwości za pomocą modulatorów akustooptycznych (AOM) pracujących z modulacją o częstotliwościach $\omega_1 = 80, \omega_2 = 79, \omega_3 = 80.77$ MHz. Wiązki kierowano na próbkę przez obiektyw mikroskopowy ($NA=0.65$), przy czym plamka ogniskowa wiązki referencyjnej przesunięta była względem pozostałych trzech i znajdowała się poza monowarstwą MoSe_2 (Rys. 5.1(b)). Następnie odbite od próbki wiązki $\epsilon_{1,2,3}$ oraz ϵ_{ref} kierowano na detekcyjny AOM,

pracujący z częstotliwością $\omega_D = \omega_2 + \omega_3 - \omega_1$, a następnie rejestrowano je na kamerze CCD w spektrometrze. Dla odpowiedniej konfiguracji wiązek (*do-datek*) na CCD mierzony jest interferogram odfiltrowanego sygnału FWM z wiązką referencyjną, z którego otrzymuje się widmo sygnału mieszania czterech fal. Przesunięcie w czasie pomiędzy wiązkami $\tau_{12,13}$, konieczne przy pomiarach czasowo-rozdzielczych, kontrolowano przy użyciu linii opóźniających. W prowadzonych pomiarach moc wiązek była ustalona na poziomie $0.3 \mu\text{W}$, co odpowiadało niewielkiej koncentracji kreowanych ekscytonów rzędu 10^{10}cm^{-2} .

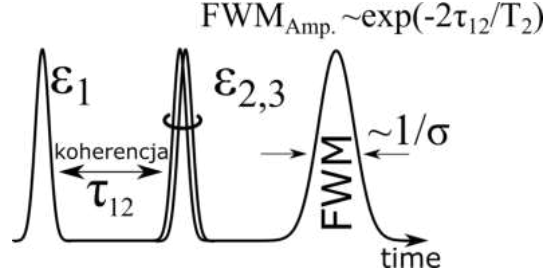


Rysunek 5.1: (a) Schemat wykorzystywanego układu FWM wraz z ilustracją przesunięcia impulsów w czasie. Przedruk za [75] (b) Obraz optyczny próbki bramkowanej nr 2 z zaznaczoną pozycją wiązek lasera w pomiarach FWM. (c) Mapa zintegrowanej czasowo amplitudy sygnału FWM zmierzonej na próbce. (b-c) Przedruk za [74].

Pozwoliło to w szczególności uniknąć wpływu populacji tworzonych ekscytonów na skrócenie T_2 w procesach dekoherencji indukowanej pobudzeniem

(ang. *Excitation-Induced Dephasing, EID*) [28, 49]. W pierwszej kolejności przeprowadzono pomiary charakterystyczne badanej próbki nr 2 w konfiguracji echa fotonowego z ustalonym $\tau_{12} = 1.2$ ps i $\tau_{23} \approx 0$.

Na Rys. 5.2 przedstawiono konfigurację czasową stosowanych impulsów laserowych, która pozwala na przeprowadzenie pomiarów echa fotonowego. W tego typu doświadczeniach amplituda rejestrowanego sygnału mieszania czterech fal zanika wraz z rosnącym przesunięciem τ_{12} z czasem charakterystycznym zależnym od T_2 . Prowadząc pomiary funkcji opóźnienia τ_{12} można wyznaczyć



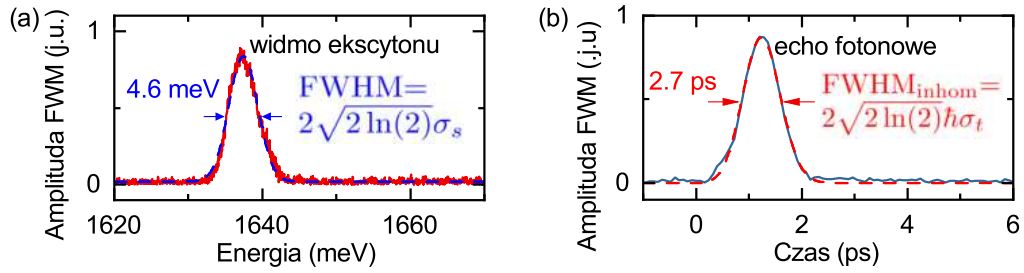
Rysunek 5.2: Schemat konfiguracji pobudzenia w pomiarach echa fotonowego.

T_2 . Eksperyment ten pozwala także na wyznaczenie spektralnego poszerzenia niejednorodnego σ , ponieważ szerokość czasowa echa fotonowego σ_t jest do niego odwrotnie proporcjonalna ($\sigma = \frac{\hbar}{\sigma_t}$). Dokładniejszy opis eksperymentu echa fotonowego zamieszczono w rozdziale dodatkowym. Energia lasera była ustawiona w rezonansie z ekscytonem neutralnym, a napięcie bramki $V_{gate} = -0.5$ V odpowiadało neutralnemu reżimowi naładowania. Na Rys. 5.1(c) pokazano mapę zintegrowanej w czasie amplitudy FWM, na której obserwujemy wyraźny sygnał ekscytonu neutralnego w całym obrębie monowarstwy. W szczególności zaobserwowano wyraźne różnice w mierzonej intensywności wynikające ze zmieniającego się położenia wiązki referencyjnej, np. w górnym obszarze, gdzie wiązka referencyjna wychodziła poza górną warstwę hBN lub padała bezpośrednio na jeden z kontaktów elektrycznych generując oznaczony czarnym kolorem artefakt. Przykładowe widmo ekscytonu zmierzone w punkcie p_1 pokazano na Rys. 5.3(a), z którego otrzymano połówkową szerokość spektralną $\text{FWHM} = 2\sqrt{2\ln(2)}\sigma_s = 4.6$ meV. Na Rys. 5.3(b) pokazano z kolei zarejestrowany sygnał FWM w funkcji czasu. Widzimy na nim wyraźne echo fotonowe pochodzące od ekscytonu neutralnego pojawiający się w czasie $t = \tau_{12} = 1.2$ ps. Jego ewolucja dla dodatnich czasów t, τ_{12} jest bezpośrednio związana z poszerzeniem niejednorodnym o szerokości połówkowej $\text{FWHM}_{inhom} = 2\sqrt{2\ln(2)}\hbar\sigma_t$ oraz jednorodnym ($\gamma = \hbar\beta$) zgodnie z następującym wzorem:

$$|p_{FWM}(t, \tau_{12})| \sim t e^{-\beta(t+\tau_{12}) - \frac{1}{2}\sigma_t^2(t-\tau_{12})^2} \quad (5.1)$$

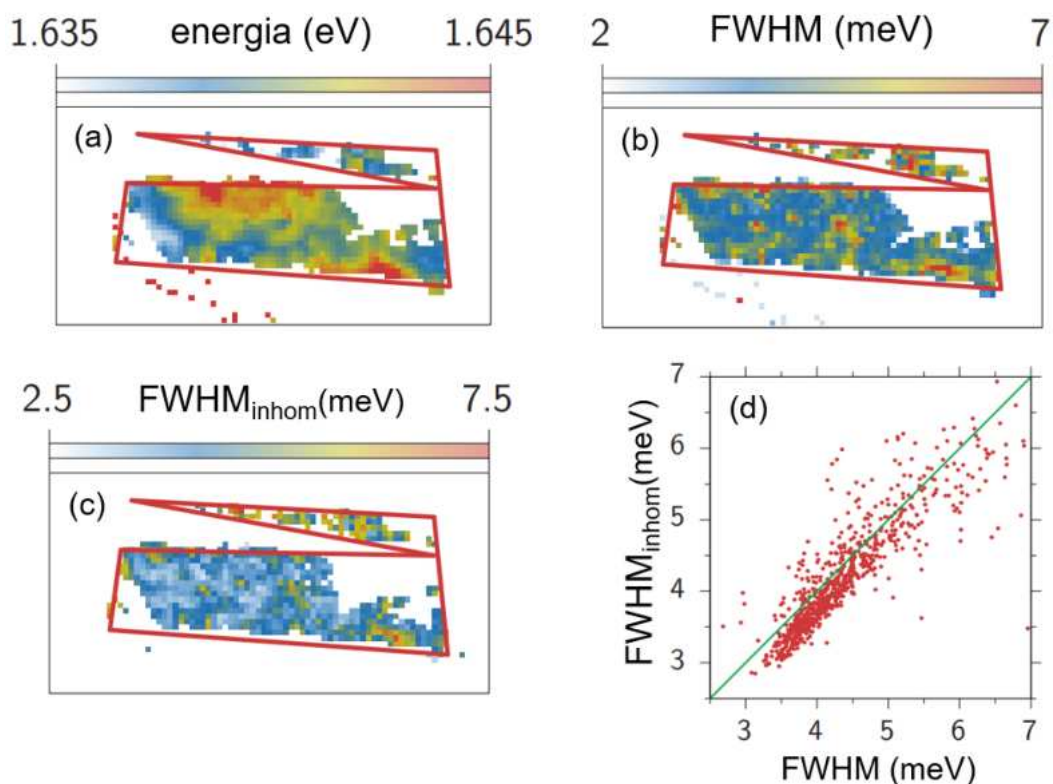
Warto zauważyć, że opis ten różni się od najprostszego przypadku modelu dwupoziomego, który przedstawiono w dodatku. Zawiera on liniową zależność od czasu, która pochodzi od uwzględniania w optycznych równaniach Blocha wpływu pola lokalnego wynikającego z oddziaływań ekscyton-ekscyton [77].

Na Rys. 5.3(b) pokazano przykładowe dopasowanie funkcji (5.1) wraz z wyznaczoną szerokością czasową $\sigma_t = 2.7$ ps, z której obliczono połówkową szerokość poszerzenia niejednorodnego 4.2 meV w punkcie p_1 . Porównując otrzymane wartości można stwierdzić dominujący wpływ poszerzenia niejednorodnego na widmo ekscytonu w badanej próbce. Zasadniczo możliwe jest w tym momencie również obliczenie poszerzenia jednorodnego $\gamma \approx 0.4$ meV jednak jest to procedura tożsama z wyznaczaniem czasu zaniku wykładniczego tylko z jednego punktu pomiarowego, wobec czego w dalszych etapach parametr ten wyznaczano mierząc zanik sygnału w funkcji τ_{12} .



Rysunek 5.3: (a) Widmo FWM ekscytonu neutralnego zarejestrowane w punkcie p_1 . (b) Czasowa ewolucja sygnału FWM ekscytonu neutralnego z widocznym efektem echa fotonowego zarejestrowana w punkcie p_1 .

Wykonanie takiego pomiaru dla każdego punktu próbki byłoby bardzo czasochłonne, więc w tym miejscu przeprowadzono jedynie statystyczną analizę zmierzonej energii ekscytonu, jego szerokości spektralnej oraz poszerzenia niejednorodnego. Wyniki pokazano na Rys. 5.4. Podobnie jak w przypadku próbki niebramkowej zaobserwowano fluktuację energii i szerokości ekscytonu. Zakres zmian energii wynosił ok. 1635-1645 meV, a szerokości ok. 3-5 meV, ale nie było widać pomiędzy nimi wyraźnej korelacji. Zmierzono również podobne wartości poszerzenia niejednorodnego, które z kolei wykazywały niemal całkowitą zgodność z szerokością spektralną (Rys. 5.4(d)) Znow pokazuje to dominujący wpływ niejednorodności w całym obszarze próbki.

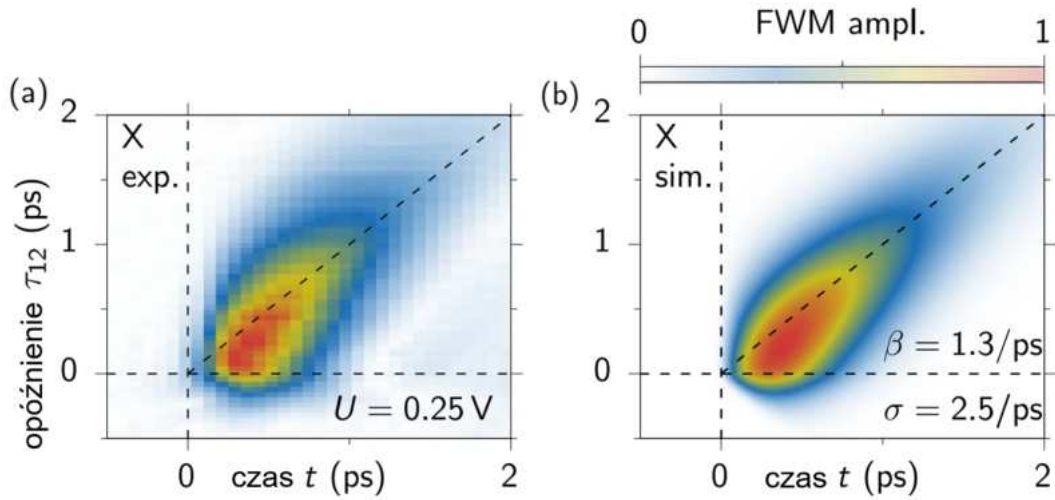


Rysunek 5.4: Statystyka energii(a), szerokości spektralnej (b) oraz poszerzenia niejednorodnego (c) ekscytonu neutralnego na próbce. (d) Statystyka korelacji szerokości spektralnej oraz poszerzenia niejednorodnego ekscytonu neutralnego. Przedruk za [74].

W kolejnych pomiarach wybrany został reprezentatywny punkt na próbce jak na Rys. 5.1(b), który wykazywał relatywnie niewielką wartość poszerzenia niejednorodnego.

5.2 Pomiary dekoherencji ekscytonów w funkcji koncentracji nośników

Na Rys. 5.5(a) pokazano sygnał mieszania czterech fal ekscytonu neutralnego otrzymany w pomiarze echa fotonowego, gdzie skanowano opóźnienie τ_{12} , przy koincydencji wiązek $\epsilon_{2,3}$ ($\tau_{23} = 0$) i dla napięcia odpowiadającego neutralnemu reżimowi naładowania $V_{gate} = 0.25$ V.



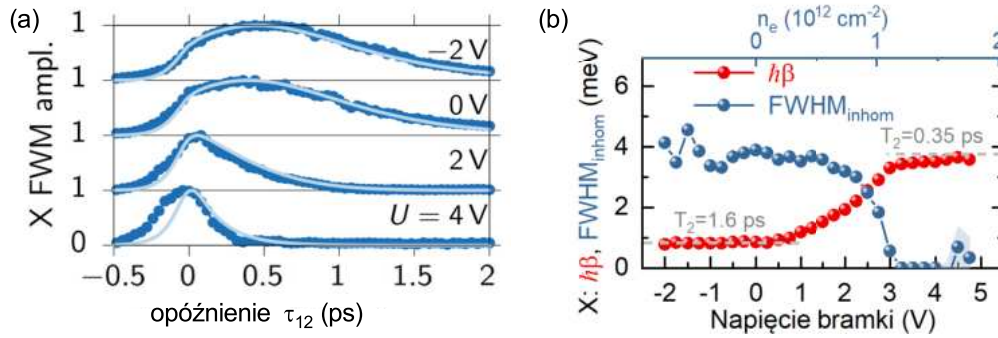
Rysunek 5.5: (a) Sygnał FWM ekscytonu neutralnego w funkcji czasu oraz przesunięcia τ_{12} dla napięcia bramki 0.25 V. (b) Dopasowana symulacja w oparciu o model pola lokalnego z wyznaczonymi wartościami poszerzenia jednorodnego i niejednorodnego. Przedruk za [74].

Zaobserwowana dynamika wskazuje na porównywalne wartości poszerzenia jednorodnego i niejednorodnego. Przejawia się to poprzez obecność w sygnale zarówno zaniku precesji swobodnej (ang. *Free Induction Decay*, *FID*) jak i echa fotonowego [78]. Charakterystyczną cechą sygnału FID jest jego pojawianie się od samego początku mierzonej ewolucji w momencie $t = 0$, zaś formowanie echa w czasie $t = \tau_{12}$ rejestrowano dopiero dla większych opóźnień. Kolejnym bardzo interesującym zjawiskiem jest asymetria sygnału względem osi diagonalnej $t = \tau_{12}$, a także to, że możemy go zaobserwować nawet dla ujemnych opóźnień $\tau_{12} < 0$. Efekty te sygnalizują istotny wpływ oddziaływań ekscytonowych na mierzone widma [77]. W modelu pola lokalnego mierzona dynamika

opisywana jest następującym równaniem, które jest pełną postacią wzoru 5.1:

$$|p_{FWM}(t, \tau_{12})| \sim \Theta(\tau_{12})\Theta(t)te^{-\beta(t+\tau_{12})-\frac{1}{2}\sigma_t^2(t-\tau_{12})^2} + \Theta(-\tau_{12})\Theta(t+\tau_{12})(t+\tau_{12})e^{-\beta(t-\tau_{12})-\frac{1}{2}\sigma_t^2(t-\tau_{12})^2} \quad (5.2)$$

Na Rys. 5.5(b) pokazano dopasowaną symulację, która bardzo dobrze oddaje dane eksperymentalne. Za jej pomocą można wyznaczyć obydwa rodzaje poszerzenia, które w tym przypadku wynosiły $\gamma = \hbar\beta = 0.86$ meV i $\text{FWHM}_{\text{inhom}} = 3.9$ meV. Poszerzenie jednorodne związane jest bezpośrednio z czasem dekoherencji $T_2 = \frac{2\hbar}{\hbar\beta}$, a jego wartość w tym przypadku wynosiła $T_2 = 1.5$ ps [78]. W kolejnym kroku przeprowadzono analogiczne pomiary, nadal dla ekscytonu neutralnego, przy różnych napięciach bramki. W eksperymencie energia wiązek laserowych odpowiadała energii przejścia $E_X = 1640$ meV. Wyniki przedstawiono na Rys. 5.6.



Rysunek 5.6: (a) Zanik zintegrowanego w czasie sygnału FWM ekscytonu neutralnego dla wybranych napięć bramki. (b) Wyznaczone wartości poszerzenia jednorodnego i niejednorodnego ekscytonu neutralnego w funkcji koncentracji swobodnych elektronów. Szarym kolorem oznaczono przeliczone wartości czasu dekoherencji T_2 . Przedruk za [74].

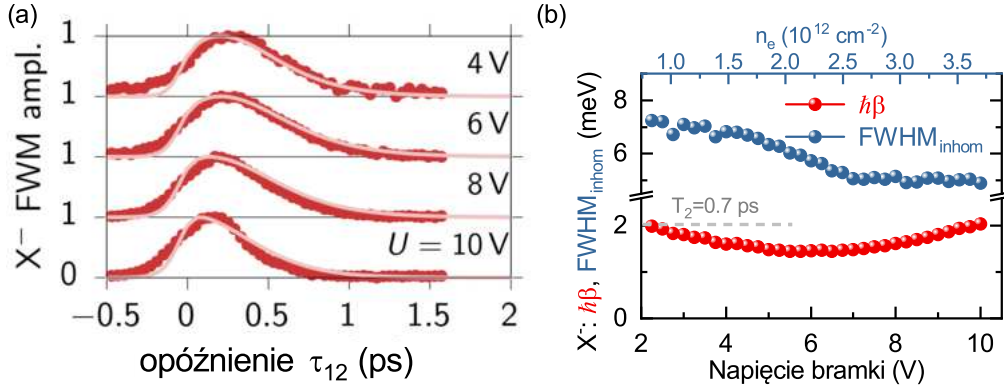
Bardzo wyraźnym efektem wynikającym z rosnącej koncentracji nośników jest silne skrócenie czasu dekoherencji T_2 powodujące rosnącą wartość poszerzenia jednorodnego od początkowej wartości ~ 1 meV, aż do ok. 4 meV przy $V_{\text{gate}} = 5$ V. Czas T_2 jest ograniczony ze względu na czas życia ekscytonu T_1 wzorem: $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*}$. Obecność dodatkowych mechanizmów utraty koherencji (oznaczonych parametrem T_2^*) takich jak rozpraszanie elastyczne, powoduje dodatkowe przyspieszenie T_2 . W przypadku, gdy $T_2 \ll 2T_1$ mamy do czynienia z dominującym wpływem tego typu procesów czystego defazo-

wania (ang. *pure dephasing*), a obserwowane przyspieszenie można by przypisać rosnącej efektywności rozpraszania ekscyton-nośnik. W przeciwnym przypadku, gdy $T_2 \approx 2T_1$, zanik koherencji jest ograniczony czasem życia (ang. *lifetime-limited dephasing*), które jak wiemy na podstawie poprzednich rozważań również ulega silnemu skrócenia przy rosnącej koncentracji nośników. W celu dokładnej identyfikacji dominującego procesu przeprowadzono pomiary czasu życia opisane w dalszej części rozdziału.

