



Wydział Fizyki

Instytut Fizyki Doświadczalnej

Rozprawa doktorska

Kompleksy ekscytonowe w dwuwymiarowych strukturach van der Waalsa

Katarzyna Olkowska-Pucko

Promotor:

dr hab. Maciej Molas, prof. UW



Warszawa, 2026

*Niniejszą pracę dedykuję
mojemu mężowi i moim dzieciom
za miłość, cierpliwość, wsparcie
oraz siłę, którą dawali mi każdego dnia.*

Podziękowania

Pragnę wyrazić serdeczne podziękowania wszystkim osobom, które swoją pomocą, wsparciem i zaangażowaniem przyczyniły się do powstania niniejszej pracy.

Na początku chciałabym podziękować mojemu promotorowi, dr hab. Maciejowi Molasowi, prof. UW, który był dla mnie nie tylko znakomitym opiekunem naukowym, ale również mentorem i źródłem inspiracji. Jego podejście do nauki, pracy i ludzi sprawiło, że trudno wyobrazić sobie lepszego przewodnika na tej drodze. Pozostawiał mi przestrzeń do rozwijania własnych pomysłów, kreatywności i naukowej niezależności oraz zaufał mi już na początku naszej współpracy. Szczególnie cenię możliwość pracy w laboratorium stworzonym i rozwijanym przez mojego promotora, oferującym wyjątkowe możliwości prowadzenia badań optycznych w niskich temperaturach oraz silnych polach magnetycznych. Dzięki jego wsparciu rozwinęło się moje zainteresowanie fizyką materiałów dwuwymiarowych, ekscytonami i spektroskopią. Nauczył mnie prowadzenia pomiarów optycznych, analizy danych, interpretacji wyników oraz przygotowywania prac naukowych. Nieoceniona była również jego pomoc przy przygotowaniu wniosku NCN PRELUDIUM oraz wsparcie podczas przygotowywania rozprawy doktorskiej. Dał mi możliwość uczestnictwa w konferencjach naukowych oraz współpracy z badaczami z różnych grup naukowych. Dziękuję za przekazaną wiedzę, poświęcony czas i zaufanie. Dzięki naszej współpracy nauczyłam się niezwykle wiele i stałam się nie tylko lepszym naukowcem, ale również bardziej świadomą i silniejszą osobą.

Szczególne podziękowania kieruję do prof. Antonio Polimeni, dr Eleny Blundo oraz dr Tomasza Woźniaka za wieloletnią współpracę naukową, pomoc w zrozumieniu zagadnień teoretycznych i eksperymentalnych oraz wkład, który przyczynił się do powstania wspólnych publikacji naukowych.

Dziękuję całej grupie LaSsO za inspirującą atmosferę, codzienne wsparcie i liczne dyskusje, a w szczególności dr Małgorzacie Zinkiewicz, mgr Natalii Zawadzkiej, mgr Łucji Kipczak, mgr Grzegorzowi Krasuckiemu, dr Igorowi Antoniazzi, mgr Chinmayowi Mohanty, mgr Gayatri, dr Arka Karmakar, dr Wajid Ali, Kacprowi Walczykowski, Jakubowi Sójce oraz Szymonowi Socha za współpracę, pomoc i wspólnie spędzony czas.

Podziękowania kieruję również do dr M. Grzeszczyk oraz dr K. Nogajewskiego

za wprowadzenie i pomoc związaną z techniką transferu deterministycznego oraz eksfoliacją.

Dziękuję również prof. Adamowi Babińskiemu, prof. Andrzejowi Wysmołkowi oraz prof. Jerzemu Łusakowskiemu za inspirujące i doskonale prowadzone wykłady, które pozwoliły mi lepiej zrozumieć fizykę materii skondensowanej, a także za wsparcie i cenne dyskusje podczas realizacji pracy doktorskiej. Dziękuję również dr hab. Bruno Cury Camargo oraz dr hab. Johannesowi Binderowi za rozmowy, cenne dyskusje i wsparcie podczas pisania rozprawy doktorskiej.

Szczególne podziękowania kieruję również do dr hab. Tomasza Kazimierczuka za przybliżenie podstaw fizyki materii skondensowanej, ogromną pomoc, dzielenie się wiedzą oraz wsparcie przy rozwoju aparatury pomiarowej. Dziękuję także mgr. Mateuszowi Raczyńskiemu za pomoc podczas pomiarów realizowanych w LUMS oraz dr hab. Mateuszowi Gorycy za pomoc techniczną.

Dziękuję również Clementowi Faugerasowi i Markowi Potemskiemu za wsparcie oraz możliwość realizacji pomiarów w Laboratorium Wysokich Pól Magnetycznych w Grenoble we Francji.

Szczególne podziękowania kieruję także do Magdy Furman, Marcina Muszyńskiego, Julii Kucharek, Jakuba Iwańskiego oraz Mateusza Kędziory za wsparcie, rozmowy i wspólnie spędzony czas podczas realizacji doktoratu.

Dziękuję pracownikom administracyjnym i technicznym naszego Wydziału za stworzenie doskonałych warunków do pracy oraz wsparcie w realizacji projektów badawczych. Szczególne podziękowania kieruję do mgr Olgi Babickiej i lic. Eweliny Król za pomoc przy realizacji grantu PRELUDIUM oraz organizacji wyjazdów konferencyjnych. Za wsparcie techniczne Marcinowi Królowi, mgr inż. Bartoszowi Karpłowskiemu oraz Markowi Słodkowskiemu.

Współpraca ze wszystkimi tymi osobami była dla mnie niezwykle cennym doświadczeniem i źródłem inspiracji do dalszego rozwoju.

Szczególne podziękowania kieruję do mojej rodziny i najbliższych, w szczególności Rodziców, Teściów oraz mojego męża Piotrka, za nieustanną pomoc, wsparcie i wyrozumiałość okazywane mi podczas realizacji doktoratu oraz pisania rozprawy doktorskiej. Jestem wdzięczna za pomoc w opiece nad Amelką i Gabrysią oraz za stworzenie warunków, które pozwoliły mi realizować moją pasję do pracy naukowej. Amelce i Gabrysi dziękuję za miłość, cierpliwość, wyrozumiałość i radość, które każdego dnia dodawały mi siły.

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska jest poświęcona badaniu właściwości optycznych kompleksów ekscytonowych w monowarstwach stopów dichalkogenków metali przejściowych, w szczególności MoWSe₂ oraz WSSe. Stopy dichalkogenków metali przejściowych (*ang. TMD*) stanowią szczególnie interesującą grupę materiałów dwuwymiarowych ze względu na możliwość niemal ciągłego strojenia ich właściwości elektronowych i optycznych poprzez zmianę składu chemicznego. Umożliwia to projektowanie materiałów o pożądanych właściwościach, co czyni je obiecującymi kandydatami do zastosowań w optoelektronice i dolinotronice.

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

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

Dla monowarstw Mo_xW_{1-x}Se₂ o różnym stosunku Mo/W: 85/15, 68/32, 49/51, 46/54 oraz 23/77, zamkniętych w hBN, zbadano ewolucję widm fotoluminescencji w funkcji temperatury próbki oraz niskotemperaturowe widma fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzania lasera. Na tej podstawie zidentyfikowano rezonanse odpowiadające ekscytonowi neutralnemu i trionowi. Pomiary widm fotoluminescencji

w polu magnetycznym przyłożonym prostopadle do płaszczyzny próbki umożliwiły wyznaczenie wartości g -czynnika związanych z efektem Zeemana ekscytonów neutralnych i trionów. Zaobserwowano nieliniową zależność wartości g -czynnika ekscytonu neutralnego od składu stopu. Efekt ten wyjaśniono na podstawie obliczeń struktury pasmowej metodą DFT oraz wyznaczonych wartości g -czynnika pasma przewodnictwa, pasma walencyjnego i efektywnego g -czynnika ekscytonu neutralnego. Duże wartości g -czynnika ekscytonu neutralnego przypisano mieszanemu stanów pasma przewodnictwa z dolin K i Q, prowadzącemu do zmiany charakteru orbitalnego stanów elektronowych.

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

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

Rozprawa została podzielona na osiem rozdziałów oraz materiały dodatkowe.

- **Rozdział 1** zawiera przegląd literatury dotyczący materiałów dwuwymiarowych, półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych oraz kom-

pleksów ekscytonowych. Omówiono wpływ temperatury i mocy pobudzania na widma fotoluminescencji monowarstw TMD, właściwości ciemnych ekscytonów, efekt Zeemana oraz właściwości optyczne stopów dichalkogenków metali przejściowych.

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

- **Rozdział 8** stanowi podsumowanie najważniejszych wyników rozprawy oraz przedstawienie dorobku naukowego Autorki.

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

Abstract

This dissertation is devoted to the investigation of the optical properties of excitonic complexes in monolayers of transition metal dichalcogenide alloys, particularly MoWSe₂ and WSSe. Transition metal dichalcogenides (TMD) alloys constitute a particularly attractive class of two-dimensional materials due to the possibility of nearly continuous tuning of their electronic and optical properties through variations in chemical composition. This enables the design of materials with tailored characteristics, making them promising candidates for applications in optoelectronics and valleytronics.

The main objective of this work was to identify and investigate the optical properties of excitonic complexes observed in low-temperature photoluminescence spectra of hBN-encapsulated TMD alloy monolayers. An important aspect of this study was also the investigation of the evolution of these complexes under an external magnetic field applied both perpendicular and parallel to the monolayer plane.

For WSSe monolayer encapsulated in hBN, photoluminescence spectra as a function of sample temperature and low-temperature photoluminescence spectra as a function of excitation power were investigated. Based on these measurements, the resonances associated with the neutral exciton and trion were identified. Measurements performed under an external magnetic field applied parallel to the monolayer plane enabled the identification of an optically forbidden excitonic ground state. Measurements under a magnetic field applied perpendicular to the monolayer plane enabled the determination of the g -factors of the observed resonances from their Zeeman splitting. Analysis of the obtained g -factor values allowed an unambiguous identification of excitonic complexes observed in low-temperature photoluminescence spectra of hBN-encapsulated WSSe monolayers.

For hBN-encapsulated Mo _{x} W _{$1-x$} Se₂ monolayers with different Mo/W ratios of 85/15, 68/32, 49/51, 46/54, and 23/77, the evolution of photoluminescence spectra as a function of sample temperature and low-temperature photoluminescence spectra as a function of excitation laser power were investigated. Based on these measurements, resonances corresponding to the neutral exciton and trion were identified. Photoluminescence measurements under a magnetic field applied perpendicular to the monolayer plane were performed. The obtained Zeeman splitting enabled the

determination of the g -factors of neutral excitons and trions. A nonlinear dependence of the neutral exciton g -factor on alloy composition was observed. DFT band structure calculations were performed to explain this effect. The calculated values of the conduction-band, valence-band, and effective neutral exciton g -factors enabled interpretation of the experimental results. Large values of the neutral exciton g -factor were attributed to the mixing of conduction-band states originating from the K and Q valleys, leading to changes in the orbital character of the conduction band.

The influence of an in-plane magnetic field on the optical properties of hBN-encapsulated $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ monolayers was investigated. The dark neutral exciton emission became increasingly pronounced with increasing in-plane magnetic field. The lower energy of this resonance relative to the bright neutral exciton indicates an optically forbidden excitonic ground state. The dark excitonic ground state was confirmed by DFT calculations including GW corrections, which enabled determination of the spin ordering of the conduction and valence bands. Based on the experimental and theoretical results, $\text{Mo}_{0.49}\text{W}_{0.51}\text{Se}_2$, $\text{Mo}_{0.46}\text{W}_{0.54}\text{Se}_2$, and $\text{Mo}_{0.68}\text{W}_{0.32}\text{Se}_2$ monolayers were identified as materials with an optically forbidden excitonic ground state. The energy splitting between bright and dark neutral excitons was also determined for these monolayers. Additionally, for $\text{Mo}_{0.68}\text{W}_{0.32}\text{Se}_2$, the in-plane g -factor associated with the mixing of bright and dark neutral exciton states was determined. A decrease in the bright exciton emission intensity with increasing in-plane magnetic field was also observed. This effect has not previously been reported for TMD monolayers. A theoretical model explaining the observed effect and its relation to the in-plane g -factor was proposed.

The obtained results provide an important contribution to the understanding of the optical properties of transition metal dichalcogenide alloy monolayers and provide the information essential for the design of future optoelectronic and valleytronic devices based on two-dimensional materials.

This dissertation is divided into eight chapters and supplementary materials.

- **Chapter 1** provides a literature review on two-dimensional materials, semi-conducting transition metal dichalcogenides, and excitonic complexes. The influence of temperature and excitation power on the photoluminescence spectra of TMD monolayers, as well as the properties of dark excitons, the Zeeman effect, and the optical properties of transition metal dichalcogenide alloys, are discussed.

- **Chapter 2** is devoted to sample preparation methods, including bulk crystal growth and determination of alloy composition using SEM-EDX techniques. Mechanical exfoliation, methods for monolayer selection and identification, as well as deterministic transfer techniques used for hBN encapsulation of alloy monolayers are also described.
- **Chapter 3** presents the experimental techniques applied in this work, including photoluminescence and Raman scattering measurements.
- **Chapter 4** describes the experimental setups used in this work, including low-temperature photoluminescence measurements, experiments performed under an external magnetic field, and Raman spectroscopy measurements.
- **Chapter 5** focuses on the optical properties of hBN-encapsulated $\text{WS}_x\text{Se}_{1-x}$ monolayers and the influence of temperature, excitation power, and external magnetic fields on the observed excitonic complexes.
- **Chapter 6** presents studies of hBN-encapsulated $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ monolayers under an external magnetic field applied perpendicular to the monolayer plane and an analysis of the dependence of g -factor values on alloy composition. DFT band structure calculations and theoretical values of the neutral exciton g -factor used to interpret the experimental results are also presented.
- **Chapter 7** is devoted to studies of the influence of an in-plane magnetic field on the optical properties of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ monolayers. The analysis includes dark exciton brightening and bright exciton darkening effects. Band structure calculations confirming the dark nature of the excitonic ground state are also presented. In addition, a theoretical model explaining the observed decrease in bright exciton emission intensity and its relation to the in-plane g -factor is discussed.
- **Chapter 8** summarizes the main results of the dissertation and presents the scientific achievements of the Author.

Supplementary materials include three appendices containing additional theoretical calculations and an analysis of measurement uncertainties related to the determination of g -factor values.

Spis treści

Podziękowania	v
Streszczenie	vii
Abstract	xi
Lista skrótów użytych w rozprawie doktorskiej	1
1 Wstęp teoretyczny	3
1.1 Dichalkogenki metali przejściowych	7
1.1.1 Struktura krystaliczna w politypie 2H półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych.	10
1.1.2 Struktura pasmowa dichalkogenków metali przejściowych . . .	12
1.1.3 Rozszczepienia spin-orbita	16
1.1.4 Optyczne reguły wyboru	18
1.1.5 Zmiana widma fotoluminescencji w funkcji temperatury . . .	20
1.2 Ekscyton	21
1.2.1 Ekscyton Wanniera-Motta w 3D	24
1.2.2 Ekscyton w 2D	29
1.3 Kompleksy ekscytonowe w monowarstwach TMD	33
1.3.1 Repliki fononowe w widmach fotoluminescencji	36
1.4 Zamykanie monowarstw dichalkogenków metali przejściowych w hek- sagonalnym azotku boru	38
1.4.1 Zmiana szerokości linii emisyjnych	39
1.4.2 Zmiana energii ekscytonu	41
1.5 Wpływ mocy pobudzania na widmo fotoluminescencji	43
1.6 Zależność temperaturowa intensywności ekscytonu neutralnego i trionu	46
1.7 Ciemne ekscytony	48
1.7.1 Obserwacja ciemnych ekscytonów w geometrii prostopadłej . .	49
1.7.2 Struktura subtelna ciemnego ekscytonu	50

1.7.3	Obserwacja ciemnych ekscytonów w geometrii równoległej . . .	52
1.7.4	Wpływ pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki	53
1.8	Efekt Zeemana	57
1.8.1	Stopień polaryzacji kołowej	64
1.9	Stopy półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych . . .	66
1.9.1	Strojenie energii emisji poprzez modyfikacje składu chemicznego	67
1.9.2	Zmiana rozszczepienie spin-orbita	69
1.9.3	Struktura krystaliczna	71
1.9.4	Struktura pasmowa	72
2	Przygotowanie próbek	74
2.1	Kryształy objętościowe	75
2.1.1	Metoda transportu chemicznego z fazy gazowej	76
2.2	Skaningowa mikroskopia elektronowa i spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego	77
2.2.1	Oddziaływanie elektronów z materią w skaningowej mikroskopi elektronowej	77
2.2.2	Mechanizm generacji promieniowania rentgenowskiego	78
2.2.3	Widma EDX i ich interpretacja	80
2.2.4	Mapowanie rozkładu pierwiastków	81
2.3	Eksfoliacja mechaniczna	82
2.3.1	Eksfoliacja mechaniczna TMD na podłoża krzemowe	84
2.3.2	Eksfoliacja mechaniczna na PDMS	85
2.4	Procedury eksperymentalne przygotowania próbek	86
2.4.1	Przygotowywanie podłoży krzemowych	87
2.4.2	Eksfoliacja dolnego hBN	87
2.4.3	Eksfoliacja monowarstw stopów TMD i górnego hBN na PDMS	88
2.5	Metody identyfikacji i selekcji cienkich warstw materiałów 2D	91
2.5.1	Mikroskopia optyczna	92
2.5.2	Metoda kontrastu optycznego	93
2.5.3	Pomiar widm luminescencji wybranych monowarstw w temperaturze pokojowej	96
2.6	Transfer deterministyczny	97
2.6.1	Układ do transferu płatków	98
2.6.2	Transfer stemplem PDMS	99

2.6.3	Deterministyczny transfer stemplem PDMS z warstwą poliwęglanu	101
3	Techniki eksperymentalne	105
3.1	Podstawy fizyczne fotoluminescencji	105
3.2	Podstawy fizyczne rozpraszania ramanowskiego	107
4	Układy eksperymentalne	111
4.1	Pomiar widm fotoluminescencji w niskiej temperaturze	112
4.2	Pomiar widm fotoluminescencji w polu magnetycznym	114
4.2.1	Konfiguracje pomiarowe	114
4.2.2	Magnes nadprzewodzący w LaSsO	115
4.2.3	Magnes rezystywny	117
4.2.4	Magnes nadprzewodzący w LUMS	118
4.3	Pomiar widm ramanowskich	120
5	Ekscytony i triony w monowarstwie WSSe	122
5.1	Próbki WSSe, WS ₂ i WSe ₂	122
5.1.1	Analiza rzeczywistego składu atomowego siarki i selenu w WSSe	123
5.1.2	Przygotowanie próbek monowarstw WSSe, WS ₂ i WSe ₂ na podłożach krzemowych oraz zamkniętych w hBN	124
5.2	Widma fotoluminescencji WSe ₂ , WSSe i WS ₂	125
5.3	Ewolucja widm fotoluminescencji WSSe	129
5.3.1	Wpływ mocy pobudzania na widmo fotoluminescencji monowarstwy WSSe	129
5.3.2	Wpływ temperatury na widmo fotoluminescencji WSSe	131
5.4	Pojaśnianie ciemnego trionu w monowarstwie WSSe	134
5.5	Efekt Zeemana w monowarstwie WSSe	137
5.6	Wnioski	141
6	Eksperymentalna i teoretyczna analiza <i>g</i>-czynników w monowarstwach stopów MoWSe₂	143
6.1	Próbki MoWSe ₂	143
6.1.1	Analiza rzeczywistego składu atomowego molibdenu i wolframu w Mo _x W _{1-x} Se ₂	144
6.1.2	Przygotowanie próbek monowarstw Mo _x W _{1-x} Se ₂ zamkniętych w hBN	147

6.2	Właściwości optyczne stopu dichalkogenków metali przejściowych MoWSe ₂	149
6.2.1	Ewolucja widm fotoluminescencji MoWSe ₂	154
6.3	Odpowiedź magnetooptyczna monowarstw MoSe ₂ , WSe ₂ i Mo _x W _{1-x} Se ₂	160
6.3.1	Monowarstwy MoSe ₂ i WSe ₂	160
6.3.2	Monowarstwy Mo _x W _{1-x} Se ₂	162
6.4	Obliczenia teoretyczne struktury pasmowej.	171
6.4.1	Analiza stopnia polaryzacji.	179
6.5	Wnioski	185
7	Wpływ pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki na właściwości optyczne monowarstw Mo_xW_{1-x}Se₂	187
7.1	Ciemne ekscytony w ML Mo _x W _{1-x} Se ₂	187
7.1.1	Monowarstwy Mo _{0,68} W _{0,32} Se ₂	188
7.1.2	Monowarstwy Mo _{0,5} W _{0,5} Se ₂	193
7.1.3	Rozszczepienie jasnego i ciemnego ekscytonu neutralnego w mo- nowarstwach MoWSe ₂ w funkcji składu	195
7.1.4	Wpływ apertury numerycznej na intensywność X ^B	196
7.2	Struktura pasmowa monowarstw MoWSe ₂	198
7.3	Model teoretyczny	201
7.3.1	Podstawy teoretyczne	202
7.4	Wnioski	209
8	Podsumowanie	211
8.1	Perspektywy dalszych badań	212
8.2	Wkład współautorów prezentowanych badań.	214
8.3	Spis publikacji.	216
8.3.1	Prezentacje konferencyjne:	217
	Materiały dodatkowe	222
A.1	Dyskusja błędów w wyznaczaniu g -czynnika X i T w monowarstwach stopów MoWSe ₂	222
A.2	Obliczenia teoretyczne	224
A.3	Czułość dopasowania wyznaczania wartości $g_{\parallel}$	226

Lista skrótów użytych w rozprawie doktorskiej

- 2D – dwuwymiarowy (*ang. two dimensional*)
- TMD – dichalkogenki metali przejściowych (*ang. transition metali dichalcogenides*)
- hBN – heksagonalny azotek boru (*ang. hexagonal boron nitride*)
- ML – monowarstwa (*ang. monolayer*)
- MoSe₂ – dwuselenek molibdenu
- WSe₂ – dwuselenek wolframu
- WS₂ – dwusiarczek wolframu
- $\mathbf{K}_{\text{exc}}$ – pęd środka masy
- WSSe – stop wolframu z siarką i selenem
- W – wolfram
- S – siarka
- Se – selen
- SiO₂/Si – podłoże krzemowe z warstwą tlenku krzemu
- SEM-EDX – spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego
- PDMS – polidimetylosiloksan
- GF – gel film
- PC – poliwęglan (*ang. polycarbonate*)
- X – ekscyton neutralny
- T – trion

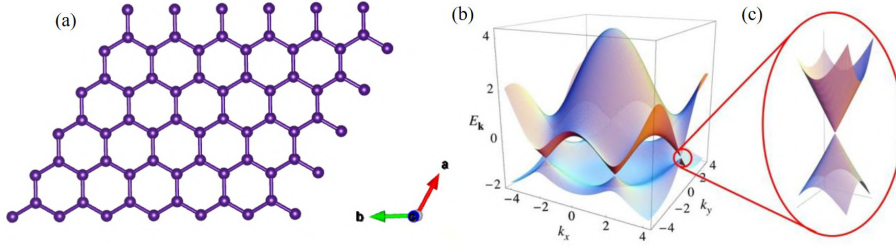
- E_g – energia przerwy energetycznej
- E_b – energia wiązania ekscytynu
- FWHM – szerokość połówkowa (*ang. full width at half maximum*)
- $e-h$ – para elektron dziura
- DFT – teoria funkcjonału gęstości (*ang. density functional theory*)

Rozdział 1

Wstęp teoretyczny

W niniejszym rozdziale zaprezentowano przegląd aktualnego stanu wiedzy literaturowej, stanowiący kontekst dla podjętej w rozprawie tematyki badawczej. Przedstawiono w nim podstawowe informacje dotyczące materiałów dwuwymiarowych (2D), ze szczególnym uwzględnieniem półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych (*ang. transition metal dichalcogenides* TMD), obejmujące ich strukturę krystaliczną, strukturę pasmową oraz wybrane właściwości fizyczne. Omówiony zostanie również podział monowarstw TMD ze względu na charakter stanu podstawowego ekscytonu, wyróżniający monowarstwy jasne i ciemne. Wprowadzona zostanie definicja ekscytonu, a także przedstawione zostaną jego kluczowe właściwości istotne z punktu widzenia odpowiedzi optycznej badanych ML. Opisane zostaną również różne kompleksy ekscytonowe obserwowane w widmach fotoluminescencji TMD. W końcowej części rozdziału zaprezentowane zostaną stopy TMD, będące przedmiotem badań niniejszej rozprawy doktorskiej. Przedstawiona zostanie motywacja do ich badania, a także omówione zostaną podobieństwa i różnice pomiędzy stopami dichalkogenków metali przejściowych a czystymi TMD.

Nagroda Nobla w dziedzinie fizyki przyznana w 2010 roku prof. A. Geimowi i prof. K. Novoselovowi za przełomowe eksperymenty nad grafenem [1, 2] zapoczątkowała intensywny rozwój badań nad materiałami dwuwymiarowymi. Istotnym czynnikiem sprzyjającym temu rozwojowi była możliwość otrzymywania innych materiałów 2D metodą mechanicznej eksfoliacji, analogiczną do tej zastosowanej w przypadku grafenu. Grafen jest materiałem dwuwymiarowym zbudowanym z pojedynczej warstwy atomów węgla ułożonych w heksagonalną strukturę typu plastra miodu [rys. 1.1 (a)]. Jego struktura pasmowa [rys. 1.1 (b)] charakteryzuje się liniową dyspersją energii w pobliżu punktów K^+ i K^- pierwszej strefy Brillouina, w których pasma walencyjne i przewodnictwa stykają się, tworząc tzw. stożki Diraca [rys. 1.1 (c)]. W konsekwencji elektrony w grafenie zachowują się jak bezmasowe fermiony Diraca i w przybliżeniu niskoenergetycznym są opisywane efektywnym hamiltonianem typu



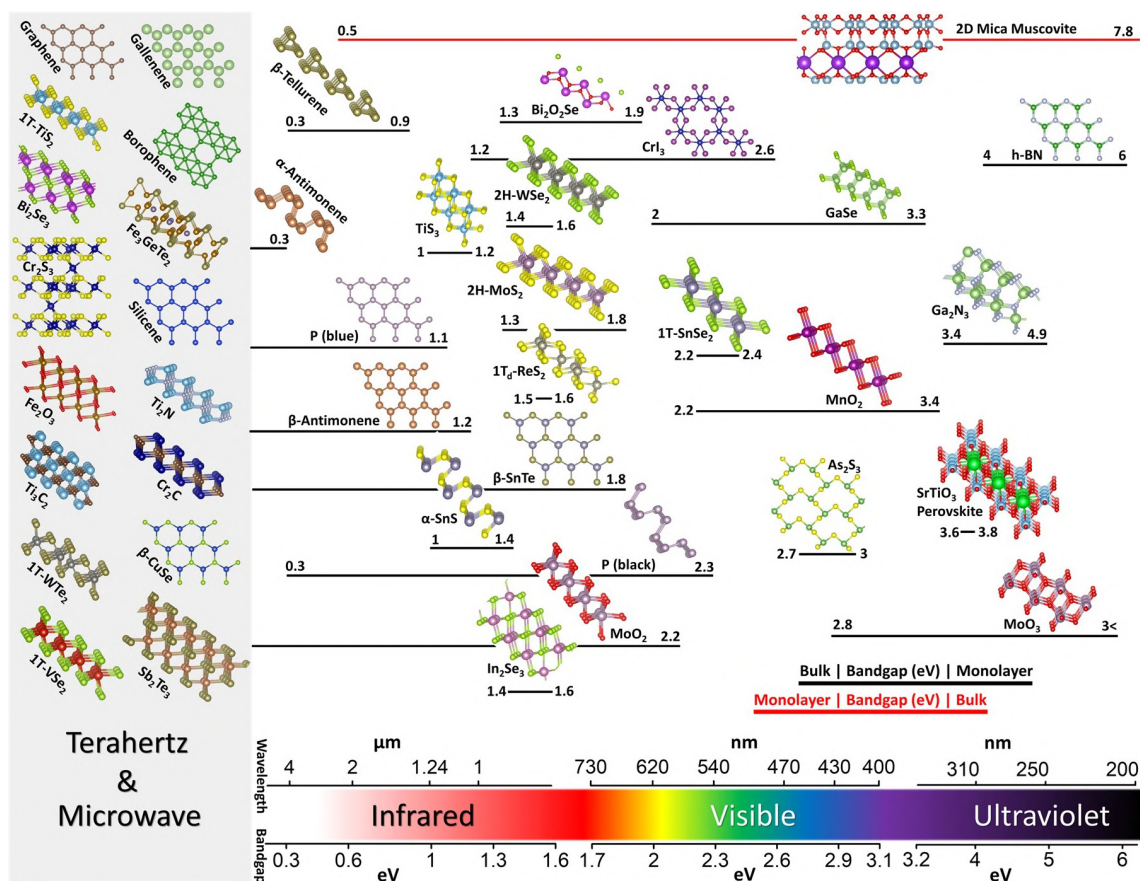
Rysunek 1.1. (a) Dwuwymiarowa struktura grafenu o sieci plastra miodu, zbudowana z atomów węgla. (b) Struktura pasmowa grafenu. (c) Powiększenie struktury pasmowej w pobliżu jednego ze stożków Diraca. Rysunki przedstawione na panelach (b) i (c) zaczerpnięto z [3].

Diraca, a nie paraboliczną dyspersją wynikającą z klasycznego równania Schrödingera. Unikatowa struktura elektronowa grafenu prowadzi do zerowej przerwy energetycznej oraz bardzo wysokiej ruchliwości nośników [3, 4]. Taka dyspersja, obowiązująca jedynie w zakresie niskich energii, stanowi efektywną realizację formalizmu kwantowej elektrodynamiki dla bezmasowych fermionów. W grafenie fermiony Diraca poruszają się jednak z prędkością Fermiego v_F , która jest około 300 razy mniejsza od prędkości światła c . Wiele nietypowych własności kwantowej elektrodynamiki może być obserwowanych w grafenie [3, 5–7]. Fermiony Diraca wykazują odmienne zachowanie w porównaniu do zwykłych elektronów w obecności pola magnetycznego, co prowadzi do pojawienia się zjawisk fizycznych [8, 9], takich jak kwantowy efekt Halla, zaobserwowany doświadczalnie w grafenie [2, 10] i możliwy do rejestrowania nawet w temperaturze pokojowej [11].

Grafen stanowi koncepcyjnie nową klasę materiałów o grubości pojedynczego atomu, która zapoczątkowała intensywny rozwój badań nad układami dwuwymiarowymi oraz ujawniła szereg unikatowych własności fizycznych [4]. W literaturze szczegółowo opisano wiele niezwykłych właściwości grafenu, takich jak absorpcja na poziomie 2,3% w zakresie światła białego [12], wysoki moduł Younga oraz doskonałe przewodnictwo cieplne [4, 13]. Ze względu na te wyjątkowe cechy intensywnie badano zastosowania grafenu w różnych dziedzinach, obejmujących m.in. układy elektroniczne [14] i urządzenia optyczne [15], wytwarzanie i magazynowanie energii [16, 17], materiały hybrydowe [18, 19], czujniki chemiczne [4, 20], a nawet sekwencjonowanie DNA [21–23]. Zademonstrowano również szereg urządzeń typu proof-of-concept [13, 24]. Pomimo licznych zalet, grafen nie jest obiecującym materiałem do wytwarzania logicznych układów elektronicznych pracujących w temperaturze pokojowej przy niskim poborze mocy, ponieważ brak przerwy energetycznej (E_g) prowadzi do niskiego stosunku prądów w stanie włączonym i wyłączonym w tranzystorach polowych [25, 26]. Szczególnie trudne okazało się zastosowanie grafenu

w optoelektronice.

Opracowanie prostych metod otrzymywania pojedynczych warstw umożliwiło rozwój badań nad szeroką klasą materiałów dwuwymiarowych o budowie warstwowej [27–37], takich jak dichalkogenki metali przejściowych [30, 38], tlenki metali przejściowych oraz inne związki 2D. Wspólną cechą tych materiałów jest warstwowa struktura krystaliczna. Kryształy objętościowe zbudowane są z płaszczyzn połączonych słabymi oddziaływaniami van der Waalsa, przy jednocześnie silnych wiązaniach kowalencyjnych wewnątrz pojedynczych warstw. Umożliwia to ich efektywną mechaniczną eksfoliację do postaci monowarstw [2, 26, 39]. Na rys. 1.2 przedstawiono wybrane materiały dwuwymiarowe wraz z ich strukturami krystalicznymi oraz od-



Rysunek 1.2. Struktury krystaliczne przykładowych materiałów 2D. Materiały uporządkowano według wartości przerwy energetycznej, zgodnie ze skalą długości fali lub energii umieszczoną w dolnej części rysunku. Linia znajdująca się pod każdą strukturą wskazuje zakres wartości przerwy energetycznej, od materiału objętościowego do monowarstwy. W większości przypadków przerwa energetyczna w materiale objętościowym jest mniejsza niż w monowarstwie (czarne linie), jednak występują również wyjątki od tej reguły (czerwone linie). Materiały 2D przedstawione po skrajnej lewej stronie rysunku, oznaczone szarym polem, charakteryzują się zerową lub bliską zeru przerwą energetyczną i wykazują własności metaliczne lub półmetaliczne. Rysunek zaczerpnięty z [40].

powiadającymi im wartościami przerwy energetycznej, które ulegają zmianie wraz ze wzrostem grubości od monowarstwy do materiału objętościowego [40]. Rysunek przedstawia szeroki zakres energii przerw wzbronionych, obejmujący niemal całe widmo promieniowania elektromagnetycznego, od promieniowania terahercowego do ultrafioletu. Zilustrowano również wpływ wymiarowości na strukturę elektronową, wskazując na możliwość strojenia własności elektronowych i optycznych poprzez kontrolę grubości warstwy.

Jednym z warstwowych materiałów będących izolatorem przedstawionych w prawym górnym rogu rys. 1.2 jest heksagonalny azotek boru (hBN), charakteryzujący się szeroką przerwą energetyczną rzędu 6 eV w grubszych płatkach [41, 42]. Materiał ten jest chemicznie obojętny, a jego cienkie, wyeksfoliowane płatki charakteryzują się wyjątkowo płaską i jednorodną powierzchnią, co czyni hBN idealnym podłożem dla monowarstw półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych. Zbliżona struktura krystaliczna tych materiałów, utrzymywana przez słabe oddziaływania van der Waalsa pomiędzy poszczególnymi warstwami oraz brak wiązań wiszących na powierzchniach, czyli niesparowanych wiązań chemicznych prowadzących do powstawania stanów powierzchniowych, umożliwia łatwe formowanie heterostruktur pozbawionych niedopasowania sieciowego. Warstwy hBN pełnią ponadto rolę barier ograniczających transfer ładunku z domieszek, na przykład obecnych w powszechnie stosowanych podłożach SiO_2/Si [43–45].

Na rys. 1.2 uwzględniono również inne materiały dwuwymiarowe, takie jak tlenki i trichalkogenki metali przejściowych (np. MoO_3 , TiS_3 [46, 47]), izolatory topologiczne Bi_2Se_3 , Sb_2Se_3 [48, 49], układy ferromagnetyczne i ferroelektryczne (CrI_3 [50], Fe_3GeTe_2 [51], In_2Se_3 [52]), a także inne struktury 2D, takie jak czarny fosfor, silicen, germanen, borofen czy MXeny (np. Ti_3C_2) oraz wybrane półprzewodniki III–V (np. Ga_2N_3) [40]. Materiały te nie są jednak przedmiotem dalszej analizy w niniejszej pracy.

Szczególnie istotną klasę materiałów dwuwymiarowych stanowią dichalkogenki metali przejściowych, których reprezentantami o charakterze półprzewodnikowym są m.in. WSe_2 oraz MoS_2 , przedstawione na rys. 1.2. W przeciwieństwie do grafenu wiele z nich, zwłaszcza związków na bazie molibdenu i wolframu, posiada przerwę energetyczną, która w monowarstwie ma charakter prosty, co umożliwia efektywne wykorzystanie tych materiałów w elektronice i optoelektronice [27, 28, 40, 53]. Szczegółowy opis ich struktury krystalicznej oraz właściwości przedstawiono w sekcji 1.1. Analizowane w niniejszej pracy stopy TMD stanowią pochodne tej klasy materiałów.

1.1 Dichalkogenki metali przejściowych

Dichalkogenki metali przejściowych stanowią grupę około 60 związków chemicznych, z których blisko dwie trzecie przyjmuje strukturę warstwową, co odpowiada około 40 materiałom możliwym do uzyskania w postaci cienkich warstw [54, 55]. W przeciwieństwie do grafenu, jednowarstwowe TMD o ogólnym wzorze MX_2 charakteryzują się dużą wszechstronnością chemiczną wynikającą z szerokiego wyboru możliwych kombinacji składu oraz faz strukturalnych [55]. W zapisie tym M oznacza metal przejściowy z grup 4–10 układu okresowego pierwiastków, natomiast X atom chalkogenu.

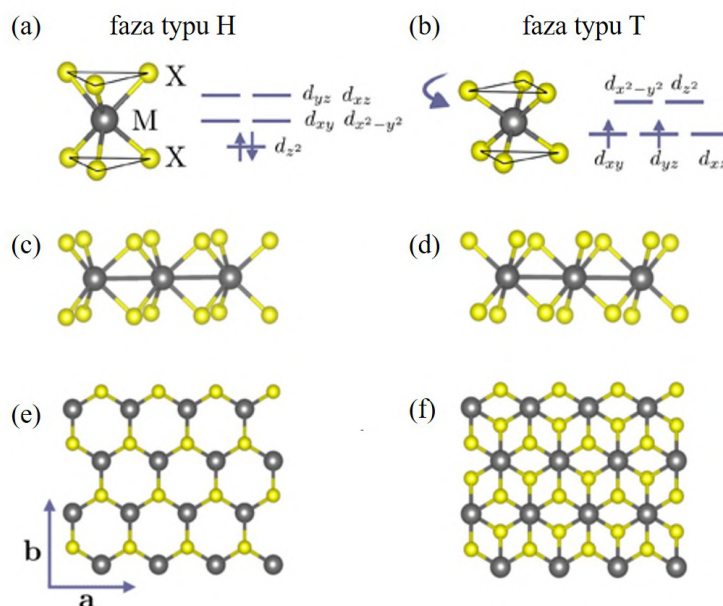
a

H	MX₂ M = Transition metal X = Chalcogen																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La - Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac - Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Rysunek 1.3. Układ okresowy pierwiastków dichalkogenki metali przejściowych. W układzie okresowym pierwiastków wyróżniono metale przejściowe oraz trzy pierwiastki atomów chalkogenu, które najczęściej krystalizują w strukturach warstwowych. Częściowe wyróżnienie kobaltu (Co), rodu (Rh), irydu (Ir) oraz niklu (Ni) wskazuje, że jedynie niektóre dichalkogenki tych metali tworzą struktury warstwowe. Rysunek zaczerpnięty z [55].

Dichalkogenki metali przejściowych mogą krystalizować w różnych fazach strukturalnych, co istotnie wpływa na ich właściwości elektronowe. Wśród najczęściej obserwowanych faz wyróżnia się 2H, 1T, 1T' oraz 1T_d [40]. Faza 2H jest zazwyczaj półprzewodnikowa, jednak sama przynależność do faz typu H lub T nie determinuje jednoznacznie charakteru elektronowego materiału [39]. W dalszej części rozdziału omówiono podstawową budowę faz H i T, ze szczególnym uwzględnieniem różnic w koordynacji atomów metalu przejściowego oraz symetrii sieci krystalicznej. Schematyczne ułożenie atomów w fazach 2H i 1T przedstawiono na rys. 1.4.

Dichalkogenki metali przejściowych, niezależnie od tego, czy występują w fazie półprzewodnikowej czy metalicznej, można opisać jako struktury zbudowane z dwóch tetraedrów mających w wierzchołkach atom metalu oraz trzy atomy chalkogenu



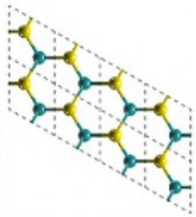
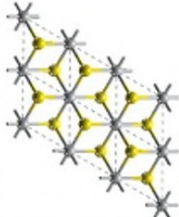
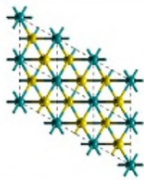
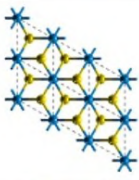
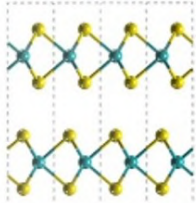
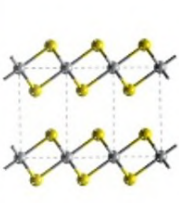
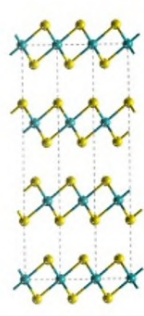
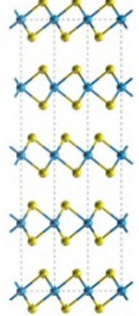
Rysunek 1.4. Struktury krystaliczne dla faz (a) H oraz (b) T, wraz z odpowiadającym im rozszczepieniem poziomów energetycznych w polu ligandowym dla monowarstw TMD o wzorze MX₂. Na panelach (c) i (d) widok z boku w strukturach odpowiednio typu H i T. Szare i żółte kule reprezentują odpowiednio atomy metalu M oraz atomy chalkogenu X. Widok z góry na monowarstwę krystalizującą w fazie H i T przedstawiono odpowiednio na panelach (e) i (f). Rysunek zaczerpnięty z [56].

w podstawie trójkąta równobocznego (rys. 1.4). Każdy z tetraedrów stanowi elementarną jednostkę strukturalną faz H i T jak przedstawiono na rys. 1.4 (a). Dolny i górny tetraedr są ułożone symetrycznie względem warstwy metalu znajdującej się w centrum struktury, co prowadzi do powstania koordynacji charakterystycznej dla fazy H [rys. 1.4 (a)]. Druga podstawowa konfiguracja odpowiada koordynacji oktaedrycznej, typowej dla fazy T [rys. 1.4 (b)]. Powstaje ona poprzez obrót górnego (lub dolnego) tetraedru o kąt 180°, co prowadzi do zmiany lokalnej symetrii [39].

O strukturze pasmowej dichalkogenków metali przejściowych z grupy VI w dużej mierze decyduje oddziaływanie orbitali *d* metalu z otaczającymi atomami chalkogenu, które prowadzi do zniesienia degeneracji i rozszczepienia poziomów energetycznych zależnego od lokalnej symetrii koordynacyjnej [56–58]. W fazie 2H atom metalu znajduje się w środowisku trygonalno-pryzmatycznym, co skutkuje takim układem poziomów *d*, w którym najniższy poziom *d_{z²}* jest całkowicie obsadzony, nadając materiałowi charakter półprzewodnikowy [56]. W fazie 1T koordynacja zmienia się na oktaedryczną, co prowadzi do odmiennego rozkładu poziomów *d* i ich częściowego obsadzenia, a w konsekwencji do charakteru metalicznego [56]. Schematyczne rozszczepienie poziomów *d* dla faz 2H i 1T przedstawiono na rys. 1.4 (a,b). Sposób łączenia

sąsiednich jednostek koordynacyjnych z atomem metalu w centrum dla struktur typu H i T przedstawiono na panelach (c) i (d) rys. 1.4. Widok z góry na fazę H [rys. 1.4 (e)] ujawnia strukturę heksagonalną, podobną do obserwowanej w grafenie (rys. 1.1) oraz w hBN (rys. 1.2). Należy jednak podkreślić, że w rzeczywistej strukturze dwie identyczne warstwy atomów chłogenu znajdują się odpowiednio powyżej i poniżej warstwy metalu. W fazie T atomy chłogenu w górnej warstwie rzutują się pomiędzy atomy chłogenu w dolnej warstwie, co jest widoczne w widoku z góry [rys. 1.4 (f)] [39].

Sekwencja ułożenia warstw istotnie wpływa na właściwości fizyczne TMD, w tym na strukturę pasmową [59], widma fononowe [60] oraz właściwości optyczne [28, 61]. Oznaczenia faz, takie jak 2H, 1T, 3R czy 4H, odnoszą się do sposobu ich ułożenia w strukturze krystalicznej, co zilustrowano schematycznie dla poszczególnych przypadków na rys. 1.5. Na przykład 2H-MoS₂ odpowiada komórce elementarnej złożonej z dwóch warstw w sekwencji AB (rys. 1.5), natomiast 3R-NbS₂ opisuje trójwarstwową sekwencję typu ABC, również przedstawioną na rys. 1.5. Oznaczenia AB i ABC określają względne przesunięcia kolejnych warstw w płaszczyźnie krystalicznej,

	2H	1T		3R	4H
Group & Structure	• $P6_3/mmc$ • Hexagonal (Trigonal prismatic)	• $P\bar{3}m1$ • Hexagonal (Octahedral)	Group & Structure	• $R3m$ • Rhombohedral	• $P6_3/mmc$ • Trigonal prismatic
Top View			Top View		
Side View			Side View		
Lattice Parameters	• $a = b \neq c$ • $\gamma = 120$	• $a = b \neq c$ • $\gamma = 120$	Lattice Parameters	• $a = b \neq c$ • $\gamma = 120$	• $a = b \neq c$ • $\gamma = 120$

Rysunek 1.5. Różne fazy i sekwencje ułożenia warstw w dichalkogenkach metali przejściowych. Rysunek zaczerpnięto z [39].

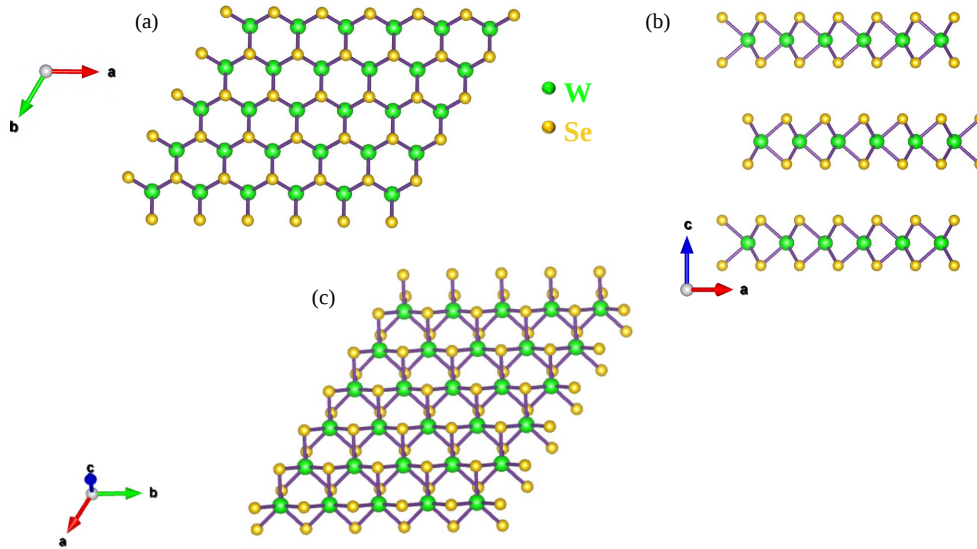
prowadzące do różnych konfiguracji atomów metalu i chalkogenu. W sekwencji AB druga warstwa jest przesunięta względem pierwszej o wektor translacji w płaszczyźnie, natomiast w sekwencji ABC każda kolejna warstwa zajmuje inne, cyklicznie powtarzające się położenie [39].

Do półprzewodnikowych TMD na bazie molibdenu i wolframu należą MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 oraz MoTe_2 , które zazwyczaj krystalizują w fazie 2H i posiadają przerwy energetyczne rzędu 1–2 eV [62, 63]. Inne półprzewodnikowe dichalkogenki metali przejściowych, które nie krystalizują w fazie 2H, to np. HfS_2 , ZrS_2 , ReS_2 czy SnSe_2 [55]. Z kolei związki w fazach typu T, takie jak TiS_2 , VSe_2 czy SnSe_2 , wykazują zazwyczaj charakter metaliczny lub półmetaliczny [39]. Niektóre TMD, np. NbSe_2 czy TaS_2 , wykazują w niskich temperaturach zjawiska kolektywne, takie jak nadprzewodnictwo, fale gęstości ładunku oraz przejście metal–izolator [64–66]. Ze względu na bogactwo właściwości elektronowych i optycznych oraz możliwość strojenia składu i liczby warstw, TMD stanowią istotną klasę materiałów zarówno w badaniach podstawowych, jak i zastosowaniach technologicznych. Znajdują one zastosowanie m.in. w katalizie, magazynowaniu energii, czujnikach oraz elektronice, w tym w tranzystorach polowych, układach logicznych i optoelektronice [67–79].

Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest badaniu stopów półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych, w szczególności siarczków i selenków molibdenu oraz wolframu. Ze względu na podobieństwo strukturalne do związków macierzystych można oczekiwać, że stopy te również krystalizują w strukturze o wysokiej symetrii typu 2H. Dlatego właśnie ta faza zostanie szczegółowo omówiona w kolejnej sekcji 1.1.1.

1.1.1 Struktura krystaliczna w politypie 2H półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych.

Struktura 2H należy do heksagonalnej grupy przestrzennej $P6_3/mmc$ [39]. Jako reprezentatywny przykład można wskazać WSe_2 , którego strukturę krystaliczną przedstawiono na rys. 1.6. W rzucie z góry tworzy ona sieć heksagonalną charakterystyczną dla materiałów warstwowych [rys. 1.6 (a)]. Faza ta jest typowa dla wielu półprzewodnikowych TMD, choć występują również wyjątki o charakterze metalicznym, takie jak 2H- NbS_2 , 2H- NbSe_2 , 2H- TaS_2 oraz 2H- TaSe_2 [80–83]. Monowarstwa (ML) tego materiału ma strukturę typu X–M–X, w której warstwa metalu przejściowego znajduje się pomiędzy dwiema warstwami chalkogenu, co ilustruje widok boczny



Rysunek 1.6. Struktura warstwowa WSe_2 krystalizującego w fazie 2H. Panel (a) przedstawia widok monowarstwy z góry, w którym widoczna jest heksagonalna struktura typu „plastra miodu”, przy czym oś c skierowana jest w stronę obserwatora. Panel (b) ukazuje widok z boku, gdzie trójwarstwowa struktura X-M-X tworzy pojedynczą monowarstwę, a oś b skierowana jest w stronę obserwatora. W sąsiednich warstwach atom metalu przejściowego znajduje się nad atomem chłogenu w warstwie poniżej, co odpowiada sekwencji ułożenia AB charakterystycznej dla fazy 2H. Panel (c) przedstawia widok perspektywiczny przy niewielkim odchyleniu od osi c (ustawionej prostopadle do obserwatora), ilustrując względne przesunięcie sąsiednich warstw. Atomy W i Se nie leżą w tej samej płaszczyźnie, mimo że w projekcji z góry (a) tworzą heksagonalną sieć.

przedstawiony na rys. 1.6 (b). Monowarstwa WSe_2 nie posiada środka inwersji [84,85]. Atomy w poszczególnych warstwach są względem siebie przesunięte w płaszczyźnie krystalicznej [rys. 1.6 (c)], co prowadzi do charakterystycznej koordynacji trygonalno-pryzmatycznej w fazie 2H [28,54,79]. Słabe oddziaływania van der Waalsa pomiędzy warstwami umożliwiają ich mechaniczne rozdzielanie, na przykład przy użyciu taśmy adhezyjnej w procesie eksfoliacji mechanicznej [2]. Metoda ta, opisana szczegółowo w sekcji 2.3, pozwala na otrzymywanie cienkich płatków o grubości od kilku warstw atomowych aż do pojedynczych monowarstw.

Struktura krystaliczna bezpośrednio wpływa na strukturę pasmową dichalkogenków metali przejściowych. W półprzewodnikach pasmo walencyjne jest oddzielone od pasma przewodnictwa przerwą energetyczną, definiowaną jako różnica energii pomiędzy maksimum pasma walencyjnego a minimum pasma przewodnictwa [86]. W szczególności redukcja wymiarowości z kryształu objętościowego do monowarstwy prowadzi do istotnych zmian w strukturze pasmowej, w tym do przejścia od przerwy skośnej do prostej. Zagadnienia te zostaną omówione w sekcji 1.1.2.

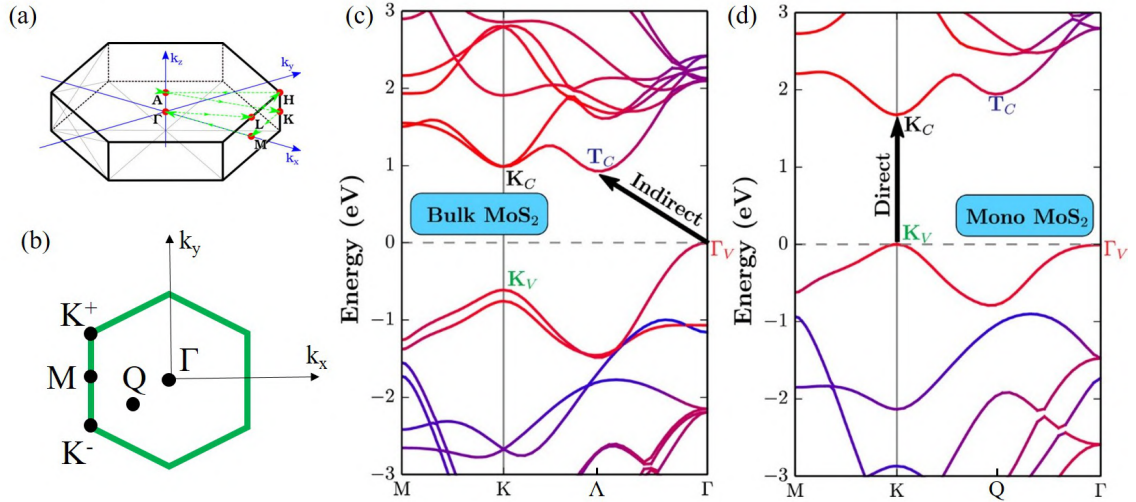
1.1.2 Struktura pasmowa dichalkogenków metali przejściowych

W przypadku kryształu objętościowego o strukturze heksagonalnej (grupa przestrzenna $P6_3/mmc$) pierwsza strefa Brillouina ma postać heksagonalnego pryzmatu [rys. 1.7 (a)]. Wyróżnia się w niej dwie równoległe płaszczyzny zawierające punkty wysokiej symetrii: dolną z punktami Γ , M i K oraz górną z punktami A, L i H [87]. Dla monowarstwy przestrzeń odwrotna ma charakter dwuwymiarowy, w związku z czym pierwsza strefa Brillouina redukuje się do heksagonu [rys. 1.7 (b)], w którym kluczową rolę odgrywają punkty Γ , M i K oraz punkt Q [79]. W literaturze dolina Q bywa również oznaczana jako Λ , przy czym w pracach dotyczących monowarstw częściej stosowane jest oznaczenie Q, natomiast w opisie materiałów objętościowych częściej spotyka się oznaczenie Λ [62, 79].

Punkt Γ znajduje się w centrum strefy Brillouina ($\mathbf{k} = 0$) i w materiałach objętościowych często odpowiada maksimum pasma walencyjnego. Punkt K odpowiada wierzchołkom heksagonu w przestrzeni odwrotnej. W kontekście struktury pasmowej oraz obliczeń teoretycznych traktuje się go jako pojedynczy punkt wysokiej symetrii. Ze względu na symetrię odwrócenia czasu odpowiada on jednak dwóm dolinom, oznaczanym jako K^+ i K^- . W monowarstwach TMD, wskutek braku symetrii inwersji, doliny te stają się fizycznie nierównoważne, co prowadzi do powstania stopnia swobody związanego z doliną oraz umożliwia selektywne wzbudzenie stanów za pomocą światła spolaryzowanego kołowo, co zostanie szczegółowo opisane w podsekcji 1.1.3.

W monowarstwach TMD globalne ekstrema pasm zlokalizowane są w punkcie K, co prowadzi do powstania prostej przerwy energetycznej. Punkt M, położony na krawędzi strefy Brillouina w połowie odległości pomiędzy sąsiednimi punktami K [rys. 1.7 (b)], odgrywa istotną rolę w analizie dyspersji pasmowej, choć zazwyczaj nie stanowi globalnego ekstremum energetycznego. Punkt Q (oznaczany również jako Λ) odpowiada lokalnemu minimum pasma przewodnictwa w wielu TMD i wpływa na charakter przerwy wzbronionej oraz własności ekscytonowe [79, 88].

W celu określenia położenia minimów i maksimów pasma przewodnictwa oraz walencyjnego w poszczególnych punktach pierwszej strefy Brillouina wykorzystuje się obliczenia w ramach teorii funkcjonału gęstości [*ang. density functional theory DFT*]. Metoda ta umożliwia wyznaczenie struktury elektronowej materiału na podstawie rozkładu elektronów w przestrzeni i jest powszechnie stosowana do analizy struktur pasmowych półprzewodnikowych TMD [66, 90].



Rysunek 1.7. (a) Strefa Brillouina w kryształach objętościowych TMD [87]. (b) Heksagonalna strefa Brillouina w monowarstwie. (c) Obliczona struktura pasmowa MoS₂ dla kryształu objętościowego oraz (d) dla monowarstwy. Struktura pasmowa została zrztutowana na wkład poszczególnych pierwiastków, przy czym kolor niebieski odpowiada atomom siarki, a czerwony atomom molibdenu. Zaznaczono minima pasma przewodnictwa oraz maksima pasma walencyjnego istotne dla przejść optycznych (K_C, K_V, T_C oraz Γ_V), a także odpowiadające im przejścia wyznaczające przerwę energetyczną. Rysunek zaczerpnięty z [89].

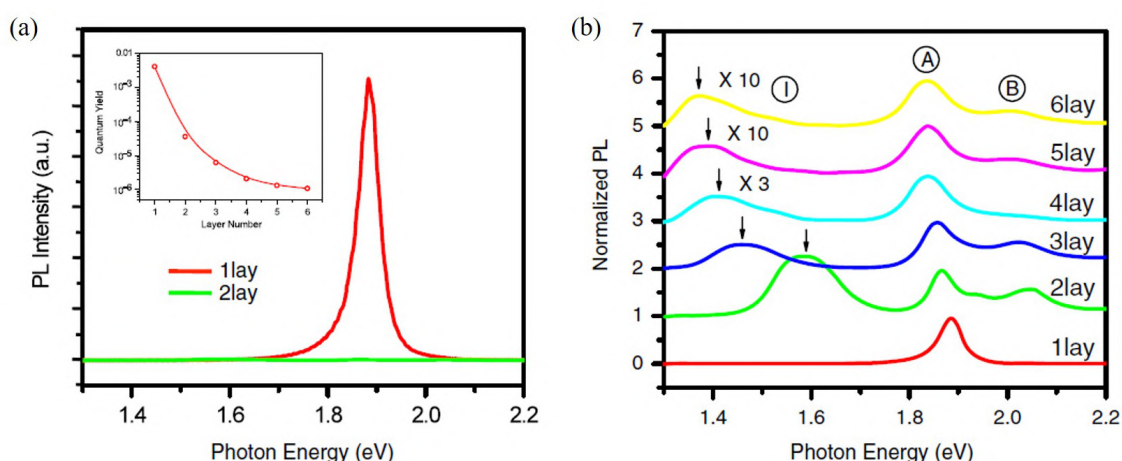
W formie objętościowej półprzewodnikowe dichalkogenki metali przejściowych charakteryzują się skośną przerwą energetyczną, co oznacza, że maksimum pasma walencyjnego i minimum pasma przewodnictwa znajdują się w różnych punktach pierwszej strefy Brillouina. W konsekwencji przejścia optyczne wymagają udziału fononów w celu zachowania pędu. Maksimum pasma walencyjnego zlokalizowane jest w punkcie Γ [rys. 1.7 (a)], natomiast minimum pasma przewodnictwa znajduje się w punkcie Λ pomiędzy punktami Γ i K i zostało oznaczone na rys. 1.7 (c) jako Λ .

W strukturze pasmowej występuje również przejście bez zmiany wektora falowego w punkcie K, dla którego maksimum pasma walencyjnego oraz minimum pasma przewodnictwa oznaczono odpowiednio jako K_V i K_C [rys. 1.7 (c)]. Odpowiada ono przejściu prostemu. W materiale objętościowym energia tego przejścia jest jednak większa niż energia przejścia skośnego pomiędzy maksimum pasma walencyjnego Γ_V w punkcie Γ a minimum pasma przewodnictwa Λ [89]. W konsekwencji materiały te charakteryzują się skośną przerwą energetyczną. Emisja światła jest w nich mało efektywna, ponieważ rekombinacja promienista wymaga udziału dodatkowej cząstki np. fononu, co istotnie zmniejsza prawdopodobieństwo tego procesu.

Zmniejszanie liczby warstw dichalkogenków metali przejściowych prowadzi do przesunięcia maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ [rys. 1.7 (c)] ku niższym energiom oraz minimum pasma przewodnictwa w punkcie Λ ku wyższym energiom. Zmiana ta jest dobrze widoczna przy porównaniu struktury pasmowej kryształu objętościowego MoS_2 [rys. 1.7 (c)] oraz jego monowarstwy [rys. 1.7 (d)]. W rezultacie energia przerwy skośnej rośnie wraz ze zmniejszaniem grubości próbki [89].

Jednocześnie położenia energetyczne pasm walencyjnego i przewodnictwa w punkcie K pozostają w dużej mierze niezmiennicze przy zmianie grubości materiału. W rezultacie w monowarstwie MoS_2 zachodzi przejście proste pomiędzy stanami K_V i K_C [rys. 1.7 (d)], które nie wymaga zmiany wektora falowego ani udziału fononów. W monowarstwie energia przejścia skośnego jest większa niż energia przejścia prostego, co prowadzi do zmiany charakteru przerwy energetycznej ze skośnej w materiale objętościowym na prostą w monowarstwie [27, 28, 89, 91]. W konsekwencji monowarstwy wykazują wysoki współczynnik absorpcji oraz efektywną rekombinację promienistą, co bezpośrednio determinuje ich właściwości optoelektroniczne.

Eksperymentalnie efekt ten przejawia się wyraźną ewolucją widm fotoluminescencji wraz ze zmianą liczby warstw N [27]. Na rysunku 1.8 (a) przedstawiono widma fotoluminescencji mono- i dwuwarstwy zmierzone w temperaturze pokojowej, przy czym intensywność emisji jest istotnie większa w monowarstwie. Na tym samym panelu pokazano również zależność wydajności kwantowej fotoluminescencji, definiowanej jako stosunek liczby wyemitowanych fotonów do liczby fotonów zaabsorbowanych. Osiąga ona maksimum dla monowarstwy i maleje niemal wykładniczo wraz

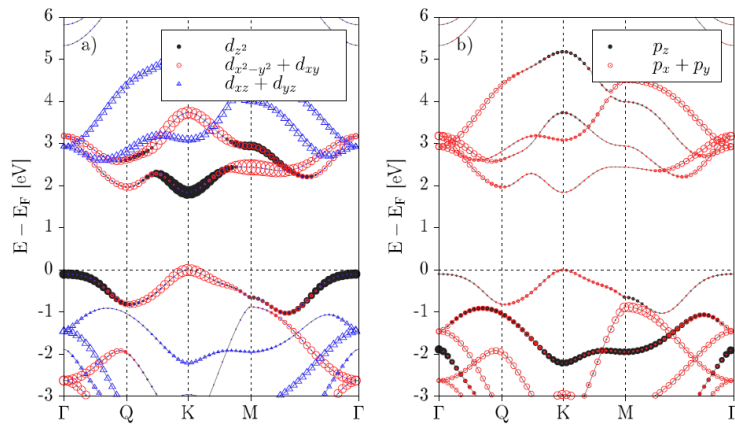


Rysunek 1.8. (a) Widma fotoluminescencji monowarstwy i dwuwarstwy MoS_2 zmierzone w temperaturze pokojowej. Wstawka: wydajność kwantowa fotoluminescencji w funkcji liczby warstw ($N = 1-6$). (b) Znormalizowane widma fotoluminescencji dla MoS_2 o liczbie warstw $N = 1-6$, znormalizowane do intensywności pik A. Rysunek zaczerpnięty z [27].

ze wzrostem liczby warstw MoS₂ [27]. Zachowanie to wynika ze zmiany charakteru przerwy energetycznej. W monowarstwie rekombinacja zachodzi w postaci przejścia prostego w punkcie K, natomiast w strukturach wielowarstwowych istotną rolę odgrywają przejścia skośne wymagające udziału fononów. W konsekwencji efektywność emisji ulega obniżeniu, a intensywność fotoluminescencji może być dodatkowo ograniczana przez procesy nieradiacyjne, takie jak pułapkowanie na defektach [28]. Wpływ zmian struktury pasmowej na widma fotoluminescencji MoS₂ dla próbek o grubości od jednej do sześciu warstw ilustruje rys. 1.8 (b). W monowarstwie obserwuje się pojedynczą, wąską linię emisyjną o szerokości około 50 meV przy energii 1,90 eV. Ze wzrostem grubości pojawia się dodatkowa linia B oraz szerokie pasmo I związane z przejściem skośnym, które przesuwają się ku niższym energiom, zbliżając się do wartości przerwy skośnej w kryształach objętościowych (1,29 eV) [27, 92]. Jednocześnie intensywność fotoluminescencji gwałtownie maleje. Analogiczne zachowanie obserwuje się w WS₂ [93, 94], WSe₂ [95], MoSe₂ [96] i MoTe₂ [97].

Zrozumienie przesunięcia pasm energetycznych w punktach Γ i T przy niemal niezmiennym położeniu pasm w punkcie K wraz ze zmianą liczby warstw TMD wymaga analizy składu orbitalnego stanów elektronowych. Wkład orbitali d atomów metalu oraz p atomów chłogenu do struktury pasmowej przedstawiono na rys. 1.9 [79]. Porównanie rys. 1.9 (a) i (b) pokazuje, że zarówno w paśmie przewodnictwa, jak i walencyjnym uczestniczy więcej niż jeden typ orbitali, a ich udział zmienia się w obrębie strefy Brillouina.

Przestrzenne nakładanie się orbitali pomiędzy sąsiednimi warstwami MX₂ jest



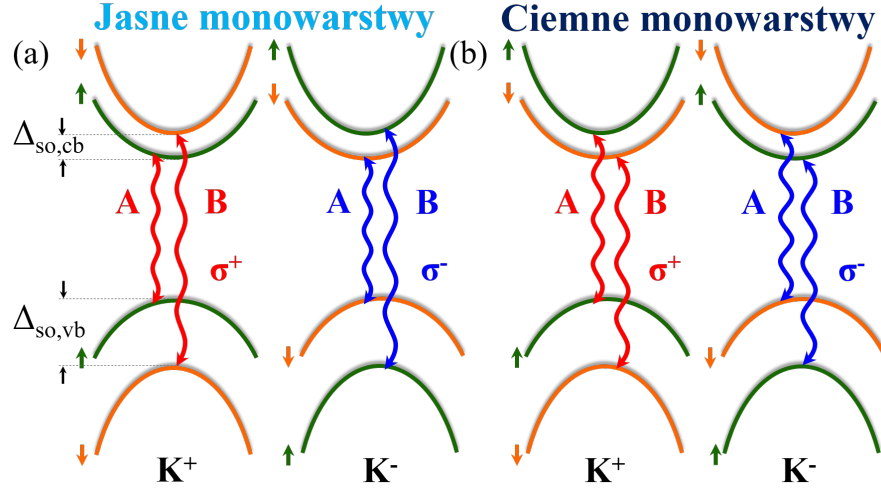
Rysunek 1.9. Udziały orbitali atomowych w pasmach energetycznych związków o wzorze stechiometrycznym MX₂. (a) Orbitale d atomu metalu, (b) orbitale p atomów chłogenu. Rozmiar każdego symbolu jest proporcjonalny do udziału danego orbitalu atomowego. W obliczeniach tych pominięto sprzężenie spin-orbita. Rysunek zaczerpnięty z [79].

istotne dla stanów w punktach Γ oraz Q (oznaczonym na rys. 1.7 (c) jako T). Stany elektronowe w punkcie Γ zawierają znaczący wkład orbitali p_z atomów chalkogenu oraz orbitali d_{z^2} atomów metalu przejściowego. Natomiast stany pasma walencyjnego i przewodnictwa w punkcie K , zlokalizowanym w wierzchołkach heksagonalnej strefy Brillouina, są silnie zlokalizowane w płaszczyźnie atomów metalu. Składają się one głównie z orbitali $d_{x^2-y^2} \pm id_{xy}$ (pasma walencyjne) oraz d_{z^2} (pasma przewodnictwa) metalu przejściowego, z niewielką domieszką orbitali $p_x \mp ip_y$ atomów chalkogenu [17, 79, 98]. Analiza wkładu poszczególnych orbitali atomowych do struktury pasmowej w wybranych punktach przestrzeni odwrotnej pozwala lepiej zrozumieć właściwości elektronowe TMD. Jak pokazano m.in. w pracach [17, 85, 99, 100], różnice w składzie orbitalnym stanów w punkcie K wyjaśniają odmienne wartości rozszczepienia spinowego w paśmie przewodnictwa i walencyjnym [79]. Dotychczas rozważano głównie położenie minimum pasma przewodnictwa oraz maksimum pasma walencyjnego [rys. 1.7]. Należy jednak uwzględnić, że zarówno w paśmie przewodnictwa, jak i walencyjnym występuje dodatkowe rozszczepienie energetyczne wynikające ze sprzężenia spin-orbita (SOC). Efekt ten wynika z silnego potencjału wewnętrznego generowanego przez ciężkie atomy metali przejściowych i prowadzi do zniesienia degeneracji stanów o przeciwnych orientacjach spinu. Zagadnienie to zostanie szczegółowo omówione w podsekcji 1.1.3.

1.1.3 Rozszczepienia spin-orbita

Istotną cechą struktury pasmowej półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych są silne efekty wynikające ze sprzężenia spin-orbita, związane z obecnością ciężkich atomów metalu przejściowego [17]. Ze względu na brak symetrii inwersyjnej pasma energetyczne, z wyjątkiem punktów niezmienniczych względem odwrócenia czasu (M i Γ), ulegają rozszczepieniu spinowemu wywołanemu przez to oddziaływanie. Rozszczepienia spinowe pasma walencyjnego i przewodnictwa oznaczono na rys. 1.10 odpowiednio jako $\Delta_{so,vb}$ oraz $\Delta_{so,cb}$ [79].

Stany w pobliżu maksimum pasma walencyjnego mają dominujący wkład orbitali $d_{\pm 2}$ atomów metalu przejściowego ($l = 2$), co prowadzi do znacznego rozszczepienia spinowo-orbitalnego w paśmie walencyjnym $\Delta_{so,vb}$. W pierwszym przybliżeniu wartość $\Delta_{so,vb}$ odpowiada różnicy energii pomiędzy dwoma głównymi przejściami optycznymi obserwowanymi w TMD, oznaczanymi jako rezonanse A i B (zob. rys. 1.10) [62]. Wartość rozszczepienia spin-orbita w paśmie walencyjnym, wyznaczona na podstawie różnicy energii między przejściami A i B , zmienia się od około 150 meV dla MoS_2



Rysunek 1.10. Diagram podpasem w paśmie przewodnictwa i walencyjnym w punktach K^+ i K^- pierwszej strefy Brillouina dla jasnych (a) i ciemnych (b) monowarstw. Zielone (pomarańczowe) parabole oznaczają podpasma o spinie skierowanym odpowiednio w górę (w dół). Czerwone i niebieskie faliste linie odpowiadają przejściom ekscytonowym A i B, związanym odpowiednio z polaryzacją kołową σ^+ oraz σ^- . Wielkości $\Delta_{so,cb}$ oraz $\Delta_{so,vb}$ oznaczają rozszczepienie spin-orbita odpowiednio w paśmie przewodnictwa i walencyjnym.

do około 450 meV dla WSe_2 [33, 95–97, 101, 102].

Stany w pobliżu minimum pasma przewodnictwa są natomiast zdominowane przez orbitale d_0 atomów metalu przejściowego, dlatego rozszczepienie spinowo-orbitalne w paśmie przewodnictwa $\Delta_{so,cb}$ jest znacznie mniejsze. Pozostaje ono jednak obserwowalne dzięki efektom drugiego rzędu związanym z orbitalami d_0 oraz domieszką stanów typu p atomów chłogenu (X) [62, 71, 79, 99].

Oba te mechanizmy wnoszą wkłady o przeciwnych znakach do rozszczepienia spinowo-orbitalnego, co prowadzi do dwóch możliwych scenariuszy. W pierwszym z nich spiny w górnej gałęzi pasma walencyjnego oraz w najniższej gałęzi pasma przewodnictwa są zgodnie zorientowane ($\Delta_{so,cb} > 0$). Oznacza to, że najniższe energetyczne przejście międzypasmowe jest aktywne optycznie [przejście oznaczone literą A na rys. 1.10 (a)]. Monowarstwy o takiej strukturze pasmowej określane są jako materiały jasne [62]. W drugim scenariuszu spiny w górnej gałęzi pasma walencyjnego i najniższej gałęzi pasma przewodnictwa są antyrównoległe ($\Delta_{so,cb} < 0$), w wyniku czego najniższe energetyczne przejście międzypasmowe jest optycznie wzbronione [rys. 1.10 (b)]. Monowarstwy takie określane są jako materiały ciemne [62].

Dokładne wartości rozszczepienia spinowo-orbitalnego w paśmie walencyjnym i przewodnictwa dla MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 , WSe_2 i $MoTe_2$ przedstawiono w tabeli 1.1. Obliczenia struktury pasmowej wskazują, że monowarstwy $MoSe_2$ i $MoTe_2$ mogą

Tabela 1.1. Rozszczepienia spinowo-orbitalne w punktach K strefy Brillouina w paśmie przewodnictwa ($\Delta_{\text{so,cb}}$) oraz paśmie walencyjnym ($\Delta_{\text{so,vb}}$) w monowarstwach TMD. Wartości oszacowano na podstawie wyników eksperymentalnych. Tabelę zaczerpnięto z [62].

	MoS ₂	MoSe ₂	WS ₂	WSe ₂	MoTe ₂
$\Delta_{\text{so,cb}}$ (meV)	3	20–22	–29 – –32	–36 – –37	32–36
$\Delta_{\text{so,vb}}$ (meV)	138–150	180–202	379–429	400–510	213–269

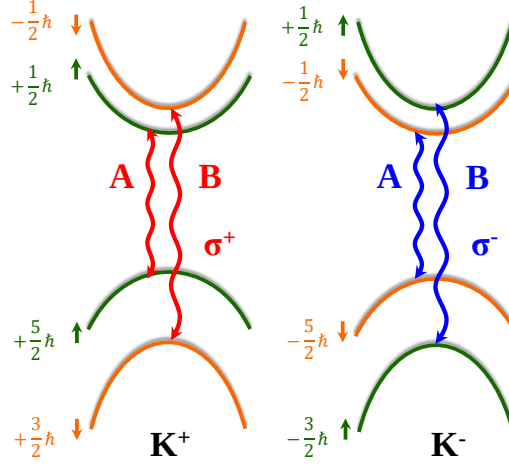
mieć charakter jasny, natomiast monowarstwy WSe₂ i WS₂ są ciemnymi monowarstwami [71, 79, 99], zob. tabelę 1.1. Szczególnym przypadkiem jest monowarstwa MoS₂, dla której przewidywana wartość rozszczepienia spinowo-orbitalnego w paśmie przewodnictwa $\Delta_{\text{so,cb}}$ wynosi zaledwie kilka milielektronowoltów, co przez długi czas utrudniało jednoznaczne określenie charakteru tego materiału [62]. Obliczenia teoretyczne wskazują, że MoS₂ należy do jasnych monowarstw [79]. Jednak wyniki eksperymentalne wskazują, że najniższy energetyczny stan optycznie aktywny jest przesunięty względem stanu podstawowego, co sugeruje odmienny charakter materiału niż przewidywany na podstawie samej struktury pasmowej [103–105].

1.1.4 Optyczne reguły wyboru

Na rys. 1.10 schematycznie przedstawiono reguły wyboru dla przejść optycznych w dolinach $K^\pm$. Przejścia w dolinie K^+ sprzęgają się z polaryzacją kołową σ^+ , natomiast przejścia w dolinie K^- z polaryzacją σ^- . Zjawisko to wynika z chiralnych reguł wyboru dla przejść międzypasmowych, będących konsekwencją symetrii funkcji Blocha w punktach K^+ i K^- . Stany pasma walencyjnego mają charakter orbitali o orbitalnym momencie pędu ± 2 , natomiast stany pasma przewodnictwa odpowiadają orbitalom o orbitalnym momencie pędu ± 1 , zgodnie z nieredukowalnymi reprezentacjami grupy punktowej C_{3h} [31–33, 84, 85, 106].

Należy jednak podkreślić, że opis w kategoriach orbitalnego momentu pędu oraz orientacji spinów przedstawionej na rys. 1.10 ma charakter uproszczony. Dokładniejszy opis przejść optycznych wymaga uwzględnienia całkowitego momentu pędu stanów elektronowych i dziurowych. W monowarstwach TMD wartości J_z wynikają z połączenia momentu orbitalnego i spinu elektronu, przy czym dominujący wkład pochodzi od orbitali d metalu przejściowego (rys. 1.11). Wartości $\pm 1/2$, $\pm 3/2$ oraz $\pm 5/2$ zaznaczone na rys. 1.11 odpowiadają projekcjom całkowitego momentu pędu J_z .

Na podstawie wartości J_z można wyznaczyć zmianę momentu pędu ΔJ_z dla przejść optycznych odpowiadających ekscytonom A i B. W dolinie K^+ otrzymuje

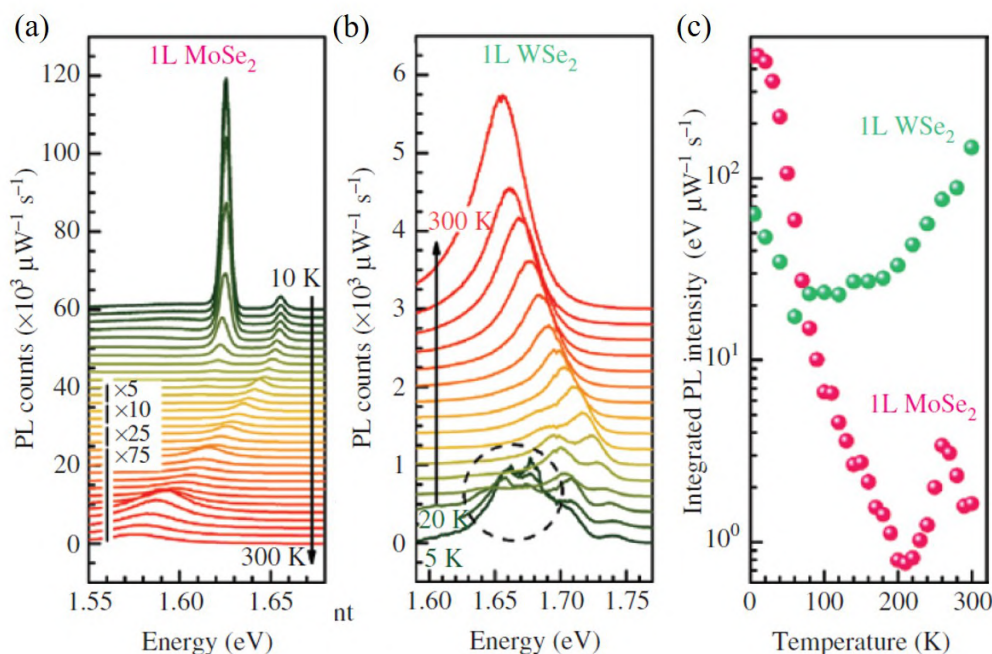


Rysunek 1.11. Diagram podpasm w paśmie przewodnictwa i walencyjnym w punktach K^+ i K^- pierwszej strefy Brillouina dla jasnych monowarstw. Zielone (pomarańczowe) parabole oznaczają podpasma o spinie skierowanym odpowiednio w górę (w dół). Czerwone i niebieskie faliste linie odpowiadają przejściom ekscytonowym A i B, związanym odpowiednio z polaryzacją kołową σ^+ oraz σ^- . Przy odpowiednich pasmach zaznaczono wartości rzutu całkowitego momentu pędu J_z dla stanów elektronowych (w paśmie przewodnictwa) oraz dziurowych (w paśmie walencyjnym), wynikające ze sprzężenia momentu orbitalnego i spinu elektronu, odpowiednie dla przejść ekscytonowych A i B.

się $\Delta J_z = -2\hbar$, natomiast w dolinie K^- $\Delta J_z = +2\hbar$. W układach o symetrii trójkrotnej C_{3h} moment pędu jest zachowany z dokładnością do wielokrotności $3\hbar$, dlatego zachodzi relacja $-2\hbar \equiv +1\hbar \pmod{3\hbar}$ oraz $+2\hbar \equiv -1\hbar \pmod{3\hbar}$. W konsekwencji przejścia ekscytonowe A i B w dolinie K^+ sprzęgają się z polaryzacją kołową σ^+ , natomiast w dolinie K^- z polaryzacją σ^- (rys. 1.11) [85, 107]. Powiązanie dolinowych reguł wyboru z mikroskopowym mechanizmem odpowiedzi optycznej wymaga analizy procesu tworzenia pary elektron–dziura ($e-h$) w wyniku absorpcji fotonu. Proces ten prowadzi do wzbudzenia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa oraz powstania dziury, przy czym stan taki można opisać jako parę skorelowanych nośników o określonym wektorze falowym w przestrzeni odwrotnej. Opis ten pozwala bezpośrednio powiązać selektywne sprzęganie światła o polaryzacji kołowej ($\sigma^\pm$) z przejściami optycznymi w odpowiednich dolinach ($K^\pm$) oraz z mechanizmem formowania ekscytonów w materiale. Szczegółowy opis ekscytonu jako stanu związanego elektron–dziura zostanie przedstawiony w sekcji 1.2.