Oprócz rosnącego poszerzenia jednorodnego $\hbar\beta$ widzimy, że poszerzenie niejednorodne $\text{FWHM}_{\text{inhom}}$ wyraźnie maleje przy $V_{\text{gate}} > 2$. Jego wartość jest związana z przestrzennym nieporządkiem potencjału dielektrycznego, a zaobserwowana zależność świadczy o jego ekranowaniu przez rosnącą koncentrację swobodnych nośników.

Bardzo interesująca jest także obserwacja, że gdy poszerzenie niejednorodne spada do zera to poszerzenie jednorodne przestaje rosnąć. W literaturze można znaleźć przykłady korelacji pomiędzy poszerzeniem jednorodnym i niejednorodnym [78]. W szczególności w przypadku monowarstw MoS_2 pokazano, że krótki czas dekoherencji ekscytonu neutralnego występuje w obszarach próbki cechujących się małym poszerzeniem niejednorodnym. Przy wysokim nieporządku można spodziewać się lokalizacji ekscytonu w przestrzeni rzeczywistej skutkującej jego delokalizacją w przestrzeni wektorów falowych. Biorąc pod uwagę, że jego rekombinacja radiacyjna możliwa jest dla małych wartości wektorów falowych wewnątrz stożka świetlnego ($|k| < n\omega/c$) powoduje to dłuższy czas życia T_1 . Jeśli dodatkowo $T_2 \approx 2T_1$ skutkuje to także wydłużeniem czasu dekoherencji. W naszym przypadku możemy wobec tego powiedzieć, że rosnąca koncentracja nośników swobodnych powoduje także silniejszą delokalizację ekscytonów neutralnych i spodziewamy się również skrócenia jego czasu życia T_1 . W istocie tego typu zachowanie zaprezentowano w kolejnych sekcjach.

W dalszej kolejności analogiczne pomiary echa fotonowego wykonano przy rezonansowym pobudzaniu ekscytonu naładowanego. Ich wyniki zamieszczono na Rys. 5.7.



Rysunek 5.7: (a) Zanik zintegrowanego w czasie sygnału FWM ekscytonu naładowanego dla wybranych napięć bramki. (b) Wyznaczone wartości poszerzenia jednorodnego i niejednorodnego ekscytonu naładowanego w funkcji koncentracji swobodnych elektronów. Szarym kolorem oznaczono przeliczone wartości czasu dekoherencji T_2 . Przedruk za [74].

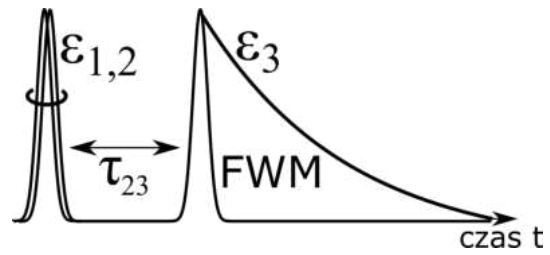
W zakresie tych samych napięć, poszerzenie jednorodne X^- jest mniejsze niż ekscytonu neutralnego, ale podobnie wykazuje istotny wzrost od 1.5 meV do ok. 2 meV z tym, że przy większych koncentracjach nośników ($V_{\text{gate}} = 8 - 10\text{ V}$, Rys. 5.7(a)). Analogicznie jak dla X , poszerzenie niejednorodne istotnie maleje o ok. 3 meV w badanym zakresie koncentracji elektronów.

Widać wobec tego, że oddziaływanie z morzem Fermiego nośników powoduje zarówno przyspieszenie dekoherencji ekscytonów jak i efektywne ekranowanie ich poszerzenia niejednorodnego. W celu dalszej identyfikacji procesów dekoherencji przeprowadzono porównawcze pomiary zaniku populacji.

5.3 Pomiary zaniku populacji ekscytonów w funkcji koncentracji nośników.

W eksperymentach próbujących zanik populacji wykorzystuje się inną kolejność wiązek laserowych. Impulsy $\epsilon_{1,2}$ padają na próbkę w tym samym momencie, a skanowane jest opóźnienie pomiędzy nimi i trzecią wiązką $\tau_{2,3}$ (Rys. 5.8). Zintegrowany w czasie sygnał mieszania czterech fal zanika wtedy w funkcji $\tau_{2,3}$ tak jak populacja wykreowanych ekscytonów.

Główną różnicą pomiędzy tego typu pomiarami, a metodą pompasonda opisaną w poprzednich rozdziałach jest jednak czułość techniki na fazę próbkowanej polaryzacji trzeciego stopnia. Amplituda rejestrowanego sygnału związana jest z zanikiem populacji ekscytonów, zaś jego faza zależy także od dynamiki funkcji dielektrycznej ośrodka. Jej zmiany mogą wynikać z renormalizacji energii ekscytonu poprzez oddziaływanie z innymi wygenerowanymi stanami ekscytonowymi. Stąd, w ogólności, mierzony sygnał dany jest funkcją zespoloną, zawierającą człony wykładniczego zaniku różnych populacji ekscytonów, niekoniecznie z taką samą fazą [78–80].



Rysunek 5.8: Schemat konfiguracji pobudzania w pomiarach FWM zaniku populacji ekscytonów.

$$R(\tau_{23}) \sim A_{nr} e^{i\phi_{nr}} \delta(\tau_{23}) + \sum_n \Theta(\tau_{23}) A_n \exp\left(i\phi_n - \frac{\tau_{23}}{\tau_n}\right) \quad (5.3)$$

, gdzie A_{nr}, ϕ_{nr} —amplituda i faza nieliniowych procesów wyższego rzędu jak np. absorpcja dwu-fotonowa, A_n, ϕ_n, τ_n —amplituda, faza i czas zaniku różnych populacji ekscytonowych. W szczególności, powoduje to czasami bardzo nieintuicyjne zachowanie czasowej ewolucji amplitudy FWM, która po pewnym wstępnym zaniku może zacząć rosnąć, np. w sytuacji gdy ekscytony jasne X_B zrelaksują do innych, ciemnych stanów X_D , o różnej sile oddziaływania z X_B , a przez to innej fazie ϕ_n [78, 81]. Technika FWM jest wobec tego czuła także na populacje ciemnych stanów ekscytonowych próbując ich dynamikę poprzez oddziaływanie ze stanami jasnymi. O ile dostarcza to dodatkowych informacji o czasowej ewolucji badanego systemu, powoduje to również wię-

5.3. Pomiary zaniku populacji ekscytonów w funkcji koncentracji nośników.

cej trudności w analizie sygnału o wysokim stopniu skomplikowania, w której należy uwzględnić zarówno amplitudę jak i fazę.

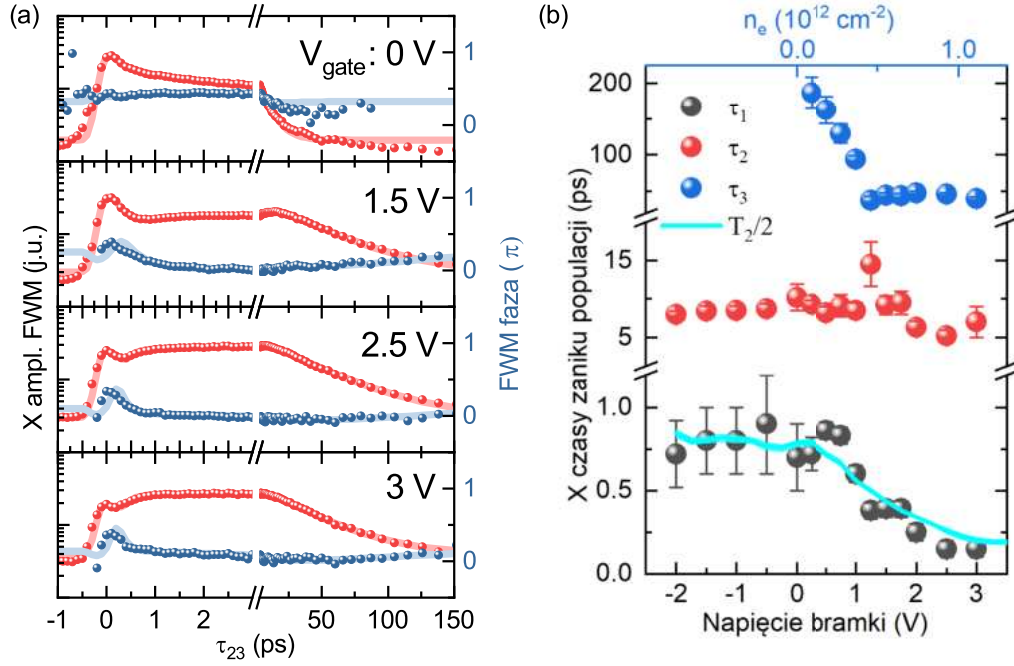
Mierzony w eksperymencie sygnał dany jest następującym równaniem będącym splotem funkcji 5.3 z gaussowskim profilem lasera o szerokości $\tau_0 = 150$ fs :

$$\begin{aligned}
 R(\tau_{23}, t) = & A_{of} \exp(i\varphi_{of}) + \exp(i\varphi_{dr}t) \left\{ A_{nr} \exp\left(i\varphi_{nr} - \frac{\tau_{23}^2}{\tau_0^2}\right) \right. \\
 & + \sum_n A_n \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\tau_{23}}{\tau_0} - \frac{\tau_0}{2\tau_n}\right) \right] \\
 & \times \exp\left(i\varphi_n + \frac{\tau_0^2}{2\tau_n^2} - \frac{\tau_{23}}{\tau_n}\right) \left. \right\}
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

, gdzie t —czas trwania eksperymentu, A_{of}, φ_{of} —amplituda i faza tła, A_n, φ_n, τ_n —amplituda, faza i czas zaniku kolejnych składowych relaksacji. Kolejną istotną kwestią wynikającą z czułości fazowej jest uwzględnienie w pomiarach jej dryfu w trakcie trwania eksperymentu [79]. Może on wynikać np. ze zmian temperatury w wykorzystywanym kriostacie przepływowym, które skutkują niewielką modulacją dróg optycznych impulsów laserowych. W równaniu 5.4 efekt ten opisuje człon $\exp(i\varphi_{dr}t)$.

Na Rys. 5.9(a) zamieszczono wykonane pomiary zaniku populacji ekscytonu neutralnego dla kilku wybranych napięć bramki wraz z dopasowaną funkcją 5.4. W reżimie neutralności, przy ujemnych napięciach bramki obserwujemy dwuwkładniczy zanik X z czasami charakterystycznymi $\tau_1 \approx 0.8$ ps i $\tau_2 \approx 8$ ps (Rys. 5.9(b)). Analogiczna dynamika obserwowana była wielokrotnie w literaturze [28, 78, 79, 82], gdzie krótszy czas τ_1 związany był z rekombinacją radiacyjną jasnych ekscytonów oraz ich rozpraszaniem do ciemnych stanów o większym k -wektorze falowym poza stożek świetlny ($|k| < n\omega/c$). τ_2 przypisywano z kolei dalszej relaksacji ciemnych ekscytonów opisując ich efektywny czas powrotu do stożka świetlnego. Przy zwiększaniu koncentracji elektronów zaobserwowano dwa efekty: wyraźne skrócenie czasu życia τ_1 aż do ok. 150 fs dla $n_e \approx 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ oraz pojawianie się wolniejszej składowej τ_3 , która także ulega skróceniu od początkowej wartości 200 ps aż do ok. 40 ps przy $V_{gate} > 1$ V. Część doniesień literaturowych również wskazuje na obecność tego długoczasowego komponentu i przypisuje go populacji ciemnych ekscytonów o wzbronionym spinowo przejściu optycznym [79]. Wykonany pomiar potwierdza wyniki otrzymane metodą pompa-sonda, w których oddziaływania

z nośnikami powoduje istotne przyspieszenie relaksacji ekscytonu neutralnego. W tym miejscu czas τ_1 możemy dodatkowo porównać z wyznaczonym czasem dekoherencji według wzoru $T_2 = 2T_1$. Na Rys. 5.9(b) widzimy ich dużą zgodność, co pokazuje, że utrata koherencji X przy zwiększaniu napięcia bramki powodowana jest głównie skróceniem czasu życia.

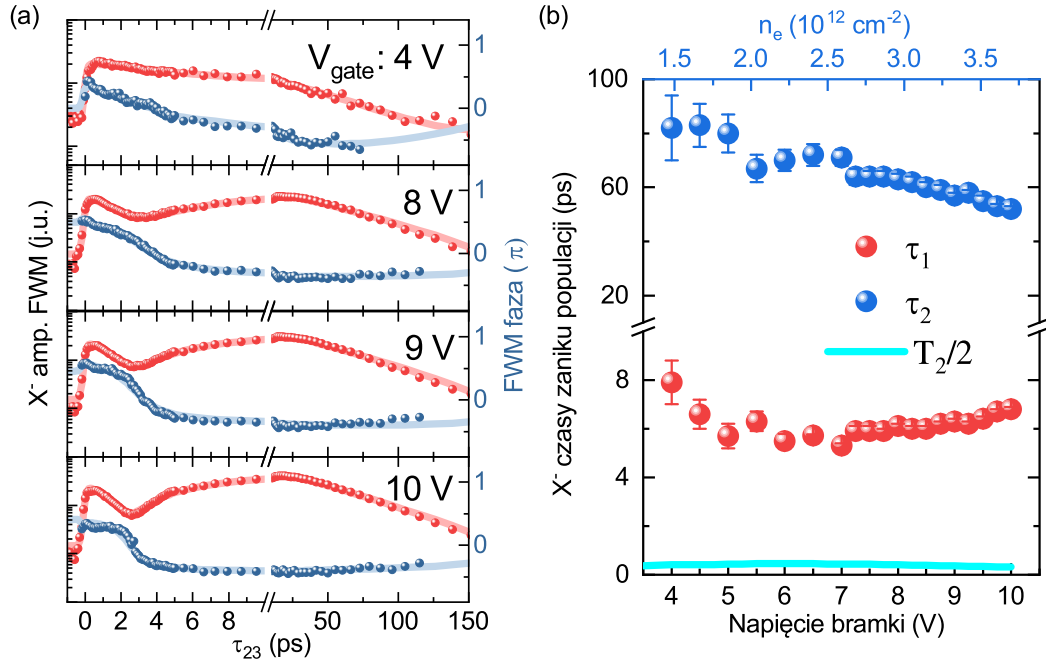


Rysunek 5.9: (a) Zmierzona amplituda i faza sygnału FWM ekscytonu neutralnego dla wybranych napięć bramki. Linia ciągłą oznaczono dopasowaną funkcję (5.4). (b) Wyznaczone czasy relaksacji ekscytonu neutralnego oraz porównanie z uprzednio wyznaczonym czasem dekoherencji. Dane pochodzą z publikacji [74].

W kolejnym kroku przeprowadzono analogiczne pomiary, w których wiązki laserowe rezonansowo pobudzały ekscyton naładowany. Do opisu zmierzonej dynamiki, której przykłady dla kilku napięć bramki przedstawiono na Rys. 5.10, wystarczą dwa procesy zaniku. W eksperymencie wyznaczono ich stałe czasowe, z których szybszy $\tau_1 \approx 6\text{ ps}$, a wolniejszy $\tau_2 \approx 80\text{ ps}$. Dla niebramkowanych próbek MoSe_2 obserwowano bardzo podobne zaniki FWM X^- [79]. O ile, tak jak w przypadku ekscytonu neutralnego, mamy do czynienia z zanikiem dwuwykładniczym, to w jego opisie nie można jednak zastosować bezpośredniej analogii, gdzie główną rolę odgrywa proces rozpraszania z i do stożka świetlnego. W szczególności ekscyton naładowany w procesie rekombinacji pro-

5.3. Pomiary zaniku populacji ekscytonów w funkcji koncentracji nośników.

mienistej pozostawia w systemie dodatkowy nośnik, któremu może przekazać nadmiarowy pęd, przez co możliwy jest jego zanik radiacyjny nawet z $k \neq 0$. Wobec tego za czas τ_2 musi odpowiadać inny mechanizm, np. zanik populacji zlokalizowanych ekscytonów naładowanych. W takim wypadku τ_1 byłby związany z rekombinacją promienistą i w istocie bliższy jest czasowi zaniku luminescencji X^- zmierzonym za pomocą kamery smugowej dla podobnej koncentracji elektronów 4.11(d). Czas τ_2 jest z kolei bliższy czasowi zaniku luminescencji X^- bez elektronów ($V_{gate} < -0.5$ V). Przy zwiększaniu napięcia bramki, w zakresie od 4 do 6 V czas τ_1 maleje o ok. 2 ps, a następnie pozostaje stały. Czas τ_2 maleje w pełnym zakresie napięć.

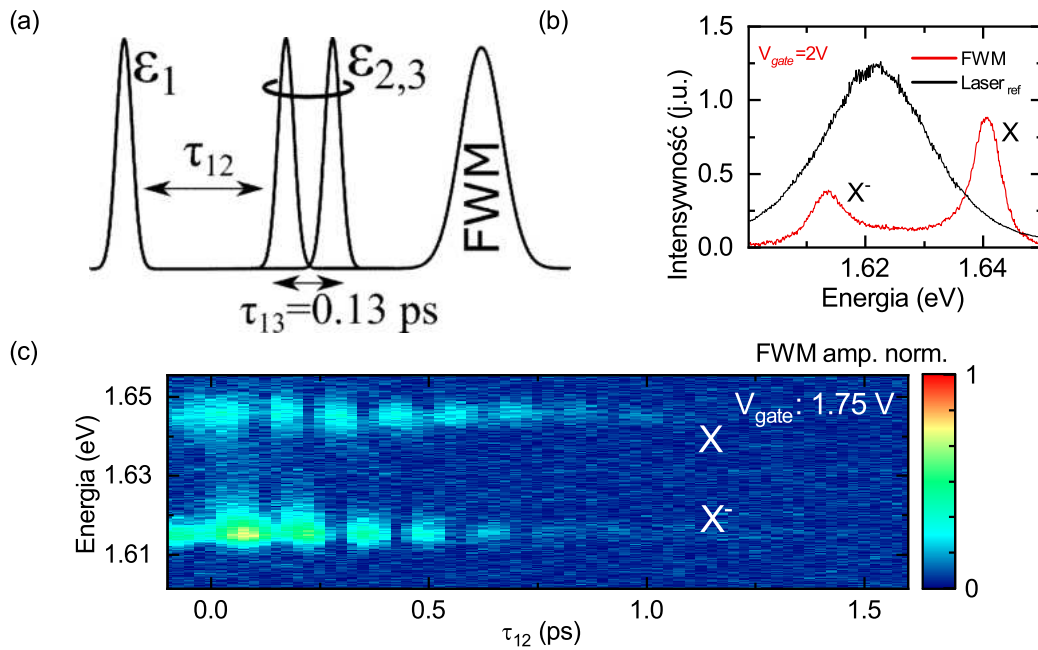


Rysunek 5.10: (a) Zmierzona amplituda i faza sygnału FWM ekscytonu naładowanego dla wybranych napięć bramki. Linia ciągłą oznaczono dopasowaną funkcję (5.4). (b) Wyznaczone czasy relaksacji ekscytonu naładowanego oraz porównanie z uprzednio wyznaczonym czasem dekoherencji. Dane pochodzą z publikacji [74].

Ponownie wyznaczone czasy zaniku możemy porównać z wartościami T_2 otrzymanymi w pomiarach echa fotonowego. Dużo szybszy zanik $T_2 \ll 2T_1$ świadczy o tym, że w przypadku X^- za dekoherencję odpowiadają głównie procesy czystego defazowania.

5.4 Badania koherentnego sprzężenia pomiędzy X - X^- .

Pomiary mieszania czterech fal umożliwiają bezpośrednią obserwację sprzężeń pomiędzy różnymi stanami kwantowymi w eksperymentach, w których wiązka lasera jednocześnie pobudza próbkowane przejścia optyczne. Historycznie metoda ta była szeroko stosowana przy badaniach ekscytonów w strukturach niskowymiarowych takich jak studnie i kropki kwantowe lub półprzewodniki warstwowe [76, 83–85]. W ogólności przy jednoczesnym pobudzaniu dwóch niezdegenerowanych energetycznie stanów kwantowych, w sygnale FWM zaobserwować można charakterystyczne oscylacje w czasie o okresie odpowiadającym różnicy w ich energii. Jeśli próbkowane przejścia są od siebie niezależne, źródłem oscylacji jest „klasyczna” interferencja emitowanego światła nazywana interferencją polaryzacji.



Rysunek 5.11: (a) Konfiguracja wiązek w eksperymentach próbkujących koherentne sprzężenie pomiędzy ekscytonami. (b) Spektrum lasera wykorzystywanego przy jednoczesnym pobudzaniu obydwu kompleksów ekscytonowych. (c) Zmierzone widmo amplitudy FWM przy jednoczesnym pobudzaniu obydwu ekscytonów przy $V_{gate} = 1.75$ V z wyraźnymi oscylacjami w funkcji czasu τ_{12} . Dane pochodzą z publikacji [74].