1.1.5 Zmiana widma fotoluminescencji w funkcji temperatury

Jeśli przyjrzymy się niskotemperaturowym widmom fotoluminescencji monowarstw TMD przedstawionym na rys. 1.12, na przykładzie WSe₂ i MoSe₂, można zauważyć wyraźne różnice pomiędzy widmami ciemnych i jasnych monowarstw.



Rysunek 1.12. Widma fotoluminescencji (a) monowarstwy MoSe₂ [96] oraz (b) monowarstwy WSe₂ [95] w funkcji temperatury do 300 K, odpowiednio ze skokiem temperatury 20 K oraz 10 K. (c) Całkowita intensywność fotoluminescencji w funkcji temperatury, ukazująca charakterystyczne różnice w zachowaniu obu materiałów [95, 96]. Rysunek zaczerpnięto z [62]

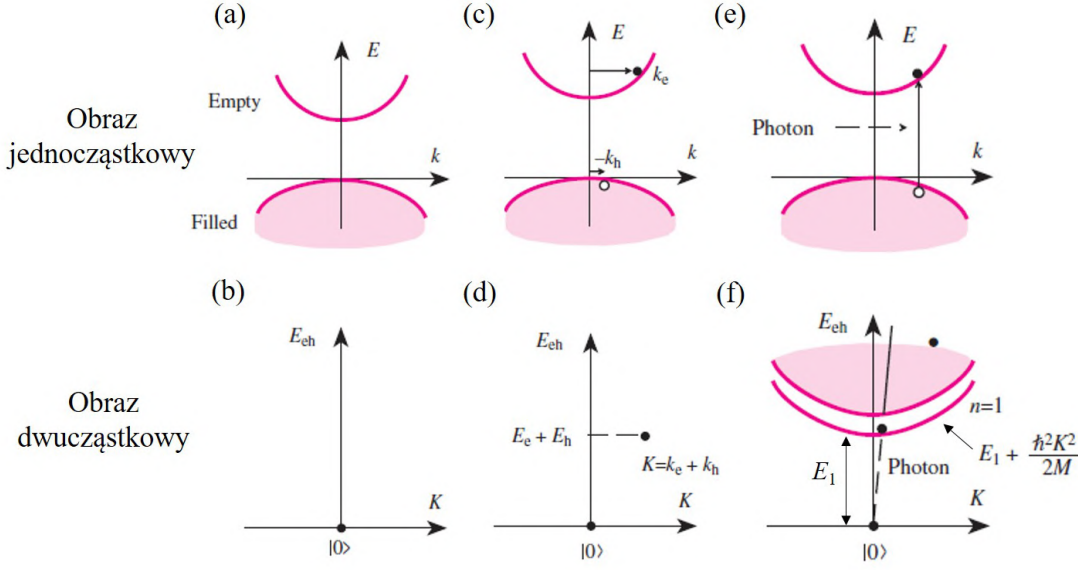
Dla jasnych monowarstw widmo [rys. 1.12 (a)] jest stosunkowo proste i składa się z dwóch dobrze zdefiniowanych linii emisyjnych, odpowiadających podstawowym przejściom optycznym w materiale [62]. Względne intensywności tych rezonansów zależą m.in. od poziomu domieszkowania monowarstwy [96, 108, 109]. Natomiast widmo fotoluminescencji dla ciemnych monowarstw [rys. 1.12 (b)] jest znacznie bardziej złożone i zawiera wiele dodatkowych linii emisyjnych. Oprócz głównych przejść optycznych obserwuje się intensywne rezonanse w niższych energiach, przypisywane rekombinacji związanej z defektami, zaburzeniami strukturalnymi oraz domieszkami [95, 96]. Dominacja tych niskoenergetycznych linii w widmach ciemnych monowarstw oraz ich brak w widmach jasnych ML wskazuje, że charakter najniższego stanu energetycznego odgrywa kluczową rolę w procesach rekombinacji.

W niskich temperaturach nośniki relaksują do najniższego stanu w paśmie przewodnictwa. W jasnych ML stan ten jest optycznie dozwolony, co umożliwia efektywną rekombinację promienistą. W przeciwieństwie do tego, w ciemnych monowarstwach najniższy stan jest optycznie zabroniony, co zmniejsza efektywność bezpośredniej rekombinacji promienistej. W konsekwencji emisja zachodzi głównie poprzez procesy wspomagane przez fonony, defekty lub inne zaburzenia, które umożliwiają spełnienie zasad zachowania pędu i spinu [62]. Nie tylko kształt widma fotoluminescencji w niskiej temperaturze, ale również zależność intensywności fotoluminescencji od temperatury w monowarstwach WSe₂ [60, 95, 110, 111] oraz MoSe₂ [96, 110] stanowią kluczowe przesłanki eksperymentalne wskazujące na różne ułożenie podpasem spinowo-orbitalnych, a tym samym na ciemny lub jasny charakter tych monowarstw [62]. Rys. 1.12 (c) przedstawia całkowitą intensywność fotoluminescencji dla MoSe₂ i WSe₂. W przypadku monowarstwy MoSe₂ intensywność sygnału fotoluminescencji maleje wraz ze wzrostem temperatury, co jest typowym zachowaniem półprzewodników i wynika ze wzrostu efektywności procesów nieradiacyjnych [62, 63, 96]. Natomiast w monowarstwie WSe₂ obserwuje się wzrost intensywności fotoluminescencji wraz ze wzrostem temperatury. Zjawisko to wynika z faktu, że najniżej energetyczne przejście międzypasmowe ma charakter optycznie wzbroniony, natomiast wzrost temperatury, a tym samym średniej energii kinetycznej nośników, umożliwia termiczne obsadzenie wyżej energetycznych stanów optycznie dozwolonych, co prowadzi do zwiększenia intensywności emisji [62].

1.2 Ekscyton

Ekscyton jest wzbudzeniem kolektywnym o charakterze dwucząstkowym, opisującym związany stan elektronu i dziury. Ścisły opis ekscytonu wymaga formalizmu dwucząstkowego, w którym traktowany jest on jako związany stan pary elektron–dziura. W tym obrazie poziomy energetyczne ekscytonu tworzą dyskretne stany związane poniżej przerwy energetycznej oraz kontinuum stanów niezwiązanych powyżej niej [rys. 1.13 (b)]. W obrazie jednocząstkowym przedstawionym na rys. 1.13 (a) stan podstawowy półprzewodnika odpowiada całkowicie zapełnionemu pasmu walencyjnemu oraz pustemu pasmu przewodnictwa. W stanie podstawowym nie występują pary $e-h$ [112], dlatego odpowiada on stanowi bez wzbudzeń w opisie dwucząstkowym, przedstawionemu schematycznie na rys. 1.13 (b).

Wzbudzenie elektronu z całkowicie obsadzonego pasma walencyjnego do pustego



Rysunek 1.13. Porównanie opisu półprzewodnika w obrazie jednocząstkowym i dwucząstkowym. Panele (a) i (b) przedstawiają stan podstawowy, natomiast (c) i (d) stan wzbudzony. Panel (e) ilustruje proces absorpcji fotonu, w wyniku którego elektron zostaje wzbudzony do pasma przewodnictwa, pozostawiając dziurę w paśmie walencyjnym, a (f) ilustruje ekscyton w obrazie dwucząstkowym. Rysunek zaczerpnięto z [112].

pasma przewodnictwa prowadzi do powstania nieobsadzonego stanu w paśmie walencyjnym [rys. 1.13 (c)] [63]. Stan taki można w pierwszym przybliżeniu opisać jako parę $e - h$, w której elektron w paśmie przewodnictwa o wektorze falowym $\mathbf{k}_e$ oraz dziura w paśmie walencyjnym o wektorze falowym $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_v$ traktowane są jako niezależne quasi-cząstki. Funkcja Blocha dziury $|h\rangle = |s_h, \tau_h, \mathbf{k}_h\rangle$ jest powiązana z funkcją Blocha pustego stanu elektronowego w paśmie walencyjnym $|v\rangle = |s_v, \tau_v, \mathbf{k}_v\rangle$ poprzez działanie operatora odwrócenia czasu: $|h\rangle = \hat{\mathcal{K}} |v\rangle$, zgodnie z formalizmem przedstawionym przez Bira i Pikusa [113]. W powyższym zapisie s_ν ($\nu = c, v$) oznacza indeks spinowy, $\tau_\nu = \pm 1$ indeks dolinowy, natomiast $\mathbf{k}_\nu$ jest wektorem falowym stanu w paśmie przewodnictwa (c) lub walencyjnym (v). Operator odwrócenia czasu przekształca część orbitalną funkcji falowej w jej sprzężenie zespolone oraz odwraca spin, co prowadzi do zależności $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_v$, $s_h = -s_v$ oraz $\tau_h = -\tau_v$ [63]. W konsekwencji liczby kwantowe dziury są przeciwne do odpowiadających im liczb kwantowych pustego stanu elektronowego. Stan ten odpowiada parze elektron–dziura, która w obecności oddziaływania kulombowskiego może tworzyć stan związany, czyli ekscyton. Wzbudzenie optyczne nie jest jedynym mechanizmem tworzenia takich stanów, ponieważ ekscyton może powstawać również w wyniku oddziaływania z wysokoenergetycznymi nośnikami [112].

Naturalnym opisem tworzenia pary e - h jest proces absorpcji fotonu o określonej polaryzacji. W przypadku monowarstw dichalkogenków metali przejściowych foton o polaryzacji kołowej σ^+ , którego rzut wektora falowego na płaszczyznę warstwy oznaczono jako $\mathbf{q}_{\parallel}$, wzbudza elektron o wektorze falowym $\mathbf{k}_e$ w stanie o spinie $s_e = +\frac{1}{2}$ w dolinie $\tau_e = +1$ (K^+), pozostawiając w paśmie walencyjnym nieobsadzony stan o wektorze falowym $\mathbf{k}_v = \mathbf{k}_e - \mathbf{q}_{\parallel}$. W konsekwencji wektor falowy odpowiadającej dziury wynosi $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_v = \mathbf{q}_{\parallel} - \mathbf{k}_e$, natomiast całkowity wektor falowy pary elektron–dziura (ekscytonu) jest równy $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h = \mathbf{q}_{\parallel}$, zgodnie z zasadą zachowania pędu. Sytuację tę zilustrowano schematycznie na rys. 1.13 (d), gdzie przedstawiono stan wzbudzony pary elektron–dziura bez uwzględnienia pełnej struktury pasmowej oraz sprzężenia z polem elektromagnetycznym. W przypadku monowarstw TMD selektywność dolinowa przejść optycznych wynika z dolinowo-zależnych reguł wyboru. Absorpcja fotonu o polaryzacji σ^+ prowadzi do wzbudzenia nośników w dolinie K^+ , natomiast foton o polaryzacji σ^- wzbudza nośniki w dolinie K^- . W obu przypadkach spełnione są zależności $\tau_e = -\tau_h$ oraz $s_e = -s_h$ [63, 114]. Selektywność ta umożliwia optyczne generowanie i detekcję polaryzacji dolinowej oraz spinowej, czyniąc monowarstwy TMD obiecującą platformą do badań dolinowego stopnia swobody. Zmiana doliny przez nośnik wymaga zmiany spinu lub przejścia energetycznie niekorzystnego, co prowadzi do sprzężenia spinowo–dolinowego (*ang. spin–valley locking*) [63, 115–118]. W rezultacie emisja ekscytonowa może zachowywać polaryzację wiązki pobudzającej, o ile czas relaksacji dolinowej jest dłuższy od czasu rekombinacji. Zachowanie to wyraźnie odróżnia monowarstwy TMD od klasycznych studni kwantowych III–V i II–VI, w których obserwuje się głównie polaryzację spinową [63].

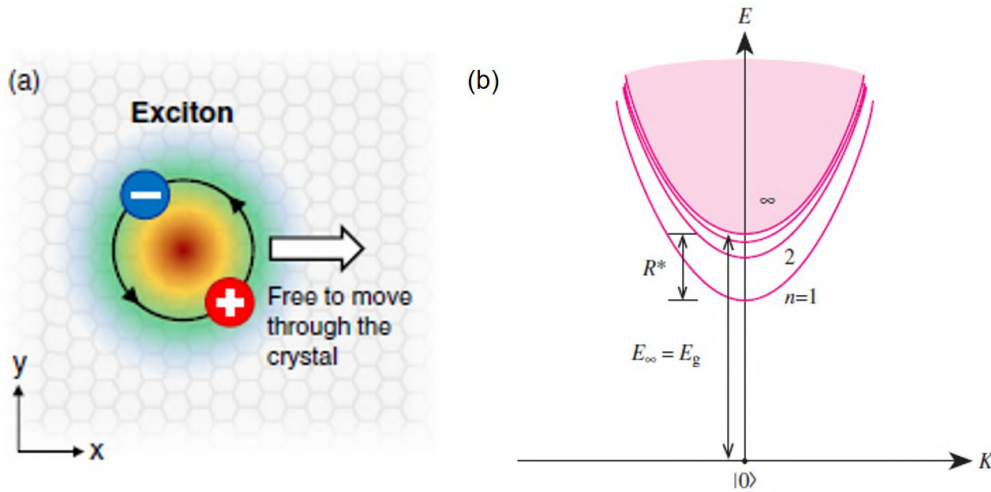
Na rys. 1.13 (e) przedstawiono absorpcję fotonu prowadzącą do przejścia elektronu do pasma przewodnictwa i powstania dziury w paśmie walencyjnym. Opis ten ma charakter przybliżony, ponieważ nie uwzględnia korelacji między elektronem i dziurą. Ze względu na translacyjną symetrię kryształu zachowaniu podlega całkowity wektor falowy ekscytonu, odpowiadający ruchowi jego środka masy, a nie indywidualne wektory elektronu i dziury [112]. W konsekwencji funkcja falowa ekscytonu stanowi superpozycję stanów par elektron–dziura i nie może być opisana w prostym obrazie jednocząstkowym, nawet w przypadku stanów ciągłych.

Poprawny opis wymaga ujęcia dwucząstkowego, które schematycznie przedstawiono na rys. 1.13 (f). W typowych warunkach eksperymentalnych rzut wektora falowego fotonu na płaszczyznę warstwy jest bardzo mały, $\mathbf{q}_{\parallel} \approx 0$, co oznacza, że optycznie wzbudzone stany odpowiadają $\mathbf{K} \approx 0$. W rezultacie spełnienie zasad

zachowania energii i pędu prowadzi do selektywnego wzbudzenia ekscytonów o zerowym wektorze falowym [112]. Energia oraz postać funkcji falowej ekscytonu zostaną szczegółowo omówione w sekcji 1.2.1.

1.2.1 Ekscyton Wanniera-Motta w 3D

W opisie dwucząstkowym para $e-h$ podlega wzajemnemu oddziaływaniu kulombowskiemu, co prowadzi do powstania stanu związanego, czyli ekscytonu neutralnego [63]. W rezultacie położenia elektronu i dziury w przestrzeni rzeczywistej są skorelowane, co schematycznie przedstawiono na rys. 1.14 (a).



Rysunek 1.14. (a) Schematyczna reprezentacja pary elektron–dziura tworzącej ekscyton typu Wanniera–Motta. Strzałka oznacza wektor falowy środka masy, odpowiedzialny za ruch ekscytonu jako całości. Schemat zaczerpnięty z [63]. (b) Stany energetyczne ekscytonu typu Wanniera-Motta obejmujące zarówno stany związane ($n = 1-3$), jak i kontinuum stanów niezwiązanych, zaznaczone zacienionym obszarem powyżej E_g . Rysunek zaczerpnięty z [112].

Można zdefiniować odległość pomiędzy elektronem a dziurą jako

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_e - \mathbf{R}_h, \quad (1.1)$$

gdzie $\mathbf{R}_e$ oraz $\mathbf{R}_h$ oznaczają odpowiednio położenia elektronu i dziury w przestrzeni rzeczywistej. Wielkość ta opisuje względną odległość pomiędzy nośnikami i stanowi podstawową zmienną w opisie ekscytonu. Wielkość $|\mathbf{r}|$ odpowiada odległości pomiędzy elektronem i dziurą, której średnia wartość definiuje promień ekscytonu.

Wyróżnia się dwa graniczne typy ekscytonów. W przypadku silnego oddziaływania elektron–dziura nośniki są silnie zlokalizowane w obrębie jednej lub kilku

komórek elementarnych – są to ekscytony Frenkla. Natomiast, gdy oddziaływanie kulombowskie jest ekranowane przez elektrony walencyjne, elektron i dziura są słabo związane i rozciągnięte na wiele komórek elementarnych. Takie ekscytony nazywane są ekscytonami Wanniera-Motta [119, 120]. W monowarstwach TMD promień Bohra ekscytonu jest rzędu kilku nanometrów, co oznacza, że korelacja pomiędzy elektronem i dziurą obejmuje wiele stałych sieci krystalicznej. Chociaż ekscytony w tych układach wykazują pewne odstępstwa od klasycznego modelu Wanniera-Motta, wynikające z silnego ograniczenia wymiarowości oraz osłabionego ekranowania dielektrycznego, model ten stanowi dobre przybliżenie opisu ich własności eksperymentalnych [63]. W niniejszej pracy ekscytony obserwowane w monowarstwach TMD i ich stopach opisano w ramach modelu Wanniera-Motta. W tym przypadku ekranowanie oddziaływania kulombowskiego opisuje statyczna przenikalność dielektryczna ośrodka ε .

W modelu Wanniera-Motta charakterystyczną wielkością opisującą stan związany jest promień Bohra ekscytonu, który w przybliżeniu wodoropodobnym przyjmuje postać:

$$a_{\text{exc},n} = a_H \frac{\varepsilon m_0}{\mu} n^2, \quad a_H = \frac{h^2 \varepsilon_0}{\pi m_0 e^2} = 0,529 \text{ Å}. \quad (1.2)$$

W powyższym wyrażeniu $a_{\text{exc},n}$ oznacza promień Bohra ekscytonu dla n -tego stanu wzbudzonego, natomiast μ zredukowaną masę elektronu i dziury. W tym ujęciu ekscyton traktowany jest jako układ dwóch cząstek o zredukowanej masie μ , poruszających się w potencjale kulombowskim, przy czym

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}, \quad (1.3)$$

gdzie m_e^* oraz m_h^* oznaczają efektywne masy elektronu i dziury.

Wielkość m_0 w równaniu 1.2 oznacza masę swobodnego elektronu, a_H jest promieniem Bohra dla atomu wodoru, ε_0 jest przenikalnością elektryczną próżni, e ładunkiem elementarnym, a h stałą Plancka.

W ujęciu półklasycznym układ $e-h$ można interpretować jako dwie cząstki poruszające się wokół wspólnego środka masy, analogicznie do układu wodoropodobnego [121]. W przybliżeniu masy efektywnej ruch środka masy ekscytonu odpowiada ruchowi cząstki swobodnej o masie

$$M = m_e^* + m_h^*. \quad (1.4)$$

Model Wanniera-Motta w trójwymiarowym przybliżeniu masy efektywnej uwzględ-

nia wyłącznie oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronem i dziurą, podczas gdy wpływ pozostałych elektronów opisuje się efektywnie za pomocą przenikalności dielektrycznej. W rezultacie problem ekscytynu sprowadza się do rozwiązania równania Schrödingera opisującego ruch względny elektronu i dziury.

W kryształach elektrony i dziury opisywane są przez funkcje Blocha. W przybliżeniu masy efektywnej funkcję falową pojedynczego nośnika zapisuje się jako iloczyn funkcji obwiedni oraz funkcji okresowej Blocha $u_{n,0}(\mathbf{r})$:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}) u_{n,0}(\mathbf{r}), \quad (1.5)$$

gdzie $\Phi(\mathbf{r})$ opisuje wolnozmienną modulację funkcji Blocha w skali większej niż stała sieci krystalicznej.

W pobliżu ekstremów pasm energetycznych dyspersja może zostać przybliżona zależnością kwadratową względem wektora falowego, w ramach przybliżenia masy efektywnej:

$$E_e(\mathbf{k}_e) = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e^*}, \quad E_h(\mathbf{k}_h) = \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h^*}. \quad (1.6)$$

Niech funkcje Blocha dla elektronu i dziury będą oznaczone odpowiednio przez $\psi_{\mathbf{k}_e}(\mathbf{r}_e)$ oraz $\psi_{\mathbf{k}_h}(\mathbf{r}_h)$. Zakładamy, że oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronem i dziurą jest osłabione na skutek ekranowania przez elektrony walencyjne, co uzasadnia zastosowanie przybliżenia masy efektywnej. Funkcję falową ekscytynu $\Psi_X(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ można zapisać jako liniową kombinację funkcji jednocząstkowych:

$$\Psi_X(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \sum_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} C_X(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h) \psi_{\mathbf{k}_e}(\mathbf{r}_e) \psi_{\mathbf{k}_h}(\mathbf{r}_h). \quad (1.7)$$

Współczynniki $C_X(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h)$ stanowią amplitudy rozwinięcia funkcji falowej ekscytynu w bazie funkcji jednocząstkowych i określają wkład stanów o wektorach falowych $\mathbf{k}_e$ i $\mathbf{k}_h$ do stanu ekscytonowego X .

Jednak ze względu na lokalizację elektronu i dziury względem wspólnego środka masy, wygodniejszy jest opis w przestrzeni rzeczywistej z wykorzystaniem funkcji Wanniera. W tym podejściu całkowitą funkcję falową ekscytynu zapisuje się jako superpozycję funkcji Wanniera elektronu i dziury, modulowaną przez funkcję obwiedni $\Phi(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_h)$, która opisuje ich względne położenie w skali większej niż stała sieci krystalicznej [112]. W przybliżeniu masy efektywnej funkcja obwiedni spełnia równanie

Schrödingera dla dwóch cząstek oddziałujących poprzez potencjał kulombowski:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_{\mathbf{R}_e}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_{\mathbf{R}_h}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon|\mathbf{R}_e - \mathbf{R}_h|} \right] \Phi(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_h) = E \Phi(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_h). \quad (1.8)$$

Równanie (1.8) można rozwiązać w sposób analogiczny jak w przypadku atomu wodoru. Wprowadza się nowe współrzędne: współrzędną środka masy $\mathbf{R}$ ekscytonu oraz współrzędną względną $\mathbf{r}$:

$$\mathbf{R} = \frac{m_e^* \mathbf{R}_e + m_h^* \mathbf{R}_h}{m_e^* + m_h^*}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{R}_e - \mathbf{R}_h. \quad (1.9)$$

Prowadzi to do wniosku, że ruch ekscytonu można rozłożyć na ruch środka masy opisany współrzędną $\mathbf{R}$ oraz ruch względny elektronu i dziury opisany współrzędną $\mathbf{r}$. Zależność oddziaływania kulombowskiego wyłącznie od $\mathbf{r}$ powoduje rozdzielenie równania ruchu środka masy od równania ruchu względnego. Można zapisać dwa niezależne równania Schrödingera:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \psi(\mathbf{R}) = E_R \psi(\mathbf{R}), \quad (1.10)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \right] \phi(\mathbf{r}) = E_r \phi(\mathbf{r}). \quad (1.11)$$

Całkowita energia ekscytonu jest sumą energii ruchu środka masy oraz energii ruchu względnego:

$$E = E_R + E_r. \quad (1.12)$$

Równanie (1.10) opisuje cząstkę swobodną, której rozwiązaniem jest fala płaska o postaci:

$$\psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}}, \quad E_R = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M}, \quad (1.13)$$

gdzie $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$, a N oznacza liczbę komórek elementarnych w kryształach.

Równanie (1.11) jest analogiczne do równania opisującego atom wodoru, co odpowiada trójwymiarowemu modelowi Wanniera–Motta z potencjałem kulombowskim $V(r) \propto -1/r$. Rozwiązania równania (1.11) mogą być opisane trzema liczbami kwantowymi: główną n , orbitalną l oraz magnetyczną m . Funkcja falowa przyjmuje postać

$$\phi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (1.14)$$

gdzie $R_{nl}(r)$ wyrażone jest za pomocą wielomianów Laguerre'a, a $Y_{lm}(\theta, \phi)$ są funkcjami harmonicznymi sferycznymi [112].

Dla izotropowych mas efektywnych energia ekscytonu E_n zależy jedynie od liczby kwantowej n i dana jest zależnością

$$E_n = E_g - E_b^{(n)}, \quad (1.15)$$

gdzie $E_b^{(n)} = \frac{R^*}{n^2}$, natomiast R^* jest efektywną stałą Rydberga dla ekscytonu w postaci:

$$R^* = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} = \left(\frac{\mu}{m_0\epsilon^2}\right) \times 13,6 \text{ eV}. \quad (1.16)$$

Łącząc powyższe wyniki dla ruchu względnego i ruchu środka masy ekscytonu swobodnego w 3D, otrzymujemy funkcje falowe oraz energie ekscytonu w postaci:

$$\Phi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (1.17)$$

$$E_{nlm} = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{R^*}{n^2}. \quad (1.18)$$

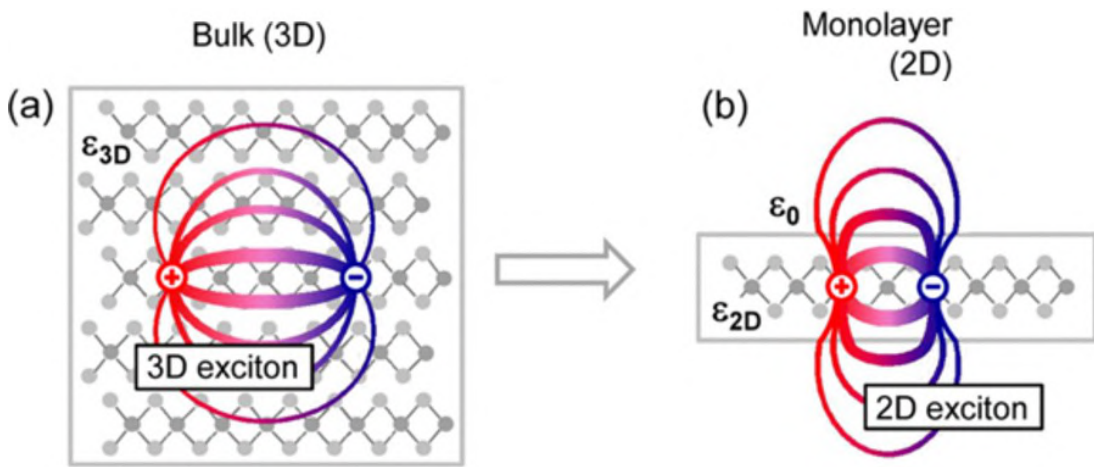
Widmo energetyczne ekscytonu typu Wanniera przedstawiono schematycznie na rys. 1.14 (b). Dla stanu podstawowego ($n = 1$) energia przejścia optycznego wynosi $E_X = E_1$, co prowadzi do zależności

$$E_g = E_B + E_X, \quad (1.19)$$

gdzie $E_B \equiv E_b^{(1)}$ jest energią wiązania ekscytonu. Przerwa kwazicząstek E_g odpowiada energii potrzebnej do utworzenia nieskorelowanej pary $e-h$, tj. przeniesienia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa bez uwzględnienia oddziaływania kulombowskiego między nośnikami. Natomiast E_X oznacza energię najniższego stanu ekscytonowego, obniżoną względem E_g na skutek oddziaływania Coulomba między elektronem i dziurą. Kolejne stany wzbudzone ekscytonu ($2s, 3s, 4s$) również leżą poniżej przerwy kwazicząstek i odpowiadają wyższym energiom niż stan podstawowy ($1s$) [63, 122, 123].

1.2.2 Ekscyton w 2D

Powyższy opis odnosi się do trójwymiarowego modelu Wanniera-Motta. W monowarstwie TMD elektron i dziura są ograniczone do ruchu w płaszczyźnie, a ich oddziaływanie kulombowskie podlega osłabionemu ekranowaniu wynikającemu z niejednorodnego środowiska dielektrycznego, co schematycznie przedstawiono na rys. 1.15. Prowadzi to do istotnych zmian struktury stanów ekscytonowych oraz widma optycznego, zilustrowanych na rys. 1.17.



Rysunek 1.15. Przestrzenna reprezentacja elektronu i dziury tworzących ekscyton dla (a) trójwymiarowego kryształu objętościowego oraz (b) quasi-dwuwymiarowej monowarstwy. Zmiany w otoczeniu dielektrycznym zaznaczono schematycznie poprzez różne stałe dielektryczne ϵ_{3D} i ϵ_{2D} oraz przenikalność próżni ϵ_0 . Rysunek zaczerpnięty z [122]

W układzie dwuwymiarowym, jakim jest monowarstwa TMD, linie pola elektrycznego łączące elektron i dziurę w znacznym stopniu rozciągają się poza samą warstwę [rys. 1.15]. W przeciwieństwie do materiałów trójwymiarowych, gdzie pole elektryczne jest w dużej mierze ograniczone do jednorodnego ośrodka dielektrycznego, w monowarstwach częściowo rozchodzi się ono w otoczeniu o niższej przenikalności elektrycznej, takim jak powietrze, próżnia lub inne dielektryki. Prowadzi to do osłabienia ekranowania oddziaływania kulombowskiego oraz jego zależności od odległości między nośnikami. W konsekwencji oddziaływanie elektron–dziura odbiega od klasycznego potencjału $1/r$ i jest opisywane potencjałem Rytova–Keldysha [124–127]. Skutkuje to wzmocnieniem oddziaływania $e - h$, zwiększeniem energii wiązania ekscytonu oraz istotną modyfikacją widma stanów ekscytonowych [122]. W rezultacie właściwości ekscytonowe monowarstw TMD są silnie zależne od ich otoczenia dielektrycznego.

W opisie dwuwymiarowym ekscyton może być traktowany jako układ dwóch cząstek o zredukowanej masie, opisany hamiltonianem masy efektywnej podobnie jak w trzech wymiarach [122]

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2\mu} + V_{eh}(r), \quad (1.20)$$

gdzie $V_{eh}(r)$ opisuje oddziaływanie elektron–dziura. W najprostszym przybliżeniu lokalnego ekranowania przyjmuje ono postać potencjału kulombowskiego

$$V_{eh}(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon r}, \quad (1.21)$$

gdzie r oznacza odległość między elektronem i dziurą, natomiast ε jest efektywną przenikalnością dielektryczną ośrodka, uwzględniającą zarówno materiał, jak i jego otoczenie.

Wówczas energie stanów ekscytonowych można zapisać analogicznie jak w przypadku 3D równaniem 1.15. W idealnym dwuwymiarowym modelu wodoropodobnym energia wiązania dana jest wyrażeniem [122]

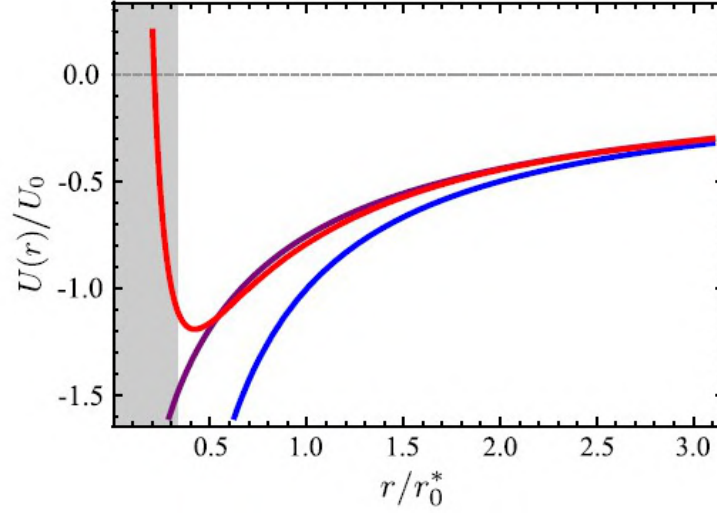
$$E_b^{(n)} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 \left(n - \frac{1}{2}\right)^2}, \quad (1.22)$$

co oznacza, że dla stanu podstawowego ($n = 1$) energia wiązania jest czterokrotnie większa niż w przypadku trójwymiarowym. W prostym przybliżeniu skalowanie energii wiązania można jednak zapisać jako

$$E_B \propto \frac{4 \text{ Ry } \mu}{m_0 \varepsilon_{\text{eff}}^2}, \quad (1.23)$$

gdzie $\text{Ry} = 13,6 \text{ eV}$ jest stałą Rydberga, a ε_{eff} efektywną przenikalnością dielektryczną uwzględniającą zarówno monowarstwę, jak i jej otoczenie.

W rzeczywistych monowarstwach TMD oddziaływanie $e - h$ odbiega od prostego potencjału Coulomba $\propto 1/r$ ze względu na niejednorodne ekranowanie dielektryczne wynikające z atomowo cienkiego charakteru materiału oraz wpływu otoczenia dielektrycznego. Efekt ten opisuje potencjał Rytova-Keldysha, którego przebieg porównano z potencjałem Coulomba oraz potencjałem Kratzera na rys. 1.16. Dla dużych odległości potencjał Rytova-Keldysha asymptotycznie przechodzi w postać kulombowską $\propto 1/r$, natomiast dla małych odległości wykazuje znacznie słabszą zależność od



Rysunek 1.16. Potencjały Rytova-Keldysza (fioletowa krzywa), Coulomba (niebieska krzywa) oraz modelu Kratzera (czerwona krzywa) w funkcji bezwymiarowego parametru r/r_0^* . Skala energii wyrażona jest w jednostkach $U_0 = e^2/r_0$. Szary prostokąt oznacza zakres odległości mniejszych niż stała sieciowa monowarstwy WSe₂ zamkniętej w hBN, wynosząca $a = 3,28 \text{ \AA}$, dla której $r_0^* = 10 \text{ \AA}$. Szary obszar odpowiada odległościom mniejszym od stałej sieciowej monowarstwy WSe₂, dla których opis w ramach modelu ciągłego przestaje być w pełni poprawny. Rysunek zaczerpnięto z [128]

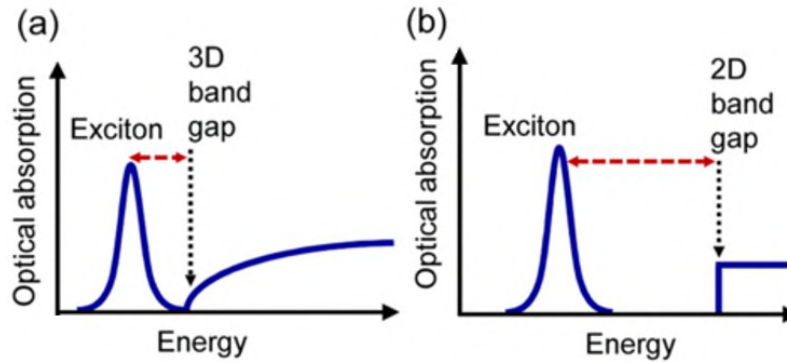
r , zbliżoną do logarytmicznej [128]. Oznacza to osłabienie oddziaływania kulombowskiego przy małych odległościach między elektronem i dziurą w porównaniu z idealnym potencjałem Coulomba. Jak pokazano na rys. 1.16, potencjał Kratzera stanowi wygodne analityczne przybliżenie potencjału Rytova-Keldysza w zakresie odległości istotnych dla opisu stanów ekscytonowych. Ma to szczególne znaczenie, ponieważ potencjał Rytova-Keldysza prowadzi do konieczności numerycznego wyznaczania energii stanów ekscytonowych, podczas gdy zastosowanie potencjału Kratzera pozwala uzyskać proste fenomenologiczne zależności analityczne opisujące widmo ekscytonowe. W konsekwencji widmo ekscytonowe w monowarstwach TMD nie ma dokładnie charakteru wodoropodobnego. Energia stanów ekscytonowych może być bardziej dokładnie opisana efektywnym szeregiem Rydberga

$$E_{ns} = E_g - \frac{R^*}{(n + \delta)^2}, \quad (1.24)$$

gdzie δ opisuje odchylenie od idealnego modelu wodoropodobnego wynikające ze zmodyfikowanego oddziaływania kulombowskiego. Parametr ten efektywnie uwzględnia wpływ niejednorodnego ekranowania charakterystycznego dla potencjału Rytova-Keldysza i prowadzi do odchyień od zależności $\propto 1/n^2$ [128].

W monowarstwach TMD energie wiązania ekscytynu neutralnego osiągają wartości rzędu setek meV, znacznie większe niż w konwencjonalnych półprzewodnikach objętościowych [63, 122]. Wartości te mogą wynosić typowo 0,3–0,7 eV w zależności od materiału oraz jego otoczenia dielektrycznego. Duże energie wiązania powodują, że ekscytyny pozostają stabilne nawet w temperaturze pokojowej. Typowa energia termiczna nośników, wynikająca z rozkładu Boltzmanna, wynosi $k_B T \approx 26$ meV dla $T = 300$ K, co jest znacznie mniejsze od energii wiązania ekscytynu. W rezultacie fluktuacje termiczne są niewystarczające do rozdzielenia pary elektron-dziura, co znacząco ogranicza termiczną dysocjację ekscytynów [86].

Drugim efektem ograniczenia wymiarowości z trzech do dwóch wymiarów jest wzrost przerwy kwazicząstek w monowarstwie. Zjawisko to zostało schematycznie przedstawione na rys. 1.17, gdzie widoczne jest przesunięcie krawędzi absorpcji przy przejściu z układu trójwymiarowego do dwuwymiarowego.



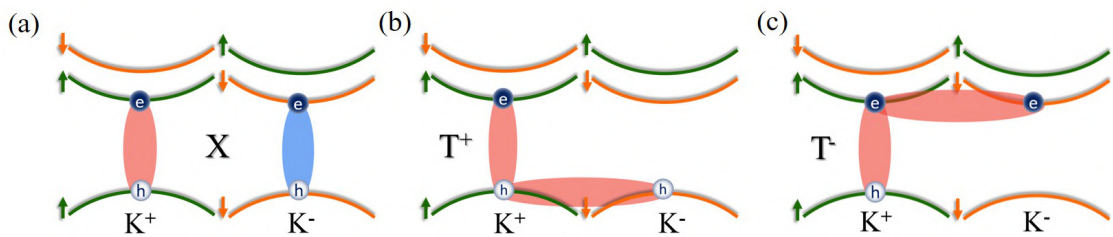
Rysunek 1.17. Wpływ wymiarowości na właściwości elektronowe i ekscytonowe, schematycznie przedstawiony w postaci widma absorpcji optycznej. Przejście z układu (a) 3D do (b) 2D prowadzi do wzrostu zarówno przerwy energetycznej, jak i energii wiązania ekscytynu, co zaznaczono przerywaną czerwoną linią. Dla przejrzystości pominięto stany wzbudzone ekscytynu oraz poprawkę kulombowską do absorpcji w kontinuum. Rysunek zaczerpnięto z [122]

Silne oddziaływania kulombowskie prowadzą do istotnej renormalizacji struktury energetycznej. W monowarstwach TMD zmiany przerwy kwazicząstek oraz energii wiązania ekscytynu mają zbliżone wartości bezwzględne, lecz przeciwny wpływ na energię przejścia optycznego. Prowadzi to do częściowego znoszenia tych efektów i w konsekwencji do relatywnie niewielkich zmian energii emisji [63, 129–131].

1.3 Kompleksy ekscytonowe w monowarstwach TMD

W niniejszej sekcji przedstawiono schematycznie konfiguracje kompleksów ekscytonowych z rozróżnieniem na monowarstwy jasne i ciemne (rys. 1.18, 1.19). Do ich opisu wykorzystano obraz jednocząstkowy [112], który umożliwia określenie konfiguracji elektronowo–dziurowej oraz lokalizacji nośników w podpasmach pasma walencyjnego i przewodnictwa. Takie przedstawienie ma charakter przybliżony, ponieważ ekscyton jest stanem dwucząstkowym (sekcja 1.2) i jego poziomy energetyczne nie mogą być bezpośrednio utożsamiane z poziomami jednocząstkowymi [rys. 1.13(a)]. Mimo to jest ono szczególnie użyteczne, gdyż pozwala w prosty sposób uwzględnić konfiguracje spinowe i dolinowe oraz wynikające z nich reguły wyboru [33, 85, 132].

W pobliżu punktów K^+ i K^- dyspersję pasm przybliżono parabolicznie w ramach modelu masy efektywnej. W tym ujęciu elektron i dziura traktowane są jako quasi-swobodne cząstki o efektywnych masach, natomiast rozszczepienie spinowe uwzględniono poprzez efektywne sprzężenie spin–orbita. Oznaczenia spinowe (strzałki) na rys. 1.18 i 1.19 odpowiadają dominującej składowej funkcji Blocha oraz projekcji spinu na oś prostopadłą do płaszczyzny monowarstwy. Na rysunku 1.18 przedstawiono możliwe konfiguracje nośników dla podstawowych jasnych kompleksów ekscytonowych powstających w pobliżu ekscytonu A w jasnych monowarstwach TMD, takich jak MoSe_2 [108, 130] oraz MoTe_2 [62, 97].



Rysunek 1.18. Schematyczne przedstawienie układu nośników dla: (a) neutralnych ekscytonów X zlokalizowanych w dolinach K^+ i K^- , (b) jasnego dodatnio naładowanego trionu T^+ , (c) jasnego ujemnie naładowanego trionu T^- dla jasnych monowarstw.

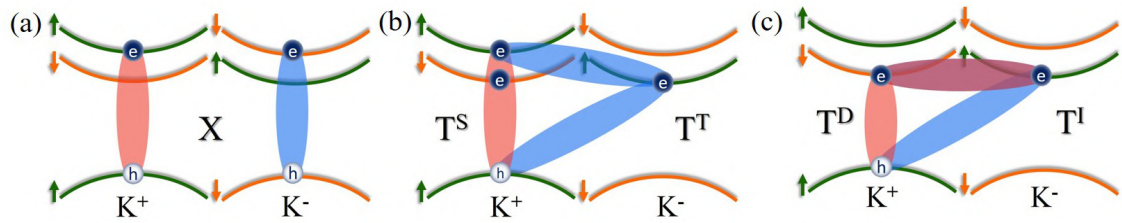
Podstawowym kompleksem występującym w jasnych monowarstwach jest ekscyton neutralny (X), złożony z pojedynczej pary elektron–dziura [rys. 1.18 (a)]. Jak pokazano na rysunku, elektron znajduje się w minimum pasma przewodnictwa, natomiast dziura w maksimum pasma walencyjnego, co odpowiada podstawowemu

stanowi ekscytonowemu. Konfiguracja ta charakteryzuje się całkowitym momentem pędu ± 1 , co umożliwia rekombinację promienistą. W monowarstwach TMD rozróżnia się dwie nierównoważne doliny K^+ i K^- w przestrzeni pędu, w których ze względu na silne sprzężenie spin-orbita spin nośników jest powiązany z indeksem dolinowym. W dolinie K^+ przejściu optycznemu odpowiada emisja światła o polaryzacji kołowej prawoskrętnej (σ^+), natomiast w dolinie K^- polaryzacji lewoskrętnej (σ^-) jak omówiono w sekcji 1.1.4. Wynika to z zachowania momentu pędu, przy czym foton przenosi rzut momentu pędu równy ± 1 . W niskotemperaturowych widmach fotoluminescencji ekscyton neutralny odpowiada przejściu o najwyższej energii. Właściwości kompleksów ekscytonowych na podstawie widm fotoluminescencji zostaną omówione szczegółowo w sekcji 1.5 i 1.6. Bez zewnętrznego pola magnetycznego stany w dolinach K^+ i K^- są energetycznie zdegenerowane, co prowadzi do jednakowej energii emitowanego promieniowania. Po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego degeneracja ta zostaje zniesiona na skutek efektu Zeemana, co prowadzi do rozszczepienia energii stanów ekscytonowych. Zagadnienie to zostanie szczegółowo omówione w sekcji 1.8.

Kolejnym kompleksem obserwowanym standardowo w widmach fotoluminescencji monowarstw TMD, o energii niższej niż ekscyton neutralny, są ekscytony naładowane dodatnio i ujemnie, zwane odpowiednio trionami dodatnimi (T^+) i ujemnymi (T^-). Oprócz pary $e-h$ rekombinującej promieniście składają się one z dodatkowego nośnika: dziury w przypadku T^+ [rys. 1.18 (b)] lub elektronu w przypadku T^- [rys. 1.18 (c)]. Możliwe konfiguracje trionów są determinowane przez zakaz Pauliego oraz dążenie układu do minimalizacji energii, co ogranicza dostępne stany dla dodatkowego nośnika. W jasnych monowarstwach T^+ występuje zasadniczo w jednej konfiguracji, co wynika z dużego rozszczepienia spin-orbita w paśmie walencyjnym, które energetycznie separuje dostępne stany dziurowe i eliminuje strukturę subtelą. W przypadku T^- w jasnych monowarstwach stan podstawowy odpowiada jednej dominującej konfiguracji o najniższej energii.

Jak opisano w sekcji 1.1.3, możliwe jest takie ułożenie podpasma pasma przewodnictwa, w którym spin elektronu w najniższym stanie pasma przewodnictwa jest przeciwny spinowi dziury w najwyższym stanie pasma walencyjnego (rys. 1.19). W konsekwencji bezpośrednia rekombinacja promienista podstawowego stanu ekscytonowego jest optycznie zabroniona ze względu na niespełnienie optycznych reguł wyboru. Monowarstwy o takiej strukturze pasmowej określane są jako ciemne i należą do nich m.in. WSe_2 [133–139] oraz WS_2 [128, 140–142]. Obecność optycznie

zabronionego stanu podstawowego prowadzi do pojawienia się dodatkowych kanałów rekombinacji. Procesy te mogą być aktywowane przez oddziaływanie z fononami lub inne mechanizmy prowadzące do mieszania stanów o różnych spinach. Skutkuje to również większą liczbą możliwych konfiguracji kompleksów ekscytonowych. Na rysunku 1.19 przedstawiono możliwe konfiguracje nośników dla kompleksów ekscytonowych powstających w pobliżu ekscytonu A w ciemnych ML.



Rysunek 1.19. Schematyczne przedstawienie układu nośników dla: (a) neutralnego ekscytonu, (b) jasnego singletowego (wewnątrz-dolinowego) i trypletowego (między-dolinowego) ujemnego tryonu, (c) ciemnych tryonów wewnątrz-dolinowych i międzydolinowych, powstających w pobliżu optycznej przerwy energetycznej dla ciemnych ML. Należy zauważyć, że z wyjątkiem kompleksu X przedstawiono jedynie te kompleksy, dla których dziura znajduje się w punkcie K^+ strefy Brillouina.

Jak przedstawiono na rys. 1.19 (a), jasny ekscyton neutralny w dolinie $K^\pm$ składa się z elektronu pochodzącego z wyższego (drugiego) stanu pasma przewodnictwa oraz z dziury znajdującej się w najwyższym stanie pasma walencyjnego tej samej doliny. Bez zewnętrznego pola magnetycznego energie tych stanów są zdegenerowane, analogicznie jak w jasnych ML. W ciemnych monowarstwach TMD zawierających wolfram (WS_2 , WSe_2 oraz ich stopy, takie jak $WSSe$) możliwe są cztery konfiguracje tryonów ujemnych: dwa stany jasne i dwa stany ciemne [142–144]. Każdy z tych stanów może powstać zarówno w dolinie K^+ , jak i K^- , co wynika z degeneracji dolinowej i prowadzi do dwóch równoważnych konfiguracji danego kompleksu. Na panelach (b) i (c) rysunku 1.19 przedstawiono przykładowe konfiguracje odpowiadające przypadkowi, w którym dziura znajduje się w dolinie K^+ .

Zgodnie z zasadą zachowania spinu [33, 85, 132] w dichalkogenkach metali przejściowych, jasny (aktywny optycznie) tryon ujemny [rys. 1.19 (b)] może przyjmować dwie konfiguracje:

1. T^S - singlet wewnątrz-dolinowy, w którym oba elektrony wchodzące w skład kompleksu pochodzą z tej samej doliny (np. K^+),
2. T^T - tryplet między-dolinowy, w którego skład wchodzi elektrony z dwóch różnych dolin $K^\pm$ [145].

Różnica energii pomiędzy tymi stanami wynika z oddziaływań wymiany i prowadzi do struktury subtelnej trionu [63, 88].

Dla ciemnych (optycznie nieaktywnych) trionów ujemnych [rys. 1.19 (c)], przyjmując że dziura znajduje się w dolinie K^+ , można wyróżnić dwie konfiguracje:

1. T^D – wewnątrz-dolinowy trion ujemny zabroniony spinowo. W tym kompleksie rekombinujący elektron i dziura znajdują się w tej samej dolinie K^+ . Spin elektronu i dziury jest natomiast przeciwny. Taka konfiguracja jest optycznie nieaktywna z powodu niespełnienia reguły zachowania spinu. Dodatkowy elektron znajduje się w dolinie K^- .
2. T^I – między-dolinowy trion ujemny zabroniony pędowo. W tym kompleksie elektron rekombinujący z dziurą znajduje się w dolinie K^- . Oznacza to, że elektron i dziura należą do przeciwnych dolin $K^\pm$, co uniemożliwia rekombinację promienistą, ponieważ nie jest spełniona zasada zachowania pędu. Dodatkowy elektron znajduje się w dolinie K^+ .

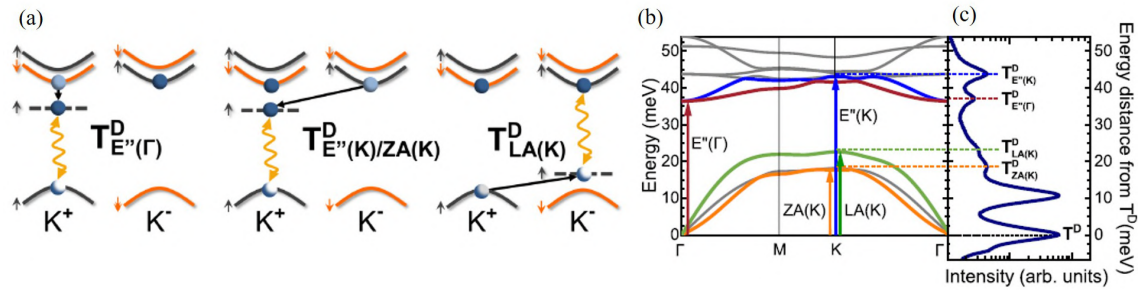
Kompleksy T^D i T^I [rys. 1.19 (c)] składają się z nośników znajdujących się na tych samych poziomach energetycznych pasma walencyjnego i przewodnictwa. Różnią się jedynie tym, który z elektronów bierze udział w procesie rekombinacji. Powyżej opisane konfiguracje ciemnych trionów zostały zidentyfikowane w monowarstwach WS_2 [141, 142] oraz WSe_2 [146]. Możliwa jest również konfiguracja trionu dodatniego w ciemnych monowarstwach, analogiczna do przypadku jasnych monowarstw, z tą różnicą, że rekombinująca para elektron–dziura odpowiada konfiguracji charakterystycznej dla ekscytonu neutralnego w ciemnych ML [rys. 1.19 (a)].

Zarówno w jasnych, jak i ciemnych monowarstwach występują również stany ciemnych ekscytonów, związane z rekombinacją pary $e-h$, w których elektron i dziura mają przeciwne orientacje spinów. Ciemne ekscytony w ciemnych monowarstwach TMD zostaną szczegółowo omówione w sekcji 1.7.

1.3.1 Repliki fononowe w widmach fotoluminescencji

Ciemne triony nie mogą bezpośrednio emitować fotonów ze względu na niespełnienie optycznych reguł wyboru związanych z zachowaniem spinu lub pędu. Rekombinacja promienista tych kompleksów jest możliwa przy udziale dodatkowych cząstek, takich jak fonony, które umożliwiają zachowanie całkowitego pędu i spinu w procesie rekombinacji. Właściwości fononów zostaną omówione w sekcji 3. Linie

obserwowane w widmach fotoluminescencji, odpowiadające przejściom, w których rekombinacji bierze udział fonon, określane są jako repliki fononowe. Obecność takich linii została zaobserwowana dla ciemnych monowarstw WSe_2 [137, 143, 144, 147–150] oraz WS_2 [141, 142]. Możliwe drogi rekombinacji promienistej ciemnego trionu z udziałem fononów optycznych i akustycznych zostały przedstawione schematycznie na rys. 1.20 (a). Jak opisano w pracach dla monowarstw WS_2 [144] oraz WSe_2 [142], w za-



Rysunek 1.20. (a) Schematyczne przedstawienie możliwych kanałów rekombinacji ciemnych trionów wspomaganą emisją fononów optycznych (E'') oraz akustycznych (ZA, LA) z punktów K lub Γ strefy Brillouina, prowadzących do powstania tzw. replik fononowych w widmach fotoluminescencji. Czarne ciągłe linie oznaczają emisję fononu, która przenosi elektron lub dziurę z rzeczywistego podpasma w paśmie przewodnictwa lub walencyjnym do stanu wirtualnego oznaczonego poziomą linią przerywaną. Przedstawiono jedynie kompleksy, w których dziura znajduje się w punkcie K^+ strefy Brillouina. (b) Obliczona dyspersja fononowa monowarstwy WS_2 . Dyspersje istotnych modów fononowych zaznaczono kolorowymi krzywymi, natomiast pozostałe przedstawiono kolorem szarym. (c) Niskotemperaturowe widmo fotoluminescencji odpowiadające wewnątrz-dolinowemu ciemnemu trionowi T^D oraz jego replikom fononowym, zmierzone dla ML WS_2 zamkniętej w hBN przy polu magnetycznym $B_{\parallel} = 10$ T. Należy zauważyć, że oś energii na panelu (c) jest osią względną, tj. odniesioną do energii emisji T^D . Rysunek zaczerpnięty z [142].

leżności od symetrii fononu uczestniczącego w procesie rekombinacji możliwe są różne mechanizmy przeniesienia nośnika do stanu wirtualnego, wynikające bezpośrednio z teorii grup i reprezentacji nieprzywiedlnych związanych z danymi fononami.

W szczególności fonon chiralny o reprezentacji nieprzywiedlnej Γ_5 , jakim jest $E''(\Gamma)$, umożliwia wewnątrz-dolinowy obrót spinu elektronu [135]. Z kolei fonony pochodzące z punktu K umożliwiają zmianę pędu nośnika, czyli przejście pomiędzy dolinami $K^{\pm}$ przy zachowaniu jego spinu. W zależności od tego, którego nośnika dotyczy zmiana doliny, odpowiadają one reprezentacjom K_3 lub K_2 w przypadku elektronu oraz K_1 dla dziury. Takie symetrie posiadają fonony $E''(K)$ i $ZA(K)$ w przypadku elektronów oraz $LA(K)$ w przypadku dziur [142, 144]. Na rysunku 1.20 (b) przedstawiono obliczoną teoretycznie dyspersję fononów w monowarstwie WS_2 [142].

Rysunek 1.20 (c) przedstawia niskotemperaturowe widmo fotoluminescencji monowarstwy WS_2 , w którym zidentyfikowano rezonans odpowiadający ciemnemu trionowi

oraz odpowiadające mu repliki fononowe położone w niższych energiach. Różnica energii pomiędzy T^D , a daną repliką odpowiada energii fononu emitowanego w procesie rekombinacji. Zestawienie widma z dyspersją fononową pozwala na identyfikację odpowiednich modów fononowych, wykazując bardzo dobrą zgodność z obliczeniami teoretycznymi. Otrzymane energie fononów wynoszą odpowiednio 18 meV dla $ZA(K)$, 23 meV dla $LA(K)$, 37 meV dla $E''(\Gamma)$ oraz 44 meV dla $E''(K)$ [142].

1.4 Zamykanie monowarstw dichalkogenków metali przejściowych w heksagonalnym azotku boru

Kompleksy ekscytonowe opisane w sekcji 1.3 determinują właściwości optyczne monowarstw TMD. Odpowiadające im linie emisyjne mogą być obserwowane w widmach fotoluminescencji. Ich jednoznaczna identyfikacja oraz przypisanie do odpowiednich kompleksów ekscytonowych wymaga jednak odpowiedniego przygotowania próbki do badań. Najprostszym podejściem jest umieszczenie monowarstwy wybranego materiału TMD bezpośrednio na podłożu krzemowym z warstwą tlenku krzemu (SiO_2/Si). Obserwacja monowarstw TMD na takim podłożu jest możliwa dzięki interferencji światła odbitego od podłoża i monowarstwy, co prowadzi do powstania kontrastu optycznego pomiędzy nimi [151]. Metoda kontrastu optycznego zostanie szczegółowo opisana w sekcji 2.5.2.

Monowarstwy TMD, ze względu na swoją atomową grubość, dopasowują się do topografii podłoża. W konsekwencji ich właściwości są szczególnie wrażliwe na lokalne niejednorodności potencjału. W przypadku podłoży takich jak SiO_2/Si źródłem takich niejednorodności są między innymi defekty strukturalne oraz związane z nimi dodatkowe nośniki, prowadzące do przestrzennych fluktuacji potencjału elektrostatycznego. W konsekwencji nawet dla tego samego podłoża zmiany morfologii, grubości płatka oraz siły oddziaływania na granicy płatek–podłoże mogą istotnie modyfikować właściwości optyczne i elektronowe monowarstw [128, 152–158]. Szerokości linii przejść optycznych w monowarstwach TMD umieszczonych bezpośrednio na podłożach krzemowych, nawet w niskich temperaturach ($T = 5$ K), wynoszą zazwyczaj kilkadziesiąt meV [rys. 1.21]. Szerokość ta zawiera zarówno wkład poszerzenia jednorodnego, jak i niejednorodnego [130]. Poszerzenie jednorodne wynika z procesów relaksacyjnych oraz skończonego czasu życia stanu ekscytonowego, natomiast posze-

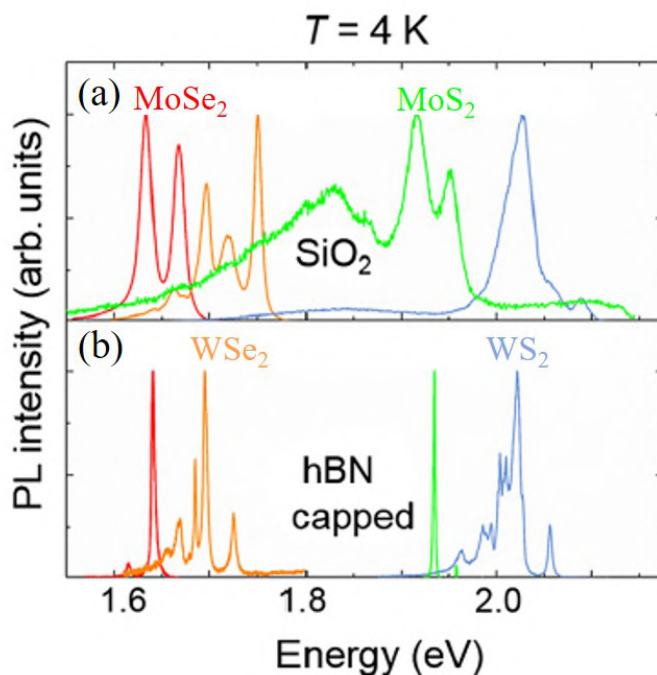
rzenie niejednorodne jest związane z przestrzennymi fluktuacjami potencjału oraz lokalnymi zmianami otoczenia dielektrycznego badanej monowarstwy [129, 130, 159]. Ze względu na dużą szerokość linii emisyjnych w widmach fotoluminescencji identyfikacja kompleksów ekscytonowych innych niż najwyższej energetyczny ekscyton neutralny oraz niżej energetyczny trion jest utrudniona. Wynika to z niewielkich różnic energii pomiędzy wyżejenergetycznymi kompleksami ekscytonowymi, których szerokie linie emisyjne nakładają się na siebie.

Wpływ podłoża można znacząco ograniczyć poprzez wytwarzanie heterostruktur van der Waalsa z wykorzystaniem heksagonalnego azotku boru [111, 160]. Chemicznie obojętna i atomowo płaska powierzchnia płatków hBN stanowi idealne podłoże dla monowarstw TMD. Zbliżona struktura krystaliczna hBN oraz brak wiązań wiszących na jego powierzchni umożliwiają tworzenie heterostruktur praktycznie pozbawionych niedopasowania sieciowego [161]. Warstwa hBN znajdująca się pomiędzy monowarstwą TMD a podłożem oddziela monowarstwę od chropowatej powierzchni SiO_2/Si , dzięki czemu ogranicza jej lokalne odkształcenia i dopasowywanie się do nierówności podłoża [130, 162, 163]. Ponadto, warstwy hBN ograniczają transfer ładunku z domieszek obecnych w podłożach takich jak SiO_2/Si , redukując elektrostatyczny nieporządek potencjału oraz związane z nim fluktuacje energii stanów ekscytonowych [43–45, 130, 155, 164–166].

1.4.1 Zmiana szerokości linii emisyjnych

Ograniczenie wpływu podłoża i związanego z nim nieporządku sprawia, że właściwości optyczne monowarstw TMD są w dużej mierze zdeterminowane przez ich wewnętrzną strukturę elektronową. Pozwala to na szczegółowe badanie kompleksów ekscytonowych. W szczególności obserwuje się istotne zmniejszenie niejednorodnego poszerzenia linii ekscytonowych, co zostało pokazane w pracy [130]. Na rysunku 1.21 porównano widma fotoluminescencji zmierzone w niskiej temperaturze $T = 4\text{ K}$ dla monowarstw MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 umieszczonych bezpośrednio na podłożu krzemowym [rys. 1.21 (a)] oraz umieszczonych pomiędzy płatkami hBN [rys. 1.21 (b)].

Przykładowo, dla monowarstwy MoS_2 znajdującej się bezpośrednio na podłożu SiO_2/Si [zielona krzywa na rys. 1.21 (a)] szerokość linii najwyższego energetycznego ekscytonu neutralnego wynosi około 16 meV, natomiast trionu około 38 meV. W zakresie niższych energii obserwuje się dodatkowo szerokie pasmo emisji związane z defektami [167]. Po umieszczeniu monowarstwy MoS_2 pomiędzy płatkami hBN



Rysunek 1.21. Typowe widma fotoluminescencji dla różnych monowarstw TMD w temperaturze $T=4 \text{ K}$, gdy są one osadzone bezpośrednio na podłożu SiO_2/Si (a) oraz gdy są umieszczone pomiędzy płatkami hBN (b). Rysunek zaczerpnięto z [130].

obserwuje się wyraźne zawężenie linii emisyjnych, a widmo ogranicza się do dwóch wąskich pików odpowiadających X i T [zielona krzywa na rys. 1.21 (b)]. Szerokość X wynosi od 2 do 5 meV, w zależności od miejsca na próbce oraz metody otrzymania monowarstwy (wzrost bezpośredni lub eksfoliacja mechaniczna) [130]. Najmniejsze obserwowane szerokości, rzędu 2 meV, odpowiadają granicy poszerzenia jednorodnego i, zgodnie z zasadą nieoznaczoności, wynikają ze skończonego czasu zaniku ekscytynu, co wyznacza dolną granicę $T_1 \sim 330 \text{ fs}$ [130].

Analogiczne efekty obserwuje się również w innych dichalkogenkach metali przejściowych, takich jak MoSe_2 , WSe_2 oraz WS_2 [130]. Dla monowarstwy MoSe_2 umieszczonej pomiędzy płatkami hBN szerokość X wynosi podobnie jak dla MoS_2 około 2–5 meV. Jeszcze bardziej wyraźne zmiany obserwuje się w przypadku TMD zawierających wolfram, takich jak WS_2 oraz WSe_2 , będących materiałami o optycznie zabronionym stanie podstawowym. Po umieszczeniu ciemnej ML pomiędzy płatkami hBN kształt widma fotoluminescencji ulega wyraźnej zmianie. Oprócz zawężenia linii ekscytynu neutralnego do około 4 meV obserwuje się rozdzielenie szerokich rezonansów obecnych w widmach fotoluminescencji monowarstw umieszczonych na podłożu SiO_2/Si [rys. 1.21 (a)] na wiele wąskich linii emisyjnych [rys. 1.21 (b)]. Linie te odpowiadają

wiadają różnym kompleksom ekscytonowym opisanym w sekcji 1.3. Ich rozróżnienie umożliwia między innymi obserwację struktury subtelnej trionu ujemnego w monowarstwach WSe₂ [168] i WS₂ [142, 145]. Zawężenie linii emisyjnych uzyskane dzięki zamknięciu monowarstw pomiędzy warstwami hBN umożliwia identyfikację poszczególnych kompleksów ekscytonowych. Pozwala również badać ich właściwości optyczne w funkcji mocy pobudzania lasera, temperatury próbki [95, 96, 101, 135, 140, 169, 170] oraz pola magnetycznego [62, 142, 145, 171]. Analiza tych zależności umożliwia identyfikację poszczególnych kompleksów ekscytonowych, w tym określenie ich charakteru optycznego oraz udziału nośników z odpowiednich podpasem pasma walencyjnego i przewodnictwa. Ewolucja intensywności kompleksów ekscytonowych w funkcji mocy i temperatury monowarstw TMD opartych na bazie molibdenu i wolframu zostanie opisana w sekcjach 1.5 i 1.6. Niewielka szerokość linii umożliwia również badanie odpowiedzi kompleksów na pole magnetyczne. Pole w płaszczyźnie umożliwia obserwację stanów optycznie zabronionych (sekcja 1.7), natomiast pole prostopadłe prowadzi do rozszczepienia Zeemana (sekcja 1.8).

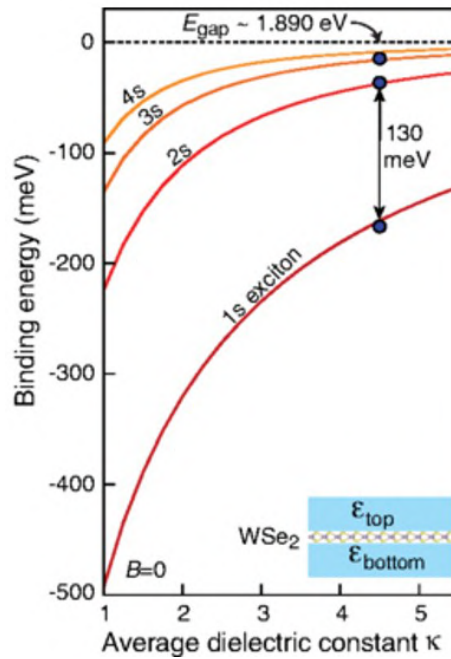
Dodatkowo w monowarstwach TMD umieszczonych pomiędzy płatkami hBN szerokości połówkowe oraz intensywności rezonansów w widmach fotoluminescencji pozostają stabilne podczas wielokrotnych cykli chłodzenia do $T = 4$ K oraz ekspozycji na światło laserowe, podczas gdy dla ML znajdujących się bezpośrednio na podłożu SiO₂/Si obserwuje się istotne zmiany [167, 172, 173]. Wysoka powtarzalność i stabilność są kluczowe zarówno dla zrozumienia właściwości optycznych tych materiałów, jak i dla ich zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych [132, 174].

1.4.2 Zmiana energii ekscytonu

Poza zmianą szerokości linii emisyjnych modyfikacji ulega również energia ekscytonu neutralnego, a co za tym idzie całe widmo przesuwają się w stronę niższych energii (tzw. redshift). Dla MoS₂ linia ekscytonu neutralnego w próbkach umieszczonych pomiędzy płatkami hBN jest przesunięta ku niższym energiom o około 20–30 meV w porównaniu z próbkami umieszczonymi bezpośrednio na podłożach krzemowych. Jest to wyraźnie widoczne przy porównaniu widm fotoluminescencji MoS₂ przedstawionych na rys. 1.21 (a) i (b). Podobny efekt obserwuje się również dla pozostałych monowarstw TMD.

Zmiana otoczenia dielektrycznego prowadzi do renormalizacji przerwy kwazicząstek oraz zmiany energii wiązania ekscytonów [145]. Energia wiązania ekscytonu maleje wraz ze wzrostem efektywnej przenikalności dielektrycznej otoczenia, ponie-

waż, jak wynika ze wzoru 1.23, jest do niej odwrotnie proporcjonalna. Zależność tę przedstawiono na rys. 1.22 na przykładzie monowarstwy WSe₂ [175], gdzie pokazano energie wiązania stanów ekscytonowych typu ns obliczone z wykorzystaniem potencjału Rytova-Keldysha w funkcji średniej stałej dielektrycznej otoczenia κ . Wraz ze wzrostem κ obserwuje się zmniejszenie energii wiązania ekscytonów wynikające ze wzrostu ekranowania oddziaływania kulombowskiego.



Rysunek 1.22. Obliczone energie wiązania ekscytonów typu ns w funkcji efektywnej stałej dielektrycznej κ . Dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych (ciemnoniebieskie punkty) wskazuje na energię przerwy swobodnych cząstek $\sim 1,890$ eV dla struktury hBN/WSe₂/hBN. Rysunek zaczerpnięto z [175].

Przykładowo dla monowarstwy WSe₂ umieszczonej na podłożu SiO₂/Si energia wiązania ekscytonu wynosi około 290 meV [129], co odpowiada efektywnej przenikalności $\epsilon_{\text{eff}} \approx 2,5$, przybliżanej jako średnia wartości dla środowiska nad i pod monowarstwą. Zwiększenie efektywnej przenikalności dielektrycznej do wartości $\epsilon_{\text{eff}} \approx 4,5$, odpowiadającej zamknięciu monowarstwy pomiędzy płatkami hBN, prowadzi do silniejszego ekranowania oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronem i dziurą. W konsekwencji energia wiązania ekscytonu w stanie $1s$ maleje do wartości rzędu 130 meV [175]. Punkt ten zaznaczono na rys. 1.22 kolorem granatowym. Podobny efekt obserwuje się również dla innych monowarstw TMD. Jak opisano w sekcji 1.2.2, energie wiązania ekscytonów w typowych monowarstwach TMD znajdujących się bezpośrednio na podłożach krzemowych wynoszą od 300 do 700 meV [63, 122, 129].

W przypadku monowarstw zamkniętych w hBN energie wiązania ekscytanu w stanie 1s ulegają istotnemu zmniejszeniu i wynoszą około 217 meV dla MoS₂, 216 meV dla MoSe₂ oraz 174 meV dla WS₂ [128].

Zmniejszenie energii przerwy energetycznej (kwazicząstek) po zamknięciu ML dichalkogenków metali przejściowych w hBN, wynikające ze wzmocnionego ekranowania oddziaływań kulombowskich, które prowadzi do obniżenia energii stanów elektronowych. Dodatkowy wkład może pochodzić ze zmian naprężenia mechanicznego, pojawiających się w sytuacji, gdy monowarstwa nie znajduje się bezpośrednio na podłożu SiO₂ [122, 176]. W otoczeniu dielektrycznym, takim jak hBN, zarówno E_g , jak i E_b ulegają obniżeniu. Energia emisji neutralnego ekscytanu, opisana równaniem 1.19, zależy od ich różnicy. Obserwowane obniżenie energii ekscytanu neutralnego wskazuje, że renormalizacja przerwy energetycznej jest większa niż redukcja energii wiązania. W rezultacie E_X maleje, a obserwowany redshift dla monowarstw TMD wynosi typowo od około 20 do 34 meV [130, 145, 177–179].

Nie tylko środowisko dielektryczne otaczające monowarstwę TMD wpływa na jej właściwości optyczne. Istotną rolę odgrywają również temperatura próbki oraz moc pobudzania, które determinują zarówno energię, jak i intensywność linii emisyjnych odpowiadających poszczególnym kompleksom ekscytonowym. Zagadnienia te zostaną omówione w kolejnych sekcjach 1.5 i 1.6.

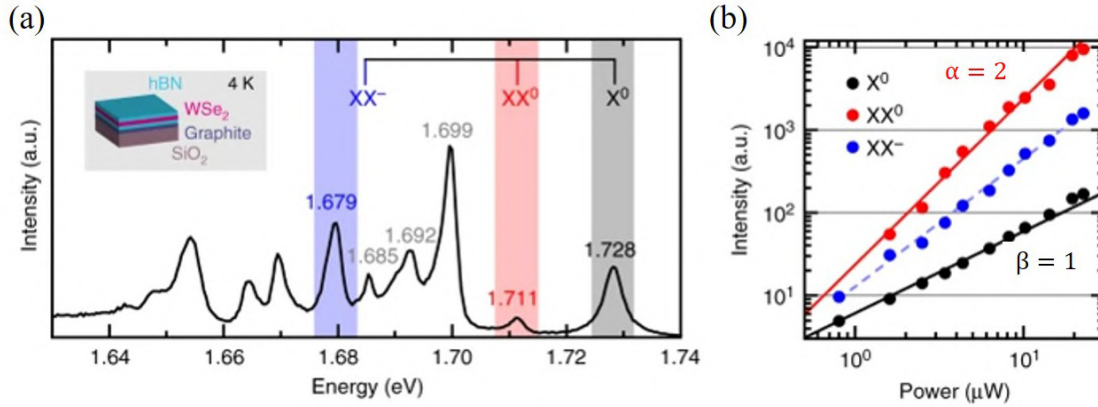
1.5 Wpływ mocy pobudzania na widmo fotoluminescencji

Analiza zależności intensywności od mocy pobudzania umożliwia identyfikację liczby par $e-h$ tworzących dany kompleks ekscytonowy oraz rozróżnienie stanów zlokalizowanych, np. na defektach [140, 180, 181]. Zależności te wynikają z kinetyki tworzenia i rekombinacji kompleksów ekscytonowych. W stanie ustalonym populacja ekscytonów N_X jest proporcjonalna do szybkości generacji par $e-h$, a tym samym do mocy pobudzania P , co prowadzi do zależności $I_X \propto P$. Utworzenie bieksytanu wymaga jednoczesnej obecności dwóch ekscytonów, dlatego jego populacja skaluje się jak $N_{XX} \propto N_X^2$, a intensywność emisji jak $I_{XX} \propto P^2$. Zależności te można uogólnić, stosując prawo potęgowe [181, 182]:

$$I = c P^\beta, \quad (1.25)$$

gdzie I oznacza całkowitą intensywność danej linii emisyjnej wyznaczoną jako pole pod krzywą Lorentza dopasowaną do odpowiedniego rezonansu w widmie fotoluminescencji, a β to wykładnik potęgowy określający charakter zależności $I(P)$. Parametr c jest współczynnikiem proporcjonalności.

Na rys. 1.23 (a) przedstawiono widmo fotoluminescencji monowarstwy WSe_2 zamkniętej w hBN, zmierzone w temperaturze $T = 4$ K. Zidentyfikowano w nim trzy kompleksy ekscytonowe: ekscyton neutralny X^0 (oznaczany w niniejszej pracy symbolem X), biekscyton neutralny XX^0 oraz biekscyton naładowany XX^- [135]. Identyfikację tę oparto na analizie ewolucji intensywności w funkcji mocy pobudzenia [rys. 1.23 (b)]. Różne nachylenia prostych wskazują na odmienne skalowanie intensywności dla poszczególnych kompleksów ekscytonowych.



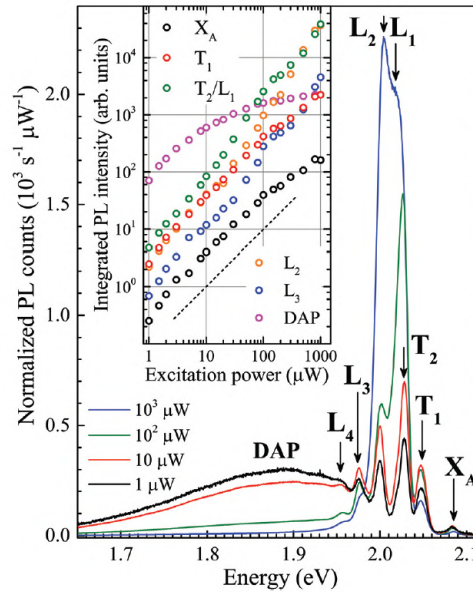
Rysunek 1.23. (a) Widmo fotoluminescencji oraz zależność intensywności od mocy pobudzenia dla ML WSe_2 zamkniętej w hBN w temperaturze $T = 4$ K. Energia lasera pobudzającego wynosi $E = 1,88$ eV. Zaznaczono położenia X^0 , XX^0 oraz XX^- . (b) Podwójnie logarytmiczna zależność intensywności od mocy pobudzenia dla X^0 , XX^0 oraz XX^- wraz z dopasowaniem $I \propto P^\alpha$. Rysunek zaczerpnięty z [135].

Jak pokazano na rys. 1.23 (b), intensywność emisji ekscytonu neutralnego skaliuje się liniowo z mocą pobudzenia ($\beta = 1$, w równaniu 1.25), co wskazuje na rekombinację pojedynczej pary $e-h$. Analogiczne zależności dla ekscytonu neutralnego i trionu obserwowano w monowarstwach WSe_2 na podłożach SiO_2/Si [95, 169], a także w innych TMD, takich jak WS_2 [140] oraz MoSe_2 [96, 169]. W przypadku biekscytonu neutralnego intensywność emisji wyraźnie odbiega od zależności liniowej [rys. 1.23 (b)]. Obserwowana wartość $\beta \approx 2$ wskazuje na zależność kwadratową. Jest ona charakterystyczna dla procesu obejmującego dwie pary $e-h$ [181]. Wynik ten potwierdza identyfikację biekscytonu [135]. W praktyce wartości wykładnika β mogą odbiegać od wartości idealnych. W przypadku ekscytonu neutralnego współczynnik

potęgowy β przyjmuje zwykle wartości z zakresu od około 0,8 do 1,2, natomiast dla XX^0 jest większy i wynosi typowo od 1,5 do 2,2 [63,181,183]. Odchylenia te wynikają m.in. z procesów nasycenia oraz nieidealności rekombinacji [63,181,183].

Zmiana intensywności XX^- w funkcji mocy pobudzenia również odbiega od zależności liniowej [rys. 1.23 (b)]. Dla kompleksu XX^- uzyskano $\alpha \approx 1,55 \pm 0,03$. Wartość ta jest mniejsza od idealnej $\alpha = 2$ oczekiwanej dla bieksytonu. Odchylenie to przypisuje się konkurencji w przechwytywaniu elektronów przez różne kompleksy ekscytonowe [135]. Podobne zachowanie obserwowano w monowarstwach WS_2 [170].

W widmach fotoluminescencji obserwuje się również linie o superliniowej zależności intensywności od mocy pobudzenia [140]. Na rys. 1.24 przedstawiono widmo monowarstwy WS_2 , w którym widoczne są stany L_1 – L_4 .



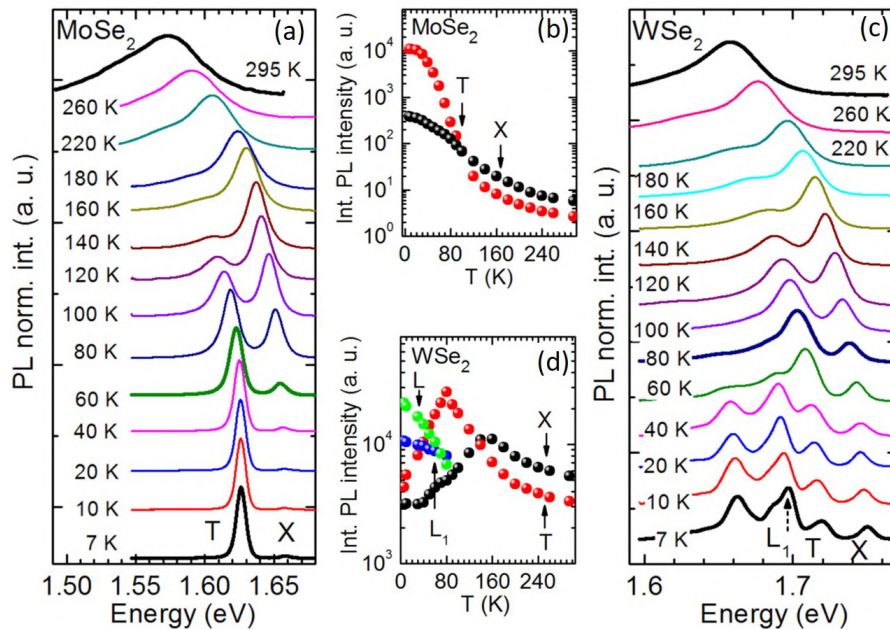
Rysunek 1.24. Znormalizowane widma fotoluminescencji ML WS_2 dla czterech mocy pobudzenia: 1 μW , 10 μW , 100 μW oraz 1 mW. Wstawka przedstawia ewolucję intensywności poszczególnych linii w funkcji mocy pobudzenia. Rysunek zaczerpnięto z [140].

Przypisuje się je ekscytonom zlokalizowanym [62,184,185]. Wstawka pokazuje ewolucję ich intensywności wraz ze wzrostem mocy. Typowe wartości wykładnika dla tych stanów wynoszą od 1,1 do 1,8. Ich wartość zależy od mechanizmu rekombinacji oraz charakteru stanu odpowiedzialnego za emisję. Podobne stany obserwowano również w monowarstwach WSe_2 [93,95,186,187]. Obserwuje się także linie o subliniowej zależności intensywności od mocy pobudzenia [188]. Są one charakterystyczne dla emisji związanej z defektami. Zależność ta wynika z nasycenia ograniczonej

liczby centrów lokalizacji. Wraz ze wzrostem mocy liczba dostępnych centrów maleje. Prowadzi to do ograniczenia wzrostu intensywności emisji [181].

1.6 Zależność temperaturowa intensywności ekscytonu neutralnego i trionu

Całkowita intensywność fotoluminescencji, omówiona w sekcji 1.1.3, odpowiada sumarycznemu wkładowi wszystkich procesów rekombinacji. Analiza widma rozdzielonego na poszczególne linie emisyjne umożliwia śledzenie ewolucji indywidualnych kompleksów ekscytonowych. W szczególności, intensywności rezonansów ekscytonu neutralnego oraz trionu zmieniają się w charakterystyczny sposób wraz z temperaturą dla jasnych i ciemnych monowarstw. Ewolucję widm fotoluminescencji monowarstw MoSe_2 oraz WSe_2 na podłożu SiO_2/Si w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 1.25 [169].



Rysunek 1.25. Znormalizowane widma fotoluminescencji monowarstw MoSe_2 (a) i WSe_2 (b) w funkcji temperatury. Całkowite intensywności ekscytonu neutralnego, trionu oraz ekscytonów zlokalizowanych w funkcji temperatury dla MoSe_2 (c) i WSe_2 (d). Rysunek zaczerpnięty z [169].

W widmie monowarstwy MoSe_2 przedstawionej na rys. 1.25 (a) zidentyfikowano linie odpowiadające ekscytonowi neutralnemu oraz trionowi. W niskich temperaturach ($T \lesssim 80$ K) widmo jest zdominowane przez trion. Wraz ze wzrostem temperatury jego intensywność maleje. Dla $T \gtrsim 100$ K intensywność ekscytonu neutralnego

staje się większa niż trionu. Jednocześnie obserwuje się poszerzenie rezonansów odpowiadających X i T oraz przesunięcie ich energii ku niższym wartościom. Zmiana energii wynika ze zmniejszania się przerwy energetycznej. Ewolucja intensywności ekscytynu neutralnego oraz trionu w funkcji temperatury dla monowarstwy MoSe_2 , przedstawiona na rys. 1.25 (b), wskazuje, że intensywność X maleje wraz ze wzrostem temperatury (czarne punkty), zmniejszając się o około dwa rzędy wielkości pomiędzy 5 K a 300 K. Intensywność T (czerwone punkty) maleje znacznie silniej, osiągając spadek rzędu czterech rzędów wielkości [169]. Zmiana intensywności rezonansów ekscytonowych wraz ze wzrostem temperatury wynika z konkurencji pomiędzy procesami rekombinacji radiacyjnej i nieradiacyjnej oraz z termicznej redystrybucji nośników co zostało szczegółowo opisane w sekcji 1.1.3 [63, 96]. W przypadku jasnych monowarstw, takich jak MoSe_2 , najniższy stan ekscytonowy jest optycznie aktywny. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie udział procesów nieradiacyjnych, co jest typowe dla półprzewodników z aktywnym optycznie stanem podstawowym, takich jak GaAs [112, 189]. Prowadzi to do spadku intensywności emisji ekscytynu neutralnego oraz jeszcze szybszego spadku intensywności emisji trionu [96].

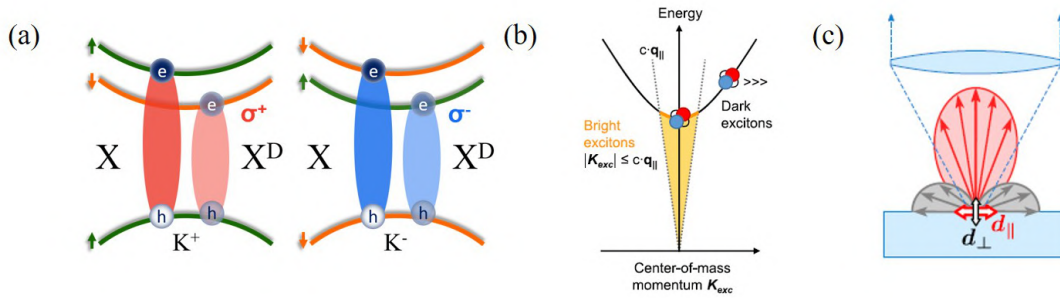
W niskotemperaturowym widmie fotoluminescencji ML WSe_2 [rys. 1.25 (c)] zidentyfikowano trzy rezonanse oznaczone jako X, T oraz L, odpowiadające odpowiednio ekscytonowi neutralnemu, trionowi oraz stanom zlokalizowanym. Niskoenergetyczne linie L szybko zanikają wraz ze wzrostem temperatury i nie są obserwowane powyżej ~ 80 K. Zanik ten jest niezależny od mocy pobudzania, co wskazuje na jego termiczny charakter [169]. Jednocześnie obserwuje się redystrybucję intensywności pomiędzy liniami L oraz rezonansami X i T. Wskazuje to, że ekscytony i triony odpowiadają stanom swobodnym, natomiast linie L są związane ze stanami silnie zlokalizowanymi [169]. Ewolucja intensywności linii X, T, L oraz L_1 przedstawiona na rys. 1.25 (d) wskazuje na wzrost intensywności ekscytynu neutralnego poniżej ~ 160 K. Jest to charakterystyczne dla ciemnych monowarstw o optycznie zabronionym stanie podstawowym. Wzrost temperatury prowadzi do termicznej aktywacji stanów jasnych poprzez przejścia nośników z niżej położonego stanu ciemnego do wyżej położonego stanu jasnego. Umożliwia to rekombinację promienistą i skutkuje wzrostem intensywności emisji X [95, 140, 169]. Analogiczny efekt obserwuje się również dla trionu [95, 140]. Intensywności X i T rosną do pewnej temperatury, osiągając maksimum odpowiednio około 160 K i 80 K, a następnie maleją. Spadek ten wynika ze wzrostu udziału procesów nieradiacyjnych oraz termicznej jonizacji kompleksów ekscytonowych. Ze względu na mniejszą energię wiązania triony ulegają jonizacji

bardziej efektywnie niż ekscytony [63, 169].

Zarówno w monowarstwie MoSe_2 , jak i WSe_2 , dla których zależności widm fotoluminescencji w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 1.25, ekscyton neutralny oraz trion pozostają obserwowalne w szerokim zakresie temperatur, aż do temperatury pokojowej. Wynika to z ich dużych energii wiązania, wynoszących typowo 300–500 meV dla ekscytonu oraz ~ 25 –40 meV dla trionu [63, 190].

1.7 Ciemne ekscytony

W ciemnych monowarstwach TMD, takich jak WS_2 i WSe_2 , przejście między maksimum pasma walencyjnego a minimum pasma przewodnictwa jest spinowo zabronione [rys. 1.26 (a)], co uniemożliwia rekombinację promienistą. Najniższy



Rysunek 1.26. (a) Schematyczne ułożenie nośników dla jasnego i ciemnego ekscytonu neutralnego w ciemnych ML. (b) Schematyczna ilustracja dyspersji stanu podstawowego ekscytonu w reprezentacji dwucząstkowej. Rysunek zaczerpnięto z [63]. (c) Schematyczne przedstawienie diagramów promieniowania ciemnych i jasnych ekscytonów w ML przy zerowym polu magnetycznym. Szare (czerwone) strzałki wskazują kierunek propagacji światła emitowanego odpowiednio przez ciemne (jasne) ekscytony. Niebieskie linie przerywane wyznaczają obszar światła zbieranego przez obiektyw. Czarne i czerwone strzałki dwukierunkowe przedstawiają orientacje dipoli ($d_{\perp}$) oraz leżących w płaszczyźnie ($d_{||}$). Rysunek z zaczerpnięto z [191].

stan ekscytonowy pozostaje optycznie nieaktywny i określany jest jako ciemny ekscyton (X^D). W związku z tym obserwowany w widmach fotoluminescencji rezonans o najwyższej energii odpowiada wyżej położonemu jasnemu ekscytonowi neutralnemu, w którym elektron zajmuje wyższe podpasmo w paśmie przewodnictwa. Schemat konfiguracji nośników dla neutralnego ekscytonu jasnego i ciemnego przedstawiono na rys. 1.26 (a) w dolinach K^+ i K^- . Optyczna aktywność stanów ekscytonowych jest determinowana przez reguły wyboru wynikające z zachowania indeksów dolinowych i spinowych w przejściach międzypasmowych. Przejścia aktywne optycznie zachodzą dla konfiguracji, w których elektron i dziura znajdują się w tej samej dolinie oraz

mają przeciwne spiny. Przejścia te są selektywne dolinowo i odpowiadają absorpcji lub emisji światła o polaryzacjach kołowych σ^+ i σ^- w dolinach odpowiednio K^+ i K^- [63, 85, 114].

Stożek świetlny dla ekscytonów jasnych jest wyznaczony przez dyspersję fotonu $\omega = ck$, gdzie ω oznacza częstość kołową promieniowania, a c prędkość światła, co zilustrowano na rys. 1.26 (b). Aktywność optyczna ekscytonów zależy od ich pędu środka masy $\mathbf{K}_{\text{exc}}$, przy czym jedynie stany o $\mathbf{K}_{\text{exc}} \approx 0$ spełniają warunek zachowania pędu w procesie emisji lub absorpcji pojedynczego fotonu i są optycznie aktywne [63]. Wynika to z faktu, że składowa pędu fotonu w płaszczyźnie monowarstwy jest zanedbywalnie mała w porównaniu z charakterystycznymi pędami nośników w kryształach. Ekscytony o niezerowym pędzie, znajdujące się poza stożkiem świetlnym, pozostają zatem optycznie nieaktywne. Ekscytony generowane w wyniku rezonansowej absorpcji światła przy padaniu prostopadłym początkowo obsadzają stany o małym pędzie środka masy, jednak procesy rozpraszania z udziałem fononów, nośników lub defektów mogą prowadzić do zmiany ich pędu lub konfiguracji spinowej, skutkując przejściem do stanów optycznie nieaktywnych.

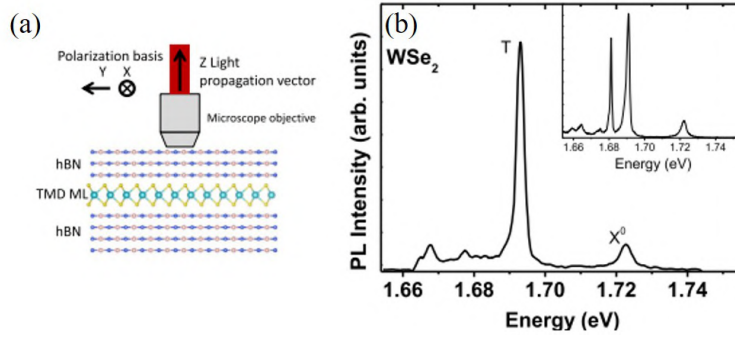
Jak pokazano na rysunku 1.26 (c), jasne ekscytony charakteryzują się momentem dipolowym $d_{\parallel}$ zorientowanym w płaszczyźnie monowarstwy, co prowadzi do emisji promieniowania w kierunku prostopadłym do jej powierzchni. W przypadku ekscytonów ciemnych moment dipolowy $d_{\perp}$ jest zorientowany prostopadle do płaszczyzny próbki, w wyniku czego emisja zachodzi głównie w płaszczyźnie monowarstwy. Opisana orientacja momentów dipolowych wynika bezpośrednio z symetrii układu [134, 192–194].

Degeneracja dolinowa ciemnych ekscytonów zostaje zniesiona na skutek oddziaływania wymiennego, które sprzęga doliny K^+ i K^- , prowadząc do powstania dwóch stanów własnych o różnych energiach. Stan o wyższej energii posiada siłę oscylatora związaną z momentem dipolowym $d_{\perp}$ i określany jest jako ekscyton szary [191], natomiast stan o niższej energii charakteryzuje się znacznym momentem dipolowym i odpowiada „prawdziwie” ciemnemu ekscytonowi [191, 193, 195].

1.7.1 Obserwacja ciemnych ekscytonów w geometrii prostopadłej

Typową konfigurację pomiaru widm fotoluminescencji monowarstw TMD przedstawiono na rys. 1.27 (a). W tej geometrii zarówno wiązka pobudzająca, jak i detekcja są prostopadłe do płaszczyzny próbki. Przy niewielkiej aperturze numerycznej (NA)

układu detekcyjnego widma fotoluminescencji są zdominowane przez rezonanse odpowiadające jasnym kompleksom ekscytonowym. Przykładowe widmo fotoluminescencji monowarstwy WSe_2 zamkniętej w hBN, zmierzone w tej konfiguracji, przedstawiono na rys. 1.27 (b). W widmie zidentyfikowano jasne kompleksy X (oznaczone jako X^0) i T, natomiast linia odpowiadająca ekscytonowi ciemnemu nie jest obserwowana.



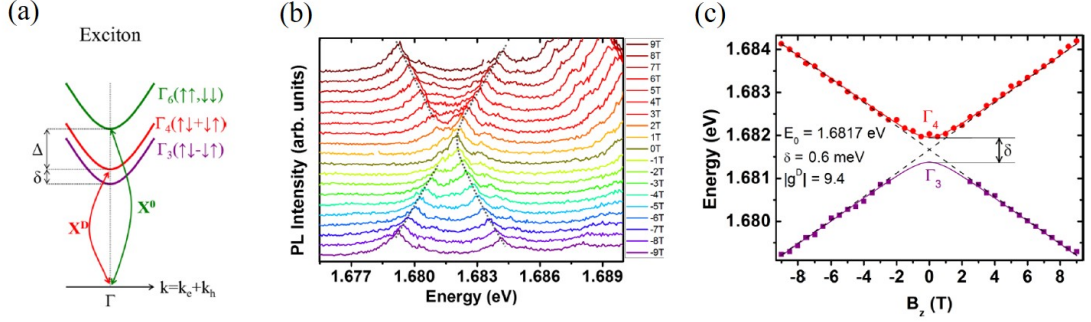
Rysunek 1.27. (a) Schemat geometrii pomiarowej, w której propagacja światła jest prostopadła do płaszczyzny monowarstwy. (b) Widmo fotoluminescencji monowarstwy WSe_2 zamkniętej w hBN ($T = 13 \text{ K}$), zmierzone dla $\text{NA} = 0,6$. Polaryzacja światła pobudzającego i emitowanego leży w płaszczyźnie monowarstwy (x). Wstawka przedstawia widmo fotoluminescencji zmierzone z użyciem obiektywu o $\text{NA} = 0,82$. Rysunek zaczerpnięto z [134].

Okazuje się, że w konfiguracji przedstawionej na rys. 1.27 (a) możliwa jest obserwacja stanów ciemnych o momencie dipolowym $d_{\perp}$, emitujących światło w płaszczyźnie monowarstwy, przy zastosowaniu obiektywu o dużej aperturze numerycznej. Duża wartość NA ($= 0,82$), odpowiadająca zbieraniu światła z szerokiego kąta bryłowego, umożliwia detekcję emisji w płaszczyźnie monowarstwy [136]. Ponadto wykazano, że lokalne obniżenie symetrii, spowodowane naprężeniami lub pofałdowaniami monowarstwy, prowadzi do mieszania stanów jasnych i ciemnych, co umożliwia spełnienie reguł wyboru i rekombinację promienistą kompleksu X^D [134]. W rezultacie we wstawce do rys. 1.27 (b) obserwuje się dodatkową linię o dużej intensywności, przypisywaną ciemnemu ekscytonowi w monowarstwie WSe_2 zamkniętej w hBN [136].

1.7.2 Struktura subtelna ciemnego ekscytonu

Dodatkowo zastosowanie soczewki asferycznej o dużej aperturze numerycznej ($\text{NA} = 0,68$) w połączeniu z przyłożeniem pola magnetycznego prostopadłego do płaszczyzny monowarstwy ($B_{\perp}$) umożliwia obserwację struktury subtelnej stanów ciemnych, wynikającej z rozszczepienia pomiędzy ekscytonem szarym i ciemnym, przedstawionej schematycznie w obrazie dwucząstkowym na rys. 1.28 (a). Struktura

ta wynika z analizy symetrii stanów ekscytonowych w punkcie Γ strefy Brillouina ekscytonu, przeprowadzonej w ramach teorii grup [136].



Rysunek 1.28. (a) Schemat struktury subtelnej stanów ekscytonowych w punkcie Γ strefy Brillouina ekscytonu. Na schemacie X^B oznacza jasny ekscyton neutralny, odpowiadający oznaczeniu X stosowanemu w niniejszej rozprawie, natomiast X^D oznacza ciemny ekscyton neutralny. Stany $\uparrow\downarrow \pm \downarrow\uparrow$ odpowiadają koherentnym superpozycjom par elektron-dziura w tej samej dolinie; strzałki oznaczają spin elektronu. (b) Widmo fotoluminescencji ekscytonu ciemnego w funkcji $B_\perp$ ($T = 4$ K). Szare linie przerywane stanowią pomoc wizualną, wskazując energie przejść. Dla $B_\perp = 0$ T obserwowana jest wyłącznie linia ekscytonu szarego. (c) Energia stanów ekscytonu ciemnego w funkcji $B_\perp$, wyznaczona na podstawie danych z (b). Linie ciągłe odpowiadają dopasowaniu zgodnie z równaniem 1.26. Rysunek zaczerpnięty z [136].

W pracy [136] przedstawiono widma fotoluminescencji monowarstwy WSe₂ zamkniętej w hBN w funkcji $B_\perp$, pokazane na rys. 1.28 (b). Pomiary wykonano przy liniowej polaryzacji wiązki pobudzającej, rejestrując emisję w polaryzacji kołowej σ^+ w zakresie pól magnetycznych od $B_\perp = -9$ T do $+9$ T. Analogiczne wyniki uzyskano także dla polaryzacji σ^- . W wysokich polach magnetycznych obserwuje się dwa przejścia o zbliżonych intensywnościach, co odzwierciedla strukturę subtelną ciemnego ekscytonu, zgodną ze schematem przedstawionym na rys. 1.28 (a). Analiza przedstawiona na rys. 1.28 (c) wskazuje, że stan o wyższej energii (o symetrii Γ_4) jest częściowo sprzężony ze światłem i odpowiada tzw. „stanowi szaremu” o polaryzacji wzdłuż osi z dla $B_\perp = 0$, natomiast stan o niższej energii (o symetrii Γ_3) pozostaje optycznie nieaktywny i odpowiada „prawdziwie” ciemnemu ekscytonowi [136].

Linia w widmie fotoluminescencji odpowiadająca stanowi o niższej energii staje się wyraźnie widoczna dla $B_\perp \gtrsim 2$ T, co wynika z mieszania stanów ciemnych indukowanego polem magnetycznym i prowadzi do uzyskania przez ten stan niezerowej siły oscylatora. Zjawisko to skutkuje również nieliniową zależnością energii przejść opisaną równaniem

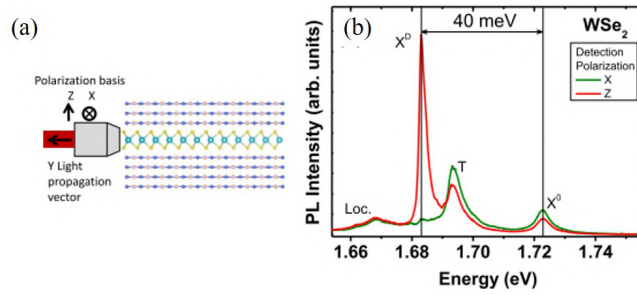
$$E_\pm = E_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{\delta^2 + (g_D \mu_B B_\perp)^2}. \quad (1.26)$$

W granicy niskich pól ($B_\perp < 2$ T) obserwowana nieliniowość wynika bezpośrednio

z mieszania stanów. Analiza rozszczepienia Zeemana prowadzi do wyznaczenia $|g_D| \approx 9,4$ oraz rozszczepienia w zerowym polu $\delta \approx 600 \mu\text{eV}$ [136].

1.7.3 Obserwacja ciemnych ekscytonów w geometrii równoległej

Alternatywną geometrią eksperymentalną umożliwiającą obserwację stanów optycznie nieaktywnych jest konfiguracja, w której obiektyw umieszczony jest w płaszczyźnie próbki, co zilustrowano na rys. 1.29 (a). Geometria eksperymentalna zilustrowana na



Rysunek 1.29. (a) Schemat geometrii pobudzenia i detekcji widm fotoluminescencji w płaszczyźnie ML. (b) Widmo fotoluminescencji monowarstwy WSe_2 zamkniętej w hBN w temperaturze $T = 13 \text{ K}$. Polaryzacja wiązki detekcyjnej leży w płaszczyźnie ML (kierunek x , linia zielona) lub jest do niej prostopadły (kierunek z , linia czerwona) Na podstawie [134].

rys. 1.29 (a), w której obiektyw wykorzystywany do pobudzenia i detekcji znajduje się w płaszczyźnie monowarstwy, a światło propaguje się w jej płaszczyźnie, umożliwia bezpośrednią obserwację stanów ciemnych [134]. Ich jednoznaczna identyfikacja w widmach fotoluminescencji jest możliwa dzięki analizie widm spolaryzowanych w ortogonalnych kierunkach liniowych. Sygnał przypisywany ekscytonowi ciemnemu obserwowany jest wyłącznie przy detekcji polaryzacji liniowej prostopadłej do płaszczyzny próbki (z), natomiast widmo spolaryzowane liniowo w płaszczyźnie (x) zawiera jedynie rezonanse odpowiadające jasnym kompleksom ekscytonowym. W monowarstwie WSe_2 zidentyfikowano linię X^D położoną około 40 meV poniżej jasnego ekscytonu neutralnego [134]. Linia X^D odpowiada emisji ze stanu ekscytonu szarego.

1.7.4 Wpływ pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki

Kolejnym ze sposobów obserwacji emisji z ciemnych kompleksów ekscytonowych w widmach fotoluminescencji jest przyłożenie silnego pola magnetycznego w płaszczyźnie próbki ($B_{\parallel}$). Prowadzi to do sprzężenia stanów elektronowych związanych z blisko położonymi podpasmami pasma przewodnictwa, co skutkuje mieszaniem stanów jasnych i ciemnych oraz pojawieniem się niezerowej siły oscylatora przejść optycznie zabronionych [63]. Mechanizm ten można interpretować jako domieszkę komponentu jasnego do ekscytonu ciemnego, prowadzącą do „pojaśnienia” odpowiadającego mu rezonansu. W konsekwencji intensywność linii fotoluminescencji I_D jest proporcjonalna do udziału w komponentu jasnego w stanie mieszanym oraz obsadzenia n_D ekscytonów ciemnych:

$$I_D = n_D I_B w \propto n_D I_B B_{\parallel}^2, \quad (1.27)$$

gdzie I_B oznacza intensywność emisji ekscytonu jasnego w zerowym polu magnetycznym. Dla dostępnych wartości pola magnetycznego współczynnik w pozostaje niewielki, co w praktyce utrudnia obserwację ekscytonów ciemnych w eksperymentach absorpcyjnych. Na podstawie przedstawionego modelu, przewidującego kwadratową zależność intensywności od pola magnetycznego, wzrost intensywności nowo pojawiających się linii można opisać zależnością

$$I = \alpha B_{\parallel}^2, \quad (1.28)$$

gdzie α jest współczynnikiem dopasowania.

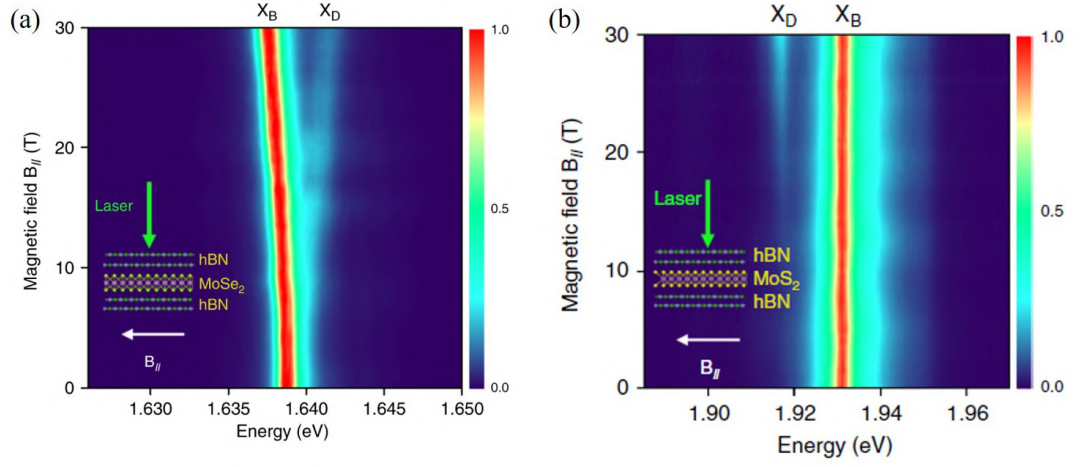
Zachowanie to zależy od energetycznego uporządkowania stanów ekscytonowych w danym materiale i prowadzi do dwóch odmiennych przypadków. W materiałach jasnych, takich jak MoSe_2 czy MoTe_2 , energia ciemnego ekscytonu jest wyższa niż jasnego ekscytonu, a jego obsadzenie w niskich temperaturach jest tłumione czynnikiem Boltzmannia $\exp\left(-\frac{\Delta_{\text{so,cb}}}{k_B T}\right)$. W efekcie emisja jest zdominowana przez stany jasne, co utrudnia obserwację ciemnych ekscytonów. Natomiast w materiałach o optycznie nieaktywnym stanie podstawowym, takich jak WSe_2 czy WS_2 , sytuacja jest odwrotna i ciemne ekscytony mogą być bezpośrednio obserwowane, wykazując znaczną intensywność w widmach fotoluminescencji, szczególnie w obecności niewielkiego pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki. Efekt ten określany jest jako

„pojaśnianie” (*ang. brightening*) ciemnych ekscytonów [93]. Konfiguracja ta odpowiada konfiguracji Voigta, w której wektor pola magnetycznego jest prostopadły do kierunku propagacji światła. W przypadku monowarstw TMD oznacza to, że wektor pola magnetycznego jest równoległy do płaszczyzny monowarstwy, natomiast wektor falowy światła $\mathbf{k}$ jest do niej prostopadły. Eksperymentalna realizacja przyłożenia pola magnetycznego w płaszczyźnie próbki w wielu przypadkach wymaga zastosowania specjalnego uchwytu, opisanego w sekcji 4.2.1, umożliwiającego odpowiednie ustawienie próbki w magnecie nadprzewodzącym. Taki uchwyt zastosowano podczas pomiarów opisanych w sekcjach 4.2.2 oraz 4.2.3.

Emisję z ciemnych ekscytonów po raz pierwszy zaobserwowano w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych takich jak WSe_2 , WS_2 oraz MoS_2 , umieszczonych bezpośrednio na podłożach krzemowych [93]. W pracy [93] przeanalizowano względną zmianę intensywności widma fotoluminescencji w obecności pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki względem widma zarejestrowanego w zerowym polu magnetycznym. Na podstawie zależności opisanej równaniem 1.28 wyznaczono współczynniki kwadratowego wzrostu intensywności α dla poszczególnych linii. Analiza otrzymanych wartości pozwoliła zidentyfikować przejścia związane z ciemnymi ekscytonami, położone około 47 meV poniżej jasnego ekscytonu w monowarstwach WS_2 i WSe_2 . Analogiczne wyniki dla WSe_2 przedstawiono w pracy [196]. Uzyskane wartości pozostają zgodne z obliczeniami teoretycznymi [62, 79, 107].

W przypadku monowarstwy MoS_2 sytuacja jest bardziej złożona. W pierwszych badaniach próbek umieszczonych bezpośrednio na podłożach krzemowych zaobserwowano szerokie pasmo emisji położone około 98 meV poniżej jasnego ekscytonu, którego intensywność rośnie kwadratowo z $B_{\parallel}$. Zostało ono zinterpretowane jako sygnał pochodzący ze stanów ciemnych, analogicznie do obserwacji dla WS_2 i WSe_2 [93]. Interpretacja ta pozostaje jednak niejednoznaczna, ponieważ większość modeli przewiduje dodatnią wartość rozszczepienia $\Delta_{\text{so,cb}} \approx 3$ meV, co klasyfikuje MoS_2 jako materiał typu jasnego [79, 88, 107], podczas gdy inne obliczenia wskazują na możliwość ujemnego rozszczepienia rzędu -40 meV [197]. Widmo MoS_2 w niskiej temperaturze przypomina widma materiałów o ciemnym stanie podstawowym [93].

Dopiero zamknięcie monowarstw MoS_2 i MoSe_2 w hBN, prowadzące do zawężenia linii emisyjnych i redukcji niejednorodnego poszerzenia (efekt zamknięcia w hBN opisano w sekcji 1.4), umożliwiło jednoznaczną identyfikację ciemnych ekscytonów w tych monowarstwach [103]. Na rys. 1.30 przedstawiono mapy fotoluminescencji w funkcji pola $B_{\parallel}$ do 30 T dla MoSe_2 (a) oraz MoS_2 (b). W przypadku MoSe_2

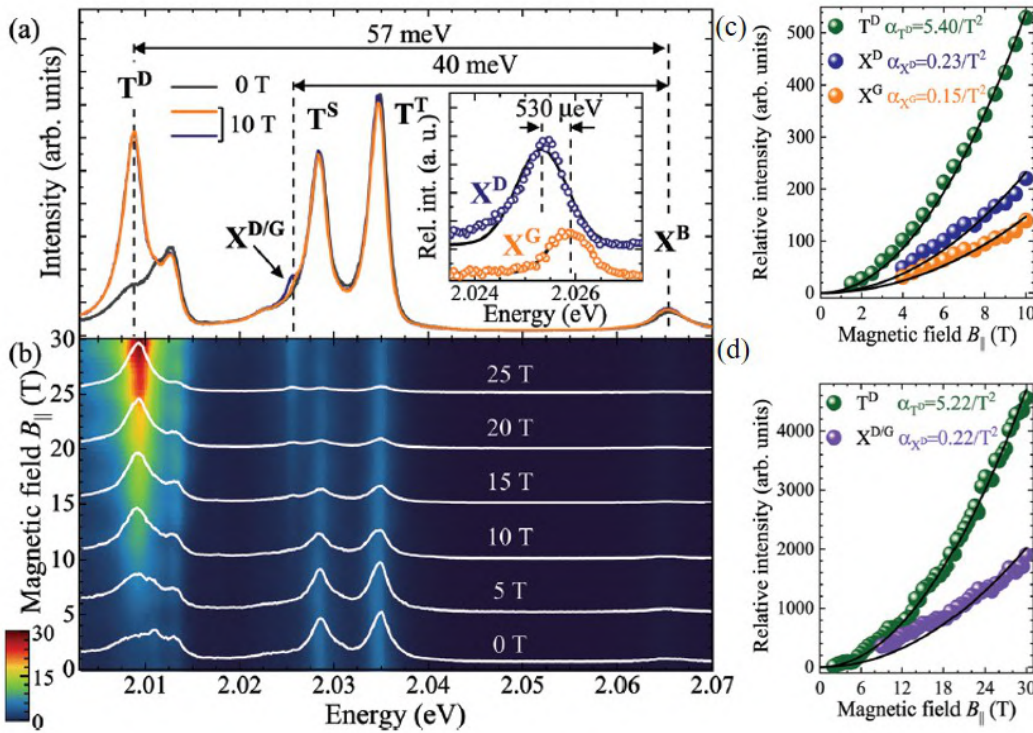


Rysunek 1.30. Mapy fotoluminescencji w funkcji $B_{\parallel}$ dla monowarstw (a) MoSe_2 i (b) MoS_2 zamkniętych w hBN. Intensywność jasnego ekscytonu została znormalizowana dla każdej wartości pola $B_{\parallel}$. Rysunek zaczerpnięto z [103].

ciemny ekscyton znajduje się energetycznie bardzo blisko jasnego ekscytonu, z rozszczepieniem rzędu $\sim -1,4$ meV, co przedstawiono na rys. 1.30 (a). Oznacza to, że leży on nieznacznie powyżej stanu jasnego, klasyfikując tę monowarstwę jako jasną. Natomiast, w monowarstwie MoS_2 obserwuje się dodatkowe rozszczepienie o wartości około 14 meV [rys. 1.30 (b)], wskazujące na położenie ciemnego ekscytonu poniżej jasnego ekscytonu, co odpowiada monowarstwie o charakterze ciemnym [103]. Pomiarzy wykonane dla struktur zamkniętych w hBN jednoznacznie wskazują zatem, że MoS_2 jest monowarstwą o ciemnym stanie podstawowym, natomiast MoSe_2 należy do jasnych ML, co wynika z położenia ciemnego ekscytonu odpowiednio poniżej lub powyżej jasnego ekscytonu.

Zamykanie monowarstw opartych na wolfranie, takich jak WS_2 i WSe_2 , w hBN prowadzi do istotnej zmiany kształtu widm fotoluminescencji. Zamiast szerokiego pasma emisji związanego ze stanami zlokalizowanymi, charakterystycznego dla ML WSe_2 i WS_2 znajdujących się bezpośrednio na podłożach krzemowych [95, 140, 169], obserwuje się szereg wąskich, dobrze rozdzielonych linii emisyjnych. Umożliwia to jednoznaczną identyfikację różnych kompleksów ekscytonowych, w tym ciemnych ekscytonów i trionów, a tym samym bezpośrednią obserwację zjawiska ich wyjaśnienia pod wpływem pola $B_{\parallel}$ [103, 141, 191, 198].

Przykładowe wyniki uzyskane dla ML WS_2 zamkniętej w hBN przedstawiono na rys. 1.31. W zerowym polu magnetycznym [rys. 1.31 (a)] zidentyfikowano linie odpowiadające jasnemu ekscytonowi oraz trionom T^S i T^T . Po przyłożeniu pola $B_{\parallel}$



Rysunek 1.31. (a) Niskotemperaturowe widma fotoluminescencji monowarstwy WS₂ zamkniętej w hBN przy $B_{||} = 0$ oraz 10 T dla detekcji niespolaryzowanej i dwóch ortogonalnych polaryzacji liniowych. Wstawka: względna intensywność emisji ekscytonów szarego i ciemnego. (b) Mapa fotoluminescencji w funkcji $B_{||}$ (0–30 T), znormalizowana do emisji T^T . (c) i (d) Zintegrowane względne intensywności linii T^D , X^G i X^D w funkcji $B_{||}$ do 10 T i 30 T. Linie ciągłe przedstawiają dopasowania kwadratowe. Rysunek zaczerpnięty z [141].

pojawiają się dodatkowe przejścia związane z ciemnymi kompleksami ekscytonowymi, w tym X^D , X^G oraz T^D , przesunięte ku niższym energiom względem jasnego ekscytonu. Linie $X^{D/G}$ i T^D są zlokalizowane odpowiednio około 40 meV oraz 57 meV poniżej jasnego ekscytonu neutralnego (oznaczonego jako X^B). Na rys. 1.31 (b) przedstawiono mapę fotoluminescencji w funkcji pola $B_{||}$, na której widoczne jest stopniowe pojawianie się linii odpowiadających ciemnym kompleksom ekscytonowym oraz wyraźny wzrost intensywności linii T^D , która przy najwyższych wartościach $B_{||}$ dominuje w widmie. Rozróżnienie ortogonalnych polaryzacji liniowych dla $B_{||} = 10$ T umożliwia rozdzielenie linii X^G i X^D oraz wyznaczenie rozszczepienia między nimi wynoszącego około 530 μeV [wstawka na rys. 1.31 (a)] [141]. Dla wyższych wartości pola, sięgających 30 T, w odrębnych pomiarach linie te nie są już rozróżnialne i analizowane są łącznie. Wzrost intensywności emisji stanów ciemnych wraz z polem magnetycznym, szczególnie wyraźny w przypadku ciemnego trionu [rys. 1.31 (c,d)], ma charakter kwadratowy, co potwierdza mechanizm mieszania stanów jasnych

i ciemnych. Dla wszystkich obserwowanych ciemnych kompleksów ekscytonowych wyznaczono współczynniki kwadratowego wzrostu α , których wartości przedstawiono na odpowiednich wykresach.

Zdolność do wyjaśniania ciemnych ekscytonów i trionów zależy od poziomu domieszkowania monowarstwy. W pobliżu punktu neutralności istnieje większe prawdopodobieństwo obserwacji ciemnych ekscytonów neutralnych, natomiast wraz ze wzrostem koncentracji nośników rośnie prawdopodobieństwo utworzenia ciemnych trionów [141].

1.8 Efekt Zeemana

Badanie rezonansów ekscytonowych w obecności zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego prostopadle do płaszczyzny monowarstwy ($B_{\perp}$) stanowi powszechnie stosowaną metodę umożliwiającą badanie właściwości elektronowych półprzewodników, a w szczególności ich struktury pasmowej. W ostatnich latach przeprowadzono liczne eksperymenty magnetoopptyczne na monowarstwach półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych [62, 101, 142, 173, 176, 199–201].

Ze względu na duże energie wiązania oraz masy zredukowane ekscytonów w monowarstwach TMD [128, 131, 202], przyłożenie pola magnetycznego prostopadłego do płaszczyzny monowarstwy $B_{\perp}$ prowadzi przede wszystkim do wystąpienia ekscytonowego efektu Zeemana [62, 171]. W układach tych kluczową rolę odgrywają doliny K^+ i K^- , które w wyniku braku symetrii inwersji oraz silnego sprzężenia spin–orbita charakteryzują się przeciwnymi momentami magnetycznymi. W konsekwencji pole $B_{\perp}$ oddziałuje odmiennie na ekscytony związane z tymi dolinami, prowadząc do zniesienia ich degeneracji energetycznej.

W eksperymentach magnetoopptycznych przyłożenie pola magnetycznego prostopadle do płaszczyzny próbki odpowiada konfiguracji Faradaya, w której zarówno pole magnetyczne, jak i wektor falowy światła są prostopadłe do płaszczyzny próbki. Jak opisano w sekcji 1.1.4, przejścia optyczne w dolinach K^+ i K^- są sprzężone odpowiednio z polaryzacjami kołowymi σ^+ i σ^- , co umożliwia bezpośredni pomiar rozszczepienia Zeemana w widmach fotoluminescencji [201]. Efekt ten obserwuje się poprzez rejestrację sygnału w dwóch ortogonalnych polaryzacjach kołowych: σ^+ oraz σ^- . Próbkę pobudza się światłem spolaryzowanym liniowo, co pozwala na jednakowe pobudzanie obu dolin $K^{\pm}$. Szczegóły układu pomiarowego zostaną przedstawione w sekcji 4.2.

Energię rezonansu ekscytonowego w polu $B_{\perp}$ można opisać zależnością

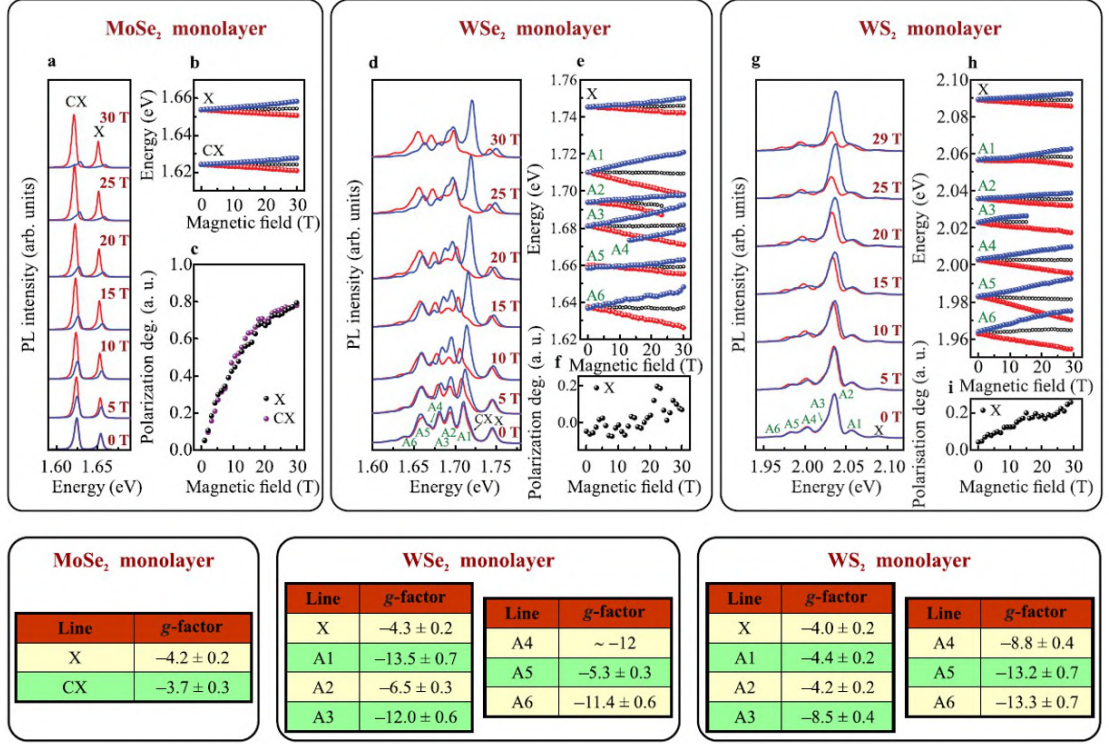
$$E_{\sigma^{\pm}}(B_{\perp}) = E_0 \pm \frac{1}{2}g\mu_B B_{\perp} + \gamma B_{\perp}^2, \quad (1.29)$$

gdzie E_0 jest energią rezonansu w zerowym polu magnetycznym, g oznacza efektywny g -czynniki Landégo dla danego przejścia ekscytonowego, $\mu_B \approx 0,058 \text{ meV/T}$ jest magnetonem Bohra, natomiast parametr γ opisuje współczynnik przesunięcia diamagnetycznego. Rozszczepienie Zeemana obserwowane jest jako różnica energii pomiędzy składowymi o przeciwnych polaryzacjach kołowych

$$\Delta E(B_{\perp}) = E_{\sigma^+}(B_{\perp}) - E_{\sigma^-}(B_{\perp}) = g\mu_B B_{\perp}, \quad (1.30)$$

gdzie $E_{\sigma^+}(B_{\perp})$ oraz $E_{\sigma^-}(B_{\perp})$ oznaczają energie przejść optycznych obserwowanych w polaryzacjach kołowych σ^+ i σ^- dla danej indukcji pola magnetycznego $B_{\perp}$. Wartość g może zostać wyznaczona z współczynnika kierunkowego liniowej zależności $\Delta E(B_{\perp})$. W monowarstwach TMD przesunięcie diamagnetyczne jest bardzo małe ze względu na silne związanie ekscytonów oraz niewielki promień Bohra, typowo rzędu 1 nm. Dla monowarstwy WS_2 wyznaczono współczynniki przesunięcia diamagnetycznego ekscytonów A i B wynoszące odpowiednio $0,32 \pm 0,02 \text{ } \mu\text{eV/T}^2$ oraz $0,11 \pm 0,02 \text{ } \mu\text{eV/T}^2$ [131]. Nawet dla pól magnetycznych rzędu 60 T przesunięcie diamagnetyczne pozostaje niewielkie w porównaniu z rozszczepieniem Zeemana oraz energią wiązania ekscytonów.

Przykładowe widma fotoluminescencji dla monowarstw MoSe_2 , WSe_2 i WS_2 , przedstawione odpowiednio na rys. 1.32 (a,d,g), zmierzono w funkcji pola $B_{\perp}$ do 30 T [62, 171]. Każdy rezonans odpowiadający danemu kompleksowi ekscytonowemu rozszczepia się na dwie składowe spolaryzowane kołowo σ^+ oraz σ^- , zgodnie z opisanym powyżej efektem Zeemana. Energia składowej σ^+ maleje wraz ze wzrostem $B_{\perp}$, natomiast energia składowej σ^- rośnie. Zmiany te mają charakter liniowy, co przedstawiono na panelach (b,e,h) rys. 1.32. Na podstawie zależności energii przejść od pola magnetycznego, zgodnie z równaniem 1.29 (z pominięciem przesunięcia diamagnetycznego $\gamma = 0$), wyznaczono efektywne g -czynniki dla poszczególnych rezonansów, których wartości zestawiono w tabeli w dolnej części rys. 1.32. Dla różnych kompleksów ekscytonowych uzyskane wartości g -czynnika różnią się, co odzwierciedla odmienny charakter stanów biorących udział w rekombinacji promienistej oraz różne wkłady pasm przewodnictwa i walencyjnego do obserwowanych przejść optycznych [171]. Widoczna jest również zmiana intensywności składowych



Rysunek 1.32. Widma fotoluminescencji z rozdzielaniem na polaryzacje σ^+ i σ^- w obecności pola magnetycznego $B_\perp$ dla monowarstw (a) MoSe₂, (d) WSe₂ oraz (g) WS₂ (czerwone linie i punkty odpowiadają polaryzacji σ^+ , natomiast niebieskie σ^-). Energie obserwowanych rezonansów w funkcji $B_\perp$ dla (b) MoSe₂, (e) WSe₂ oraz (h) WS₂, na podstawie czego wyznaczono wartości g -czynnikiów pokazane w dolnej części rysunku. Puste okręgi oznaczają średnią energię przejść spolaryzowanych σ^+ i σ^- , $E_{\text{mean}} = \frac{1}{2}(E_{\sigma^+} + E_{\sigma^-})$. Stopień polaryzacji kołowej w funkcji $B_\perp$ dla rezonansów X i CX w monowarstwie MoSe₂ (c) oraz dla ekscytону w monowarstwach WSe₂ (f) i WS₂ (i). Rysunek zaczerpnięto z pracy [171].

$\sigma^\pm$ w funkcji pola $B_\perp$, co zostanie szczegółowo przeanalizowane w podsekcji 1.8.1. Efektywne g -czynniki przejść między pasmami odzwierciedlają względne wkłady pasma przewodnictwa i walencyjnego w punktach K^+ i K^- strefy Brillouina [200]. Jednocześnie pełny opis efektu Zeemana, uwzględniający wkłady spinowe, orbitalne oraz związane z ruchem nośników w pasmach, pozostaje złożony i trudny do ujęcia w jednolitym modelu teoretycznym [200, 203].

Fenomenologiczny model zaproponowany w [171] w pierwszym przybliżeniu opisuje różnice wartości g -czynnikiów dla przejść optycznie dozwolonych i zabronionych. Przejścia te traktowane są jako zachodzące pomiędzy podpasmami pasma przewodnictwa (c) i walencyjnego (v), które dla $B = 0$ tworzą cztery pary stanów zdegenerowanych. Opis efektu Zeemana w tym modelu opiera się na symetrii odwrócenia

czasu, prowadzącej do zależności:

$$\Delta E_{c(v),\uparrow(\downarrow)}^{K^+}(B) = -\Delta E_{c(v),\downarrow(\uparrow)}^{K^+}(B), \quad (1.31)$$

gdzie $\Delta E(B)$ oznacza liniowe względem pola magnetycznego B przesunięcie energii stanu w paśmie przewodnictwa lub walencyjnym o spinie $\uparrow$ lub $\downarrow$ w punktach K^+ i K^- strefy Brillouina. Zgodnie z powyższym zestawem warunków efekt Zeemana dla ośmiu podpasz elektronowych można sparametryzować za pomocą czterech parametrów, które można dodatkowo zredukować na podstawie obserwacji eksperymentalnych. W szczególności stwierdzono, że rezonanse ekscytonowe A i B wykazują niemal identyczne wartości efektywnych g -czynników, wynoszące około $g \approx -4$ dla większości monowarstw TMD [62, 101, 176, 204]. Równość ta narzuca dodatkowy warunek na przesunięcia Zeemana podpasz pasma przewodnictwa i walencyjnego.

$$E_{c,\uparrow}^{K^+}(B) - E_{v,\uparrow}^{K^+}(B) = E_{c,\downarrow}^{K^+}(B) - E_{v,\downarrow}^{K^+}(B) \quad (1.32)$$

Uwzględniając powyższy warunek, przesunięcia Zeemana ośmiu podpasz (czterech w każdej z dolin $K^\pm$) można opisać za pomocą trzech parametrów. W jednej z wygodnych reprezentacji przyjmuje się, że są one sumą wkładów dolinowego (E_V), spinowego (E_S) oraz orbitalnego (E_{d_2}). Należy jednak podkreślić, że taka parametryzacja ma charakter fenomenologiczny, ponieważ w rzeczywistych układach oddziaływanie spin-orbita powoduje mieszanie wkładów dolinowych i orbitalnych, a ich interpretacja jako niezależnych składników ma charakter przybliżony [205]. W tym ujęciu przesunięcia podpasz pasma przewodnictwa i walencyjnego można zapisać w funkcji parametrów E_S , E_V oraz E_{d_2} w następującej postaci:

$$\Delta E_{c,\uparrow}^{K^\pm}(B) = \pm E_V + E_S = (\pm g_V + g_S)\mu_B B, \quad (1.33)$$

$$\Delta E_{c,\downarrow}^{K^\pm}(B) = \pm E_V - E_S = (\pm g_V - g_S)\mu_B B, \quad (1.34)$$

$$\Delta E_{v,\uparrow}^{K^\pm}(B) = \pm E_V + E_S + E_{d_2} = (\pm g_V + g_S \pm g_{d_2})\mu_B B, \quad (1.35)$$

$$\Delta E_{v,\downarrow}^{K^\pm}(B) = \pm E_V - E_S + E_{d_2} = (\pm g_V - g_S \pm g_{d_2})\mu_B B. \quad (1.36)$$

gdzie g_V , g_S oraz g_{d_2} są efektywnymi g -czynnnikami odpowiadającymi wkładom dolinowemu, spinowemu oraz orbitalnemu. Wkład orbitalny E_{d_2} występuje wyłącznie w paśmie walencyjnym, natomiast E_S odpowiada rozszczepieniu spinowemu, a E_V prowadzi do przeciwnych przesunięć energii stanów w dolinach K^+ i K^- . Taka fenomenologiczna parametryzacja odzwierciedla trzy podstawowe mechanizmy od-

powiedzialne za efekt Zeemana w monowarstwach TMD: wkład orbitalny związany z charakterem orbitali atomowych, wkład spinowy oraz wkład dolinowy wynikający z przeciwnych chiralności dolin [62, 201, 206]. Przyjmuje się ponadto, że wszystkie trzy parametry E_{d_2} , E_S oraz E_V są dodatnie. W celu oszacowania amplitudy efektu Zeemana w monowarstwach TMD przyjmuje się, że wkład spinowy jest taki sam jak dla swobodnego elektronu w próżni [206], tj.

$$E_S = \mu_B B. \quad (1.37)$$

Odpowiada to efektywnemu czynnikowi $g_S = +1$ dla stanów o spinie $\uparrow$ oraz $g_S = -1$ dla stanów o spinie $\downarrow$. Następnie, odwołując się do wyników eksperymentów magnetoptycznych, zauważa się, że dla optycznie dozwolonych przejść między pasmem przewodnictwa i walencyjnym wkłady spinowy E_S oraz dolinowy E_V znoszą się. Wynika to z faktu, że przejścia te zachowują zarówno spin, jak i indeks doliny. W rezultacie rozszczepienie Zeemana dla rezonansów ekscytonowych A i B wynika wyłącznie z wkładu orbitalnego E_{d_2} . Na podstawie pomiarów odbicia w funkcji $B_\perp$, dla których typowo obserwuje się $g_{X_A^0} \approx g_{X_B^0} \approx -4$ [200, 201, 206], otrzymuje się:

$$-2E_{d_2} = g_{X_A^0} \mu_B B = g_{X_B^0} \mu_B B. \quad (1.38)$$

Prowadzi to do oszacowania $E_{d_2} \approx 2\mu_B B$. Wkład E_{d_2} ma charakter orbitalny i występuje wyłącznie w paśmie walencyjnym, którego stany są zdominowane przez orbitale typu d_2 , w odróżnieniu od pasma przewodnictwa o charakterze d_0 (sec. 1.1.1). Odpowiadający mu moment magnetyczny prowadzi do efektywnego czynnika $g_{d_2} = \pm 2$ w dolinach K^+ i K^- , odpowiednio.

Oszacowanie trzeciego parametru E_V , jest możliwe na podstawie odwołania do wyników eksperymentów magnetotransportowych dla monowarstw WSe₂ domieszkowanych na typ p [207]. Oscylacje Shubnikowa–de Haasa wskazują na spełnienie warunku $\Delta E_Z \approx N\hbar\omega_C$, gdzie N jest niewielką liczbą całkowitą parzystą. W ramach modelu fenomenologicznego

$$\Delta E_Z = 2(E_S + E_V + E_{d_2}), \quad (1.39)$$

co, przyjmując efektywną masę dziur $m^* = 0,45 m_e$, prowadzi do oszacowania

$$E_V \approx 1,5 \mu_B B. \quad (1.40)$$

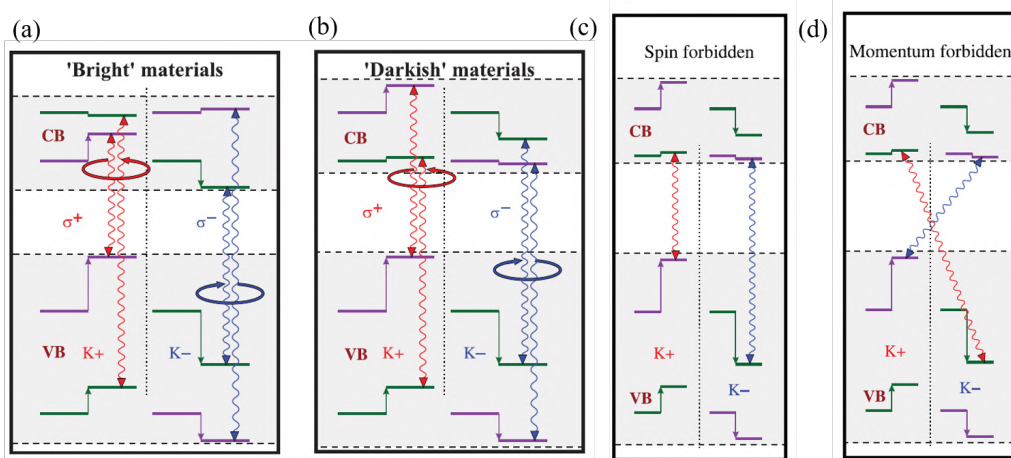
Odpowiada to efektywnemu czynnikowi $g_V = \pm 1,5$ dla dolin K^+ i K^- .

Ostatecznie dla monowarstwy WSe_2 otrzymujemy przybliżone wartości parametrów modelu:

$$E_V \approx 1,5 \mu_B B, \quad E_S \approx 1 \mu_B B, \quad E_{d_2} \approx 2 \mu_B B. \quad (1.41)$$

Można oczekiwać, że podobne wartości tych parametrów opisują również inne monowarstwy TMD.

Schemat przesunięć krawędzi pasm w obecności pola magnetycznego w dolinach K^+ i K^- dla różnych przejść optycznych przedstawiono na rys. 1.33. Uwzględniono przejścia odpowiadające jasnym ekscytonom A i B w monowarstwach jasnych (a) i ciemnych (b), a także przejścia optycznie zabronione charakterystyczne dla monowarstw ciemnych: zabronione spinowo wewnątrz-dolinowe (c) oraz między-dolinowe (d), wynikające z niespełnienia zasady zachowania momentu pędu. Przejścia odpowiadające jasnym ekscytonom A i B są obserwowane zarówno w widmach fotoluminescencji, jak i kontrastu odbicia, natomiast przejścia optycznie zabronione mogą być obserwowane w widmach fotoluminescencji po ich wyjaśnieniu przez odpowiedni mechanizm mieszania stanów. Przedstawiony schemat pozwala jednoznacznie wskazać podpasma pasma przewodnictwa i walencyjnego uczestniczące w poszczególnych



Rysunek 1.33. Całkowite przesunięcia energii stanów biorących udział w przejściach optycznych zaznaczono strzałkami: czerwone odpowiadają polaryzacji σ^+ , natomiast niebieskie polaryzacji σ^- . Pokazano przypadki (a) monowarstwy jasnej oraz (b) ciemnej, dla ekscytonów A i B. Schemat obejmuje również przykłady przejść optycznie zabronionych w ciemnych monowarstwach TMD: (c) przejścia wewnątrz-dolinowe zabronione spinowo oraz (d) przejścia między-dolinowe, zabronione ze względu na niespełnienie zasady zachowania momentu pędu. Użyto oznaczeń: CB – pasmo przewodnictwa, VB – pasmo walencyjne; kolorem fioletowym zaznaczono stany o spinie $\uparrow$, a zielonym o spinie $\downarrow$. Rysunek zaczerpnięto z [171].

przejściach optycznych. Analizując przesunięcia zeemanowskie tych stanów, można wyznaczyć energie przejść oraz odpowiadające im efektywne g -czynniki. Przesunięcie energii przejścia optycznego w danej dolinie wyraża się jako różnica przesunięć energii stanów pasma przewodnictwa i walencyjnego:

$$\Delta E = \Delta E_c - \Delta E_v. \quad (1.42)$$

Rozszczepienie Zeemana wyznacza się następnie na podstawie różnicy energii przejść obserwowanych w przeciwnych polaryzacjach kołowych σ^+ i σ^- (równanie 1.30). Podstawienie wyrażeń na ΔE_c i ΔE_v do równania 1.33 prowadzi do efektywnych wartości g -czynników dla analizowanych przejść.

Korzystając z oszacowanych wcześniej wartości parametrów E_V , E_S oraz E_{d_2} lub równoważnie odpowiadających im czynników $g_{d_2} \approx 2$, $g_V \approx 1,5$ oraz $g_S \approx 1$, można wyznaczyć rozszczepienie Zeemana dla wybranych przejść optycznych, zarówno optycznie dozwolonych, jak i zabronionych. W ramach przedstawionego modelu [108] otrzymuje się:

$$\Delta E_{X_A} = -2E_{d_2} = -4\mu_B B, \quad (1.43)$$

$$\Delta E_1 = -4E_S - 2E_{d_2} = -8\mu_B B, \quad (1.44)$$

$$\Delta E_2 = -4E_V - 2E_{d_2} = -10\mu_B B. \quad (1.45)$$

Wielkość ΔE_1 odpowiada różnicy energii związanej z przejściami optycznie zabronionymi ze względu na spin, natomiast ΔE_2 odpowiada różnicy energii związanej z przejściami zabronionymi ze względu na niespełnienie zasady zachowania pędu. Otrzymane wartości g -czynników można bezpośrednio powiązać z wkładami spinowym, dolinowym i orbitalnym. Dla optycznie dozwolonych przejść między pasmami (ekscyton jasny A i B) wkłady spinowy i dolinowy znoszą się, co prowadzi do $g \approx -4$ [rys. 1.33 (a) i (b)]. W przypadku przejść zabronionych spinowo (ciemne ekscytony wewnątrz-dolinowe) dodatkowy wkład spinowy zwiększa wartość bezwzględną g -czynnika do około $g \approx -8$ [rys. 1.33 (c)], natomiast dla przejść między-dolinowych istotny staje się również wkład dolinowy, co prowadzi do $g \approx -10$ [rys. 1.33 (d)].

Model fenomenologiczny poprawnie odtwarza te zależności i pozwala na klasyfikację przejść optycznych. Należy jednak podkreślić, że obserwowane eksperymentalnie wartości g -czynników mogą być większe, co wskazuje na udział dodatkowych mechanizmów, takich jak oddziaływania wielu ciał czy rekombinacja kompleksów naładowanych. Przykładowo, dla ciemnych ekscytonów raportowano wartości g -czynnika

z zakresu od około -8 do -9 [136, 142], natomiast dla przejść międzydolinowych od około $-13,3$ do $-13,7$ [142].

1.8.1 Stopień polaryzacji kołowej

Stopień polaryzacji kołowej w zewnętrznym polu magnetycznym jest związany z rozszczepieniem Zeemana badanego stanu oraz efektywnym g -czynnikiem. W przypadku pomiarów absorpcyjnych, przy założeniu równowagi termodynamicznej, jego zależność od pola magnetycznego może być opisana funkcją $\tanh(g\mu_B B/k_B T)$, co wynika z rozkładu Boltzmanna obsadzeń stanów rozszczepionych zeemanowsko [171]. W przypadku fotoluminescencji warunki równowagi termodynamicznej nie są jednak w ogólności spełnione, gdyż obserwowana emisja zależy nie tylko od obsadzeń stanów, lecz również od dynamiki relaksacji i rekombinacji nośników. W związku z tym stopień polaryzacji kołowej wyznacza się bezpośrednio z intensywności emisji:

$$P_{\text{kołowa}} = \frac{I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}}{I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}}, \quad (1.46)$$

gdzie I_{σ^+} oraz I_{σ^-} oznaczają intensywności odpowiednich składowych spolaryzowanych kołowo dla danego rezonansu.

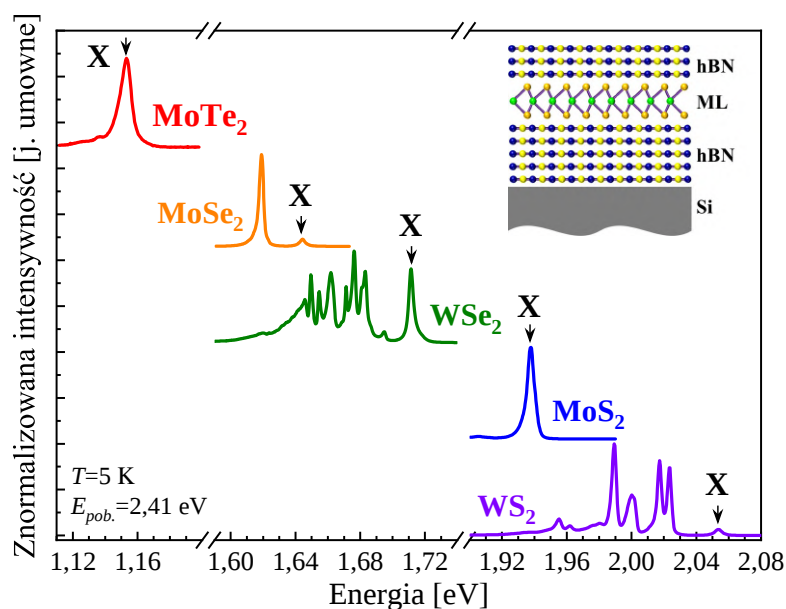
Dla monowarstwy MoSe_2 obserwuje się wzrost intensywności składowej σ^+ oraz spadek intensywności σ^- wraz ze wzrostem pola $B_\perp$ [rys. 1.32 (a)]. Stopień polaryzacji kołowej, wyznaczony na podstawie równania 1.46 i przedstawiony na rys. 1.32 (c), rośnie monotonicznie zarówno dla ekscytonu neutralnego, jak i trionu (oznaczanego w pracy [62] jako CX). Wynika to z faktu, że MoSe_2 jest jasną monowarstwą, w której stan podstawowy jest optycznie aktywny. Dla obu kompleksów X i CX efektywny g -czynniki jest ujemny ($g \approx -4$), co prowadzi do preferencyjnego obsadzenia niżej energetycznej składowej σ^+ i w konsekwencji wzrostu jej intensywności wraz z polem magnetycznym. Zbliżone wartości polaryzacji dla X i CX wskazują również na podobną dynamikę relaksacji dolinowej [171, 200].

Odmienne zachowanie obserwuje się w monowarstwach o ciemnym stanie podstawowym, takich jak WSe_2 i WS_2 . W przeciwieństwie do MoSe_2 , nie obserwuje się istotnych zmian intensywności składowych $\sigma^\pm$ dla ekscytonu neutralnego wraz ze wzrostem pola $B_\perp$ [rys. 1.32 (d,g)]. Odpowiada temu niewielki stopień polaryzacji kołowej, wyznaczony na podstawie równania 1.46 przedstawiony na rys. 1.32 (f) i (i). Zachowanie to wynika z faktu, że w tych układach najniżej energetyczny stan ekscytonowy jest optycznie nieaktywny, co prowadzi do efektywnego przechwytywania

nośników przez stany ciemne. W konsekwencji emisja jasnego ekscytynu pozostaje słabo spolaryzowana i wykazuje niewielką zależność od pola magnetycznego, będąc głównie determinowaną przez polaryzację wiązki pobudzającej [186,200]. Dla trionów w WSe₂ obserwuje się bardziej złożone zachowanie, w którym stopień polaryzacji zależy zarówno od polaryzacji pobudzania, jak i od pola magnetycznego. Wynika to z ich dłuższego czasu życia (~ 20 ps) w porównaniu z ekscytynem neutralnym, co umożliwia częściową relaksację polaryzacji przed rekombinacją promienistą [200].

1.9 Stopy półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych

Widma fotoluminescencji wybranych monowarstw półprzewodnikowych TMD zamkniętych w hBN przedstawiono na rys. 1.34. Widoczne są wyraźne linie ekscytonowe charakterystyczne dla poszczególnych materiałów, które, jak opisano w sekcji 1.4, determinują ich właściwości optyczne. Energia emisji ekscytonu neutralnego obejmuje szeroki zakres, od około 1,15 eV dla MoTe_2 do 2,0 eV dla WS_2 , i jest dobrze zdefiniowana dla danego materiału. Kształt widma zależy od charakteru stanu podstawowego ekscytonu, jak opisano w sekcji 1.1.5. W monowarstwach opartych na molibdenie obserwuje się wąskie, pojedyncze linie emisyjne, odpowiadające zakresowi spektralnemu rzędu kilku do kilkudziesięciu meV. Natomiast w materiałach opartych na wolframie widma są szersze i obejmują wiele linii w zakresie rzędu 100 meV. Różnice te mają istotne znaczenie z punktu widzenia zastosowań optoelektronicznych, gdzie kluczowy jest zarówno zakres spektralny emisji, jak i możliwość jego strojenia. Ze względu na ograniczoną liczbę dostępnych monowarstw energie emisji i absorpcji nie pokrywają w sposób ciągły całego zakresu spektralnego, co prowadzi do występowania wyraźnych luk energetycznych.



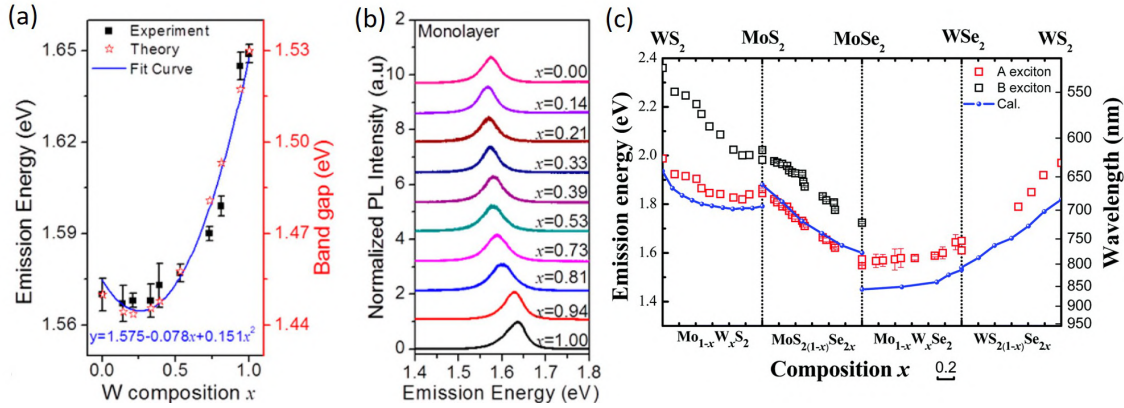
Rysunek 1.34. Niskotemperaturowe widma fotoluminescencji ML dichalkogenków metali przejściowych zamkniętych w hBN. Na rysunku został oznaczony najwyższy rezonans w każdym z widm odpowiadający X. Rysunek został przygotowany na podstawie materiałów dr hab. Macieja Molasa.

Jedną z metod modyfikacji energii ekscytynu neutralnego w monowarstwach TMD jest zmiana liczby warstw. Prowadzi ona jednocześnie do zmiany charakteru przerwy energetycznej z prostej w ML na skośną w strukturach wielowarstwowych, co skutkuje obniżeniem efektywności emisji [27, 95–97, 140]. Alternatywnym podejściem jest wprowadzanie naprężeń, które również wpływają na położenie rezonansu ekscytynowego. Przy odpowiednio dużych odkształceniach może dojść do analogicznej zmiany charakteru przerwy energetycznej, co wpływa zarówno na wydajność optyczną, jak i czas życia nośników [208–210].

1.9.1 Strojenie energii emisji poprzez modyfikacje składu chemicznego

Ciągłą zmianę energii emisji w szerokim zakresie spektralnym można uzyskać poprzez modyfikację składu chemicznego. Polega ona na mieszanii atomów metali przejściowych (np. Mo i W) lub chłogogenów (np. S, Se, Te), co prowadzi do powstawania stopów TMD o zmiennym składzie stechiometrycznym, takich jak $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$, $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ czy $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$. Zmiana parametru x umożliwia ciągłe strojenie właściwości materiału przy zachowaniu prostej przerwy energetycznej. Mechanizm ten wynika z modyfikacji struktury pasmowej spowodowanej zastępowaniem atomów metalu przejściowego lub chłogogenu, co prowadzi do zmiany wartości energii przerwy energetycznej. Zostało to potwierdzone zarówno eksperymentalnie, jak i teoretycznie [61, 211–221]. Energia ekscytynu neutralnego, zgodnie z opisem przedstawionym w sekcji 1.2 (równanie 1.19), pozostaje bezpośrednio związana z E_g . W konsekwencji energia emisji zmienia się analogicznie do zmiany energii przerwy energetycznej. Teoretyczną zależność energii przerwy energetycznej w stopie $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ w funkcji składu x przedstawiono na rys. 1.35 (a).

W stopach opartych na metalach przejściowych, takich jak MoWSe_2 [rys. 1.35 (a)] oraz MoWS_2 , obserwuje się charakterystyczną, nieliniową zależność E_g od składu chemicznego, obejmującą początkowy spadek energii przerwy, po którym następuje jej wzrost [61, 213, 220]. Odchylenie od liniowej interpolacji E_g pomiędzy MoSe_2 i WSe_2 wynika ze zmian w strukturze pasmowej związanych z zastępowaniem atomów metalu przejściowego. W szczególności istotną rolę odgrywają różnice w udziale orbitali d w tworzeniu pasm elektronowych, modyfikacje oddziaływań międzyatomowych oraz zróżnicowana siła oddziaływania spin–orbita. W rezultacie E_g w stopach typu $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{X}_2$ wykazuje wyraźną nieliniowość [213]. Nieliniowość tę w stopach TMD



Rysunek 1.35. (a) Energie emisji wyznaczone na podstawie widm fotoluminescencji zmierzonych w $T = 300$ K dla monowarstw stopu $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ w funkcji składu chemicznego. (b) Niebieska linia przedstawia dopasowanie zgodne z równaniem 6.1 do eksperymentalnych wartości energii emisji, natomiast czerwonym kolorem zaznaczono teoretyczne wartości energii przerwy energetycznej. (c) Eksperymentalne oraz obliczone energie emisji w funkcji składu chemicznego dla monowarstw stopów TMD. Rysunek zaczerpnięto z (a,b) [215] oraz (c) [212].

zawierających więcej niż jeden typ metalu przejściowego opisuje się standardowo za pomocą równania bowingu [213, 222, 223]. Analogiczną zależność od składu chemicznego obserwuje się również dla energii emisji [rys. 1.35 (a)]. W monowarstwach $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ przyjmuje ona postać [61, 215, 220, 224]:

$$E_{PL, \text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2} = (1 - x) E_{PL, \text{MoSe}_2} + x E_{PL, \text{WSe}_2} - b x(1 - x), \quad (1.47)$$

gdzie $E_{PL(\text{MoSe}_2)}$ oraz $E_{PL(\text{WSe}_2)}$ oznaczają energie emisji ekscytonu neutralnego odpowiednio dla monowarstw MoSe_2 i WSe_2 , natomiast b jest parametrem bowingu. Dopasowanie modelu bowingu do danych eksperymentalnych przedstawionych na rys. 1.35 (a), zgodnie z równaniem 6.1, prowadzi do wyznaczenia $b = 0,151$ eV [215]. W widmach fotoluminescencji zarejestrowanych w temperaturze pokojowej dla monowarstw $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ [rys. 1.35 (b)] obserwuje się ciągłe przesunięcie maksimum emisji wraz ze zmianą składu x , a także nieliniowy charakter tej zależności. Wyniki przedstawione na rys. 1.35 (c) wskazują na możliwość ciągłego strojenia energii ekscytonu A w zakresie 1,6–2,0 eV. Równoległe przesunięcie energii ekscytonów A i B świadczy o tym, że zmiana składu chemicznego prowadzi do jednoczesnej zmiany energii wszystkich przejść optycznych. Dla stopów opartych na chalkogenach, takich jak $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ i $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$, energia emisji zmienia się w przybliżeniu liniowo [rys. 1.35 (c)], co wynika z niewielkiej modyfikacji struktury pasmowej przy zmianie składu. Zastępowanie atomów chalkogenu nie prowadzi przy tym do istotnej deformacji sieci krystalicznej [213]. W monowarstwach MoSSe energia przejść optycznych ma-

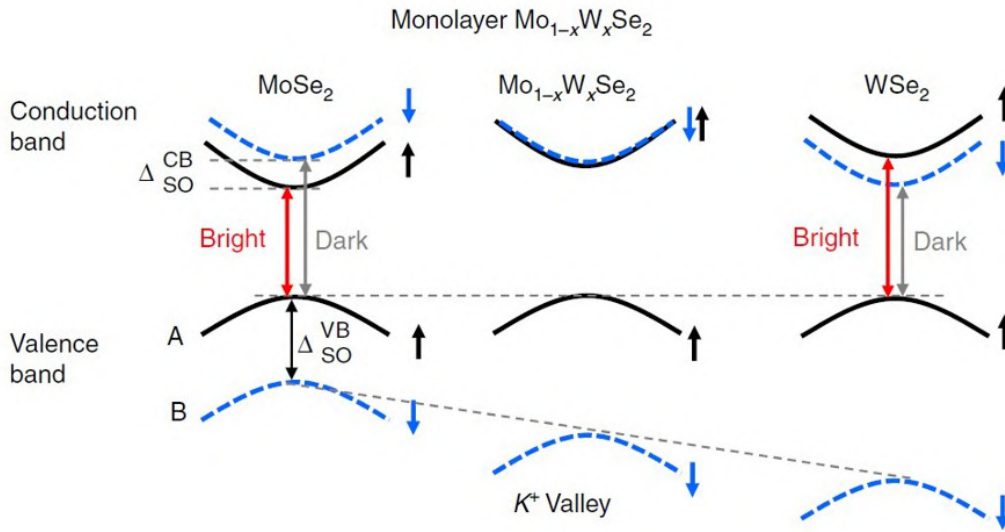
leje wraz ze wzrostem zawartości selenu, natomiast w WSSe rośnie [rys. 1.35 (c)] [212]. Różnica ta wynika z odmiennego wpływu zmiany składu na strukturę pasmową materiałów opartych na Mo i W. Silniejsze oddziaływanie spin-orbita w związkach zawierających wolfram prowadzi do innego przesunięcia krawędzi pasma walencyjnego i przewodnictwa wraz ze zmianą składu, co skutkuje przeciwnym kierunkiem zmiany energii emisji względem układów opartych na molibdenie [79, 99, 212, 225].

Możliwość kontrolowania energii przerwy energetycznej poprzez zmianę składu chemicznego umożliwia precyzyjne dostosowanie długości fali absorpcji i emisji danego stopu. Ma to kluczowe znaczenie dla zastosowań optoelektronicznych. W rezultacie stopy S-TMD stanowią obiecującą platformę do projektowania materiałów o zadanych właściwościach optycznych, które mogą znaleźć zastosowanie w przyszłych technologiach fotonicznych i optoelektronicznych [212, 226–229]. Ponadto, możliwości oferowane przez zmianę składu stopu mogą być wykorzystane w dolinotronice (*ang. valleytronics*) [230], która opiera się na wykorzystaniu dolinowego stopnia swobody do kodowania i przetwarzania informacji. Podejście to jest rozważane m.in. w kontekście potencjalnych zastosowań w technologiach kwantowych [118, 231–234].

1.9.2 Zmiana rozszczepienie spin-orbita

Zwiększenie wydajności emisji światła stanowi jedno z kluczowych wyzwań dla zastosowań monowarstw TMD w układach fotonicznych i optoelektronicznych. Strojenie sprzężenia spin-orbita w stopach TMD umożliwia jej efektywną kontrolę [110]. W monowarstwach TMD silne sprzężenie spin-orbita wynika głównie z obecności orbitali typu d metalu przejściowego (zostało to szczegółowo opisane w sekcji 1.1.3), co sprawia, że jego rodzaj determinuje wartość i znak tego rozszczepienia. Modyfikacja składu, polegająca na zmianie względnego udziału różnych metali przejściowych w monowarstwie stopu TMD, prowadzi do zmian struktury pasmowej. W konsekwencji wpływa również na rozszczepienie spin-orbita w paśmie walencyjnym ($\Delta_{VB,SO}$) oraz w paśmie przewodnictwa ($\Delta_{CB,SO}$), co schematycznie przedstawiono na rys. 1.36 [79, 99, 107, 215, 235].

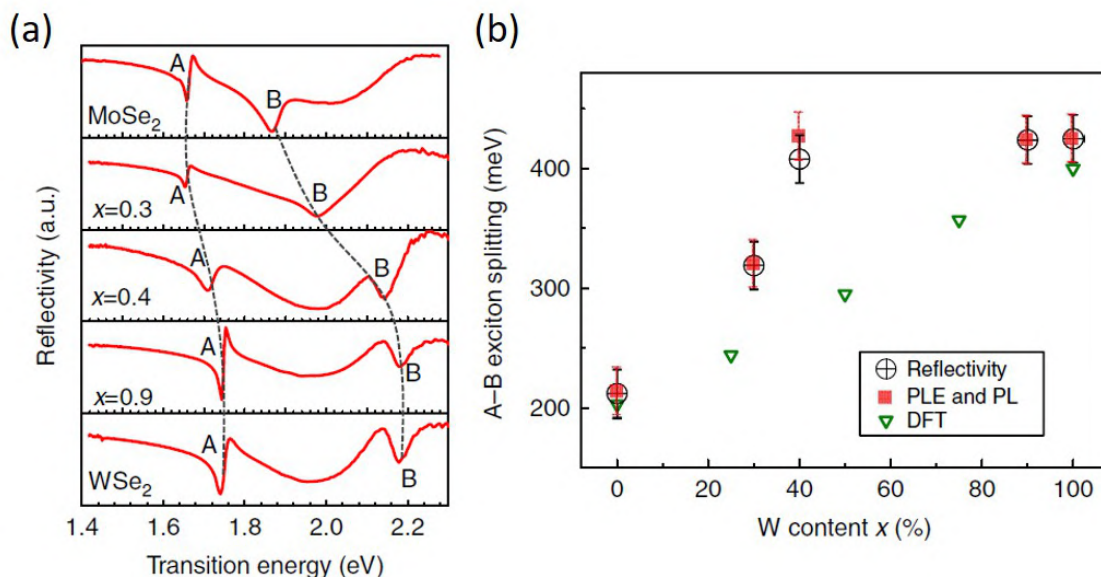
W monowarstwach półprzewodnikowych TMD rozszczepienie $\Delta_{VB,SO}$ jest duże i wynosi od około 150 meV dla MoS₂ do 500 meV dla WSe₂ [62], co umożliwia jego strojenie w szerokim zakresie w stopach trójskładnikowych [61, 110]. Modyfikacja składu stopu wpływa przede wszystkim na jego wartość, nie zmieniając charakteru optycznego monowarstwy. W odróżnieniu od tego, $\Delta_{CB,SO}$ jest niewielkie, rzędu kilkudziesięciu meV, i determinuje aktywność optyczną stanu podstawowego ekscytonu,



Rysunek 1.36. Uproszczony schemat struktury pasmowej w punkcie K^+ , ilustrujący różne znaki i wartości rozszczepienia spin-orbita w paśmie walencyjnym $\Delta_{VB,SO}$ oraz w paśmie przewodnictwa $\Delta_{CB,SO}$ przy przejściu od monowarstw $MoSe_2$ przez $Mo_{1-x}W_xSe_2$ do WSe_2 . Zaznaczono przejścia optycznie dozwolone odpowiadające ekscytonowi A (czerwone strzałki) oraz optycznie zabronione (szare strzałki). (b) Strojenie rozszczepienia spin-orbita w monowarstwach $Mo_{1-x}W_xSe_2$. Rysunek zaczerpnięto z [110].

a tym samym wydajność emisji [79, 99, 107, 110]. Jego silna zależność od rodzaju metalu przejściowego umożliwia zmianę zarówno wartości, jak i znaku $\Delta_{CB,SO}$, prowadząc do przejścia między monowarstwą o jasnym i ciemnym stanie podstawowym [110, 197]. W monowarstwach, takich jak MoS_2 , WSe_2 oraz WS_2 , $\Delta_{CB,SO}$ przyjmuje wartości odpowiednio około -14 meV, -40 meV oraz -55 meV [103, 134, 194]. W konsekwencji stopy oparte na tych materiałach, takie jak $WSSe$ czy $MoWS_2$, zachowują charakter ciemnych monowarstw, gdyż zmiana składu nie prowadzi do odwrócenia kolejności podpasem w paśmie przewodnictwa.

Szczególnie interesującym układem do strojenia rozszczepienia spin-orbita w paśmie przewodnictwa jest $Mo_{1-x}W_xSe_2$, który łączy właściwości monowarstwy jasnej ($MoSe_2$, $\Delta_{CB,SO} \approx +1,5$ meV [103]) oraz ciemnej (WSe_2 , $\Delta_{CB,SO} \approx -40$ meV [134, 194]). Zmiana stosunku atomów Mo/W umożliwia strojenie $\Delta_{CB,SO}$ w szerokim zakresie [110]. W szczególności dla odpowiedniego składu możliwa jest degeneracja energii ekscytonu jasnego i ciemnego ($\Delta_{CB,SO} \approx 0$), co schematycznie przedstawiono na rys. 1.36. Rozszczepienie w paśmie walencyjnym w monowarstwie $Mo_{1-x}W_xSe_2$ można w dobrym przybliżeniu wyznaczyć, jak opisano w sekcji 1.1.3, na podstawie różnicy energii ekscytonów A i B widocznych w widmach odbicia dla różnych składów stopu [rys. 1.37 (a)]. Niezależnie, $\Delta_{VB,SO}$ wyznaczono również z pomiarów



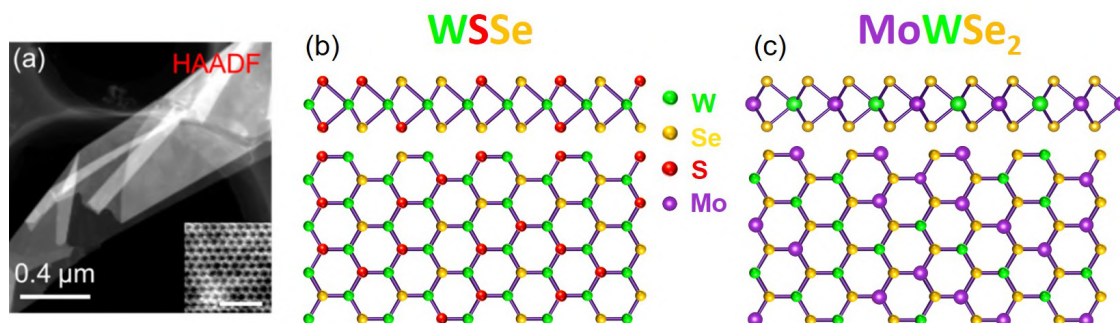
Rysunek 1.37. (a) Rozszczepienie pomiędzy ekscytonami A i B wyznaczono na podstawie spektroskopii pobudzania fotoluminescencji oraz pomiarów odbicia oraz obliczoną metodą DFT. (b) Widma odbicia zarejestrowane przy użyciu źródła światła białego. Linie przerywane stanowią prowadnicę dla oka, wskazując przesunięcia energii. Rysunek zaczerpnięto z [110].

spektroskopii pobudzania fotoluminescencji, stanowiącej metodę absorpcyjną analogiczną do pomiarów odbicia [110]. Uzyskane wartości zestawiono na rys. 1.37 (b) i porównano z wynikami obliczeń metodą DFT. Wraz ze wzrostem zawartości wolframu obserwuje się monotoniczny wzrost energii ekscytanu B, co odzwierciedla zwiększenie rozszczepienia $\Delta_{VB,SO}$ [rys. 1.36 (b)] [110]. W zakresie składu $x \approx 0,3\text{--}0,4$ zmiany te są szczególnie wyraźne. Różnica energii pomiędzy ekscytonami A i B osiąga około 320 meV dla Mo_{0,7}W_{0,3}Se₂ (o około 50% więcej niż w MoSe₂) oraz około 420 meV dla Mo_{0,6}W_{0,4}Se₂, zbliżając się do wartości ~ 425 meV charakterystycznej dla WSe₂. Zależność $\Delta_{VB,SO}$ od składu wykazuje wyraźny efekt bowingu [rys. 1.36 (b)], który nie jest przewidywany w modelach nieuwzględniających sprzężenia spin-orbita [221, 236, 237]. Podobne zjawisko obserwowano również w stopach półprzewodników typu III-V [110, 238].