W przypadku, gdy badane stany kwantowe są ze sobą sprzężone, oscylacje te są efektem kwantowym nazywanym dudnieniami kwantowymi (ang. *quantum beats*). Może tak być np. jeśli istnieje pomiędzy nimi dozwolone przejście optyczne (jak w systemie ekscyton-biekscyton) lub dzielą ze sobą wspólny stan początkowy, czy końcowy. Efekt ten ilustruje koherentną ewolucję polaryzacji w oddziałującym układzie wielopoziomowym, i związany jest ze wzbudzeniem superpozycji próbkowanych stanów [86, 87].

W szczególności, koherentne sprzężenie wskazuje na przekrywanie przestrzenne funkcji falowych różnych kompleksów ekscytonowych, co niesie dodatkową informację o mikroskopowych własnościach nanostruktur, np. jak miało to miejsce w badaniach domieszkowanych studni kwantowych II-VI [88].

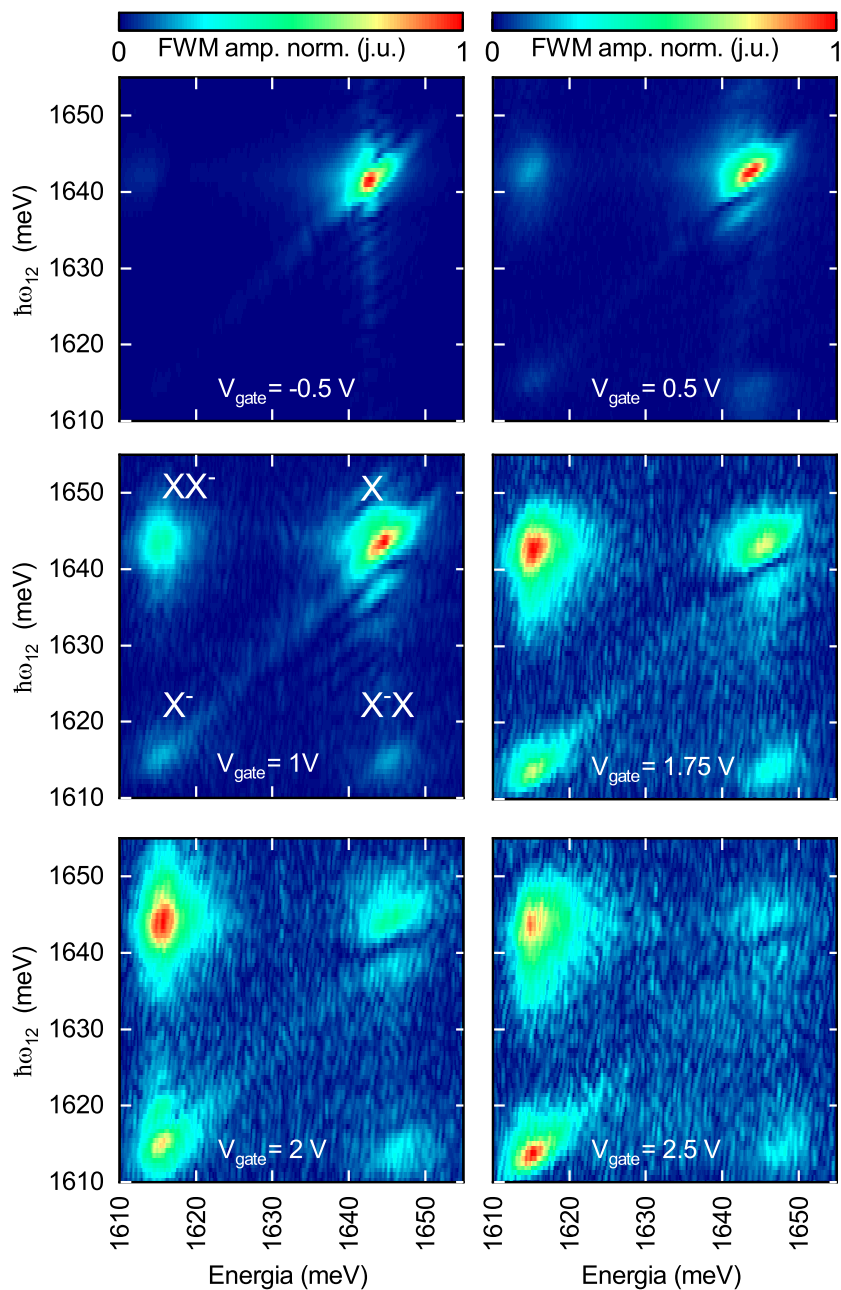
Doniesienia literaturowe pokazują, że w istocie tego typu interakcje zachodzą pomiędzy ekscytonami neutralnymi i naładowanymi w MoSe_2 [66, 67, 89], niemniej jednak dotychczasowe badania prowadzono tylko w przypadku próbek bez kontroli domieszkowania. W celu charakteryzacji wpływu rosnącej koncentracji nośników na efekty koherentnego sprzężenia X - X^- przeprowadzono pomiary w konfiguracji pobudzania przedstawionej na Rys. 5.11. W eksperymentach wiązka lasera obejmowała spektralnie obydwa rezonanse, a skanowane było opóźnienie τ_{12} . Niewielkie opóźnienie pomiędzy $\epsilon_{2,3}$ podyktowane było maksymalizacją efektów interferencyjnych, które także wykazują oscylacyjną zależność w funkcji τ_{13} [67, 74]. Pomiary wykonano dla bramkowanej próbki nr 1.

Na Rys. 5.11(c) pokazano przykładowy pomiar amplitudy FWM X i X^- przy napięciu bramki 1.75 V w funkcji τ_{12} . Widać na nim, że na wykładni czy zanik sygnału ekscytonów (analogicznie jak na Rys. 5.6, 5.7(a)) nakładają się wyraźne oscylacje o okresie $T_{QB} = 140$ fs, co odpowiada różnicy energii $\Delta E = h \cdot T_{QB} \approx 30$ meV. Sygnały interferencji polaryzacji i dudnień kwantowych wykazują istotne różnice pozwalające na ich bezpośrednią identyfikację. Przykładowo, zachodzenie dudnień kwantowych można potwierdzić na podstawie dwóch własności zmierzonej dynamiki [87]:

- spektralne maksimum amplitudy oscylacji znajduje się w energiach przejść ekscytonowych, a nie pomiędzy nimi
- faza oscylacji jest stała w obrębie danego rezonansu i nie wykazuje przeciwnych wartości po jego nisko- i wysoko-energetycznej stronie.

W celu określenia siły mierzonego sprzężenia zebrane dane wygodnie jest

przedstawić w formie stosowanej przy dwuwymiarowej koherentnej spektroskopii.



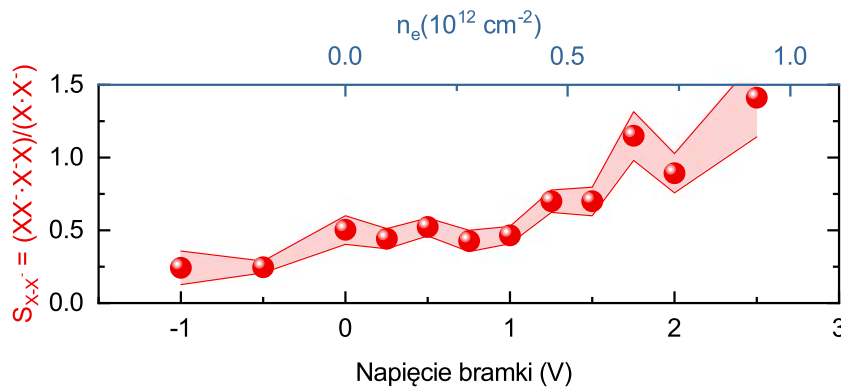
Rysunek 5.12: Widma dwuwymiarowej koherentnej spektroskopii badanych ekscytonów przy kilku wybranych napięciach bramki. Dane pochodzą z publikacji [74].

W tej metodzie za pomocą transformaty Fouriera wzdłuż osi czasowej

$\tau_{12} \rightarrow \hbar\omega_{12}$ produkowane jest widmo energetyczne polaryzacji wygenerowanej przez pierwszy impuls ϵ_1 [76, 90]. Informuje ono o energii absorpcji emitowanego sygnału FWM. Pozwala to na jednoczesne pokazanie na jednym wykresie zarówno widma emisji (bezpośrednio zmierzonego spektrometrem), jak i absorpcji sygnału. Efekt tej procedury dla różnych napięć bramki zamieszczono na Rys. 5.12. Przykładowo dla $V_{gate} = 1$ V widzimy cztery charakterystyczne rezonanse. Obserwowany sygnał na osi diagonalnej pochodzi od rezonansowej emisji polaryzacji FWM w energii, w której została zaabsorbowana. W tym wypadku odpowiada on stanom ekscytynu neutralnego X i naładowanego X^- . Przy rosnącej koncentracji nośników widzimy w szczególności słabnący sygnał X przy jednoczesnym wzroście X^- . Amplituda sygnału FWM będącego trzecim rzędem rozwinięcia polaryzacji jest proporcjonalna do trzeciej potęgi siły oscylatora (pola impulsu), stąd $X \sim \Theta_X^3$ i $X^- \sim \Theta_{X^-}^3$, zaś obserwowane zmiany wynikają z omówionego uprzednio efektu transferu siły oscylatora. Maksyma widoczne na osi antydiagonalnej związane są z kolei z mechanizmem transferu polaryzacji od ekscytynu neutralnego do naładowanego XX^- i *vice versa* X^-X . Ich amplituda także zależy od pola impulsu odpowiednich przejść ekscytynowych $XX^- \sim \Theta_X^2 \Theta_{X^-}$ i $X^-X \sim \Theta_{X^-}^2 \Theta_X$, ale również od siły ich koherentnego sprzężenia. Stąd w celu jej oszacowania posłużono się odpowiednim ilorazem

$$S_{X-X^-} = \frac{XX^- \cdot X^-X}{X \cdot X^-} \quad (5.5)$$

którego wartości przedstawiono na Rys. 5.13.



Rysunek 5.13: Oszacowana siła sprzężenia koherentnego X - X^- dla różnych napięć bramki. Dane pochodzą z publikacji [74].

Zaobserwowano wyraźny wzrost S_{X-X^-} przy zwiększaniu napięcia bramki.

Zachowanie to można wytłumaczyć biorąc pod uwagę potwierdzony uprzednio efekt ekranowania niejednorodności przestrzennego potencjału próbki przez swobodne elektrony. Związana z tym delokalizacja stanów ekscytonowych prowadzi do większego przekrywania ich funkcji falowych, co ma przełożenie na ich silniejsze sprzężenie koherentne.

5.5 Podsumowanie

W rozdziale przedstawiono kompleksowe badania wpływu swobodnych nośników na ultraszybką dynamikę koherencji i populacji ekscytonów w pojedynczej warstwie MoSe_2 przeprowadzone za pomocą ultraszybkich pomiarów mieszania czterech fal. Przy rosnącej koncentracji elektronów zaobserwowano wyraźne skrócenie czasów dekoherencji T_2 oraz zaniku populacji T_1 obydwu kompleksów ekscytonowych X i X^- . Porównanie wyznaczonych wartości pozwoliło na zidentyfikowanie głównych mechanizmów utraty spójności indukowanej oddziaływaniem z morzem Fermiego nośników. W przypadku ekscytonu neutralnego przyspieszenie T_2 wynikało ze skrócenia jego czasu życia, zaś dla ekscytonu naładowanego spowodowane ono było w głównej mierze rosnącą efektywnością procesów rozpraszania elastycznego. W pomiarach echa fotonowego zaobserwowano także istotne zmniejszenie poszerzenia niejednorodnego ekscytonów wynikające z ekranowania przestrzennych fluktuacji potencjału przez swobodne nośniki. Związana z tym delokalizacja ekscytonów powodująca silniejsze przekrywanie funkcji falowych również tłumaczy zaobserwowany wzrost koherentnego sprzężenia X - X^- zmierzony w eksperymentach przy ich jednoczesnym pobudzaniu.

Rozdział 6

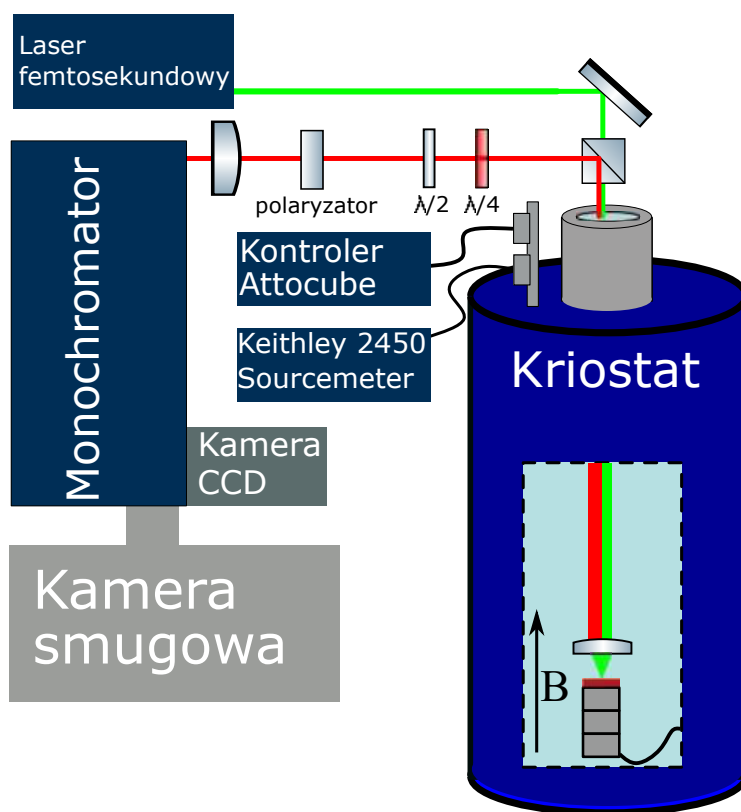
Badania zaniku luminescencji ekscytonów w MoSe_2 w silnym polu magnetycznym.

W poniższym rozdziale przedstawiono wyniki badań wpływu silnego pola magnetycznego na dynamikę ekscytonów w monowarstwie MoSe_2 w obecności swobodnych nośników. Zamieszczono w nim opis doświadczeń prowadzonych wspólnie z dr. Kacprem Oreszczukiem i dr. Dipankarem Janą podczas sesji pomiarowej w Laboratorium Wysokich Pól Magnetycznych (LNCMI) w Grenoble we Francji w ramach współpracy Europejskiego Laboratorium Pól Magnetycznych (EMFL).

6.1 Układ doświadczalny

W przeprowadzonych badaniach relaksacji ekscytonów mierzono zanik ich luminescencji za pomocą kamery smugowej. Schemat układu eksperymentalnego zamieszczono na Rys. 6.1. Podczas pomiarów próbka nr 1 z bramkowaną elektrycznie monowarstwą MoSe_2 umieszczona była w kriostacie i schłodzona do temperatury ciekłego helu ($T=4.2$ K). Kriostat wyposażony był w magnes rezystywny umożliwiający wytwarzanie pola magnetycznego o maksymalnej dostępnej indukcji wynoszącej 30 tesli. Wektor pola był skierowany prostopadle do powierzchni próbki w tzw. konfiguracji Faradaya (Rys. 6.1). Analogicznie jak dla eksperymentów opisanych w poprzednich rozdziałach próbka umieszczona była na mikroprzesuwach *Attocube*, a napięcie bramki kontrolowano na-

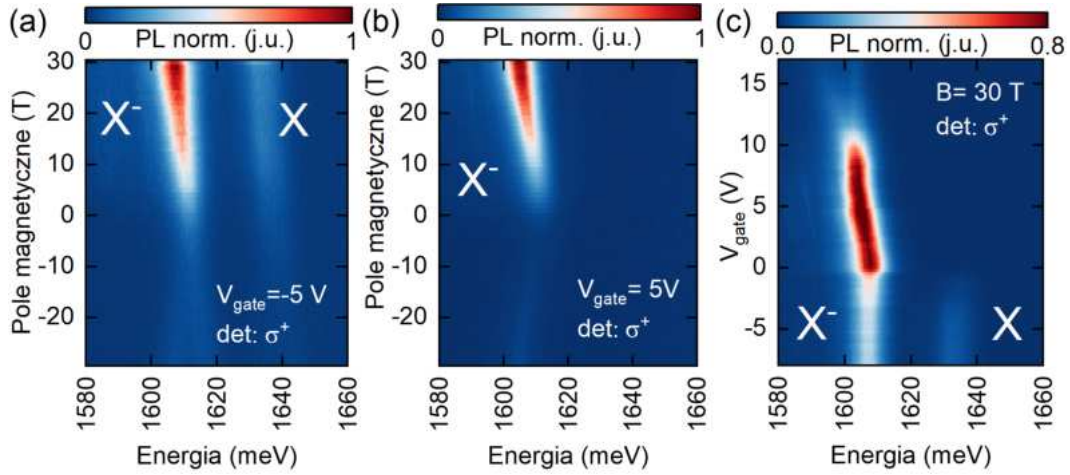
pięciowym źródłem mierzącym typu *Keithley*2450. Próbka wraz z przesuwami umieszczona była w rurowej osłonie, z której odpompowano powietrze. Osłona wyposażona była od góry w okienko pozwalające na wprowadzenie wiązki światła. Nad próbką umieszczony był obiektyw mikroskopowy umożliwiający skupienie tak wprowadzonej wiązki światła na powierzchni próbki i prowadzenie pomiarów mikrofotoluminescencji. Do pobudzania fotoluminescencji ekscytonowej posłużył femtosekundowy laser impulsowy o długości fali $\lambda = 515 \text{ nm}$ i czasie trwania impulsów ok. 100 fs. Liniowo spolaryzowana wiązka lasera była wprowadzana do kriostatu i skupiana na powierzchni próbki. Skolimowaną wiązkę wychodzącego z kriostatu światła luminescencji kierowano następnie przy pomocy płytki półprzepuszczalnej na ćwierć- i półfalówkę oraz polaryzator. Płytki falowe skonfigurowano w ten sposób, że przez polaryzator przechodziła kołowa polaryzacja σ^+ . Następnie luminescencję rejestrowano za pomocą monochromatora wyposażonego w kamerę CCD oraz kamerę smugową.



Rysunek 6.1: Schemat układu doświadczalnego.

6.2 Wyniki pomiarowe

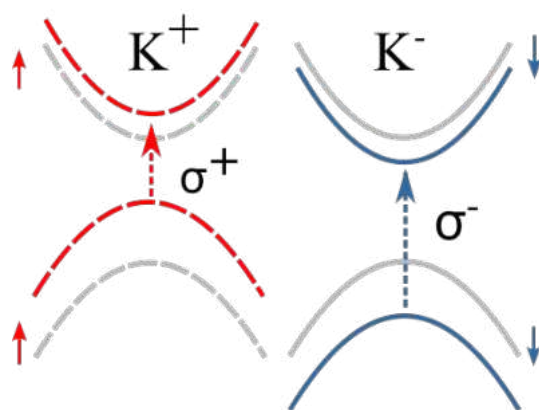
Na Rys. 6.2(a) pokazano zmierzony sygnał luminescencji ekscytonów dla różnych wartości przykładanego pola magnetycznego B . Napięcie bramki -5 V odpowiadało neutralnemu reżimowi naładowania. Obserwujemy w nim sygnał ekscytonu neutralnego i naładowanego, których energia zmienia się na skutek przesunięciem Zeemana [91]. Schemat zmian energii podpasem w dolinach $K^\pm$ w zewnętrznym polu magnetycznym przedstawiono na Rys. 6.3. Widzimy na nim, że dla ustalonej doliny $K^\pm$ energia pasm odpowiednio rośnie/maleje. Absolutna wartość tego przesunięcia w ustalonym polu magnetycznym jest taka sama dla obydwu dolin, przy czym większa jest w przypadku pasm walencyjnych niż dla pasm przewodnictwa.



Rysunek 6.2: Widma luminescencji ekscytonów w funkcji pola magnetycznego dla napięć bramki -5 V (a) i 5 V (b). Widmo luminescencji w funkcji napięcia bramki w wysokim polu magnetycznym ($B=30$ T). Moc pobudzania: $20 \mu\text{W}$ Detekcja: σ^+ .