1.9.3 Struktura krystaliczna

Półprzewodnikowe dichalkogenki metali przejściowych, takie jak MoSe₂, WSe₂ i WS₂, krystalizują w fazie 2H, odpowiadającej heksagonalnej strukturze plastra miodu, co opisano w sekcji 1.1.1. W związku z tym oczekuje się, że ich stopy, takie jak Mo_xW_{1-x}Se₂ oraz WSSe, będące przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej,

również zachowują tę samą strukturę krystaliczną o charakterze warstwowym. Zhang i współautorzy [215] wykazali na podstawie obrazowania HAADF-STEM/EDS, że $\text{Mo}_{0,47}\text{W}_{0,53}\text{Se}_2$ zachowuje heksagonalną strukturę plastra miodu [rys. 1.38 (a)]. Analiza dyfrakcji rentgenowskiej potwierdza, że $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ zachowuje warstwową, heksagonalną strukturę w szerokim zakresie składu [110]. Struktura krystaliczna stopów



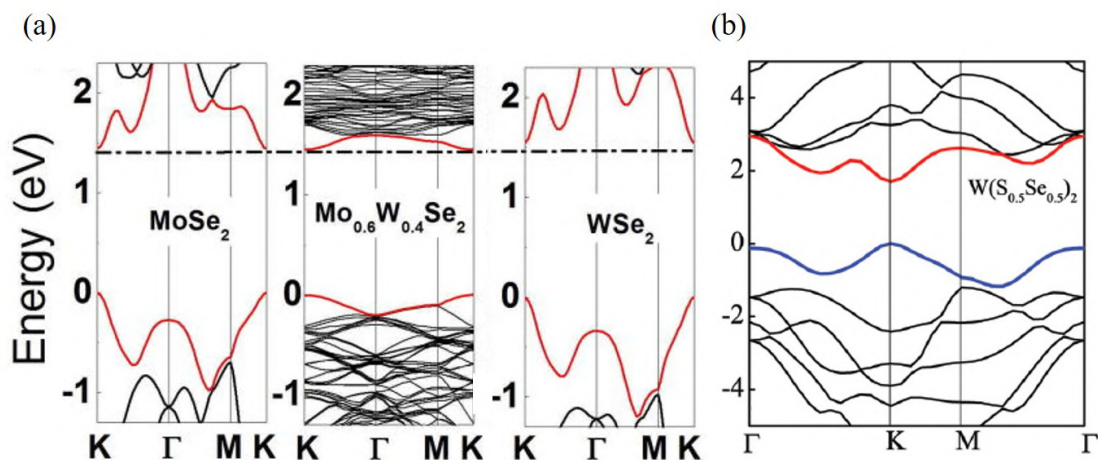
Rysunek 1.38. (a) Obraz HAADF STEM płatków $\text{Mo}_{0,47}\text{W}_{0,53}\text{Se}_2$. Wstawka w (a) przedstawia obraz STEM o wysokiej rozdzielczości; skala wynosi 3 nm. Rysunek zaczerpnięto z [215]. Struktura warstwowa WS_2 (b) i MoWSe_2 (c) przedstawiająca monowarstwę z boku i z góry w którym widoczna jest heksagonalna struktura typu „plastra miodu”

TMD zachowuje charakter heksagonalny, przy losowym obsadzeniu węzłów podsieci przez atomy metali (Mo/W) lub chalcogenów (S/Se) [239]. W rzucie z góry WS_2 i $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ są do siebie podobne [rys. 1.38 (b,c)], natomiast różnice ujawniają się w widoku z boku, gdzie w WS_2 losowość dotyczy obu warstw chalcogenowych, a w $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ ogranicza się do warstwy metalu przejściowego.

1.9.4 Struktura pasmowa

Podobieństwo struktury krystalicznej stopów TMD do czystych dichalkogenków metali przejściowych sugeruje analogiczny charakter ich struktury pasmowej. Struktury pasmowe monowarstw MoSe_2 , WSe_2 oraz $\text{Mo}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{Se}_2$, obliczone metodą DFT, przedstawiono na rys. 1.39 (a).

Porównanie struktur pasmowych monowarstw TMD oraz stopu pokazuje, że w $\text{Mo}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{Se}_2$ występuje większa liczba pasm w pobliżu krawędzi pasm, wynikająca z wkładów orbitalnych d atomów Mo i W. Jest to związane z zastosowaniem większej superkomórki niż dla MoSe_2 i WSe_2 , co umożliwia odwzorowanie losowego rozmieszczenia atomów Mo i W w sieci krystalicznej $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$. Mimo to przerwa energetyczna w monowarstwie $\text{Mo}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{Se}_2$ pozostaje prosta i występuje w punkcie K, analogicznie jak w MoSe_2 i WSe_2 [223].



Rysunek 1.39. Struktura pasmowa obliczona metodą DFT dla monowarstw (a) MoSe_2 , $\text{Mo}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{Se}_2$, WSe_2 . Rysunek został zaczerpnięty z prac: (a) [223] oraz (b) [240].

Minimum pasma przewodnictwa w $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ jest zdominowane przez orbitale d_{z^2} i zlokalizowane głównie na atomach molibdenu, co wynika z ich niższej energii oraz słabego sprzężenia między atomami metalu, w efekcie czego energia pasma przewodnictwa szybko obniża się wraz ze wzrostem zawartości Mo. Maksimum pasma walencyjnego, związane z orbitalami d_{xy} i $d_{x^2-y^2}$ atomów Mo i W, ma charakter bardziej zdelokalizowany i zmienia się w przybliżeniu liniowo ze składem. Odmienne zachowanie pasm walencyjnego i przewodnictwa w stopie $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ prowadzi do nieliniowej zależności przerwy energetycznej, obserwowanej jako efekt bowingu [223].

Analogiczne wnioski uzyskano dla stopów chalcogenowych $\text{W}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Obliczenia struktury pasmowej przedstawione na rys. 1.39 (b) pokazują, że maksimum pasma walencyjnego i minimum pasma przewodnictwa znajdują się w punkcie K. Stany te są zdominowane przez orbitale typu d atomów wolframu, przez co ich energia wykazuje niewielką zależność od stosunku atomów siarki i selenu w stopie WSSe [240]. W przeciwieństwie do stopów metali przejściowych nie obserwuje się tu wyraźnego zwiększenia liczby pasm w pobliżu krawędzi pasm.

Zachowanie prostej przerwy energetycznej w monowarstwach stopu $\text{WS}_{0.4}\text{Se}_{1.6}$ potwierdzono również eksperymentalnie metodą nano-ARPES, gdzie obserwuje się przejście od przerwy skośnej w strukturach wielowarstwowych do przerwy prostej w monowarstwie, analogicznie jak w przypadku czystych TMD [241].

Rozdział 2

Przygotowanie próbek

W niniejszym rozdziale opisano sposób przygotowania próbek stanowiących przedmiot badań w niniejszej rozprawie doktorskiej. Przedstawiono proces wzrostu jednego z kryształów objętościowych oraz metodę wyznaczania rzeczywistej koncentracji stopów na podstawie spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego. Następnie omówiono metodę eksfoliacji mechanicznej, umożliwiającą otrzymywanie monowarstw stopów dichalkogenków metali przejściowych o wysokiej jakości krystalicznej oraz płatków hBN wykorzystywanych do ich zamykania. Przedstawiono kryteria wyboru odpowiednich płatków do budowy heterostruktur, a także technikę transferu deterministycznego stosowaną do ich tworzenia oraz zamykania monowarstw w hBN.

Monowarstwy dichalkogenków metali przejściowych mogą być otrzymywane zarówno metodami bezpośredniego wzrostu na odpowiednio dobranych podłożach, jak i poprzez eksfoliację materiałów warstwowych. Do najczęściej stosowanych technik wzrostu należą chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) [242–244] oraz epitaksja z wiązek molekularnych (MBE) [245–247]. Metody bezpośredniego wzrostu umożliwiają otrzymywanie monowarstw o dużych rozmiarach oraz ich skalowalną syntezę, co czyni je odpowiednimi do zastosowań przemysłowych. Jednak monowarstwy otrzymywane w ten sposób często wykazują niższą jakość krystaliczną niż próbki uzyskiwane metodą eksfoliacji. Prowadzi to do pogorszenia właściwości optycznych, przejawiającego się poszerzeniem linii emisyjnych oraz obniżeniem intensywności emisji [30]. Dodatkowym ograniczeniem, szczególnie w przypadku CVD, jest złożoność procesu transferu monowarstw z podłoża, na którym prowadzony był wzrost. Podniesienie monowarstwy z takiego podłoża wymaga zastosowania warstwy wspierającej, najczęściej polimerowej, na przykład poli(metakrylanu metylu) (PMMA), a następnie jej usunięcia przy użyciu odpowiednich rozpuszczalników [248]. Proces ten umożliwia formowanie heterostruktur van der Waalsa, w tym zamykanie monowarstw w hBN [38], jednak jego wieloetapowy charakter wydłuża proces technologiczny i może prowadzić do powstawania defektów oraz pogorszenia właściwości optycznych

badanych monowarstw [30, 249].

Alternatywą dla metod bezpośredniego wzrostu stanowi eksfoliacja materiałów warstwowych. Polega ona na rozdzielaniu sąsiednich warstw kryształu, związanych słabymi oddziaływaniami van der Waalsa, co prowadzi do stopniowego zmniejszania liczby warstw i stwarza możliwość uzyskiwania monowarstw. Kryształy objętościowe wykorzystane do eksfoliacji w niniejszej rozprawie doktorskiej opisano w sekcji 2.1. Wśród metod eksfoliacji najczęściej stosuje się eksfoliację mechaniczną [2, 63, 250] oraz chemiczną [251–253]. Eksfoliacja mechaniczna prowadzi do otrzymywania monowarstw o wysokiej jakości krystalicznej, zarówno pod względem właściwości optycznych, jak i elektrycznych. Szczegółowy opis metod eksfoliacji mechanicznej wykorzystanych w niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono w sekcji 2.3. Metoda ta pozwala na osadzanie płatków na różnych podłożach, takich jak SiO_2/Si czy szafir. Szczególnie często stosuje się podłoża krzemowe, ponieważ warstwa SiO_2 o odpowiednio dobranej grubości zapewnia kontrast optyczny umożliwiający identyfikację monowarstw. Podstawy fizyczne kontrastu optycznego oraz sposób identyfikacji monowarstw opisano w sekcji 2.5. Dodatkowo podłoża krzemowe są kompatybilne ze standardami mikroelektroniki [63, 67, 254]. Istotną zaletą tej metody jest możliwość łatwego transferu wyeksfoliowanych płatków, np. z wykorzystaniem polidimetylosiloksanu (PDMS), co umożliwia deterministyczne formowanie heterostruktur van der Waalsa [38, 248, 249, 255]. W szczególności pozwala to na wytwarzanie złożonych struktur, w tym monowarstw zamkniętych w hBN oraz układów bramkowanych z elektrodami grafenowymi, pozwalających na kontrolę poziomu domieszkowania (por. sekcja 2.6).

2.1 Kryształy objętościowe

W niniejszej rozprawie do eksfoliacji wykorzystywano kryształy objętościowe pochodzące z różnych źródeł. Kryształy dichalkogenków metali przejściowych, takie jak MoSe_2 , WSe_2 oraz WS_2 , zakupiono w firmie HQ Graphene. Kryształy WSSe , otrzymane metodą flux zone, zakupiono w firmie 2D Semiconductors. Cztery kryształy stopu $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ (o zawartości Mo wynoszącej 23%, 46%, 68% oraz 85%) zakupiono w firmie HQ Graphene. Dodatkowo wykorzystano kryształ $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$, wyhodowany przez grupę prof. Zdeňka Sofera z Uniwersytetu Chemii i Technologii w Pradze i udostępniony w ramach współpracy. Do jego otrzymania zastosowano metodę transportu chemicznego z fazy gazowej w ampulce kwarcowej bezpośrednio z pierwiastków, a szczegóły procesu wzrostu przedstawiono w sekcji 2.1.1. Na bazie

tych materiałów przygotowano próbki obejmujące monowarstwy WS_2 i WSe_2 znajdujące się bezpośrednio na podłożach krzemowych oraz monowarstwy MoSe_2 i stopy WSSe oraz $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ o różnych koncentracjach, zamknięte w hBN.

W celu wyznaczenia rzeczywistych stosunków atomowych metali przejściowych oraz atomów chalogenów w kryształach objętościowych badanych stopów TMD zastosowano spektroskopię dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, której zasadę działania opisano w sekcji 2.2.

2.1.1 Metoda transportu chemicznego z fazy gazowej

Do wyhodowania kryształu $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ została wykorzystana metoda transportu chemicznego z fazy gazowej. Stechiometryczne ilości molibdenu (99.999%, –100 mesh, Shanghai Quken New Material Technology Co., China), wolframu (99.999%, –100 mesh, China Rhenium Co., China) oraz selenu (99.9999%, 2–4 mm, Wuhan Xinrong New Materials Co., China) odważono w ilościach odpowiadających łącznej masie 50 g i umieszczono w kwarcowej ampułce o wymiarach 50×250 mm. Do mieszaniny dodano SeBr_4 (99%, Strem, USA) oraz 2 at.% nadmiaru selenu względem składu stechiometrycznego, tj. odpowiadającego zwiększeniu liczby atomów selenu o 2% względem całkowitej liczby atomów. Ampułkę stopiono i szczelnie zamknęto w wysokiej próżni ($< 1 \times 10^{-3}$ Pa), uzyskanej za pomocą pompy dyfuzyjnej z pułapką chłodzoną ciekłym azotem, stosując palnik tlenowo-wodorowy. Ampułkę umieszczono następnie w piecu muflowym, czyli piecu laboratoryjnym zapewniającym ogrzewanie w kontrolowanej atmosferze bez bezpośredniego kontaktu próbki z płomieniem. Następnie ogrzewano ją kolejno: do 450°C przez 25 godzin, 500°C przez 50 godzin, 600°C przez 50 godzin oraz 800°C przez 50 godzin. Szybkość nagrzewania i chłodzenia wynosiła $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Pomędzy kolejnymi etapami ogrzewania ampułkę homogenizowano przez 5 minut poprzez wstrząsanie. Do właściwego etapu wzrostu ampułkę umieszczono w poziomym piecu dwustrefowym. W pierwszym etapie strefę krystalizacji ogrzano do 1000°C , a strefę, w której znajdował się materiał źródłowy do 800°C . Po dwóch dniach kierunek gradientu temperaturowego odwrócono, ustawiając strefę źródła na 900°C , a strefę krystalizacji na 800°C . Na końcowym etapie ampułkę schłodzono do temperatury pokojowej. Strefę krystalizacji utrzymywano dodatkowo w temperaturze 400°C przez 2 godziny w celu usunięcia nadmiaru selenu oraz resztek czynnika transportującego. Ampułka została otwarta w komorze typu glovebox wypełnionej atmosferą argonu.

2.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa i spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego

2.2.1 Oddziaływanie elektronów z materią w skaningowej mikroskopii elektronowej

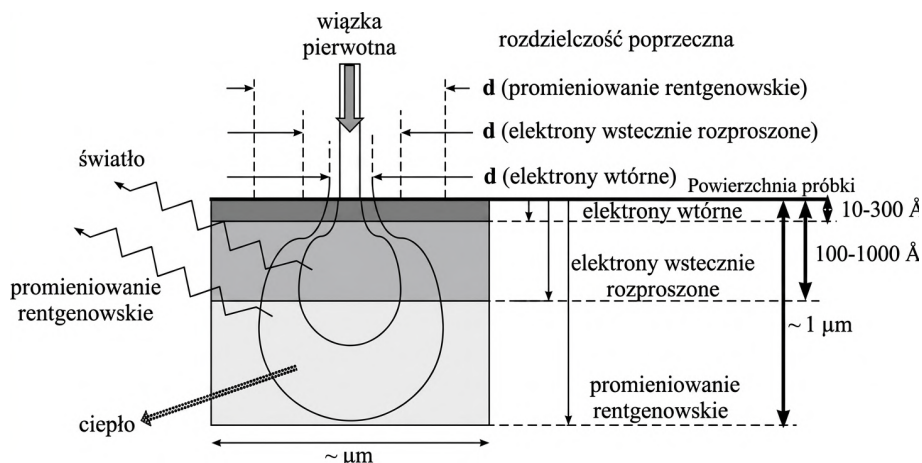
Mikroskopia elektronowa jest często porównywana z mikroskopią optyczną ze względu na podobieństwo układów obrazujących [256,257]. Kluczowe różnice wynikają jednak z natury promieniowania oraz mechanizmów jego oddziaływania z materią. Elektrony, dzięki znacznie krótszej długości fali, umożliwiają uzyskanie wysokiej rozdzielczości przestrzennej, a ich silne oddziaływanie z materią prowadzi do generacji różnorodnych sygnałów wtórnych. Elektrony emitowane z katody są przyspieszane w polu elektrycznym pomiędzy katodą a anodą, uzyskując energię

$$E = eU, \quad (2.1)$$

gdzie e oznacza ładunek elektronu, a U napięcie przyspieszające [258]. Oddziaływanie takiej wiązki z materią prowadzi do rozpraszania elastycznego i nieelastycznego oraz strat energii, zachodzących w tzw. strefie oddziaływania, której rozmiar zależy od energii elektronów oraz właściwości materiału [257,259].

W wyniku tych oddziaływań generowane są różne sygnały, w tym elektrony wtórne (SE), elektrony wstecznie rozproszone (BSE) oraz promieniowanie rentgenowskie [257]. Na rys. 2.3 przedstawiono schematycznie strefę oddziaływania oraz przestrzenny rozkład generowanych sygnałów. Elektrony wtórne, o niskich energiach (< 50 eV), pochodzą głównie z obszaru przypowierzchniowego i są wykorzystywane do obrazowania topografii powierzchni [257,259]. Elektrony wstecznie rozproszone powstają w wyniku sprężystego rozpraszania na jądrach atomowych, a ich intensywność zależy od liczby atomowej pierwiastków obecnych w próbce, co umożliwia uzyskanie kontrastu materiałowego, tj. zróżnicowania jasności obrazu odpowiadającego różnicom w składzie chemicznym [256,257].

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) jest techniką obrazowania powierzchni, w której próbka skanowana jest skupioną wiązką elektronów, a detekcja sygnałów wtórnych umożliwia uzyskanie obrazu jej morfologii [256,257]. Wiązka jest formo-



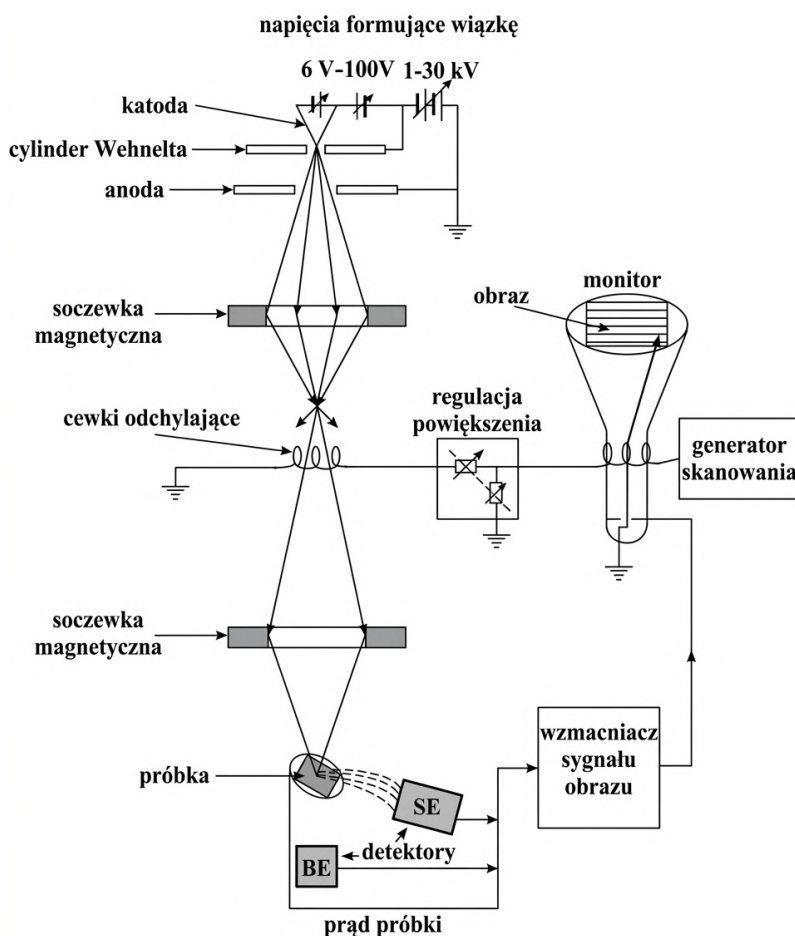
Rysunek 2.1. Schematyczny rysunek oddziaływania elektronów z materią w grubej próbce (próbka objętościowa). Rysunek zaczerpnięto z [259].

wana przez układ soczewek elektromagnetycznych i odchylana za pomocą cewek skanujących, co pozwala na odwzorowanie powierzchni próbki. Schemat budowy mikroskopu SEM przedstawiono na rys. 2.2. W wyniku jonizacji wewnętrznych powłok atomowych emitowane jest charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie lub powstają elektrony Augera, przy czym energia promieniowania zależy od różnicy poziomów energetycznych w atomie [257, 260, 261]. Promieniowanie to stanowi podstawę spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, umożliwiającą identyfikację składu chemicznego badanej próbki.

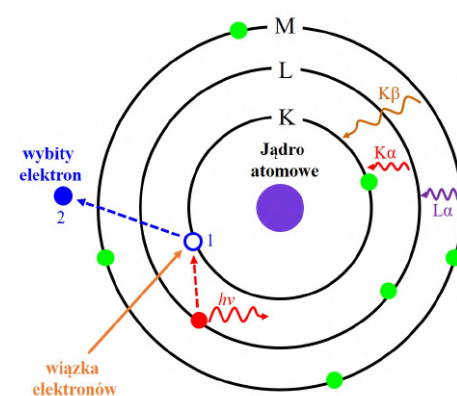
2.2.2 Mechanizm generacji promieniowania rentgenowskiego

W literaturze stosowane są zamiennie skróty EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) oraz EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis), odnoszące się do tej samej metody analizy składu chemicznego opartej na pomiarze energii promieniowania rentgenowskiego. Schemat procesu jonizacji oraz emisji promieniowania rentgenowskiego przedstawiono na rys. 2.3. Wiązka elektronów pierwotnych padająca na atom powoduje wybite elektronu z powłoki wewnętrznej (K, L, M), prowadząc do powstania luki elektronowej. Luka ta jest następnie obsadzana/zajmowana przez elektron z wyższego poziomu energetycznego, czemu towarzyszy emisja energii odpowiadającej różnicy poziomów energetycznych ΔE . Energia ta emitowana jest w postaci charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, którego wartość jest jednoznacznie związana z danym pierwiastkiem [257, 260].

Alternatywnie energia ta może zostać przekazana innemu elektronowi, prowadząc do emisji elektronu Augera, jednak zjawisko to ma znaczenie głównie w analizie warstw



Rysunek 2.2. Schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego. Rysunek zaczerpnięto z [259].



Rysunek 2.3. Model atomu wraz z nomenklaturą linii widmowych. Schematycznie przedstawiono padającą wiązkę elektronów wybijającą elektron z wewnętrznej powłoki atomowej (K), co prowadzi do przejścia elektronu z powłoki L i emisji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (czerwona strzałka oznaczona jako $h\nu$).

powierzchniowych [257, 259]. Zależność energii promieniowania charakterystycznego od liczby atomowej pierwiastka została opisana przez Moseleya i ma postać

$$E = [C_1(Z - C_2)]^2, \quad (2.2)$$

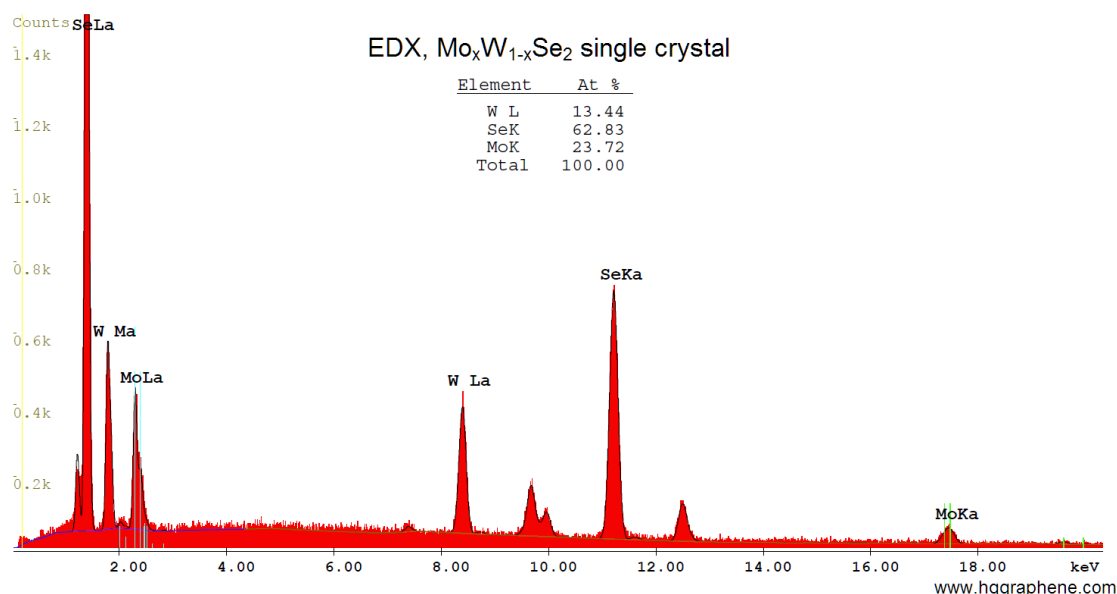
gdzie Z oznacza liczbę atomową, a C_1 i C_2 są stałymi [259, 260]. Detekcja promieniowania rentgenowskiego w metodzie EDX polega na pomiarze energii pojedynczych fotonów w detektorze półprzewodnikowym. Absorpcja fotonu prowadzi do powstania par elektron–dziura, a liczba wytworzonych nośników ładunku jest proporcjonalna do energii promieniowania [259]. Zarejestrowane sygnały są analizowane w analizatorze wielokanałowym, co prowadzi do otrzymania widma energii z charakterystycznymi pikami odpowiadającymi poszczególnym pierwiastkom [256, 259]. Metoda EDX umożliwia zarówno jakościową, jak i ilościową analizę składu chemicznego badanej próbki [262].

2.2.3 Widma EDX i ich interpretacja

Widmo EDX stanowi zbiór pików charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego na tle promieniowania ciągłego. Przykładowe widmo kryształu MoWSe_2 przedstawiono na rys. 2.4. Na osi energii (keV) przedstawiona jest energia fotonów, natomiast na osi rzędnych liczba zarejestrowanych impulsów (counts) lub ich częstość (cps) [259].

Poszczególne piki odpowiadają liniom charakterystycznym danego pierwiastka. Ich oznaczenia zawierają symbol pierwiastka oraz informację o przejściu elektronowym między powłokami, np. $K\alpha$ czy $L\alpha$, które należą do najintensywniejszych i najczęściej analizowanych linii [259, 260]. Na rys. 2.4 przedstawiono przykładowe widmo EDX kryształu $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$. Widoczne są linie charakterystyczne odpowiadające selenowi (linie $K\alpha$ i $L\alpha$), wolframowi (linie $M\alpha$ i $L\alpha$) oraz molibdenowi (linie $K\alpha$ i $L\alpha$). W analizowanym widmie dominują linie typu α , ponieważ odpowiadają one przejściom o największym prawdopodobieństwie i najwyższej intensywności, natomiast linie β i wyższych rzędów mają znacznie mniejsze natężenie i często pozostają nierozdzielone lub nakładają się na inne linie widmowe.

Natężenie pików widocznych na rys. 2.4 jest proporcjonalne do stężenia pierwiastków w analizowanej objętości, jednak na jego wartość wpływają również efekty takie jak absorpcja promieniowania w próbce oraz wtórna fluorescencja [259]. Dodatkowo ograniczona rozdzielczość energetyczna detektora może prowadzić do poszerzenia

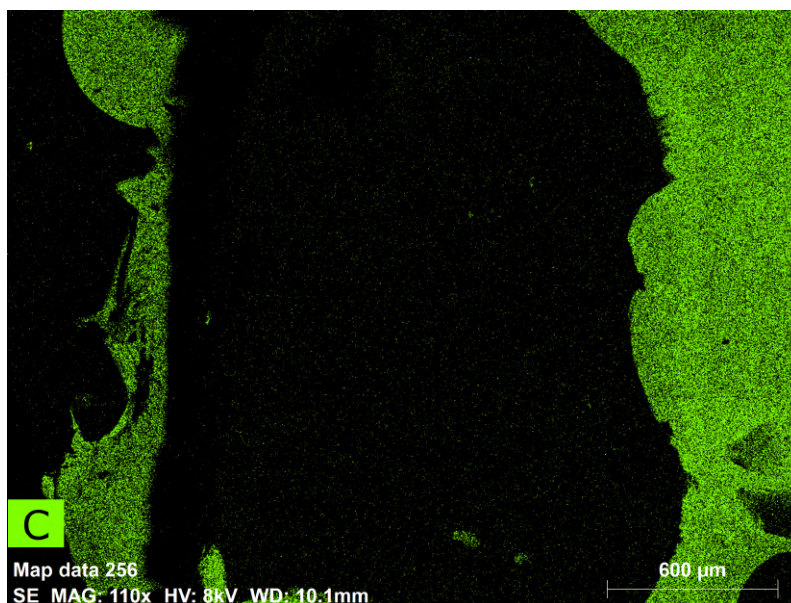


Rysunek 2.4. Widmo EDX monokryształu $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ z zaznaczonymi liniami charakterystycznymi pierwiastków Mo, W oraz Se. Rysunek zaczerpnięto z [263].

i nakładania się linii. Metoda EDX umożliwia identyfikację składu chemicznego oraz jego analizę ilościową na podstawie intensywności linii charakterystycznych. Analiza ilościowa może być prowadzona z wykorzystaniem wzorców lub metod bezwzorcowych, przy czym te drugie są szybsze, lecz mniej dokładne [259, 262].

2.2.4 Mapowanie rozkładu pierwiastków

Podczas skanowania próbki wiązką elektronów możliwe jest wyznaczenie przestrzennego rozkładu pierwiastków na podstawie rejestrowanego charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (tzw. mapping EDX) [262, 264, 265]. Intensywność sygnału przypisana do danego punktu obrazu odpowiada lokalnej koncentracji analizowanego pierwiastka. Przykładowo, na rys. 2.5 przedstawiono mapę rozmieszczenia węgla (C) w taśmie węglowej, na której umieszczono kryształ $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$. Sygnał odpowiadający węglowi jest zlokalizowany w obszarze podłoża, natomiast w obrębie kryształu nie jest obserwowany, co potwierdza brak węgla w jego składzie. Jakość uzyskanych map zależy m.in. od czasu akwizycji sygnału oraz stosunku sygnału do tła. Ograniczeniem metody jest relatywnie niska czułość dla niewielkich koncentracji oraz ograniczona rozdzielczość przestrzenna wynikająca z objętości generacji promieniowania rentgenowskiego [259]. Mapy poszczególnych pierwiastków mogą być łączone w celu uzyskania pełnego obrazu składu chemicznego badanej próbki.

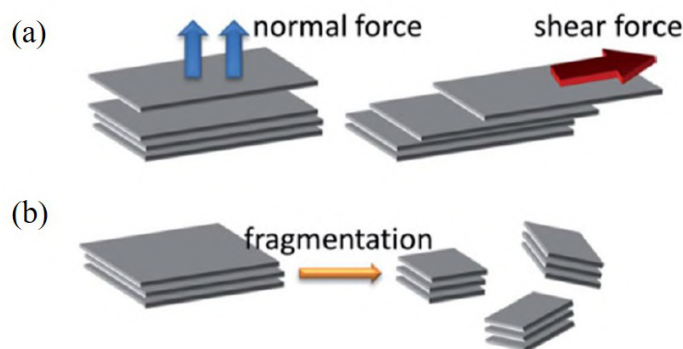


Rysunek 2.5. Mapa EDX rozkładu węgla w taśmie węglowej z umieszczonym na niej kryształem $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$.

W niniejszej pracy skład pierwiastkowy kryształów objętościowych stopów TMD analizowano metodą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego ZEISS Sigma 300, wyposażonego w spektrometr energii dyspersyjnej Oxford Instruments X-Act (100 mm^2). Pomiarzy prowadzono przy napięciu przyspieszającym 28 kV, a analizę danych wykonano w oprogramowaniu INCA. Do kalibracji ilościowej wykorzystano próbkę miedzi jako wzorzec. Rozdzielczość przestrzenna pomiarów wynosiła 10–15 μm . Pomiarzy SEM-EDX wykonano w ramach współpracy z grupą prof. Antonia Polimeni z Uniwersytetu Sapienza w Rzymie i zostały one przeprowadzone przez dr Elenę Blundo z Uniwersytetu Sapienza w Rzymie oraz dr Giorgia Pettinariego z Instytutu Fotoniki i Nanotechnologii, CNR-IFN w Rzymie.

2.3 Eksfoliacja mechaniczna

Eksfoliacja mechaniczna, określana również jako mikromechaniczna, została po raz pierwszy zastosowana do otrzymania grafenu przez prof. A. Geima i prof. K. Novoselova z wykorzystaniem standardowej taśmy klejącej [1,2]. Metoda ta jest powszechnie określana jako metoda "scotch-tape". Przełomowe eksperymenty z grafenem otrzymanym tą metodą zostały uhonorowane Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki w 2010 roku. Na rys. 2.6 przedstawiono schematycznie główne mechanizmy fizyczne procesu eks-



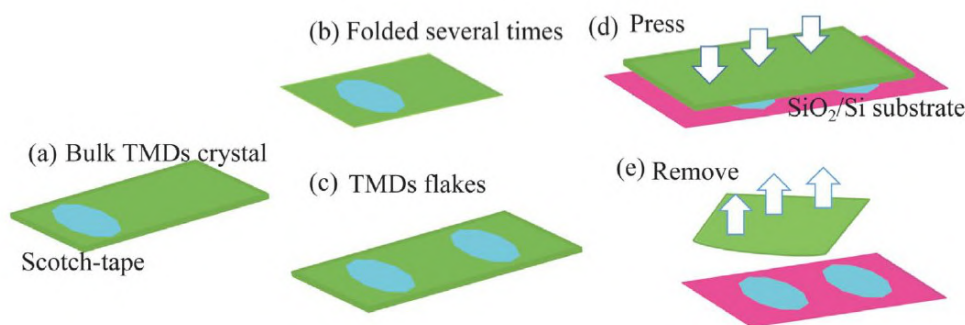
Rysunek 2.6. (a) Dwa mechanizmy eksfoliacji grafitu do płatków grafenu oraz mechanizm fragmentacji. Rysunek zaczerpnięto z [266].

foliacji. Eksfoliacja materiałów warstwowych polega na stopniowym oddzielaniu kolejnych warstw wskutek osłabienia i zrywania oddziaływań van der Waalsa między nimi. Proces ten wykorzystuje niewielkie siły mechaniczne do rozdzielania warstw materiałów o strukturze warstwowej, przy czym skuteczność eksfoliacji wynika z faktu, że siła adhezji taśmy przekracza energię powierzchniową nowo powstałych powierzchni [255]. Proces ten ma charakter mechaniczny i zachodzi pod wpływem działania siły normalnej lub stycznej, co schematycznie przedstawiono na rys. 2.6 (a). Siła normalna, działająca prostopadle do powierzchni kryształu, prowadzi do bezpośredniego rozdzielania warstw. Z kolei siła styczna (shear force), działająca równolegle do powierzchni, powoduje ich względne przesunięcie, ułatwiając rozdzielanie dzięki niskim siłom tarcia charakterystycznym dla materiałów warstwowych. W praktyce oba mechanizmy współistnieją i determinują efektywność procesu eksfoliacji. Dodatkowo podczas eksfoliacji może zachodzić fragmentacja płatków [rys. 2.6 (b)], prowadząca do zmniejszenia ich rozmiaru. Zjawisko to sprzyja rozdzielaniu warstw poprzez redukcję efektywnych oddziaływań między nimi, lecz jednocześnie ogranicza możliwość uzyskania dużych, jednorodnych płatków materiału [266].

Klasyczna metoda eksfoliacji mechanicznej, mimo swojej prostoty, wykazuje istotne ograniczenia, takie jak niewielki rozmiar uzyskiwanych kryształów, niska wydajność oraz możliwość pozostawiania resztek kleju na powierzchni próbki [2, 255]. W związku z tym opracowano liczne modyfikacje tej metody, obejmujące zastosowanie specjalistycznych taśm adhezyjnych o zmniejszonej zawartości kleju oraz różnych polimerów, w celu poprawy efektywności eksfoliacji oraz jakości i czystości otrzymywanych struktur. Wybrane podejścia wykorzystane podczas przygotowania próbek do badań w niniejszej rozprawie doktorskiej zostaną opisane poniżej.

2.3.1 Eksfoliacja mechaniczna TMD na podłoża krzemowe

Procedurę eksfoliacji mechanicznej, pierwotnie zastosowaną do otrzymania grafenu, można również wykorzystać do uzyskiwania cienkich warstw, w tym monowarstw TMD. Wynika to z ich warstwowej budowy oraz obecności słabych oddziaływań międzywarstwowych, które umożliwiają efektywne rozdzielanie kolejnych warstw. Metoda ta została z powodzeniem zastosowana m.in. do otrzymania monowarstw MoS_2 , które następnie wykorzystano jako kanał w tranzystorze typu FET o niskim zużyciu energii [67]. W kolejnych pracach przeprowadzono również eksfoliację jedno- i kilkuwarstwowych struktur, takich jak WSe_2 , TaS_2 oraz TaSe_2 , analizując ich właściwości optyczne [267]. W związku z szerokim zastosowaniem tej metody do różnych materiałów warstwowych, procedura eksfoliacji pozostaje w dużej mierze uniwersalna i analogiczna do stosowanej dla grafenu. Schemat procesu przedstawiono na rys. 2.7.



Rysunek 2.7. Schematyczne przedstawienie mechanizmu mechanicznej eksfoliacji z wykorzystaniem "scotch-tape". Rysunek zaczerpnięto z [255].

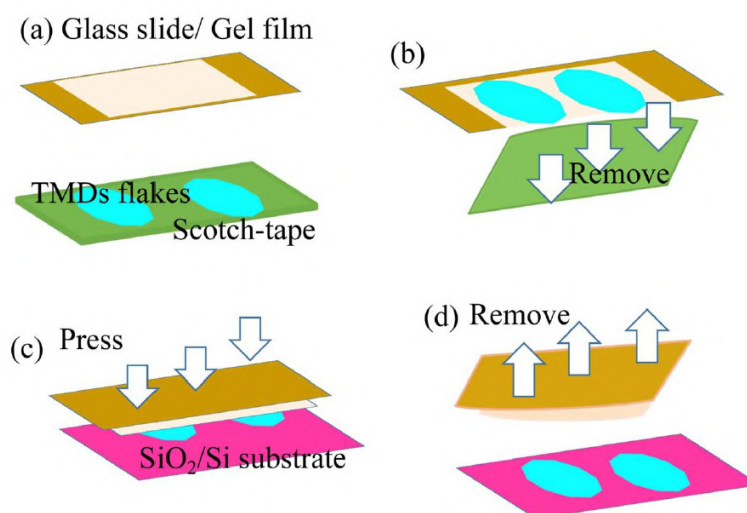
Można ją przedstawić w następujących krokach:

- (a) umieszczenie fragmentu kryształu objętościowego wybranego TMD na taśmie do eksfoliacji oraz dociśnięcie kryształu do taśmy adhezyjnej
- (b) wielokrotne składanie taśmy w celu stopniowego rozdzielania warstw i uzyskiwania cienkich płatków materiału,
- (c) uzyskanie taśmy zawierającej cienkie płatki TMD,
- (d) przyłożenie i dociśnięcie taśmy do podłoża krzemowego z warstwą SiO_2 o odpowiednio dobranej grubości,
- (e) usunięcie taśmy z podłoża, prowadzące do pozostawienia monowarstw i cienkich płatków TMD na powierzchni podłoża krzemowego.

Metoda ta umożliwia uzyskanie wysokiej jakości monowarstw i kilkuwarstwowych struktur [255].

2.3.2 Eksfoliacja mechaniczna na PDMS

Uzyskanie większych płatków oraz zwiększenie ilości materiału przenieszonego na podłoże krzemowe jest możliwe w przypadku zastosowania pośredniej warstwy polimerowej zamiast bezpośredniego transferu z taśmy adhezyjnej. Metoda eksfoliacji wspomaganą warstwą gel film (GF) została zaproponowana w pracy [268]. Przebieg tej procedury przedstawiono na rys. 2.8.



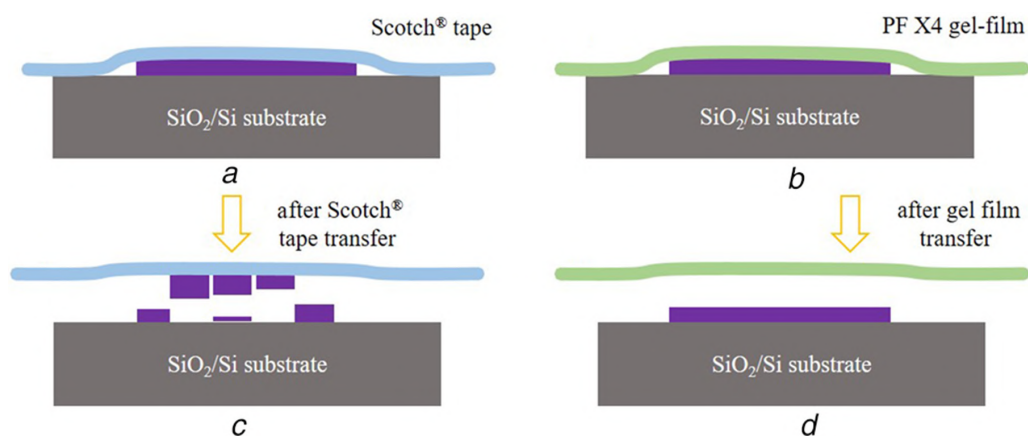
Rysunek 2.8. Schematyczne przedstawienie eksfoliacji mechanicznej wspomaganą GF. Rysunek zaczerpnięto z [255].

Warstwa GF jest nanoszona na szkiełko mikroskopowe, przy czym istotne jest uzyskanie jednorodnej warstwy bez pęcherzyków powietrza [rys. 2.8 (a)]. Równolegle przygotowywana jest taśma adhezyjna z wyeksfoliowanymi płatkami badanego materiału. Szkiełko z warstwą GF przykłada się następnie do taśmy z płatkami [rys. 2.8 (b)], co umożliwia ich przeniesienie z taśmy adhezyjnej na warstwę polimerową. W kolejnym etapie szkiełko z warstwą polimerową przykłada się do utlenionego podłoża krzemowego [rys. 2.8 (c)] i dociska. Po czasie około 3–4 min warstwa GF jest usuwana, pozostawiając płatki TMD na powierzchni podłoża [rys. 2.8 (d)] [255, 268].

Zastosowanie warstwy GF umożliwia kontrolowany transfer materiału dzięki zależności efektywnej siły adhezji od prędkości separacji na granicy faz. W szczególności, szybkie odklejenie taśmy od warstwy GF zwiększa efektywną adhezję na tym interfejsie, co sprzyja przeniesieniu płatków z taśmy na GF. Z kolei podczas kontaktu z podłożem krzemowym rozdzielanie prowadzi się powoli, co zmniejsza efektywną adhezję do warstwy GF i umożliwia pozostawienie płatków na powierzchni

podłoża. W odpowiednich warunkach siła adhezji do podłoża przewyższa oddziaływanie van der Waalsa pomiędzy materiałem 2D a warstwą GF, co pozwala na transfer większych, nieuszkodzonych płatków [255].

Konsekwencje tego mechanizmu ilustruje rys. 2.9, na którym porównano transfer płatków z wykorzystaniem taśmy adhezyjnej oraz warstwy polimerowej. W przypadku



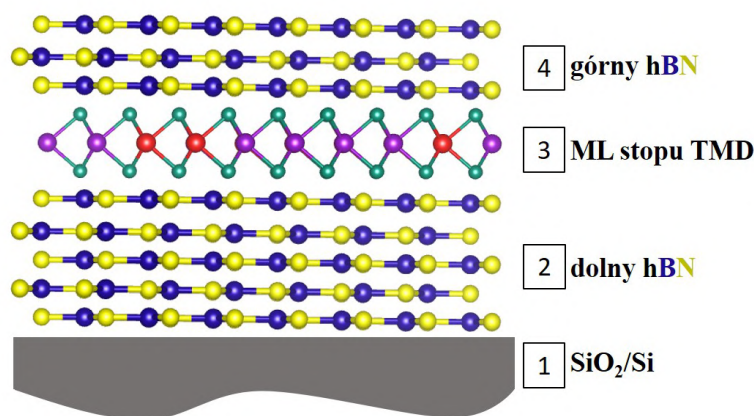
Rysunek 2.9. Schematyczne przedstawienie techniki transferu z wykorzystaniem taśmy typu scotch oraz techniki transferu z użyciem warstwy GF. (a, b) Wyeksfoliowane płatki TMD są wprowadzane w kontakt z podłożem. (c) Duży płatek półprzewodnika 2D ulega fragmentacji na mniejsze części ze względu na większą siłę adhezji taśmy typu scotch. (d) Niższa adhezja umiarkowanie lepkiej warstwy GF umożliwia transfer płatków o większych rozmiarach. Rysunek zaczerpnięto z [268].

bezpośredniego przenoszenia z taśmy na podłoże krzemowe [rys. 2.9 (c)] obserwuje się fragmentację płatków, natomiast zastosowanie warstwy GF [rys. 2.9 (d)] umożliwia transfer większych, nieuszkodzonych płatków materiału. Y. Huang i współpracownicy zaproponowali w 2015 roku modyfikację tej metody poprzez wprowadzenie etapu wygrzewania podłoża SiO₂/Si w kontakcie z kryształem warstwowym przez 2–5 minut w temperaturze około 100°C [269]. Wykazano, że prowadzi to do zwiększenia rozmiaru eksfoliowanych płatków od 20 do 60 razy, bez wprowadzania dodatkowych defektów, co potwierdzono pomiarami mikroskopii sił atomowych oraz spektroskopii ramanowskiej [269].

2.4 Procedury eksperymentalne przygotowania próbek

Przedmiotem badań w niniejszej rozprawie doktorskiej były monowarstwy stopów TMD zamykane w hBN. W niniejszej sekcji przedstawiono szczegółowy opis procedury eksfoliacji poszczególnych warstw niezbędnych do utworzenia takiej struktury. Proces

obejmował czyszczenie podłoży krzemowych oraz eksfoliację poszczególnych warstw: dolnego hBN na podłoże krzemowe oraz monowarstwy i górnego hBN na warstwę GF, które następnie wykorzystano w procesie transferu deterministycznego opisanego w sekcji 2.6. Schemat próbki przedstawiono na rys. 2.10. Kluczowym etapem całej procedury jest odpowiednie przygotowanie podłoży, w szczególności ich dokładne oczyszczenie, które ma istotny wpływ na jakość otrzymywanych struktur.



Rysunek 2.10. Schemat próbki wytwarzanej na potrzeby badań: monowarstwa stopu TMD zamknięta w hBN.

2.4.1 Przygotowywanie podłoży krzemowych

Podłoża krzemowe docinano diamentowym rysikiem do wymiarów około $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, a następnie umieszczano w krystalizatorze z acetonem i poddawano czyszczeniu w myjce ultradźwiękowej przez 10 min. Kolejno podłoża płukano w izopropanolu przez około 2 min., delikatnie poruszając nimi za pomocą pęsety, a następnie w wodzie dejonizowanej przez 2 min. Po oczyszczeniu podłoża suszono strumieniem azotu, a następnie wygrzewano na płycie grzewczej w temperaturze $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez co najmniej 10 min. W trakcie wygrzewania podłoża przygotowywano folię z płatkami dolnego hBN, która następnie była wykorzystywana do ich transferu na oczyszczone podłoże krzemowe.

2.4.2 Eksfoliacja dolnego hBN

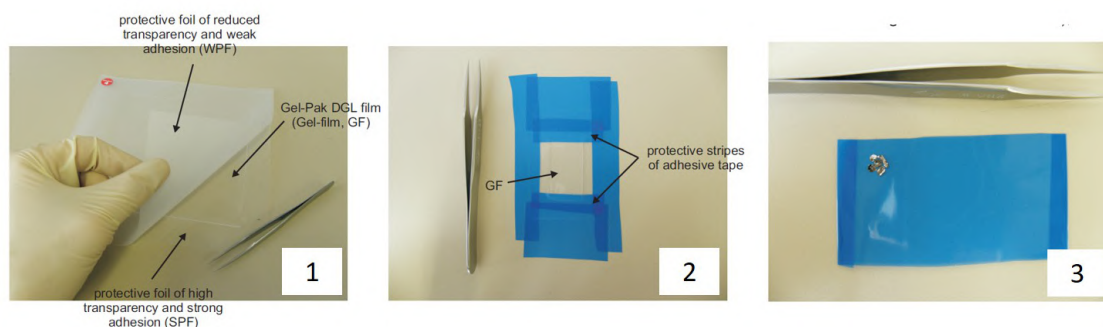
Do wytwarzania heterostruktur wykorzystano wysokiej jakości kryształy hBN, wytwarzane metodą wysokociśnieniową przez prof. T. Taniguchiego i prof. K. Wata-

nabe [270], pozyskane w ramach współpracy z National Institute for Materials Science w Japonii. Metoda eksfoliacji polegała na naniesieniu kryształu objętościowego na taśmę adhezyjną przeznaczoną do eksfoliacji. W przypadku hBN stosowano folię o zwiększonej sztywności (EP-BT-150E-CM). Następnie taśmę wielokrotnie składano i rozkładano w celu stopniowego rozdzielania warstw, aż do uzyskania równomiernie rozmieszczonych, półprzezroczystych płatków na jej powierzchni. Folię z wyeksfoliowanymi płatkami hBN przenoszono na uprzednio oczyszczone podłoża krzemowe. W większości przypadków stosowano podłoża Si bez warstwy SiO₂, a taśmę odklejano bardzo powoli w celu zapewnienia skutecznego transferu materiału. W takim przypadku kontrast optyczny zapewniający jest przez sam płatek hBN, co umożliwia identyfikację struktur przeznaczonych do dalszego transferu deterministycznego (sekcja 2.6). Alternatywnie możliwe jest również wykorzystanie podłoża SiO₂/Si, gdzie warstwa SiO₂ (typowo 285 nm lub 300 nm) zapewnia dodatkowy kontrast optyczny. Część próbek badanych w niniejszej rozprawie doktorskiej została przygotowana przez dr Elenę Blundo na tego typu podłożach, z warstwą SiO₂ o grubości 300 nm na podłożu Si o grubości 500 μm.

2.4.3 Eksfoliacja monowarstw stopów TMD i górnego hBN na PDMS

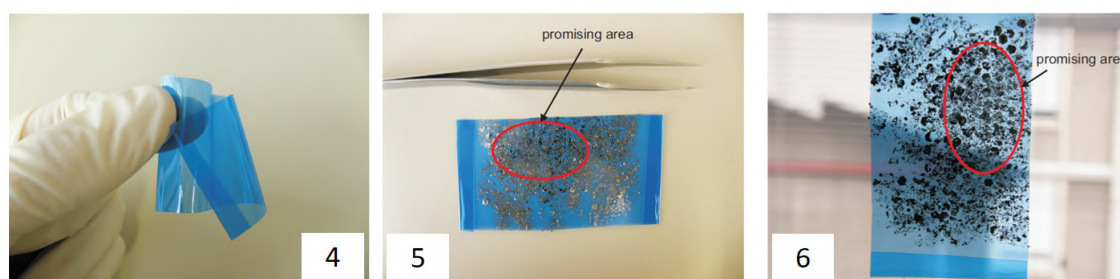
Podczas eksfoliacji monowarstw stopów TMD oraz górnych warstw hBN wykorzystano zmodyfikowaną metodę "scotch-tape" opracowaną przez dr. Karola Nogajewskiego. Podobnie jak opisano w sekcji 2.3.2, w procesie tym, oprócz taśmy adhezyjnej, zastosowano również warstwę GF w postaci elastomeru (Gel-Pak X4) wykonanego z polidimetylosiloksanu (PDMS), co umożliwia zwiększenie rozmiaru uzyskiwanych płatków. Kolejne etapy metody przedstawiono na rys. 2.11–2.14 i opisano poniżej.

Na rys. 2.11 (1) przedstawiono arkusz PDMS zabezpieczony foliami ochronnymi. Z warstwy GF wycinano fragment o wymiarach około $3 \times 5 \text{ cm}^2$, który następnie mocowano do stołu roboczego za pomocą taśmy [rys. 2.11 (2)]. W niniejszej pracy warstwę GF przed przymocowaniem do stołu roboczego umieszczano na szkiełku mikroskopowym. Na tak przygotowanym podłożu przeprowadzano eksfoliację cienkich płatków hBN oraz monowarstw stopów dichalkogenków metali przejściowych. Następnie uzyskane płatki przenoszono na podłoża krzemowe z uprzednio zdeponowaną warstwą dolnego hBN w procesie transferu deterministycznego (sekcja 2.6). Do przeprowadzenia eksfoliacji przygotowywano pasek taśmy adhezyjnej. Dla stopów TMD

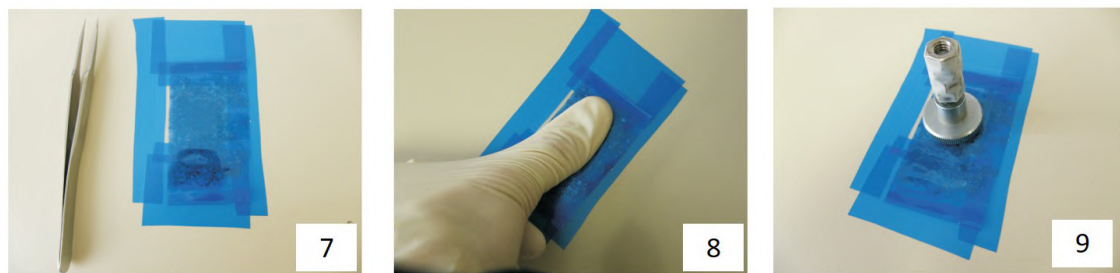


Rysunek 2.11. Etapy przygotowania podłoża do eksfoliacji: (1) arkusz PDMS, (2) PDMS przymocowany do stołu roboczego, (3) przygotowanie taśmy adhezyjnej z fragmentem kryształu objętościowego. Zdjęcia wykonane przez dr. Karola Nogajewskiego.

stosowano taśmę typu back-grinding Microworld F07 o umiarkowanej sile adhezji, natomiast dla hBN wykorzystywano folię o większej sztywności (EP-BT-150E-CM). Rozmiar taśmy dobierano tak, aby przekraczał wymiary warstwy GF i umożliwiał jej pełne pokrycie. Na przygotowanej taśmie umieszczano niewielki fragment kryształu objętościowego przeznaczonego do eksfoliacji [rys. 2.11 (3)]. Następnie taśmę składano i delikatnie dociskano w celu zapewnienia dobrego przylegania materiału. Po kilku sekundach usuwano nadmiar materiału i oceniano jego ilość na powierzchni taśmy. W razie potrzeby procedurę powtarzano aż do uzyskania jednorodnej, cienkiej warstwy materiału odpowiedniej do dalszej eksfoliacji. Proces eksfoliacji realizowano poprzez wielokrotne składanie i rozdzielanie dwóch części taśmy, jak pokazano na rys. 2.12 (4). Prowadziło to do równomiernego rozprowadzania materiału na powierzchni taśmy. Unikano nakładania się fragmentów taśmy zawierających już wyeksfoliowany materiał, aby zapobiec łamaniu płatków oraz ich wzajemnemu nakładaniu się, dążąc tym samym do uzyskania jednorodnego pokrycia. Ostatecznie otrzymywano warstwę o dużej gęstości materiału, która w większości była słabo



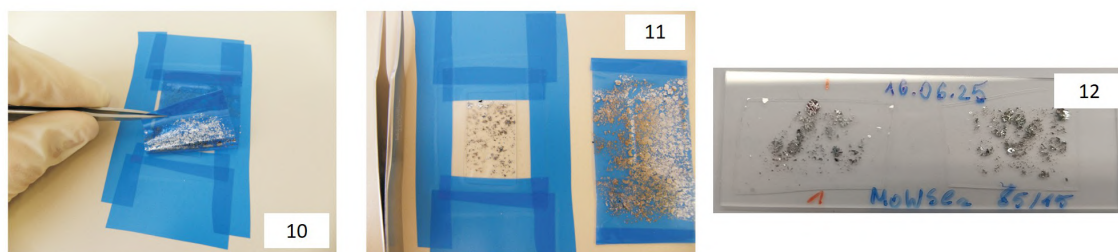
Rysunek 2.12. (4) Składanie taśmy adhezyjnej w celu eksfoliacji; (5) przykładowa taśma z zaznaczonym obszarem o jednorodnym pokryciu („promising area”); (6) taśma obserwowana w świetle przechodzącym, widoczne obszary półprzezroczyste. Zdjęcia wykonane przez dr. Karola Nogajewskiego.



Rysunek 2.13. (7) przyłożenie taśmy adhezyjnej do warstwy GF; (8) docisk taśmy do warstwy GF; (9) zastosowanie metalowego tłoka w celu zwiększenia powierzchni styku oraz utrzymania kontaktu. Zdjęcia wykonane przez dr. Karola Nogajewskiego.

przezroczysta lub nieprzezroczysta w zakresie światła widzialnego. Przykładową folię z wyeksfoliowanym materiałem przedstawiono na rys. 2.12 (5), gdzie zaznaczono obszar o najbardziej jednolitym pokryciu („promising area”). Obserwacja w świetle przechodzącym [rys. 2.12 (6)] umożliwiała identyfikację lokalnych obszarów półprzezroczystych, o lekko zielonkawym zabarwieniu i dużej gęstości płatków, co wskazuje na obecność cienkich płatków o relatywnie dużych rozmiarach przestrzennych. Obszary te uznawano za najbardziej odpowiednie do dalszej eksfoliacji. Wybrany w ten sposób fragment taśmy przykładano do odsłoniętej powierzchni warstwy GF [rys. 2.13 (7)].

Taśmę dociskano z umiarkowaną siłą przez około 2 minuty [rys. 2.13 (8)]. Następnie pozostawiano ją w kontakcie z warstwą elastomerową przez co najmniej 5 minut [rys. 2.13 (9)], po czym unoszono ją za pomocą pęsety i odklejało szybkim, energicznym ruchem, co zapewniało skuteczne przeniesienie materiału na warstwę elastomerową [rys. 2.14 (10)]. Warstwę GF z przeniesionymi płatkami eksfoliowanego materiału przedstawiono na rys. 2.14 (11). Przykładowe szkiełko mikroskopowe przygotowane zgodnie z opisaną powyżej procedurą, zawierające warstwę GF z fragmentami kryształu $\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$, pokazano na rys. 2.14 (12). Otrzymane w ten



Rysunek 2.14. (10) odklejanie taśmy od GF za pomocą pęsety; (11) warstwa GF z płatkami eksfoliowanego materiału oraz taśma użyta do eksfoliacji; (12) szkiełko mikroskopowe z warstwą GF i płatkami $\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$. Zdjęcia 10 i 11 wykonane przez dr. Karola Nogajewskiego.

sposób cienkie płatki na warstwie GF obserwowano następnie za pomocą mikroskopii optycznej. Wstępna selekcja monowarstw opierała się na analizie kontrastu optycznego, którego zasadę działania opisano w sekcji 2.5.2. Do dalszych badań wybierano monowarstwy o minimalnym rozmiarze około $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Wytypowane obszary poddawano następnie weryfikacji poprzez pomiar widm fotoluminescencji w temperaturze pokojowej, zgodnie z procedurą opisaną w sekcji 2.5.3.

W podobny sposób możliwa jest również eksfoliacja ML na podłoża krzemowe. W takim przypadku konieczne jest dodatkowe przyłożenie warstwy elastomerowej do podłoża SiO_2/Si . Optymalna grubość warstwy SiO_2 wynosi około 285 nm lub 300 nm, co zapewnia odpowiedni kontrast optyczny umożliwiający ich identyfikację. Transfer płatków z podłoży krzemowych nie może być jednak efektywnie zrealizowany z wykorzystaniem deterministycznego suchego transferu. Zamiast tego możliwe jest ich podnoszenie przy użyciu stempla PDMS pokrytego warstwą poliwęglanową, a następnie dalszy transfer na wybrane podłoże. Metoda ta została szczegółowo opisana w sekcji 2.6.3.

2.5 Metody identyfikacji i selekcji cienkich warstw materiałów 2D

W tej sekcji omówiono podstawy metody kontrastu optycznego wykorzystywanej do identyfikacji cienkich warstw materiałów 2D. Metoda ta umożliwia obserwację płatków hBN na podłożach krzemowych oraz monowarstw stopów TMD na warstwach polimerowych dzięki zmianom obserwowanego koloru i jasności płatków. Jest to szybka i nieinwazyjna metoda lokalizacji oraz wstępnej identyfikacji rozmiarów i grubości wyeksfoliowanych płatków. W ramach rozprawy do obserwacji wykorzystano mikroskop optyczny opisany w sekcji 2.5.1.

Dzięki efektom interferencyjnym kontrast optyczny cienkich warstw można znacząco zwiększyć poprzez odpowiedni dobór podłoża, w szczególności grubości warstwy SiO_2 na podłożu krzemowym. Optymalne warunki kontrastu występują dla różnych materiałów przy różnych grubościach tlenku, przykładowo dla grafenu około 90 nm, dla hBN około 70 nm, a dla monowarstw TMD około 290 nm [151, 271]. Obserwowany kolor płatków zależy również od kąta padania oraz widma i natężenia źródła światła. Fizyczne podstawy tego zjawiska omówiono w sekcji 2.5.2.

Selekcja płatków hBN do dalszych badań była realizowana na podstawie obserwacji mikroskopowych i analizy kontrastu optycznego. W przypadku monowarstw

stopów TMD wstępna identyfikacja opierała się na kontraście optycznym, natomiast jednoznaczna identyfikację ML uzyskiwano na podstawie analizy widm fotoluminescencji w temperaturze pokojowej, zgodnie z procedurą opisaną w sekcji 2.5.3. Choć grubość płatków może być wyznaczana z większą dokładnością metodami takimi jak mikroskopia sił atomowych oraz skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa, techniki te są czasochłonne i mniej praktyczne na etapie selekcji płatków przeznaczonych do budowy złożonych heterostruktur, takich jak monowarstwy zamykane w hBN lub próbki bramkowane.

2.5.1 Mikroskopia optyczna

W niniejszej pracy wykorzystano mikroskop optyczny Huvitz przedstawiony na rys. 2.15. Układ wyposażony jest w obiektywy o powiększeniach $5\times$, $10\times$, $20\times$, $50\times$

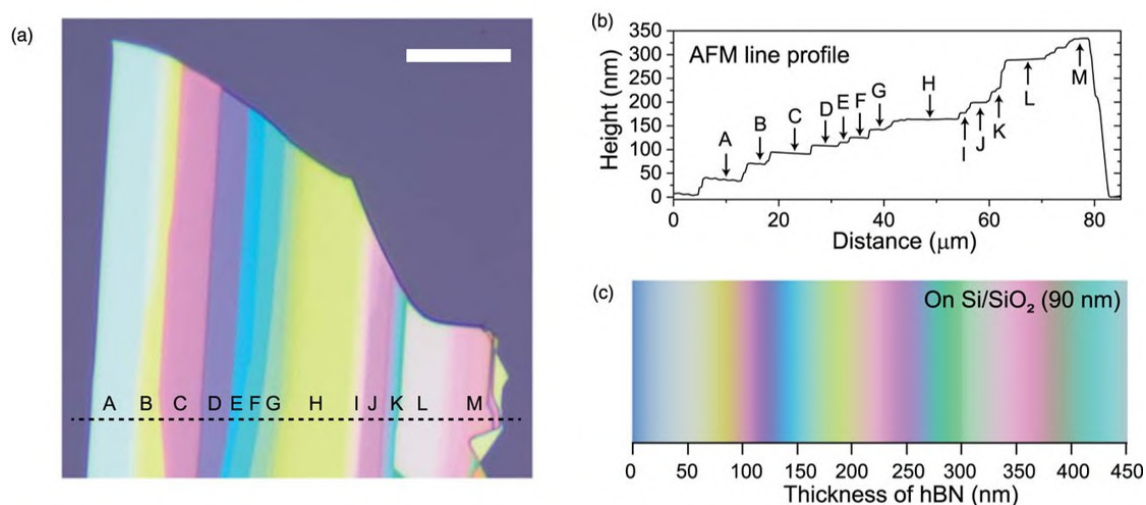


Rysunek 2.15. Mikroskop optyczny Huvitz wykorzystywany do identyfikacji i selekcji płatków na podłożach krzemowych oraz PDMS.

oraz $100\times$, umożliwiające obserwację płatków w różnych skalach przestrzennych. Próbki oświetlane światłem białym mogły być obserwowane zarówno bezpośrednio przez okular, jak i z wykorzystaniem kamery sprzężonej z mikroskopem, umożliwiającej rejestrację obrazów. Mikroskop był wykorzystywany do lokalizacji i wstępnej selekcji wybranych płatków zarówno na podłożach krzemowych, jak i na PDMS.

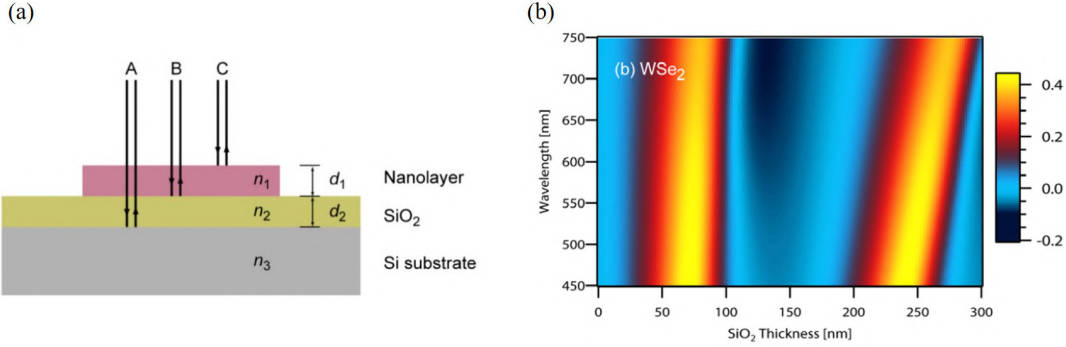
2.5.2 Metoda kontrastu optycznego

Metoda identyfikacji cienkich warstw za pomocą kontrastu optycznego opiera się na zależności obserwowanego koloru płátka od jego grubości, co umożliwia wstępne określenie liczby warstw. Obraz płátka hBN z obszarami o różnych kolorach, odpowiadających różnym grubościom wyznaczonym za pomocą AFM, przedstawiono na rys. 2.16 (a), natomiast odpowiadający im profil wysokości pokazano na rys. 2.16 (b). Profil przedstawiony na rys. 2.16 (b) umożliwia bezpośredni odczyt grubości po-



Rysunek 2.16. (a) Obraz optyczny płátka hBN na podłożu SiO₂/Si. Skala wynosi 20 μm. Różne obszary barwne oznaczono literami od A do M. (b) Profil AFM wzdłuż czarnej przerywanej linii zaznaczonej na (a). (c) Teoretyczny kolor hBN na warstwie SiO₂ o grubości 90 nm w funkcji grubości płátka. Rysunek zaczerpnięto z [272].

szczególnych obszarów hBN na podstawie kolejnych stopni wysokości. Teoretycznie obliczoną zależność koloru płátka hBN osadzonego na podłożu krzemowym pokrytym warstwą SiO₂ o grubości 90 nm od grubości warstwy przedstawiono na rys. 2.16 (c). Symulację wykonano z wykorzystaniem modelu interferencji cienkich warstw oraz standardowej przestrzeni barw CIE 1931, umożliwiającej odwzorowanie obliczonego widma odbicia na postrzegany kolor dla oświetlenia światłem białej diody LED [272]. Kontrast pomiędzy cienkimi warstwami materiałów 2D, takimi jak hBN czy monowarstwy stopów TMD, a podłożem SiO₂/Si wynika z interferencji fal odbitych na granicach ośrodków oraz z absorpcji w badanej warstwie 2D, opisaną zespolonym współczynnikiem załamania. Ilościowy opis tego kontrastu można przeprowadzić, rozważając układ złożony z dwóch cienkich warstw (materiału 2D oraz SiO₂) osadzonych na półnieskończonym podłożu krzemowym, przedstawiony na rys. 2.17 i opisany w [151].



Rysunek 2.17. (a) Schemat układu warstw materiał 2D/SiO₂/Si wykorzystywanego do obliczeń kontrastu optycznego; d_1 i d_2 oznaczają grubości warstw, a n_1 i n_2 ich współczynniki załamania. Kontrast wynika z interferencji promieni A, B i C odbitych na granicach poszczególnych warstw. (b) Mapa kolorów obliczonego kontrastu w funkcji długości fali światła padającego oraz grubości warstwy SiO₂ dla monowarstwy WSe₂. Rysunek zaczerpnięto z [151].

Warstwę materiału 2D modeluje się jako jednorodną warstwę o grubości d_1 i zespolonym współczynniku załamania n_1 , którego część rzeczywista opisuje współczynnik załamania, a urojona absorpcję. Warstwa SiO₂ o grubości d_2 charakteryzuje się współczynnikiem załamania $n_2(\lambda)$ zależnym od długości fali. Parametry optyczne poszczególnych warstw dla różnych materiałów można znaleźć w literaturze [273–275]. Dla padania prostopadłego natężenie światła odbitego od rozważanego układu można opisać wyrażeniem [271, 276]:

$$I(n_1) = \left| \frac{r_1 e^{i(\phi_1 + \phi_2)} + r_2 e^{-i(\phi_1 - \phi_2)} + r_3 e^{-i(\phi_1 + \phi_2)} + r_1 r_2 r_3 e^{i(\phi_1 - \phi_2)}}{e^{i(\phi_1 + \phi_2)} + r_1 r_2 e^{-i(\phi_1 - \phi_2)} + r_1 r_3 e^{-i(\phi_1 + \phi_2)} + r_2 r_3 e^{i(\phi_1 - \phi_2)}} \right|^2, \quad (2.3)$$

gdzie

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, \quad r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad r_3 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (2.4)$$

są amplitudowymi współczynnikami odbicia Fresnela na kolejnych granicach ośrodków: powietrze (n_0), materiał 2D (n_1), warstwa SiO₂ (n_2) oraz podłoże krzemowe (n_3). Przesunięcia fazowe wynikające ze zmiany drogi optycznej w warstwie materiału 2D ($i = 1$) oraz warstwie SiO₂ ($i = 2$) można opisać zależnością:

$$\phi_i = \frac{2\pi d_i n_i}{\lambda}, \quad (2.5)$$

gdzie d_i oznaczają grubości tych warstw [151]. Kontrast definiuje się jako względną zmianę natężenia światła odbitego od podłoża z naniesioną warstwą 2D względem

odbicia od samego podłoża, przy czym przypadek braku cienkiej warstwy odpowiada $n_1 = 1$:

$$\text{Kontrast} = \frac{I(n_1 = 1) - I(n_1)}{I(n_1 = 1)}. \quad (2.6)$$

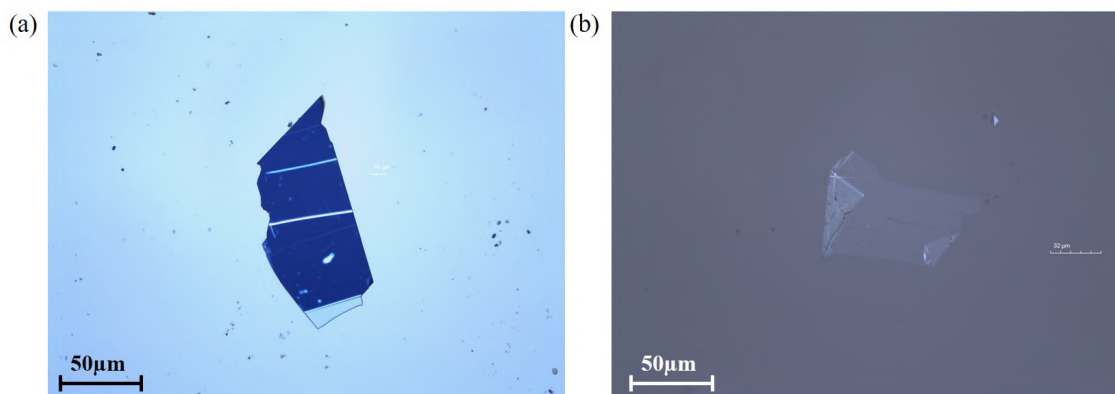
gdzie $I(n_1 = 1)$ oznacza natężenie światła odbitego od podłoża bez warstwy 2D, natomiast $I(n_1)$ odpowiada odbiciu od układu zawierającego warstwę 2D.

Optymalne warunki obserwacji cienkich warstw przy użyciu mikroskopu optycznego można określić, przedstawiając obliczony kontrast jako funkcję długości fali światła oraz grubości warstwy SiO₂. Przykładową ilustrację dla monowarstwy WSe₂ osadzonej na podłożu Si/SiO₂ pokazano na rys. 2.17 (b). Dla monowarstwy WSe₂ i grubości SiO₂ mniejszych niż 300 nm kontrast w zakresie widzialnym wykazuje dwa pasma dodatniego kontrastu, oznaczone na rys. 2.17 (b) kolorem żółtym. Odpowiadają one grubościom warstwy SiO₂ z zakresów około 50-100 nm oraz 200-300 nm. Dla 130-160 nm występuje słaby kontrast ujemny, natomiast dla 0-50 nm, 100-130 nm oraz 160-200 nm kontrast jest zbyt niski (poniżej około 5-10%) do identyfikacji płatków.

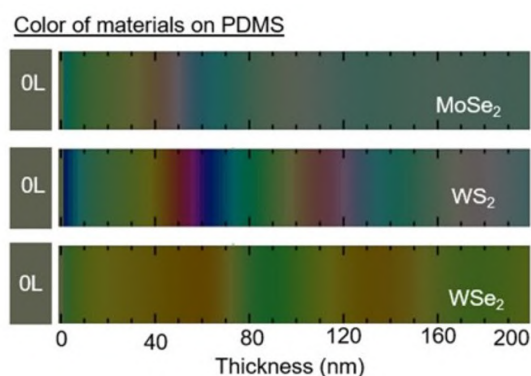
Na podstawie opisanej powyżej zasady kontrastu optycznego dobierano płatki hBN do wytwarzania monowarstw zamkniętych w hBN. Dla dolnego płatka hBN osadzonego na podłożu krzemowym wybierano najczęściej płatki o granatowym lub niebieskim zabarwieniu, odpowiadające zakresowi grubości zapewniającemu wysoki kontrast optyczny monowarstwy względem podłoża, co zilustrowano na rys. 2.16 (b), gdzie barwa przechodzi od granatowej ku białej wraz ze zmianą grubości. Monowarstwa umieszczona na takim płatku wykazuje wówczas wyraźny kontrast optyczny, co ułatwia jej identyfikację. Przykładowe obrazy dolnych płatków hBN przedstawiono na rys. 2.18.

Górny płatek hBN wybierano możliwie cienki i optycznie przezroczysty, tak aby zapewnić wysoką transmisję światła i nie ograniczać widoczności zamkniętej monowarstwy. Dodatkowym kryterium doboru był rozmiar płatków hBN, zarówno górnego, jak i dolnego, typowo nie mniejszy niż około $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Ułatwiało to transfer i zapewniało pełne pokrycie monowarstwy nawet przy niewielkich przesunięciach podczas procesu transferu.

Analogiczne zależności występują również dla płatków eksfoliowanych na PDMS, gdzie obserwowany kolor może służyć do przybliżonej estymacji grubości płatka. Charakterystyczną zmianę barwy materiałów TMD wraz ze wzrostem grubości przedstawiono na rys. 2.19 [277].



Rysunek 2.18. (a) Dolny oraz (b) górny hBN dla próbki 4 z monowarstwą $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ opisaną w rozdziale 6.



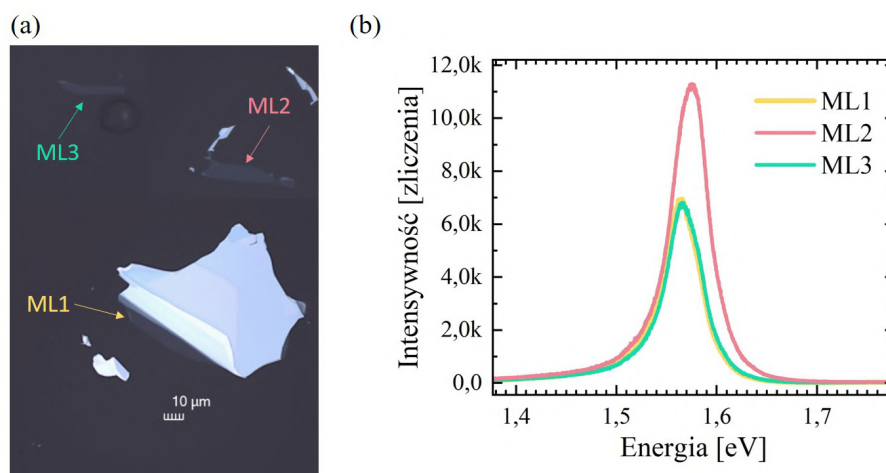
Rysunek 2.19. Postrzegane kolory MoSe_2 , WS_2 oraz WSe_2 na PDMS w funkcji grubości warstwy, obliczone metodą macierzy transferu. Lewy panel (0L) przedstawia obliczony kolor czystego PDMS. Rysunek zaczerpnięto z [277].

Dla monowarstw takich materiałów jak MoSe_2 , WSe_2 i WS_2 obszary odpowiadające pojedynczej warstwie wykazują zielonkawo-niebieskie zabarwienie. Analogicznych barw oczekiwano dla monowarstw stopów TMD, takich jak $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ oraz WSSe , dlatego płatki o takim zabarwieniu wybierano jako potencjalne ML, a ich jakość określano na podstawie widm fotoluminescencji mierzonych w temperaturze pokojowej (sekcja 2.5.3).

2.5.3 Pomiar widm luminescencji wybranych monowarstw w temperaturze pokojowej

Po obserwacji płatków na PDMS umieszczonym na szkiełku mikroskopowym typowano na podstawie kontrastu optycznego kilka potencjalnych płatków monowarstwowych o rozmiarach co najmniej $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, przedstawionych na rys. 2.20 (a). Ich

jakość oceniano, rejestrując widma fotoluminescencji w temperaturze pokojowej przy użyciu spektrometru LabRAM opisanego w sekcji 4.3.



Rysunek 2.20. (a) Zdjęcia potencjalnych monowarstw $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ oznaczonych jako ML1–ML3; (b) widma fotoluminescencji tych monowarstw w temperaturze pokojowej.

Widma fotoluminescencji trzech wybranych monowarstw $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ przedstawiono na rys. 2.20 (b). Zmierzono je przy pobudzaniu laserem o długości fali 532 nm o mocy 10 μW (1%), z wykorzystaniem siatki dyfrakcyjnej 300 rys/mm (1000 nm) oraz obiektywu 100 $\times$. Czas akwizycji wynosił 1 s. Wszystkie widma rejestrowano przy identycznych parametrach pomiarowych, aby umożliwić ich bezpośrednie porównanie. Do transferu wybrano monowarstwę nr 2 (ML2), pokazaną na rys. 2.20 (a), ponieważ jej widmo fotoluminescencji, przedstawione na rys. 2.20 (b), charakteryzowało się największą intensywnością oraz profilem najbardziej zbliżonym do lorentzowskiego, z pojedynczym rezonansem. Cechy te wskazywały na wysoką jakość optyczną monowarstwy.

2.6 Transfer deterministyczny

Jednym ze sposobów zamykania monowarstw w hBN jest suchy deterministyczny transfer wykorzystujący przezroczyste i elastyczne stemple PDMS. W odróżnieniu od metod transferu opartych na warstwach polimerowych usuwanych w rozpuszczalnikach podejście to jest prostsze technologicznie, mniej podatne na zanieczyszczenia i pozwala na precyzyjny transfer wybranych płatków materiałów 2D [248,249]. Próbkę przygotowano z wykorzystaniem dwóch metod deterministycznego suchego transferu, realizowanych z użyciem układu eksperymentalnego opisanego szczegółowo w sek-

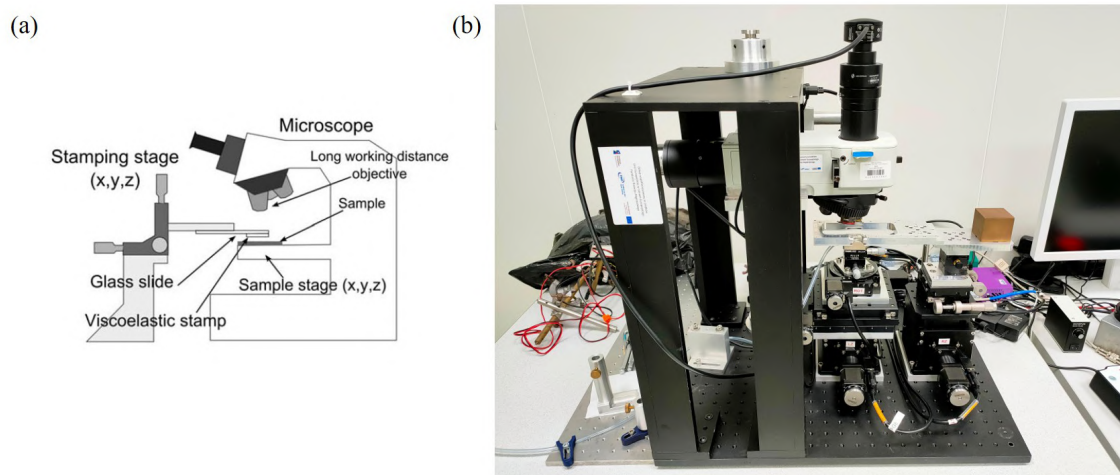
cji 2.6.1. Układ ten składał się z mikroskopu, pozycjonerów XYZ dla podłoża oraz mikrometrycznie sterowanej dźwigni pozycjonującej szkiełko ze stemplem PDMS. Większość struktur badanych w niniejszej rozprawie doktorskiej wykonano metodą transferu z użyciem stempla PDMS (sekcja 2.6.2), polegającą na sekwencyjnym odkładaniu na podłożu krzemowym z uprzednio wyeksfoliowanym dolnym płatkim hBN monowarstwy badanego materiału oraz górnego płatka hBN eksfoliowanych bezpośrednio na PDMS. Transfer realizowano przez kontrolowany kontakt stempla z podłożem.

Próbki MoWSe_2 oznaczone numerami 3 oraz 10, badane w rozdziale 6, przygotowano z wykorzystaniem stempla PDMS pokrytego warstwą poliwęglanu (PC) (sekcja 2.6.3), stosując procedurę sekwencyjnego podnoszenia realizowaną przy kontrolowanej temperaturze. Metoda ta umożliwia podnoszenie płatków wyeksfoliowanych zarówno na PDMS, jak i bezpośrednio na podłożach krzemowych, przy czym skuteczne podniesienie z różnych podłoży wymaga odpowiedniego doboru temperatury podgrzewania próbki. W tej metodzie płatki pobierano w kolejności: górny hBN, monowarstwa oraz dolny hBN, a następnie odkładano całą strukturę na podłożu SiO_2/Si . Podejście to umożliwiało precyzyjne pozycjonowanie heterostruktury w wybranym obszarze podłoża, na przykład w pobliżu znaczników pozycjonujących, co ułatwiało lokalizację struktur o rozmiarach rzędu kilku mikrometrów.

2.6.1 Układ do transferu płatków

Schemat układu eksperymentalnego wykorzystywanego do zamykania monowarstw stopów TMD badanych w niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono na rys. 2.21 (a), natomiast rzeczywiste zdjęcie stanowiska pokazano na rys. 2.21 (b). Większość próbek wytwarzano w warunkach atmosferycznych. Wyjątek stanowiły próbki nr 3 ($\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$) oraz nr 9 i 10 ($\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$), analizowane w rozdziale 6, które wytworzono po umieszczeniu układu transferowego w komorze rękawicowej z ochronną atmosferą azotu.

Układ eksperymentalny przedstawiony na rys. 2.21 wykorzystywany do transferu cienkich warstw materiałów 2D obejmował mikroskop optyczny Olympus z kamerą cyfrową, wyposażony w obiektywy o dużej odległości roboczej, oraz stół translacyjny XYZ ze zmotoryzowanymi przesuwami umożliwiającymi precyzyjne pozycjonowanie próbki [rys. 2.21 (a)]. Podłoże mocowano z wykorzystaniem uchwyty próżniowego, co stabilizowało próbkę podczas transferu. Uchwyt umożliwiał również kontrolowane podgrzewanie próbki do temperatur rzędu 200 °C.



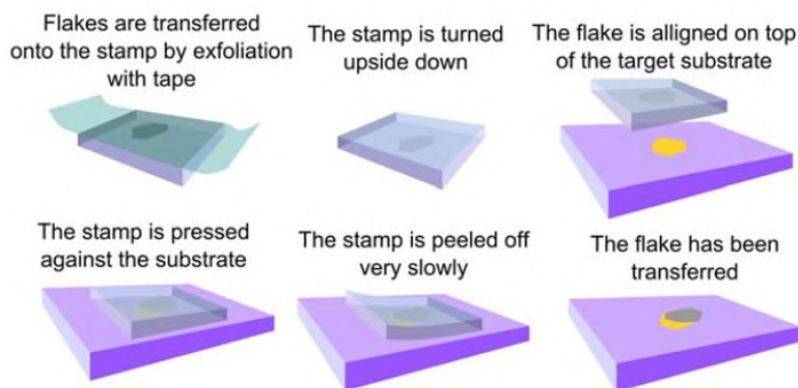
Rysunek 2.21. (a) Schemat układu eksperymentalnego wykorzystywanego do deterministycznego suchego transferu. Rysunek zaczerpnięto z [249] (b) Układ do transferu wykorzystany w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Zmotoryzowane przesuwu XYZ, sterowane za pomocą kontrolera, umożliwiały precyzyjną regulację położenia oraz prędkości zbliżania stempla do próbki, również w trybie automatycznym z użyciem skryptów sterujących. Dźwignia utrzymująca szkiełko ze stemplem, stanowiąca część trójosiowego manipulatora, była pozycjonowana śrubami mikrometrycznymi, co pozwalało regulować kąt zarówno stempla, jak i podłoża podczas transferu.

2.6.2 Transfer stemplem PDMS

Na rys. 2.22 schematycznie przedstawiono kolejne etapy suchego transferu płatków uprzednio wyeksfoliowanych na PDMS. Początkowy etap tej metody jest analogiczny do standardowej eksfoliacji mechanicznej opisanej w sekcji 2.3.2, w której materiał objętościowy rozwarstwia się z użyciem taśmy adhezyjnej i nanosi bezpośrednio na stempel PDMS. Stempel stanowi cienką warstwę komercyjnie dostępnego materiału lepkosprężystego (Gelfilm, Gelpak), przymocowaną do szkiełka mikroskopowego, co ułatwia manipulację, optyczną identyfikację płatków oraz późniejszy deterministyczny transfer [249].

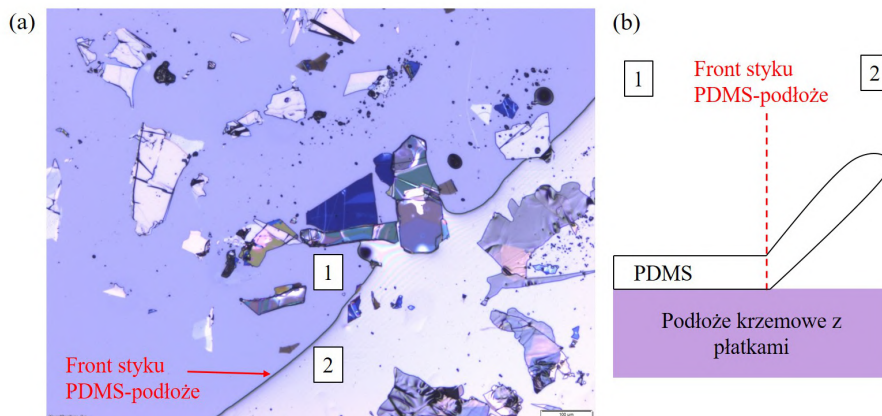
Po identyfikacji odpowiednich płatków stempel PDMS wraz z docelowym podłożem umieszczano w układzie do transferu. Następnie stempel odwracano aktywną powierzchnią ku podłożu i z wykorzystaniem układu opisanego w sekcji 2.6.1 wybraną monowarstwę pozycjonowano nad podłożem zawierającym dolny płatek hBN. Dzięki przezroczystości stempla możliwa była obserwacja podłoża przez stempel, co



Rysunek 2.22. Schemat kolejnych etapów przygotowania lepko-sprężystego stempla oraz transferu atomowo cienkiego płatek w wybrane miejsce na podłożu, na przykład na inny płatek materiału dwuwymiarowego. Rysunek zaczerpnięto z [249].

umożliwiało precyzyjne wyrównanie obu warstw względem siebie [249].

Po wyrównaniu warstw stempel bardzo powoli zbliżano do podłoża, przy kontrolowanej komputerowo prędkości, aż do uzyskania kontaktu. Takie podejście sprzyjało wypieraniu powietrza z interfejsu płatek/podłoże i ograniczało powstawanie pęcherzyków. Moment kontaktu rozpoznawano m.in. na podstawie zmiany kontrastu optycznego. Przykładowy obraz obszaru kontaktu przedstawiono na rys. 2.23 (a).



Rysunek 2.23. (a) Obraz kontaktu pomiędzy stemplem PDMS a podłożem krzemowym, widoczny jako dwa obszary o różnej jasności (1 i 2) oraz prążki interferencyjne na granicy kontaktu. (b) Schemat stempla PDMS przylegającego do podłoża krzemowego: 1 – obszar kontaktu, 2 – obszar bez kontaktu.

Na obrazie przedstawionym na rys. 2.23 (a) widoczne są dwa obszary o różnej jasności oraz prążki interferencyjne. Zgodnie ze schematem pokazanym na rys. 2.23 (b), ciemniejszy obszar (1) odpowiada fragmentowi stempla pozostającemu w kontakcie

z podłożem, natomiast jaśniejszy obszar (2) wskazuje miejsce, gdzie kontakt nie został jeszcze osiągnięty. W centralnej części widoczne są również dolny płatek hBN oraz monowarstwa $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$ przenoszona na niego podczas procesu transferu.

Po uzyskaniu dobrego kontaktu odczekiwano zwykle około 5 min, aby zapewnić dobrą adhezję warstwy do dolnego płátka hBN osadzonego na podłożu, po czym stempel PDMS bardzo powoli odklejano. Powolne odklejanie ogranicza ryzyko uszkodzenia transferowanego materiału oraz sprzyja uzyskaniu płaskich heterostruktur o ograniczonej liczbie pęcherzyków i fałd. Mechanizm ten opiera się na lepkosprężystych właściwościach PDMS. W krótkich skalach czasowych materiał zachowuje się jak ciało sprężyste, natomiast w dłuższych może ulegać powolnemu płynięciu, co umożliwia uwolnienie płátka i jego preferencyjne przyleganie do podłoża [248, 249]. Po transferze próbkę zwykle wygrzewano w temperaturze około 120-150°C w celu usunięcia resztek powietrza, wilgoci i pozostałości organicznych, co poprawiało jakość interfejsu i przyleganie warstw.

2.6.3 Deterministyczny transfer stemplem PDMS z warstwą poliwęglanu

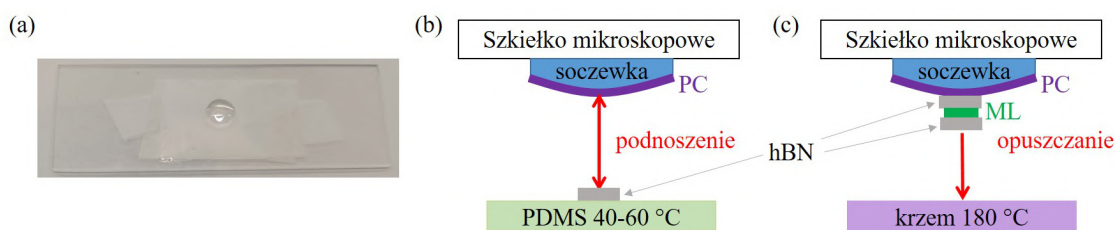
Druga metoda wykorzystywana do zamykania monowarstw stopów TMD opierała się na stemple PDMS z warstwą poliwęglanu (PC, *ang. polycarbonate*) i bazowała na procedurze zaproponowanej w pracy [278]. Procedurę tę można streścić następująco. Proces rozpoczynano od przygotowania szkiełka mikroskopowego, które następnie wykorzystywano do podnoszenia kolejnych kryształów. W pierwszym kroku przygotowywano na nim jednorodną, cienką warstwę PC. Na wysuszoną warstwę PC eksfoliowano hBN metodą mechanicznej eksfoliacji. Następnie, przy użyciu mikroskopu optycznego, wybierano płatek hBN odpowiedni do wykorzystania jako górna warstwa heterostruktury. W kolejnym etapie przygotowywano nowe szkiełko mikroskopowe, na którym umieszczano fragment PDMS o wymiarach około $4 \times 4 \times 1$ mm. Warstwę PC z wybranym płatkem hBN odklejano od szkiełka za pomocą taśmy adhezyjnej i przenoszono na PDMS, tak aby płatek hBN był skierowany ku górze. Tak przygotowany stempel wykorzystywano następnie do podnoszenia kolejnych kryształów wyeksfoliowanych na podłożach krzemowych.

W niniejszej rozprawie doktorskiej, w odróżnieniu od procedury opisanej w pracy [278], stosowano własnoręcznie formowane stemple PDMS o półkulistej geometrii. Proces ich wytwarzania rozpoczynano od zmieszania bazy elastomerowej z utwardza-

czem w stosunku masowym 10:1. Po dokładnym wymieszaniu mieszaninę umieszczano w piecu próżniowym na 15-20 min w celu usunięcia pęcherzyków powietrza. Z tak przygotowanej mieszaniny PDMS, podgrzanej w celu zwiększenia lepkości, formowano na szkiełkach mikroskopowych wiele półkulistych stempeli. Po utwardzeniu wybierano stempel o najbardziej korzystnej geometrii, charakteryzujący się małym obszarem wypukłym, co ułatwiało precyzyjny kontakt podczas transferu. Wybrany stempel przenoszono następnie na szkiełko mikroskopowe montowane w układzie do transferu opisanym w sekcji 2.6.1.

Warstwę PC przygotowywano z nasyconego roztworu poliwęglanu w chloroformie, otrzymywanego przez rozpuszczanie granulek PC. Kroplę roztworu nanoszono pomiędzy dwa uprzednio podgrzane szkiełka mikroskopowe, które rozsuwano względem siebie w przeciwnych kierunkach, uzyskując ciekłą jednorodną warstwę PC. Szkiełka z warstwą PC umieszczano następnie na płycie grzewczej w celu odparowania chloroformu. Pozostały poliwęglan mógł być ponownie wykorzystany do przygotowania kolejnych folii. Ze względu na kruchość cienkich folii PC preferowano użycie świeżo przygotowanych warstw, zwykle nie starszych niż około dwa tygodnie.

Folię PC przenoszono na wybrany stempel PDMS z wykorzystaniem fragmentu przeźroczystej taśmy klejącej z centralnym otworem wykonanym dziurkaczem. Na stempel nanoszono jednorodny fragment folii PC tak, aby wierzchołek soczewki znajdował się w obrębie otworu. Wybierane obszary były możliwie jednorodne, wolne od defektów i lokalnych zgrubień. Zdjęcie przygotowanego stempla PDMS z warstwą PC przedstawiono na rys. 2.24 (a).



Rysunek 2.24. (a) Półkulisty stempel PDMS pokryty warstwą PC. (b) Schemat szkiełka ze stemplem PDMS/PC wykorzystywanego do podnoszenia kolejnych płatków; przedstawiono przykładowy etap podnoszenia górnego płatka hBN z podłoża PDMS przy podgrzewaniu do 40-60 °C. (c) Ostatni etap procesu, w którym cała heterostruktura jest odkładana na podłożu krzemowe w temperaturze około 180 °C.

Tak przygotowany stempel mógł być następnie wykorzystany do podnoszenia kolejnych warstw materiałów 2D. Schemat przekroju poprzecznego obejmującego szkiełko, stempel PDMS oraz ciekłą warstwę PC przedstawiono na rys. 2.24 (b). Szkiełko

z warstwą PDMS i wyeksfoliowanymi płatkami mocowano na stoliku z uchwytem próżniowym wyposażonym w pozycjonery XYZ. W pierwszym kroku identyfikowano pod mikroskopem optycznym górny płatek hBN przeznaczony do podniesienia. Dopiero po jego zlokalizowaniu montowano stempel PDMS/PC na dźwigni układu transferowego (rys. 2.21). Takie podejście ułatwiało lokalizację płatków, ponieważ stempel PDMS w kształcie soczewki ograniczał pole widzenia i wprowadzał zniekształcenia obrazu.

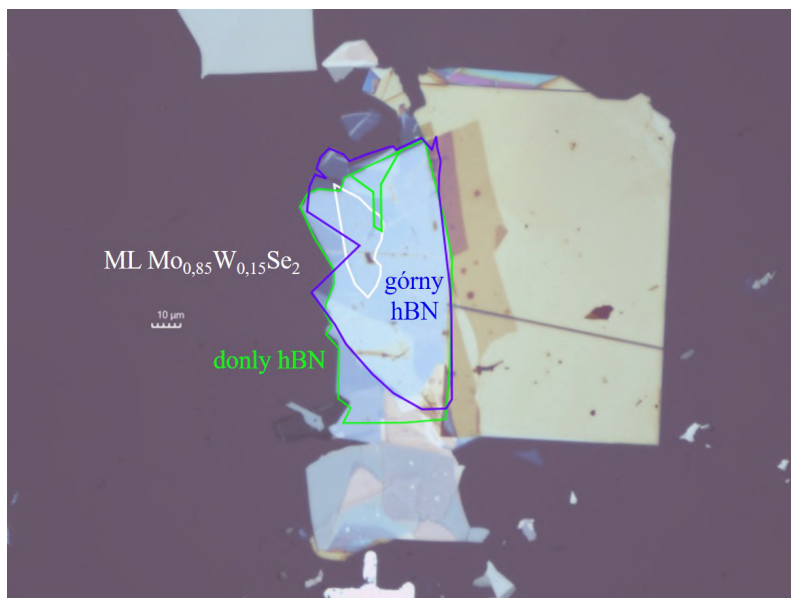
Po identyfikacji wybranego płatka na szkiełku z PDMS pozycjonowano wierzchołek stempla względem płatka, wykorzystując obserwację mikroskopową. Jego położenie wyznaczano przez próbny kontakt w obszarze pozbawionym płatków. Następnie ustawiano wierzchołek dokładnie nad płatkami i powoli doprowadzano do kontaktu. W pobliżu kontaktu stosowano podgrzewanie podłoża, zwykle w zakresie 40-60 °C, wspomagające podnoszenie płatków z PDMS. Wraz ze wzrostem temperatury zwiększał się obszar kontaktu pomiędzy warstwą PC a płatkami. Po uzyskaniu kontaktu utrzymywano temperaturę przez około 5 min, po czym wyłączano grzanie. Podczas chłodzenia warstwa PC częściowo wycofywała się z powierzchni, sprzyjając podniesieniu płatka przez stempel [278]. Podnoszenie płatków z PDMS zachodziło łatwiej niż z podłoża krzemowych. W literaturze oraz alternatywnych procedurach podnoszenie płatków bezpośrednio z podłoża krzemowych realizuje się zwykle przy wyższych temperaturach, rzędu 60-90 °C [278], jednak wariantu tego nie stosowano w niniejszej pracy. Po podniesieniu płatka warstwa PC pozostawała związana ze stemplem PDMS, umożliwiając sekwencyjną budowę heterostruktury. Kolejno podnoszono górny płatek hBN, monowarstwę badanego stopu TMD oraz dolny płatek hBN osadzany finalnie na podłożu krzemowym. Przykładowy obraz powstającego stosu przedstawiono na rys. 2.24 (c).

W ostatnim etapie cały stos odkładano na oczyszczone podłoże SiO₂/Si poprzez powolne zbliżanie stempla, zgodnie ze schematem pokazanym na rys. 2.24 (c). W temperaturze około 180 °C warstwa PC ulegała stopieniu i przylegała do podłoża, umożliwiając osadzenie heterostruktury. Temperaturę zwiększano następnie do około 200 °C w celu pełnego uwolnienia stosu. Stolik grzewczy ostrożnie odsuwano, co prowadziło do oddzielenia PC od PDMS i pozostawienia heterostruktury na podłożu SiO₂/Si. Po usunięciu pustego stempla pozostałości PC usuwano przez płukanie próbki w chloroformie, po czym próbkę osuszano strumieniem azotu.

Cały proces podnoszenia stemplem PDMS z warstwą PC charakteryzuje się bardzo wysoką skutecznością, bliską 100%, z wyłączeniem niepowodzeń wynikających z niedokładnego pozycjonowania. W otrzymanych strukturach obserwuje się zazwy-

czaj niewielką liczbę pęcherzyków i fałd, co potwierdzają obrazy AFM przedstawione w pracy [278].

Przykładową strukturę wykonaną tą metodą i umieszczoną na podłożu ze znacznikami pozycjonującymi, ułatwiającymi jej lokalizację, przedstawiono na rys. 2.25.



Rysunek 2.25. Ilustracja przedstawiająca umiejscowienie struktury wykonanej z wykorzystaniem stempla PC dla próbki nr 3 zawierającej monowarstwę $\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$, zamkniętą pomiędzy płatkami hBN oraz umieszczoną pomiędzy znacznikami pozycjonującymi.

Właściwości optyczne otrzymanych próbek charakteryzowano na podstawie pomiarów widm fotoluminescencji w niskiej temperaturze. Widma monowarstw badanych stopów TMD przedstawiono w rozdziałach 5 oraz 6. Wysoką jakość otrzymanych heterostruktur potwierdzały wąskie linie emisyjne monowarstw zamkniętych w hBN, o szerokościach połówkowych rzędu pojedynczych milielektronowoltów.

Rozdział 3

Techniki eksperymentalne

W niniejszym rozdziale przedstawiono podstawy fizyczne zjawiska fotoluminescencji oraz rozpraszania ramanowskiego. Omówiono procesy generacji i rekombinacji nośników prowadzące do emisji sygnału fotoluminescencji. Przedstawiono również procesy oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z fononami, stanowiące podstawę spektroskopii ramanowskiej, oraz znaczenie modów ramanowskich w charakteryzacji badanych struktur.

Właściwości kompleksów ekscytonowych w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych można badać z wykorzystaniem różnych technik optycznych. W niniejszej rozprawie doktorskiej podstawową metodą eksperymentalną jest spektroskopia fotoluminescencji, pozwalająca na analizę właściwości emisyjnych materiału poprzez jego pobudzenie promieniowaniem elektromagnetycznym o energii większej niż energia przerwy energetycznej. Szczegółowe podstawy fizyczne tej metody przedstawiono w sekcji 3.1. Do charakteryzacji jednorodności i naprężeń wykonanych struktur do badań wykorzystano rozpraszanie ramanowskie którego podstawy fizyczne zostały opisane w sekcji 3.2.

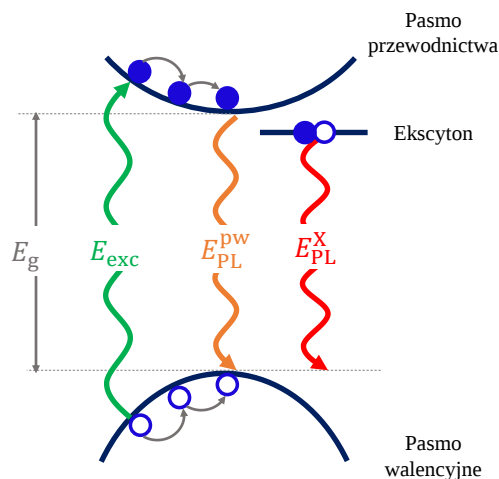
3.1 Podstawy fizyczne fotoluminescencji

Kiedy na półprzewodnik o przerwie energetycznej E_g pada promieniowanie elektromagnetyczne $E_{exc} = h\nu$, którego energia fotonu spełnia warunek

$$E_{exc} \geq E_g, \quad (3.1)$$

może on zostać zaabsorbowany, prowadząc do wzbudzenia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa i utworzenia pary elektron–dziura. W paśmie walencyjnym pozostaje wówczas niezapełniony stan interpretowany jako dodatnio naładowana kwazicząstka, tzw. dziura. Proces ten, schematycznie przedstawiony

na rys. 3.1, stanowi podstawowy mechanizm generacji nośników w spektroskopii fotoluminescencji [279].



Rysunek 3.1. Schematyczne przedstawienie relaksacji nośników w półprzewodniku.

Po wzbudzeniu nośniki, zarówno elektrony jak i dziury, ulegają szybkiej relaksacji termicznej do najniższych dostępnych stanów energetycznych, odpowiadających minimum pasma przewodnictwa oraz maksimum pasma walencyjnego. Procesy te zachodzą głównie poprzez rozpraszanie na fononach, są bardzo wydajne i przebiegają na ultrakrótkich skalach czasowych rzędu 100 fs [280]. Po termalizacji para $e - h$ może ulec rekombinacji promienistej lub niepromienistej. W najprostszym przypadku rekombinacji pasmo-pasmo energia emitowanego fotonu opisana jest zależnością

$$E_{\text{PL}}^{\text{pw}} \approx E_g, \quad (3.2)$$

gdzie energia emisji odpowiada w przybliżeniu energii przerwy energetycznej.

W materiałach o silnych efektach ekscytonowych, takich jak monowarstwy dichalkogenków metali przejściowych, dominującym mechanizmem emisji jest jednak rekombinacja ekscytonowa. Oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronem i dziurą prowadzi do utworzenia ekscytonu neutralnego, którego energia jest obniżona względem E_g o energię wiązania ekscytonu, co schematycznie przedstawiono na rys. 3.1. Energia emisji ekscytonowej opisana jest zależnością

$$E_{\text{PL}}^X = E_g - E_b^X, \quad (3.3)$$

gdzie E_b^X oznacza energię wiązania ekscytynu. Zagadnienie ekscytynów zostało szczegółowo omówione w sekcji 1.2.1. Oprócz ekscytynu neutralnego w widmach fotoluminescencji mogą występować również bardziej złożone kompleksy ekscytynowe, opisane w sekcji 1.3, oraz fononowe repliki linii emisyjnych obserwowane przy energiach przesuniętych ku niższym wartościom.

Proces rekombinacji promienistej charakteryzuje czas życia τ_r , który jest zwykle znacznie dłuższy od czasu relaksacji nośników, dlatego obserwowana fotoluminescencja pochodzi zazwyczaj z najniżej położonych stanów energetycznych. Konkurencyjnym mechanizmem jest rekombinacja niepromienista, opisywana czasem życia τ_{nr} , związana m.in. z emisją fononów, defektami lub procesami Augera. Łączny czas życia stanu wzbudzonego opisuje zależność $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$ [279].

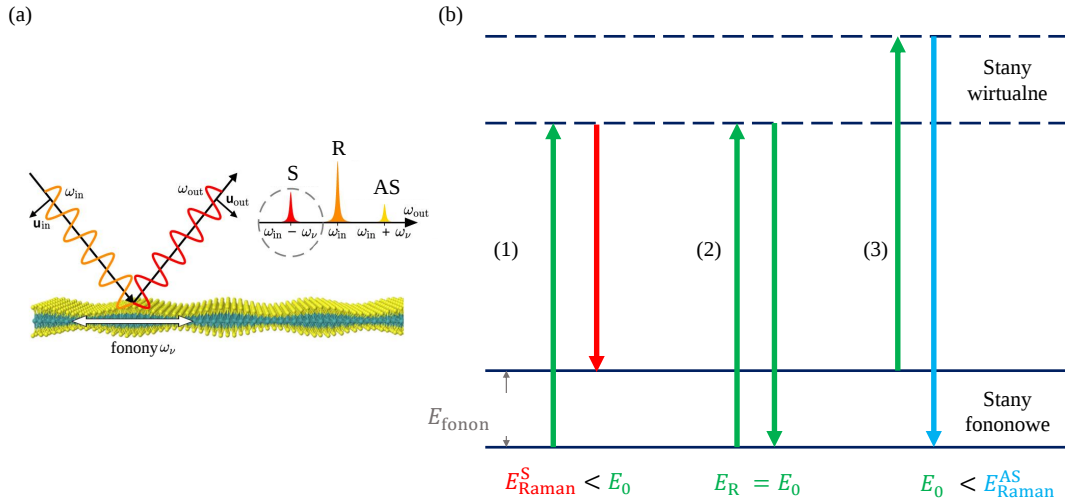
3.2 Podstawy fizyczne rozpraszania ramanowskiego

Innym przejawem oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z siecią krystaliczną są procesy rozpraszania fotonów na fononach, stanowiące podstawę spektroskopii ramanowskiej. Wyróżnia się dwa podstawowe typy rozpraszania światła: elastyczne rozpraszanie rayleighowskie, w którym energia fotonu pozostaje niezmienną, oraz nieelastyczne rozpraszanie ramanowskie, prowadzące do zmiany energii fotonu wskutek oddziaływania z fononami [281, 282]. Schematyczne przedstawienie tych procesów oraz odpowiadającego im widma, zawierającego centralną linię rayleighowską oraz linie stokesowską i antystokesowską, pokazano na rys. 3.2 (a).

Proces rozpraszania ramanowskiego można opisać zależnością

$$E_{\text{Raman}} = E_0 \pm E_{\text{fonon}}, \quad (3.4)$$

gdzie E_{Raman} energią fotonu rozproszonego, E_0 jest energią fotonu padającego, natomiast E_{fonon} energią fononu biorącego udział w procesie rozpraszania. Znak minus odpowiada procesowi stokesowskiemu, w którym foton traci energię na wzbudzenie fononu, natomiast znak plus procesowi antystokesowskiemu, w którym foton zyskuje energię od istniejącego wzbudzenia fononowego. Procesy te zostały schematycznie przedstawione na rys. 3.2 (b) w postaci diagramów energetycznych z udziałem stanów wirtualnych. Ze względu na większą intensywność sygnału, szczególnie w niskich



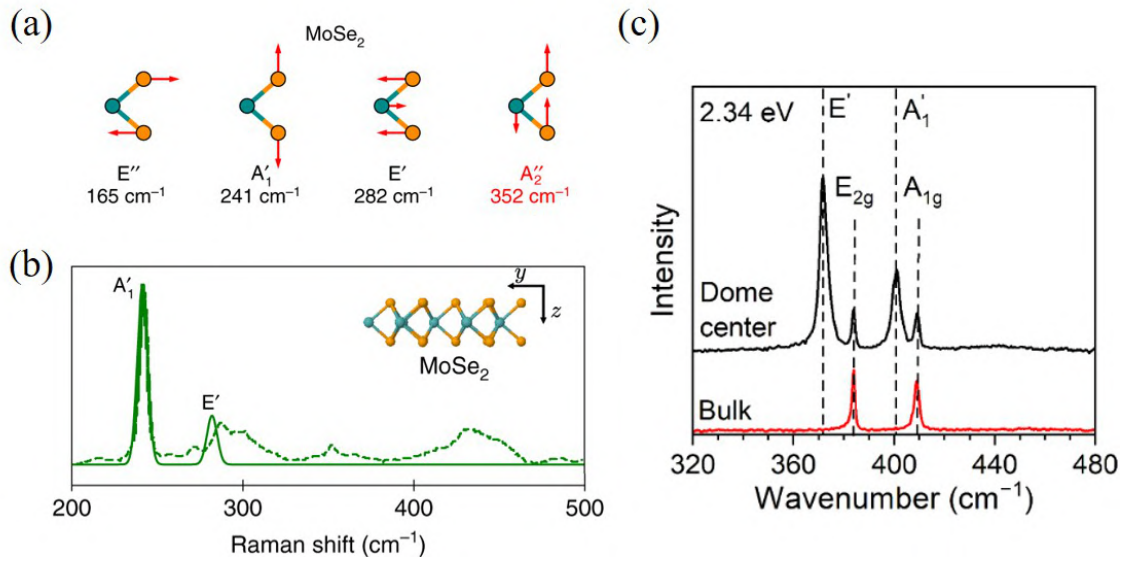
Rysunek 3.2. (a) Schemat procesów rozpraszania ramanowskiego, w których foton padający ulega rozproszeniu z emisją lub absorpcją fononu. W widmie obserwuje się linię rayleighowską, oznaczoną jako R (rozpraszanie elastyczne), oraz linie stokesowską (S) i antystokesowską (AS), odpowiadające rozpraszaniu nieelastycznemu. Falowanie monowarstwy przedstawia schematycznie drgania sieci krystalicznej związane z fononem o częstotliwości ω_{ν} . (b) Schematyczne przedstawienie procesów rozpraszania stokesowskiego (1), rayleighowskiego (2) oraz antystokesowskiego (3). E_{Raman}^S oznacza energię promieniowania ramanowskiego odpowiadającego rozpraszaniu stokesowskiemu, natomiast E_{Raman}^{AS} odpowiada rozpraszaniu antystokesowskiemu. Symbol E_R oznacza energię promieniowania rozproszonego w procesie rayleighowskim, równą energii promieniowania padającego E_0 . Rysunek przedstawiony na panelu (a) zaczerpnięto z [283].

temperaturach, analiza widm ramanowskich opiera się zazwyczaj na liniach stokesowskich. Wynika to z rozkładu Bosego-Einsteina opisującego obsadzenie fononów, zgodnie z którym w niskich temperaturach liczba termicznie wzbudzonych fononów jest niewielka [284–286]. W rezultacie procesy antystokesowskie, wymagające obecności fononów przed procesem rozpraszania, zachodzą ze znacznie mniejszym prawdopodobieństwem niż procesy stokesowskie, w których fonon jest tworzony podczas rozpraszania.

Drgania sieci krystalicznej opisuje się w kategoriach fononów, których dyspersja, analogicznie do pasm elektronowych, zależy od wektora falowego k . Wyróżnia się dwie podstawowe klasy fononów: akustyczne oraz optyczne [112]. Fonony akustyczne odpowiadają zgodnym drganiom atomów i dla $k = 0$ mają zerową energię, natomiast fonony optyczne związane są z przeciwfazowym ruchem atomów i charakteryzują się niezerową energią w centrum strefy Brillouina. To właśnie fonony optyczne są zwykle aktywne ramanowsko i dają początek obserwowanym liniom w widmach

ramanowskich.

W monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych szczególne znaczenie mają tryby aktywne ramanowsko o symetriach E' oraz A'_1 , odpowiadające odpowiednio drganiom atomów w płaszczyźnie oraz prostopadłe do niej. Schematyczne przedstawienie drgań trybów o symetrii A i E pokazano na rys. 3.3 (a), natomiast przykładowe widmo ramanowskie monowarstwy MoSe_2 przedstawiono na rys. 3.3 (b) [283,287]. W materiałach dwuwymiarowych analiza trybów ramanowskich



Rysunek 3.3. (a) Porównanie obliczonych widm ramanowskich (linie ciągłe) z wynikami eksperymentalnymi z lit. [287] (linie przerywane) dla MoSe_2 . (b) Optyczne tryby fononowe dla MoSe_2 , oznaczone zgodnie z nieredukowalnymi reprezentacjami odpowiednich grup punktowych, ilustrujące drgania trybów o symetrii A i E . Tryb A'_2 , zaznaczony na czerwono, jest nieaktywny ramanowsko. (c) Widma ramanowskie zarejestrowane dla naprężonej monowarstwy w centrum kopuły (czarna krzywa) oraz dla objętościowego kryształu MoS_2 (czerwona krzywa). Panele (a) i (b) zaczerpnięto z [283], natomiast panel (c) z [288].

dostarcza informacji o symetrii kryształu, liczbie warstw, naprężeniach oraz składzie stopów [61, 92, 215, 289–291]. W niniejszej pracy rozpraszanie ramanowskie wykorzystano do badania naprężeń oraz jednorodności badanych struktur. Przesunięcia energii trybów ramanowskich mogą stanowić bezpośrednią miarę lokalnych odkształceń [292,293]. W szczególności położenie trybów A i E oraz ich rozszczepienie są czułe na naprężenia, liczbę warstw, domieszkowanie i skład stopów. Przykład wykorzystania przesunięć trybów ramanowskich do analizy naprężeń przedstawiono na rys. 3.3 (c), gdzie porównano widma zarejestrowane w centrum kopuły odpowiadającej lokalnie naprężonej monowarstwie MoS_2 (czarna krzywa) oraz dla objętościowego kryształu MoS_2 (czerwona krzywa). Kopuła została utworzona wskutek lokalnego gromadzenia

wodoru pod monowarstwą podczas bombardowania protonowego, co prowadzi do jej mechanicznego odkształcenia i powstania naprężeń rozciągających [288, 294–296]. W naprężonej monowarstwie obserwuje się przesunięcie modów E' i A'_1 ku niższym częstościom, charakterystyczne dla dwuosiowych naprężeń rozciągających.

Rozdział 4

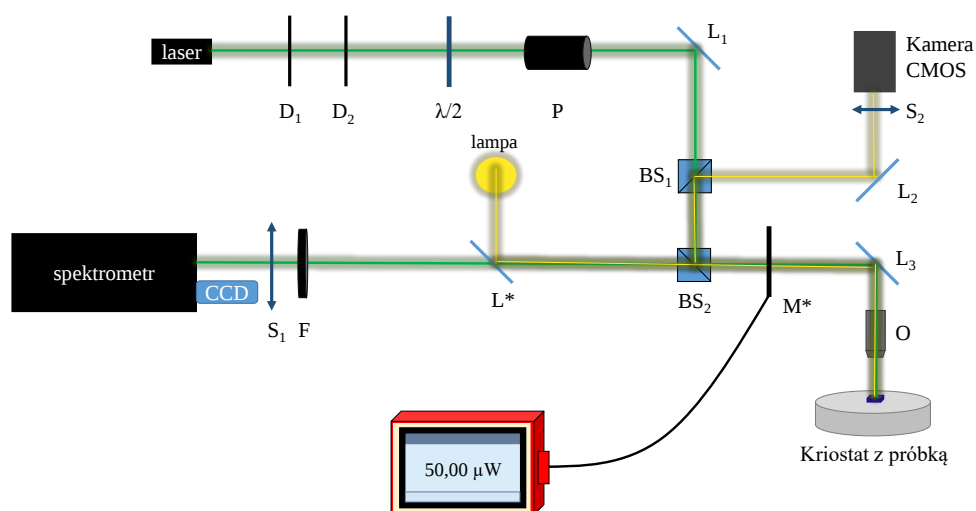
Układy eksperymentalne

W tym rozdziale opisano układy eksperymentalne wykorzystane do pomiarów widm fotoluminescencji w niskich temperaturach z wykorzystaniem kriostatu przepływowego. Przedstawiono również układy do eksperymentów magnetoptycznych realizowanych w zewnętrznym polu magnetycznym. Opisano także spektrometr stosowany do pomiarów widm ramanowskich oraz fotoluminescencji w temperaturze pokojowej.

Widma fotoluminescencji rejestrowano przy pobudzaniu laserem o długości fali $\lambda = 514,5$ nm, odpowiadającej energii fotonów $E = 2,41$ eV, w funkcji temperatury w zakresie 5-300 K oraz w funkcji mocy pobudzania, z wykorzystaniem układu opisanego w podsekcji 4.1. Pomiary prowadzono również w obecności pola magnetycznego (4.2) przyłożonego prostopadle lub równolegle do płaszczyzny próbki, odpowiednio w konfiguracji Faradaya i Voigta, opisanych w sekcji 4.2.1. Pomiary realizowano w trzech układach eksperymentalnych, których szczegóły przedstawiono w kolejnych podsekcjach 4.2. Pierwszy stanowił nadprzewodzący magnes umożliwiający pomiary w polach do 16 T w Laboratorium Spektroskopii Optycznej (LaSsO), opisany w sekcji 4.2.2. Drugi układ obejmował magnes rezystywny umożliwiający pomiary w polach do 30 T w Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) w Grenoble, opisany w sekcji 4.2.3. Trzeci stanowił magnes typu split-coil z okienkami optycznymi umożliwiającymi wprowadzenie wiązki na próbkę, opisany w sekcji 4.2.4. Dodatkowo, jednorodność próbki oraz obecność lokalnych naprężeń analizowano metodą spektroskopii ramanowskiej. Pomiary wykonywano z wykorzystaniem spektrometru ramanowskiego opisanego w sekcji 4.3.

4.1 Pomiar widm fotoluminescencji w niskiej temperaturze

Pomiary widm fotoluminescencji wykonywano w kriostacie przepływowym. Podstawową charakteryzację właściwości emisyjnych badanych próbek prowadzono w niskiej temperaturze $T = 5$ K. Schemat wykorzystanego układu pomiarowego przedstawiono na rys. 4.1. Próbką była umieszczona w kriostacie przepływowym Cryovac



Rysunek 4.1. Schemat układu pomiarowego z kriostatem przepływowym wykorzystywany do pomiaru widm fotoluminescencji. W przedstawionym układzie istnieje możliwość podglądu powierzchni próbki na kamerze CCD przy oświetleniu jej dodatkową lampą oraz wkładając w bieg wiązki lustro L^* , znajdujące się na ruchomym uchwycie. Na schemacie znajdują się następujące oznaczenia: D_1 , D_2 -diafragmy pozwalające ustawić równoległość wiązki, $\lambda/2$ -półfalówka, P- polaryzator; L_1 , L_2 , L_3 -lustra zmieniające bieg wiązki; BS_1 , BS_2 kostka światłodziela; S_1 , S_2 -soczewki skupiające, F- filtr górnoprzepustowy, O- obiektyw, M^* - miernik mocy.

Konti Micro, umożliwiającym pomiary w zakresie temperatur od 4,2 K do 300 K. Po zamocowaniu próbki na zimnym palcu kriostatu układ odpompowywano za pomocą pompy turbomolekularnej do uzyskania próżni rzędu 10^{-5} – 10^{-6} mbar, niezbędnej do pracy w niskich temperaturach i ograniczenia kondensacji gazów na powierzchni próbki. Po osiągnięciu wymaganej próżni pompa była wyłączana, a pomiary realizowano w zamkniętym układzie kriogenicznym. Chłodzenie realizowano w układzie przepływu helu wyposażonym w grzałkę umożliwiającą stabilizację temperatury oraz pompę wymuszającą przepływ helu.

Określenie miejsca pomiaru było możliwe dzięki podświetleniu powierzchni próbki

lampą halogenową oraz rejestracji obrazu próbki za pomocą kamery CCD. Kriostat był zamontowany na zmotoryzowanym stoliku pozycjonującym, umożliwiającym zmianę położenia punktu pomiarowego na próbce oraz zautomatyzowane mapowanie przestrzenne sygnału fotoluminescencji. Sterowanie przesuwami realizowano również zdalnie za pomocą dedykowanego kontrolera.

Wiązkę laserową prowadzono przez diafragmy D_1 i D_2 [rys. 4.1], umożliwiające ustawienie wiązki na osi układu optycznego, w tym osi spektrometru. Płytką półfalowa oraz polaryzator P umożliwiały kontrolę stanu polaryzacji i ustalenie liniowej polaryzacji wiązki. Następnie wiązka odbita od lustra L_1 przechodziła przez kostki światłodzielące (BS_1 i BS_2). Tuż przed zwierciadłem L_3 mogła być umieszczona głowica miernika mocy (Thorlabs PM100D), umożliwiająca pomiar mocy przed obiektywem mikroskopowym Mitutoyo ($50\times$, $NA = 0,42$). Zwierciadło L_3 kierowało wiązkę do tego obiektywu O , ogniskującego ją do plamki o średnicy rzędu $1\mu m$. Moc padająca na próbkę po przejściu przez układ obejmujący zwierciadło L_3 oraz obiektyw była około 1,5 raza mniejsza od mocy mierzonej w miejscu umieszczenia głowicy, co uwzględniano przy określaniu rzeczywistej mocy padającej na próbę.

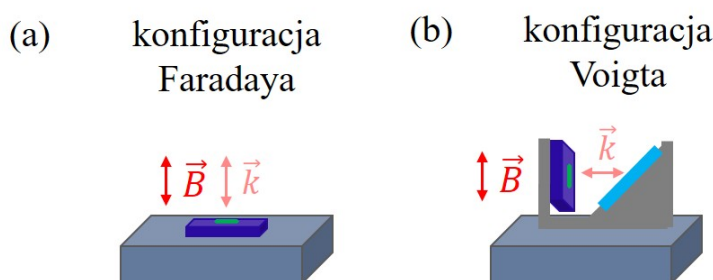
Sygnał fotoluminescencji zbierany przez ten sam obiektyw O przechodził przez kostkę światłodzielącą BS_2 oraz filtr górnoprzepustowy LP02-514RE-25 (Semrock), tłumiący promieniowanie lasera o długości fali $514,5\text{ nm}$. Filtr ten umożliwia skuteczne tłumienie promieniowania lasera przy jednoczesnej rejestracji sygnału fotoluminescencji o niższych energiach (większych długościach fali), przykładowo w zakresie około 700 nm . Następnie za pomocą soczewki skupiającej S_1 sygnał był ogniskowany na szczelinie spektrometru. Detekcję sygnału realizowano za pomocą spektrometru Princeton Instruments SpectraPro HRS o długości 750 mm . W większości pomiarów wykorzystywano siatki dyfrakcyjne 300 lub 600 rys/mm , dobierane zależnie od wymaganej rozdzielczości spektralnej. Spektrometr był sprzężony z kamerą CCD PyLoN eXcelon, chłodzoną ciekłym azotem, charakteryzującą się wysoką czułością w zakresie od światła widzialnego do bliskiej podczerwieni ($400\text{--}1100\text{ nm}$).

4.2 Pomiar widm fotoluminescencji w polu magnetycznym

Pomiary magnetoptyczne wykonywano zarówno w konfiguracji Faradaya, odpowiadającej polu magnetycznemu przyłożonemu prostopadle do płaszczyzny próbki, jak i w konfiguracji Voigta, dla pola przyłożonego równoległe do jej płaszczyzny. Obie konfiguracje opisano w sekcji 4.2.1. W badaniach przedstawionych w rozdziale 5 stosowano obie konfiguracje pola magnetycznego. Dla stopów MoWSe_2 o różnych koncentracjach, omawianych w rozdziale 6, pomiary wykonywano w konfiguracji Faradaya, natomiast w rozdziale 7 wykorzystano konfigurację Voigta. Realizacja pomiarów w obu konfiguracjach była możliwa we wszystkich wykorzystanych układach z magnesami nadprzewodzącymi, jak również w magnesie rezystywnym LNCMI w Grenoble, opisanych w kolejnych podsekcjach.

4.2.1 Konfiguracje pomiarowe

W konfiguracji Faradaya próbka była umieszczona na płasko na uchwycie, co przedstawiono na rys. 4.2 (a). Pole magnetyczne było przyłożone prostopadle do płaszczyzny próbki. W tym samym kierunku zorientowany był wektor falowy wiązki padającej oraz wiązki detekcyjnej.

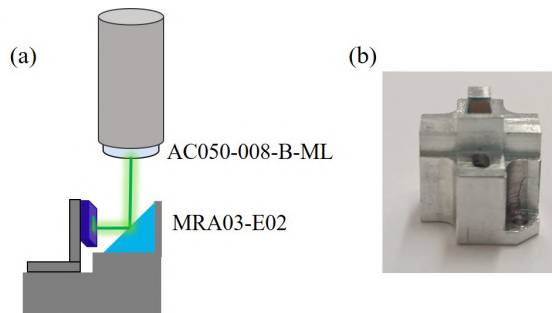


Rysunek 4.2. Różne konfiguracje pomiarów w polu magnetycznym: (a) konfiguracja Faradaya, z polem magnetycznym przyłożonym prostopadle do płaszczyzny próbki; (b) konfiguracja Voigta, z polem magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie próbki.

Druga konfiguracja, Voigta, przedstawiona na rys. 4.2 (b), wymagała umieszczenia próbki w specjalnie zaprojektowanym uchwycie. Próbkę mocowano prostopadle do płaszczyzny pozycjonerów sterowanych piezoelektrycznie, natomiast na klinie uchwytu umieszczono zwierciadło kierujące wiązkę na próbkę. W LNCMI w Grenoble w pomiarach próbką zastosowano obiektyw Attocube (LT-APO/ULWD/VISIR/0,35)

o aperturze numerycznej $NA = 0,35$ i odległości roboczej wynoszącej (*ang. working distance* WD) 12 mm. Taka geometria umożliwiała przyłożenie pola magnetycznego w płaszczyźnie próbki oraz ogniskowanie wiązki i detekcję sygnału w tej konfiguracji.

W LaSsO w Warszawie skonstruowano analogiczny uchwyt rozszerzający możliwości eksperymentalne układu z magnesem nadprzewodzącym o pomiary w konfiguracji Voigta. Umożliwia on orientację próbki tak, aby pole magnetyczne było przyłożone w jej płaszczyźnie. Schemat uchwytu oraz tubusu z soczewką przedstawiono na rys. 4.3 (a). W układzie zastosowano tubus przedstawiony schematycznie



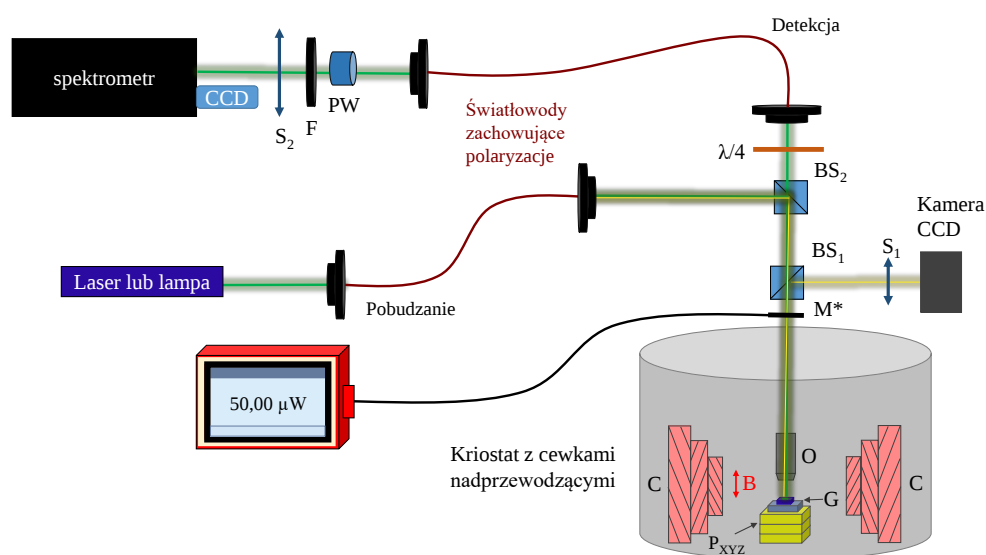
Rysunek 4.3. (a) Schemat uchwytu do pomiarów w konfiguracji Voigta zaprojektowanego i wykonanego w Warszawie. (b) Fotografia zrealizowanego uchwytu do montażu próbki w konfiguracji Voigta.

na rys. 4.3 (a), zakończony soczewką achromatyczną (Thorlabs AC050-008-B-ML, $f = 7,5$ mm, średnica 5 mm) o odległości roboczej wynoszącej około 4 mm. Do skierowania wiązki na próbkę wykorzystano miniaturowe zwierciadło pryzmatyczne (Thorlabs MRA03-E02) o wymiarach $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, dobranych tak, aby droga optyczna odpowiadała odległości roboczej soczewki. Próbkę montowano analogicznie jak w LNCMI Grenoble, prostopadle do płaszczyzny pozycjonerów sterowanych piezoelektrycznie, na specjalnym aluminiowym kątowniku orientującym płaszczyznę próbki równolegle do pola magnetycznego. Uchwyt wyposażono również w stopień umożliwiający montaż podłoża o wymiarach do $5 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$.

4.2.2 Magnes nadprzewodzący w LaSsO

Zasadniczym elementem układu w grupie LaSsO jest magnes nadprzewodzący firmy Cryogenic, wykorzystywany do pomiarów w zewnętrznym polu magnetycznym do 17 T oraz w zakresie temperatur od 6 K do 300 K. Próbkę umieszczano na trzcinie wprowadzanej do wnętrza magnesu, otoczonej płaszczem kriogenicznym z helem i azotem. Układ wyposażono w dwie grzałki: jedną zamontowaną bezpośrednio

pod próbką wraz z czujnikiem temperatury Cernox oraz drugą umieszczoną przy końcu osłony kriostatu, do której wprowadzana była trzcina pomiarowa. Rozwiązanie to umożliwiało stabilizację temperatury próbki z dużą dokładnością. Schemat układu kriostatu z magnesem nadprzewodzącym oraz kolumny optycznej z próbką umieszczoną wewnątrz magnesu przedstawiono na rys. 4.4. Pomiary w tym układzie wykonywano w temperaturze 10 K.



Rysunek 4.4. Schemat układu pomiarowego do pomiaru widm fotoluminescencji w polu magnetycznym. Oznaczenia elementów optycznych na schemacie: $\lambda/4$ -ćwierćfalówka, PW- pryzmat Wollastona; BS₁, BS₂ kostka światłodziela; S₁, S₂-soczewki skupiające, O- obiektyw, F- filtr górnoprzepustowy, M*- miernik mocy, C- cewki wytwarzające pole magnetyczne, P_{XYZ}- pozycjoner sterowany piezoelektrycznie, G- grzałka cernox na którą przyklejano uchwyt z próbką w odpowiedniej konfiguracji.

Próbka znajdowała się na zestawie pozycjonerów piezoelektrycznych Attocube (oznaczonych jako P_{XYZ} na rys. 4.4) umożliwiających mapowanie przestrzenne oraz precyzyjną kontrolę położenia próbki i odległości od obiektywu. Nad próbką umieszczono kriogeniczny obiektyw Attocube ($NA = 0,82$, $WD \approx 0,65$ mm, $100\times$), ogniskujący wiązkę pobudzającą do plamki o średnicy rzędu $1\ \mu\text{m}$ oraz zbierający emitowany sygnał. Lokalizacja miejsca pomiaru była możliwa dzięki obrazowaniu powierzchni próbki kamerą CCD przy oświetleniu światłem białym z lampy halogenowej. Promieniowanie pobudzające o długości fali $514,5$ nm, doprowadzano do układu światłowodem zachowującym polaryzację liniową. Laser wprowadzano do światłowodu za pomocą sprzęgacza z soczewką skupiającą, a następnie, po przejściu przez kostkę światłodziela, wiązka była kierowana w wolnej przestrzeni do

obiektywu i na próbkę. Moc pobudzania wyznaczano, umieszczając miernik mocy bezpośrednio przed okienkiem kriostatu, co stanowiło dobre przybliżenie mocy padającej na próbkę. Światło emitowane zbierano tym samym obiektywem i po przejściu przez układ kostek światłodziących kierowano do układu analizy polaryzacyjnej. W konfiguracji Faradaya ćwierćfalówka ustawiona pod kątem 45° przekształcała składowe kołowe ($\sigma^\pm$) w dwie ortogonalne polaryzacje liniowe poziomą i pionową, które następnie rozdzielano przestrzennie pryzmatem Wollastona i rejestrowano jednocześnie. Umożliwiało to równoczesny pomiar obu składowych polaryzacyjnych z tego samego obszaru próbki, zwiększając dokładność wyznaczania g-czynników omawianych w rozdziale 6. W pomiarach realizowanych w konfiguracji Voigta, ćwierćfalówkę oraz pryzmat Wollastona usuwano z biegu wiązki. Po przejściu przez filtr górnoprzepustowy (LP02-514RE-25), analogicznie jak w układzie z rys. 4.1, sygnał ogniskowano na szczelinie spektrometru Princeton Instruments SpectraPro HRS o ogniskowej 500 mm. Spektrometr współpracował z siatkami 300 i 600 rys/mm, dobieranymi zależnie od wymagań rozdzielczości, oraz z kamerą CCD PIXIS eXcelon, chłodzoną termoelektrycznie i pracującą w zakresie 400–1100 nm.

4.2.3 Magnes rezystywny

Układ pomiarowy stosowany w LNCMI przedstawiono na rys. 4.5. Panel (a) pokazuje kriostat z próbką oraz układem optycznym umieszczonym nad nią, natomiast panel (b) kriostat umieszczony wewnątrz magnesu rezystywnego.

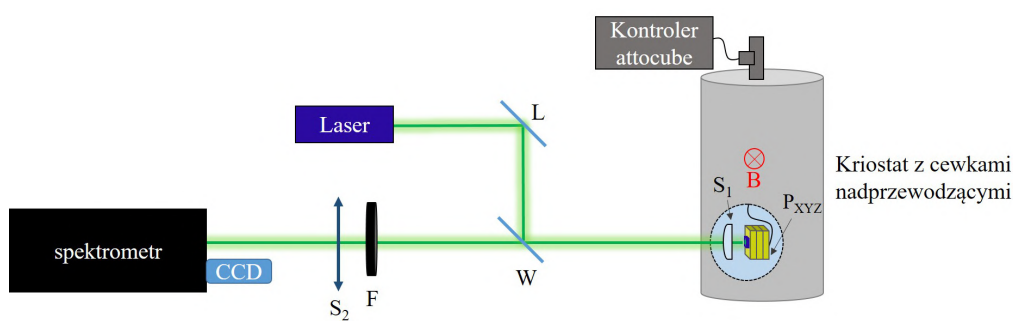
W układzie tym stosowano kriostat chłodzony ciekłym helem oraz magnes rezystywny chłodzony wodą, wymagający dużych prądów zasilających. Konfiguracja eksperymentalna była analogiczna do przedstawionej na rys. 4.4, z tą różnicą, że w torze detekcji, zamiast światłowodu, sygnał wyprowadzano w wolnej przestrzeni za pomocą układu zwierciadeł kierujących wiązkę na szczelinę spektrometru Princeton Instruments SpectraPro HRS o ogniskowej 500 mm, umieszczonego na stole optycznym. Spektrometr współpracował z siatkami dyfrakcyjnymi 300 i 600 rys/mm, dobieranymi zależnie od wymaganej rozdzielczości, oraz z kamerą CCD PIXIS eXcelon chłodzoną termoelektrycznie i pracującą w zakresie 400–1100 nm. W torze pobudzenia zastosowano dodatkowo depolaryzator. Pomiaru wykonywano w temperaturze 4,2 K. Pomimo różnicy względem temperatury 10 K stosowanej w układzie opisanym w poprzedniej sekcji nie obserwowano istotnych zmian właściwości optycznych ani jakościowych zmian widm fotoluminescencji badanych próbek.



Rysunek 4.5. Zdjęcia układu pomiarowego w Grenoble: (a) kriostat z próbką oraz układem optycznym umieszczonym nad nią; (b) kriostat umieszczony w magnesie rezystywnym.

4.2.4 Magnes nadprzewodzący w LUMS

Jeden z pomiarów widm fotoluminescencji monowarstwy $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ dla próbki 4, opisany w rozdziale 7, wykonano w konfiguracji Voigta w zewnętrznym polu magnetycznym w Laboratorium Ultraszybkiej Magnetospektroskopii (LUMS) na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego (FUW). Schemat układu przedstawiono na rys. 4.6.



Rysunek 4.6. Schemat układu pomiarowego do pomiaru widm fotoluminescencji w polu magnetycznym znajdujący się w LUMS. Oznaczenia elementów optycznych na schemacie: W- klin szklany; S_1 , S_2 -soczewki skupiające, L- lustro, F- filtr górnoprzepustowy, P_{XYZ} - pozycjoner sterowany piezoelektrycznie.

Wykorzystano kriostat z parą nadprzewodzących cewek typu split-coil firmy Oxford Instruments, generujący pola magnetyczne do 10 T. Kriostat posiadał cztery

okienka optyczne umożliwiające propagację wiązki pobudzającej oraz sygnału fotoluminescencji w wolnej przestrzeni (*ang. free beam*). Do ogniskowania wiązki pobudzającej oraz zbierania sygnału fotoluminescencji zastosowano soczewkę asferyczną S_1 (Thorlabs 354330-B, $f = 3,1$ mm, $NA = 0,70$, $WD = 1,8$ mm).

Próbkę montowano na trzcinie pomiarowej wyposażonej w trójosiowy pozycjoner piezoelektryczny firmy Attocube, umożliwiający jej precyzyjne pozycjonowanie względem nieruchomej soczewki S_1 . Geometria trzciniki została zaprojektowana w taki sposób, aby próbka znajdowała się w ognisku soczewki. Lokalizację badanego płata umożliwiał podgląd światła rozproszonego od próbki. Cały układ wraz z magnesem i cewkami mógł zostać obrócony bez zmiany położenia próbki względem układu optycznego, co umożliwiało realizację pomiarów w konfiguracji Voigta dla pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki bez konieczności stosowania dodatkowego uchwytu wewnątrz kriosztatu. Po odpompowaniu komory przestrzeń próbki zalewano ciekłym helem, a zintegrowana grzałka umożliwiała stabilizację temperatury w zakresie 1,8–300 K. Pomiarów prezentowane w rozdziale 7 wykonywano w temperaturze 10 K. Do pobudzania wykorzystywano liniowo spolaryzowane światło lasera diodowego o długości fali 514,5 nm, odpowiadającej energii 2,41 eV. Wiazkę kierowano na oś optyczną poprzez odbicie od lusterka L, a następnie od płytki szklanej o geometrii klina W. Sygnał fotoluminescencji z próbki przechodził przez filtr górnoprzepustowy F tłumiący promieniowanie lasera o długości fali 515 nm, a następnie był skupiany soczewką S_2 na szczelinie monochromatora. Emisję analizowano z wykorzystaniem monochromatora Shamrock 500i firmy Andor o ogniskowej 0,5 m, wyposażonego w siatki dyfrakcyjne 1200 oraz 600 rys/mm i współpracującego z kamerą CCD Andor Newton 920.

4.3 Pomiar widm ramanowskich

Pomiary widm fotoluminescencji oraz widm ramanowskich w temperaturze pokojowej realizowano z wykorzystaniem spektrometru HORIBA LabRAM HR znajdującego się w laboratorium LaSsO, którego fotografię przedstawiono na rys. 4.7 (a). Schemat działania analogicznego konfokalnego spektrometru ramanowskiego tego typu przedstawiono na rys. 4.7 (b). Choć producent nie udostępnia szczegółowego schematu optycznego egzemplarza wykorzystywanego w niniejszej pracy, układ używany w laboratorium LaSsO działa na tej samej zasadzie. Zarówno w pomiarach widm fotoluminescencji w temperaturze pokojowej, jak i widm ramanowskich omawianych w rozdziale 6, próbkę typowo pobudzano laserem o długości fali 532 nm.



Rysunek 4.7. (a) Spektrometr LabRAM HR Evolution. Zdjęcie zaczerpnięte z [297]. (b) Schemat układu optycznego konfokalnego mikroskopu ramanowskiego zaczerpnięty z [298].

Działanie układu opiera się na ogniskowaniu wiązki pobudzającej na próbce przez obiektyw mikroskopowy, który jednocześnie zbiera promieniowanie rozproszone i emitowane przez badaną próbkę. Typowo stosowano obiektyw 100 $\times$, zapewniający plamkę pobudzającą o średnicy rzędu 1 μm . Za pomocą odpowiedniego filtra optycznego znajdującego się wewnątrz spektrometru usuwano z sygnału składową rayleighowską. Następnie sygnał kierowany był przez otwór konfokalny (pinhole) do spektrometru, gdzie ulegał rozszczepieniu na siatce dyfrakcyjnej i rejestracji na detektorze CCD. Detekcję sygnału realizowano przy użyciu spektrometru HORIBA LabRAM HR o ogniskowej 800 mm, wyposażonego w siatki dyfrakcyjne 300 i 1800 rys/mm. Siatkę 300 rys/mm stosowano do pomiarów fotoluminescencji, natomiast 1800 rys/mm do pomiarów ramanowskich, uzyskując wyższą rozdzielczość spektralną kosztem węższego zakresu spektralnego. Spektrometr sprzęgnięty był z kamerą CCD Syncerity chłodzoną termoelektrycznie, pracującą w zakresie

200-1000 nm.

Układ umożliwiał również pracę w trybie konfokalnym oraz automatyczne mapowanie przestrzenne dzięki zmotoryzowanemu stolikowi XYZ. Lokalizację punktu pomiarowego umożliwiało podświetlenie powierzchni próbki lampą halogenową oraz rejestracja obrazu kamerą CCD. Mapowanie ramanowskie polegało na rejestracji widm ramanowskich w wielu punktach przestrzennych tej samej próbki przy niezmiennych parametrach pomiarowych. W pierwszym kroku lokalizowano monowarstwę zamkniętą w hBN oraz wybierano obszar mapowania odpowiadający jej rozmiarom, typowo rzędu $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$. Po rejestracji widma w danym punkcie zmotoryzowany stolik przemieszczał próbkę o zadany krok, typowo $1\ \mu\text{m}$, realizując automatyczny skan przestrzenny. Cały proces pomiarowy był sterowany programowo z poziomu oprogramowania LabSpec 6.

Rozdział 5

Ekscytony i triony w monowarstwie WSSe

W tym rozdziale pracy przeanalizowano widma fotoluminescencji monowarstw WSSe o stosunku S/Se równym 57/43. Zbadano dwie próbki: w pierwszej monowarstwa została umieszczona bezpośrednio na podłożu SiO₂/Si, natomiast w drugiej zamknięta pomiędzy płatkami hBN. Dla obu próbek zarejestrowano widma fotoluminescencji w niskiej temperaturze i poddano je szczegółowej analizie. Przeprowadzono również analizę porównawczą niskotemperaturowych widm fotoluminescencji monowarstw WSe₂ i WS₂, zarówno umieszczonych bezpośrednio na podłożach Si/SiO₂, jak i zamkniętych w hBN. Ponadto zbadano wpływ temperatury w zakresie od 10 K do 300 K na właściwości emisyjne ML WSSe zamkniętej pomiędzy płatkami hBN. Dla tej próbki przeprowadzono również analizę wpływu mocy lasera pobudzającego oraz oddziaływania pola magnetycznego przyłożonego zarówno w płaszczyźnie ML, jak i prostopadłe do niej na badane kompleksy ekscytonowe. Uzyskane wyniki pozwoliły zidentyfikować kompleksy ekscytonowe obserwowane w niskotemperaturowych widmach fotoluminescencji monowarstw WSSe.

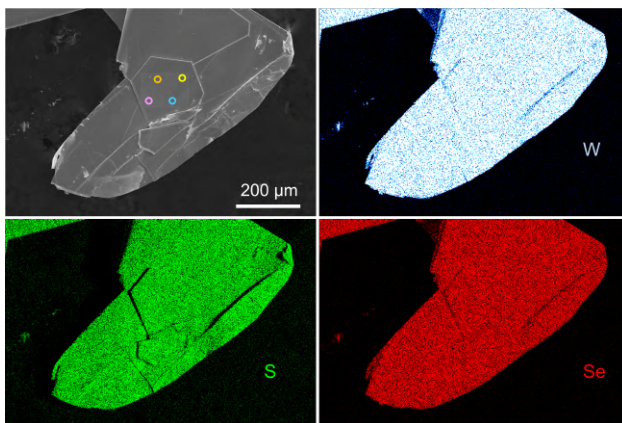
5.1 Próbki WSSe, WS₂ i WSe₂

Kryształ WSSe wykorzystany w badaniach został uzyskany metodą krystalizacji z roztworu bezwodnego i zakupiony w firmie 2D Semiconductors, podobnie jak kryształy WSe₂ i WS₂. Skład chemiczny oraz jednorodność kryształu WSSe określono z wykorzystaniem SEM-EDX i opisano w sekcji 5.1.1. Szczegółowy opis zastosowanej metody pomiarowej SEM-EDX, obejmujący zasadę działania skaningowego mikroskopu elektronowego oraz sposób analizy widm EDX, przedstawiono w sekcji 2.2.

5.1.1 Analiza rzeczywistego składu atomowego siarki i selenu w WSSe

Kryształ objętościowy $\text{WS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$, wykorzystany do przygotowania próbki badanej w niniejszej pracy, charakteryzował się nominalną koncentracją molibdenu $x = 0,5$. W celu weryfikacji zgodności nominalnego składu z rzeczywistym oraz oceny jednorodność stopu w skali makroskopowej (rzędu setek mikrometrów), w ramach współpracy z grupą prof. Antonio Polimeni z Uniwersytetu Sapienza w Rzymie przeprowadzono obrazowanie SEM-EDX. Pomiary te zostały przeprowadzone przez dr Elenę Blundo (Uniwersytet Sapienza w Rzymie) oraz dr Giorgia Pettinariego z Instytutu Fotoniki i Nanotechnologii, Narodowej Rady Badań (CNR-IFN).

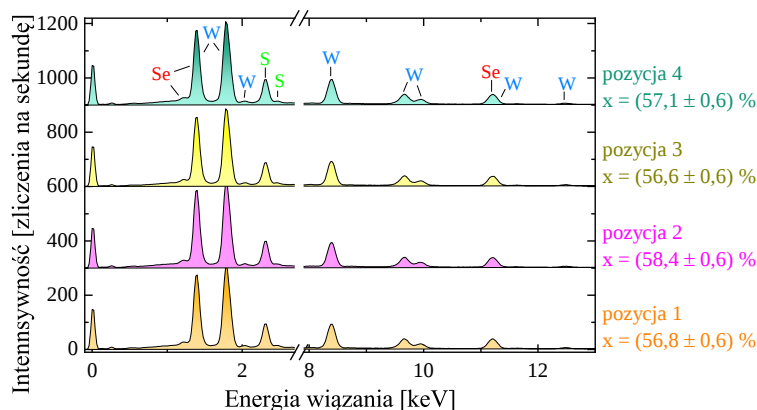
Na rysunku 5.1 przedstawiono obraz SEM (lewy górny panel) fragmentu kryształu WSSe o rozmiarze około 0,5 mm wraz odpowiadającymi mu mapami rozmieszczenia pierwiastków W, S i Se. W całym obszarze próbki obserwuje się wyraźnie jednorodną



Rysunek 5.1. Mapy SEM-EDX fragmentu kryształu WSSe o rozmiarze około 0,5 mm. Lewym górny panel przedstawia obraz SEM kryształu, natomiast pozostałe panele pokazują mapy rozmieszczenia pierwiastków wolframu (W), siarki (S) i selenu (Se). Każda z map została znormalizowana względem własnego maksimum intensywności sygnału.

intensywność sygnałów odpowiadających poszczególnym pierwiastkom, co potwierdza równomierny wzrost stopu oraz brak aglomeratów o zmiennym składzie chemicznym.

Dokładne wyznaczenie koncentracji atomów siarki w stopie WSSe było możliwe dzięki pomiarom wysokiej jakości widm EDX zarejestrowanych w czterech różnych punktach badanego kryształu, jak pokazano na rys. 5.2. Na podstawie ilościowej analizy intensywności poszczególnych linii wyznaczono zawartość atomów siarki (x). Otrzymana wartość wynosi około 57 %, przy niewielkiej zmienności rzędu 1,8 %, w zakresie od $(56,6 \pm 0,6) \%$ do $(58,4 \pm 0,6) \%$.

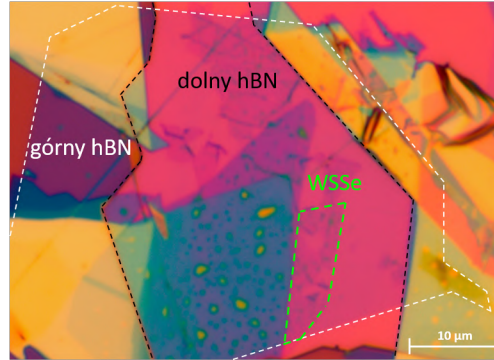


Rysunek 5.2. Wysokiej jakości widma EDX zmierzone w czterech różnych miejscach badanego kryształu WSSe, zaznaczonych kolorowymi kółkami na obrazie SEM na rysunku 5.1. Widma zostały przesunięte względem siebie w kierunku pionowym o stałą wartość równą 300 zliczeń, w celu ułatwienia porównania. Na podstawie analizy ilościowej intensywności linii S i Se oszacowano względną zawartość siarki (x) w stopie WSSe, przedstawioną po prawej stronie rysunku.

5.1.2 Przygotowanie próbek monowarstw WSSe, WS₂ i WSe₂ na podłożach krzemowych oraz zamkniętych w hBN

Monowarstwy WSe₂, WS₂ i WSSe otrzymano w procesie eksfoliacji mechanicznej z kryształów objętościowych przy użyciu taśmy typu "scotch-tape" (metoda eksfoliacji mechanicznej została opisana w sekcji 2.3). Uzyskane płatki przenoszono następnie na elastyczną warstwę polimeru PDMS, wykorzystywaną jako pośredni nośnik w dalszym procesie przygotowania próbek. W przypadku próbek zamkniętych w hBN, stosunkowo grube płatki hBN eksfoliowano na podłoża krzemowe (Si/SiO₂, 300 nm SiO₂ na 500 μ m Si), a następnie monowarstwy przenoszono deterministycznie ze stempla PDMS na dolny płatek hBN (por. sekcja 2.6). Kolejne cienkie płatki hBN, wyeksfoliowane na PDMS, wykorzystywano do przykrycia monowarstwy, tworząc heterostrukтуры typu hBN/ML/hBN. Po każdym etapie transferu próbki wygrzewano w wysokiej próżni (10^{-6} mbar) w temperaturze około 120°C przez kilka godzin, co prowadziło do koalescencji zanieczyszczeń i poprawy jakości interfejsów. Zdjęcie próbki zawierającej monowarstwę WSSe zamkniętą pomiędzy płatkami hBN, wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego, przedstawiono na rys. 5.3.

W przypadku próbek nie zamkniętych w hBN monowarstwy WSSe, WSe₂ i WS₂ przenoszono bezpośrednio z PDMS na podłoża krzemowe pokryte warstwą SiO₂ o grubości 300 nm. Próbkę umieszczoną bezpośrednio na podłożach krzemowych zostały przygotowane przez dr Elenę Blundo z Uniwersytetu Sapienza w Rzymie, podobnie jak monowarstwa WSSe zamknięta pomiędzy płatkami hBN. Monowarstwy

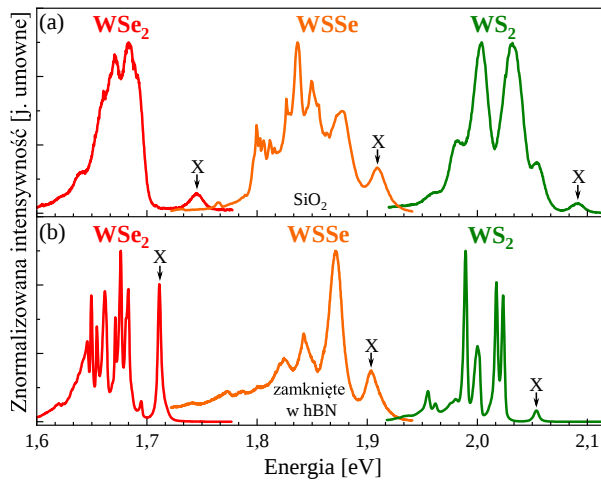


Rysunek 5.3. Zdjęcie spod mikroskopu optycznego ML WSSe zamkniętej pomiędzy płatkami hBN z zaznaczonymi obrysami kolejnych warstw: dolnym hBN (czarny obrys), ML WSSe (obrys zielony) oraz górny płatek hBN (zaznaczony kolorem białym).

WSe₂ i WS₂ zamknięte w hBN zostały przygotowane przez dr. Karola Nogajewskiego z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego oraz dr. Mirosława Bartoś z LNCMI.

5.2 Widma fotoluminescencji WSe₂, WSSe i WS₂.

W celu zbadania podstawowych właściwości optycznych monowarstw WSSe zarejestrowano widma fotoluminescencji przygotowanych próbek w temperaturze $T=5$ K. Na rysunku 5.4 przedstawiono wyniki pomiarów dla monowarstw WSe₂, WSSe oraz WS₂.



Rysunek 5.4. Porównanie widm fotoluminescencji monowarstw WSe₂, WS₂ i WSSe zmierzonych w temperaturze 5 K osadzonych bezpośrednio na podłożu Si/SiO₂ (a) oraz (b) umieszczonych pomiędzy płatkami hBN. Na widmach zaznaczono linię odpowiadającą podstawowemu kompleksowi ekscytonowemu oznaczonym symbolem X. Widma zostały znormalizowane do maksymalnej intensywności. Widma zarejestrowano przy energii pobudzenia 2,41 eV i mocy lasera 50 μW.

Rysunek 5.4 (a) pokazuje widma fotoluminescencji monowarstw położonych bezpośrednio na podłożu SiO₂/Si, natomiast panel (b) prezentuje widma ML zamkniętych pomiędzy płatkami hBN. W widmach fotoluminescencji ML WS₂ i WSe₂, zarówno znajdujących się na podłożu SiO₂/Si [5.4 (a)], jak i zamkniętych w hBN [5.4 (b)], obserwuje się charakterystyczną, najwyższą energetyczną linię emisyjną, oznaczoną symbolem X. Odpowiada ona rekombinacji pojedynczej pary elektron-dziura, czyli neutralnemu ekscytonowi (podstawowe właściwości ekscytonu zostały opisane w 1.3). Do linii emisyjnych odpowiadających X, widocznych na rys. 5.4, dopasowano funkcje Lorentza. Pozwoliło to na wyznaczenie położenia maksimum emisyjnych oraz odpowiadających im szerokości połówkowych (FWHM). Otrzymane wartości energii ekscytonu neutralnego (E_X) zestawiono w tab. 5.1, natomiast wartości FWHM w tab. 5.2, wraz z obliczonymi różnicami pomiędzy wynikami uzyskanymi dla ML osadzonych na podłożu SiO₂/Si oraz zamkniętych w hBN. Uzyskane wartości energii ekscytonu neutralnego dla ML WS₂ i WSe₂ wynoszą odpowiednio około 2,091 eV oraz 1,745 eV. Jest to zgodne z podawanymi w literaturze E_X w ML WS₂ i WSe₂ zamkniętych w hBN [128, 130, 133, 135, 139, 141–143, 145, 299, 300].

Tabela 5.1. Porównanie energii ekscytonu neutralnego (E_X) dla ML WSe₂, WSSe i WS₂ znajdujących się na podłożu SiO₂/Si oraz zamkniętych w płatkach hBN. Podane niepewności odpowiadają błędowi dopasowania funkcji Lorentza.

Materiał	E_X		
	SiO ₂ /Si [eV]	hBN [eV]	Δ [meV]
WSe ₂	1,7449±0,0088	1,7114±0,0020	33,50±0,14
WSSe	1,909±0,013	1,904±0,010	4,90±0,20
WS ₂	2,0905±0,0091	2,0536±0,0030	36,88±0,16

W przypadku ML WSSe widoczna jest wąska linia emisyjna o maksimum przy około 1,909 eV. Ze względu na jej położenie energetyczne, czyli pierwszy rezonans o najwyższej energii w widmie, oraz analogię do widm ML WS₂ i WSe₂, linię tę przypisano neutralnemu ekscytonowi i oznaczono jako X. Zakładając, że analogicznie do ML WS₂ i WSe₂ monowarstwa WSSe należy do grupy ciemnych monowarstw, schemat rozmieszczenia nośników tworzących parę elektron–dziura przedstawiono na rys. 1.19 w sekcji 1.3 we wstępie do niniejszej rozprawy doktorskiej. W celu oszacowania oczekiwanej energii ekscytonu neutralnego w stopie WSSe o stosunku atomowym S/Se równym 57/43, zastosowano liniową interpolację energii ekscytonu neutralnego w monowarstwach WS₂ i WSe₂. Zależność tę zgodnie z prawem Vergarda [301, 302]

można zapisać w postaci:

$$E_X(\text{WS}_x\text{Se}_{1-x}) \approx x E_X(\text{WS}_2) + (1 - x) E_X(\text{WSe}_2), \quad (5.1)$$

co odpowiada liniowej interpolacji E_X pomiędzy wartościami granicznymi dla związków końcowych i jest uzasadnione jednorodnym składem stopu w badanym obszarze (5.1). Dla $x=0,57$ otrzymuje się wartość E_X równą około 1,942 eV. Uzyskana eksperymentalnie wartość $E_X=1,909\pm0,013$ eV dla ML WSSe pozostaje w zgodzie z wartością oczekiwaną na podstawie zależności opisanej wzorem 5.1. Zgodność ta dodatkowo potwierdza prawidłową identyfikację tej linii jako ekscytonu neutralnego w ML WSSe.

Zamykanie monowarstw TMD, takich jak WS_2 i WSe_2 , w płatkach hBN prowadzi do przesunięcia energii ekscytonu neutralnego w kierunku niższych energii tzw. *redshift* [130]. Efekt ten wynika ze zmiany otoczenia dielektrycznego monowarstwy, która po umieszczeniu pomiędzy płatkami hBN doświadcza silniejszego ekranowania oddziaływań kulombowskich. Prowadzi to do jednoczesnej renormalizacji wartości przerwy energetycznej (E_g) oraz energii wiązania ekscytonu (E_b) [145]. Jeżeli wartość E_X w hBN jest mniejsza, to z zależności $E_X = E_g - E_b$ wynika, że zmniejszenie E_g jest większe niż redukcja E_b .