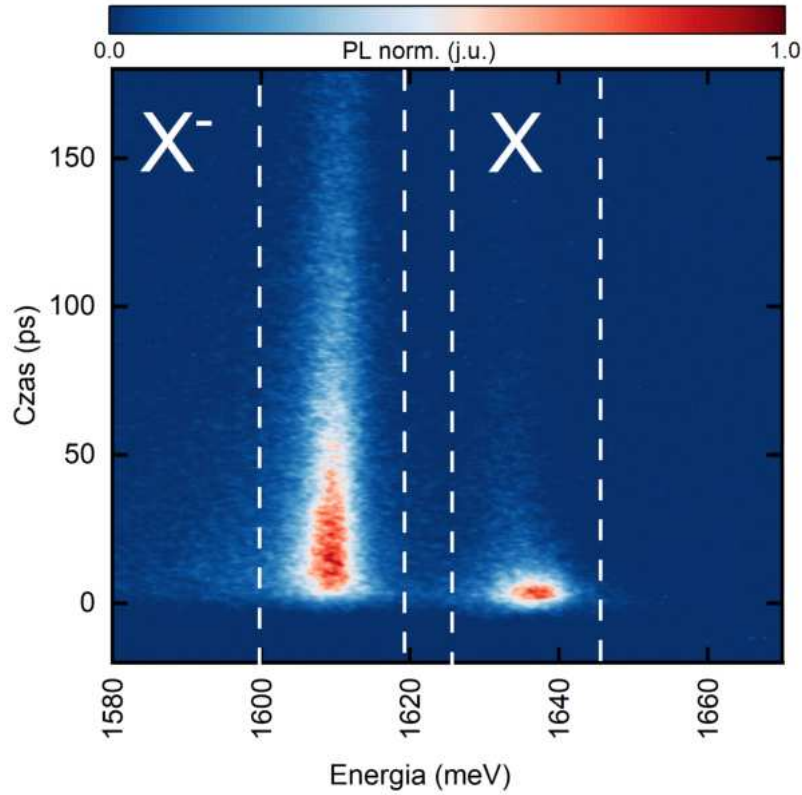
Powoduje to, że dla dodatniego pola magnetycznego, w polaryzacji σ^+ obserwujemy sygnał ekscytonów z doliny K^+ . Przy rosnącej wartości pola magnetycznego sygnał ekscytonu neutralnego w dolinie K^+ rośnie za sprawą relaksacji ekscytonów do stanu o niższej energii. Dodatkowo obserwujemy również dużo silniejszy sygnał ekscytonu naładowanego. Pozwala nam to, w szczególności, na potwierdzenie ujemnego znaku dodatkowego nośnika w rejestrowanym kompleksie ekscytonu naładowanego. W dodatnim polu magnetycznym elektrony relaksują do podpasma w dolinie K^- , co ma przełożenie na większą inten-

sywność sygnału X^- w dolinie K^+ . Jest to efekt przeciwny niż w przypadku ekscytonu naładowanego dodatnio, ponieważ dziury w dodatnim polu magnetycznym relaksują do wyżej-energetycznego podpasma w dolinie K^+ . Stąd dla polaryzacji σ^+ większej intensywności X^+ spodziewamy się w ujemnym polu magnetycznym.



Rysunek 6.3: Schemat rozszczepienia podpasm w punktach $K^\pm$ strefy Brillouina w polu magnetycznym. Kolorem czerwonym/niebieskim oznaczono pasma o spinie dodatnim/ujemnym. Szarym kolorem oznaczono położenia bez pola magnetycznego.

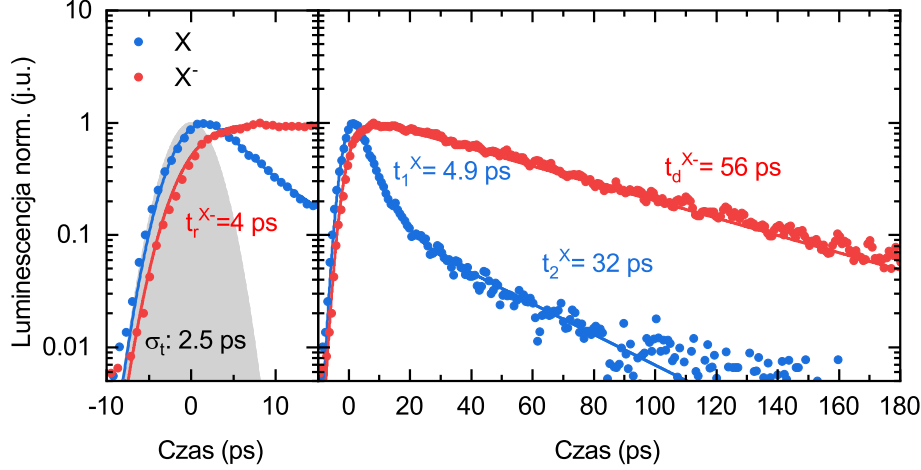
Dla dodatnich napięć bramki rejestrujemy głównie sygnał ekscytonu naładowanego ujemnie i to jedynie dla dodatnich wartości pola magnetycznego. Na Rys. 6.2(c) zamieszczono sygnał luminescencji ekscytonów w wysokim polu magnetycznym $B=30$ T dla różnych napięć bramki. Jakościowo jest on bardzo podobny do analogicznych pomiarów bez pola magnetycznego, np. przedstawionych w rozdziale 2. Widzimy na nim wyraźny podział na reżim dwuwymiarowego gazu nośników przy dodatnich napięciach bramki oraz reżim neutralności, w którym obserwujemy także sygnał ekscytonu neutralnego. W dalszej kolejności przeprowadzono pomiary zaniku luminescencji ekscytonów, gdzie ograniczono się jedynie do dodatnich wartości pola magnetycznego i detekcji σ^+ .



Rysunek 6.4: Zanik luminescencji ekscytonów zmierzony za pomocą kamery smugowej. Przerywaną linią zaznaczona obszar integracji sygnału przy analizie dynamiki zaniku ekscytonu neutralnego i naładowanego. ($V_{gate} = -5$ V, Moc pobudzenia: $5 \mu\text{W}$, $B=0$ T)

Na Rys. 6.4 pokazano przykładową mapę czasowej ewolucji widm ekscytonów zmierzoną za pomocą kamery smugowej bez pola magnetycznego dla napięcia bramki -5 V. Widzimy na nim wyraźne zaniki luminescencji, przy czym ekscyton neutralny zanika dużo szybciej niż naładowany. Jest to zgodne z dotychczasowymi badaniami przedstawionymi w poniższej pracy. W celu dokładnej analizy sygnału zintegrowano zliczenia w zakresach spektralnych zaznaczonych białą przerywaną linią odpowiadające badanym kompleksom ekscytonowym. Otrzymane przebiegi czasowe przedstawiono na Rys. 6.5, na którym również zamieszczono odpowiedź czasową kamery smugowej opisaną funkcją Gaussa o szerokości 2.5 ps. Podobnie jak dla pomiaru przedstawionego w rozdziale 4. (4.16) dynamikę ekscytonu neutralnego możemy opisać przy pomocy splotu zaniku dwuwykładniczego o czasach charakterystycznych t_1 i t_2 z

funkcją odpowiedzi czasowej kamery. Z dopasowania tak zdefiniowanej funkcji, którą na rysunku oznaczono linią ciągłą, wyznaczono wartości $t_1 = 4.9$ ps i $t_2 = 32$ ps, z których to krótszy czas związany jest z czasem życia X.



Rysunek 6.5: Porównanie zaniku luminescencji ekscytonu neutralnego i naładowanego wraz z dopasowanymi funkcjami zaniku. Szarym kolorem zaznaczono odpowiedź czasową urządzenia daną funkcją gaussowską o szerokości czasowej 2.5 ps. ($V_{gate} = -5$ V, Moc pobudzania: $5 \mu\text{W}$, $B = 0$ T)

Analizując sygnał ekscytonu naładowanego można zauważyć, że, w przeciwieństwie do ekscytonu neutralnego, wykazuje on wyraźne narastanie. W tej sytuacji pełną dynamikę X^- można opisać splotem odpowiedzi czasowej kamery z następującą funkcją typową dla układu trójpoziomowego:

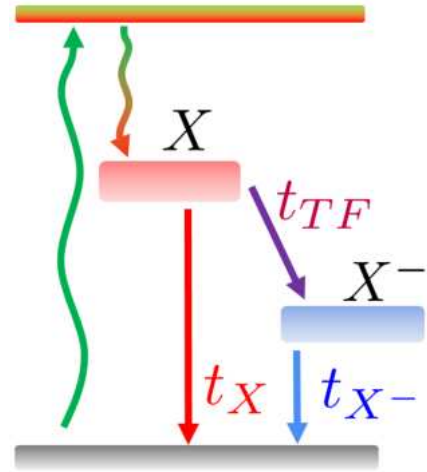
$$n_{X^-}(t) = A \left[\exp\left(-\frac{t}{t_r^{X^-}}\right) - \exp\left(-\frac{t}{t_d^{X^-}}\right) \right] \quad (6.1)$$

Gdzie A —amplituda sygnału, $t_r^{X^-}$ — czas narastania i $t_d^{X^-}$ — czas zaniku sygnału. Na Rys. 6.5 ciągłą linią oznaczono odpowiednie dopasowanie, z którego wyznaczono czasy $t_r^{X^-} = 4$ ps i $t_d^{X^-} = 56$ ps. Narastanie sygnału X^- można wytłumaczyć posługując się modelem relaksacji przedstawionym w rozdziale 4., gdzie uwzględniono mechanizm formacji trionu, przy czym nie trzeba w tym miejscu osobno rozważać dolin $K^\pm$.

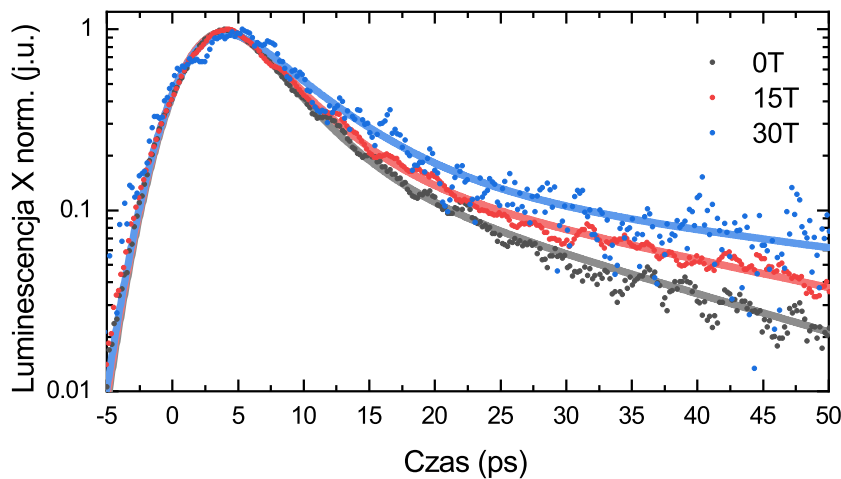
Schemat przyjętego modelu relaksacji przedstawiono na Rys. 6.6. W takim modelu efektywny czas zaniku ekscytonu neutralnego zależy także od procesu

formacji trionu t_{TF} : $\frac{1}{t_1^X} = \frac{1}{t_X} + \frac{1}{t_{TF}}$. W eksperymencie przy pobudzaniu w energii większej niż bariera energetyczna MoSe₂ tworzone są gorące swobodne nośniki. Czas związany z formacją ekscytonów neutralnych i ich późniejszą relaksacją do stanów aktywnych optycznie w $k=0$ jest jednak zbyt szybki i nie obserwujemy go w eksperymencie. W szczególności zanik PL X nie wykazuje mierzalnego narastania.

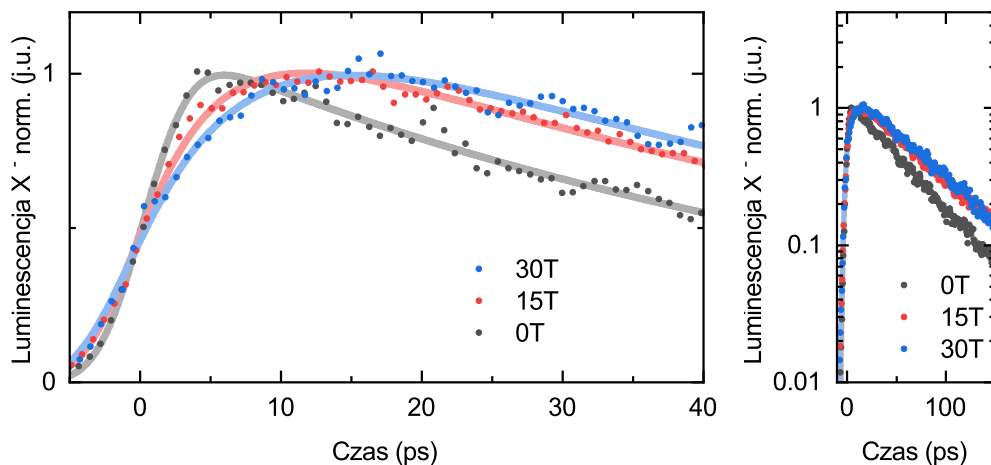
W proponowanym obrazie czas narastania X^- odpowiada efektywnemu czasowi zaniku X: $t_r^{X^-} = t_1^X$. Istotnie, w pomiarze obserwujemy ich bardzo dużą zgodność. Czas zaniku luminescencji X^- związany jest bezpośrednio z jego czasem życia $t_d^{X^-} = t_{X^-}$. W dalszej kolejności przeprowadzono pomiary zaniku ekscytonu neutralnego (Rys. 6.7) i naładowanego (Rys. 6.8) w polu magnetycznym. Dla ekscytonu neutralnego obserwowano wyraźne wydłużenie jego relaksacji. W przypadku X^- zarejestrowano także wolniejsze narastanie sygnału (wydłużenie $t_r^{X^-}$) oraz niewielkie spowolnienie jego czasu życia.



Rysunek 6.6: Schemat przyjętego modelu relaksacji.

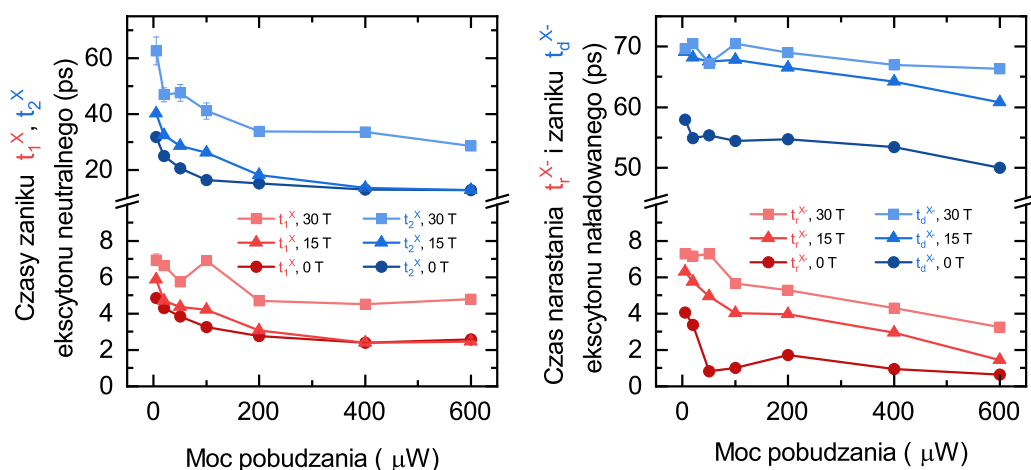


Rysunek 6.7: Porównanie zaniku luminescencji ekscytonu neutralnego w polu magnetycznym. ($V_{gate}=-5$ V, Moc pobudzania: $50 \mu W$)



Rysunek 6.8: Porównanie zaniku luminescencji ekscytonu naładowanego w polu magnetycznym. ($V_{gate} = -5$ V, Moc pobudzenia: $50 \mu W$)

Czasy charakterystyczne określające dynamikę zaniku PL X i X⁻ wyznaczone za pomocą dopasowania odpowiednich funkcji pokazano na Rys. 6.9. Zamieszczono na nim także wyniki pomiarów przeprowadzonych przy różnych mocach pobudzenia.

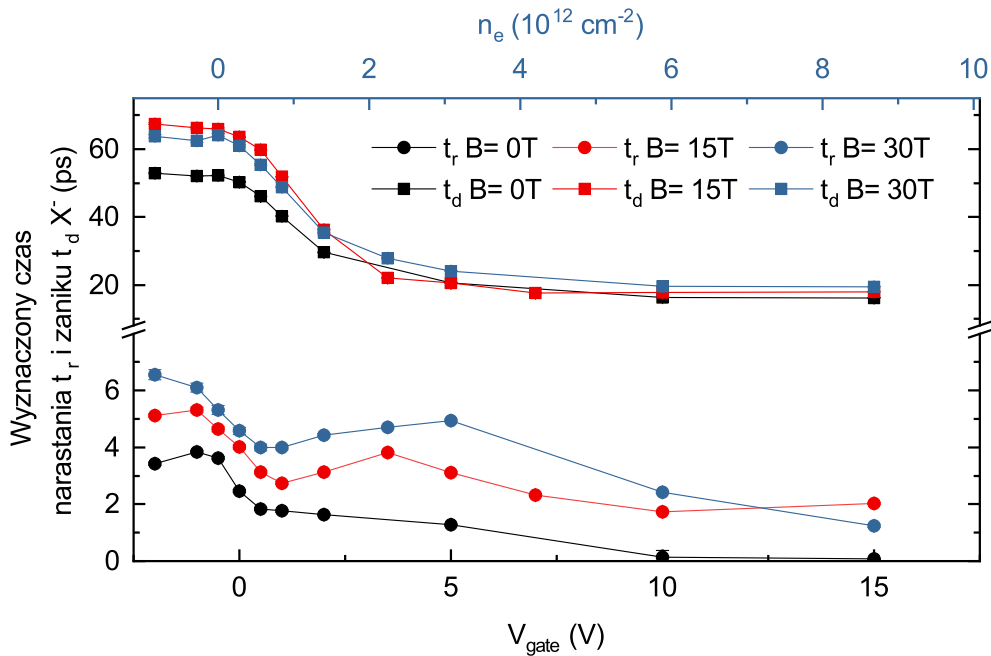


Rysunek 6.9: Wyznaczone czasy relaksacji ekscytonów w funkcji mocy pobudzenia dla różnych wartości pola magnetycznego. ($V_{gate} = -5$ V)

Widać na nim, że bez względu na intensywność wiązki lasera pobudzającego

czas narastania ekscytynu naładowanego odpowiada czasowi życia ekscytynu neutralnego, co jest spójne z zaproponowanym modelem relaksacji. Podobnie, bez względu na moc pobudzania, w polu magnetycznym obserwujemy wolniejszy zanik ekscytynów. W szczególności czasy t_1^X, t_r^{X-} rosną od początkowej wartości ok. 4 ps w $B=0$ T do 8 ps w $B=30$ T.

W kolejnym kroku przeprowadzono pomiary zaniku luminescencji X^- w polu magnetycznym dla dodatnich napięć bramki. Warto pamiętać, że dla większych koncentracji elektronów sygnał ekscytynu neutralnego jest bardzo słaby, co w praktyce uniemożliwia pomiar zaniku jego luminescencji. Stąd informację o czasie życia X można otrzymać analizując narastanie sygnału X^- . Wyniki czasów narastania i zaniku X^- przedstawiono na Rys. 6.10.



Rysunek 6.10: Wyznaczone czasy narastania i zaniku ujemnie naładowanego ekscytynu w funkcji napięcia bramki dla różnych wartości pola magnetycznego. (Moc pobudzania: $50 \mu W$)

Zaobserwowano wyraźne skrócenie czasu zaniku t_d^{X-} przy zwiększaniu koncentracji elektronów, podobnie jak miało to miejsce dla pomiarów przedstawionych w rozdziale 4. (Rys. 4.11). Czas życia X^- nie zależał przy tym istotnie od wartości przykładanego pola magnetycznego. Bardzo interesującym wynikiem jest zachowanie czasu narastania t_r^{X-} , który w ramach przyjętego modelu odpowiada czasowi życia ekscytynu neutralnego. Zaobserwowano jego wyraźne

skrócenie od początkowej wartości ok. 4 ps do wartości mniejszej niż 1 ps (poniżej dostępnej rozdzielczości czasowej). Jest to zachowanie zgodne z wynikami doświadczeń przedstawionymi w rozdziałach 4. i 5., gdzie także wykazano szybszą relaksację X przy rosnącej koncentracji nośników. Analogicznie jak dla ujemnych napięć bramki (Rys. 6.9) przyłożenie silnego pola magnetycznego skutkuje wyraźnym spowolnieniem $t_r^{X^-}$ w całym zakresie zmierzonych koncentracji nośników.

6.3 Dyskusja i Podsumowanie

Zaobserwowane efekty można jakościowo wytłumaczyć rozważając wpływ pola magnetycznego na proces formacji trionu. W szczególności efektywność tego kanału relaksacji zależy od prawdopodobieństwa wychwytu dodatkowego nośnika przez ekscyton neutralny. Klasycznie, pole magnetyczne ogranicza ruch nośników ze względu na siłę Lorentza, gdzie w przypadku swobodnych elektronów poruszają się one na orbitach cyklotronowych. Przestrzenna skala takiego ograniczenia dana jest w szczególności przez długość magnetyczną: $l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$. Zwiększanie natężenia pola magnetycznego powinno więc prowadzić do silniejszej lokalizacji nośników i wydłużenia tym samym czasu formacji trionu.

Podsumowując, w rozdziale zawarto opis badań zaniku luminescencji ekscytonów w polu magnetycznym. Interpretacja zebranych wyników pozwoliła z jednej strony opisać obserwowaną dynamikę X i X⁻ w ramach modelu uwzględniającego proces formacji trionu. Wyznaczone na podstawie odpowiednich dopasowań czasy życia ekscytonów oraz ich zależność w funkcji domieszkowania elektrostatycznego niezależnie potwierdziła wnioski zawarte w poprzednich rozdziałach, w których rosnąca koncentracja nośników przyczyniała się do szybszego zaniku ekscytonu neutralnego i naładowanego. Pomiar w polu magnetycznym pozwoliły również zaobserwować wyraźne wydłużenie czasu formacji trionu, najprawdopodobniej za sprawą silniejszej lokalizacji elektronów i/lub ekscytonów.

Rozdział 7

Podsumowanie

Wyniki badań przedstawionych w powyższej pracy stanowią istotny wkład w zrozumienie procesów wynikających z fundamentalnych oddziaływań światło-materia oraz oddziaływań wielociałowych zachodzących w dichalkogenkach metali przejściowych, grupie materiałów bardzo ważnej z punktu widzenia rozwoju fizyki ciała stałego. Dzięki wykorzystaniu różnych technik czasowo-rozdzielczej spektroskopii zidentyfikowano wiele parametrów opisujących zachowanie stanów ekscytonowych w pojedynczych warstwach MoSe_2 .

W pomiarach przeprowadzonych w specjalnie skonstruowanym układzie pompa-sonda umożliwiającym rezonansową kreację oraz optyczne próbkowanie ekscytonów, w pierwszej kolejności skupiano się na fizyce ekscytonów neutralnych w próbkach bez dodatkowej obecności nośników swobodnych. W eksperymentach zaobserwowano liczne nieliniowe efekty optyczne wynikające z oddziaływań pomiędzy ekscytonami oraz z obecności pola optycznego stosowanych impulsów laserowych. Na ich podstawie wyznaczono siłę oddziaływań ekscyton-ekscyton. W pomiarach rejestrowano także skomplikowaną czasową ewolucję spektralną związaną z dynamiką zaniku tworzonych światłem ekscytonów. Została ona w pełni opisana przy pomocy modelu pola lokalnego, co pozwoliło także na wyznaczenie czasów życia oraz rozpraszania międzyciałowego ekscytonów neutralnych.

Dysponując dobrym obrazem zjawisk zachodzących w próbkach neutralnych elektrycznie dalsze części rozprawy poświęcono równie istotnemu zagadnieniu jakim jest wpływ swobodnych nośników na stany ekscytonowe. W przeprowadzonych pomiarach widm odbicia oraz za pomocą techniki pompa-sonda badano heterostruktury, w których płatek MoSe_2 był umieszczony w struktu-

rze bramkowanej elektrycznie, co umożliwiało precyzyjne strojenie koncentracji nośników w monowarstwie. Pozwoliło to na wyznaczenie efektywnych parametrów oddziaływań ekscyton-nośnik, które opisują zmiany odpowiedzi optycznej ekscytonów w obecności elektronów. Wyznaczono również analogiczne parametry oddziaływań pomiędzy ekscytonami, w eksperymentach, przy selektywnym pobudzaniu optycznym danego przejścia ekscytonowego. Zaobserwowano także złożoną dynamikę ich zaniku, którą bardzo dobrze oddano w zaproponowanym modelu, uwzględniającym różne kanały relaksacyjne. Na jego podstawie wyznaczono skale czasowe odpowiednich procesów, takie jak czas zaniku ekscytonu neutralnego, czas formacji trionu i czas rozpraszania międzypolinowego swobodnych nośników. Na podstawie czasowo-rozdzielczych pomiarów zaniku luminescencji określono również czas życia ekscytonu naładowanego z rozróżnieniem rekombinacji promienistej i niepromienistej. W pomiarach w funkcji koncentracji nośników zidentyfikowano także wpływ swobodnych elektronów na przyspieszenie zmierzonej dynamiki.

W następnym kroku poszukiwano odpowiedzi na naturalnie nasuwające się pytania o wpływ nośników na kwantowe właściwości badanych ekscytonów takie jak czas dekoherencji lub siła koherentnego sprzężenia $X-X^-$. W tym celu przeprowadzono pomiary heterodynowej interferometrii spektralnej mieszania czterech fal, które wykazały szereg interesujących zjawisk. Przede wszystkim pokazano, że rosnąca koncentracja nośników przyspiesza dekoherencję ekscytonów, zaś porównawcze pomiary zaniku ich populacji z jednej strony niezależnie potwierdziły wnioski z poprzednich etapów badań, zaś z drugiej pozwoliły stwierdzić, że zanik koherencji ekscytonu neutralnego ograniczony jest głównie jego czasem życia, zaś w przypadku ekscytonu naładowanego istotnie przyczyniają się do niego procesy czystego defazowania. Bardzo ważną obserwacją było zauważenie, że wprowadzane do monowarstwy elektrony ekranują poszerzenie niejednorodne ekscytonu. W szczególności związana z tym rosnąca delokalizacja jakościowo tłumaczy zmierzony wzrost siły koherentnego sprzężenia pomiędzy badanymi ekscytonami.

W ostatnim kroku skorzystano z możliwości scharakteryzowania wpływu pola magnetycznego na dynamikę ekscytonów. Najważniejszym wnioskiem płynącym z przeprowadzonych pomiarów zaniku luminescencji X i X^- w silnym polu magnetycznym było zaobserwowanie mniejszej efektywności formacji trionu. Oprócz tego niezależnie potwierdzono skrócenie czasów życia ekscytonu neutralnego i naładowanego w obecności swobodnych elektronów.

Dodatek: Heterodynowa Interferometria Spektralna Mieszania Czterech Fal

W poniższym rozdziale przedstawię podstawy techniki eksperymentalnej jaką jest Mieszanie Czterech Fal (ang. Four-Wave-Mixing, FWM) wraz z wykorzystaniem metod stosowanych przy pomiarach heterodynowej interferometrii spektralnej (ang. Heterodyne Spectral Interferometry, HSI). Umożliwiają one, między innymi, pomiary FWM obiektów o rozmiarach pojedynczych mikrometrów, dla których konieczne jest stosowanie obiektywów mikroskopowych. Obecnie w literaturze istnieje wiele prac dokładnie opisujących spektroskopię FWM, na których oparty jest ten rozdział [76, 80, 92–95].

Wprowadzenie do optycznych równań Blocha

Niektóre sekcje powyższej rozprawy zawierały rozważania dotyczące fundamentalnych właściwości badanych stanów kwantowych takich jak koherencja, obsadzenie lub ich oddziaływanie ze światłem. W tym kontekście jednym z najbardziej podstawowych modeli opisujących dynamikę dwupoziomowego systemu kwantowego w polu optycznym są tzw. optyczne równania Blocha [94]. Są one zarówno punktem wyjścia w modelu pola lokalnego, wprowadzonego w rozdziale 3. jak i przy opisie efektów obserwowanych w pomiarach mieszania czterech fal. W poniższej sekcji zamieszczono ich krótkie wyprowadzenie na podstawie [95].

Rozważmy kwantowy system dwupoziomowy ze stanami podstawowym i wzbudzonym Ψ_a, Ψ_b będącymi wektorami własnymi hamiltonianu $\hat{H}_0$, o energiach E_a, E_b .

Elementy odpowiadające mu macierzy gęstości możemy oznaczyć jako $\hat{\rho} = \begin{bmatrix} \rho_{bb} & \rho_{ba} \\ \rho_{ab} & \rho_{aa} \end{bmatrix}$, gdzie elementy diagonalne opisujące obsadzenie stanów a i b określa się jako *populacje*, zaś antydiagonalne opisujące koherencję jako *polaryzacje* [94]. Macierz gęstości spełniająca odpowiednie warunki takie jak: postać hermitowska, nieujemne elementy diagonalne i ślad o wartości jeden może opisywać zarówno czysty jak i mieszany system kwantowy. Pierwszy przypadek opisywalny jest pojedynczą funkcją falową, a ślad $Tr(\hat{\rho}^2) = 1$. Z kolei dla zespołu statystycznego $Tr(\hat{\rho}^2) < 1$. W obydwu przypadkach ewolucja czasowa systemu zadana jest równaniem von Neumanna:

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}_0, \hat{\rho}], \quad (7.1)$$

stąd dalsze rozważania nie implikują konkretnej postaci macierzy gęstości określającej początkową postać rozważanego systemu.

Oddziaływanie z zewnętrznym polem optycznym wprowadzany jako dodatkowy człon hamiltonianu:

$$\hat{H}_{Int} = \begin{bmatrix} 0 & -\mu \mathbf{E}(t) \\ -\mu \mathbf{E}(t) & 0 \end{bmatrix} \quad (7.2)$$

gdzie $\mu = e\mathbf{r}$ jest dipolowym momentem przejścia, a $\mathbf{E}(t)$ — pole elektryczne.

Ewolucja czasowa zdana jest wtedy równaniem:

$$i\hbar \frac{d\rho_{ij}}{dt} = [\hat{H}_0, \hat{\rho}]_{ij} + [\hat{H}_{Int}, \hat{\rho}]_{ij} \quad (7.3)$$

Komutatory z $\hat{H}_0$ pozostawiają jedynie dwa niezerowe elementy:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{ba}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar}(E_b - E_a)\rho_{ba} \\ \frac{d\rho_{ab}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar}(E_a - E_b)\rho_{ba} \end{aligned} \quad (7.4)$$

Co można wyrazić w prostszej formie jako:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \rho_{ab} \\ \rho_{ba} \\ \rho_{aa} \\ \rho_{bb} \end{pmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \begin{bmatrix} (E_a - E_b) & & & \\ & (E_b - E_a) & & \\ & & 0 & \\ & & & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \rho_{ab} \\ \rho_{ba} \\ \rho_{aa} \\ \rho_{bb} \end{pmatrix} \quad (7.5)$$

Uwzględniając członu komutatorów z $\hat{H}_{Int}$ otrzymuje się następującą postać równań na ewolucję macierzy gęstości:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \rho_{ab} \\ \rho_{ba} \\ \rho_{aa} \\ \rho_{bb} \end{pmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \begin{bmatrix} (E_a - E_b) & 0 & \mu \mathbf{E}(t) & -\mu \mathbf{E}(t) \\ 0 & (E_b - E_a) & -\mu \mathbf{E}(t) & \mu \mathbf{E}(t) \\ \mu \mathbf{E}(t) & -\mu \mathbf{E}(t) & 0 & 0 \\ -\mu \mathbf{E}(t) & \mu \mathbf{E}(t) & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \rho_{ab} \\ \rho_{ba} \\ \rho_{aa} \\ \rho_{bb} \end{pmatrix} \quad (7.6)$$

Rozważmy zewnętrzne pole elektryczne w postaci fali płaskiej o częstotliwości ω i amplitudzie E_0 :

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} + c.c \quad (7.7)$$

Równanie 7.6 można wtedy znacząco uprościć posługując się przybliżeniem rotującej fali (ang. rotating wave approximation), w którym przechodzi się do układu odniesienia obracającego się z częstotliwością ω . W ten sposób wprowadza się nową postać elementów macierzy gęstości

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{ab}(t) &= e^{-i\omega t} \rho_{ab} \\ \tilde{\rho}_{ba}(t) &= e^{i\omega t} \rho_{ba} \\ \tilde{\rho}_{aa}(t) &= \rho_{aa} \\ \tilde{\rho}_{bb}(t) &= \rho_{bb} \end{aligned} \quad (7.8)$$

W tym wypadku równanie 7.6 przyjmuje formę:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \tilde{\rho}_{ab} \\ \tilde{\rho}_{ba} \\ \tilde{\rho}_{aa} \\ \tilde{\rho}_{bb} \end{pmatrix} = -i \begin{bmatrix} \Delta & 0 & -\tilde{\Omega}^* & \Omega^* \\ 0 & -\Delta & \tilde{\Omega} & -\Omega \\ -\tilde{\Omega}^* & \tilde{\Omega} & 0 & 0 \\ \tilde{\Omega}^* & -\tilde{\Omega} & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \tilde{\rho}_{ab} \\ \tilde{\rho}_{ba} \\ \tilde{\rho}_{aa} \\ \tilde{\rho}_{bb} \end{pmatrix} \quad (7.9)$$

gdzie $\Delta = \frac{E_a - E_b}{\hbar} + \omega$ określa odstrojenie częstotliwości pola elektrycznego od energii przejścia i gdzie

$$\tilde{\Omega} = \Omega(1 + e^{2i\omega t}) = \frac{\mu \mathbf{E}_0}{\hbar} (1 + e^{2i\omega t}) \quad (7.10)$$

Parametr Ω określa się jako częstość Rabiego.

Widzimy więc, że człony pochodzące od oddziaływania z zewnętrznym polem elektrycznym ($\tilde{\Omega}$) można rozdzielić na dwie części. Jedną stałą w czasie

i jedną oscylującą z częstotliwością 2ω . W praktyce, gdzie rozważamy przejścia w zakresie optycznym, tak szybkie efekty uśredniają się do zera w czasie pojedynczych fs i można je pominąć w dalszych krokach ($\tilde{\Omega} \rightarrow \Omega$).

W ostatnim kroku wyprowadzenia optycznych równań Blocha do hamiltonianu wprowadza się człon relaksacyjny $\hat{H}_R$ zdefiniowany w następujący sposób:

$$\begin{aligned} [\hat{H}_R, \hat{\rho}]_{bb} &= -i\hbar\rho_{bb}/T_1 \\ [\hat{H}_R, \hat{\rho}]_{ba} &= -i\hbar\rho_{ba}/T_2 \end{aligned} \quad (7.11)$$

Gdzie T_1 odpowiada za zanik obsadzenia (czas życia) stanu wzbudzonego, a T_2 za czas zaniku koherencji. Wprowadzając nowe oznaczenia na $\rho_{bb} \rightarrow n$ i $\tilde{\rho}_{ba} \rightarrow p$ otrzymujemy finalną postać optycznych równań Blocha:

$$\frac{dn}{dt} = -n/T_1 - i(\Omega p^* - p\Omega^*) \quad (7.12)$$

$$\frac{dp}{dt} = -p/T_2 + i\Omega(1 - 2n) - i\Delta p \quad (7.13)$$

Równania te również zachodzą w sytuacji, w której zewnętrzne pole elektryczne i związana z tym częstotliwość Rabiego jest zmienna w czasie $\Omega(t)$.

W tym miejscu można skomentować związek makroskopowej polaryzacji P odpowiadającej za emisję światła w realnych eksperymentach, a elementami macierzy gęstości w równaniach Blocha. Makroskopowa polaryzacja jest zadana przez wartość oczekiwaną operatora dipolowego momentu przejścia: $P = \text{Tr}(\mu\hat{\rho})$. Operator posiada jedynie elementy pozadiagonalne stąd wkład do makroskopowej polaryzacji pochodzi wyłącznie od członów macierzy gęstości związanych z koherencją p .

Mieszanie Czterech Fal

W ogólnym przypadku układ równań 7.19, 7.13 nie jest rozwiązywalny analitycznie, przez co zazwyczaj stosuje się pewne uproszczenia. Przykładowo możliwe jest rozwinięcie wyrażeń opisujących populację i polaryzację w szereg Taylora ze względu na zewnętrzne pole elektryczne/częstość Rabiego ($\Omega \sim E$). W

tym wypadku:

$$\begin{aligned} n &= n^{(0)} + n^{(1)} + n^{(2)} + \dots \\ p &= p^{(0)} + p^{(1)} + p^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (7.14)$$

gdzie indeks górny oznacza potęgę Ω , od której zależy dany człon. Podstawiając rozwiniętą postać n, p do równań Blocha oraz grupując je ze względu na potęgę Ω widzimy przykładowo, że dla początkowego warunku $n, p(t = 0) = 0 \rightarrow n^{(0)}, p^{(0)} = 0$. Analogicznie rozpisując równania Blocha do 3-go rzędu:

$$\begin{aligned} \frac{dp^{(1)}}{dt} &= -(i\Delta + 1/T_2)p^{(1)} - i\Omega \\ \frac{dn^{(2)}}{dt} &= -(1/T_1)n^{(2)} - i(\Omega p^{(1)*} - \Omega^* p^{(1)}) \\ \frac{dp^{(3)}}{dt} &= -(i\Delta + 1/T_2)p^{(3)} + 2i\Omega n^{(2)} \end{aligned} \quad (7.15)$$

skąd ewidentnym jest, że polaryzacja rzędu $(n + 1)$ zależy od populacji rzędu n i *vice versa*.

Można również zauważyć, że w ośrodkach z centrum inwersji (tak jak w przypadku izotropowego medium) parzyste rzędy rozwinięcia polaryzacji znikają, ponieważ kierunek polaryzacji indukowanej przez zewnętrzne pole elektryczne odwraca się przy odwróceniu kierunku pola elektrycznego. Z tego względu w spektroskopii nieliniowej to najniższy, trzeci człon rozwinięcia polaryzacji jest przeważnie rozważany i oznaczany jest jako proces Mieszania Czterech Fal (FWM).

Dysponując równaniem opisującym dynamikę trzeciego rzędu polaryzacji w zależności od postaci pola elektrycznego rozważmy jaki sygnał rejestrowany jest podczas eksperymentów mieszania czterech fal.

W najprostszym przypadku w pomiarach do pobudzania próbek wykorzystuje się dwie wiązki lasera impulsowego. Rozważmy graniczną sytuację, gdzie pole elektryczne zadane jest przez impulsy w formie delt diraca o separacji czasowej τ , częstotliwości ω i wektorach falowych k_1, k_2 (Rys. 7.1):

$$E(r, t) = (E_1 \delta(t) e^{-ik_1 r} + E_2 \delta(t - \tau) e^{-ik_2 r}) e^{i\omega t} \quad (7.16)$$

W ogólności sygnał n -tego rzędu polaryzacji jest proporcjonalny do pól

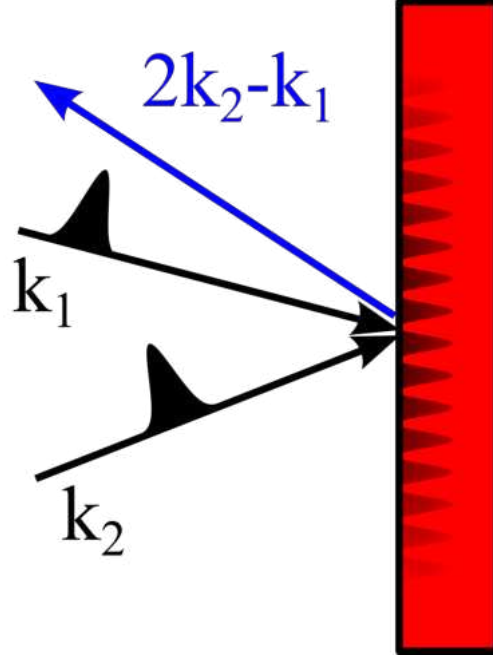
elektrycznych impulsów w postaci:

$$P^{(n)} \sim E_1^{n_1} E_1^{\star m_1} E_2^{n_2} E_2^{\star m_2} \quad (7.17)$$

Gdzie $n = n_1 + n_2 + m_1 + m_2$,
tak więc dla 3-go rzędu polaryza-
cji

$$P_{221}^{(3)} \sim E_1^{\star} E_2^2 \quad (7.18)$$

Człon ten związany jest z autodyfrakcją drugiego impulsu na periodycznej siatce dyfrakcyjnej (ang. density grating) tworzącej się w materiale na skutek interferencji obydwu impulsów. Warunek dopasowania wektorów faliowych wymusza również kierunek propagacji tegoż sygnału $k = 2k_2 - k_1$, co umożliwia jego selekcję w eksperymentach np. poprzez zastosowanie odpowiedniej przesłony.

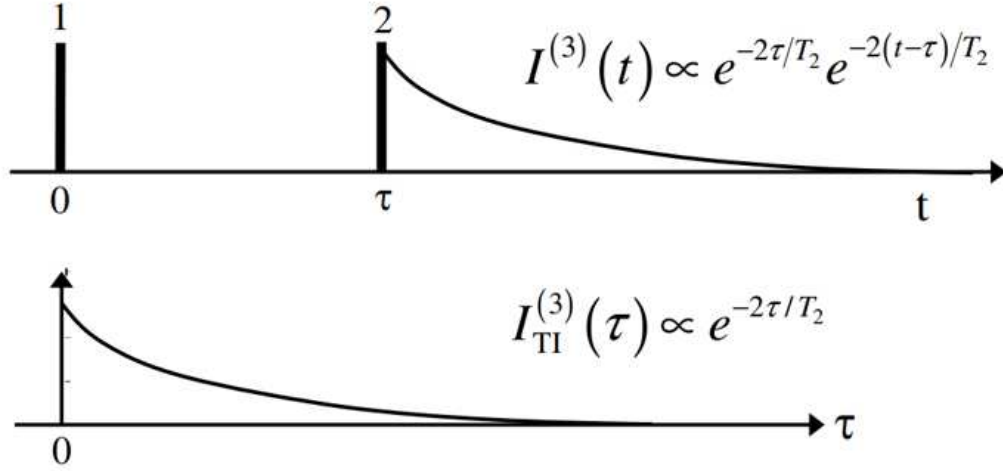


Rysunek 7.1: Schemat konfiguracji wiązek w eksperymencie FWM, z zaznaczonym kierunkiem emisji sygnału mieszania czterech fal.