W badanych monowarstwach WS_2 zaobserwowano przesunięcie E_X z około 2,090 eV dla próbek na podłożu SiO_2/Si do około 2,054 eV po zamknięciu w hBN, co odpowiada przesunięciu rzędu 37 meV w kierunku niższych energii. Wartość ta pozostaje w dobrej zgodności z wynikami raportowanymi przez D. Vaclavkovą i współautorów, którzy dla ML WS_2 obserwowali przesunięcie E_X rzędu 30 meV [145]. Podobne przesunięcie energii E_X zaobserwowano również w przypadku monowarstw WSe_2 , dla których różnica pomiędzy próbkami na podłożu SiO_2/Si , a strukturami zamkniętymi w hBN wynosi około 34 meV (tab. 5.1). Wartość ta jest porównywalna z zakresem 20–30 meV raportowanym w literaturze dla podobnych układów [130, 177–179]. Uzyskana zgodność zarówno co do znaku, jak i rzędu wielkości obserwowanych przesunięć energetycznych potwierdza, że zmiana E_X w badanych strukturach wynika z modyfikacji otoczenia dielektrycznego monowarstwy poprzez jej umieszczenie pomiędzy płatkami hBN.

Zmiana otoczenia dielektrycznego monowarstwy wpływa nie tylko na energię ekscytonu neutralnego, lecz także na szerokość linii emisyjnej, co wyraźnie widać przy porównaniu widm monowarstw WSe_2 i WS_2 przedstawionych na rys. 5.4 oraz wartości FWHM przedstawionych w tab. 5.2. Szerokości linii X ulegają znacznemu zmniejszeniu: z około 15 meV dla ML WSe_2 i WS_2 osadzonych na podłożu SiO_2/Si

Tabela 5.2. Porównanie FWHM dla ML WSe₂, WSSe i WS₂ znajdujących się na podłożu SiO₂/Si oraz zamkniętych w płatkach hBN. Podane niepewności odpowiadają błędom dopasowania funkcji Lorentza.

Materiał	FWHM		
	SiO ₂ /Si [eV]	hBN [eV]	Δ [meV]
WSe ₂	15,16±0,38	3,476±0,077	11,68±0,39
WSSe	22,64±0,74	18,03±0,16	4,61±0,76
WS ₂	15,84±0,40	5,241±0,051	10,06±0,40

do zaledwie kilku meV po umieszczeniu pomiędzy płatkami hBN (3,5 meV dla WSe₂ oraz 5,2 meV dla WS₂). W literaturze podaje się, że szerokość linii odpowiadającej ekscytonowi neutralnemu dla ML WS₂ i WSe₂ zamkniętych w hBN pochodzi z zakresu około 4–7 meV oraz około 2–4 meV, odpowiednio [128, 130, 133, 135, 139, 141–143, 145, 299, 300].

W przypadku monowarstwy WSSe zmniejszenie energii ekscytonu neutralnego przy zmianie otoczenia dielektrycznego z SiO₂/Si na hBN wynosi około 5 meV (tab. 5.2), co jest zgodne z trendem opisanym w literaturze [130]. Szerokość tej linii maleje z około 23 meV dla monowarstwy WSSe znajdującej się na SiO₂/Si do około 18 meV po zamknięciu w hBN. Warto jednak podkreślić, że zarówno redukcja E_X , jak i zmniejszenie FWHM są znacznie mniejsze niż w przypadku czystych ML dichalkogenków metali przejściowych, takich jak WS₂ i WSe₂. Można to wyjaśnić, analizując jakość krystaliczną kryształu WSSe, która jest niższa niż w przypadku czystych kryształów WS₂ i WSe₂. Pomimo, że stosunek S/Se w badanym kryształcie objętościowym jest względnie jednorodny w skali makroskopowej (rys. 5.1), w monowarstwie mogą się pojawiać lokalne fluktuacje koncentracji atomów chalcogenów w skali nanometrycznej. Powodują one lokalne zmiany potencjału co skutkuje dodatkową renormalizacją energii przerwy energetycznej jak i energii wiązania ekscytonów. Efekty te częściowo kompensują zmianę ekranowania dielektrycznego oraz zmniejszanie się szerokości linii X po zamknięciu monowarstwy WSSe w hBN [129, 145, 175]. W rezultacie całkowite przesunięcie energii linii emisyjnej w monowarstwie WSSe jest znacznie mniejsze niż w przypadku czystych monowarstw TMD. Dodatkowo nieuporządkowanie stopu może powodować silne rozpraszanie niepromieniste, które skraca czas życia X i prowadzi do dodatkowego, niemal niemożliwego do zredukowania poszerzenia linii. Jak pokazali Dwedari i współautorzy potencjał generowany przez atomowe nieuporządkowanie prowadzi do efektywnego rozpraszania ekscytonów i zwiększa szerokość linii nawet w wysokiej jakości próbkach [303]. W konsekwencji poprawa właściwości optycznych monowarstwy WSSe po zamknięciu w hBN jest

istotnie ograniczona, a zmniejszenie szerokości linii oraz redshift E_X są znacznie mniejsze niż w czystych monowarstwach WS_2 i WSe_2 .

Na rys. 5.4 widoczna jest seria linii emisyjnych o energiach niższych niż energia jasnego ekscytonu neutralnego. W przypadku monowarstw WS_2 i WSe_2 pochodzenie tych rezonansów oraz związane z nimi kompleksy ekscytonowe zostały już zidentyfikowane i omówione w literaturze [95, 133, 135–144, 148, 149, 191, 299, 300, 304–309]. W odniesieniu do monowarstwy WSSe taka analiza nie była dotychczas prowadzona i zostanie przedstawiona w dalszej części niniejszej rozprawy doktorskiej.

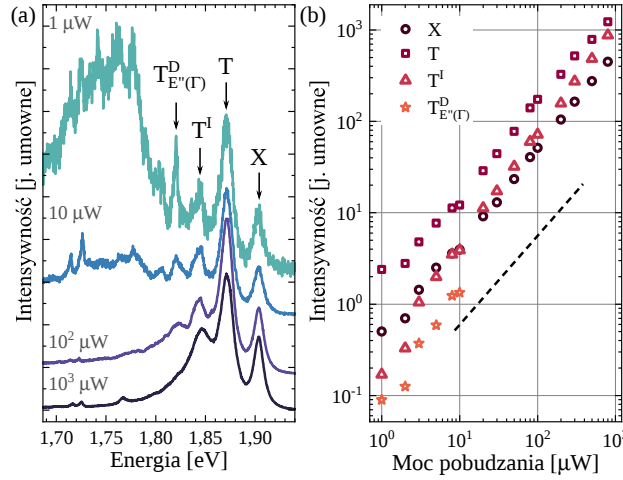
5.3 Ewolucja widm fotoluminescencji WSSe

Na rys. 5.5 widoczne są trzy niskoenergetyczne linie emisyjne oznaczone literami T, T^I oraz $T_{E''(T)}^D$. W celu ich poprawnej identyfikacji przeanalizowano zmiany widma fotoluminescencji monowarstwy WSSe zamkniętej w hBN pod wpływem czynników zewnętrznych takich jak moc lasera pobudzającego (rys. 5.5), temperatura (rys. 5.6) oraz pole magnetyczne przyłożonego zarówno w płaszczyźnie próbki (rys. 5.7), jak i prostopadłe do niej (rys. 5.8). Interpretacja uzyskanych wyników jest przedstawiona w kolejnych sekcjach: 5.3.1, 5.3.2, 5.4 oraz 5.5.

5.3.1 Wpływ mocy pobudzania na widmo fotoluminescencji monowarstwy WSSe

Widma fotoluminescencji monowarstwy WSSe zamkniętej w hBN, zmierzone w temperaturze 5 K, dla czterech wybranych mocy pobudzania (1 μ W, 10 μ W, 100 μ W oraz 1 mW), przedstawiono na rys. 5.5 (a). Aby określić liczbę nośników tworzących obserwowane kompleksy ekscytonowe, przeanalizowano ewolucję intensywności linii emisyjnych, oznaczonych jako X, T, T^I oraz $T_{E''(T)}^D$ w funkcji mocy lasera pobudzającego [rys. 5.5(b)]. Zależności te pozwalają odróżnić kompleksy złożone z pojedynczej pary elektron–dziura takich jak ekscytony i triony od biekscytonów, które wykazują kwadratową zależność intensywności pików od mocy pobudzania [142, 159]. Zmiana widm fotoluminescencji w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych została szczegółowo opisana w sekcji 1.5.

W celu przeanalizowania zmian intensywności poszczególnych linii ekscytonowych, konieczne było dopasowanie funkcji Lorentza do każdej linii. Pozwoliło to na precyzyjne wyznaczenie całkowitych intensywności jako pola pod odpowiednimi krzywymi.



Rysunek 5.5. (a) Znormalizowane względem mocy pobudzenia oraz czasu akumulacji widma fotoluminescencji ML WSSe zamkniętej w hBN, zmierzone w temperaturze 5 K, dla czterech różnych mocy lasera o energii 2,41 eV, z zaznaczonymi kompleksami ekscytonowymi. (b) Zależność intensywności różnych kompleksów ekscytonowych w funkcji mocy pobudzenia. Przerywana czarna linia prezentuje zmianę liniową i została dodana dla łatwiejszej oceny charakteru prezentowanych zależności.

Pomimo, że na rys. 5.5 (a) przedstawiono jedynie cztery przykładowe widma, dopasowania wykonano dla pełnego zestawu piętnastu widm zarejestrowanych dla kolejnych wartości mocy. W każdym przypadku widmo składało się z czterech składowych, do których dopasowano równocześnie cztery funkcje Lorentza. Dzięki temu dla każdej mocy uzyskano dokładne wartości zintegrowanych intensywności odpowiadające poszczególnym kompleksom ekscytonowym. Należy zaznaczyć, że intensywność piku oznaczonego T_{E''(Γ)}^D mogła zostać wiarygodnie określona jedynie dla sześciu najniższych mocy pochodzących z zakresu od 1 μW do 300 μW, ponieważ dla większych jej wartości, pole pod tą krzywą staje się zbyt małe w porównaniu z linią T^I, uniemożliwiając poprawne dopasowanie. Zintegrowana intensywność wszystkich obserwowanych linii emisyjnych charakteryzuje się zależnościami w przybliżeniu liniowymi. Aby ilościowo przeanalizować charakter przebiegów przedstawionych na rys. 5.5 (b), dopasowano zależność potęgową:

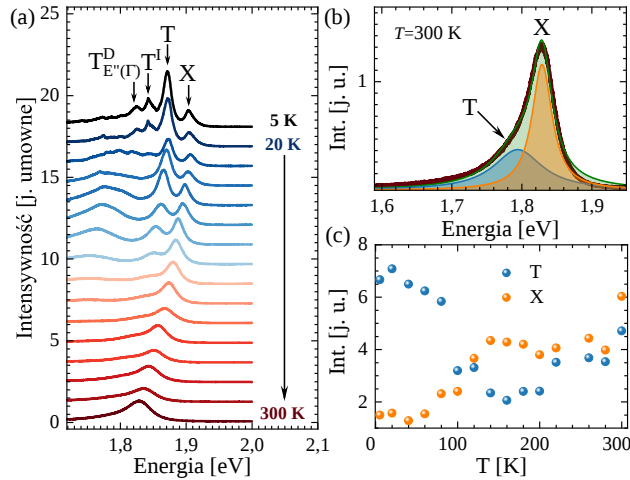
$$I = c P^\beta, \quad (5.2)$$

gdzie I jest zintegrowaną intensywnością danej linii emisyjnej, P mocą pobudzenia, natomiast β wykładnikiem potęgowym określającym charakter zależności $I(P)$ (por. sekcja 1.5). Parametr c jest współczynnikiem proporcjonalności i ma wyłącznie charakter skalujący, dlatego nie jest dalej analizowany. Otrzymane wartości β wynoszą

odpowiednio $1,0423 \pm 0,0040$ dla X; $0,941 \pm 0,013$ dla T; $1,213 \pm 0,010$ dla T^I oraz $1,18 \pm 0,15$ dla $T_{E''(T)}^D$. Wartości te są zbliżone do jedności, co wskazuje na w przybliżeniu liniową zależność intensywności od mocy pobudzenia, charakterystyczną dla kompleksów ekscytonowych składających się z pojedynczej pary elektron–dziura ($e-h$). Warto również zauważyć, że oprócz linii odpowiadających swobodnemu ekscytonowi i trionowi, na rys. 5.5 (a) widoczna jest cała grupa dodatkowych stanów, tworzących szerokie pasmo w widmie fotoluminescencji o energii poniżej 1,8 eV. Piki te wykazują subliniową zależność intensywności od mocy pobudzenia, co pozwala przypisać je emisji związanej z defektami strukturalnymi. Podobne linie obserwowano w WS_2 [62, 93, 140, 170, 184, 185, 310, 311] oraz WSe_2 [93, 95, 110, 135, 186, 187].

5.3.2 Wpływ temperatury na widmo fotoluminescencji WSSe

Na rysunku rys. 5.6 (a) przedstawiono widma fotoluminescencji monowarstwy WSSe zamkniętej w hBN zmierzone przy mocy pobudzenia równej 50 μ W w funkcji temperatury w zakresie od 5 K do temperatury pokojowej ($T=300$ K).



Rysunek 5.6. (a) Temperaturowa ewolucja widm fotoluminescencji zmierzonych dla ML WSSe zamkniętej w hBN przy pobudzeniu światłem lasera o energii 2,41 eV i mocy 50 μ W. Widma rejestrowano co 20 K. (b) Widmo fotoluminescencji badanej ML WSSe w temperaturze pokojowej. Kolorowe krzywe Lorentza (pomarańczowa i niebieska) przedstawiają dopasowania do linii X i T, odpowiednio; krzywa zielona odpowiada dopasowaniu łącznemu (suma obu składowych). (c) Zależności temperaturowe całkowitych intensywności linii X i T.

Wzrost temperatury prowadzi do zmniejszania intensywności linii oznaczonych T^I oraz $T_{E''(T)}^D$, które przestają być widoczne w widmie fotoluminescencji dla temperatur powyżej 60 K. Podobny efekt był obserwowany dla dichalkogenków metali przejściowych takich jak WS_2 [140, 145, 169], WSe_2 [95, 169] czy MoS_2 [169], gdzie pasma

oznaczane L zanikały w temperaturze powyżej 40 K [95]. Zostało to szczegółowo opisane we wstępie do niniejszej rozprawy doktorskiej 1.6. Zarówno linia X jak również T pozostają widoczne w całym badanym zakresie temperatur, aż do temperatury pokojowej [rys. 5.6 (a)]. Analogiczne trendy obserwowano wcześniej w monowarstwach WSe₂ [312, 313] i WS₂ [140, 145, 169]. Do około 100 K trion charakteryzuje się większą intensywnością niż ekscyton, natomiast powyżej tej temperatury ekscyton zaczyna dominować w widmie fotoluminescencji. Jednocześnie intensywność linii T maleje szybciej niż intensywność X, co jest typowym efektem w TMD [96, 140]. Wzrost temperatury zwiększa energię kinetyczną nośników, co obniża efektywność wiązania dodatkowego elektronu z ekscytonem i w konsekwencji redukuje prawdopodobieństwo formowania trionu. Przy wyższej temperaturze rośnie również prawdopodobieństwo jego dysocjacji. Dodatkowo wzrasta udział procesów nieradiacyjnych, co prowadzi do dalszego spadku intensywności emisji trionu [96, 140].

W temperaturze równej 5 K różnica energii pomiędzy liniami oznaczonymi X i T w badanej ML WSSe wynosi około 32 meV [rys. 5.6 (a)]. W celu określenia znaku obserwowanego trionu zasadne jest odniesienie tej wartości do monowarstw materiałów „rodziców”, tj. WSe₂ oraz WS₂. W ML WSe₂ obserwuje się zarówno triony dodatnio naładowane (T⁺), jak i ujemne (T⁻), przy czym ich obecność zależy od poziomu domieszkowania badanej ML, który może być kontrolowany za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego [109, 133, 143, 144, 146, 314]. Dla ML WSe₂ umieszczonych na podłożu krzemowym energie wiązania trionu ujemnie naładowanego (E_{T-}^b) mieszczą się w zakresie od 30–40 meV [312, 314]. Po zamknięciu ML WSe₂ pomiędzy płatkami hBN możliwa staje się obserwacja struktury subtelnej trionu ujemnego, odpowiadającej stanom singletowemu (T^S) i trypletowemu (T^T). Stany te są rozdzielone energetycznie o około 6 meV i zlokalizowane odpowiednio około 29 oraz 35 meV poniżej X [133, 143, 144, 146]. Dla porównania, dodatni trion w monowarstwie WSe₂ charakteryzuje się mniejszą energią wiązania (E_{T+}^b), wynoszącą około 20–30 meV w monowarstwach umieszczonych bezpośrednio na tlenku krzemu [314] oraz około 21 meV po zamknięciu w hBN [133, 146]. Choć w prostych modelach energie wiązania trionów dodatniego i ujemnego są porównywalne i wynoszą (26 ± 1) meV, to w warunkach eksperymentalnych E_{T-}^b jest wyraźnie większa i może być wyznaczona jako średnia z położeń składowych rozszczepionego dubletu T^S i T^T [109, 133, 143, 146]. Fakt ten wskazuje, że obserwowana linia T w ML WSSe nie może być przypisana T⁺ [rys. 5.6 (a)].

Analogiczne zachowanie obserwuje się w monowarstwach WS₂ zamkniętych w płat-

kach hBN, dla których energia wiązania ujemnego trionu mieści się w zakresie od 30 do 34 meV oraz obserwuje się charakterystyczne rozszczepienie struktury subtelnej na stany T^T i T^S [141, 145]. Energie wiązania T^T i T^S wynoszą odpowiednio 30,5 meV i 37 meV, przy ich rozszczepieniu rzędu 6,5 meV [141, 142]. Naturalne domieszkowanie typu n w monowarstwach WS_2 skutecznie utrudnia obserwację trionu dodatnio naładowanego, w związku z czym w typowych eksperymentach fotoluminescencji rejestrowane są głównie T^- . Uzyskanie stabilnej emisji T^+ wymaga silnego domieszkowania na typ p [315].

Analiza energii wiązania trionów ujemnych i dodatnich w monowarstwach WSe_2 oraz WS_2 wskazuje, że linia T widoczna na rys. 5.6 (a) oraz rys. 5.5 (a) odpowiada emisji z ujemnie naładowanego trionu, gdyż jej energia wiązania wynosząca około 32 meV, jest zbliżona do wartości raportowanych dla trionów ujemnie naładowanych w tych materiałach [133, 141, 145, 146, 314]. Schemat ułożenia nośników dla trionu ujemnie naładowanego został przedstawiony na rys. 1.19 we wstępie do niniejszej rozprawy doktorskiej. Dodatkowym argumentem potwierdzającym tę identyfikację linii T jako ujemnie naładowanego trionu są wyniki pomiarów w polu magnetycznym przyłożonym prostopadle do płaszczyzny próbki ($B_\perp$). Obserwacja podwójnej struktury linii T przy $B_\perp = 30$ T (zob. rys. 5.9) jest charakterystyczna dla T^- w monowarstwach WSe_2 i WS_2 [142, 143, 145, 316]. Szczegółowa analiza tej struktury zostanie przedstawiona w sekcji 5.5.

Widmo monowarstwy WSSe zmierzone w temperaturze pokojowej przedstawiono na rys. 5.6 (b). W niższych energiach widoczne jest wyraźne poszerzenie linii, co wskazuje na obecność dwóch nakładających się rezonansów. Interpretacja ta jest uzasadniona, ponieważ w niskiej temperaturze ($T = 5$ K) różnica energii pomiędzy X i T wynosi 32 meV, a ich intensywności są duże, co pozwala jednoznacznie rozróżnić obie linie. Z tego powodu w całym badanym zakresie temperatur dopasowywano dwie funkcje Lorentza, aby wyznaczyć intensywności linii X i T . Można wnioskować, że w monowarstwie stopu WSSe energie wiązania tych kompleksów ekscytonowych (rzędu setek meV dla ekscytonu neutralnego i dziesiątek meV dla trionu) są dostatecznie duże, aby zapobiec ich termicznej dysocjacji nawet w temperaturze pokojowej, podobnie jak w WSe_2 i WS_2 [95, 140]. Dodatkowo w monowarstwach TMD opartych na bazie wolframu obecność linii odpowiadającej trionowi aż do temperatury pokojowej, była dotychczas najczęściej obserwowana dla trionów ujemnie naładowanych [95, 140, 145].

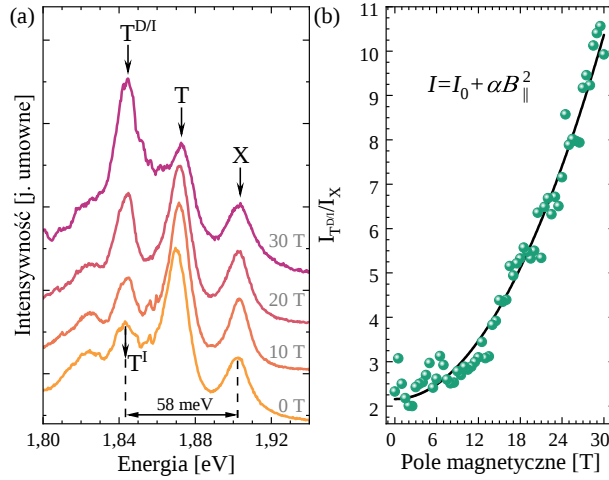
Rysunek 5.6 (c) przedstawia ewolucję całkowitej intensywności linii X i T w funkcji temperatury. Intensywność trionu zmniejsza się kilkukrotnie przy wzro-

ście temperatury od 10 K do 300 K, natomiast intensywność ekscytonu neutralnego rośnie w tym zakresie około sześciokrotnie. Wzrost intensywności X wraz ze wzrostem temperatury w ML WSSe zamkniętej w hBN świadczy o tym, że najniższy stan energetyczny w tym materiale jest optycznie zabroniony, co oznacza, że WSSe należy do grupy tak zwanych ciemnych ML podobnie jak WSe₂ oraz WS₂ [62, 93, 103, 110, 136, 138, 141–144, 146, 149, 191, 196, 198, 317–319]. Mechanizm temperaturowej zmiany obsadzeń pomiędzy stanem ciemnym i jasnym, odpowiedzialny za obserwowaną ewolucję intensywności ekscytonu neutralnego w funkcji temperatury, został szczegółowo omówiony w sekcji 1.6. Dodatkowym potwierdzeniem tej klasyfikacji są wyniki pomiarów w polu magnetycznym (sekcje 5.4 i 5.5), prowadzące do identyfikacji kompleksów ekscytonowych oznaczonych jako T^D, T^I oraz T^D_{E''(Γ)}.

5.4 Pojaśnianie ciemnego trionu w monowarstwie WSSe

W celu zweryfikowania, czy w monowarstwie WSSe zamkniętej w hBN występują ciemne kompleksy ekscytonowe przeanalizowano ewolucję niskotemperaturowego ($T=4,2$ K) widma fotoluminescencji w polach magnetycznych o indukcji do $B_{||}=30$ T. Obserwacja emisji ze stanów optycznie zabronionych staje się możliwa dzięki mieszanii stanów ciemnych z jasnymi np. pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki ($B_{||}$) [93, 134, 139, 142, 191, 320]. Zjawisko "pojaśniania" optycznie zabronionych kompleksów w polu magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie próbki zostało dokładnie opisane w sekcji 1.7 niniejszej rozprawy doktorskiej.

Widma fotoluminescencji dla czterech wybranych wartości indukcji pola magnetycznego, $B_{||} = 0$ T, 10 T, 20 T oraz 30 T, przedstawiono na rys. 5.7 (a). W zerowym polu magnetycznym ($B_{||} = 0$ T) w widmie fotoluminescencji pojawia się linia T^I, odpowiadająca pędowo zabronionemu między-dolinowemu trionowi ujemnemu (zob. rys. 1.19, gdzie przedstawiono konfigurację nośników w paśmie walencyjnym i paśmie przewodnictwa dla T^I). Choć taki kompleks w idealnym kryształ nie jest aktywny optycznie z powodu niespełnienia reguły zachowania pędu dla pary $e-h$, jego emisja staje się możliwa dzięki obecności defektów krystalicznych. Defekty dostarczają brakującego wektora falowego, co pozwala na rekombinację i pojawienie się sygnału T^I nawet bez przyłożonego pola magnetycznego.



Rysunek 5.7. (a) Widma fotoluminescencji zmierzone w niskiej temperaturze ($T = 4,2\text{ K}$) dla ML WSSe zamkniętej w płatkach hBN, dla czterech wybranych $B_{\parallel}$. Widma znormalizowano do intensywności linii X. (b) Zależność stosunku intensywności linii $T^{I/D}$ do linii X, $I_{T^{I/D}}/I_X$ w funkcji $B_{\parallel}$. Ciągła czarna krzywa przedstawia dopasowanie kwadratowe zgodnie z równaniem $I = \alpha B_{\parallel}^2$. Widma zarejestrowano przy energii pobudzenia $2,41\text{ eV}$ i mocy $50\text{ }\mu\text{W}$. Indukcja pola magnetycznego była zmieniana ze skokiem $0,5\text{ T}$.

Zwiększanie wartości $B_{\parallel}$ prowadzi do wyraźnego wzrostu intensywności linii T^I , podczas gdy intensywności pozostałych linii pozostają praktycznie niezmienione w całym zakresie badanych pól [rys. 5.7 (a)]. W monowarstwach WSe₂ [93, 134, 191, 320] i WS₂ [141–144, 150] obserwowane wcześniej stany aktywowane przez pole $B_{\parallel}$ obejmują: ciemny ekscyton neutralny (X^D), szary ekscyton neutralny (X^G) oraz spinowo zabroniony wewnątrz-dolinowy ujemnie naładowany trion (T^D). Na zasadzie analogii linia, której intensywność w monowarstwie WSSe rośnie wraz ze wzrostem pola magnetycznego, powinna odpowiadać jednemu z wyżej wymienionych ciemnych kompleksów ekscytonowych.

Identyfikację tego rezonansu rozpoczęto od analizy jego położenia energetycznego względem neutralnego ekscytonu o energii około $1,904\text{ eV}$. Różnica energii pomiędzy liniami X i T^I wynosi około 57 meV , co zostało również zaznaczone na rys. 5.7 (a). W dichalkogenkach metali przejściowych, takich jak WSe₂ i WS₂, różnica energii pomiędzy jasnym a ciemnym ekscytonem neutralnym wynosi typowo około 40 meV [93, 134, 141–144, 150, 191, 320]. Obserwowana w niniejszej pracy wartość $\Delta E = 57,87 \pm 0,11\text{ meV}$ dla monowarstwy WSSe jest zatem zbyt duża, aby przypisać analizowany rezonans X^D lub X^G . Wartość ta jest natomiast zgodna z odległością energetyczną pomiędzy jasnym ekscytonem neutralnym a spinowo zabronionym wewnątrz-dolinowym trionem ujemnym (T^D), raportowaną w monowarstwach WSe₂ ($54\text{--}60\text{ meV}$) [134, 143, 144, 150, 320] oraz w WS₂ (57 meV) [141, 142]. W związku z tym

wzrost intensywności linii T^I utożsamiamy z wyjaśnieniem się spinowo zabronionego wewnątrz-dolinowego ujemnie naładowanego trionu oznaczonego T^D . Jak omówiono we wstępie do niniejszej rozprawy doktorskiej w sekcji 1.3, kompleksy T^I i T^D mają identyczny układ nośników, a różnią się jedynie tym, która para $e-h$ bierze udział w procesie rekombinacji. Z tego względu w pierwszym przybliżeniu ich energie powinny być zdegenerowane [143]. Zatem pojawienie się linii T^D dokładnie w tej samej energii co T^I w ML WSSe jest spójne zarówno z teorią, jak i wcześniejszymi obserwacjami przeprowadzonymi w WSe₂ [143, 144, 150] i WS₂ [141, 142].

Przypisanie linii T^D spinowo zabronionemu, wewnątrz-dolinowemu trionowi ujemnemu potwierdzono na podstawie analizy zmiany jej intensywności w funkcji pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki. W tym celu dla każdego widma fotoluminescencji, rejestrowanego dla kolejnych wartości pól magnetycznych ze skokiem 0,5 T, dopasowano funkcję Lorentza do rezonansu oznaczonego jako $T^{D/I}$ i wyznaczono jego całkowitą intensywność jako pole pod krzywą dopasowania. Analogiczną procedurę zastosowano dla linii X, otrzymując intensywność I_X . Następnie wartości intensywności ciemnego trionu ($T^{D/I}$) znormalizowano, dzieląc je przez I_X , która nie zmieniała się znacząco w funkcji pola magnetycznego. Taka procedura pozwala usunąć fluktuacje sygnału fotoluminescencji pojawiające się podczas pomiarów w polu magnetycznym i kompensuje zmiany całkowitej intensywności widma związane z efektem Faradaya. Dzięki temu otrzymana zależność od $B_{||}$ odzwierciedla wyłącznie rzeczywistą ewolucję intensywności $T^{D/I}$.

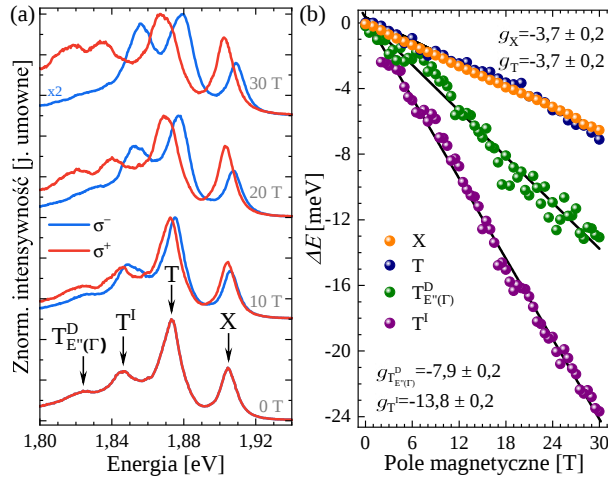
Całkowita intensywności linii ciemnego trionu powinna rosnąć kwadratowo wraz z $B_{||}$ jak opisano dokładnie we wstępie do niniejszej rozprawy doktorskiej 1.7 oraz raportowano w literaturze [93, 139, 142, 191]. Na rysunku rys. 5.7 (b) przedstawiono stosunek intensywności linii $I_{T^{D/I}}$ do I_X w funkcji $B_{||}$. Do otrzymanych danych dopasowano kwadratową zależność w postaci

$$I = I_0 + \alpha B_{||}^2, \quad (5.3)$$

gdzie I_0 odpowiada intensywności linii T^I bez pola magnetycznego ($B_{||}=0$ T) natomiast α jest parametrem dopasowania [93, 139, 142, 191]. Jak pokazano na rys. 5.7 (b), dane eksperymentalne są dobrze opisane przyjętą zależnością, z parametrem $\alpha = (9,12 \pm 0,18) \times 10^{-3} \text{ T}^{-2}$. Potwierdza to charakterystyczne dla ciemnych trionów wyjaśnianie w polu magnetycznym, związane z kwadratowym wzrostem intensywności w funkcji pola $B_{||}$.

5.5 Efekt Zeemana w monowarstwie WSSe

Kolejną metodą identyfikacji kompleksów ekscytonowych w monowarstwie WSSe zamkniętej w hBN jest analiza wartości g -czynnika związanego z efektem Zeemana. Przyłożenie pola magnetycznego prostopadle ($B_{\perp}$) do płaszczyzny ML powoduje rozszczepienie każdej linii emisyjnej na dwie składowe o przeciwnych polaryzacjach kołowych ($\sigma^{\pm}$). Miarą tego rozszczepienia jest g -czynniki, który stanowi narzędzie do identyfikacji poszczególnych kompleksów ekscytonowych. We wstępie do niniejszej rozprawy doktorskiej 1.8 opisano szczegółowo ten efekt oraz fenomenologiczny model pozwalający rozróżniać kompleksy ekscytonowe na podstawie wartości efektywnego g -czynnika danej linii emisyjnej [171].



Rysunek 5.8. (a) Widma fotoluminescencji rozdzielone ze względu na polaryzacje kołowe dla ML WSSe zamkniętej w hBN, zmierzone w temperaturze $T=4,2$ K dla wybranych wartości $B_{\perp}$. Kolor czerwony (niebieski) odpowiada ortogonalnym polaryzacjom kołowym σ^+ (σ^-). Widma przesunięto w pionie dla czytelności. (b) Różnica energii między dwoma kołowo spolaryzowanymi, rozszczepionymi składowymi przejściami X, T, T^I oraz $T_{E''(\Gamma)}^D$ w funkcji $B_{\perp}$. Linie ciągłe przedstawiają dopasowania zgodnie z równaniem opisanym w tekście. Widma zarejestrowano przy energii pobudzenia 2,41 eV i mocy lasera równej 50 μ W. Indukcja pola magnetycznego była zmieniana o 0,5 T.

W celu określenia wartości g -czynnika linii emisyjnych oznaczonych X, T, T^I i $T_{E''(\Gamma)}^D$ na rys. 5.8 (a), zbadano ewolucję niskotemperaturowego ($T=4,2$ K) widma fotoluminescencji w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym prostopadle do płaszczyzny próbki o indukcji do $B_{\perp} = 30$ T. Widma fotoluminescencji dla czterech wybranych wartości indukcji pola magnetycznego ($B_{\perp} = 0$ T, 10 T, 20 T oraz 30 T), przedstawiono na rys. 5.8 (a). Wszystkie obserwowane linie emisyjne ulegają rozszczepieniu Zeemana na dwie składowe $\sigma^{\pm}$. Wielkość tego rozszczepienia różni się dla poszczególnych rezonansów. Na rys. 5.8 (b) przedstawiono zależność różnicy

energii składowych $\sigma^\pm$, (oznaczonej jako ΔE) dla czterech badanych kompleksów ekscytonowych. Z definicji efektu Zeemana, różnica energii w polu przyłożonym prostopadle do płaszczyzny badanej próbki spełnia zależność

$$\Delta E(B_\perp) = E_{\sigma^+} - E_{\sigma^-} \quad (5.4)$$

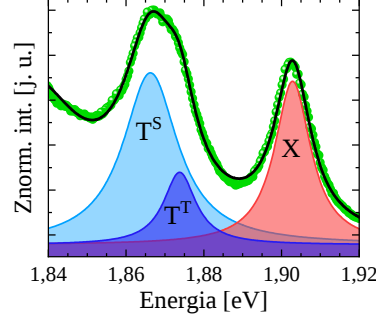
i może być ona również zapisana jako

$$\Delta E(B_\perp) = g\mu_B B_\perp, \quad (5.5)$$

gdzie g oznacza efektywny g -czynniki analizowanego kompleksu ekscytonowego, a μ_B to magneton Bohra. Aby wyznaczyć g -czynniki dla danej linii emisyjnej, do danych eksperymentalnych dopasowano modelową zależność w postaci 5.5. Współczynnik kierunkowy dopasowanej prostej odpowiada wartości g -czynnika. Dopasowania modelowych zależności liniowych przedstawiono na rys. 5.8 (b) jako czarne linie.

Otrzymane g -czynniki dla X oraz T są równe $-3,7 \pm 0,2$. Wartość g -czynnika X mieści się pomiędzy średnimi wartościami raportowanymi dla ML WSe₂ i WS₂, które wynoszą odpowiednio około $-4,2$ [143, 146, 300, 321, 322] oraz $-3,5$ [142]. Jeśli chcemy porównać wyznaczony w tej pracy efektywny g -czynniki trionu z wartościami raportowanymi w literaturze, należy zauważyć, że zarówno w monowarstwach WS₂, jak i WSe₂ zamkniętych w hBN obserwuje się wyraźną strukturę subtelną linii T [133, 141–146], wynikającą z istnienia dwóch stanów: singletowego T^S oraz trypletowego T^T. W monowarstwach WS₂ wartości g -czynników T^S i T^T wynoszą odpowiednio $-4,0$ i $-3,9$, natomiast w WSe₂ $-4,1$ i $-4,2$ [103, 142, 146, 171, 202, 323]. W przypadku ML WSSe nie było możliwe osobne wyznaczenie g -czynników dla stanów T^S i T^T, ponieważ w polach magnetycznych o indukcji poniżej $B_\perp = 20$ T składowe te nakładają się i tworzą superpozycję sygnałów, obserwowaną jako jeden rezonans oznaczony jako T, o zwiększonej szerokości połówkowej. Przyczyną tego efektu jest większa szerokość linii odpowiadających ekscytonowi neutralnemu i trionowi w monowarstwie WSSe zamkniętej w hBN, wynikająca z niższej jakości krystalicznej próbki w porównaniu z monowarstwami WS₂ i WSe₂. Zagadnienie to zostało szczegółowo omówione na podstawie analizy szerokości X w sekcji 5.2. W związku z tym możliwe było jedynie wyznaczenie efektywnego g -czynnika dla całej linii T, którego wartość wynosi $g = -3,7 \pm 0,2$. Dopiero w silnym polu magnetycznym $B_\perp = 30$ T w składowej σ^+ widoczna jest wyraźna podwójna struktura linii T (rys. 5.9), co potwierdza obecność dwóch stanów T^S i T^T, również w mo-

nowarstwie stopu WSSe. Dla $B_{\perp} = 20$ T [rys. 5.8 (a)] zarys tej struktury jest już zauważalny, jednak rozdzielanie obu składowych nie jest jeszcze wystarczające do ich jednoznacznego wyodrębnienia.



Rysunek 5.9. Widmo fotoluminescencji spolaryzowanej kołowo σ^+ ML WSSe zmierzone w $B_{\perp} = 30$ T. Kolorowe krzywe Lorentza odpowiadają dopasowaniom do linii X, T^T oraz T^S , natomiast czarna krzywa przedstawia ich sumaryczne dopasowanie.

Analogiczne zachowanie raportowano wcześniej w monowarstwach WS_2 [304]. Bez pola magnetycznego obsadzenia dolin $K^{\pm}$ są jednakowe, w związku z czym intensywności T^S i T^T są bardzo podobne, a obie składowe pozostają nierozróżnialne w widmie fotoluminescencji [rys. 5.8 (a)]. Przyłożenie pola magnetycznego $B_{\perp}$ prowadzi do polaryzacji dolin w wyniku efektu Zeemana, wskutek czego jedna z nich (dolina K^+) staje się energetycznie korzystniejsza i charakteryzuje się większym prawdopodobieństwem obsadzenia nośnikami. W takich warunkach rekombinacja trionu, w którym oba elektrony i dziura znajdują się w tej samej dolinie T^S , staje się bardziej prawdopodobna niż rekombinacja T^T , wymagająca udziału dodatkowego elektronu znajdującego się w dolinie K^- . W efekcie intensywność linii T^S rośnie wraz z $B_{\perp}$, podczas gdy intensywność T^T pozostaje niemal niezmienną. Dzięki temu, w silnym polu magnetycznym ($B_{\perp} = 30$ T) możliwa jest bezpośrednia obserwacja subtelnej struktury linii T (rys. 5.9).

W celu szczegółowej analizy struktury subtelnej trionu do rezonansu oznaczonego jako T w widmie fotoluminescencji spolaryzowanej kołowo σ^+ , zmierzonym w polu magnetycznym $B_{\perp} = 30$ T (rys. 5.9), dopasowano dwie funkcje Lorentza. Na tej podstawie wyznaczono rozszczepienie energetyczne pomiędzy składowymi T^S i T^T , które wynosi $7,53 \pm 0,32$ meV. Wartość ta jest zgodna z danymi literaturowymi raportowanymi dla ML $WS_{0,6}Se_{1,4}$ [218], WSe_2 (6–7 meV) [133, 306, 307] oraz WS_2 (7–8 meV) [145, 324]. Obserwowana struktura subtelna linii T w silnych polach magnetycznych stanowi dodatkowy dowód na ujemny charakter tego kompleksu, ponieważ podobne rozszczepienie singlet–tryplet jest raportowane jedynie

dla ujemnych trionów w monowarstwach WSe₂ i WS₂ [142, 143, 145, 316]. W przypadku trionów dodatnio naładowanych struktura subtelna typu singlet–tryplet nie występuje ze względu na silne rozszczepienie spinowo-orbitalne pasma walencyjnego, przekraczające 400 meV w TMD opartych na bazie wolframu [79]. Zgodnie z tym przewidywaniem, w monowarstwach WSe₂ i WS₂ nie obserwuje się struktury subtelnej dodatnich trionów [133, 171, 314].

Dla linii T^I i T^D_{E''(Γ)} g -czynniki wyznaczone na podstawie zależności 5.5 przedstawionych na rysunku [rys. 5.8 (b)] są znacznie większe w porównaniu z g -czynnikiem neutralnego i naładowanego ekscytonu jasnego. Wynoszą one odpowiednio $-13,8 \pm 0,2$ oraz $-7,9 \pm 0,2$ dla T^I i T^D_{E''(Γ)}. Ponieważ g -czynniki linii oznaczonej T^D_{E''(Γ)} jest równy około -8, przypisujemy tę linię do repliki fononowej linii T^D (ciemnego wewnątrz-dolinowego trionu ujemnego zabronionego spinowo). Przejścia zabronione spinowo zgodnie z literaturą charakteryzują się wartością g -czynnika wynoszącą około -8 w WSe₂ i WS₂ [62, 142, 144, 146, 171, 300, 309, 322, 325].

Takie przejście wymaga zmiany spinu elektronu znajdującego się w najniższym stanie pasma przewodnictwa, co jest procesem optycznie zabronionym. Rekombinacja promienista może jednak zajść, jeśli układ sprzęgnie się z dodatkowym stopniem swobody obecnym w kryształach, takim jak fonon o odpowiedniej symetrii lub defekt krystaliczny, które umożliwiają zmianę spinu i tym samym pozwalają na spełnienie reguł wyboru. W monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych rolę tę pełni chiralny fonon E'' z punktu Γ, który umożliwia wewnątrz-dolinowy obrót spinu elektronu poprzez przejście do stanu wirtualnego, dozwolone jedynie dla fononów o odpowiedniej reprezentacji nieprzywiedlnej [142, 144, 309].

Analizy przeprowadzone dla WS₂ [142] oraz WSe₂ [62, 142, 144, 146, 171, 300, 309, 322] wykazały, że fonon E''(Γ), należący do reprezentacji (Γ₅) [326], spełnia te warunki i umożliwia emisję z ciemnego trionu. Jeżeli policzymy różnice energii pomiędzy linią oznaczoną jako T^I(T^D) oraz T^D_{E''(Γ)} możemy wyznaczyć energie fononu E''(Γ) i będzie ona równa 28 meV. Energia fononu E''(Γ) w monowarstwie WS₂ wynosi 36 meV [142] natomiast w WSe₂ 21 meV [150]. Wyznaczona wartość energii fononu w ML WSSe równa 28 ± 5 meV jest bardzo bliska oczekiwanej wartości równej 30 meV robiąc założenie liniowej zależności energii fononu od względnego stosunku atomów S/Se w monowarstwie stopu WS_{2x}Se_{2(1-x)}. Podobne założenie zostało zrobione podczas wyznaczania energii ekscytonu w monowarstwie WSSe w odniesieniu do energii ekscytonu w WSe₂ i WS₂ (5.1). Zauważmy, że fonon E''(Γ) nie może zostać zaobserwowany w standardowym eksperymencie rozpraszania ramanowskiego [219, 327], który

wymaga, aby pole elektryczne fali padającej było prostopadłe do płaszczyzny ML. Natomiast pojawienie się replik fononowych w widmach fotoluminescencji umożliwia wyznaczenie energii fononów, które są nieaktywne w eksperymentach ramanowskich.

Ostatecznie, zgodnie z modelem fenomenologicznym opisanym we wstępie do niniejszej rozprawy doktorskiej (sekcja 1.8), możliwa jest jednoznaczna identyfikacja kompleksów ekscytonowych obserwowanych w niskotemperaturowym widmie fotoluminescencji monowarstwy WSSe na podstawie wartości g -czynnika:

- (i) jasne kompleksy, charakteryzujące się g -czynnikiem bliskim -4. W przypadku monowarstwy WSSe otrzymano wartość równą $-3,7 \pm 0,2$ zarówno dla ekscytonu neutralnego jak i trionu.
- (ii) ciemne kompleksy zabronione spinowo, dla których model przewiduje g -czynniki równe około -8. W ML WSSe dla linii oznaczonej $T_{E''(T)}^D$ uzyskano wartość $-7,9 \pm 0,2$, co potwierdza, że jest to replika fononowa ciemnego wewnątrz-dolinowego trionu ujemnego.
- (iii) ciemne kompleksy zabronione pędowo charakteryzujące się, zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi, wartością g -czynnika bliską -14. Dla linii oznaczonej T^I otrzymano wartość $-13,8 \pm 0,2$, co jednoznacznie wskazuje na między-dolinowy ciemny trion ujemny zabroniony ze względu na pęd.

Otrzymane wartości są bardzo zbliżone do przewidywań przedstawionych w pracy [171], co dodatkowo potwierdza poprawność przypisania poszczególnych kompleksów ekscytonowych w monowarstwie WSSe.

5.6 Wnioski

Podsumowując w niniejszym rozdziale na podstawie pomiaru widm fotoluminescencji zbadano odpowiedź optyczną monowarstwy WSSe o względnym stosunku S/Se równym 57/43 znajdującej się na podłożu krzemowym SiO₂/Si oraz zamkniętej w hBN. Okazuje się, że monowarstwa WSSe należy do grupy tzw. „ciemnych” monowarstw, podobnie jak jej „rodzice”, czyli monowarstwy WS₂ i WSe₂. Oznacza to, że stan podstawowy w tym materiale jest optycznie nieaktywny. Zbadanie ewolucji widm fotoluminescencji w polu magnetycznym prostopadłe i równoległe do płaszczyzny próbki pozwoliło zidentyfikować poszczególne linie emisyjne jako odpowiednie kompleksy ekscytonowe. Są to neutralny jasny ekscyton, jasny i ciemny (zabroniony ze

względu na spin i moment pędu) ujemnie naładowany ekscyton oraz replikę fononową ciemnego zabronionego ze względu na spin ujemnie naładowanego trionu. Otrzymane wyniki pokazują, że stopy dichalkogenków metali przejściowych, takie jak WSSe, stanowią obiecującą platformę materiałową, w której możliwe jest kontrolowane strojenie energii przejść optycznych poprzez modyfikację składu chemicznego. Może to znacząco rozszerzyć zakres zastosowań materiałów dwuwymiarowych w optoelektronice i technologiach kwantowych.

Rozdział 6

Eksperymentalna i teoretyczna analiza g -czynników w monowarstwach stopów MoWSe₂

W niniejszym rozdziale przedstawiono badania właściwości optycznych monowarstw Mo_xW_{1-x}Se₂ zamkniętych w hBN dla różnych koncentracji atomów molibdenu x w stopie. Na podstawie widm fotoluminescencji, mierzonych w niskiej temperaturze 10 K, w polach magnetycznych o indukcji do 30 T, przyłożonych prostopadle do płaszczyzny próbki, wyznaczono g -czynniki ekscytonów neutralnych oraz naładowanych. Otrzymane wartości g -czynnika trionu mieszczą się w zakresie od około $-3,5$ do -5 , natomiast g -czynniki ekscytonu neutralnego zmieniają się w znacznie szerszym przedziale, od około -4 do nawet -10 , w zależności od względnego stosunku atomów Mo/W w stopie. Zaobserwowana zależność g -czynnika ekscytonu neutralnego od składu stopu MoWSe₂ została potwierdzona obliczeniami ab initio, które ujawniają mikroskopowy mechanizm modyfikacji g -czynnika w monowarstwie MoWSe₂, który jest związany z mieszaniami stanów pasma przewodnictwa pochodzących z punktów K i Q pierwszej strefy Brillouina.

6.1 Próbki MoWSe₂

W tym rozdziale przedstawiono właściwości monowarstw Mo_xW_{1-x}Se₂ zamkniętych pomiędzy płatkami hBN. Badania właściwości optycznych przeprowadzono dla pięciu różnych stosunków atomów molibdenu i wolframu w stopie. Kryształy objętościowe użyte do eksfoliacji monowarstw, o rzeczywistych stężeniach molibdenu równych 0,23; 0,46; 0,68 oraz 0,85 zostały zakupione w firmie HQ Graphene. Jeden z badanych kryształów objętościowych, o względnym stosunku atomów Mo/W równym 49/51, został otrzymany w ramach współpracy z grupą prof. Zdenka Sofera z Uniwersytetu

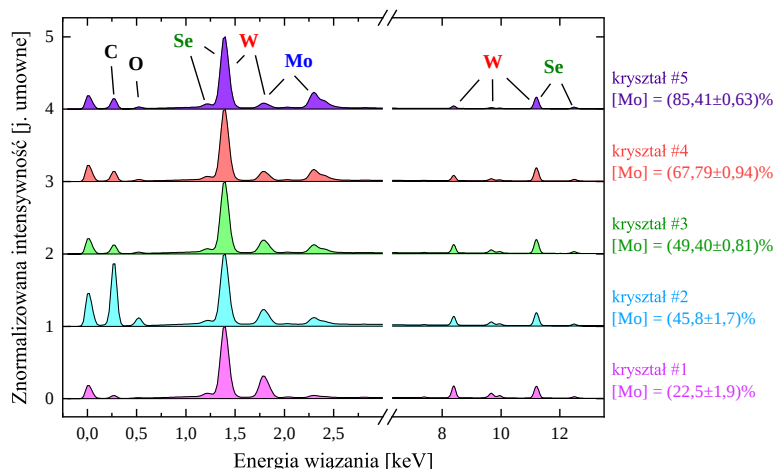
Chemii i Technologii w Pradze, metodą transportu chemicznego w fazie gazowej (CVT). Przebieg tego procesu omówiono w sekcji 2.1.1.

Rzeczywisty skład chemiczny, w tym dokładne stosunki atomów Mo/W w kryształach stopów $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$, oraz ich jednorodność została określona z wykorzystaniem SEM-EDX. Szczegółowy opis zastosowanej metody pomiarowej SEM-EDX, obejmujący zasadę działania skaningowego mikroskopu elektronowego oraz sposób analizy widm EDX, przedstawiono w sekcji 2.2. Pomiary te zostały przeprowadzone w ramach współpracy z grupą prof. Antonio Polimeni z Uniwersytetu Sapienza w Rzymie przez dr Elenę Blundo (Uniwersytet Sapienza w Rzymie), dr. Daniele Cecchetti i dr. Giorgia Pettinariego z Instytutu Fotoniki i Nanotechnologii, Narodowej Rady Badań (CNR-IFN).

6.1.1 Analiza rzeczywistego składu atomowego molibdenu i wolframu w $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$

Nominalne koncentracje stopu $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ badane w niniejszej rozprawie doktorskiej wynosiły kolejno $x = 0,25, 0,50, 0,75$ oraz $0,85$. Widma SEM-EDX o wysokiej rozdzielczości rejestrowano w 4-6 punktach na powierzchni fragmentów kryształów o wymiarach rzędu kilku milimetrów (zob. rys. 6.1). Na podstawie uzyskanych danych potwierdzono zgodność nominalnych koncentracji z rzeczywistym składem chemicznym kryształów oraz jednorodność stopu w badanej skali przestrzennej. Pozostałe fragmenty kryształów objętościowych, niewykorzystane do pomiarów SEM-EDX, użyto w procesie eksfoliacji monowarstw. Przyjęto, że potwierdzona jednorodność składu chemicznego w analizowanych obszarach jest reprezentatywna dla całego kryształu objętościowego o danej koncentracji, a tym samym dla materiału użytego do przygotowania próbek $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ badanych w niniejszej pracy. Na podstawie zsumowanych widm przedstawionych na rys. 6.1 wyznaczono rzeczywistą koncentrację atomów molibdenu (x) w badanym materiale MoWSe_2 .

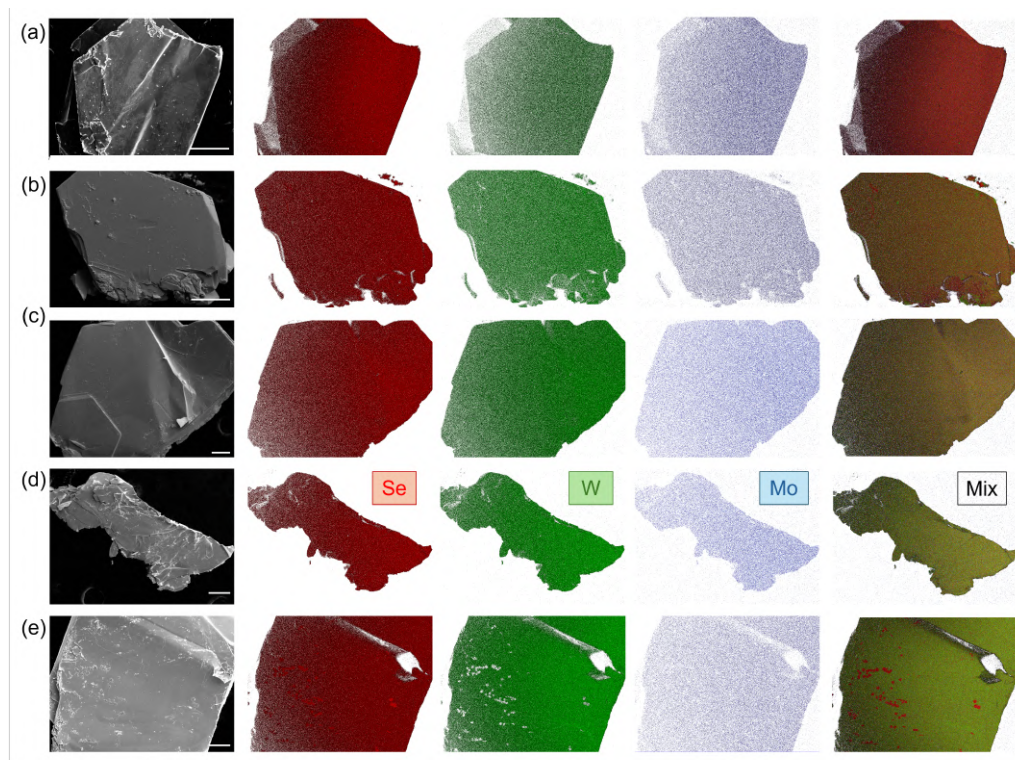
Widma SEM-EDX oznaczone kolejno jako nr 1–5 na rys. 6.1 odpowiadają fragmentom kryształów objętościowych MoWSe_2 o następujących rzeczywistych koncentracjach molibdenu: $(22,5 \pm 1,9)\%$, $(45,8 \pm 1,7)\%$, $(49,40 \pm 0,81)\%$, $(67,79 \pm 0,94)\%$ oraz $(85,41 \pm 0,63)\%$. Wartość wyznaczona dla materiału o nominalnym składzie $x = 0,50$, otrzymanego w grupie prof. Zdenka Sofera, wynosi w rzeczywistości $49,40 \pm 0,81\%$ i pozostaje, w granicach niepewności pomiarowej, w zgodzie z wartością nominalną, przy czym obserwowane relatywnie niewielkie odchylenie stan-



Rysunek 6.1. Widma EDX zarejestrowane dla pięciu fragmentów kryształów stopu $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$, odpowiadających pięciu różnym koncentracjom molibdenu. Przedstawione widma stanowią znormalizowane, uśrednione wyniki pomiarów wykonanych w 4 lub 6 punktach na powierzchni danego kryształu. Względna zawartość molibdenu (x) wyznaczono na podstawie ilościowej analizy intensywności linii charakterystycznych pierwiastków Mo, w i Se, a otrzymane wartości przedstawiono po prawej stronie rysunku. Widma uporządkowano według rosnącej zawartości molibdenu, od dołu ku górze. Rozdzielczość przestrzenna pomiaru (krok skanowania) wynosiła 10-15 μm , natomiast czas akwizycji sygnału był równy 240 s.

dardowe świadczy o wysokiej jednorodności jego składu chemicznego. W przypadku kryształów komercyjnych stwierdzono natomiast większe niepewności wyznaczania rzeczywistej koncentracji molibdenu, szczególnie dla kryształów o niskiej zawartości tego pierwiastka, co wskazuje na większą niejednorodność składu w porównaniu z materiałem otrzymanym w warunkach laboratoryjnych.

Jednorodność rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków w kryształach objętościowym o rozmiarze milimetrowym zweryfikowano na podstawie map EDX. Na rysunku 6.2 przedstawiono obrazy uzyskane w skaningowym mikroskopie elektronowym (pierwsza kolumna po lewej) badanego obszaru dla każdego analizowanego fragmentu kryształu. W kolejnych kolumnach zaprezentowano przestrzenny rozkład intensywności sygnałów charakterystycznych dla poszczególnych pierwiastków (Se, W oraz Mo), natomiast mapa „Mix” (ostatnia kolumna po prawej) przedstawia superpozycję sygnałów tych pierwiastków w postaci obrazu RGB (czerwony: Se; zielony: W; niebieski: Mo). Wszystkie badane fragmenty kryształów wykazują w dużej skali przestrzennej jednorodny rozkład intensywności sygnałów EDX przypisanych poszczególnym pierwiastkom. Wyjątek stanowią lokalne obszary podwyższonej intensywności sygnału selenu, obserwowane w kryształach o najwyższej i najniższej zawartości molibdenu,

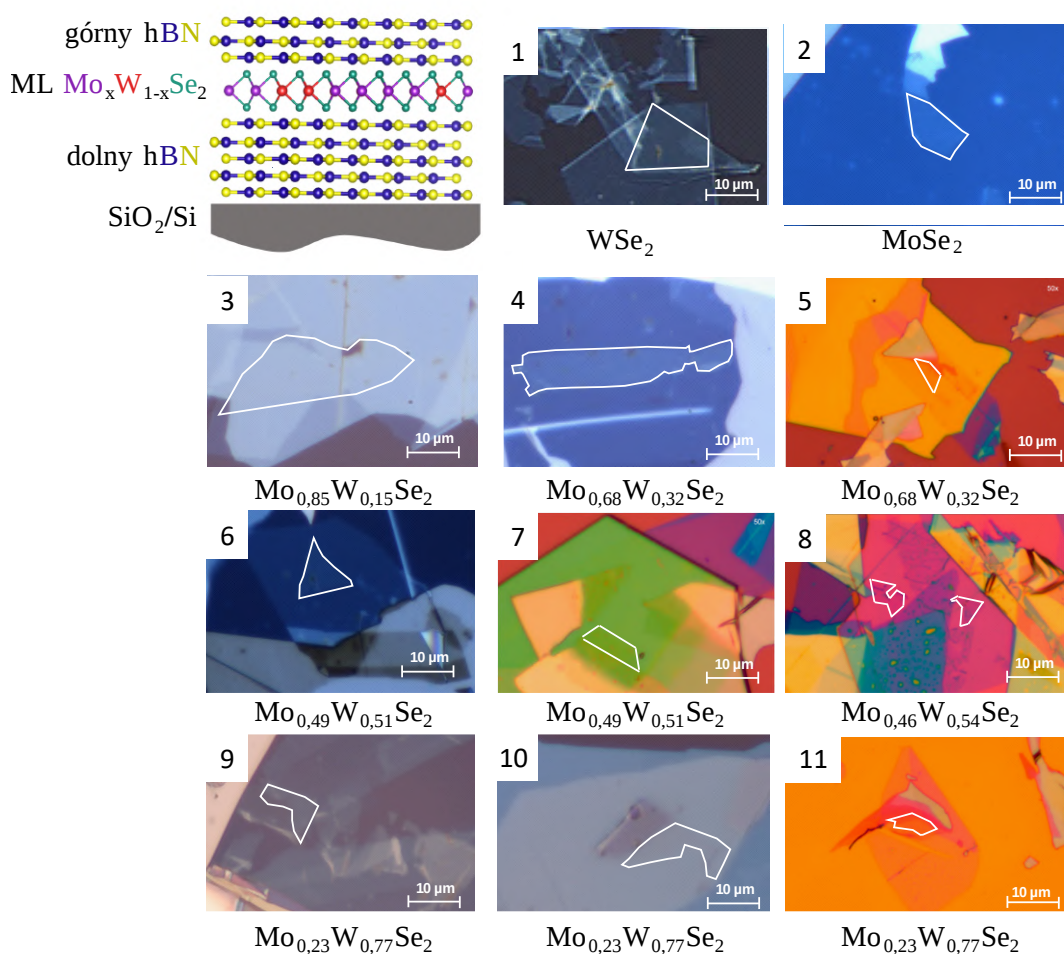


Rysunek 6.2. Mapy SEM-EDX fragmentów kryształów $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ o zawartości molibdenu równej kolejno 85% (a), 68% (b), 49% (c), 46% (d) oraz 23% (e). Skala w każdym panelu wynosi 0,25 mm. w lewej kolumnie przedstawiono obrazy SEM analizowanego obszaru dla poszczególnych kryształów, natomiast w pozostałych kolumnach pokazano mapy rozmieszczenia pierwiastków (Se, W i Mo) oraz ich sumaryczną mapę w postaci obrazu RGB (czerwony: Se; zielony: W; niebieski: Mo). Rozdzielczością przestrzenną wynosiła 10–15 μm natomiast czas zbierania sygnału był równy 240 s.

widoczne jako czerwone regiony w mapach EDX (rys. 6.2). Na mapach EDX obserwuje się artefakty wynikające z obecności tarasów oraz nakładających się płatków na powierzchni kryształów. Dodatkowo widoczny jest gradient intensywności sygnału od lewego dolnego do prawego górnego rogu, spowodowany niewielkim kątem nachylenia powierzchni próbki względem detektora w układzie pomiarowym. Pomiar SEM/EDX przeprowadzono również dla materiałów o niższej zawartości molibdenu niż 23%. Jednakże, ze względu na ich niską jakość krystaliczną, przejawiającą się silną niejednorodnością składu oraz obecnością aglomeratów selenu, materiały te nie były dalej analizowane w niniejszej pracy.

6.1.2 Przygotowanie próbek monowarstw $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ zamkniętych w hBN

W niniejszej rozprawie doktorskiej skoncentrowano się na badaniu właściwości optycznych monowarstw stopów $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$, przyjmując, że są one zdeterminowane przez efekty ekscytonowe, analogicznie do monowarstw WSe_2 oraz MoSe_2 [62, 130, 328–330].



Rysunek 6.3. Zdjęcia spod mikroskopu optycznego (1–11) przedstawiające próbki z monowarstwami $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ zamkniętymi pomiędzy płatkami hBN. Próbki 1 i 2 odpowiadają ML materiałów „rodziców”, odpowiednio WSe_2 i MoSe_2 . Pod każdym zdjęciem podano rzeczywistą koncentrację stopu $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$. Próbki oznaczone numerami 2, 4, 6 oraz 9 osadzono na podłożu krzemowym bez dodatkowej warstwy SiO_2 wytworzonej w procesie technologicznym. Pozostałe badane struktury znajdują się na podłożu SiO_2/Si z utlenioną warstwą tlenku krzemu o grubości około 300 nm. Obrys monowarstwy zaznaczono na każdym zdjęciu białą linią. W pierwszej kolumnie po lewej stronie umieszczono schematyczny rysunek badanego układu hBN/ML/hBN, ilustrujący kolejność warstw osadzonych na podłożu Si lub SiO_2/Si oraz ułożenie atomów w poszczególnych warstwach.

W celu uzyskania możliwie najwyższej jakości optycznej badanych struktur wszystkie monowarstwy MoWSe_2 zamknięto pomiędzy płatkami hBN (schemat próbek przedstawiono w lewym górnym rogu rys. 6.3). Otoczenie monowarstw z obu stron płatkami hBN prowadzi do otrzymania struktur charakteryzujących się widmami fotoluminescencji o wysokich intensywnościach oraz niewielkich szerokościach linii emisyjnych, co umożliwia jednoznaczną identyfikację rezonansów ekscytonowych dominujących w widmach fotoluminescencji. Takie podejście jest powszechnie stosowane w badaniach półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych, takich jak MoSe_2 i WSe_2 [105, 130, 331]. Zagadnienie to zostało również omówione we wstępie do niniejszej rozprawy doktorskiej (sekcja 1.4).

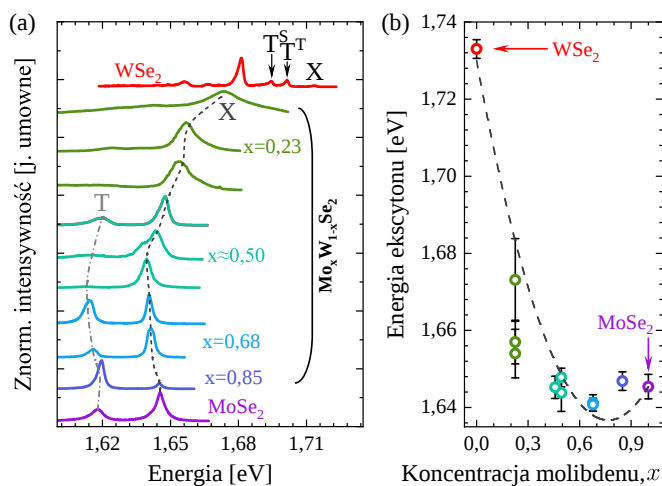
Do badań przygotowano serię próbek monowarstw MoWSe_2 o pięciu różnych koncentracjach molibdenu: $x = 0,85, 0,68, 0,49, 0,46$ oraz $0,23$. Dla porównania właściwości stopów z czystymi półprzewodnikowymi dichalkogenkami metali przejściowych przygotowano również próbki tzw. materiałów „rodziców”, czyli monowarstwy WSe_2 (próbka 1 na rys. 6.3) oraz MoSe_2 (próbka 2 na rys. 6.3), które analogicznie umieszczono pomiędzy płatkami hBN, zgodnie ze schematem przedstawionym w lewym górnym rogu rys. 6.3. Monowarstwy MoSe_2 , WSe_2 oraz $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ otrzymano w procesie eksfoliacji mechanicznej z kryształów objętościowych o składach określonych na podstawie analizy SEM-EDX, opisaną w sekcji 6.1.1. Próbki przygotowano z wykorzystaniem metod suchego transferu przedstawionych w sekcji 2.6. Tak przygotowane struktury posłużyły do zbadania właściwości optycznych monowarstw $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ na podstawie pomiarów widm fotoluminescencji. Analizą objęto jedną próbkę $\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$ (rys. 6.3, próbka nr 3), dwie próbki $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ (rys. 6.3, próbki nr 4 i 5), trzy próbki o w przybliżeniu równym stosunku molibdenu i wolframu w stopie (rys. 6.3, próbki nr 6-8) oraz trzy próbki $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$ (rys. 6.3, próbki nr 9-11).

Widma fotoluminescencji rejestrowane dla poszczególnych próbek w funkcji mocy lasera pobudzającego (rys. 6.5), temperatury (rys. 6.6) oraz pola magnetycznego (rys. 6.8, 6.9, 6.10 i 6.11), przyłożonego prostopadle do płaszczyzny próbki, są w dalszej części rozprawy oznaczane numerami zgodnymi z numeracją próbek przedstawioną na rys. 6.3. W pierwszym etapie analizy wykonano pomiary widm fotoluminescencji monowarstw MoWSe_2 w niskiej temperaturze $T = 10$ K, w celu określenia ich podstawowych właściwości optycznych.

6.2 Właściwości optyczne stopu dichalkogenków metali przejściowych MoWSe_2

Właściwości optyczne monowarstw dichalkogenków metali przejściowych, takich jak MoSe_2 i WSe_2 , wynikają bezpośrednio z charakteru podstawowego stanu ekscytonowego. W monowarstwie MoSe_2 stan ten jest jasny, czyli aktywny optycznie [136], natomiast w przypadku WSe_2 ma on charakter ciemny, a więc jest optycznie zabroniony [93, 95, 103, 141, 191]. Zagadnienie to zostało szczegółowo omówione we wstępie niniejszej rozprawy doktorskiej (sekcja 1.1.3).

Charakter podstawowego stanu ekscytonowego w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych w istotny sposób determinuje liczbę oraz charakter linii emisyjnych obserwowanych w widmach fotoluminescencji. W szczególności, w niskiej temperaturze widmo fotoluminescencji materiału o jasnym stanie podstawowym, jakim jest monowarstwa MoSe_2 , składa się z dwóch wyraźnych linii emisyjnych [widmo oznaczone kolorem fioletowym na rys. 6.4 (a)] [62, 103, 128, 136, 171, 317, 332]. Zgodnie z wcześniejszymi pracami rezonanse oznaczone jako X i T w monowarstwie MoSe_2 przypisuje się odpowiednio ekscytonowi neutralnemu oraz trionowi [62, 103, 128, 136, 171, 317, 332].



Rysunek 6.4. (a) Znormalizowane widma fotoluminescencji zmierzone w temperaturze 10 K dla monowarstw dichalkogenków metali przejściowych MoSe_2 , WSe_2 oraz stopu $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ dla wszystkich badanych koncentracji (od góry) $x = 0,85; 0,68; 0,49$ oraz $0,23$, zamkniętych między płatkami hBN. Widma zmierzono przy pobudzeniu światłem lasera o energii 2,41 eV. (b) Energia X w funkcji koncentracji molibdenu, x . Linia przerywana to dopasowanie zgodne z równaniem 6.1.

Niskotemperaturowe widmo fotoluminescencji monowarstwy WSe₂ jest znacznie bardziej złożone [widmo oznaczone kolorem czerwonym na rys. 6.4 (a)] i obejmuje wiele przejść optycznych [133, 135–139, 143, 144, 148, 149, 191, 300, 305–309]. Rezonanse obserwowane w tym widmie przypisano, zgodnie z literaturą, neutralnemu ekscytonowi (X) oraz ujemnie naładowanym trionom: singletowemu (T^S) i trypleto-
wemu (T^T) [62, 95, 133–139, 143, 144, 147–149, 171, 187, 191, 300, 305–309]. Obserwacja obu rozdzielonych spektralnie konfiguracji spinowych trionu ujemnie naładowanego, świadczy o wysokiej jakości badanej próbki [133, 135, 143, 300]. Poprawność tego przypisania zostanie potwierdzona w dalszej części rozprawy na podstawie wartości g-czynników wyznaczonych dla rezonansów X i T w monowarstwie MoSe₂ oraz X, T^S i T^T w monowarstwie WSe₂ (sekcja 6.3.1).

Widma fotoluminescencji ML Mo_{0,85}W_{0,15}Se₂, Mo_{0,68}W_{0,32}Se₂ oraz Mo_{0,49}W_{0,51}Se₂, Mo_{0,46}W_{0,54}Se₂ przedstawione na rys. 6.4 (a), wykazują kształt zbliżony do widma fotoluminescencji monowarstwy MoSe₂, będącej materiałem o jasnym stanie podstawowym ekscytonu. W widmach tych obserwuje się dwie wyraźne linie emisyjne, których energie wykazują jedynie niewielkie przesunięcia względem rezonansów X i T w monowarstwie MoSe₂. Na tej podstawie linie te przypisano odpowiednio ekscytonowi neutralnemu oraz trionowi.

Zaobserwowano wyraźne różnice w niskotemperaturowym widmie fotoluminescencji monowarstwy Mo_{0,23}W_{0,77}Se₂ w porównaniu z widmami fotoluminescencji obserwowanymi dla pozostałych koncentracji. W tym przypadku można zidentyfikować jedynie ekscyton neutralny, odpowiadający rezonansowi o najwyższej energii. Pozostałe rezonanse obserwowane w niższym zakresie energii [rys. 6.4 (a)], ze względu na niską intensywność oraz znacznie większe szerokości połówkowe linii, nie pozwalają na jednoznaczną identyfikację odpowiadających im kompleksów ekscytonowych. Efekt ten można wiązać z większym stopniem nieuporządkowania atomowego w skali nanometrycznej, prowadzącym do poszerzenia linii emisyjnych i osłabienia ich intensywności, co było również raportowane dla monowarstw WSSe [333].

W celu jakościowego porównania niskotemperaturowych widm fotoluminescencji monowarstw MoWSe₂ dla pięciu badanych koncentracji molibdenu z widmami materiałów „rodziców”, MoSe₂ oraz WSe₂, przeprowadzono analizę widm fotoluminescencji wszystkich badanych próbek. Do linii przypisywanych X i T dopasowano funkcje Lorentza, na podstawie których wyznaczono szerokości połówkowe obserwowanych rezonansów (tab. 6.1) oraz ich położenia energetyczne (tab. 6.2). W pierwszej kolejności przeanalizowano próbki materiałów „rodziców”.

Tabela 6.1. Porównanie szerokości połówkowych (FWHM) linii X i T dla monowarstw WSe₂, MoSe₂ oraz Mo_xW_{1-x}Se₂ zamkniętych w płatkach hBN. Niepewności wartości FWHM wyznaczono na podstawie dopasowania.

Materiał	Numer próbki	FWHM(X) [meV]	FWHM(T) [meV]
MoSe ₂	2	4,45 ± 0,13	6,62 ± 0,13
Mo _{0,85} W _{0,15} Se ₂	3	2,988 ± 0,022	3,460 ± 0,019
Mo _{0,68} W _{0,32} Se ₂	4	2,899 ± 0,021	4,78 ± 0,15
	5	3,721 ± 0,089	5,125 ± 0,085
Mo _{0,49} W _{0,51} Se ₂	6	4,36 ± 0,15	8,29 ± 0,33
	7	8,37 ± 0,16	20,49 ± 0,39
Mo _{0,46} W _{0,54} Se ₂	8	4,99 ± 0,030	9,48 ± 0,59
	9	19,09 ± 0,63	–
Mo _{0,23} W _{0,77} Se ₂	10	9,79 ± 0,18	–
	11	10,39 ± 0,23	–
WSe ₂	1	3,971 ± 0,097	1,981 ± 0,064

Szerokości linii ekscytonu neutralnego w monowarstwach MoSe₂ i WSe₂ wynoszą odpowiednio 4,45 ± 0,13 meV i 3,971 ± 0,097 meV (tab. 6.1). Otrzymane wartości można porównać z danymi literaturowymi, według których szerokość połówkowa linii ekscytonu neutralnego w monowarstwach MoSe₂ mieści się w zakresie od 1 meV do 6 meV, natomiast w monowarstwach WSe₂ od 4 meV do 7 meV [103, 130, 133, 135, 143, 191, 300, 317]. Uzyskane szerokości linii w próbkach 1 i 2 są zatem zgodne z danymi literaturowymi i świadczą o wysokiej jakości badanych monowarstw. Szerokości połówkowe linii ekscytonu neutralnego w monowarstwach stopu Mo_xW_{1-x}Se₂, zestawione w tabeli 6.1, mieszczą się w zakresie od około 3 meV do 8 meV i pozostają porównywalne z wartościami raportowanymi w literaturze dla monowarstw MoSe₂ [103, 130, 191, 317]. Wskazuje to, że pomimo losowego rozmieszczenia atomów molibdenu i wolframu w sieci krystalicznej, średni stosunek Mo/W pozostaje jednorodny w skali obszaru pobudzenia (ok. 1 μm). Jednocześnie niewielkie szerokości linii ekscytonu neutralnego obserwowane dla próbek o zawartości molibdenu ≥ 50% świadczą o wysokiej jakości badanych monowarstw. W przypadku monowarstwy Mo_{0,23}W_{0,77}Se₂ szerokość linii ekscytonu neutralnego jest wyraźnie większa niż dla pozostałych badanych składów i osiąga wartości od około 10 meV do nawet 19 meV. Wskazuje to na niższą jakość monowarstwy dla tej koncentracji. Efekt ten można wiązać z większą zmiennością lokalnego stosunku Mo/W poniżej rozmiaru plamki pomiarowej, wynikającą ze zwiększonego nieuporządkowania atomowego w skali nanometrycznej przy rosnącym udziale atomów wolframu, analogicznie do obserwacji raportowanych dla monowarstw WSSe [333].

Szerokości połówkowe trionu wykazują wyraźną zależność od składu stopu. Dla monowarstwy $\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$ szerokość linii T jest porównywalna z szerokością linii X i wynosi $3,460 \pm 0,019$ meV, podczas gdy szerokość X wynosi $2,988 \pm 0,022$ meV. Natomiast dla monowarstw $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$, $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ oraz $\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$ obserwuje się wyraźne poszerzenie linii T. Jej szerokość połówkowa wynosi odpowiednio około $4,78 \pm 0,15$ meV (próbka 4), $5,125 \pm 0,085$ meV (próbka 5), $8,29 \pm 0,33$ meV (próbka 6), $20,49 \pm 0,39$ meV (próbka 7) oraz $9,48 \pm 0,59$ meV (próbka 8). Wartości te są istotnie większe niż odpowiadające im szerokości linii ekscytonu neutralnego. W widmach fotoluminescencji ML $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$ nie obserwuje się ekscytonu naładowanego, co można wiązać z bardzo dużymi szerokościami połówkowymi prowadzącymi do zaniku sygnału. Wyraźne poszerzenie rezonansu odpowiadającego trionowi, obserwowane dla monowarstw MoWSe_2 o stosunku Mo/W równym około 50/50 oraz 68/32 sugeruje, że kompleksy ekscytonowe zawierające dodatkowy nośnik ładunku (elektron lub dziurę), w porównaniu z ekscytonem neutralnym, są bardziej wrażliwe na lokalne zmiany koncentracji nośników. Jednocześnie, ponieważ kryształy objętościowe stopów MoWSe_2 wykorzystane do eksfoliacji są z założenia praktycznie niedomieszkowane, nie jest możliwe jednoznaczne określenie znaku ładunku obserwowanych ekscytonów naładowanych. Obserwowane zmiany szerokości połówkowych trionów mogą wynikać z niejednorodności potencjału, wynikających z fluktuacji składu oraz lokalnych zmian koncentracji atomów Mo/W, omówionych w sekcji 6.1.1. Efekty te stanowią analogię do fluktuacji poziomu domieszkowania indukowanych zmianami oddziaływań elektrostatycznych. Interpretacja ta jest zgodna z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi dla monowarstw MoS_2 [109] oraz WSe_2 [133].

Po analizie szerokości połówkowych X i T, pozwalającej ocenić jakość badanych struktur, warto zwrócić uwagę na zależność energii ekscytonu neutralnego od koncentracji molibdenu $E(x)$. Jak pokazano na rys. 6.4 (a), energia ekscytonu ulega systematycznej zmianie wraz ze składem stopu, co umożliwia jej efektywne strojenie poprzez kontrolę stosunku atomów Mo i W. Wartości energii ekscytonu neutralnego w funkcji zawartości molibdenu przedstawiono na rys. 6.4 (b) oraz w tabeli 6.2.

W stopie MoWSe_2 energia ekscytonu neutralnego wykazuje nieliniową zależność w funkcji zawartości molibdenu x , w obrębie której można wyróżnić dwa wyraźnie odmienne trendy. W początkowym zakresie wzrostu zawartości Mo obserwuje się gwałtowny spadek energii ekscytonu pomiędzy WSe_2 a $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$. Dla składu zbliżonego do $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$ nachylenie zależności $E(x)$ osiąga maksimum, czemu towarzyszą największe fluktuacje energii. Jej zmiana dla tej koncen-

Tabela 6.2. Porównanie energii ekscytonu (E_X) i trionu (E_T) dla monowarstw WSe₂, MoSe₂ oraz Mo_{*x*}W_{1-*x*}Se₂ dla wszystkich badanych próbek zamkniętych w płatkach hBN. Niepewność wyznaczenia energii ekscytonu przyjęto jako szerokość połówkową podzieloną przez $\sqrt{3}$.