Rozwiązując układ równań (7.15) z tak zadany pole elektryczny (7.16) można wyliczyć czasową zależność sygnału mieszania czterech fal [92]:

$$P_{221}^{(3)} \sim \mu^4 E_1 E_2^2 \Theta(t - \tau) e^{-(t-\tau)/T_2} e^{(-\tau/T_2)} e^{(-i\omega(t-\tau))} e^{(-i\omega\tau)} \quad (7.19)$$

W przypadku pojedynczego przejścia optycznego faza sygnału ewoluuje z konkretną częstotliwością i wyraża się przez człony zaznaczone na czerwono. Sytuację tę przedstawiono na Rys. 7.2



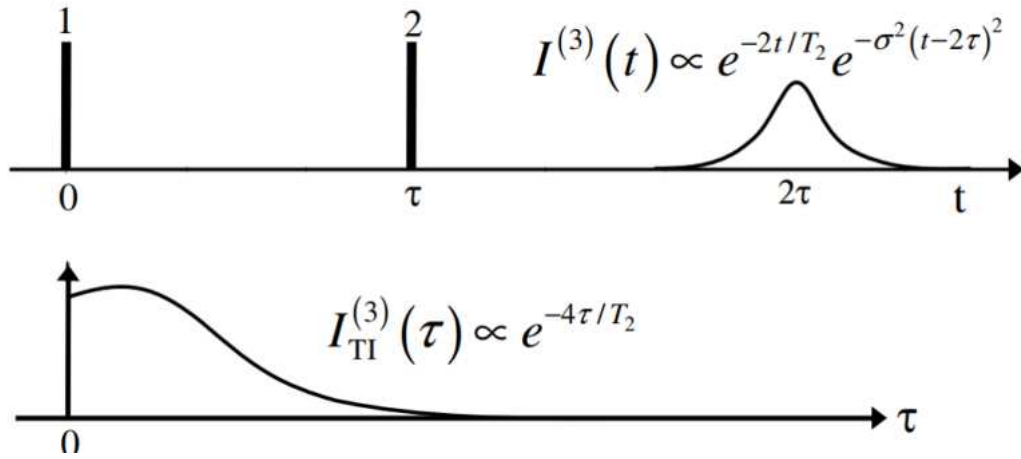
Rysunek 7.2: Dynamika sygnału FWM w przypadku dla pojedynczego przejścia optycznego. Przedruk za [76].

Widzimy wobec tego, że analizując zintegrowany czasowo sygnał FWM w funkcji przesunięcia między impulsami można wyznaczyć czas dekoherencji T_2 . Proces ten nazywany jest Zanikiem Precesji Swobodnej (ang. Free Induction Decay). Czas T_2 jest bezpośrednio związany z szerokością linii optycznej opisywalną funkcją Lorentza: $FWHM = \frac{2\hbar}{T_2}$, gdzie FWHM—szerokość połówkowa. Szerokość ta nazywana jest poszerzeniem jednorodnym.

W realnych sytuacjach bardzo często charakteryzowany optycznie obszar próbki cechuje się pewną niejednorodnością przestrzenną. W szczególności może to spowodować, że różne miejsca badanego materiału wykazują różne energie badanego przejścia optycznego. W takiej sytuacji próbkowany system kwantowy posiada pewien rozkład statystyczny energii ω zadany przykładowo rozkładem Gaussa, o szerokości σ . Szerokość ta nazywana jest poszerzeniem niejednorodnym. Ze względu na różne ω możemy zauważyć na podstawie równania (7.19), że polaryzacja w takim systemie zanika szybciej niż T_2 każdego indywidualnego przejścia optycznego, zwłaszcza gdy $\sigma \gg T_2^{-1}$.

Na wyznaczenie poszerzenia jednorodnego w takiej sytuacji pozwala w szczególności pomiar tzw. echa fotonowego. Zwróćmy uwagę, że zaznaczony w równaniu (7.19) na czerwono człon odpowiedzialny za ewolucję fazy zanika,

dla czasu równego podwójnej separacji między impulsami $t = 2\tau$. Prowadzi to do zwielokrotnienia intensywności sygnału FWM pochodzącego od przejść optycznych o różnych energiach. Jest to efekt echa fotonowego (ang. photon echo) i stanowi bezpośrednią analogię do efektu echa spinowego obserwowanego w eksperymentach rezonansu magnetycznego [73]. Sytuację tę przedstawiono na Rys. 7.3.

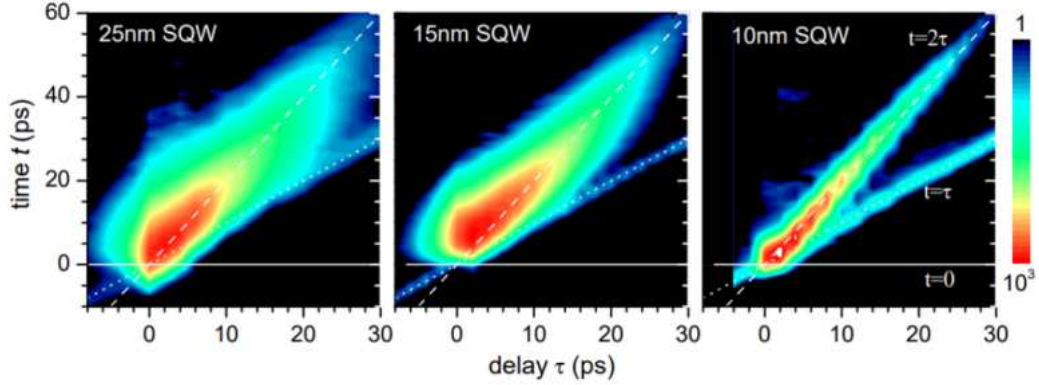


Rysunek 7.3: Dynamika sygnału FWM w przypadku dominującego poszerzenia niejednorodnego. Zintegrowana czasowo intensywność sygnału FWM zanika wykładniczo z czasem $T_2/4$ dla opóźnień dłuższych niż $1/\sigma$. Przedruk za [76].

W tym przypadku zintegrowany czasowo sygnał FWM również zanika w funkcji przesunięcia między impulsami ze stałą czasową proporcjonalną do T_2 , co ilustruje wszechstronność tego typu pomiarów umożliwiających pomiar jednorodnej szerokości przejścia optycznego nawet w obecności znaczącej niejednorodności. Analizując zanik sygnału w czasie można także bezpośrednio wyznaczyć poszerzenie niejednorodne σ , które jest odwrotnie proporcjonalne do szerokości czasowej sygnału echa fotonowego.

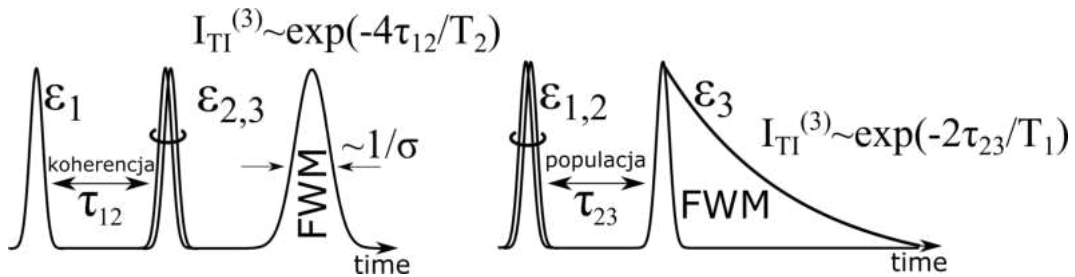
Technika ta znalazła szerokie zastosowania między innymi przy badaniach dynamiki ekscytonów w studniach kwantowych [84]. Przykładowo, przy pomiarach wykorzystujących kamerę smugową do rejestracji zaniku sygnału FWM w eksperymentach, w których sygnał FWM pochodzący od stanów ekscytonowych generowany był przez dwa energetycznie dostrojone ultraszybkie impulsy laserowe. Tego typu eksperyment przedstawiono na Rys. 7.4, gdzie autor przytaczanej pracy badał ekscytony ciężkodziurowe w studniach kwantowych

GaAs/(Al,Ga)As. Rysunek ilustruje również pojawianie się sygnału echa przy zwiększaniu niejednorodności badanego systemu.



Rysunek 7.4: Pomiar zaniku sygnału FWM ekscytonów w studniach kwantowych GaAs dla różnych wartości poszerzenia niejednorodnego zmierzony za pomocą kamery smugowej. Sygnał echa fotonowego w $t = 2\tau$. t — czas pomiaru, τ — opóźnienia pomiędzy impulsami lasera. Resztkowy sygnał drugiego impulsu widoczny dla $t = \tau$. Przedruk za [76]

W typowych doświadczeniach do generowania sygnału FWM wykorzystuje się trzy niezależne wiązki lasera impulsowego E_1, E_2, E_3 . Pozwala to na dokładniejszą kontrolę nad wektorem falowym sygnału propagującym się w kierunku $k = k_2 + k_3 - k_1$, co odpowiada dyfrakcji trzeciej wiązki na siatce interferencyjnej pochodzącej od pierwszych dwóch impulsów. W takim przypadku separacja czasowa między ostatnimi dwoma impulsami $\tau_{23} = 0$. Dodatkową zaletą ze stosowania 3 wiązek jest możliwość zmiany tego przesunięcia przy jednoczesnym zachowaniu zerowego opóźnienia pomiędzy pierwszymi dwoma impulsami $\tau_{12} = 0$.



Rysunek 7.5: Konfiguracje wiązek laserowych w eksperymencie FWM próbującym zanik koherencji (a) i populacji (b).

Można pokazać, że w tej sytuacji całkowity, zintegrowany czasowo sygnał jest proporcjonalny do wytworzonej w eksperymencie populacji. Jego dynamika w funkcji opóźnienia τ_{23} odpowiada zanikowi populacji i pozwala na wyznaczenie czasu życia T_1 [75, 80]. Przypadki te zilustrowano na Rys. 7.5.

Heterodynowa Spektroskopia Mieszania Czterech Fal

Do tej pory rozważano pomiary Mieszania Czterech Fal z separacją przestrzenną wiązek laserowych, w których selekcja sygnału opierała się na warunku dopasowania ich wektorów falowych (fazy, $k_{FWM} = 2k_2 - k_1$). Takie podejście można zastosować w przypadku, gdy badany materiał cechuje się odpowiednią jednorodnością przestrzenną. W szczególności minimalny rozmiar generowanej przez impulsy laserowe siatki dyfrakcyjnej wynosi nawet dziesiątki μm , ponieważ musi znacznie przekraczać długość fali świetlnej w materiale. Kolejnym ograniczeniem jest również to, że przy pomiarach mikroskopowych wiązki laserowe są współbieżne, co uniemożliwia ich separację ze względu na kąt padania. W efekcie kątowno-rozdzielcze pomiary FWM nie są możliwe dla nanostruktur typu kropki kwantowe, centra barwne, czy eksfoliowane płatki materiałów warstwowych w tym dichalkogenki metali przejściowych.

Alternatywą dla eksperymentów, w których używane wiązki laserowe mają różne wektory falowe stanowią pomiary, dla których warunek dopasowania fazowego osiągany jest poprzez odpowiednie przesunięcie częstotliwości stosowanych wiązek oraz detekcję heterodynową. Jest to podstawa tzw. heterodynowej spektroskopii mieszania czterech fal (ang. Heterodyne Four-Wave-Mixing Spectroscopy).

Najprostszy przypadek eksperymentu do wygenerowania sygnału mieszania czterech fal wykorzystuje się dwie wiązki lasera impulsowego (E_1, E_2) przesunięte w częstotliwości oraz jedną wiązkę referencyjną o wyjściowej częstotliwości.

Przesunięcie częstotliwości wiązek (E_1, E_2) generowane jest poprzez ich dyfrakcję z zachowaniem warunku Bragga na dwóch modulatorach akustooptycznych (ang. Acusto-Optic Modulator, AOM), pracujących z częstotliwościami Ω_1, Ω_2 . W pierwszym rzędzie ugięcie powoduje to zmianę częstotliwości wiązek $\omega_{1,2} = \omega + \Omega_{1,2}$.

W takim wypadku sygnał FWM generowany przez wiązki E_1, E_2 jest przesunięty względem wyjściowej częstotliwości o $2\Omega_2 - \Omega_1$:

$$P_{221}^{(3)*} \sim E_1^*(t)E_2^2(t) \sim e^{-i\omega + \Omega_{FWM}t} \quad (7.20)$$

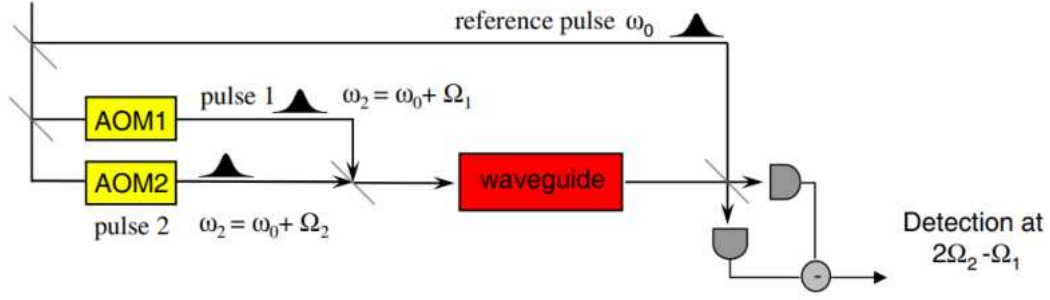
W detekcji heterodynowej poszukiwany sygnał optyczny E_S , który oscyluje z częstotliwością przesuniętą względem wiązki referencyjnej E_R o ω_2 jest z nią interferowany na płycie półprzepuszczalnej. Następnie rejestrowany jest przy pomocy dwóch fotodiod A i B zgodnie ze schematem pokazanym na Rys. 7.6. Intensywność mierzonego sygnału wyraża się wtedy wzorem:

$$\begin{aligned} I_{\frac{A}{B}} &= \frac{1}{2}|E_R + E_S|^2 \\ &= \frac{1}{2}(E_R + E_S)^*(E_R + E_S) \\ &= \frac{1}{2}(|E_R|^2 + |E_S|^2) \pm Re(E_R^*E_S) \end{aligned} \quad (7.21)$$

i zawiera człony związane z absolutną intensywnością wiązki E_S i wiązki referencyjnej, jak również człon interferencyjny. Odejmując sygnał mierzony na różnych fotodiodach w tzw. trybie detekcji zbalansowanej można wyznaczyć intensywność członu interferencyjnego:

$$I_A - I_B = Re(E_R^*E_S), \quad (7.22)$$

który oscyluje z częstotliwością ω_s . W pomiarach sygnału mieszania czterech fal otrzymuje się go poprzez filtrację zarejestrowanego w ten sposób sygnału elektrycznego za pomocą wysokoczęstotliwościowego wzmacniacza fazoczułego pracującego z odpowiednią częstotliwością Ω_{FWM} . Wyznaczyć można w ten sposób dynamikę sygnału FWM w funkcji opóźnienia wiązek E_1, E_2 (τ) jak również w funkcji czasu t związanego z opóźnieniem wiązki referencyjnej [76]. Schemat tego typu eksperymentu zamieszczono na Rys. 7.6, a bardziej szczegółowe wyprowadzenia i praktyczne aspekty podobnych doświadczeń można znaleźć w [76].



Rysunek 7.6: Schemat dwuimpulsowego eksperymentu FWM przy heterodynowej detekcji za pomocą fotodiod podłączonych do fazoczułego wzmacniacza. Przedruk za [76].

Heterodynowa Interferometria Spektralna

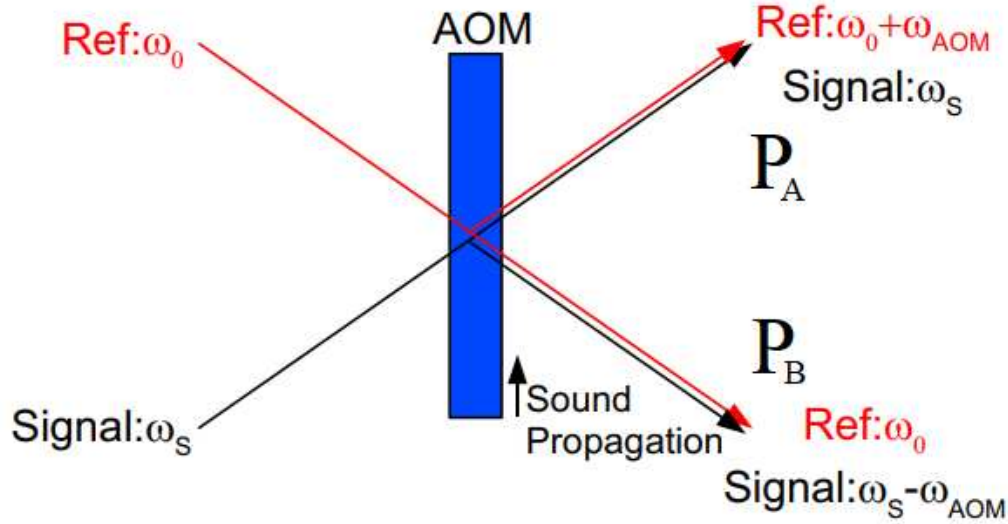
W celu umożliwienia pomiarów FWM na pojedynczych kropkach kwantowych opisana w poprzedniej sekcji technika została rozbudowana we wczesnych latach dwutysięcznych przez W. Langbeina i B. Pattona [96]. Zaproponowali oni wykorzystanie w pomiarach mieszania czterech fal techniki spektralnej interferometrii fazowej [97] do jednoczesnego próbkowania sygnału pochodzącego od różnych emiterów kwantowych. Poniżej zamieszczono krótkie omówienie jak otrzymywane są widma sygnału mieszania czterech fal w tego typu eksperymentach na podstawie [93, 97].

Podobnie jak w uprzednio omawianym przypadku częstotliwość impulsowych wiązek laserowych E_1, E_2 służących do wygenerowania sygnału mieszania czterech fal jest modulowana za pomocą AOM: $\omega_1 = \omega_0 + \Omega_1$ i $\omega_2 = \omega_0 + \Omega_2$, gdzie ω_0 — wyjściowa częstotliwość lasera. Biegają one współliniowo i kierowane są na próbkę z wykorzystaniem obiektywu mikroskopowego. Oprócz tego wykorzystywana w eksperymencie impulsowa wiązka referencyjna E_R (o wyjściowej częstotliwości ω_0) także ogniskowana jest na próbce, ale jej ognisko jest przesunięte względem wiązek pomiarowych o kilkanaście mikrometrów, tak by nie obejmowało badanej nanostruktury, np. poza płatek monowarstwy w przypadku pomiarów TMDs [28].

Wygenerowany sygnał mieszania czterech fal propaguje się zgodnie z kierunkiem wiązek E_1, E_2 . Zbiorczo oznaczmy tę wiązkę jako wiązkę próbkującą E_S . Następnie E_S i E_R kierowane są na modulator akustooptyczny.

Schemat detekcji opiera się na mieszanii optycznym wiązki próbkującej oraz referencyjnej za pomocą modulatora akustooptycznego działającego z

ustaloną częstotliwością Ω_{AOM} . Proces ten został schematycznie zilustrowany na Rys. 7.7.



Rysunek 7.7: Mieszanie optyczne sygnału z wiązką referencyjną za pomocą modulatora akusto-optycznego pracującego z częstotliwością Ω_{AOM} . Przedruk za [93].

W eksperymencie wiązki wychodzące z AOM P_A i P_B kierowane są do spektrometru i oddzielnie obrazowane na górnej i dolnej połowie matrycy kamery CCD, co umożliwia jednoczesny pomiar ich widm spektralnych.

Dyfrakcja wiązki optycznej na modulatorze akustooptycznym w pierwszym rzędzie ugięcia powoduje zmianę jej częstotliwości o częstotliwość pracy AOM, przy czym znak efektu zależy od względnego kierunku propagacji wiązki i fali akustycznej w kryształach modulatora zgodnie ze schematem z Rys. 7.7. W takiej sytuacji częstotliwość wiązki referencyjnej w kierunku P_A zwiększa się o częstotliwość pracy AOM ω_{AOM} i propaguje się współbieżnie z nieugiętą wiązką sygnału, której częstotliwości się nie zmieniła. Analogicznie w kierunku P_B propaguje się wiązka referencyjna o niezmienionej częstotliwości oraz wiązka sygnału o częstotliwości mniejszej o ω_{AOM} .

Spektralna interferometria fazy polega na pomiarze interferogramu sygnału o poszukiwanej formie pola elektrycznego E_S z referencją zadaną znanym polem elektrycznym E_R .

W celu zaobserwowania na kamerze CCD widm interferencyjnych konieczna jest wobec tego zgodność częstotliwości: $\omega_S = \omega_0 + \omega_{AOM}$.

Zmiana częstotliwości AOM umożliwia w ten sposób pomiar interferogramów wiązki referencyjnej z sygnałem o częstotliwości spełniającej ten warunek. Przykładowo, w sytuacji, gdy $\Omega_{AOM} = 2\Omega_2 - \Omega_1$ mierzony jest interferogram sygnału FWM. Formalne wyprowadzenia pokazujące jak za pomocą modulacji AOM i pomiaru spektroskopowego osiąga się filtrację sygnału o zadanej częstotliwości można znaleźć w [76].

W ogólności metoda ta umożliwia również bezpośredni pomiar E_1 i E_2 , jeśli Ω_{AOM} równe jest Ω_1 lub Ω_2 . Możliwy jest także pomiar wyższych rzędów polaryzacji np. polaryzacji piątego rzędu $\Omega_{AOM} = 3\Omega_2 - 2\Omega_1$ (Mieszanie Sześciu Fal, ang. Six-Wave-Mixing), zaś jedynym ograniczeniem na $\Omega_{AOM} = l_1\Omega_1 + l_2\Omega_2$ jest warunek $l_1 + l_2 = 1$.

Podobnie jak w przypadku mieszania wiązek za pomocą płytki półprzepuszczającej omawianego w poprzedniej sekcji, widma interferencyjne otrzymuje się poprzez odjęcie tak zmierzonych wiązek P_A i P_B :

$$S_{FWM}(\omega) = P_A - P_B = 2\text{Re}(E_S(\omega)E_R^*(\omega)) \quad (7.23)$$

Ważne jest, by rozdzielczość spektralna stosowanego monochromatora umożliwiała obserwację oscylacji interferencyjnych pomiędzy sygnałem i referencją. Okres oscylacji jest w szczególności zależny od różnicy faz E_S i E_R . W eksperymentach wprowadza się wobec tego dodatkowe przyspieszenie wiązki referencyjnej względem poszukiwanego sygnału. Przykładowo, przy interferencji dwóch impulsów światła o centralnej długości fali $\lambda = 1\mu\text{m}$, przyspieszenie jednego z nich o 3 ps (różnica 1 mm w drogach optycznych) skutkuje okresem widmowych oscylacji rzędu 1 nm. W pomiarach referencja jest zwykle przyspieszona o kilkadziesiąt fs (τ_R) względem impulsu sondującego E_2 i ustalona podczas skanów opóźnieniem wiązki sondującej τ_{12} . Okres jej interferencji z sygnałem echa fotonowego (które jest dodatkowo opóźnione o τ_{12} względem wiązki sondującej) jest mniejszy dla większych opóźnień τ_{12} i należy pamiętać, żeby rozdzielczość spektrometru pozwalała na ich pomiar dla szczególnie długich opóźnień.

Wyrażenie opisujące interferencję sygnału i referencji $E_S(\omega)E_R^*(\omega)$ jest w ogólności funkcją zespoloną i znając postać impulsu referencyjnego można z niego otrzymać zarówno amplitudę jak i fazę sygnału w funkcji częstotliwości (energii). W praktyce zakłada się zwykle postać impulsu referencyjnego, w której widmo amplitudy pola elektrycznego jest dane jako pierwiastek ze

zmierzonego widma jego intensywności I_R , a faza jest stała, z dokładnością do wcześniej opisanego przyspieszenia τ_R : $E_R(\omega, \tau_R) = \sqrt{I_R} e^{-i\omega_0 \tau_R}$.

Zależność czasową sygnału można wtedy wyznaczyć za pomocą odwrotnej transformaty Fouriera: $E_S(t) = F^{-1}(E_S(\omega))$.

W eksperymencie mamy dostęp jedynie do części rzeczywistej członu interferencyjnego

$$S_{FWM}(\omega, \tau_R) = 2\text{Re}(E_S(\omega)E_R^*(\omega))e^{i\omega_0 \tau_R} = f(\omega)e^{i\omega_0 \tau_R} \quad (7.24)$$

Jego odwrotna transformata Fouriera generuje wobec tego dwa komponenty symetryczne w czasie względem τ_R : $S_{FWM}(t) = F^{-1}(S_{FWM}(\omega)) = f(t - \tau_R) + f(-t - \tau_R)$

Aby wyznaczyć widmo sygnału mieszania czterech fal korzysta się w takiej sytuacji z warunku przyczynowości, ponieważ w realnej sytuacji nie spodziewamy się żadnego sygnału przed przyjściem wcześniejszej z interferowanych wiązek [97]. Stąd pod uwagę brany jest jedynie komponent $f(t - \tau_R)$, co matematycznie odpowiada przemnożeniu przez funkcję theta Heavyside'a.

Ostatecznie związek poszukiwanego widma sygnału mieszania czterech fal ze zmierzonym interferogramem ma postać:

$$\tilde{S}_{FWM}(\omega) = \frac{F(\Theta(t)F^{-1}(S_{FWM}(\omega)))}{\sqrt{I_R(\omega)}} \quad (7.25)$$

Końcowe spektrum dane jest funkcją zespoloną i zawiera informację zarówno o amplitudzie jak i fazie sygnału FWM. Może być analizowane zarówno w funkcji częstotliwości (energii) jak i czasu po zastosowaniu odwrotnej transformaty Fouriera.

Dodatek: współczynniki załamania wykorzystane w symulacjach macierzy przejścia

	Współczynnik załamania		
Długość fali (μm)	Si [38]	SiO ₂ [39]	hBN [37]
0.400	4.275	1.558	2.220
0.410	4.380	1.557	2.211
0.420	4.410	1.555	2.203
0.430	4.440	1.554	2.196
0.440	4.470	1.553	2.189
0.450	4.475	1.552	2.183
0.460	4.480	1.552	2.177
0.470	4.485	1.551	2.172
0.480	4.490	1.550	2.167
0.490	4.480	1.549	2.163
0.500	4.470	1.549	2.158
0.510	4.465	1.548	2.154
0.520	4.460	1.548	2.151
0.530	4.435	1.547	2.147
0.540	4.410	1.546	2.144
0.550	4.385	1.546	2.141
0.560	4.360	1.546	2.138
0.570	4.338	1.545	2.135
0.580	4.317	1.545	2.133
0.590	4.295	1.544	2.130
0.600	4.273	1.544	2.128
0.610	4.252	1.543	2.126
0.620	4.230	1.543	2.124
0.630	4.210	1.543	2.122
0.640	4.190	1.542	2.120
0.650	4.170	1.542	2.118
0.660	4.150	1.542	2.116
0.670	4.130	1.541	2.115
0.680	4.110	1.541	2.113
0.690	4.090	1.541	2.112

	Współczynnik załamania		
Długość fali (μm)	Si [38]	SiO ₂ [39]	hBN [37]
0.700	4.070	1.541	2.110
0.710	4.050	1.540	2.109
0.720	4.030	1.540	2.108
0.730	4.010	1.540	2.106
0.740	3.990	1.540	2.105
0.750	3.970	1.539	2.104
0.760	3.950	1.539	2.103
0.770	3.930	1.539	2.102
0.780	3.918	1.539	2.101
0.790	3.907	1.539	2.100
0.800	3.895	1.538	2.099
0.810	3.883	1.538	2.098
0.820	3.872	1.538	2.098
0.830	3.860	1.538	2.097
0.840	3.845	1.538	2.096
0.850	3.830	1.537	2.095
0.860	3.815	1.537	2.094
0.870	3.800	1.537	2.094
0.880	3.785	1.537	2.093
0.890	3.770	1.537	2.092
0.900	3.755	1.537	2.092
0.910	3.740	1.536	2.091
0.920	3.725	1.536	2.091
0.930	3.710	1.536	2.090
0.940	3.695	1.536	2.089
0.950	3.680	1.536	2.089
0.960	3.671	1.536	2.088
0.970	3.663	1.535	2.088
0.980	3.654	1.535	2.087
0.990	3.645	1.535	2.087

Dorobek naukowy

Lista artykułów opublikowanych w czasopismach recenzowanych:

- **A. Rodek**, T. Hahn, J. Kasprzak, T. Kazimierczuk, K. Nogajewski, K. E. Polczyńska, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Kuhn, P. Machnikowski, M. Potemski, D. Wigger i P. Kossacki *Local field effects in ultrafast light-matter interaction measured by pump-probe spectroscopy of monolayer MoSe₂*. **Nanophotonics**, 10(10), 2717-2728 (2021) [↗](#)
- **A. Rodek**, K. Oreszczuk, T. Kazimierczuk, J. Howarth, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Potemski i P. Kossacki *Interactions and ultrafast dynamics of exciton complexes in a monolayer semiconductor with electron gas*. **Nanophotonics**, 13(4), 487-497 (2024) [↗](#)
- **A. Rodek**, T. Hahn, J. Howarth, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Potemski, P. Kossacki, D. Wigger i J. Kasprzak *Controlled coherent-coupling and dynamics of exciton complexes in a MoSe₂ monolayer*. **2D Materials**, 10(2), 025027 (2023) [↗](#)
- **A. Rodek**, T. Kazimierczuk, P. Starzyk, P. Kossacki *Single-Mode-Fiber-Based Mach-Zehnder Interferometer Setup for Correlation Measurements for Single CdTe/ZnTe Quantum Dots*. **Acta Physica Polonica A** 132 (2), 379-382 (2017) [↗](#)
- **A. Rodek**, T. Kazimierczuk, A. Bogucki, T. Smoleński, W. Pacuski, P. Kossacki *Readout of a dopant spin in the anisotropic quantum dot with a single magnetic ion*. **Journal of Physics: Condensed Matter** 31 (45), 455301 (2019) [↗](#)

- P. Wojnar, M. Szymura, Ł. Kłopotowski, **A. Rodek**, T. Kazimierczuk, P. Kossacki, K. Fronc, M. Wiater, S. Chusnutdinow, J. Kossut *Copper Doping of Low-Dimensional Se-Based Semiconductor Structures Grown by Molecular Beam Epitaxy*. **The Journal of Physical Chemistry C** 123 (32), 19938-19944 (2019) [↗](#)
- M. Szymura, Ł. Kłopotowski, P. Wojnar, P. Baranowski, K. Fronc, **A. Rodek**, T. Kazimierczuk, J. Kossut *Influence of copper dopants on the photoluminescence of single CdTe quantum dots*. **Journal of Applied Physics** 127, 024306 (2020) [↗](#)
- Le Van Khoi, W. Dobrowolski, T. Kazimierczuk, **A. Rodek**, P. Kossacki, R. R. Galazka, W. Zawadzki *Spin glass behavior and colossal negative magnetoresistance of the $p\text{-Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ strongly doped with phosphorus*. **Phys. Rev. B** 101, 054440 (2020) [↗](#)
- 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, i P. Kossacki *Narrow Excitonic Lines and Large-Scale Homogeneity of Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers Grown by Molecular Beam Epitaxy on Hexagonal Boron Nitride*. **Nano Letters** 20 (5), 3058-3066 (2020) [↗](#)
- A. Bogucki, Ł. Zinkiewicz, Ma. Grzeszczyk, W. Pacuski, K. Nogajewski, T. Kazimierczuk, **A. Rodek**, J. Suffczyński, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Wasylczyk, M. Potemski i P. Kossacki *Ultra-long-working-distance spectroscopy of single nanostructures with aspherical solid immersion microlenses*. **Light: Science & Applications** 9, 48 (2020) [↗](#)
- K. Oreszczuk, J. Slawinska, **A. Rodek**, M. Potemski, C. Skierbiszewski i P. Kossacki *Hybrid electroluminescent devices composed of (In,Ga)N micro-LEDs and monolayers of transition metal dichalcogenides*. **Nano-scale**, 14, 17271-17276 (2022) [↗](#)
- K. Oreszczuk, **A. Rodek**, M. Goryca, T. Kazimierczuk, M. Raczynski, J. Howarth, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Potemski, i P. Kossacki, *Enhancement of electron magnetic susceptibility due to many-body interactions in monolayer MoSe_2* . **2D Materials**, 10(4), 045019 (2023) [↗](#)

- K. Oreszczuk, W. Pacuski, **A. Rodek**, M. Raczynski, T. Kazimierczuk, K. Nogajewski, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Potemski, P. Kossacki *Short excitonic lifetimes of MoSe₂ monolayers grown by molecular beam epitaxy on the hexagonal boron nitride*. **2D Materials**, 11(2), 025029 (2024) 

Lista osobiście wygłoszonych referatów na konferencjach międzynarodowych:

- *Excitation spectroscopy of a CdSe/ZnSe quantum dot with a single Fe²⁺ ion* E-MRS Fall Meeting 2018, 17-20.09 2018, Warszawa, Polska
- *Ultrafast studies of exciton dynamics in hBN/MoSe₂/hBN heterostructures by degenerate pump-probe experiments* 48th International School & Conference on the Physics of Semiconductors ”Jaszowiec 2019” 8-14.06.2019, Jaszowiec, Polska,
- *Ultrafast studies of exciton dynamics in hBN/MoSe₂/hBN heterostructures by degenerate pump-probe experiments* OPTO 2019 23-27.07.2019 Toruń, Polska
- *Exciton-exciton interactions in MoSe₂ probed by nonlinear spectroscopy in charge-tunable device* International School & Conference on the Physics of Semiconductors ”Jaszowiec 2021” 01-10.09.2021 Jaszowiec, Polska,
- *Controlled Coherent Coupling and Dynamics of Excitons in a Monolayer Semiconductor* International School & Conference on the Physics of Semiconductors ”Jaszowiec 2022” 4 – 10.06 2022 Jaszowiec, Polska
- *Controlled Coherent Coupling and Dynamics of Excitons in a Monolayer Semiconductor* International Conference on the Physics of Semiconductors ICPS 2022, 27-30.06 2022 Sydney, Australia
- *Ultra-long working distance spectroscopy of single nanostructures with aspherical solid immersion micro-lenses* International Conference on the Physics of Semiconductors ICPS 2022 27-30.06 2022, Sydney, Australia

- *Ultrafast studies of exciton dynamics in the presence of free carriers in MoSe₂* 2D Materials Workshop 24-26.10 2022, Warszawa, Polska
- *Controlled Coherent Coupling and Dynamics of Excitons in a Monolayer Semiconductor* 25th International Conference on the Electronic Properties of Two-Dimensional Systems (EP2DS-25) and 21st International Conference on Modulated Semiconductor Structures (MSS-21) 9-14.07 2023, Grenoble, Francja
- *Interactions and ultrafast dynamics of exciton complexes in monolayer MoSe₂ with electron gas* 2D Materials Workshop 15-17.11 2023, Grenoble, Francja
- *Interactions and Ultrafast Dynamics of Exciton Complexes in a Monolayer Semiconductor with Electron Gas* International Conference on the Physics of Semiconductors ICPS 2024, 28.07-02.08 2024, Ottawa, Kanada
- *Hybrid Electroluminescence Device Generating On-Demand Single Photons at Room Temperature* International Conference on the Physics of Semiconductors ICPS 2024, 28.07-02.08 2024, Ottawa, Kanada

Bibliografia

1. J. Wilson & A. Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics* **18**, 193–335.  (1969) (str. 9).
2. G. Wang, A. Chernikov, M. M. Glazov, T. F. Heinz, X. Marie, T. Amand & B. Urbaszek. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. *Rev. Mod. Phys.* **90**, 021001.  (2 2018) (str. 10, 11, 13).
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva & A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666–669.  (2004) (str. 10).
4. A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. S. J. van der Zant & G. A. Steele. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. *2D Materials* **1**, 011002.  (2014) (str. 10).
5. D. Wickramaratne, F. Zahid & R. K. Lake. Electronic and thermoelectric properties of few-layer transition metal dichalcogenides. *The Journal of Chemical Physics* **140**, 124710.  (mar. 2014) (str. 10).
6. K. Kośmider, J. W. González & J. Fernández-Rossier. Large spin splitting in the conduction band of transition metal dichalcogenide monolayers. *Phys. Rev. B* **88**, 245436.  (24 2013) (str. 10).
7. M. R. Molas, C. Faugeras, A. O. Slobodeniuk, K. Nogajewski, M. Bartos, D. M. Basko & M. Potemski. Brightening of dark excitons in monolayers of semiconducting transition metal dichalcogenides. *2D Materials* **4**, 021003.  (2017) (str. 11).

8. J. H. Davies. *The Physics of Low-dimensional Semiconductors: An Introduction*  (Cambridge University Press, 1997) (str. 12).
9. M. Goryca, J. Li, A. V. Stier, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Courtade, S. Shree, C. Robert, B. Urbaszek, X. Marie & S. A. Crooker. Revealing exciton masses and dielectric properties of monolayer semiconductors with high magnetic fields. *Nature Communications* **10**, 4172.  (2019) (str. 12, 20, 54).
10. J. S. Blakemore. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide. *Journal of Applied Physics* **53**, R123–R181.  (paż. 1982) (str. 12).
11. C. Robert, B. Han, P. Kapuscinski, A. Delhomme, C. Faugeras, T. Amand, M. R. Molas, M. Bartos, K. Watanabe, T. Taniguchi, B. Urbaszek, M. Potemski & X. Marie. Measurement of the spin-forbidden dark excitons in MoS₂ and MoSe₂ monolayers. *Nature Communications* **11**, 4037.  (2020) (str. 13).
12. M Baranowski, A Surrente, D. K. Maude, M Ballottin, A. A. Mitiglu, P. C. M. Christianen, Y. C. Kung, D Dumcenco, A Kis & P Plochocka. Dark excitons and the elusive valley polarization in transition metal dichalcogenides. *2D Materials* **4**, 025016.  (2017) (str. 13, 45).
13. M. Koperski, M. R. Molas, A. Arora, K. Nogajewski, A. O. Slobodeniuk, C. Faugeras & M. Potemski. Optical properties of atomically thin transition metal dichalcogenides: observations and puzzles. *Nanophotonics* **6**, 1289–1308.  (2017) (str. 13).
14. 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 & B. Urbaszek. Excitonic Linewidth Approaching the Homogeneous Limit in MoS₂-Based van der Waals Heterostructures. *Phys. Rev. X* **7**, 021026.  (2 2017) (str. 13).
15. K. Kheng, R. T. Cox, M. Y. d'Aubigné, F. Bassani, K. Saminadayar & S. Tatarenko. Observation of negatively charged excitons X^- in semiconductor quantum wells. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1752–1755.  (11 1993) (str. 14, 22).

16. P Kossacki. Optical studies of charged excitons in II–VI semiconductor quantum wells. *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, R471.  (2003) (str. 14, 22, 61, 62).
17. J. S. Ross, S. Wu, H. Yu, N. J. Ghimire, A. M. Jones, G. Aivazian, J. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, W. Yao & X. Xu. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. *Nature Communications* **4**, 1474.  (2013) (str. 14).
18. A. M. Jones, H. Yu, N. J. Ghimire, S. Wu, G. Aivazian, J. S. Ross, B. Zhao, J. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, W. Yao & X. Xu. Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer WSe₂. *Nature Nanotechnology* **8**, 634–638.  (2013) (str. 14).
19. M. Sidler, P. Back, O. Cotlet, A. Srivastava, T. Fink, M. Kroner, E. Demler & A. Imamoglu. Fermi polaron-polaritons in charge-tunable atomically thin semiconductors. *Nature Physics* **13**, 255–261.  (2017) (str. 14).
20. D. K. Efimkin & A. H. MacDonald. Many-body theory of trion absorption features in two-dimensional semiconductors. *Phys. Rev. B* **95**, 035417.  (3 2017) (str. 14).
21. Y.-W. Chang & D. R. Reichman. Many-body theory of optical absorption in doped two-dimensional semiconductors. *Phys. Rev. B* **99**, 125421.  (12 2019) (str. 14).
22. M. M. Glazov. Optical properties of charged excitons in two-dimensional semiconductors. *The Journal of Chemical Physics* **153**, 034703.  (lip. 2020) (str. 14).
23. J. Wang, I. Verzhbitskiy & G. Eda. Electroluminescent Devices Based on 2D Semiconducting Transition Metal Dichalcogenides. *Advanced Materials* **30**, 1802687.  (2018) (str. 14).
24. K. Oreszczuk, J. Slawinska, A. Rodek, M. Potemski, C. Skierbiszewski & P. Kossacki. Hybrid electroluminescent devices composed of (In,Ga)N micro-LEDs and monolayers of transition metal dichalcogenides. *Nanoscale* **14**, 17271–17276.  (46 2022) (str. 14).
25. G. Moody, J. Schaibley & X. Xu. Exciton dynamics in monolayer transition metal dichalcogenides. *J. Opt. Soc. Am. B* **33**, C39–C49.  (2016) (str. 14, 44).