Materiał	nr próbki	E_X [eV]	E_T [eV]	ΔE [meV]
MoSe ₂	2	1,6454 ± 0,0026	1,6180 ± 0,0038	27,4 ± 4,6
Mo _{0,85} W _{0,15} Se ₂	3	1,6468 ± 0,0024	1,6210 ± 0,0020	25,8 ± 2,6
Mo _{0,68} W _{0,32} Se ₂	4	1,6408 ± 0,0017	1,6140 ± 0,0028	26,8 ± 3,2
	5	1,6412 ± 0,0021	1,6152 ± 0,0030	26,0 ± 3,7
Mo _{0,49} W _{0,51} Se ₂	6	1,6478 ± 0,0025	1,6190 ± 0,0048	28,4 ± 5,4
	7	1,6438 ± 0,0048	1,615 ± 0,012	28 ± 13
Mo _{0,46} W _{0,54} Se ₂	8	1,6452 ± 0,0029	1,6166 ± 0,0055	22,8 ± 6,2
	9	1,673 ± 0,011	–	–
	10	1,6571 ± 0,0057	–	–
Mo _{0,23} W _{0,77} Se ₂	11	1,6542 ± 0,0061	–	–
	11	1,6542 ± 0,0061	–	–
WSe ₂	1	1,7330 ± 0,0024	1,7012 ± 0,0011	28,9 ± 2,6

tracji wynosi około 20 meV (tab. 6.2). Skład ten charakteryzuje się zwiększoną niejednorodnością, potwierdzoną zarówno przez największe szerokości linii ekscytonu neutralnego (tab. 6.1), jak i przez lokalne fluktuacje stężenia Mo rzędu około 4% wyznaczone metodą EDX (rys. 6.1, sekcja 6.1.1). Po przekroczeniu tego progu zależność $E(x)$ ulega spłaszczeniu i energia zmienia się znacznie wolniej wraz ze wzrostem x . Analizując różne monowarstwy wyeksfoliowane z tego samego kryształu objętościowego dla koncentracji Mo równych w przybliżeniu 50% i 68% obserwuje się zmienność energii X rzędu jedynie 4 meV [294, 334]. Podobny przebieg zmian energii ekscytonu neutralnego był wcześniej raportowany w literaturze dla monowarstw MoWSe₂ [110, 215, 335, 336]. Niewielkie różnice pomiędzy energiami ekscytonu dla danej koncentracji, raportowanymi w różnych pracach, mogą wynikać z niejednorodności składu oraz z naprężeń wprowadzonych podczas przygotowania próbek. Obserwowaną zależność $E(x)$ można opisać za pomocą konwencjonalnego równania bowingu (równanie 6.1, sekcja 1.9) [61, 215, 220, 222, 223], powszechnie stosowanego do opisu energii emisji w stopach monowarstw dichalkogenków metali przejściowych. Energię ekscytonu neutralnego w monowarstwach stopu Mo_{*x*}W_{1-*x*}Se₂ można wówczas zapisać w postaci:

$$E_{PL,Mo_xW_{1-x}Se_2} = x E_{PL,MoSe_2} + (1 - x) E_{PL,WSe_2} - b x(1 - x), \quad (6.1)$$

gdzie $E_{PL,MoSe_2}$ oraz E_{PL,WSe_2} oznaczają energie ekscytonu neutralnego w monowarstwach MoSe₂ i WSe₂, wynoszące odpowiednio $E_{PL,MoSe_2} = 1,645$ eV oraz $E_{PL,WSe_2} = 1,73$ eV, zgodnie z danymi zestawionymi w tab. 6.2. Parametr x odpo-

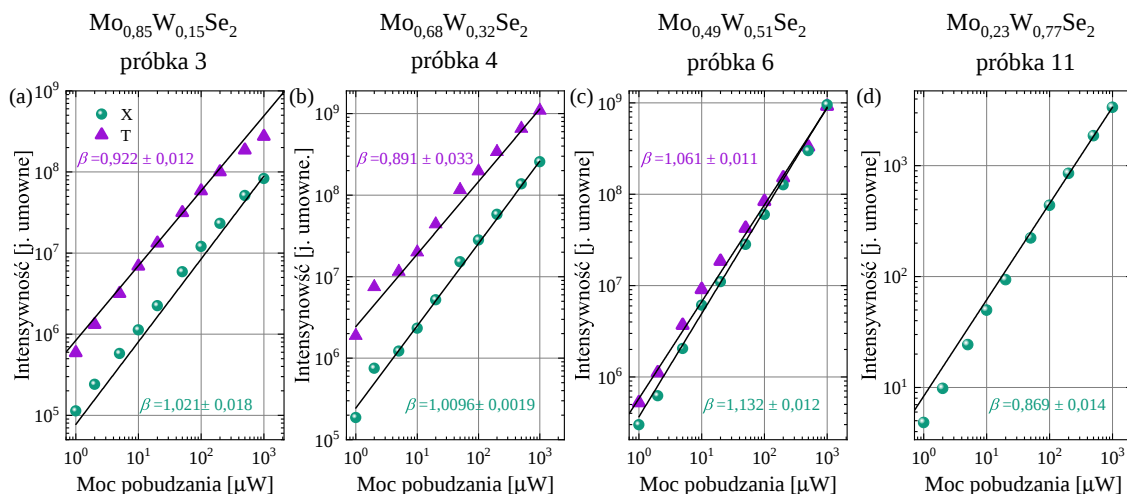
wiada koncentracji atomów molibdenu w stopie, natomiast b jest dopasowywanym parametrem bowingu. Uzyskana wartość parametru bowingu wynosi $b = 0,159 \pm 0,012$ eV i jest zgodna z wartością $b = 0,16$ eV raportowaną w [224]. W granicach niepewności jest również zgodna z $b \approx 0,15$ eV podanym w [215], natomiast nieznacznie przekracza wartość $b \approx 0,14$ eV z [223]. Należy przy tym podkreślić, że w obu pracach pomiary wykonano w temperaturze pokojowej, podczas gdy w niniejszej pracy przeprowadzono je w niskiej temperaturze, co może wpływać na uzyskaną wartość parametru bowingu. Dopasowana zależność została wykreślona na rys. 6.4 (b).

Na koniec warto zwrócić uwagę na odległość energetyczną pomiędzy ekscytanem neutralnym a trionem w monowarstwach MoWSe_2 oraz porównać ją z odpowiednimi wartościami dla MoSe_2 i WSe_2 , co pozwala na ostateczne potwierdzenie przypisania obserwowanych rezonansów X i T. Odpowiednie różnice energetyczne zestawiono w piątej kolumnie tabeli 6.2. Różnica energii pomiędzy X a T dla materiałów „rodziców” wynosi odpowiednio około 28 meV dla MoSe_2 oraz około 32 meV dla WSe_2 (w tym przypadku dla T^{T}) [143, 144]. Wartości te odpowiadają energii wiązania trionu [103, 143, 144, 337]. Uzyskane wartości są zgodne z danymi literaturowymi, według których energia wiązania trionu w monowarstwach MoSe_2 wynosi około 26–27 meV [103, 337], natomiast dla WSe_2 około 32 meV [143, 144]. Dla stopów MoWSe_2 różnica energii pomiędzy liniami X i T przyjmuje wartości zbliżone do obserwowanych dla monowarstw MoSe_2 i WSe_2 i wynosi około 26 meV dla $\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$, 26–27 meV dla $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$, około 29 meV dla $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ oraz około 23 meV dla $\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$. Wskazuje to, że energia wiązania trionu w stopach pozostaje porównywalna z wartościami charakterystycznymi dla czystych monowarstw MoSe_2 i WSe_2 [103, 143, 144, 337].

Dodatkowym potwierdzeniem poprawności przypisania obserwowanych rezonansów X i T w monowarstwach MoWSe_2 jest analiza zależności widm fotoluminescencji od mocy lasera pobudzającego oraz temperatury próbki, przedstawiona w sekcji 6.2.1.

6.2.1 Ewolucja widm fotoluminescencji MoWSe_2

Przypisanie obserwowanych rezonansów ekscytonowi neutralnemu oraz trionowi w widmach fotoluminescencji monowarstw MoWSe_2 zamkniętych w hBN, dla pięciu badanych koncentracji Mo/W równych odpowiednio 85/15, 68/32, 49/51, 46/54 oraz 23/77 opisywanych w poprzedniej sekcji 6.2 można potwierdzić poprzez analizę zmian intensywności linii X i T w funkcji mocy lasera pobudzającego (rys. 6.5) oraz temperatury próbki (rys. 6.6). W przypadku składów zbliżonych do 50% (49/51



Rysunek 6.5. Zależności zintegrowanych intensywności linii emisyjnych X i T od mocy pobudzenia, wyznaczone na podstawie dopasowań funkcji Lorentza do widm fotoluminescencji zmierzonych w temperaturze $T = 5$ K. Widma zmierzono przy pobudzaniu światłem lasera o energii 2,41 eV. Kolejne panele odpowiadają różnym koncentracjom atomów molibdenu i wolframu w monowarstwach zamkniętych w hBN: $\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$ (a), $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ (b), $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ (c) oraz $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$ (d). Na każdym panelu pokazano dopasowania funkcji $I = cP^\beta$ oraz wartości współczynników β : na zielono i fioletowo dla X i T odpowiednio.

oraz 46/54), spośród trzech dostępnych próbek wybrano jedną do dalszej analizy, ponieważ wykazywały one porównywalne właściwości optyczne. Dla pozostałych koncentracji stopu analizowano po jednej próbce, zakładając, że charakter zmian widma fotoluminescencji jest typowy dla danej koncentracji i nie zależy istotnie od rodzaju podłoża ani grubości warstw dolnego i górnego hBN.

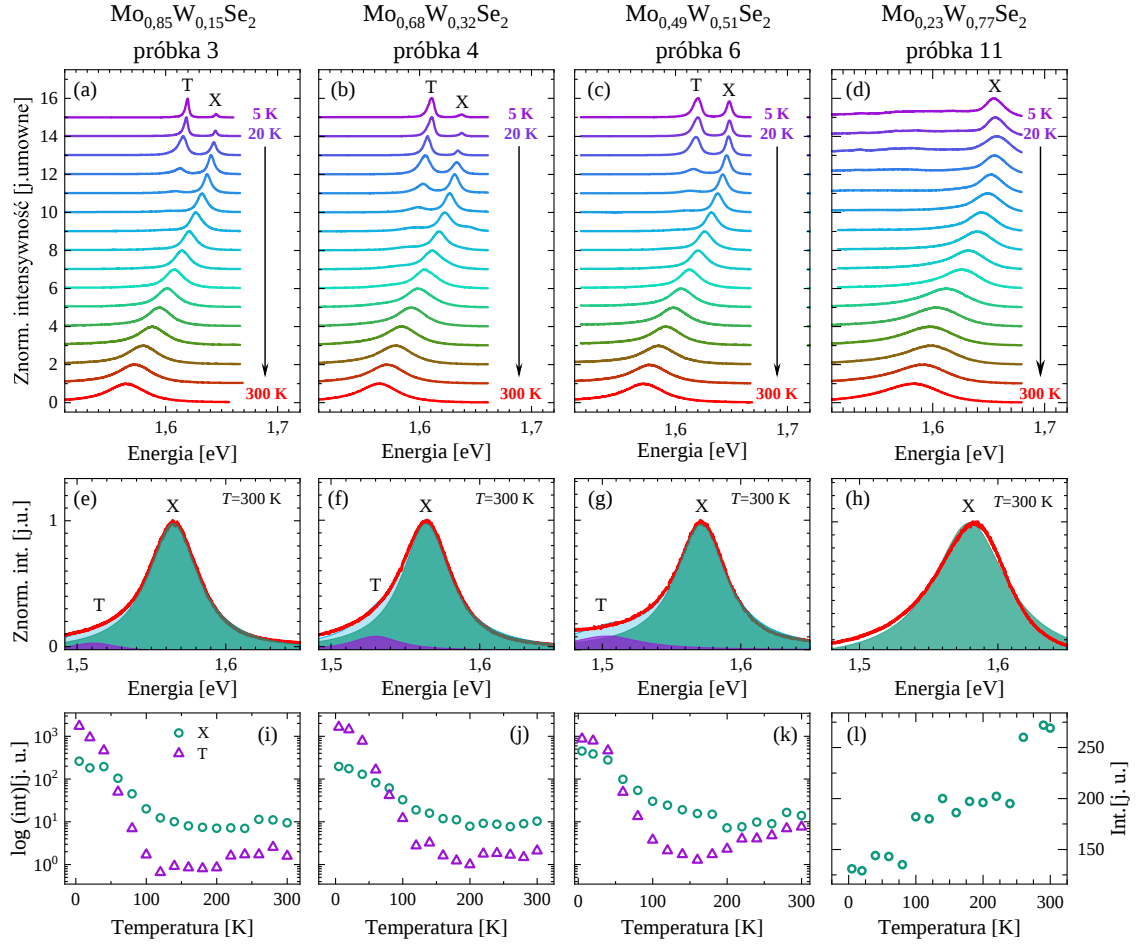
Analogicznie jak opisano w rozdziale 5.3.1, analiza zmiany intensywności linii ekscytonowej w funkcji mocy lasera pobudzającego pozwala określić liczbę nośników tworzących obserwowane kompleksy ekscytonowe. W celu ilościowej analizy zmian intensywności linii ekscytonowych w funkcji mocy pobudzenia, do każdego widma fotoluminescencji dopasowano dwie funkcje Lorentza, odpowiadające poszczególnym maksimum w widmie. Na tej podstawie wyznaczono całkowite intensywności X i T, określone jako pola pod odpowiadającymi im krzywymi dopasowania. Dopasowania przeprowadzono dla dziesięciu widm zarejestrowanych dla kolejnych wartości mocy lasera pobudzającego. Na rys. 6.5 przedstawiono zależności zintegrowanych intensywności ekscytonu neutralnego oraz trionu w funkcji mocy lasera pobudzającego, zmienianej w zakresie od 1 μW do 1 mW. Kolejne panele (a–d) odpowiadają monowarstwom MoWSe₂ o malejącej zawartości molibdenu, zamkniętym w hBN, kolejno: (a) $\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$ – próbka 3, (b) $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ – próbka 4, (c) $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ – próbka 6 oraz (d) $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$ – próbka 11.

Zmianę intensywności X i T w funkcji mocy pobudzania przeanalizowano ilościowo poprzez dopasowanie do przebiegów przedstawionych na rys. 6.5 zależności $I = cP^\beta$, analogicznie jak w przypadku analizy zmian widma fotoluminescencji monowarstwy WSSe w funkcji mocy (sekcja 5.3.1). Parametr I oznacza zintegrowaną intensywność danej linii, P moc pobudzania, c współczynnik proporcjonalności, natomiast β wykładnik potęgowy określający charakter zależności. Ta zależność została opisana również we wstępie niniejszej rozprawy doktorskiej 1.5.

Wyznaczone nachylenia zależności liniowych, opisane parametrem β , przyjmują wartości od około 0,86 dla linii X w monowarstwie Mo_{0,23}W_{0,77}Se₂ do około 1,13 dla ekscytonu neutralnego w monowarstwie Mo_{0,68}W_{0,32}Se₂ (odpowiednie nachylenia dopasowanych prostych znajdują się na poszczególnych panelach na rys. 6.5). Dla wszystkich badanych próbek zależności intensywności od mocy pobudzania są w przybliżeniu liniowe zarówno dla linii X, jak i T, co potwierdzają wartości parametru $\beta \approx 1$. Takie zachowanie jest charakterystyczne dla kompleksów ekscytonowych złożonych z pojedynczej pary elektron–dziura [135, 159]. Analogiczne, w przybliżeniu liniowe zależności intensywności linii X i T od mocy lasera pobudzającego obserwowano również dla monowarstw WSe₂ [95, 169] oraz MoSe₂ [96, 169], zarówno dla ekscytonu neutralnego, jak i trionu. Zagadnienie to zostało omówione we wstępie teoretycznym niniejszej rozprawy doktorskiej (sekcja 1.5).

Analiza zmian widma fotoluminescencji w funkcji temperatury próbki stanowi kolejne kryterium weryfikacji przypisania obserwowanych rezonansów do określonych kompleksów ekscytonowych. Umożliwia ona zarówno potwierdzenie obecności ekscytonu neutralnego i trionu w szerokim zakresie temperatur, w tym od temperatury $T = 5$ K do temperatury pokojowej, jak i wnioskowanie o charakterze podstawowego stanu ekscytonowego na podstawie temperaturowej ewolucji intensywności linii emisyjnych. Zmiany widm fotoluminescencji w funkcji temperatury dla monowarstw o składach: (a) Mo_{0,85}W_{0,15}Se₂ (próbka 3), (b) Mo_{0,68}W_{0,32}Se₂ (próbka 4), (c) Mo_{0,49}W_{0,51}Se₂ (próbka 6) oraz (d) Mo_{0,23}W_{0,77}Se₂ (próbka 11), zamkniętych pomiędzy płatkami hBN, przedstawiono na rys. 6.6. Panele (e–h) pokazują widma fotoluminescencji w temperaturze pokojowej wraz z dopasowaniami dwóch funkcji Lorentza, natomiast panele (i–l) przedstawiają zależności zintegrowanych intensywności linii X i T w funkcji temperatury.

Dla monowarstw MoWSe₂ o zawartości molibdenu większej lub równej 50% w niskotemperaturowym widmie fotoluminescencji obserwuje się dwie wyraźne linie emisyjne przypisywane ekscytonowi neutralnemu i trionowi. W przypadku próbek 3



Rysunek 6.6. (a–d) Temperaturowa ewolucja widm fotoluminescencji monowarstw MoWSe₂ zamkniętych pomiędzy płatkami hBN o różnych stosunkach Mo/W, kolejno: (a) 85/15, (b) 68/32, (c) 49/51 oraz (d) 23/77. Widma zmierzono przy pobudzeniu światłem lasera o energii 2,41 eV. Moce lasera wynosiły odpowiednio: 10 μW dla panelu (a), 50 μW dla (b) i (d) oraz 5 μW dla (c). (e–h) Widma fotoluminescencji zmierzone w temperaturze pokojowej dla monowarstw MoWSe₂ o kolejnych stosunkach Mo/W. Zielona i fioletowa krzywa Lorentza odpowiadają odpowiednio X i T, natomiast niebieski obszar przedstawia sumaryczne dopasowanie. w przypadku monowarstwy o składzie 23/77 (panel h) obserwuje się wyłącznie linię ekscytonu neutralnego, dlatego do tego widma dopasowano tylko jedną funkcję Lorentza. (i–l) Zależność zintegrowanych intensywności linii emisyjnych X i T od temperatury. w przypadku panelu (l), odpowiadającego koncentracji 23/77, przedstawiono jedynie intensywność ekscytonu neutralnego, która wykazuje niewielką zmienność i dlatego nie została zaprezentowana w skali logarytmicznej.

i 4 intensywność linii T jest większa niż intensywność linii X, natomiast dla monowarstwy Mo_{0,49}W_{0,51}Se₂ intensywności obu linii są porównywalne. Różnice te wskazują na odmienny poziom domieszkowania badanych monowarstw, który może wynikać z oddziaływania z podłożem SiO₂. Efekt ten zależy od grubości dolnej warstwy hBN, co zostało opisane m.in. w pracy [104]. Wysokie intensywności obu rezonansów w niskiej temperaturze, w połączeniu z wyraźną separacją energetyczną między nimi,

umożliwiają ich jednoznaczne przypisanie.

Zmiana temperatury od 5 K do temperatury pokojowej prowadzi do wyraźnych zmian kształtu widm fotoluminescencji. Dla monowarstw MoWSe_2 o zawartości molibdenu w zakresie od 85% do 49% intensywność trionu systematycznie maleje wraz ze wzrostem temperatury, natomiast w pobliżu temperatury pokojowej główny wkład do widma pochodzi od ekscytonu neutralnego. Na tej podstawie można stwierdzić, że obserwowane w temperaturze pokojowej poszerzenie linii na panelach (e–g) rys. 6.6 może wynikać z nakładania się emisji ekscytonu neutralnego i trionu. W celu ilościowej analizy zmian intensywności linii X i T w funkcji temperatury, analogicznie jak w analizie zależności od mocy pobudzania, do widm z paneli (a–c) rys. 6.6 dopasowano dwie funkcje Lorentza. Analiza objęła 16 widm fotoluminescencji zarejestrowanych w zakresie temperatur od 5 do 300 K, z krokiem 20 K. Widma zmierzone w temperaturze pokojowej dla monowarstw o zawartości molibdenu większej lub równej 50% przedstawiono na panelach (e–g) rys. 6.6 wraz z dopasowaniami funkcjami Lorentza. Obecność trionu aż do temperatury pokojowej potwierdzają wyniki dopasowań, wskazujące, że szerokości połówkowe linii T i X są porównywalne, a zintegrowana intensywność linii przypisanej trionowi pozostaje niezerowa. Możliwość jednoznacznego dopasowania dwóch rezonansów w całym badanym zakresie temperatur wskazuje, że energie wiązania kompleksów ekscytonowych w monowarstwach MoWSe_2 są wystarczająco duże, aby zapobiec ich termicznej dysocjacji nawet w temperaturze pokojowej [95, 95, 140]. Dla ekscytonu neutralnego są to energie rzędu setek meV, natomiast dla trionu rzędu dziesiątek meV. Wynik ten jest zgodny z obserwacjami raportowanymi wcześniej dla monowarstw WSe_2 , WS_2 [95, 140, 169] oraz MoSe_2 [96, 169] raz stopów $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{Se}_2$ [338].

Zależności zintegrowanych intensywności linii X i T w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 6.6 (i–k) dla próbek 3, 4 i 6. Intensywność linii T maleje o około trzy rzędy wielkości w zakresie 5–300 K, natomiast intensywność linii X spada w tym samym zakresie o około dwa rzędy wielkości. Zależności temperaturowe intensywności linii X i T obserwowane w badanych monowarstwach są zgodne z wynikami raportowanymi dla jasnych monowarstw, takich jak MoSe_2 [96, 169], co może wskazywać na jasny charakter podstawowego stanu ekscytonowego w stopach $\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$, $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ oraz $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$. Zjawisko to wynika ze zmniejszania obsadzenia najniższego, jasnego stanu ekscytonu wraz ze wzrostem temperatury. Część nośników jest termicznie przenoszona do stanów o wyższej energii, w tym do stanów ciemnych o przeciwnym spinie. Przejścia pomiędzy tymi stanami mogą zachodzić

w wyniku oddziaływań z fononami, prowadząc do zmiany orientacji spinu. Rekombinacja promienista ze stanów ciemnych jest optycznie zabroniona, co skutkuje obniżeniem intensywności luminescencji. Mechanizm ten został szczegółowo omówiony we wstępie do niniejszej rozprawy doktorskiej (sekcja 1.6). Jedynie w przypadku próbki 11 (23% Mo) widmo fotoluminescencji ma odmienny charakter i w całym badanym zakresie temperatur widoczna jest wyłącznie linia odpowiadająca ekscytonowi neutralnemu [rys. 6.6 (d)]. Jak omówiono w sekcji 6.2, w niższym zakresie energii pojawiają się dodatkowe rezonanse o znacznie niższych intensywnościach oraz dużych szerokościach połówkowych, których nie można jednoznacznie przypisać do konkretnych kompleksów ekscytonowych. Z tego względu w całym badanym zakresie temperatur widma monowarstwy $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$ opisywano jedną funkcją Lorentza. Przykładowe dopasowanie do widma fotoluminescencji zarejestrowanego w temperaturze pokojowej przedstawiono na rys. 6.6 (h). Zależność zintegrowanej intensywności X w funkcji temperatury dla tej próbki pokazano na rys. 6.6 (l). W przeciwieństwie do próbek o wyższej zawartości molibdenu, w tym przypadku intensywność X rośnie wraz ze wzrostem temperatury i zwiększa się około dwukrotnie przy ogrzewaniu próbki od 5 K do 300 K. Podobną zależność temperaturową intensywności ekscytanu neutralnego raportowano wcześniej dla monowarstw WSe_2 [60, 95, 110] oraz WS_2 [141], których podstawowy stan ekscytonowy ma charakter ciemny i jest spinowo zabroniony. Wzrost intensywności X wraz z temperaturą jest w takich monowarstwach charakterystyczny i wynika z termicznej depopulacji stanów ciemnych na rzecz stanów jasnych. Wraz ze wzrostem energii termicznej kT , zgodnie z rozkładem Boltzmana [95], nośniki są przenoszone z optycznie zabronionego stanu podstawowego do wyżej położonego stanu jasnego, co umożliwia rekombinację promienistą [95]. Skutkuje to wzrostem intensywności emisji ekscytanu jasnego wraz ze wzrostem temperatury. Uzyskane wyniki wskazują zatem, że monowarstwa $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$ należy do grupy monowarstw o ciemnym podstawowym stanie ekscytonowym, podobnie jak WSe_2 oraz WS_2 [95, 110, 140, 141, 319].

6.3 Odpowiedź magnetooptyczna monowarstw MoSe_2 , WSe_2 i $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$

W niniejszej sekcji przeanalizowano wpływ zewnętrznego pola magnetycznego, przyłożonego prostopadłe do płaszczyzny próbki, na właściwości optyczne monowarstw stopu MoWSe_2 zamkniętych pomiędzy płatkami hBN dla wszystkich próbek opisanych w sekcji 6.1.2. W celach porównawczych analogiczne pomiary wykonano również dla czystych monowarstw dichalkogenków metali przejściowych MoSe_2 oraz WSe_2 . Przy przyłożeniu pola magnetycznego $B_\perp$ obserwuje się efekt Zeemana, widoczny jako rozszczepienie energetyczne składowych o przeciwnej polaryzacji kołowej $\sigma^\pm$. Składowa σ^+ odpowiada przejściom optycznym w dolinie K^+ , natomiast σ^- przejściom w dolinie K^- . Ze względu na odmienne oddziaływanie stanów o przeciwnych momentach magnetycznych z zewnętrznym polem magnetycznym $B_\perp$ pojawia się różnica energii pomiędzy tymi przejściami. Rozszczepienie Zeemana pomiędzy składowymi $\sigma^\pm$, zdefiniowane jako $\Delta E(B_\perp) = E_{\sigma^+}(B_\perp) - E_{\sigma^-}(B_\perp)$, można opisać zależnością:

$$\Delta E(B_\perp) = g\mu_B B_\perp, \quad (6.2)$$

gdzie g oznacza czynnik Landégo rozważanego przejścia, μ_B jest magnetonem Bohra, a ΔE jest różnicą energii pomiędzy składowymi o przeciwnej polaryzacji kołowej $\sigma^\pm$. Zagadnienie to zostało szczegółowo omówione we wstępie teoretycznym niniejszej rozprawy doktorskiej (sekcja 1.8).

6.3.1 Monowarstwy MoSe_2 i WSe_2

Widmo fotoluminescencji monowarstwy WSe_2 przedstawiono na rys. 6.7 (a). W widmie widoczne są liczne rezonanse, których układ jest typowy dla monowarstw WSe_2 [62, 95, 133–139, 143, 144, 147–149, 171, 187, 191, 300, 305–309]. Na podstawie literatury linie te przypisuje się następującym kompleksom ekscytonowym:

X — ekscyton neutralny,

XX — biekscyton neutralny,

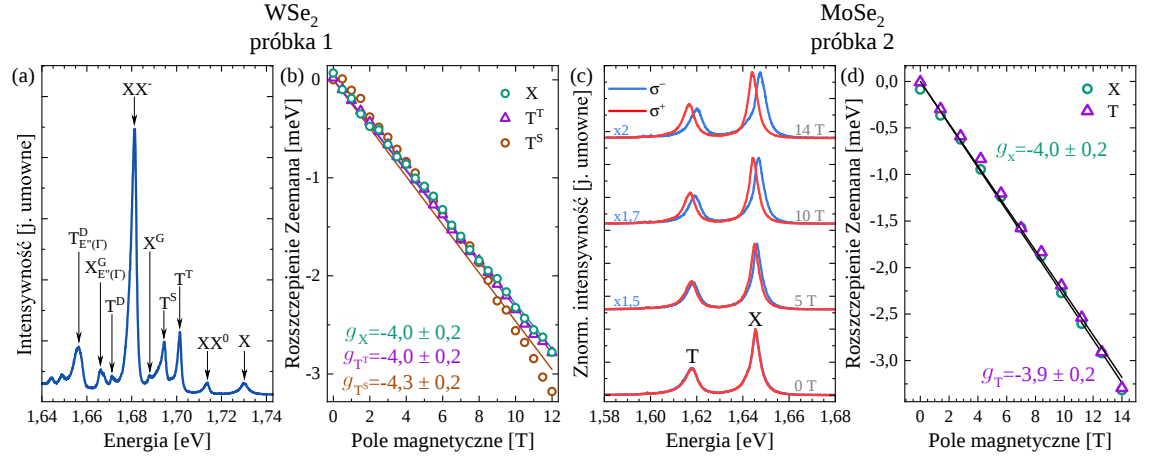
T^S — singletowy (wewnątrz-dolinowy) ujemnie naładowany ekscyton (trion),

T^T — trypletowy (między-dolinowy) ujemnie naładowany ekscyton (trion),

X^G — szary ekscyton,

XX^- — biekscyton ujemnie naładowany,

T^D — ciemny ujemnie naładowany ekscyton (ciemny trion),



Rysunek 6.7. Widma fotoluminescencji zarejestrowane w temperaturze $T = 10$ K przy pobudzeniu światłem lasera o energii 2,41 eV i mocy 10 μW . (a) Widmo fotoluminescencji monowarstwy WSe_2 bez przyłożonego pola magnetycznego. Oprócz ekscytonu neutralnego obserwuje się również linie odpowiadające trionom oraz bieksytonom. Zależność rozszczepienia Zeemana pomiędzy składowymi $\sigma^\pm$ w funkcji $B_\perp$ dla przejść (b) X, T^S (singlet) oraz T^T (tryplet) w monowarstwie WSe_2 oraz (d) X i T w monowarstwie MoSe_2 . Linie ciągłe przedstawiają dopasowania zgodne z równaniem 6.2, natomiast wyznaczone wartości g-czynników podano na wykresach. (c) Widma fotoluminescencji monowarstwy MoSe_2 z rozdzieleniem polaryzacji kołowej (σ^+/σ^-), zarejestrowane dla wybranych wartości pola magnetycznego $B_\perp$. Czerwone (niebieskie) krzywe odpowiadają polaryzacji σ^+ (σ^-). Kolejne widma zostały pionowo przesunięte dla czytelności.

$\text{X}_{\text{E}^*(\Gamma)}^{\text{G}}$ — replika fononowa ekscytonu szarego,

$\text{T}_{\text{E}^*(\Gamma)}^{\text{D}}$ — replika fononowa ciemnego trionu.

Schematyczne przedstawienie ułożenia nośników dla poszczególnych kompleksów ekscytonowych przedstawiono we wstępie do niniejszej rozprawy doktorskiej (sekcja 1.3). Podczas analizy widm fotoluminescencji WSe_2 skupiono się wyłącznie na trzech kompleksach: X, T^T oraz T^S, ponieważ widma fotoluminescencji monowarstw stopu $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ składają się jedynie z dwóch linii odpowiadających ekscytonowi neutralnemu i naładowanemu.

Na rys. 6.7 (c) przedstawiono ewolucję widm fotoluminescencji monowarstwy MoSe_2 w funkcji pola magnetycznego $B_\perp$. Obserwowane linie emisyjne przypisano ekscytonowi neutralnemu oraz naładowanemu, zgodnie z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi [96, 103, 130, 317, 323, 332, 337, 339].

Jak pokazano na rys. 6.7 (c), linie emisyjne w monowarstwie MoSe_2 ulegają rozszczepieniu na dwie składowe o przeciwnych polaryzacjach kołowych $\sigma^\pm$ w wyniku efektu Zeemana. Analogiczne rozszczepienie występuje również w WSe_2 , jednak jego prezentacja została pominięta ze względu na złożoność widma. Widma fotoluminescencji, zarejestrowane w polach magnetycznych do 14 T dla MoSe_2 oraz do 12 T

dla WSe₂, analizowano poprzez dopasowanie funkcji Lorentza do poszczególnych linii ekscytonowych. Na tej podstawie wyznaczono położenia energetyczne oraz intensywności poszczególnych kompleksów ekscytonowych, oznaczonych odpowiednio jako X, T^T i T^S w monowarstwie WSe₂ oraz X i T w monowarstwie MoSe₂. Zależności ΔE między składowymi $\sigma^\pm$ w funkcji pola magnetycznego, wykorzystane do wyznaczenia g-czynników, przedstawiono na rys. 6.7 (b) dla WSe₂ oraz na rys. 6.7 (d) dla MoSe₂. Wyznaczone intensywności linii wykorzystano do analizy stopnia polaryzacji kołowej opisanej w sekcji 6.4.1.

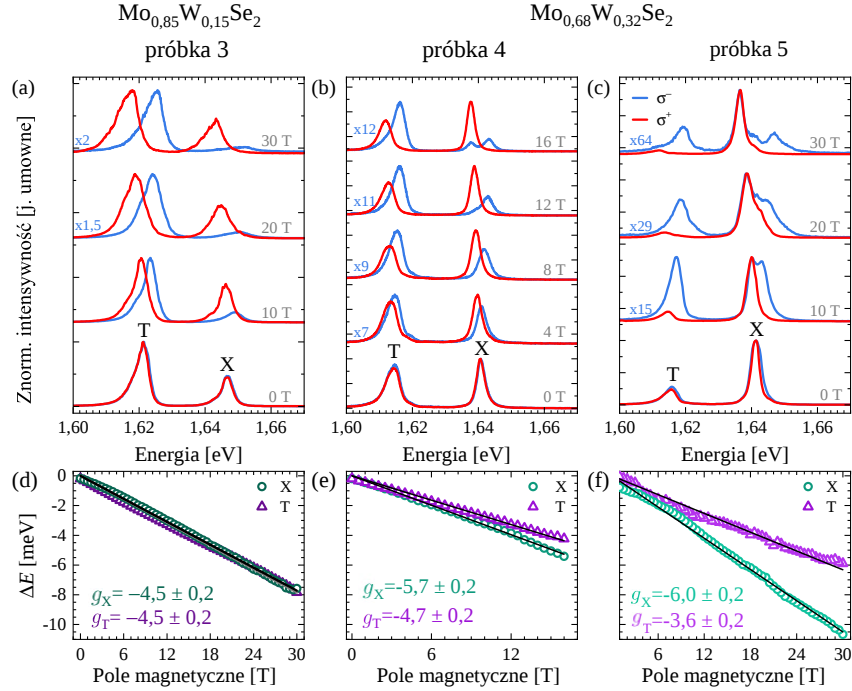
W celu wyznaczenia g-czynników poszczególnych przejść dopasowano zależności $\Delta E(B_\perp)$ dla linii X, T^T i T^S w monowarstwie WSe₂ oraz X i T w monowarstwie MoSe₂, przedstawione na rys. 6.7 (b,d), zgodnie z równaniem 6.2. Dla monowarstwy WSe₂ wyznaczono wartości g-czynników równe $-4,0 \pm 0,2$ dla linii X i T^T oraz $-4,3 \pm 0,2$ dla T^S. Otrzymane wartości są zgodne z danymi literaturowymi, dla których średnie g-czynniki wynoszą odpowiednio $-4,3 \pm 0,3$, $-4,5 \pm 0,2$ oraz $-4,8 \pm 0,2$ [146,300,321,322]. Analogicznie, dla monowarstwy MoSe₂ otrzymano wartości g-czynników równe $-4,0 \pm 0,2$ dla linii X oraz $-3,9 \pm 0,2$ dla linii T, co jest zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi [103,171,202,323].

6.3.2 Monowarstwy Mo_xW_{1-x}Se₂

Na rysunkach 6.8, 6.9, i 6.10 (a–c) przedstawiono ewolucję widm fotoluminescencji w funkcji $B_\perp$ z rozdzieleniem polaryzacji kołowej (σ^+/σ^-) dla monowarstw stopu MoWSe₂, o różnych koncentracjach molibdenu, zamkniętych między płatkami hBN.

Widma dla próbek Mo_{0,85}W_{0,15}Se₂ oraz Mo_{0,68}W_{0,32}Se₂ pokazano na rys. 6.8 (a–c), dla Mo_{0,49}W_{0,51}Se₂ oraz Mo_{0,46}W_{0,54}Se₂ na rys. 6.9 (a–c), natomiast dla Mo_{0,23}W_{0,77}Se₂ na panelach (a–c) rys. 6.10. Linie emisyjne X i T ulegają rozszczepieniu w wyniku efektu Zeemana pod wpływem $B_\perp$, analogicznie jak w przypadku monowarstw MoSe₂ i WSe₂ (sekcja 6.3.1). Rozszczepienie to odpowiada różnicy energii pomiędzy dwiema składowymi o przeciwnej polaryzacji kołowej, σ^+ i σ^- , oznaczonymi na panelach (a–c) rys. 6.8, 6.9 i 6.10 odpowiednio kolorem czerwonym i niebieskim.

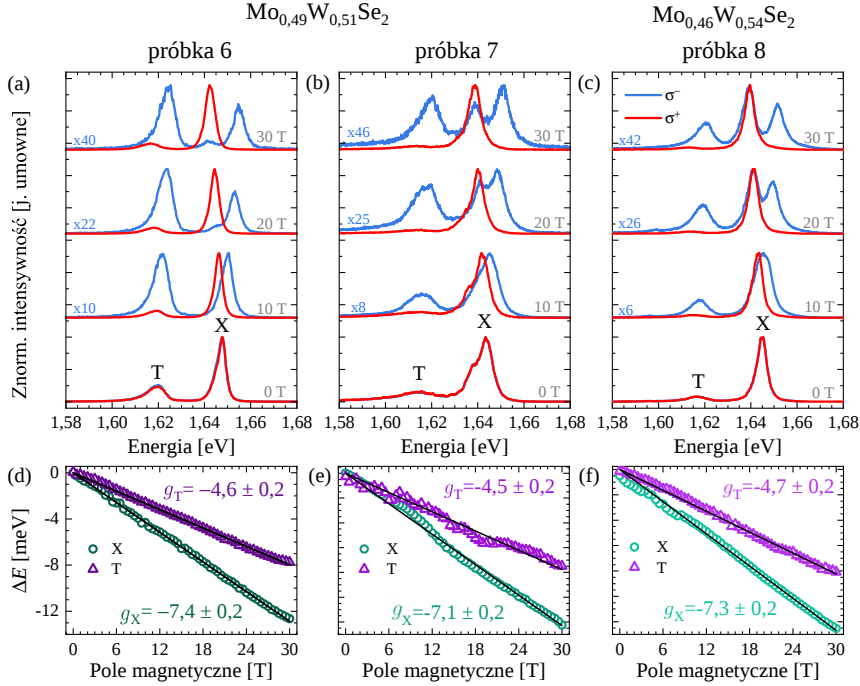
Pole magnetyczne przyłożone prostopadle do płaszczyzny badanej próbki powoduje, że składowe o niższej energii (σ^+) rozszczepionych linii emisyjnych, zarówno dla X, jak i T, systematycznie zwiększają swoją intensywność, natomiast składowe o wyższej energii (σ^-) ulegają osłabieniu. Dla monowarstw stopu MoWSe₂ o zawartości molibdenu do około 50% efekt ten jest wyraźniejszy [rys. 6.8 (a–c), 6.9 (a–c)], natomiast w przypadku Mo_{0,23}W_{0,77}Se₂ różnica intensywności między składowymi $\sigma^\pm$ jest



Rysunek 6.8. (a–c) Widma fotoluminescencji z rozdzieleniem polaryzacji kołowej (σ^+/σ^-) monowarstw zamkniętych między płatkami hBN: $\text{Mo}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{Se}_2$ [próbka 3, panel (a)] oraz $\text{Mo}_{0.68}\text{W}_{0.32}\text{Se}_2$ [próbki 4 i 5, panele (b) i (c)], zmierzone w niskiej temperaturze $T = 10$ K dla wybranych wartości zewnętrznego pola magnetycznego $B_\perp$. Uwaga próbka 4 była mierzona w polach do 16 T, podczas gdy próbki 3 i 5 do $B_\perp = 30$ T. Czerwone (niebieskie) krzywe odpowiadają widmom spolaryzowanym kołowo lewo- (pravo-)skrętnie, tj. σ^+ (σ^-). Widma zarejestrowano przy energii pobudzenia 2,41 eV oraz mocy lasera wynoszącej odpowiednio 2,5 μW [panel (a)], 100 μW [panel (b)] oraz 0,1 μW [panel (c)]. Widma spolaryzowane σ^+ zostały znormalizowane do intensywności linii T, natomiast widma σ^- przemnożono przez współczynniki skalujące w celu zwiększenia ich czytelności. Widma zarejestrowane dla różnych $B_\perp$ zostały pionowo przesunięte dla lepszej widoczności. (d–f) Zależności $\Delta E(B_\perp)$ pomiędzy dwoma przeciwnie spolaryzowanymi kołowo składowymi liniami emisyjnymi X i T, zmierzone dla monowarstw $\text{Mo}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{Se}_2$ [próbka 3, panel (d)] oraz $\text{Mo}_{0.68}\text{W}_{0.32}\text{Se}_2$ [próbki 4 i 5, panele (e) i (f)]. Linie ciągłe przedstawiają dopasowania zgodne z równaniem 6.2. Wartości otrzymanych g -czynników podano na wykresie.

wyrażnie mniejsza [rys. 6.10 (a–c)]. Efekt ten jest bezpośrednio związany ze stopniem polaryzacji kołowej oraz z charakterem podstawowego stanu ekscytonowego w badanych monowarstwach (jasnym lub ciemnym), co zostanie szczegółowo omówione w sekcji 6.4.1.

Analogicznie jak w przypadku monowarstw MoSe_2 i WSe_2 (sekcja 6.3.1), w celu ilościowego wyznaczenia energii składowych $\sigma^\pm$ ekscytonu neutralnego i trionu do wszystkich widm przedstawionych na panelach (a–c) rys. 6.8, 6.9 oraz 6.10 dopasowano funkcje Lorentza. Dopasowania te pozwoliły wyznaczyć rozszczepienie ΔE [panele (d–f)] oraz zintegrowane intensywności linii, wykorzystane następnie do obliczenia stopnia polaryzacji kołowej (sekcja 6.4.1).



Rysunek 6.9. (a–c) Widma fotoluminescencji z rozdzieleniem polaryzacji kołowej (σ^+/σ^-) monowarstw zamkniętych między płatkami hBN: $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ [próbki 6 i 7, panele (a) i (b)] oraz $\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$ [próbka 8, panel (c)], zmierzone w niskiej temperaturze $T = 10$ K dla wybranych wartości $B_\perp$. Czerwone (niebieskie) krzywe odpowiadają widmom spolaryzowanym kołowo lewo-(prawo-)skrętnie, tj. σ^+ (σ^-). Widma zarejestrowano przy energii pobudzenia 2,41 eV oraz mocy lasera wynoszącej odpowiednio 2,5 μW [panel (a)], 5 μW [panel (b)] oraz 0,25 μW [panel (c)]. Widma spolaryzowane σ^+ zostały znormalizowane do intensywności linii T, natomiast widma σ^- przemnożono przez współczynniki skalujące w celu zwiększenia ich czytelności. Widma zarejestrowane dla różnych pól magnetycznych zostały pionowo przesunięte dla lepszej widoczności. (d–f) Zależności $\Delta E(B_\perp)$ pomiędzy składowymi $\sigma^\pm$ linii emisyjnych X i T, zmierzone dla monowarstw $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ [próbki 6 i 7, panele (d) i (e)] oraz $\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$ [próbka 8, panel (f)]. Linie ciągłe przedstawiają dopasowania zgodne z równaniem 6.2. Wartości otrzymanych g -czynników podano na wykresie.

Zależności $\Delta E(B_\perp)$ przedstawiono na panelach (d–f) rys. 6.8, 6.9 i 6.10 dla badanych próbek MoWSe_2 . Na podstawie tych zależności wyznaczono wartości g -czynników, dla X i T, poprzez dopasowanie liniowe zgodnie z równaniem 6.2. Wyznaczone wartości g -czynników przedstawiono na odpowiednich panelach (d–f) rys. 6.8, 6.9 oraz 6.10, a także zestawiono w tabeli 6.3. Zależność g -czynnika ekscytynu neutralnego (g_X) i trionu (g_T) od koncentracji molibdenu w stopie $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ pokazano na rys. 6.13.

Oszacowano także niepewność wyznaczenia g -czynnika wynikającą z ograniczonej rozdzielczości energetycznej układu pomiarowego. Odległość pomiędzy sąsiednimi punktami w widmie fotoluminescencji wynosiła 0,28 meV, co przekłada się na niepewność wyznaczenia różnicy energii składowych $E_{\sigma^\pm}$ rzędu 0,7 meV, a w konsekwencji

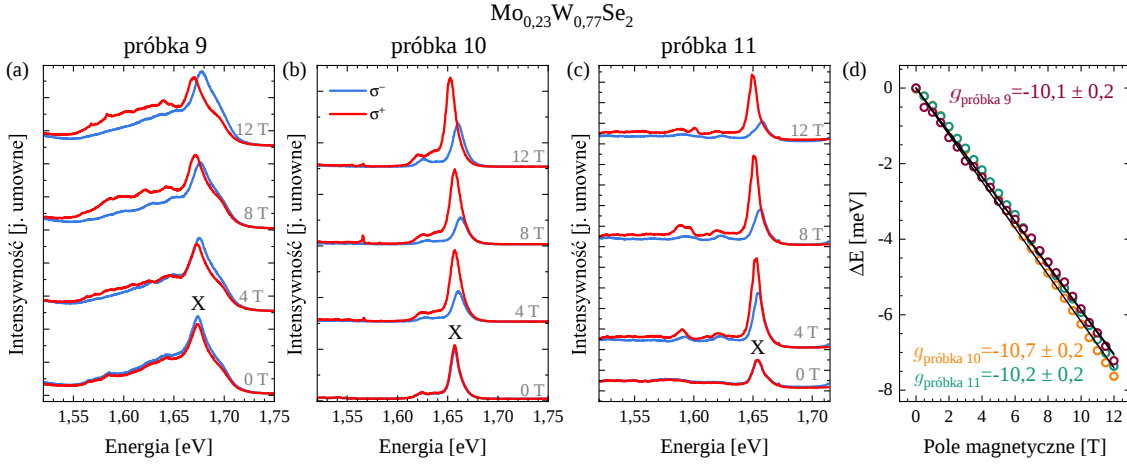
Tabela 6.3. Wartości g -czynnika ekscytonu neutralnego oraz trionu, wyznaczone na podstawie liniowego dopasowania $\Delta E(B_\perp)$ zgodnie z równaniem 6.2, dla temperatury $T = 10$ K.

Material	Numer próbki	g_X	g_T	Różnica $ g_X - g_T $
MoSe_2	2	$-4,0 \pm 0,2$	$-3,9 \pm 0,2$	0,1
$\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$	3	$-4,5 \pm 0,2$	$-4,5 \pm 0,2$	0
$\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$	4	$-5,7 \pm 0,2$	$-4,7 \pm 0,2$	1
	5	$-6,0 \pm 0,2$	$-3,6 \pm 0,2$	2,4
$\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$	6	$-7,4 \pm 0,2$	$-4,6 \pm 0,2$	2,8
	7	$-7,1 \pm 0,2$	$-4,5 \pm 0,2$	2,6
$\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$	8	$-7,3 \pm 0,2$	$-4,7 \pm 0,2$	2,6
	9	$-10,1 \pm 0,2$	–	–
$\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$	10	$-10,7 \pm 0,2$	–	–
	11	$-10,2 \pm 0,2$	–	–
WSe_2	1	$-4,0 \pm 0,2$	$T^T -4,0 \pm 0,2$	0
			$T^S -4,3 \pm 0,2$	0,3

na niepewność wartości g -czynnika wynoszącą $\pm 0,2$. Szczegółowy opis procedury oszacowania niepewności przedstawiono w dodatku do niniejszej rozprawy doktorskiej (sekcja A.1).

Największą wartość g -czynnika ekscytonu neutralnego uzyskano dla próbek o najwyższej zawartości wolframu (77%). Skład ten charakteryzuje się największą niejednorodnością rozmieszczenia atomów Mo i W, co wykazano w analizach składu omówionych w sekcji 6.1.1. Monowarstwy o tej koncentracji wykazują również największą zmienność energii ekscytonu neutralnego (tab. 6.2) oraz największe szerokości połówkowe linii (tab. 6.1), co wskazuje na podwyższony poziom lokalnych niejednorodności strukturalnych w wyeksfoliowanych monowarstwach $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$. Dla porównania, widma fotoluminescencji próbek o składach $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$, $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ oraz $\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$ nie wykazują istotnych różnic jakościowych. We wszystkich tych przypadkach obserwuje się linie odpowiadające X i T, a zmienny stosunek ich intensywności wynika z różnego poziomu domieszkowania badanych monowarstw. Odmienna sytuacja występuje natomiast dla monowarstw $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$, dla których widma fotoluminescencji wykazują wyraźne różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami [rys. 6.10 (a–c)].

Jak pokazano na rys. 6.10 (a–c), kształt widm zarejestrowanych dla próbek 9, 10 i 11 istotnie się różni. W przypadku próbki 9 [rys. 6.10 (a)], rezonanse położone po stronie niższych energii mają intensywności jedynie około dwukrotnie mniejsze od intensywności ekscytonu neutralnego. Natomiast dla próbek 10 i 11 [rys. 6.10 (b,c)], widma fotoluminescencji są wyraźnie zdominowane przez emisję ekscytonu neutralnego. Energia linii X różni się istotnie pomiędzy trzema badanymi próbkami, przy

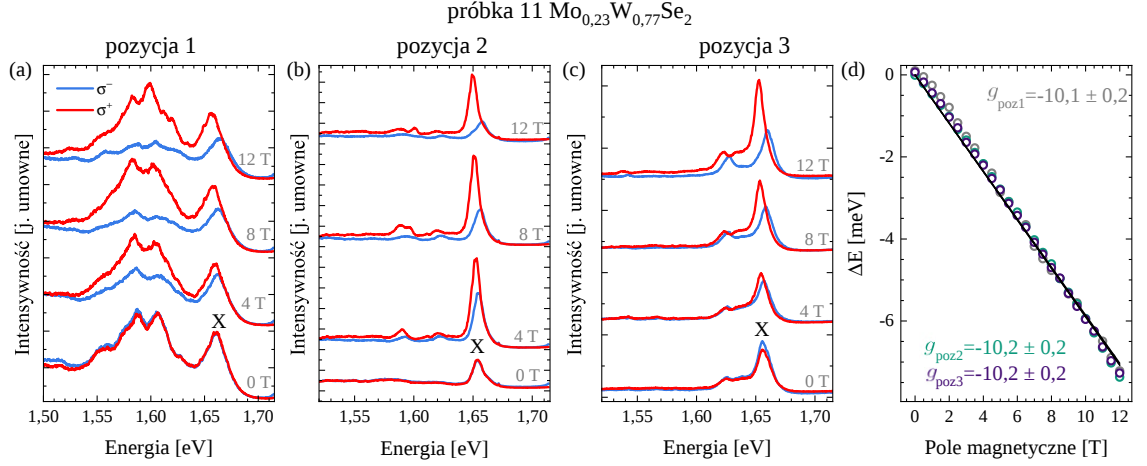


Rysunek 6.10. Widma fotoluminescencji z rozdzieleniem polaryzacji kołowej (σ^+/σ^-) monowarstwy Mo_{0,23}W_{0,77}Se₂ umieszczonej między płatkami hBN, zarejestrowane w temperaturze $T = 4,2$ K dla trzech różnych próbek: (a) 9, (b) 10 oraz (c) 11 odpowiednio. Czerwone (niebieskie) krzywe odpowiadają widmom spolaryzowanym kołowo σ^+/σ^- . Pomiary wykonano przy energii pobudzenia 2,41 eV i mocy 25 μ W. Widma dla kolejnych wartości pola magnetycznego zostały pionowo przesunięte dla lepszej czytelności. (d) Zależność $\Delta E(B_{\perp})$ pomiędzy składowymi $\sigma^{\pm}$ linii X dla wszystkich trzech próbek. Linie ciągłe przedstawiają dopasowania zgodne z równaniem 6.2.

czym rozrzut jej wartości sięga nawet 19 meV. Zmienia się ona od $1,6542 \pm 0,0061$ eV dla próbki 11, przez $1,6571 \pm 0,0057$ eV dla próbki 10, aż do $1,673 \pm 0,011$ eV dla próbki 9 (tab. 6.2). Tak znaczna zmienność energii linii X wskazuje na jej wysoką wrażliwość na lokalne otoczenie, w szczególności na miejscowe fluktuacje składu atomowego molibdenu i wolframu (sekcja 6.1.1). Pomimo tych stosunkowo dużych przesunięć energetycznych X, wyznaczone g-czynniki ekscytonu neutralnego pozostają niemal identyczne i wynoszą odpowiednio $-10,1 \pm 0,2$, $-10,7 \pm 0,2$ oraz $-10,2 \pm 0,2$ dla próbek 9, 10 i 11 [rys. 6.10 (d)], co wskazuje na praktycznie stałą wartość wyjątkowo dużej wartości g-czynnika dla tej koncentracji stopu.

W celu zweryfikowania wpływu lokalnych naprężeń oraz nieuporządkowania atomowego w stopie na zmierzony g-czynnik ekscytonu, przeanalizowano widma fotoluminescencji zarejestrowane w trzech różnych pozycjach przestrzennych w obrębie tej samej monowarstwy Mo_{0,23}W_{0,77}Se₂, zamkniętej w hBN (próbka 11), w funkcji prostopadłego pola magnetycznego $B_{\perp}$ (rys. 6.11).

Kształt widm fotoluminescencji zarejestrowanych w trzech różnych pozycjach przestrzennych (1, 2 i 3) na próbce 11 istotnie się różni [rys. 6.11 (a–c)], analogicznie do różnic obserwowanych pomiędzy trzema niezależnymi próbkami Mo_{0,23}W_{0,77}Se₂ przedstawionymi na rys. 6.10 (a–c). W przypadku pozycji 1 [rys. 6.11 (a)], rezonanse niskoenergetyczne wykazują większą intensywność niż linia ekscytonu neutralnego.



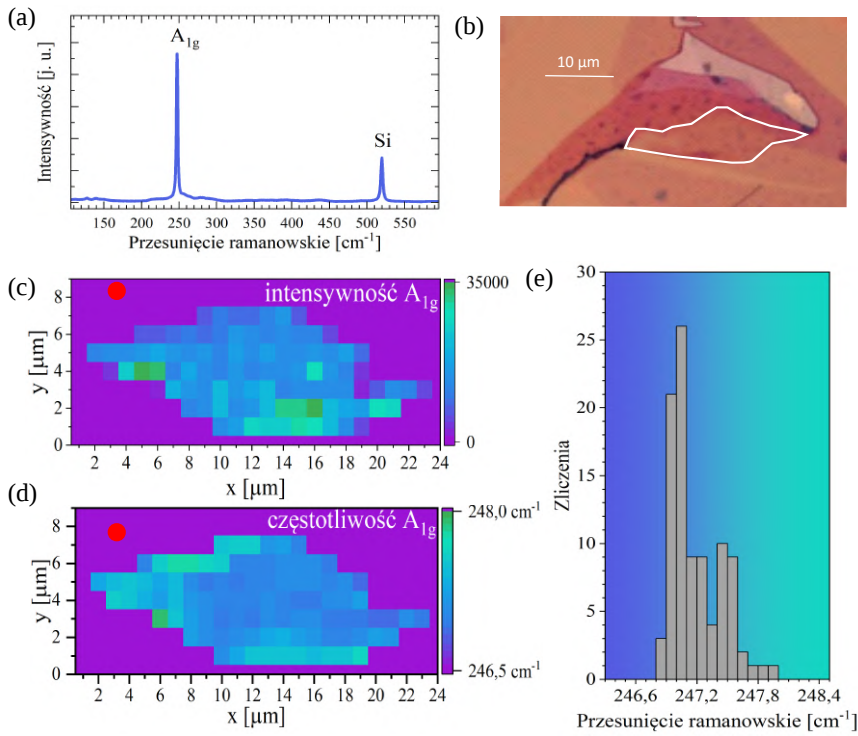
Rysunek 6.11. Widma fotoluminescencji z rozdzieleniem polaryzacji kołowej (σ^+/σ^-) próbki 11 zawierającej monowarstwę Mo_{0,23}W_{0,77}Se₂ umieszczonej między płatkami hBN, zarejestrowane w temperaturze $T = 4,2$ K dla trzech różnych pozycji na próbce: (a) pozycja 1, (b) pozycja 2 oraz (c) pozycja 3. Czerwone (niebieskie) krzywe odpowiadają widmom spolaryzowanym kołowo lewo- (prawo-)skretnie, tj. σ^+ (σ^-). Pomiary wykonano przy energii pobudzenia 2,41 eV i mocy 25 μ W. Widma dla kolejnych wartości pola magnetycznego zostały pionowo przesunięte w celu poprawy czytelności. (d) Zależność $\Delta E(B_\perp)$ pomiędzy składowymi $\sigma^\pm$ linii X dla trzech badanych pozycji na próbce. Linie ciągłe przedstawiają dopasowania zgodne z równaniem 6.2.

Dla pozycji 2 [rys. 6.11 (b)], ekscyton neutralny dominuje w widmie, przy czym przy polach magnetycznych rzędu 4 T pojawiają się dodatkowe rezonanse niskoenergetyczne, jednak o intensywnościach znacząco mniejszych niż linia X. Natomiast w pozycji 3 [rys. 6.11 (c)], rezonanse niskoenergetyczne są widoczne już przy zerowym polu magnetycznym, jednak wraz ze wzrostem pola $B_\perp$ ich względna intensywność maleje w porównaniu z ekscytonem neutralnym, którego intensywność rośnie szybciej niż intensywności linii niskoenergetycznych. Zaobserwowano znaczące zmiany energii ekscytonu neutralnego w obrębie tej samej monowarstwy (próbka 11) Mo_{0,23}W_{0,77}Se₂ w różnych pozycjach przestrzennych, co można zauważyć na rys. 6.11 (a–c). Wyznaczone energie linii X różnią się w tym przypadku maksymalnie o 7 meV i wynoszą odpowiednio $1,661 \pm 0,018$ eV dla pozycji 1, $1,6564 \pm 0,0094$ eV dla pozycji 2 oraz $1,6542 \pm 0,0061$ eV dla pozycji 3. Również w tym przypadku uzyskane wartości g-czynnika ekscytonu neutralnego pozostają praktycznie niezmiennie i wynoszą około $-10 \pm 0,2$; tj. $-10,1 \pm 0,2$; $-10,2 \pm 0,2$ oraz $-10,2 \pm 0,2$ dla trzech analizowanych pozycji na próbce 11 [rys. 6.10 (d)].

Niewrażliwość g-czynnika ekscytonu neutralnego na wybór monowarstwy (rys. 6.10) oraz na pozycję pomiaru w obrębie tej samej próbki (rys. 6.11), pomimo rozrzutu energii linii X sięgającego kilku meV, wskazuje, że obserwowane wartości g-czynnika nie wynikają z przypadkowo identycznych warunków naprężeniowych. Zebrane wyniki

jednoznacznie wykazują, że wyjątkowo duża wartość g -czynnika ekscytonu neutralnego w $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$ stanowi wewnętrzną, fundamentalną właściwość tego stopu. Mechanizm tego zjawiska wyjaśniono w części na podstawie obliczeń ab initio w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT) 6.4.

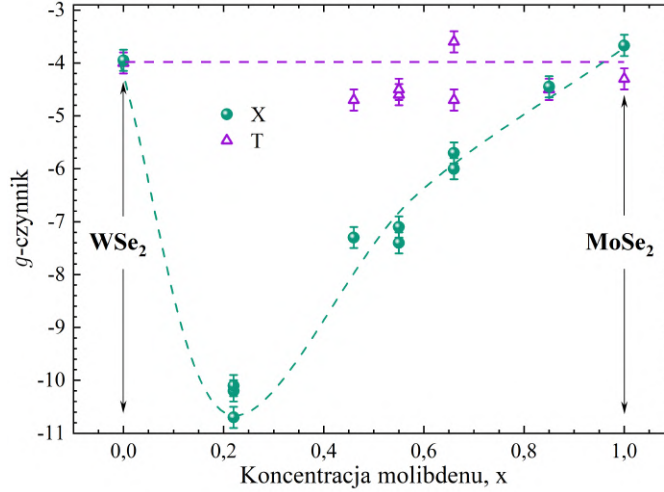
Wpływ lokalnych naprężeń na wartość g -czynnika ekscytonu w stopie MoWSe_2 przeanalizowano na podstawie pomiarów spektroskopii ramanowskiej wykonanych dla próbki 11. Szczegóły procedury mapowania powierzchni próbki na podstawie widm ramanowskich przedstawiono w sekcji 3. Intensywności oraz częstotliwości modów ramanowskich w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych są wrażliwe na lokalne naprężenia (por. sekcja 3.2) [295], dlatego analiza przestrzennych zmian tych wielkości stanowi skuteczne narzędzie do oceny jednorodności strukturalnej monowarstwy.



Rysunek 6.12. (a) Przykładowe widmo ramanowskie zarejestrowane w centralnym obszarze próbki 11, z zaznaczonym modem A_{1g} , którego częstotliwość i intensywność analizowano na panelach (c) i (d). (b) Obraz spod mikroskopu optycznego próbki 11 zawierającej monowarstwę $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$ zamkniętą pomiędzy płatkami hBN. Obszar monowarstwy zaznaczono białą linią. (c, d) Przestrzenne mapy wykonane w temperaturze pokojowej ($T = 300$ K), przedstawiające odpowiednio: (c) intensywność oraz (d) częstotliwość modu A_{1g} . Czerwone koło oznacza rozmiar plamki pobudzenia i detekcji o średnicy około 1 μm. (e) Histogram częstotliwości modu A_{1g} wyznaczonych na podstawie map przestrzennych przedstawionych w panelu (d).

Przykładowe widmo ramanowskie zmierzone w centralnym obszarze próbki nr 11 przedstawiono na rys. 6.12 (a), natomiast obraz tej próbki z mikroskopu optycznego pokazano na rys. 6.12 (b). W widmie ramanowskim wyraźnie widoczne są dwa rezonanse. Pierwszy z nich, obserwowany w okolicy 520 cm⁻¹, pochodzi od podłoża krzemowego [340]. Drugi, o znacznie większej intensywności, odpowiada modowi A_{1g} w Mo_xW_{1-x}Se₂ [215, 283], związanemu z drganiami atomów selenu w kierunku prostopadłym do płaszczyzny monowarstwy. Analizę jednorodności ML w próbce 11 oparto na przestrzennych rozkładach parametrów tego modu. W widmie nie obserwuje się innych modów w Mo_xW_{1-x}Se₂ o intensywności porównywalnej z modem A_{1g} . Na panelach (c) i (d) rys. 6.12 przedstawiono odpowiednio mapy intensywności oraz częstości modu A_{1g} , wyznaczone na podstawie dopasowania funkcji Lorentza do tej linii ramanowskiej. Średnica plamki pobudzenia i detekcji wynosiła około 1 μm i była porównywalna z krokiem przestrzennym mapowania (1 μm). Intensywność modu A_{1g} [rys. 6.12 (c)] zmienia się w zakresie od około 1000 do 35 000 zliczeń, co wskazuje na przestrzenną niejednorodność sygnału ramanowskiego. Zmiany te można wiązać z lokalnymi deformacjami struktury, m.in. z obecnością cząsteczek np. tlenu uwieczonych pomiędzy warstwami hBN i monowarstwą Mo_{0,23}W_{0,77}Se₂, które mogły zostać wprowadzone podczas składania heterostruktury w procesie transferu deterministycznego. Wysoką intensywność modu A_{1g} obserwuje się również na krawędziach monowarstwy, co jest zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi [295]. Największe zmiany częstości modu A_{1g} (do ~1,5 cm⁻¹) obserwuje się w pobliżu krawędzi monowarstwy [rys. 6.12 (d)], podczas gdy w obszarze centralnym fluktuacje są niewielkie i mieszczą się w zakresie od 246,8 do 246,9 cm⁻¹. W celu statystycznego zobrazowania rozrzutu wyznaczonych wartości częstości modu A_{1g} , na rys. 6.12 (e) przedstawiono histogram. Większość punktów (około 50) mieści się w wąskim zakresie 247,0±0,1 cm⁻¹, co wskazuje na pomijalny wpływ lokalnych naprężeń oraz nieuporządkowania strukturalnego w centralnej części monowarstwy. Oznacza to, że przesunięcia modów ramanowskich w obszarze analizowanym w pomiarach fotoluminescencji w funkcji $B_{\perp}$ są nieistotne i nie wpływają w sposób zauważalny na wyznaczone wartości *g*-czynnika ekscytonu. Tym samym obserwowane wartości *g*-czynnika dla monowarstw Mo_{0,23}W_{0,77}Se₂ można uznać za reprezentatywne dla tego składu i niezdeteminowane przez lokalne naprężenia, co pozwala na dalszą, całościową analizę zależności *g*-czynnika od koncentracji molibdenu dla monowarstw stopu MoWSe₂.

Na rys. 6.13 zestawiono eksperymentalne wartości g -czynnika wyznaczone dla ekscytonów neutralnych i naładowanych w monowarstwach MoSe_2 , WSe_2 oraz $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ o różnych stosunkach atomów Mo/W. Widoczne są dwa wyraźnie



Rysunek 6.13. Eksperymentalne wartości g -czynnika wyznaczone dla ekscytonów neutralnych i naładowanych w monowarstwach MoSe_2 , WSe_2 oraz MoWSe_2 o różnych koncentracjach atomów molibdenu. Linie przerywane zostały dodane w celu wizualnej prezentacji obserwowanych trendów.

odmienne trendy zmienności g -czynnika ekscytonu neutralnego oraz trionu w funkcji koncentracji x . Po pierwsze, wartości g -czynnika X zmieniają się stopniowo od około $-4,5$ dla monowarstwy $\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$, przez około -6 dla $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$, do około -7 dla monowarstw o prawie równych koncentracjach molibdenu i wolframu, osiągając wartość rzędu -10 dla monowarstwy zawierającej około 23% atomów Mo. Wartości g -czynnika dla X we wszystkich badanych stopach są wyraźnie większe niż w przypadku monowarstw „rodziców” (około $-4,0$) [103, 146, 171, 202, 300, 321–323]. Osiągają one wartości, które dotychczas obserwowano wyłącznie dla ekscytonów międzywarstwowych w heterostrukturach dichalkogenków metali przejściowych o kątach skręcenia bliskich 0° lub 60° [233, 341–344]. Ze względu na znacznie prostszy proces wytwarzania monowarstw stopów w porównaniu z heterostrukturami o precyzyjnie dobranym kącie skręcenia, materiały te stanowią obiecującą platformę dla zastosowań w valleytronice oraz urządzeniach kwantowych [345].

Po drugie, g -czynnik T, przyjmujący wartości w zakresie od $-3,5$ do -5 , pozostaje zbliżony do typowych wartości rzędu -4 obserwowanych w monowarstwach półprzewodnikowych dichalkogenków metali przejściowych. Prowadzi to do wyraźnych różnic w wartościach g -czynnika linii X i T w badanych stopach [101, 142, 171].

W szczególności różnica między *g*-czynnikiem linii X i T zależy od składu stopu i zmienia się od około 1 dla $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ do około 2,8 dla $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ [tab. 6.3]. Różne wartości *g*-czynnika ekscytynu neutralnego i trionu były wcześniej raportowane dla monowarstw MoSe_2 , gdzie wykazano, że przy niskim poziomie domieszkowania, rozszczepienie Zeemana linii X i T są identyczne, natomiast przy wyższych koncentracjach nośników *g*-czynnika trionu wyraźnie odbiega od wartości dla ekscytynu neutralnego wskutek efektów wielu ciał [173]. Otrzymane wyniki potwierdzają, że *g*-czynnika trionu może różnić się od *g*-czynnika ekscytynu neutralnego i zależeć od poziomu domieszkowania monowarstwy.

6.4 Obliczenia teoretyczne struktury pasmowej.

Fizyczny mechanizm prowadzący do obserwowanych dużych wartości *g*-czynnika ekscytynu neutralnego zbadano za pomocą obliczeń *ab initio* w ramach teorii funkcjonału gęstości (*ang. density functional theory*, DFT), we współpracy z dr Tomaszem Woźniakiem z Politechniki Wrocławskiej oraz dr Paulo Eduardo de Faria Junior z Uniwersytetu Centralnej Florydy. Zastosowano metodę wyznaczania *g*-czynnika opartą na sumowaniu orbitalnego momentu pędu stanów Blocha po pasmach walencyjnych i przewodnictwa [205, 346–348]. Zależność energii stanów Blocha od zewnętrznego pola magnetycznego można opisać w ramach perturbacyjnego formalizmu oddziaływania z polem magnetycznym, traktując człony Zeemana jako słabe zaburzenie hamiltonianu nieoddziałującego. W tym podejściu efektywny *g*-czynnika danego stanu Blocha wynika z sumy wkładu spinowego oraz orbitalnego momentu pędu, przy czym kluczową rolę w przypadku półprzewodników warstwowych odgrywa wkład orbitalny. Orbitalny moment pędu stanu Blocha nie jest wielkością lokalną, lecz wynika z wirtualnego mieszania się rozważanego stanu z innymi pasmami elektrycznymi pod wpływem pola magnetycznego. Formalnie prowadzi to do wyrażenia, w którym orbitalny moment pędu obliczany jest jako suma po wszystkich pozostałych pasmach Blocha, określanych jako stany pośrednie. Wkład każdego z nich zależy od macierzy elementów operatora pędu oraz od różnicy energii pomiędzy rozważanym stanem a danym pasmem pośrednim. W praktyce oznacza to konieczność uwzględnienia bardzo dużej liczby pasm w obliczeniach *ab initio*, gdyż nawet pasma odległe energetycznie mogą wносить istotny wkład do orbitalnego momentu pędu. Dopiero po zapewnieniu odpowiedniej zbieżności sumy po pasmach możliwe jest ilościowo wiarygodne wyznaczenie *g*-czynnika stanów Blocha, a w konsekwencji

również g -czynn timerów ekscytonów [205].

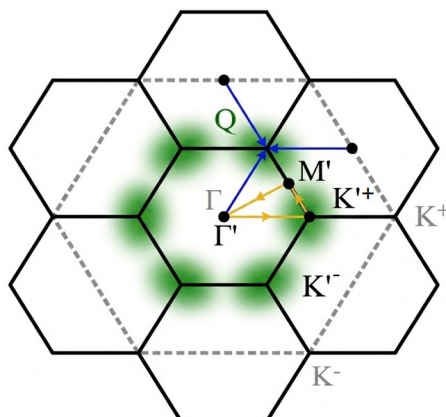
Obliczenia DFT przeprowadzono z wykorzystaniem pakietu Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [349], stosując metodę Projector Augmented Wave (PAW) [350]. do opisu funkcyjonału wymiany-korelacji użyto parametryzacji Perdew-Burke-Ernzerhofa (PBE) [351] w ramach przybliżenia uogólnionych gradientów (GGA). Energię odcięcia bazy fal płaskich ustawiono na 450 eV, natomiast próbkowanie przestrzeni pędu realizowano za pomocą Γ -centrowanej siatki Monkhorsta-Packa $12 \times 12 \times 1$ ($6 \times 6 \times 1$) odpowiednio dla komórek elementarnych (superkomórek). Pozycje atomów optymalizowano do kryterium sił międzyatomowych 10^{-3} eV/Å, uwzględniając poprawkę dyspersyjną Grimme'a D3 [352]. Okresowe obrazy monowarstw oddzielono warstwą próżni o grubości przekraczającej 20 Å. Elementy macierzy operatora pędu obliczono w ramach teorii zaburzeń funkcyjonału gęstości (DFPT *ang. Density Functional Perturbation Theory*), zaimplementowanej w pakiecie VASP [353]. Posłużyły one do identyfikacji optycznie aktywnego bezpośredniego przejścia o polaryzacji σ^+ pomiędzy najwyższym pasmem walencyjnym v a wybranym pasmem przewodnictwa c w punkcie K^+ .

Pomimo, że obliczenia DFT prowadzą do niedoszacowania szerokości przerwy energetycznej, fizyka efektu Zeemana w dolinach $K^\pm$, istotna z punktu widzenia wyznaczania g -czynn timeru ekscytonu na podstawie g -czynn timerów pasma przewodnictwa g_c i walencyjnego g_v , nie zależy od jej dokładnej wartości [205, 325, 346]. W szczególności, układy $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ modelowano z wykorzystaniem superkomórek 2×2 , co umożliwia analizę koncentracji molibdenu równych $x = 0,25, 0,50$ oraz $0,75$. Na rys. 6.14 przedstawiono pierwsze strefy Brillouina komórki elementarnej (1×1) oraz superkomórki 2×2 , ilustrujące składanie punktów K . Szczegóły przedstawiono w podpisie rysunku.

W obliczeniach zastosowano eksperymentalne wartości stałych sieciowych w płaszczyźnie monowarstwy: $a_{\text{MoSe}_2} = 3,288$ Å [354] oraz $a_{\text{WSe}_2} = 3,282$ Å [355]. Stałe sieciowe stopów interpolowano liniowo zgodnie z prawem Vegarda [301, 302], co można zapisać w postaci:

$$a_0(x) = x \cdot a_{\text{MoSe}_2} + (1 - x) \cdot a_{\text{WSe}_2}. \quad (6.3)$$

Dodatkowo obliczenia przeprowadzono dla różnych wartości parametru a_0 w celu uwzględnienia typowych źródeł niepewności, takich jak wybór funkcyjonału wymiany i korelacji w obliczeniach DFT [356, 357] oraz rozrzut wartości stałych sieciowych raportowanych w badaniach eksperymentalnych [54, 247, 354, 355, 358–360]. Uwzględniono również możliwe efekty wynikające z lokalnego nieuporządkowania stopu



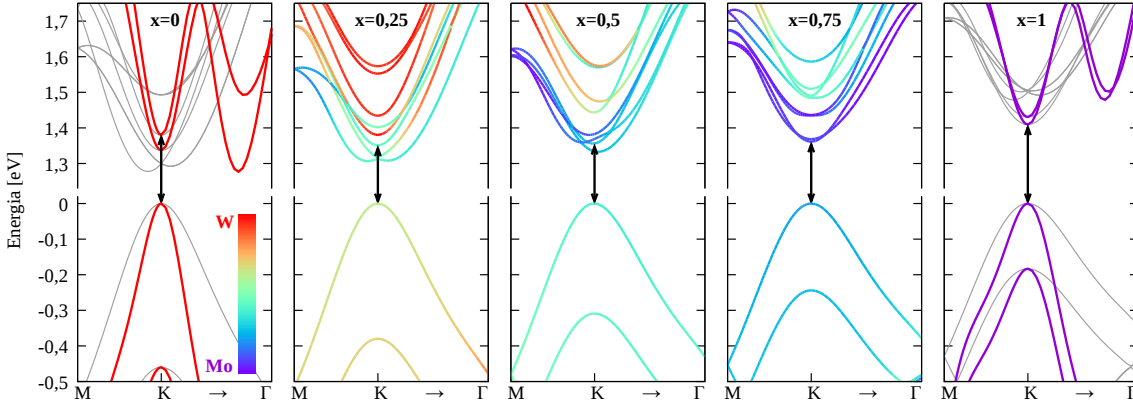
Rysunek 6.14. Pierwsza strefa Brillouin-a komórki prymitywnej (1×1) monowarstw MoSe_2 i WSe_2 (sześciokąt oznaczony szarą linią przerywaną) i superkomórka 2×2 dla stopów $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ (sześciokąty oznaczone czarną linią ciągłą). Punkty o wysokiej symetrii ze znakiem ' odnoszą się do superkomórki o wielkości 2×2 .

MoWSe_2 oraz obecności odkształceń sieciowych [361–364], które w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych mogą osiągać wartości rzędu 2% [295]. Rozważane w niniejszej pracy parametry sieciowe mieszczą się w zakresie $\pm 1\%$ względem wartości referencyjnych.

Na rys. 6.15 przedstawiono obliczone struktury pasmowe stopów $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ w pobliżu punktu K dla różnych koncentracji molibdenu. Punkt K w obliczeniach DFT odpowiada jednej z dwóch nierównoważnych dolin $K^\pm$. Można przyjąć, że przedstawione obliczenia dotyczą doliny K^+ , natomiast wyniki dla doliny K^- byłyby analogiczne ze względu na symetrię odwrócenia czasu. Zastosowana skala barw odzwierciedla lokalizację funkcji falowej na atomach wolframu i molibdenu, gdzie kolor czerwony odpowiada stanom zlokalizowanym na atomach W, kolor fioletowy stanom zlokalizowanym na atomach Mo, natomiast barwy pośrednie wskazują na ich mieszany charakter.

Podczas gdy w paśmie walencyjnym zmiana składu stopu prowadzi do stopniowej hybrydyzacji i mieszania charakteru orbitalnego pasm oraz zmian rozszczepienia spinowego wraz ze zmianą x , sytuacja w paśmie przewodnictwa jest istotnie odmienna. W paśmie przewodnictwa kluczową rolę odgrywa zwiększona liczba pasm wynikająca z obecności dolin Q. W szczególności obserwuje się osiem gałęzi energetycznych: dwie związane z punktem K oraz sześć pochodzących od dwóch spinowo rozszczepionych gałęzi pasm przewodnictwa pochodzących z dolin Q, co zilustrowano na rys. 6.14.

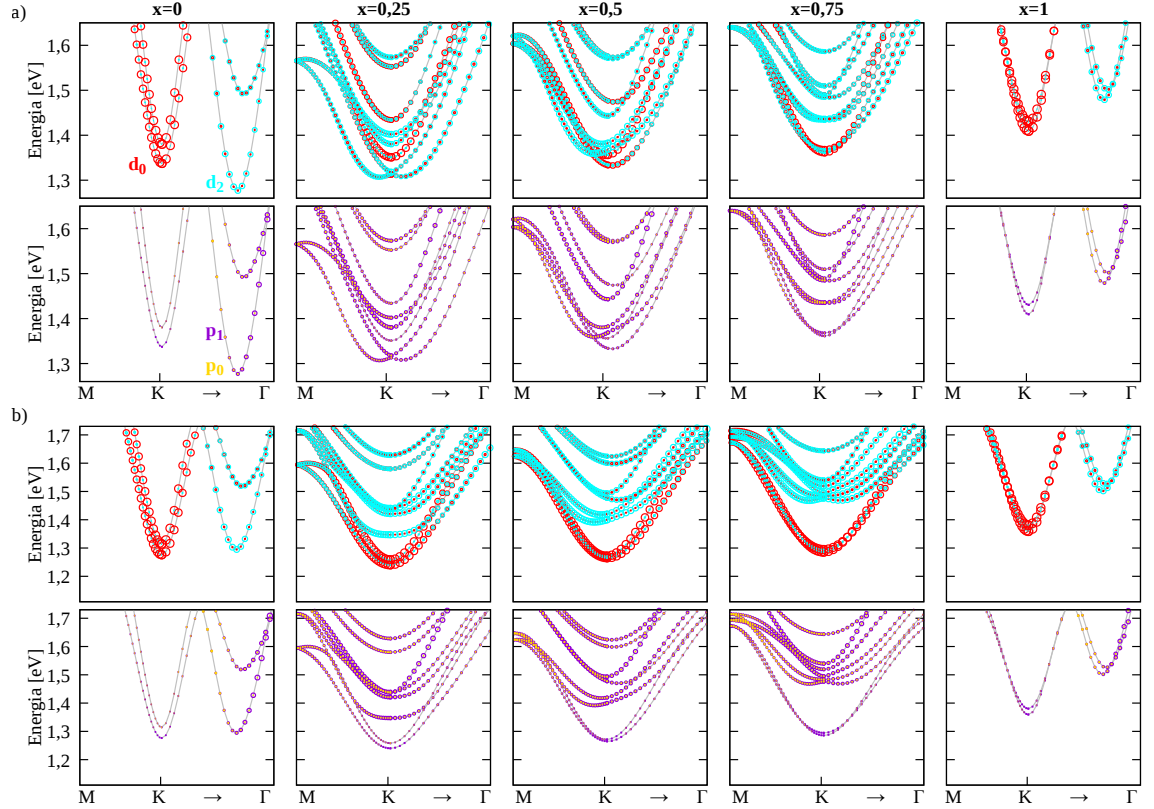
Pionowe czarne strzałki na rys. 6.15 wskazują pasma uczestniczące w bezpośrednich, zachowujących spin przejściach optycznych o najniższej energii, aktywnych kołowo, zachodzących w punkcie K. Należy podkreślić, że złożone pasma pochodzące



Rysunek 6.15. Struktury pasmowe badanych monowarstw $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ obliczone w ramach DFT dla stałej sieciowej $a_0(x)$. Zastosowana skala barw odzwierciedla lokalizację funkcji falowej na atomach wolframu i molibdenu. Dla porównania, struktury pasmowe obliczone z wykorzystaniem superkomórek 2×2 dla czystych monowarstw MoSe_2 i WSe_2 przedstawiono cienkimi szarymi liniami. Najniższe energetyczne przejścia międzypasmowe aktywne w polaryzacji kołowej zaznaczono pionowymi strzałkami. Rozwinięte (z superkomórki do pierwszej srefy Brillouina) komórki elementarne struktury pasmowe zaprezentowano na rys. 6.17.

z dolin Q nie biorą bezpośredniego udziału w procesach optycznych. Ze względu jednak na ich niemal rezonansowe wyrównanie energetyczne z pasmami w punkcie K, wpływają one na hybrydyzację funkcji falowych poprzez modyfikację składu orbitalnego.

Effekt ten znajduje bezpośrednie odzwierciedlenie w zmianach składu orbitalnego pasm przewodnictwa obserwowanych przy różnych wartościach parametru sieciowego. Na rys. 6.16 przedstawiono skład orbitalny pasm przewodnictwa dla $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ przy stałych sieciowych monowarstwy MoSe_2 $a = 3,282 \text{ \AA}$ oraz $a = 3,297 \text{ \AA}$, ilustrujący osłabienie sprzężenia energetycznego pasm w stopach wraz ze wzrostem odległości między atomami Mo i W. Dla skrajnych składów, tj. $x = 0$ (WSe_2) w pierwszej kolumnie oraz $x = 1$ (MoSe_2) w ostatniej kolumnie rys. 6.16, zmiana stałej sieciowej o $\Delta a = 0,015 \text{ \AA}$ nie prowadzi do istotnych zmian wkładów orbitali d_0 i d_2 . Natomiast dla pośrednich składów stopu, $x = 0,25-0,75$, wyraźnie obserwuje się rozsłabienie wkładów orbitali d_0 i d_2 dla $a = 3,297 \text{ \AA}$. Zwiększenie efektywnej stałej sieciowej odpowiada zatem sytuacji występującej w stopach $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$, a nieobecnej w czystych monowarstwach MoSe_2 i WSe_2 , w których losowy rozkład atomów Mo i W w obrębie pojedynczych heksagonów prowadzi do lokalnych zmian odległości międzyatomowych i zbliżenia energetycznego pasm przewodnictwa. W konsekwencji umożliwia to hybrydyzację stanów z dolin K i Q, manifestującą się mieszanym charakterem orbitalnego pasma przewodnictwa. Effekt ten można modelować w obliczeniach teoretycznych poprzez zmianę stałej sieciowej, co odpowiada obecności wewnętrz-

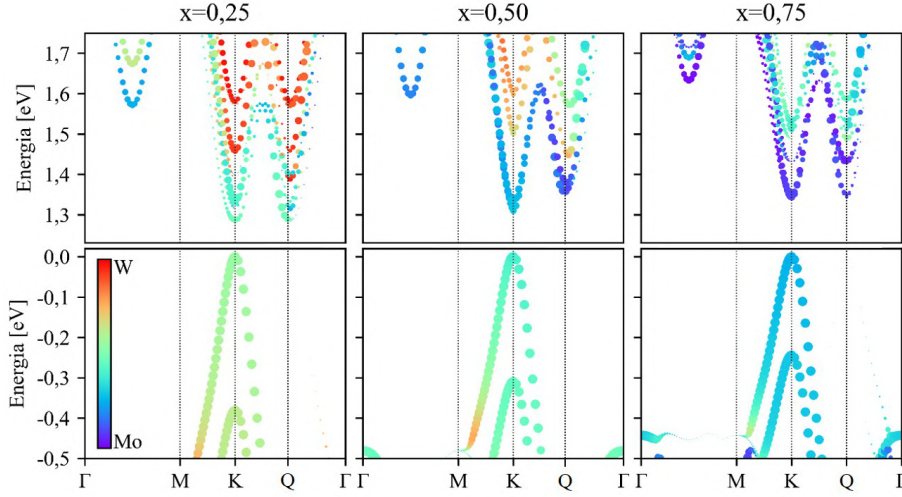


Rysunek 6.16. Obliczony udział orbitali w pasmach przewodnictwa dla stopu $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ przy koncentracjach $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ oraz 1 , dla dwóch wartości stałej sieci: (a) $a = 3,282 \text{ \AA}$ oraz (b) $a = 3,297 \text{ \AA}$, odpowiadających stałym sieci monowarstwy MoSe_2 . Punkty w kolorach czerwonym, cyjan, żółtym oraz fioletowym przedstawiają odpowiednio wkład orbitali $d_0 = d_{z^2}$, $d_2 = d_{x^2-y^2} + d_{xy}$, $p_0 = p_z$ oraz $p_1 = p_x + p_y$ do stanów Blocha.

nych naprężeń wynikających z niejednorodności składu stopu. W konsekwencji, dla większych wartości parametru sieciowego w płaszczyźnie, odpowiadających większym odległościom pomiędzy atomami Mo i W, pasma przewodnictwa w punktach Q i K ulegają rozsprzężeniu, w wyniku czego g_c odzyskuje zależność monotoniczną. Niemonotoniczna zależność g_c od składu stopu odzwierciedla zatem nietrywialne zmiany charakteru orbitalnego pasm przewodnictwa w dolinach K, zdominowanych przez orbitale d_{z^2} , wynikające z ich hybrydyzacji z pasmami przewodnictwa z dolin Q, złożonymi głównie z orbitali $d_{x^2-y^2} + d_{xy}$ oraz orbitali typu p .