26. C. Robert, D. Lagarde, F. Cadiz, G. Wang, B. Lassagne, T. Amand, A. Balocchi, P. Renucci, S. Tongay, B. Urbaszek & X. Marie. Exciton radiative lifetime in transition metal dichalcogenide monolayers. *Phys. Rev. B* **93**, 205423.  (20 2016) (str. 14, 46).
27. A. Rodek, T. Hahn, J. Kasprzak, T. Kazimierzuk, K. Nogajewski, K. E. Połczyńska, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Kuhn, P. Machnikowski, M. Potemski, D. Wigger & P. Kossacki. Local field effects in ultrafast light–matter interaction measured by pump-probe spectroscopy of monolayer MoSe₂. *Nanophotonics* **10**, 2717–2728.  (2021) (str. 15, 25, 38, 41, 43).
28. T. Jakubczyk, V. Delmonte, M. Koperski, K. Nogajewski, C. Faugeras, W. Langbein, M. Potemski & J. Kasprzak. Radiatively Limited Dephasing and Exciton Dynamics in MoSe₂ Monolayers Revealed with Four-Wave Mixing Microscopy. *Nano Letters* **16**, 5333–5339.  (2016) (str. 15, 74, 82, 113).
29. 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 & B. Urbaszek. Excitonic Linewidth Approaching the Homogeneous Limit in MoS₂-Based van der Waals Heterostructures. *Phys. Rev. X* **7**, 021026.  (2 2017) (str. 17).
30. A. Raja, L. Waldecker, J. Zipfel, Y. Cho, S. Brem, J. D. Ziegler, M. Kulig, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Malic, T. F. Heinz, T. C. Berkelbach & A. Chernikov. Dielectric disorder in two-dimensional materials. *Nature Nanotechnology* **14**, 832–837.  (2019) (str. 17).
31. A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. S. J. van der Zant & G. A. Steele. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. *2D Materials* **1**, 011002.  (2014) (str. 18).
32. L. Wang, I. Meric, P. Y. Huang, Q. Gao, Y. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, L. M. Campos, D. A. Muller, J. Guo, P. Kim, J. Hone, K. L. Shepard & C. R. Dean. One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material. *Science* **342**, 614–617.  (2013) (str. 19).

33. K. F. Mak, K. He, C. Lee, G. H. Lee, J. Hone, T. F. Heinz & J. Shan. Tightly bound trions in monolayer MoS₂. *Nature Materials* **12**, 207–211.  (2013) (str. 19).
34. T. Smoleński, O. Cotlet, A. Popert, P. Back, Y. Shimazaki, P. Knüppel, N. Dietler, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Kroner & A. Imamoglu. Interaction-Induced Shubnikov–de Haas Oscillations in Optical Conductivity of Monolayer MoSe₂. *Phys. Rev. Lett.* **123**, 097403.  (9 2019) (str. 20, 31).
35. G. Scuri, Y. Zhou, A. A. High, D. S. Wild, C. Shu, K. De Greve, L. A. Jauregui, T. Taniguchi, K. Watanabe, P. Kim, M. D. Lukin & H. Park. Large Excitonic Reflectivity of Monolayer MoSe₂ Encapsulated in Hexagonal Boron Nitride. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 037402.  (3 2018) (str. 28, 37, 39).
36. P. Back, S. Zeytinoglu, A. Ijaz, M. Kroner. Realization of an Electrically Tunable Narrow-Bandwidth Atomically Thin Mirror Using Monolayer MoSe₂. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 037401.  (3 2018) (str. 28).
37. S.-Y. Lee, T.-Y. Jeong, S. Jung & K.-J. Yee. Refractive Index Dispersion of Hexagonal Boron Nitride in the Visible and Near-Infrared. *physica status solidi (b)* **256**, 1800417.  (3 2019) (str. 29, 118).
38. D. T. Pierce & W. E. Spicer. Electronic Structure of Amorphous Si from Photoemission and Optical Studies. *Phys. Rev. B* **5**, 3017–3029.  (8 1972) (str. 29, 118).
39. T. Radhakrishnan. Further studies on the temperature variation of the refractive index of crystals. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A* **33**, 22–34.  (3 1951) (str. 29, 118).
40. J. G. Roch, G. Froehlicher, N. Leisgang, P. Makk, K. Watanabe, T. Taniguchi & R. J. Warburton. Spin-polarized electrons in monolayer MoS₂. *Nature Nanotechnology* **14**, 432–436.  (3 2019) (str. 32).
41. J. McIntyre & D. Aspnes. Differential reflection spectroscopy of very thin surface films. *Surface Science* **24**, 417–434.  (3 1971) (str. 32).
42. B. Fluegel, N. Peyghambarian, G. Olbright, M. Lindberg, S. W. Koch, M. Joffe, D. Hulin, A. Migus & A. Antonetti. Femtosecond Studies of Coherent Transients in Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2588–2591.  (22 1987) (str. 35).

43. J. P. Sokoloff, M. Joffe, B. Fluegel, D. Hulin, M. Lindberg, S. W. Koch, A. Migus, A. Antonetti & N. Peyghambarian. Transient oscillations in the vicinity of excitons and in the band of semiconductors. *Phys. Rev. B* **38**, 7615–7621.  (11 1988) (str. 35).
44. T. Guenther, C. Lienau, T. Elsaesser, M. Glanemann, V. M. Axt, T. Kuhn, S. Eshlaghi & A. D. Wieck. Coherent Nonlinear Optical Response of Single Quantum Dots Studied by Ultrafast Near-Field Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 057401.  (5 2002) (str. 35).
45. F. Sotier, T. Thomay, T. Hanke, J. Korger, S. Mahapatra, A. Frey, K. Brunner, R. Bratschitsch & A. Leitenstorfer. Femtosecond few-fermion dynamics and deterministic single-photon gain in a quantum dot. *Nature Physics* **5**, 352–356.  (3 2009) (str. 35).
46. C. Brito Cruz, J. Gordon, P. Becker, R. Fork & C. Shank. Dynamics of spectral hole burning. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **24**, 261–269.  (3 1988) (str. 35).
47. G. Moody, C. Kavir Dass, K. Hao, C.-H. Chen, L.-J. Li, A. Singh, K. Tran, G. Clark, X. Xu, G. Berghäuser, E. Malic, A. Knorr & X. Li. Intrinsic homogeneous linewidth and broadening mechanisms of excitons in monolayer transition metal dichalcogenides. *Nature Communications* **6**, 8315.  (3 2015) (str. 37).
48. F. Katsch, M. Selig & A. Knorr. Exciton-Scattering-Induced Dephasing in Two-Dimensional Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **124**, 257402.  (25 2020) (str. 37).
49. C. Boule, D. Vaclavkova, M. Bartos, K. Nogajewski, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Potemski & J. Kasprzak. Coherent dynamics and mapping of excitons in single-layer MoSe₂ and WSe₂ at the homogeneous limit. *Phys. Rev. Mater.* **4**, 034001.  (3 2020) (str. 37, 74).
50. L. Schultheis, J. Kuhl, A. Honold & C. W. Tu. Ultrafast Phase Relaxation of Excitons via Exciton-Exciton and Exciton-Electron Collisions. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1635–1638.  (13 1986) (str. 37).
51. P. Stepanov, A. Vashisht, M. Klaas, N. Lundt, S. Tongay, M. Blei, S. Höfling, T. Volz, A. Minguzzi, J. Renard, C. Schneider & M. Richard. Exciton-Exciton Interaction beyond the Hydrogenic Picture in a MoSe₂

- Monolayer in the Strong Light-Matter Coupling Regime. *Phys. Rev. Lett.* **126**, 167401.  (16 2021) (str. 39).
52. V. Shahnazaryan, I. Iorsh, I. A. Shelykh & O. Kyriienko. Exciton-exciton interaction in transition-metal dichalcogenide monolayers. *Phys. Rev. B* **96**, 115409.  (11 2017) (str. 39).
 53. M. Wegener, D. S. Chemla, S. Schmitt-Rink & W. Schäfer. Line shape of time-resolved four-wave mixing. *Phys. Rev. A* **42**, 5675–5683.  (9 1990) (str. 40).
 54. T. Hahn, J. Kasprzak, P. Machnikowski, T. Kuhn & D. Wigger. Influence of local fields on the dynamics of four-wave mixing signals from 2D semiconductor systems. *New Journal of Physics* **23**, 023036.  (3 2021) (str. 40).
 55. G. Wang, E. Palleau, T. Amand, S. Tongay, X. Marie & B. Urbaszek. Polarization and time-resolved photoluminescence spectroscopy of excitons in MoSe₂ monolayers. *Applied Physics Letters* **106**, 112101.  (3 mar. 2015) (str. 44).
 56. 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 & X. Marie. Control of the Exciton Radiative Lifetime in van der Waals Heterostructures. *Phys. Rev. Lett.* **123**, 067401.  (6 2019) (str. 44).
 57. S. Dal Conte, F. Bottegoni, E. A. A. Pogna, D. De Fazio, S. Ambrogio, I. Bargigia, C. D’Andrea, A. Lombardo, M. Bruna, F. Ciccacci, A. C. Ferrari, G. Cerullo & M. Finazzi. Ultrafast valley relaxation dynamics in monolayer MoS₂ probed by nonequilibrium optical techniques. *Phys. Rev. B* **92**, 235425.  (23 2015) (str. 45).
 58. Q. Wang, S. Ge, X. Li, J. Qiu, Y. Ji, J. Feng & D. Sun. Valley Carrier Dynamics in Monolayer Molybdenum Disulfide from Helicity-Resolved Ultrafast Pump–Probe Spectroscopy. *ACS Nano* **7**, 11087–11093.  (3 2013) (str. 45).
 59. M. Z. Maialle, E. A. de Andrada e Silva & L. J. Sham. Exciton spin dynamics in quantum wells. *Phys. Rev. B* **47**, 15776–15788.  (23 1993) (str. 45).

60. T. Yu & M. W. Wu. Valley depolarization due to intervalley and intravalley electron-hole exchange interactions in monolayer MoS₂. *Phys. Rev. B* **89**, 205303.  (20 2014) (str. 45).
61. J. Zipfel, K. Wagner, M. A. Semina, J. D. Ziegler, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. M. Glazov & A. Chernikov. Electron recoil effect in electrically tunable MoSe₂ monolayers. *Phys. Rev. B* **105**, 075311.  (7 2022) (str. 46).
62. E. Lorchat, L. E. P. López, C. Robert, D. Lagarde, G. Froehlicher, T. Taniguchi, K. Watanabe, X. Marie & S. Berciaud. Filtering the photoluminescence spectra of atomically thin semiconductors with graphene. *Nature Nanotechnology* **15**, 283–288.  (3 2020) (str. 46).
63. A. Rodek, K. Oreszczuk, T. Kazimierczuk, J. Howarth, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Potemski & P. Kossacki. Interactions and ultrafast dynamics of exciton complexes in a monolayer semiconductor with electron gas. *Nanophotonics* **13**, 487–497.  (3 2024) (str. 48–51, 53–57, 59, 63, 64, 67).
64. P. Płochocka, P. Kossacki, J. Cibert, S. Tatarenko, C. Radzewicz & J. A. Gaj. Femtosecond Study of the Interplay between Excitons, Trions, and Carriers in (Cd,Mn)Te Quantum Wells. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 177402.  (17 2004) (str. 52).
65. P. Kossacki, P. Płochocka, W. Maslana, B. Piechal, A. Golnik, J. Cibert, S. Tatarenko & J. A. Gaj. *Femtosecond study of interplay between excitons, trions, and carriers in (Cd,Mn)Te quantum wells* w *Ultrafast Phenomena in Semiconductors and Nanostructure Materials IX* (red. K.-T. Tseng, J.-J. Song & H. Jiang) **5725** (SPIE, 2005), 275–284.  (str. 52).
66. A. Singh, G. Moody, S. Wu, Y. Wu, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus, X. Xu & X. Li. Coherent Electronic Coupling in Atomically Thin MoSe₂. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 216804.  (21 2014) (str. 52, 86).
67. K. Hao, L. Xu, P. Nagler, A. Singh, K. Tran, C. K. Dass, C. Schüller, T. Korn, X. Li & G. Moody. Coherent and Incoherent Coupling Dynamics between Neutral and Charged Excitons in Monolayer MoSe₂. *Nano Letters* **16**, 5109–5113.  (17 2016) (str. 52, 86).

68. M. Koch, R. Hellmann, G. Bastian, J. Feldmann, E. O. Göbel & P. Dawson. Enhanced energy and phase relaxation of excitons in the presence of bare electrons. *Phys. Rev. B* **51**, 13887–13890.  (19 1995) (str. 55).
69. T. Godde, D. Schmidt, J. Schmutzler, M. Aßmann, J. Debus, F. Withers, E. M. Alexeev, O. Del Pozo-Zamudio, O. V. Skrypka, K. S. Novoselov, M. Bayer & A. I. Tartakovskii. Exciton and trion dynamics in atomically thin MoSe₂ and WSe₂: Effect of localization. *Phys. Rev. B* **94**, 165301.  (16 2016) (str. 61).
70. P. Kossacki, V. Ciulin, J. Cibert, Y. Merle d’Aubigné, A. Arnoult, C. Bourgonon, A. Wasiela, S. Tatarenko, J.-L. Staehli, J. Ganière, B. Deveaud & J. Gaj. Oscillator strengths of charged excitons: combining magnetoabsorption and photoluminescence dynamics in semimagnetic quantum wells. *Journal of Crystal Growth* **214-215**, 837–841.  (17 2000) (str. 61).
71. B. Kim, Y. Luo, D. Rhodes, Y. Bai, J. Wang, S. Liu, A. Jordan, B. Huang, Z. Li, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Owen, S. Strauf, K. Barmak, X. Zhu & J. Hone. Free Trions with Near-Unity Quantum Yield in Monolayer MoSe₂. *ACS Nano* **16**, 140–147.  (17 2022) (str. 62).
72. A. Singh, G. Moody, K. Tran, M. E. Scott, V. Overbeck, G. Berghäuser, J. Schaibley, E. J. Seifert, D. Pleskot, N. M. Gabor, J. Yan, D. G. Mandrus, M. Richter, E. Malic, X. Xu & X. Li. Trion formation dynamics in monolayer transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B* **93**, 041401.  (4 2016) (str. 63, 66).
73. E. L. Hahn. Spin Echoes. *Phys. Rev.* **80**, 580–594.  (4 1950) (str. 72, 109).
74. A. Rodek, T. Hahn, J. Howarth, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Potemski, P. Kossacki, D. Wigger & J. Kasprzak. Controlled coherent-coupling and dynamics of exciton complexes in a MoSe₂ monolayer. *2D Materials* **10**, 025027.  (17 2023) (str. 72, 73, 76–78, 80, 83–88).
75. F. Fras, Q. Mermillod, G. Nogues, C. Hoarau, C. Schneider, M. Kamp, S. Höfling, W. Langbein & J. Kasprzak. Multi-wave coherent control of a solid-state single emitter. *Nature Photonics* **10**, 155–158.  (17 2016) (str. 72, 73, 111).

76. W. Langbein. Coherent optical spectroscopy of semiconductor nanostructures. *La Rivista del Nuovo Cimento* **33**, 255–312.  (17 2010) (str. 72, 85, 88, 102, 108–110, 112, 113, 115).
77. T. Hahn, D. Vaclavkova, M. Bartos, K. Nogajewski, M. Potemski, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Machnikowski, T. Kuhn, J. Kasprzak & D. Wigger. Destructive Photon Echo Formation in Six-Wave Mixing Signals of a MoSe₂ Monolayer. *Advanced Science* **9**, 2103813.  (17 2022) (str. 75, 77).
78. T. Jakubczyk, G. Nayak, L. Scarpelli, W.-L. Liu, S. Dubey, N. Bendiab, L. Marty, T. Taniguchi, K. Watanabe, F. Masia, G. Nogues, J. Coraux, W. Langbein, J. Renard, V. Bouchiat & J. Kasprzak. Coherence and Density Dynamics of Excitons in a Single-Layer MoS₂ Reaching the Homogeneous Limit. *ACS Nano* **13**, 3500–3511.  (17 2019) (str. 77–79, 81, 82).
79. L. Scarpelli, F. Masia, E. M. Alexeev, F. Withers, A. I. Tartakovskii, K. S. Novoselov & W. Langbein. Resonantly excited exciton dynamics in two-dimensional MoSe₂ monolayers. *Phys. Rev. B* **96**, 045407.  (4 2017) (str. 81–83).
80. L. Scarpelli. *Optical spectroscopy of excitons confined in two-dimensional materials and semiconductor heterostructures* prac. dokt. (Cardiff University, 2019), 177402.  (str. 81, 102, 111).
81. T. Jakubczyk, M. Bartos, K. Nogajewski, L. Scarpelli, W. Langbein, M. Potemski & J. Kasprzak. *Dynamics of resonantly excited excitons in MoSe₂ and WS₂ single-layers monitored with four-wave mixing* 2020.  (str. 81).
82. K. E. Połczyńska, S. Le Denmat, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Potemski, P. Kossacki, W. Pacuski & J. Kasprzak. Coherent imaging and dynamics of excitons in MoSe₂ monolayers epitaxially grown on hexagonal boron nitride. *Nanoscale* **15**, 6941–6946.  (15 2023) (str. 82).
83. E. O. Göbel, K. Leo, T. C. Damen, J. Shah, S. Schmitt-Rink, W. Schäfer, J. F. Müller & K. Köhler. Quantum beats of excitons in quantum wells. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1801–1804.  (15 1990) (str. 85).
84. S. T. Cundiff. Coherent spectroscopy of semiconductors. *Opt. Express* **16**, 4639–4664.  (17 2008) (str. 85, 109).

85. G. Moody & S. T. Cundiff. Advances in multi-dimensional coherent spectroscopy of semiconductor nanostructures. *Advances in Physics: X* **2**, 641–674.  (17 2017) (str. 85).
86. M. Koch, J. Feldmann, G. von Plessen, E. O. Göbel, P. Thomas & K. Köhler. Quantum beats versus polarization interference: An experimental distinction. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3631–3634.  (25 1992) (str. 86).
87. J. Erland & I. Balslev. Theory of quantum beat and polarization interference in four-wave mixing. *Phys. Rev. A* **48**, R1765–R1768.  (3 1993) (str. 86).
88. P. Gilliot, D. Brinkmann, J. Kudrna, O. Crégut, R. Lévy, A. Arnoult, J. Cibert & S. Tatarenko. Quantum beats between trion and exciton transitions in modulation-doped CdTe quantum wells. *Phys. Rev. B* **60**, 5797–5801.  (8 1999) (str. 86).
89. K. Hao, J. F. Specht, P. Nagler, L. Xu, K. Tran, A. Singh, C. K. Dass, C. Schüller, T. Korn, M. Richter, A. Knorr, X. Li & G. Moody. Neutral and charged inter-valley biexcitons in monolayer MoSe₂. *Nature Communications* **8**, 15552.  (17 2017) (str. 86).
90. C. L. Smallwood & S. T. Cundiff. Multidimensional Coherent Spectroscopy of Semiconductors. *Laser & Photonics Reviews* **12**, 1800171.  (17 2018) (str. 88).
91. M. Koperski, M. R. Molas, A. Arora, K. Nogajewski, M. Bartos, J. Wyzula, D. Vaclavkova, P. Kossacki & M. Potemski. Orbital, spin and valley contributions to Zeeman splitting of excitonic resonances in MoSe₂, WSe₂ and WS₂ Monolayers. *2D Materials* **6**, 015001.  (17 2018) (str. 92).
92. J. Shah. *Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures* 177402.  (Springer, Berlin, 1996) (str. 102, 107).
93. B. Patton. *Non-linear Optical Spectroscopy of Single Quantum Dots* prac. dokt. (University of Dortmund, 2004), 177402.  (str. 102, 113, 114).
94. S. Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* 177402.  (Oxford University Press, New York, 1995) (str. 102, 103).
95. P. Hamm. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy: A Practical Approach or: Mukamel for Dummies* 177402.  (University of Zurich, Zurich, 2005) (str. 102).

- 96. W. Langbein & B. Patton. Microscopic Measurement of Photon Echo Formation in Groups of Individual Excitonic Transitions. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 017403.  (1 2005) (str. 113).
- 97. L. Lepetit, G. Chériaux & M. Joffre. Linear techniques of phase measurement by femtosecond spectral interferometry for applications in spectroscopy. *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 2467–2474.  (17 1995) (str. 113, 116).