W celu wizualizacji wkładu pasm pochodzących z dolin Q w obszarze punktu K dla struktur pasmowych przedstawionych na rys. 6.15 zastosowano procedurę rozwinięcia struktury pasmowej (*ang. band unfolding*) dla obliczeń wykonanych w superkomórkach 2×2 . Odwzorowanie przeprowadzono z wykorzystaniem metody rozwijania pasm [365], zaimplementowanej w pakiecie VaspBandUnfolding [366]. Struktury pasmowe stopów $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ o składach $x = 0,25, 0,50$ oraz $0,75$, rozwinięte z pierwszej strefy

Brillouina superkomórki 2×2 do pierwszej strefy Brillouina komórki elementarnej, przedstawiono na rys. 6.17.

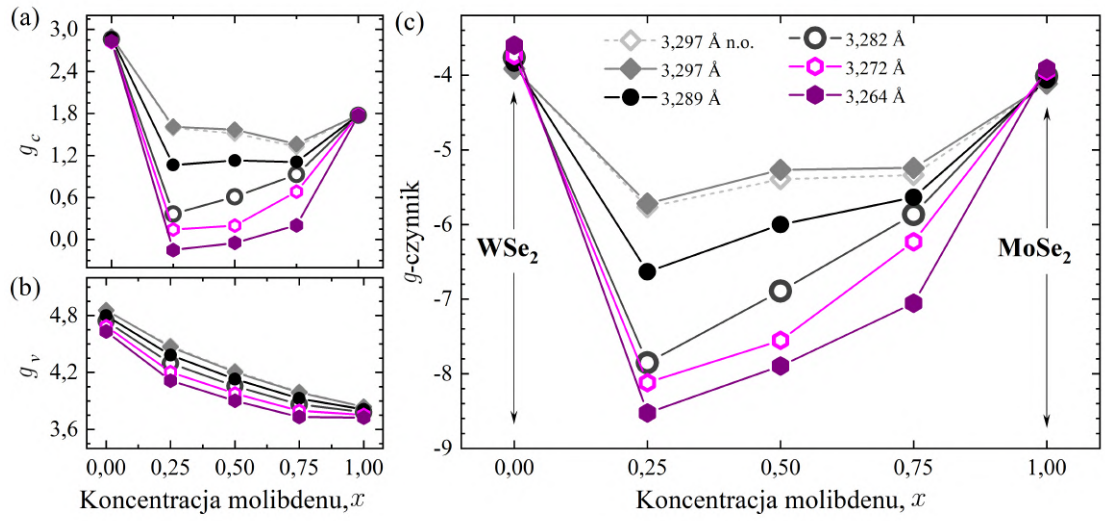


Rysunek 6.17. Rozwinięte struktury pasmowe stopów o składach $x = 0, 25, 0, 5$ oraz $0, 75$. Rozmiar punktów jest proporcjonalny do wagi rozwinięcia, natomiast kolor odpowiada udziałowi orbitali atomów wolframu i molibdenu.

Procedura ta umożliwia jednoznaczną identyfikację dodatkowych stanów związanych z dolinami Q, pojawiających się w obszarze punktu K wskutek zastosowania większej superkomórki. Należy podkreślić, że procedura rozwinięcia ma charakter pomocniczy i służy głównie wizualizacji. Struktura pasmowa monowarstw MoWSe₂ przedstawiona na rys. 6.15 zawiera wszystkie informacje niezbędne do analizy własności elektronowych, dlatego procedura rozwinięcia nie jest konieczna do wyznaczania wartości g-czynników ekscytonu neutralnego.

Na podstawie struktur pasmowych przedstawionych na rys. 6.15 obliczono g- czynniki pasma przewodnictwa g_c oraz pasma walencyjnego g_v . Wartości g_c i g_v wyznaczono metodą zaproponowaną w pracy [205], opartą na sumowaniu wkładów od wszystkich pasm elektronowych uwzględnionych w obliczeniach struktury elektronowej. Do zapewnienia zbieżności wyników wystarczające było uwzględnienie odpowiednio 324 pasm w komórce elementarnej oraz 1296 pasm w superkomórce 2×2 . W punkcie K⁺ jasny ekscyton neutralny powstaje w wyniku rekombinacji elektronu i dziury pomiędzy stanami pasma przewodnictwa i walencyjnego o tej samej orientacji spinu, zgodnie z regułami wyboru dla przejść optycznie dozwolonych. Energię ekscytonu w zewnętrznym polu magnetycznym można w pierwszym przybliżeniu zapisać jako różnicę przesunięć energetycznych pasma przewodnictwa i walencyjnego, $E_X(B) = E_c(B) - E_v(B)$, pomijając słaby wkład pola magnetycznego do energii

wiązania ekscytynu [63, 205]. Definiując g -czynnik ekscytynu na podstawie różnicy energii emisji z dolin K^+ i K^- , otrzymuje się relację $g = 2(g_c - g_v)$. Czynniki 2 wynika z przeciwnego znaku przesunięć Zeemana w obu dolinach K^+ i K^- , związanego z symetrią odwrócenia czasu [205]. Taka konstrukcja nie może zostać bezpośrednio uogólniona na triony, ponieważ są one stanami trójcząstkowymi, a ich energia w polu magnetycznym zależy nie tylko od przesunięć energetycznych pojedynczych pasm, lecz również od energii wiązania i oddziaływań kulombowskich pomiędzy nośnikami [62, 63, 205].



Rysunek 6.18. (a) Obliczone g -czynniki pasma przewodnictwa, g_c , oraz (b) pasma walencyjnego, g_v , w punkcie K , umożliwiające jednoznaczne wskazanie elektronowego źródła obserwowanej niemonotonicznej zależności g -czynnika ekscytynu w strukturze pasmowej. (c) g -czynniki ekscytynu neutralnego obliczone na podstawie obliczeń *ab initio*. Kolorowe linie odpowiadają różnym wartościom stałej sieciowej monowarstwy MoSe_2 . Niemonotoniczna zależność odtwarza trend eksperymentalny przedstawiony na rys. 6.13. Linie przerywane pokazują wyniki obliczeń wykonanych bez optymalizacji położenia atomów (n.o.), która ma jedynie niewielki wpływ na końcowe wartości.

Przed wyznaczeniem efektywnego g -czynnika ekscytynu neutralnego przeanalizowano obliczone wartości g -czynnika pasmowych g_c i g_v , przedstawione odpowiednio na rys. 6.18 (a) oraz 6.18 (b). Zaobserwowano monotoniczne zmniejszanie się wartości g_v [rys. 6.18 (a)] wraz ze zmianą składu stopu, przy czym g_v przyjmuje wartości pośrednie pomiędzy wartościami charakterystycznymi dla monowarstw MoSe_2 i WSe_2 . W przeciwieństwie do tego, g_c wykazuje wyraźnie niemonotoniczne zachowanie, przy czym jego wartości mogą być mniejsze niż wartości g_c obserwowane w monowarstwach MoSe_2 i WSe_2 , w zależności od przyjętej stałej sieciowej [rys. 6.18 (b)].

Efektywne g -czynniki jasnego ekscytynu neutralnego przedstawiono na rys. 6.18 (c). Obliczenia wskazują, że dla pośrednich koncentracji molibdenu, $x = 0,25, 0,50$ oraz $0,75$, g -czynniki jasnego ekscytynu neutralnego ulega wyraźnemu wzmocnieniu, osiągając najbardziej ujemną wartość dla $x = 0,25$. Uzyskana w obliczeniach *ab initio* niemonotoniczna zależność pozostaje w doskonałej zgodności z trendami eksperymentalnymi przedstawionymi na rys. 6.13. Co istotne, obserwowany trend utrzymuje się niezależnie od przyjętej wartości stałej sieciowej monowarstwy MoSe_2 , na podstawie której wyznaczano stałą sieciową stopu a_0 zgodnie z zależnością (6.3). Niemniej jednak niemonotoniczny charakter tej zależności jest najsilniej zaznaczony dla najmniejszej rozważanej wartości stałej sieciowej, $a = 3,264 \text{ \AA}$, w przypadku składu $x = 0,25$. Zaobserwowana niemonotoniczność g -czynnika jasnego ekscytynu neutralnego [rys. 6.18 (c)] ilościowo odtwarza zachowanie g_c [rys. 6.18 (a)]. Wskazuje to jednoznacznie, że zwiększona liczba pasm pochodzących z punktów K i Q oraz ich wzajemna hybrydyzacja w paśmie przewodnictwa, widoczne na rys. 6.15, stanowią główne źródło obserwowanych dużych wartości efektywnego g -czynnika jasnego ekscytynu. Wyraźne zmiany g_c zaobserwowane w obliczeniach *ab initio* pokazują, że kontrola hybrydyzacji funkcji falowych w paśmie przewodnictwa stopów dichalkogenków metali przejściowych stanowi znacznie skuteczniejszą drogę do zwiększania g -czynnika ekscytynu neutralnego niż wykorzystanie efektów bliskości w heterostrukturach van der Waalsa, jak wykazano niedawno w układach $\text{WS}_2/\text{grafen}$ [367].

Zależność g -czynnika ekscytynu neutralnego od wybranej w obliczeniach wartości stałej sieciowej monowarstwy MoSe_2 sugeruje, że zewnętrzne naprężenia mogą stanowić skuteczne narzędzie do modyfikacji efektu Zeemana w stopach dichalkogenków metali przejściowych, potencjalnie znacznie silniejsze niż w przypadku monowarstwowych dichalkogenków metali przejściowych [325, 368, 369]. Dalszy wgląd w ewolucję własności w pobliżu $x = 0,25$, jak również w przypadku rzeczywistych stopów, może zostać uzyskany z wykorzystaniem większych superkomórek. W rzeczywistych stopach $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ rozmieszczenie atomów molibdenu i wolframu ma charakter nieuporządkowany. Ich losowy rozkład w sieci krystalicznej prowadzi do lokalnych fluktuacji składu chemicznego oraz parametrów strukturalnych, takich jak odległości międzyatomowe. Może to również powodować powstawanie lokalnych naprężeń wpływających na strukturę elektronową materiału. Opis takich układów w ramach obliczeń *ab initio* jest utrudniony, ponieważ standardowe metody DFT wymagają zachowania periodyczności struktury oraz przyjęcia uśrednionych parametrów strukturalnych dla analizowanego układu. W praktyce rzeczywiste stopy

aproxymuje się za pomocą periodycznych superkomórek o określonym składzie, które odtwarzają średnie własności układu, lecz nie uwzględniają pełnego spektrum lokalnych konfiguracji atomowych oraz związanych z nimi fluktuacji potencjału. Efekty te mogą prowadzić do lokalnych zmian położenia pasm energetycznych oraz modyfikacji mieszania stanów elektronowych, szczególnie w obszarze bliskiego energetycznie położenia pasm K i Q.

6.4.1 Analiza stopnia polaryzacji.

W niniejszej sekcji wykorzystano zintegrowane intensywności linii X oraz T, wyznaczone na podstawie tych samych dopasowań funkcjami Lorentza do widm fotoluminescencji mierzonych w funkcji pola magnetycznego $B_{\perp}$, które omówiono wcześniej w sekcji 6.3.2. Na tej podstawie wyznaczono stopień polaryzacji kołowej dla X i T, zdefiniowany zależnością:

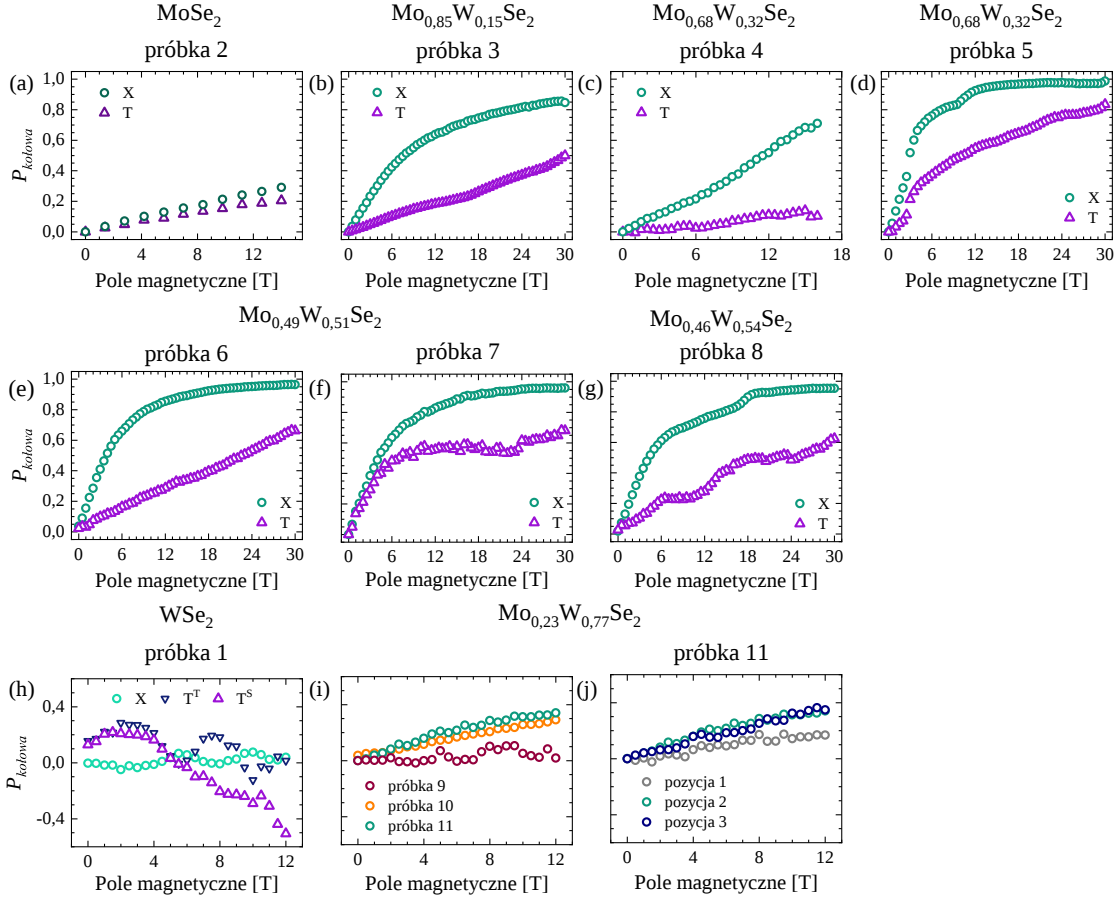
$$P_{\text{kołowa}} = \frac{I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}}{I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}}, \quad (6.4)$$

gdzie I_{σ^+} oraz I_{σ^-} oznaczają intensywności odpowiednich składowych spolaryzowanych kołowo dla danego rezonansu. Zostało to omówione szczegółowo we wstępie do niniejszej rozprawy doktorskiej 1.8.1.

Na rys. 6.19 przedstawiono wyznaczony na podstawie równania 6.4, stopień polaryzacji kołowej w funkcji $B_{\perp}$ dla ekscytonu neutralnego i trionu dla wszystkich badanych próbek MoWSe₂, a także dla referencyjnych próbek MoSe₂ i WSe₂.

Jak pokazano na rys. 6.19 (a)-(g) oraz (i),(j), w zerowym polu magnetycznym wartości stopnia polaryzacji kołowej $P_{\text{kołowa}}$ zarówno dla X, jak i T w monowarstwach MoSe₂ oraz MoWSe₂ są równe zero, co wynika z zachowanej degeneracji dolinowej oraz jednakowych obsadzeń dolin K^+ i K^- . Jest to zgodne z wcześniejszymi doniesieniami [200]. Dla monowarstwy WSe₂ w zerowym polu magnetycznym stopień polaryzacji kołowej dla X jest równy zero, natomiast dla trionów T^T oraz T^S jest niezerowy, zgodnie z [200]. Dla monowarstwy MoSe₂ zamkniętej w hBN [rys. 6.19 (a)], stopień polaryzacji kołowej X oraz T jest identyczny i rośnie wraz ze wzrostem indukcji pola magnetycznego, zgodnie z literaturą [171, 173, 200]. Zagadnienie to zostało omówione szczegółowo we wstępie do niniejszej rozprawy doktorskiej w sekcji 1.8.

Stopień polaryzacji kołowej monowarstw MoWSe₂ wykazuje dwa odmienne trendy zmienności w funkcji $B_{\perp}$ zależne od koncentracji molibdenu. Zachowanie to jest analogiczne do rozdzielenia obserwowanego w pomiarach temperatu-



Rysunek 6.19. Zależność stopnia polaryzacji kołowej (P_{kolowa}) X i T od $B_{\perp}$ dla wszystkich badanych próbek $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$, uporządkowanych według rosnącej zawartości wolframu: panel (b) odpowiada próbce 3 zawierającej ML $\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$, panele (c) i (d) - próbkom 4 i 5 zawierającym ML $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$, panele (e) i (f) - próbkom 6 i 7 zawierającym ML $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$, natomiast panel (g) - próbce 8 zawierającej ML $\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$. Panele (a) i (h) przedstawiają wyniki odpowiednio dla monowarstw MoSe_2 i WSe_2 . Panel (i) przedstawia P_{kolowa} dla trzech próbek zawierających monowarstwy $\text{Mo}_{0,22}\text{W}_{0,78}\text{Se}_2$, natomiast panel (j) pokazuje wyniki uzyskane dla trzech różnych pozycji na próbce 11 zawierającej monowarstwę $\text{Mo}_{0,22}\text{W}_{0,78}\text{Se}_2$.

rowych dla próbek o koncentracjach poniżej oraz powyżej $x = 0,46$ (sekcja 6.2.1). W dalszej części analizy skupiono się najpierw na próbkach o składzie $x \geq 0,46$. Dla monowarstw $\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$, $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$, $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ oraz $\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$ [rys. 6.19 (b-g)] obserwuje się systematyczny wzrost stopnia polaryzacji kołowej ekscytynu neutralnego wraz ze wzrostem indukcji pola magnetycznego, podobnie jak w monowarstwie MoSe_2 . Oznacza to, że pole magnetyczne indukuje polaryzację fotoluminescencji w monowarstwach $\text{Mo}_{x \geq 0,46}\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ poprzez wzrost polaryzacji spinowej i dolinowej, analogicznie do mechanizmu opisywanego dla MoSe_2 [171, 200, 339].

W dalszej części porównano wartości stopnia polaryzacji kołowej ekscytynu neutralnego przy ustalonej indukcji pola magnetycznego $B_{\perp} = 30$ T dla wybra-

ných składów stopu MoWSe₂ dla $x \geq 0,46$. Dla Mo_{0,85}W_{0,15}Se₂ (próbka 3) stopień polaryzacji kołowej przy $B_{\perp} = 30$ T wynosi około 0,85 [rys. 6.19 (b)]. Wartość ta jest bardzo zbliżona do maksymalnego stopnia polaryzacji kołowej rzędu 0,8 raportowanego w literaturze dla monowarstwy MoSe₂ [171], co wskazuje na zachowanie charakterystyczne dla granicznego przypadku wysokiej zawartości molibdenu. Wzrost koncentracji wolframu prowadzi do wyraźnego wzrostu $P_{\text{kołowa}}$. Dla monowarstwy Mo_{0,68}W_{0,32}Se₂ (próbka 5), $P_{\text{kołowa}}$ osiąga wartość około 0,99 przy $B_{\perp} = 30$ T [rys. 6.19 (d)], porównywalną z obserwowaną dla stopów o składzie zbliżonym do 50/50. Jak przedstawiono na rys. 6.19 (e)-(g), dla stopów o zawartości molibdenu bliskiej 50%, przy polu magnetycznym $B_{\perp} = 30$ T, $P_{\text{kołowa}}$ ekscytynu neutralnego osiąga wartość około 0,96 i pozostaje praktycznie taki sam dla trzech niezależnych próbek. Zbieżność uzyskanych wyników oraz utrzymywanie się wartości bliskich jedności potwierdzają wysoką powtarzalność pomiarów i stabilność obserwowanego mechanizmu polaryzacji.

Przechodząc do drugiego trendu zmienności stopnia polaryzacji kołowej ekscytynu neutralnego, charakterystycznego dla monowarstw MoWSe₂ o wysokiej zawartości wolframu, analizę rozpoczęto od monowarstwy WSe₂, reprezentującej skrajny przypadek maksymalnej zawartości wolframu. W monowarstwie WSe₂ [rys. 6.19 (h)] stopień polaryzacji kołowej X pozostaje bliski zeru i nie wykazuje wyraźnej zależności od $B_{\perp}$ [200]. W przeciwieństwie do ekscytynu neutralnego, ekscytyny naładowane wykazują niezerowy stopień polaryzacji kołowej. Polaryzacja T^T zmienia się w zakresie od około $-0,2$ do $0,3$, natomiast dla T^S osiąga wartości ujemne dochodzące do około $-0,5$ przy $B_{\perp} = 12$ T. Podobne zachowanie stopnia polaryzacji kołowej trionów w funkcji $B_{\perp}$ obserwowano wcześniej w monowarstwach WSe₂ [200] oraz WS₂ [304]. W przypadku WS₂ wykazano, że istotny wpływ na stopień polaryzacji T^S i T^T mają procesy relaksacji oraz redystrybucji nośników pomiędzy dolinami, prowadzące do nieliniowej zależności stopnia polaryzacji od pola magnetycznego [304]. Obserwacja podobnych zależności sugeruje, że również w badanych monowarstwach Mo_{0,23}W_{0,77}Se₂ istotną rolę mogą odgrywać procesy relaksacji międzypolinowej. Warto podkreślić, że stopień polaryzacji T^S maleje wraz ze wzrostem $B_{\perp}$, co stanowi zachowanie przeciwne do obserwowanego w monowarstwach MoSe₂ [200]. Może to wskazywać na zmianę dominujących mechanizmów relaksacji i redystrybucji nośników pomiędzy dolinami wraz ze wzrostem zawartości wolframu.

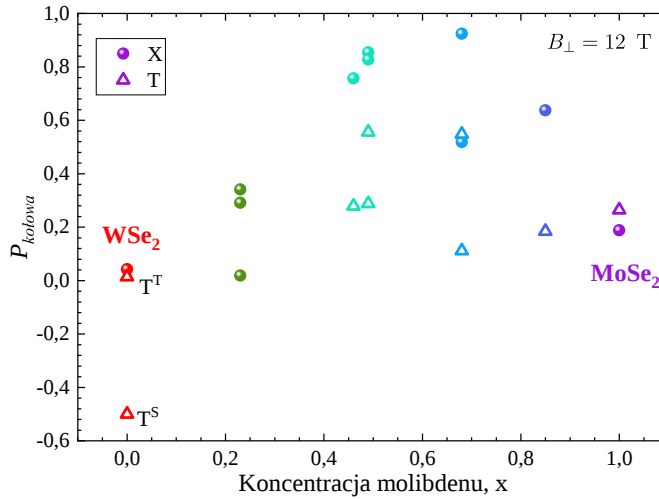
Odnosząc się do monowarstwy WSe₂ jako materiału „rodzica”, w kolejnym kroku przeanalizowano stopnie polaryzacji kołowej w monowarstwach Mo_{0,23}W_{0,77}Se₂. Od-

powiadające zależności dla ekscytynu neutralnego przedstawiono na rys. 6.19 (i)-(j). Dla monowarstw $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$ stopień polaryzacji kołowej ekscytynu neutralnego przy polu magnetycznym 12 T osiąga wartości 0,05; 0,30 oraz 0,34 odpowiednio dla próbek 9, 10 i 11. Wyniki te przedstawiono również na wykresie rys. 6.20.

Stopień polaryzacji kołowej X w monowarstwach $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$ wykazuje zachowanie jakościowo podobne do obserwowanego w WSe_2 , gdzie polaryzacja ekscytynu pozostaje niewielka i nie wykazuje zależności od indukcji pola magnetycznego $B_\perp$ [200]. Jeśli WSe_2 jest monowarstwą o ciemnym stanie podstawowym ekscytynu, analogiczne zachowanie stopnia polaryzacji kołowej, w połączeniu z analizą temperaturową widm fotoluminescencji (sekcja 6.2.1), wskazuje, że najprawdopodobniej również $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$ należy do grupy ciemnych monowarstw.

Dla monowarstw o składach $\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$, $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$, $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ oraz $\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$ stopień polaryzacji kołowej X jest znacznie większy i rośnie wraz ze wzrostem $B_\perp$ [171, 200, 304], analogicznie do obserwowanego w monowarstwie MoSe_2 . Zachowanie to jest charakterystyczne dla monowarstw jasnych i pozwala postulować, że badane monowarstwy należą do tej grupy.

Na rys. 6.20 przedstawiono stopień polaryzacji kołowej w funkcji koncentracji x dla monowarstw $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ przy $B_\perp = 12$ T, co umożliwia ilościowe porównanie opisanych zależności w całym zakresie składu stopu.



Rysunek 6.20. Porównanie stopnia polaryzacji kołowej przy polu magnetycznym $B_\perp = 12$ T dla X i T w monowarstwach $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ dla wszystkich badanych koncentracji.

Zależności przedstawione na rys. 6.20 ujawniają wyraźne różnice pomiędzy $P_{\text{kołowa}}$ X i T w monowarstwach WSe_2 oraz MoSe_2 . W monowarstwie WSe_2 stopień polaryzacji kołowej ekscytynu neutralnego jest istotnie większy niż dla T^S , natomiast

pozostaje porównywalny ze stopniem polaryzacji T^T [200, 304]. Z kolei w monowarstwie MoSe₂ obserwuje się przeciwne zachowanie, gdzie stopień polaryzacji kołowej T jest nieznacznie większy, o około 0,1 od $P_{\text{kołowa}}$ dla ekscytonu neutralnego [171, 200]. Zależności przedstawione na rys. 6.20 pokazują ponadto, że najwyższy stopień polaryzacji kołowej osiąga X w monowarstwie Mo_{0,68}W_{0,32}Se₂. Dla stopów o zawartości molibdenu bliskiej 50% wartości te dla trzech badanych próbek mieszczą się w zakresie 0,76–0,86 i pozostają porównywalnie wysokie jak w przypadku składu 68/32. Widoczny jest również znacznie szybszy wzrost polaryzacji dla stopu Mo_{0,85}W_{0,15}Se₂ w porównaniu z monowarstwą MoSe₂. Już przy $B_{\perp} = 12$ T polaryzacja osiąga wartość około 0,65 i zbliża się do maksimum rzędu 0,85, podczas gdy dla MoSe₂ wynosi ona jedynie około 0,3. Otrzymane wartości wskazują, że stopy Mo_{*x*}W_{1–*x*}Se₂ umożliwiają uzyskanie istotnie większego stopnia polaryzacji dolinowej ekscytonu neutralnego niż w monowarstwach TMD, co sugeruje, że inżynieria składu stopu może stanowić skuteczną metodę wzmacniania polaryzacji dolinowej indukowanej polem magnetycznym [101, 171, 310, 370–372].

Warto zauważyć, że dla wszystkich koncentracji, dla których możliwa była jednoznaczna identyfikacja obu rezonansów, tj. od 50% zawartości molibdenu w stopie MoWSe₂, obserwuje się wyraźną różnicę pomiędzy stopniem polaryzacji kołowej X i T (rys. 6.20). Dla wszystkich tych koncentracji $P_{\text{kołowa}}$ trionu pozostaje mniejsza niż odpowiadająca mu $P_{\text{kołowa}}$ ekscytonu neutralnego. Większy stopień polaryzacji kołowej X można powiązać z większą wartością *g*-czynnika ekscytonu neutralnego w porównaniu z trionem. Interpretację tę wspiera obserwacja, że dla próbek 4–8 zawierających monowarstwy Mo_{0,68}W_{0,32}Se₂, Mo_{0,49}W_{0,51}Se₂ oraz Mo_{0,46}W_{0,54}Se₂ wartość g_X jest większa od g_T o około 2,4–2,8, czemu towarzyszy również większy stopień polaryzacji kołowej X w porównaniu z T . Może to wskazywać na istnienie korelacji pomiędzy różnicą wartości *g*-czynników oraz różnicą stopnia polaryzacji kołowej X i T w badanych próbkach. Najprostszy model pozwala interpretować to zachowanie poprzez zależność stopnia polaryzacji od wartości *g*-czynnika. W przypadku pomiarów kontrastu odbicia dla ML TMD wykazano, że wzrost wartości *g*-czynnika prowadzi do silniejszej redystrybucji obsadzeń pomiędzy stanami dolinowymi, a tym samym do wzrostu stopnia polaryzacji [171]. Stopień polaryzacji wyznaczany na podstawie pomiarów widm fotoluminescencji ML TMD może wykazywać bardziej złożoną zależność, ponieważ obserwowana wartość $P_{\text{kołowa}}$ zależy nie tylko od wartości *g*-czynnika, lecz również od procesów relaksacji międzypolinowej, dynamiki rekombinacji oraz czasów życia stanów ekscytonowych [63, 171, 192].

W monowarstwie Mo_{0,85}W_{0,15}Se₂ stopień polaryzacji kołowej T jest znacznie mniejszy niż dla X i osiąga wartość porównywalną z obserwowaną dla X w monowarstwie MoSe₂. Należy jednak zauważyć, że w tym przypadku wartości g-czynników dla X i T są praktycznie identyczne i wynoszą $-4,5 \pm 0,2$. Oznacza to, że obserwowana różnica stopnia polaryzacji kołowej nie może być wyjaśniona wyłącznie różnicą wartości g-czynników, co wskazuje na udział dodatkowych mechanizmów, takich jak procesy relaksacji międzycielinowej, dynamika rekombinacji lub różnice w czasach życia stanów ekscytonowych. W przypadku jednej z próbek Mo_{0,68}W_{0,32}Se₂, $P_{\text{kołowa}}$ trionu jest również mniejszy niż dla ekscytynu neutralnego, a ponadto niższy niż $P_{\text{kołowa}}$ trionu w MoSe₂. Przy indukcji pola magnetycznego $B_{\perp} = 12$ T (rys. 6.20) różnica pomiędzy stopniami polaryzacji kołowej ekscytynu neutralnego i trionu wynosi 0,27–0,57 dla stopów o zawartości molibdenu bliskiej 50%, około 0,40 dla Mo_{0,68}W_{0,32}Se₂ oraz około 0,45 dla Mo_{0,85}W_{0,15}Se₂. Przy wyższym polu magnetycznym $B_{\perp} = 30$ T różnice te ulegają zmniejszeniu i wynoszą odpowiednio około 0,16, 0,35 oraz 0,26. Oznacza to, że w całym badanym zakresie składu stopu MoWSe₂ stopień polaryzacji kołowej trionu pozostaje systematycznie mniejszy niż dla ekscytynu neutralnego, a wielkość tej różnicy wykazuje istotną zależność od składu chemicznego. Analogiczny kontrast pomiędzy polaryzacją ekscytynu neutralnego i trionu obserwowano w monowarstwach MoTe₂ [101], gdzie przy polu $B_{\perp} = 29$ T stopień polaryzacji kołowej osiągał około 0,36 dla T oraz 0,78 dla X.

Łącząc obserwowany stopień polaryzacji kołowej X i T oraz jego zależność od koncentracji molibdenu, można sformułować spójną interpretację mechanizmu polaryzacji w monowarstwach stopu MoWSe₂. W monowarstwie MoSe₂, stopień polaryzacji kołowej X i T jest taki sam i rośnie monotonicznie wraz ze wzrostem indukcji pola magnetycznego $B_{\perp}$, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [171, 200]. W stopach MoWSe₂ sytuacja ta ulega jednak zmianie już przy najniższej badanej koncentracji wolframu, tj. dla Mo_{0,85}W_{0,15}Se₂. W tym przypadku stopnie polaryzacji kołowej X i T przestają być równe, co stanowi wyraźne odejście od zachowania charakterystycznego dla MoSe₂. Rozdzielenie stopni polaryzacji kołowej X i T jest natomiast cechą typową dla monowarstwy WSe₂ [200]. W WSe₂ polaryzacja ekscytynu neutralnego pozostaje w całym zakresie pola magnetycznego praktycznie stała, podczas gdy $P_{\text{kołowa}}$ trionu jest kontrolowana przez pole magnetyczne i maleje wraz ze wzrostem $B_{\perp}$, co odpowiada zachowaniu obserwowanemu w naszych wynikach dla trionu T^S.

W stopach MoWSe₂ o zawartości molibdenu $x \geq 0,46$ polaryzacja ekscytynu neutralnego nie pozostaje jednak stała, jak w WSe₂, lecz jest silnie indukowana

przez pole magnetyczne. W zerowym polu magnetycznym, $P_{\text{kołowa}}$ jest bliski zeru, natomiast wraz ze wzrostem $B_{\perp}$ pole magnetyczne bardzo efektywnie indukuje polaryzację fotoluminescencji poprzez wzrost polaryzacji spinowej i dolinowej [200, 339]. Mechanizm ten wpływa również na stopień polaryzacji kołowej trionu, ponieważ nośniki uczestniczące w procesie rekombinacji trionowej zajmują te same stany elektronowe, co w przypadku ekscytynu neutralnego. W konsekwencji polaryzacja trionu w stopach MoWSe_2 nie maleje od wartości zerowej, jak w WSe_2 , lecz od narastającej wraz z polem magnetycznym polaryzacji ekscytynu neutralnego. Prowadzi to do systematycznie mniejszego stopnia polaryzacji kołowej trionu w porównaniu z ekscytynem neutralnym, przy jednoczesnym zachowaniu jakościowo „wolframowego” charakteru rozdzielania polaryzacji X i T.

6.5 Wnioski

W niniejszym rozdziale zbadano właściwości optyczne monowarstw $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ zamkniętych pomiędzy płatkami hBN dla różnych koncentracji atomów molibdenu w stopie, zmieniających się w zakresie $x = 0,23\text{--}0,85$. Rzeczywiste koncentracje stopu wyznaczono na podstawie pomiarów SEM-EDX. Na podstawie analizy niskotemperaturowych widm fotoluminescencji zaobserwowano zmianę energii ekscytynu neutralnego wraz ze zmianą składu stopu, analogiczną do tej raportowanej w literaturze [110, 215, 335, 336]. Dane eksperymentalne opisano konwencjonalnym równaniem bowingu [61, 215, 222–224]. Otrzymany parametr bowingu wynosi $b = 0,159 \pm 0,012$ eV i jest zgodny, w granicach niepewności, z wartością $b = 0,16$ eV raportowaną w pracy [224]. Przeanalizowano zmiany widm fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzania oraz temperatury, co pozwoliło jednoznacznie potwierdzić przypisanie obserwowanych linii w widmach monowarstw stopów ekscytynowi neutralnemu oraz trionowi. Dodatkowo zależności temperaturowe pozwalają jakościowo wnioskować o charakterze podstawowego stanu ekscytynu, tj. czy jest on optycznie dozwolony czy zabroniony, a tym samym o jasnym lub ciemnym charakterze monowarstwy $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ dla danej koncentracji.

Na podstawie pomiarów widm fotoluminescencji w niskiej temperaturze, rejestrowanych w funkcji pola magnetycznego przyłożonego prostopadle do płaszczyzny próbki, wyznaczono *g*-czynniki ekscytynu neutralnego oraz trionu. Stwierdzono, że *g*-czynniki trionu przyjmują wartości pośrednie pomiędzy tymi obserwowanymi dla monowarstw MoSe_2 i WSe_2 , natomiast *g*-czynniki ekscytynu neutralnego wy-

kazuje wyraźnie niemonotoniczną zależność w funkcji składu stopu, zmieniając się od wartości rzędu -4 do około -10 dla $x \approx 0,2$. Mikroskopowym źródłem tej nieliniowej modulacji jest mieszanie stanów pochodzących z punktów K i Q w paśmie przewodnictwa, silnie zależne od stechiometrii stopu. Przeprowadzone obliczenia *ab initio* pozwoliły odtworzyć obserwowane trendy eksperymentalne oraz potwierdziły kluczową rolę mieszania orbitali atomów molibdenu i wolframu w kształtowaniu właściwości magnetoptycznych badanych stopów, w szczególności wartości *g*-czynnika ekscytonu neutralnego. Dodatkowo wykazano, że naprężenie stanowi efektywny parametr umożliwiającą dalszą modyfikację własności dolinowych. Uzyskane wyniki wskazują, że stopy dichalkogenków metali przejściowych tworzą unikalną platformę do kontrolowanej inżynierii własności elektronowych i magnetoptycznych. W końcowej części rozdziału przeanalizowano zależność stopnia polaryzacji kołowej X i T od pola magnetycznego przyłożonego prostopadle do płaszczyzny monowarstwy dla wszystkich badanych próbek. Uzyskane wyniki dostarczają istotnych informacji na temat charakteru podstawowego stanu ekscytonu w tych materiałach, jednak ich pełna interpretacja wymaga dalszych, bardziej szczegółowych badań. W szczególności zaobserwowano bardzo wysoki stopień polaryzacji kołowej ekscytonu neutralnego w stopach $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$, osiągający wartości bliskie 1. Wyniki te przekraczają wartości stopnia polaryzacji kołowej raportowane dotychczas dla monowarstw dichalkogenków metali przejściowych [101, 171, 310, 370–372].

Uzyskane wyniki wskazują, że zmiana składu chemicznego stopów $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ umożliwia efektywne zwiększenie wartości *g*-czynnika ekscytonów neutralnych do zakresu obserwowanego dotychczas głównie dla ekscytonów międzywarstwowych w heterostrukturach o kątach skręcenia bliskich 0° lub 60° [233, 341–344]. Ze względu na znacznie prostszy proces otrzymywania monowarstw stopów, oparty na eksfoliacji mechanicznej, w porównaniu z heterostrukturami wymagającymi procesów transeru i precyzyjnej kontroli orientacji krystalograficznej i kąta skręcenia, materiały te stanowią obiecującą platformę dla zastosowań valleytronicznych i kwantowych [345]. Odkryty mechanizm ma charakter ogólny i wskazuje na możliwość realizacji nowych metod kontroli własności dolinowych poprzez inżynierię składu stopu. Możliwość uzyskania bardzo dużych wartości *g*-czynnika ekscytonu prowadzi do silnego rozszczepienia stanów dolinowych już w stosunkowo niewielkich polach magnetycznych, co stwarza nowe możliwości projektowania układów opartych na wykorzystaniu dolinowego stopnia swobody w materiałach dwuwymiarowych.

Rozdział 7

Wpływ pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki na właściwości optyczne monowarstw $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$

W tym rozdziale przeanalizowano widma fotoluminescencji monowarstw $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ zamkniętych w hBN w funkcji pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki. Zidentyfikowano emisję pochodzącą od ciemnych ekscytonów neutralnych o energiach niższych niż energia neutralnego ekscytonu jasnego. Zaobserwowano również spadek intensywności emisji ekscytonu neutralnego wraz ze wzrostem pola magnetycznego. Wpływ tego efektu przeanalizowano z uwzględnieniem roli apertury numerycznej układu detekcyjnego. W celu jego interpretacji opracowano model teoretyczny oraz wykonano obliczenia struktury pasmowej monowarstw $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ w ramach teorii funkcjonału gęstości.

Przyłożenie pola magnetycznego równoległe do płaszczyzny monowarstwy dichalkogenku metalu przejściowego prowadzi do mieszania się stanów jasnych i ciemnych (por. sekcja 1.7). W jego wyniku przejścia optycznie zabronione uzyskują niezerową siłę oscylatora, co umożliwia obserwację stanów ciemnych w niskotemperaturowych widmach fotoluminescencji [93, 103, 141, 191]. Intensywność emisji ciemnych ekscytonów rośnie kwadratowo z polem magnetycznym $B_{\parallel}$, zgodnie z zależnością $I = \alpha B_{\parallel}^2$, gdzie α jest współczynnikiem dopasowania [93, 191] i opisuje efektywność „pojaśniania” stanów optycznie zabronionych w polu magnetycznym przyłożonym równoległe do płaszczyzny ML.

7.1 Ciemne ekscytony w ML $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$

W tym rozdziale przeanalizowano widma fotoluminescencji ML $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ zamkniętych w hBN w funkcji $B_{\parallel}$. Analizę wykonano dla próbek 4 i 5 zawierających monowarstwy $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ oraz próbek 6 - 8 o składach $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$

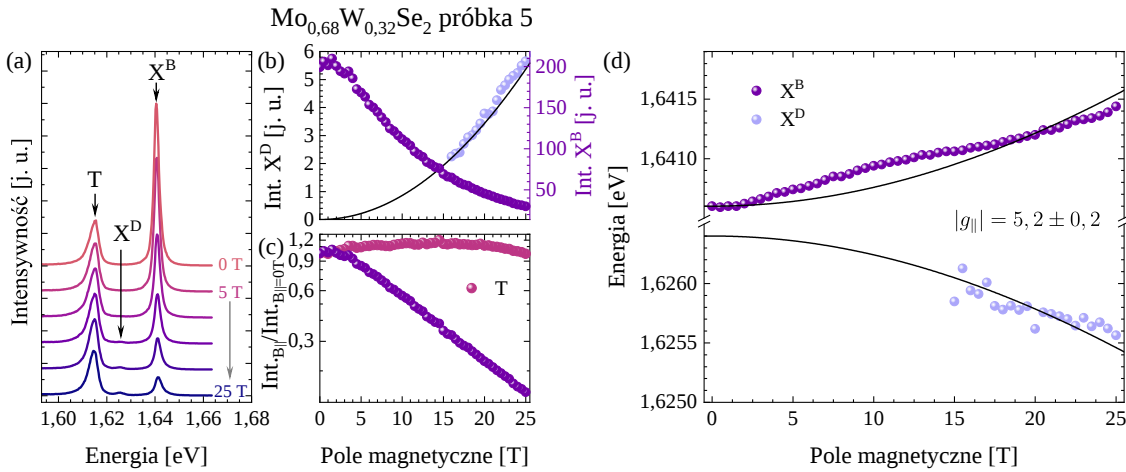
i $\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$. Sposób przygotowania próbek oraz ich obrazy z mikroskopu optycznego przedstawiono w sekcji 6.1.2. Dla przejrzystości dalszej analizy jasny ekscyton neutralny oznaczono jako X^B , natomiast ciemny jako X^D .

7.1.1 Monowarstwy $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$

Próbka 5

Ewolucję niskotemperaturowych ($T = 4,2$ K) widm fotoluminescencji dla próbki 5 ($\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ zamkniętej w hBN) w funkcji $B_{\parallel}$ przedstawiono na rys. 7.1 (a). Pomiar przeprowadzono z wykorzystaniem magnesu rezystywnego w konfiguracji Voigta (por. sekcja 4.2.1), opisanego szczegółowo w sekcji 4.2.3. W zerowym polu magnetycznym widmo jest zbliżone do obserwowanego dla jasnych monowarstw, takich jak MoSe_2 [62, 140], i zawiera dwa wyraźne rezonanse ekscytonowe oznaczone jako X^B oraz T. Identyfikację tych linii oparto na analizie ewolucji widm fotoluminescencji w funkcji temperatury próbki oraz mocy wiązki pobudzającej, przeprowadzonej dla próbki 4 o tej samej koncentracji i szczegółowo omówionej w rozdziale 6. Założono, że dla próbek o identycznym składzie chemicznym charakter tych zależności pozostaje analogiczny.

W widmie fotoluminescencji dla pól powyżej 15 T obserwuje się dodatkowy



Rysunek 7.1. (a) Ewolucja widm fotoluminescencji w niskiej temperaturze dla ML $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ (próbka 5) zmierzonych w polu magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie próbki do 30 T. Widma zarejestrowano przy energii pobudzenia 2,41 eV oraz mocy lasera wynoszącej 10 μW . (b) Zmiana intensywności linii X^B oraz kwadratowy wzrost intensywności linii X^D w funkcji pola $B_{\parallel}$. (c) Logarytmiczna intensywność X^B oraz T, znormalizowana do ich wartości w zerowym polu, w funkcji $B_{\parallel}$. (d) Zmiana energii jasnego i ciemnego ekscytonu w funkcji $B_{\parallel}$ wraz z dopasowaniem zgodnie z równaniem 7.1.

rezonans, oznaczony jako X^D [rys. 7.1 (a)], zlokalizowany poniżej linii X^B . Jego intensywność rośnie wraz ze wzrostem $B_{\parallel}$, co przedstawiono na rys. 7.1 (b), gdzie pokazano zintegrowaną intensywność rezonansu wyznaczoną z dopasowania profilu Lorentza. Zależność intensywności dopasowano funkcją paraboliczną (równanie 1.28), otrzymując $\alpha = (7,51 \pm 0,15) \cdot 10^{-3} \text{ T}^{-2}$ [rys. 7.1 (b)]. Wynik ten wskazuje na kwadratowy charakter wzrostu intensywności i stanowi podstawę do przypisania obserwowanej linii oznaczonej jako X^D ciemnemu ekscytonowi neutralnemu. Wynik ten jest zgodny z obliczeniami struktury pasmowej opisanymi w sekcji 7.2.

Zaskakujący jest wyraźny spadek intensywności linii X^B , wyznaczonej na podstawie dopasowania profilu Lorentza [rys. 7.1 (b)]. Ewolucję intensywności ekscytonu neutralnego (I^{X^B}) porównano z ewolucją intensywności trionu (I^T) w funkcji $B_{\parallel}$ [rys. 7.1 (c)]. Obie intensywności znormalizowano do wartości w zerowym polu ($B_{\parallel} = 0$) i przedstawiono w skali logarytmicznej. Pozwala to rozróżnić, czy obserwowana zmiana I^{X^B} ma charakter wewnętrzny, czy wynika z przesunięcia plamki detekcyjnej na próbce podczas pomiaru widma fotoluminescencji w polu $B_{\parallel}$. Jeżeli I^{X^B} i I^T zmieniają się w podobny sposób w funkcji $B_{\parallel}$, obserwowany efekt można przypisać zmianom intensywności wynikającym z niejednorodności próbki (np. różnego domieszkowania lub jakości), a nie zmianie siły oscylatora przejścia. W skali logarytmicznej I^T pozostaje niemal stała, natomiast I^{X^B} maleje o około jeden rząd wielkości, tj. o około 85%, co wskazuje na istotny wpływ pola $B_{\parallel}$ na intensywność emisji X^B .

Wyznaczenie $g_{\parallel}$ na podstawie ewolucji energii stanów X^B i X^D w polu $B_{\parallel}$

Na podstawie widm fotoluminescencji zmierzonych w zakresie od 0 do 25 T [rys. 7.1 (a)] wyznaczono energie stanów X^B i X^D . Ich ewolucję w funkcji $B_{\parallel}$ przedstawiono na rys. 7.1 (d). Zależność tę można opisać w ramach modelu mieszania stanów jasnego i ciemnego ekscytonu neutralnego, stosowanego wcześniej do analizy ciemnych ekscytonów w monowarstwach TMD [103, 191]. Zależność energii jasnych i ciemnych ekscytonów w polu magnetycznym można wyrazić jako

$$E_{X^B, X^D}(B_{\parallel}) = E_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + (g_{\parallel} \mu_B B_{\parallel})^2}, \quad (7.1)$$

gdzie

$$E_0 = \frac{E_{X^B}(0 \text{ T}) + E_{X^D}(0 \text{ T})}{2}, \quad u(E_0) = \frac{1}{2} \sqrt{u^2(E_{X^B}(0 \text{ T})) + u^2(E_{X^D}(0 \text{ T}))} \quad (7.2)$$

oznacza położenie energetyczne środka rozszczepienia pomiędzy stanami jasnego i ciemnego ekscytonu neutralnego w zerowym polu, natomiast $u(E_0)$ oznacza niepewność wyznaczenia E_0 . Ponadto

$$\Delta = E_{XB}(0 \text{ T}) - E_{XD}(0 \text{ T}) \quad (7.3)$$

oznacza różnicę energii (rozszczepienie) pomiędzy stanami neutralnego ekscytonu jasnego i ciemnego. W modelu przyjmuje się, że zarówno E_0 , jak również Δ nie zależą od pola magnetycznego. Na tej podstawie parametry te można wyznaczyć z danych eksperymentalnych, a ich niepewności oszacować na podstawie prawa propagacji niepewności. Z energii

$$\begin{aligned} E_{XD}(25 \text{ T}) &= 1,6256 \pm 0,0031 \text{ eV}, \\ E_{XB}(25 \text{ T}) &= 1,6414 \pm 0,0019 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (7.4)$$

wyznaczonych dla $B_{\parallel} = 25 \text{ T}$ [rys. 7.1 (d)], zgodnie z równaniem 7.2 otrzymano

$$E_0 = 1,6335 \pm 0,0018 \text{ eV}.$$

Następnie, przyjmując $E_{XB}(0 \text{ T}) = 1,6406 \pm 0,0014 \text{ eV}$ i przekształcając równanie 7.1 dla $B_{\parallel} = 0 \text{ T}$, wyznaczono

$$\Delta = 2(E_{XB}(0 \text{ T}) - E_0), \quad u(\Delta) = 2\sqrt{u^2(E_{XB}(0 \text{ T})) + u^2(E_0)}, \quad (7.5)$$

gdzie $u(\Delta)$ oznacza niepewność wyznaczenia parametru Δ . Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymano

$$\Delta = 14,2 \pm 4,6 \text{ meV},$$

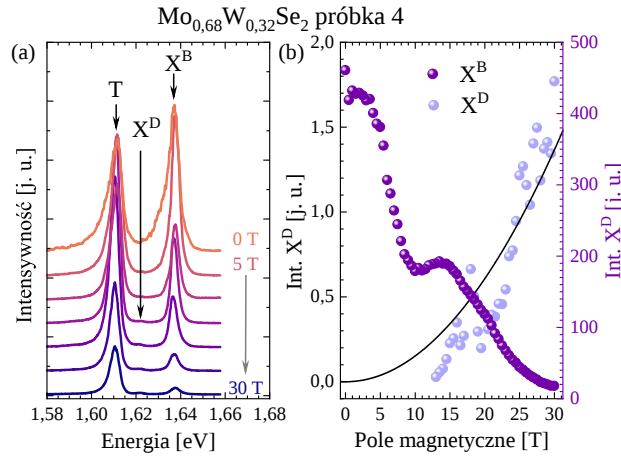
Wykorzystując otrzymane wartości E_0 oraz Δ , dopasowano funkcję opisaną równaniem 7.1 do danych doświadczalnych przedstawionych na rys. 7.1 (d). Dopasowanie zależności energii stanów X^B i X^D od pola $B_{\parallel}$ wykonano w zakresach 15–25 T dla X^D oraz 0–25 T dla X^B . Z dopasowania wyznaczono $|g_{\parallel}| = 5,21 \pm 0,18$. Wartość ta różni się od wartości $g_{\parallel} = -6,4 \pm 0,3$ uzyskanej w pracy [373]. Różnica ta może wynikać z odmiennych właściwości badanych struktur. W pracy [373] badano monowarstwę bez górnej warstwy hBN, wykazującą dodatkowo istotne domieszkowanie typu n, co może wpływać na oddziaływania wielu ciał i sprzężenie ekscytonów z morzem Fermiego. Dodatkowo zastosowano odmienne warunki pobudzania. W niniejszej pracy

stosowano pobudzenie laserem o energii 2,41 eV, natomiast w pracy [373] wykorzystano quasi-rezonansowe pobudzenie o energii około 1,783 eV, znacznie bliższej energii przejść ekscytonowych. Mogło to wpływać na obsadzanie stanów ekscytonowych oraz obserwowaną odpowiedź magnetoptyczną. Ponadto w niniejszej pracy wykazano, że wyznaczana wartość $g_{\parallel}$ silnie zależy od przyjętej wartości rozszczepienia energetycznego Δ (sekcja A.1), dlatego różnice w wartości Δ , wynikające np. z lokalnych zmian składu stopu lub niejednorodności próbki, mogą prowadzić do istotnych zmian wyznaczanego g -czynnika. Dodatkowo autorzy pracy [373] wskazują na niemal zdegenerowany charakter stanów jasnego i ciemnego ekscytynu w badanym składzie $\text{Mo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{Se}_2$, co może wzmacniać efekty mieszania stanów i modyfikować odpowiedź magnetoptyczną układu.

Ze względu na postać równania 7.1, w którym parametr $g_{\parallel}$ występuje pod pierwiastkiem, możliwe jest wyznaczenie jedynie jego wartości bezwzględnej, bez określenia znaku. Niepewność $|g_{\parallel}|$ równą 0,18 uzyskano bezpośrednio z procedury dopasowania z uwzględnieniem niepewności wyznaczenia energii X^B i X^D , przyjętej jako 0,00028 eV. Wartość ta wynika z ograniczonej rozdzielczości energetycznej układu pomiarowego i została oszacowana na podstawie różnicy energii pomiędzy sąsiednimi punktami widma. Przykładowe widmo wraz z zaznaczonymi sąsiednimi punktami oraz odpowiadającą im różnicą energii przedstawiono w materiałach dodatkowych (sekcja A.1). W sekcji A.3 pokazano natomiast wykres dopasowania z uwzględnieniem niepewności energii E_{X^B} i E_{X^D} oraz omówiono wpływ wartości Δ na wynik dopasowania ze względu na stosunkowo dużą niepewność wyznaczenia tego parametru.

Próbka 4

Dla drugiej próbki zawierającej monowarstwę $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ (próbka 4) obserwuje się analogiczne zachowanie jak dla próbki 5 opisanej w sekcji 7.1.1. Ewolucję niskotemperaturowych ($T = 4,2$ K) widm fotoluminescencji w funkcji $B_{\parallel}$ przedstawiono na rys. 7.2 (a). Intensywność linii X^B maleje ze wzrostem $B_{\parallel}$, co przedstawiono na rys. 7.2 (a). Obserwacja tego efektu dla dwóch różnych próbek wskazuje, że nie jest on związany z lokalnymi niejednorodnościami próbki ani artefaktami pomiarowymi, lecz ma charakter fizyczny. W dalszej części pracy zbadano wpływ apertury numerycznej układu detekcyjnego (sekcja 7.1.4) dla próbki 4 w dwóch różnych układach eksperymentalnych. Analiza ta pozwala dokładniej zbadać mechanizm odpowiedzialny za obserwowany spadek intensywności ekscytynu neutralnego w funkcji $B_{\parallel}$. W szczególności umożliwia określenie, czy efekt ten jest związany ze zmianą kąta zbierania



Rysunek 7.2. (a) Widma fotoluminescencji monowarstwy $Mo_{0,68}W_{0,32}Se_2$ (próbka 4) zmierzone w niskiej temperaturze w polu magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie próbki o indukcji do 30 T. Widma zarejestrowano przy energii pobudzenia 2,41 eV oraz mocy lasera wynoszącej 0,35 μW . (b) Zmiana intensywności linii X^B oraz kwadratowy wzrost intensywności linii X^D w funkcji pola $B_{||}$.

sygnału przez układ detekcyjny. Spadek intensywności rezonansu X^B dla próbki 4 jest mniej regularny niż dla próbki 5 [rys. 7.1 (b)], co można przypisać większej niejednorodności próbki oraz przesuwaniu się plamki detekcyjnej podczas pomiarów w polu magnetycznym. Obserwowane odstępstwa od monotonicznego spadku intensywności w zakresie 10-15 T nie zmieniają jednak ogólnej tendencji, a spadek intensywności rezonansu X^B zachodzi równocześnie z pojawieniem się rezonansu X^D dla $B_{||} \gtrsim 15$ T [rys. 7.2 (a)]. Rezonans X^D jest słabiej widoczny i charakteryzuje się istotnie mniejszą intensywnością, około trzykrotnie niższą w porównaniu do próbki 5 [rys. 7.1]. Intensywność X^D wyznaczono z dopasowania profilu Lorentza z tłem kwadratowym i przeanalizowano jako funkcję $B_{||}$ [rys. 7.2 (b)]. Zastosowanie tła kwadratowego było konieczne do poprawnego wyznaczenia intensywności. Uzyskana zależność ma charakter kwadratowy, analogicznie jak dla próbki 5 (rys. 7.1), co umożliwiło dopasowanie funkcją paraboliczną zgodnie z równaniem 1.28 i wyznaczenie współczynnika α . Dla próbki 4 otrzymano $\alpha = (0,521 \pm 0,071) \cdot 10^{-3} T^{-2}$. Kwadratowa zależność intensywności w funkcji $B_{||}$ wskazuje na optycznie zabroniony charakter obserwowanego stanu, co pozwala przypisać tę linię ciemnemu ekscytonowi neutralnemu. Wartość α dla próbki 4 jest znacznie mniejsza niż wartość α otrzymana dla próbki 5, co wskazuje na słabszy wzrost emisji stanu X^D wraz ze wzrostem $B_{||}$. Zaobserwowane różnice mogą wynikać z różnego poziomu domieszkowania badanych monowarstw. Poziom domieszkowania można oszacować na podstawie stosunku I^T/I^{X^B} , którego wzrost odpowiada wyższemu poziomowi domieszkowania [104, 374]. W próbce 5 (rys. 7.1)

dla $B_{\parallel} = 0$ dominuje emisja ekscytonu neutralnego względem trionu, co wskazuje na warunki zbliżone do punktu neutralności. W tym reżimie populacja neutralnych stanów ciemnych X^D jest największa, co prowadzi do wyraźnego efektu ich wyjaśniania po przyłożeniu $B_{\parallel}$. W próbce 4 (rys. 7.2) dla $B_{\parallel} = 0$ intensywność X^B jest jedynie nieznacznie większa od I^T , co wskazuje na wyższy poziom domieszkowania tej ML. Zwiększenie poziomu domieszkowania sprzyja tworzeniu kompleksów naładowanych kosztem neutralnych ekscytonów, co skutkuje osłabieniem efektu wyjaśniania X^D indukowanego przez $B_{\parallel}$ oraz zmniejszeniem wartości współczynnika α [375].

Jednocześnie przeprowadzono analizę parametrów energetycznych dla próbki 5 w celu porównania wartości rozszczepienia pomiędzy stanami jasnego i ciemnego ekscytonu z wynikami uzyskanymi dla próbki 4. Na podstawie wartości

$$\begin{aligned} E_{XD}(25 \text{ T}) &= 1,6210 \pm 0,0034 \text{ eV}, \\ E_{XB}(25 \text{ T}) &= 1,6377 \pm 0,0027 \text{ eV}. \end{aligned}$$

wyznaczonych dla $B_{\parallel} = 25 \text{ T}$ [rys. 7.2 (d)] wyznaczono, zgodnie z równaniem 7.2,

$$E_0 = 1,6294 \pm 0,0022 \text{ eV}.$$

Następnie, przyjmując $E_{XB}(0 \text{ T}) = 1,6367 \pm 0,0021 \text{ eV}$, na podstawie równania 7.5 wyznaczono

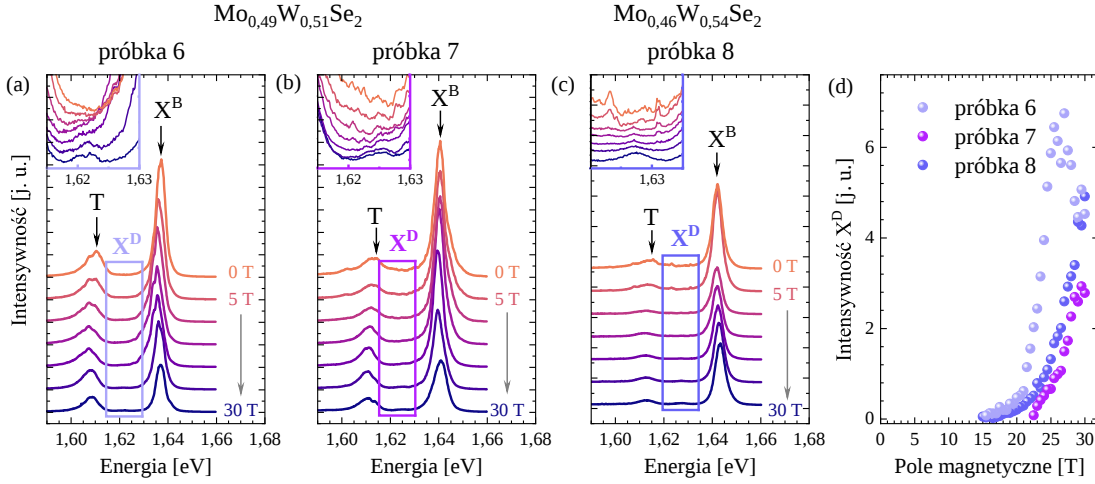
$$\Delta = 14,8 \pm 5,9 \text{ meV}.$$

Wartości E_0 wyznaczone dla próbek 4 i 5 zawierających monowarstwy $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ zamknięte w hBN nie pokrywają się w granicach niepewności, co można przypisać lokalnym fluktuacjom składu Mo/W (por. sekcja 6.1.1 w rozdziale 6). Jednocześnie wartości Δ dla obu próbek pozostają zgodne w granicach niepewności, co sugeruje, że lokalne zmiany energii stanów X^B i X^D wpływają na oba rezonanse w podobnym stopniu i nie prowadzą do istotnych zmian ich rozszczepienia energetycznego.

7.1.2 Monowarstwy $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$

Próbki 6, 7 i 8

Ewolucję niskotemperaturowych ($T = 4,2 \text{ K}$) widm fotoluminescencji w funkcji $B_{\parallel}$ zbadano również dla próbek 6, 7 i 8 o składzie zbliżonym do $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ [rys. 7.3 (a–c)]. Obserwuje się wyraźny spadek intensywności linii X^B wraz ze wzrostem pola $B_{\parallel}$ w próbkach 6 i 7 zawierających monowarstwy $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ [rys. 7.3 (a–b)].



Rysunek 7.3. (a–c) Widma fotoluminescencji w niskiej temperaturze dla monowarstw $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ (próbki 6–8), zmierzone w polu magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie próbki o indukcji do 30 T. Wstawki w każdym panelu przedstawiają powiększenie zakresu energii, w którym obserwowany jest rezonans X^D : 1,615–1,630 eV dla paneli (a,b) oraz 1,620–1,635 eV dla panelu (c). Na głównych panelach sygnał X^D nie jest widoczny ze względu na jego niską intensywność. Widma zarejestrowano przy energii pobudzenia 2,41 eV oraz mocy lasera wynoszącej odpowiednio 2 μW [panel (a)], 5 μW [panel (b)] oraz 1 μW [panel (c)]. (d) Kwadratowy wzrost intensywności linii X^D w funkcji pola $B_{||}$ dla wszystkich próbek.

Jednocześnie, dla pól powyżej 15 T, we wszystkich badanych próbkach o koncentracji zbliżonej do $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ (próbki 6 – 8) pojawia się dodatkowy rezonans oznaczony jako X^D , zlokalizowany poniżej X^B . Efekt ten jest wyraźnie słabszy niż w przypadku monowarstw $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ opisanych w sekcji 7.1.1. Dodatkowe powiększenie zakresu widmowego, w którym pojawia się rezonans X^D , umieszczono na każdym z paneli (a)–(c) rys. 7.3 w celu lepszego zobrazowania tego efektu. Zakres energii powiększenia wynosi około 1,615 – 1,635 eV i nieznacznie różni się pomiędzy poszczególnymi próbkami. Zintegrowaną intensywność rezonansu X^D , wyznaczoną z dopasowania profilu Lorentza, przedstawiono na rys. 7.3 (d). Intensywność X^D rośnie monotonicznie wraz z $B_{||}$, jednak zależność ta nie wykazuje jednoznacznie kwadratowego charakteru. Obserwowane zachowanie jakościowo odpowiada stanom optycznie zabronionym, jednak jego ilościowy opis wymaga bardziej złożonego modelu. Sugeruje to, że obserwowany rezonans można przypisać ciemnemu ekscytonowi, co wskazywałoby na ciemny charakter monowarstw $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ i $\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$, analogicznie do $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$. Wniosek ten jest zgodny z obliczeniami teoretycznymi przedstawionymi w sekcji 7.2.

Analogicznie jak dla próbek 4 i 5 zawierających monowarstwy $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$, na podstawie równań 7.2 i 7.5 wyznaczono wartości E_0 oraz Δ . Otrzymane wyniki

Tabela 7.1. Zestawienie energii rezonansów ekscytonowych oraz parametrów E_0 i Δ dla monowarstw $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ (próbki 6 i 7) oraz $\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$ (próbka 8).

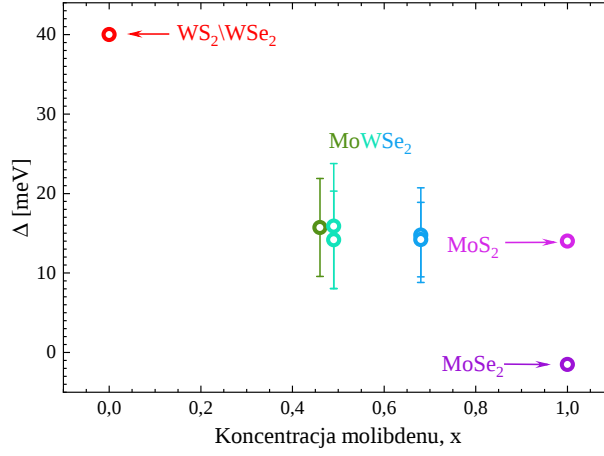
Numer próbki	6	7	8
$E_{\text{XB}}(0)$ [eV]	$1,6370 \pm 0,0025$	$1,6405 \pm 0,0032$	$1,6421 \pm 0,0026$
$E_{\text{XB}}(25 \text{ T})$ [eV]	$1,6364 \pm 0,0029$	$1,6398 \pm 0,0031$	$1,6428 \pm 0,0026$
$E_{\text{XD}}(25 \text{ T})$ [eV]	$1,6219 \pm 0,0021$	$1,6253 \pm 0,0036$	$1,6272 \pm 0,0019$
E_0 [eV]	$1,6291 \pm 0,0018$	$1,6325 \pm 0,0024$	$1,6350 \pm 0,0016$
Δ [meV]	$15,7 \pm 6,2$	$15,9 \pm 7,9$	$14,2 \pm 6,1$

zestawiono w tabeli 7.1. Dla próbek 6 i 7 o składzie $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ oraz próbki 8 o składzie $\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$, pomimo różnych wartości E_0 , wartości Δ pozostają zgodne w granicach niepewności (tab. 7.1). Oznacza to, że rozszczepienie pomiędzy stanami X^{B} i X^{D} nie zależy lokalnie od energii tych stanów, lecz pozostaje w przybliżeniu stałe dla danej koncentracji stopu. Wartości rozszczepienia dla wszystkich badanych monowarstw MoWSe_2 zestawiono na rys. 7.4.

7.1.3 Rozszczepienie jasnego i ciemnego ekscytonu neutralnego w monowarstwach MoWSe_2 w funkcji składu

Różnicę energii pomiędzy jasnym i ciemnym ekscytonem neutralnym w funkcji koncentracji atomów molibdenu w stopie MoWSe_2 przedstawiono na rys. 7.4. Wartości przedstawione na wykresie odpowiadają parametrom Δ wyznaczonym w sekcji 7.1.1 dla monowarstw $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ oraz pozostałym wartościom Δ wyznaczonym dla monowarstw o składzie zbliżonym do $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$, zestawionym w tab. 7.1. Uwzględniono również dane literaturowe dla monowarstw dichalkogenków metali przejściowych [103].

Dla badanych stopów MoWSe_2 rozszczepienie energetyczne pomiędzy stanami X^{B} i X^{D} mieści się w zakresie 14–16 meV [rys. 7.4]. Wartości te są zbliżone do wartości parametru Δ wyznaczonego dla MoS_2 , wynoszącego około 14 meV, i wyraźnie mniejsze niż wartości obserwowane dla WSe_2 oraz WS_2 , sięgające około 40 meV [103, 104]. Dla MoSe_2 parametr Δ ma natomiast przeciwny znak i wynosi około $-1,5$ meV, co odpowiada jasnemu charakterowi stanu podstawowego [103]. Widma fotoluminescencji badanych monowarstw MoWSe_2 wykazują charakter zbliżony do obserwowanego dla MoS_2 . W obu przypadkach obserwuje się ograniczoną liczbę linii emisyjnych odpowiadających głównie ekscytonowi neutralnemu oraz trionowi (por. rys. 1.34 w sekcji 1.9) [103, 104]. Jednocześnie badane monowarstwy stopów MoWSe_2 wykazują stosunkowo wysoką intensywność emisji już dla małych mocy pobudzenia



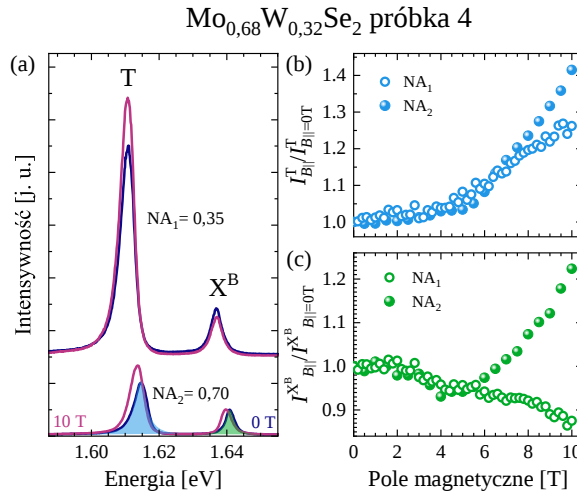
Rysunek 7.4. Różnica energii pomiędzy jasnym i ciemnym ekscytonem neutralnym dla $B_{\parallel} = 25$ T wyznaczona na podstawie równania 7.5. Rozszczepienia jasny-ciemny ekscyton neutralny dla ML TMD zaczerpnięto z [103].

rzędu $0,35 \mu W - 10 \mu W$ (rys. 7.1, rys. 7.2 oraz rys. 7.3). W przeciwieństwie do tego, materiały takie jak WSe₂ i WS₂ charakteryzują się większym rozszczepieniem pomiędzy stanami jasnego i ciemnego ekscytonu neutralnego, a ich widma fotoluminescencji zawierają liczne linie emisyjne związane z różnymi kompleksami ekscytonowymi [62, 93, 103, 130, 133, 135, 141, 143, 171, 191, 300, 317]. Wyniki te wskazują, że monowarstwy Mo_{0,49}W_{0,51}Se₂, Mo_{0,46}W_{0,54}Se₂ oraz Mo_{0,68}W_{0,32}Se₂ charakteryzują się ciemnym stanem podstawowym przy zachowaniu efektywnej emisji optycznej. Dodatkową zaletą stopów MoWSe₂ jest możliwość strojenia energii emisji X^B poprzez zmianę koncentracji atomów Mo i W (por. sekcja 6.2 w rozdziale 6). Interpretację tę zweryfikowano za pomocą obliczeń struktury pasmowej przedstawionych w sekcji 7.2.

7.1.4 Wpływ apertury numerycznej na intensywność X^B

Ze względu na mieszanie stanów X^B i X^D w polu $B_{\parallel}$, apertura numeryczna układu detekcyjnego może wpływać na obserwowaną intensywność I^{X^B} . Jak opisano w sekcji 1.7, emisja stanu X^D jest spolaryzowana głównie w płaszczyźnie monowarstwy, natomiast emisja X^B zachodzi przede wszystkim prostopadle do jej płaszczyzny. Mieszanie stanów jasnych i ciemnych może prowadzić do zmiany charakterystyki kierunkowej emisji X^B , a tym samym do zależności rejestrowanej intensywności od apertury numerycznej układu detekcyjnego. Dla mniejszej apertury część emisji może znajdować się poza zakresem kątowym zbieranego sygnału, co prowadzi do obniżenia obserwowanej intensywności X^B .

Wpływ apertury numerycznej na intensywność X^B w funkcji pola $B_{\parallel}$ przeanalizowano na próbce 4 zawierającej monowarstwę $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ zamkniętą w hBN, wykorzystując dwa układy eksperymentalne różniące się aperturą numeryczną układu detekcyjnego. Pomiary w pierwszym układzie (rys. 4.5), z obiektywem Attocube o $\text{NA}_1 = 0,35$, przeprowadzono w temperaturze $T = 4,2$ K, natomiast w drugim (rys. 4.6), wyposażonym w soczewkę o aperturze numerycznej $\text{NA}_2 = 0,70$, w temperaturze $T = 10$ K. W obu układach zastosowano pobudzenie promieniowaniem laserowym o długości fali 514,5 nm. Na rys. 7.2 (a) przedstawiono widma fotoluminescencji dla $B_{\parallel} = 0$ zarejestrowane dla obu wartości apertury numerycznej.



Rysunek 7.5. (a) Widma fotoluminescencji w niskiej temperaturze dla monowarstwy $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ (próbka 4) zmierzone w polu $B_{\parallel}$ równym 0 T i 10 T dla dwóch różnych wartości apertury numerycznej. Dla górnego widma $\text{NA}_1 = 0,35$, natomiast dla dolnego $\text{NA}_2 = 0,70$. Znormalizowane intensywności (b) T oraz (c) X, w funkcji pola $B_{\parallel}$. Widma zarejestrowano przy energii pobudzenia 2,41 eV oraz mocy lasera wynoszącej odpowiednio 2,5 μW [panel (a)], 5 μW [panel (b)] oraz 0,25 μW [panel (c)]

Dopasowanie profili Lorentza do rezonansów X^B oraz T przeprowadzono dla obu apertur numerycznych w całym zakresie pól $B_{\parallel} = 0-10$ T, z krokiem 0,5 T (20 widm). Wyznaczone intensywności znormalizowano do wartości w zerowym polu, a otrzymane zależności przedstawiono dla T na rys. 7.5 (b) oraz dla X^B na rys. 7.5 (c). Zarówno dla NA_1 , jak i NA_2 intensywność trionu rośnie monotonicznie wraz ze wzrostem $B_{\parallel}$ [rys. 7.5 (b)]. Dla NA_2 analogiczny wzrost wykazuje również I^{X^B} [rys. 7.5 (c)]. Nie oczekuje się wzrostu siły oscylatora trionu indukowanego polem magnetycznym, dlatego obserwowany trend przypisuje się niewielkiemu dryfowi przestrzennemu plamki pobudzenia, skutkującemu zmianą obszaru detekcji wraz ze wzrostem $B_{\parallel}$. Natomiast dla NA_1 intensywność neutralnego ekscytonu jasnego maleje wraz ze

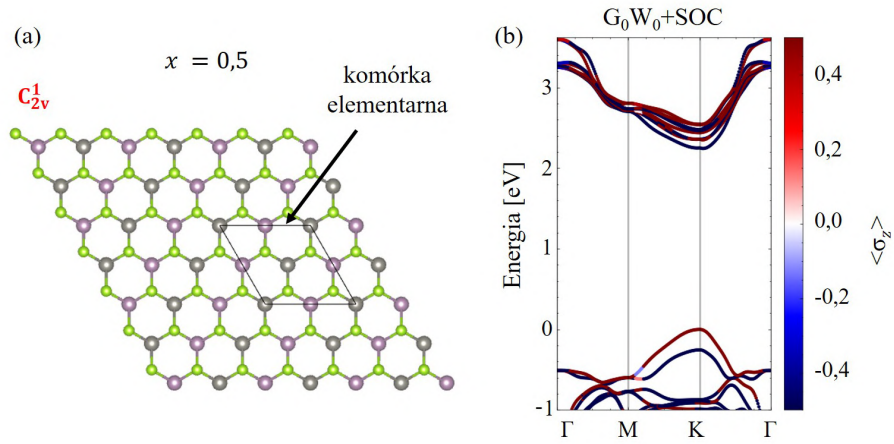
wzrostem $B_{\parallel}$, co może wskazywać na indukowaną polem redystrybucję siły oscylatora ekscytonu neutralnego na rzecz stanów ciemnych [rys. 7.5 (c)]. Dla mniejszej apertury numerycznej (NA_1 , kąt zbierania $\approx 20^\circ$) spadek I^{XB} można przypisać ograniczeniu detekcji głównie do emisji prostopadłej do płaszczyzny próbki, charakterystycznej dla jasnych ekscytonów. W takim przypadku redystrybucja części intensywności do stanów ciemnych prowadzi do obserwowanego spadku sygnału. Natomiast dla większej apertury (NA_2 , kąt zbierania $\approx 44^\circ$) detekcja obejmuje szerszy zakres kątowy, zawierający zarówno składowe prostopadłe, jak i częściowo równoległe do płaszczyzny monowarstwy. W tym przypadku redystrybucja siły oscylatora ze stanów jasnych do ciemnych nie jest bezpośrednio obserwowana, ponieważ większa apertura umożliwia częściowe zbieranie emisji związanej ze stanami ciemnymi.

7.2 Struktura pasmowa monowarstw MoWSe_2

Strukturę pasmową monowarstw $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ oraz $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$ przeanalizowano na podstawie obliczeń DFT rozszerzonych o przybliżenie GW (ang. *Green's function and screened Coulomb interaction*), uwzględniające funkcję Greena oraz ekranowane oddziaływanie Coulomba [376–378]. Metoda GW uwzględnia efekty wielu ciał poprzez wprowadzenie operatora samonergetycznego, co prowadzi do korekty energii kwazicząstek względem wyników DFT i pozwala na poprawne odtworzenie przerwy energetycznej oraz rozszczepienia spinowo-orbitalnego. Podejście to umożliwia również wiarygodne wyznaczenie kolejności spinowej pasm oraz ich rozszczepienia energetycznego. Z uwagi na ograniczenia związane z konstrukcją periodycznych superkomórek wykorzystywanych w obliczeniach DFT nie było możliwe dokładne odwzorowanie rzeczywistych składów badanych eksperymentalnie, tj. Mo/W 68/32, 49/51 oraz 46/54. Dlatego obliczenia wykonano dla składów zbliżonych do eksperymentalnych, tj. $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ oraz $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$, wykorzystując superkomórki typu $2 \times 2 \times 1$, które ograniczają liczbę możliwych do odwzorowania koncentracji stopu. Obliczenia zostały przeprowadzone przez dr. Mehdiego Arfaouię z Université Paris-Saclay w Châtillon we Francji.

Analizę rozpoczęto od najprostszego przypadku stopu $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$, modelowanego przy użyciu superkomórki $2 \times 2 \times 1$ przedstawionej na rys. 7.6 (a). Otrzymaną strukturę pasmową z korekcją GW przedstawiono na rys. 7.6 (b). Z obliczeń wynika, że rzut spinu w minimum pasma przewodnictwa ma przeciwny znak niż w maksimum pasma walencyjnego. Taka konfiguracja spinowa uniemożliwia bezpośrednie przejście

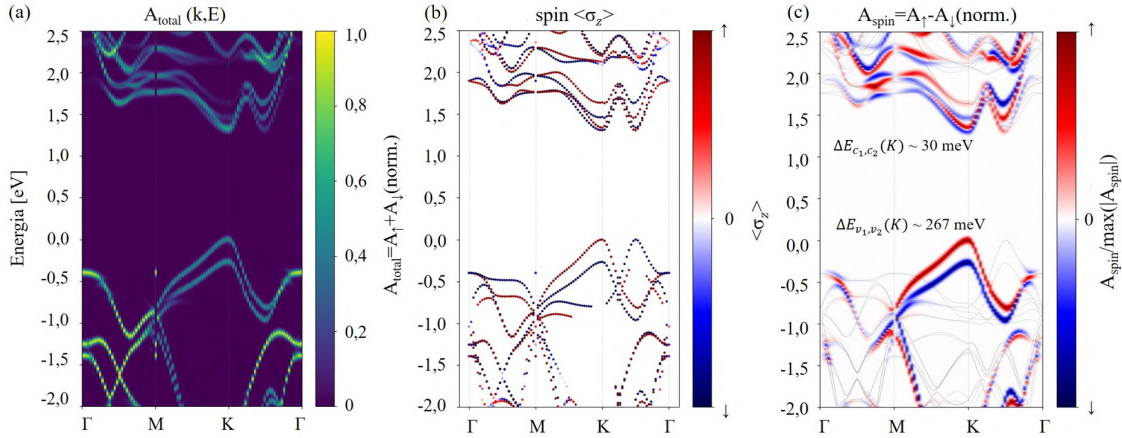
optyczne, co wskazuje na optycznie zabroniony charakter najniższego stanu ekscytonowego, tj. ciemny ekscyton neutralny. Zgodnie z konwencją przyjętą we wstępie do niniejszej rozprawy doktorskiej (sekcja 1.1.3) spin w punkcie K^+ w maksimum pasma walencyjnego oznaczono jako skierowany do góry. Na osi przedstawiającej strukturę pasmową na rys. 7.6 (b) użyto oznaczenia K, które odpowiada jednej z dolin, tj. K^+ . W drugiej dolinie, K^- , orientacja spinów jest przeciwna, co wynika z symetrii odwrócenia czasu [63] i wyniki obliczeń DFT będą analogiczne.



Rysunek 7.6. (a) Schematyczne przedstawienie superkomórki 2×2 dla $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$. Zaznaczono również komórkę elementarną odpowiadającą tej superkomórce. (b) Struktura pasmowa monowarstwy $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ z korekcją GW, z rozdzielczością spinową, dla superkomórki $2 \times 2 \times 1$.

Na rys. 7.6 (b) widoczne jest, że zastosowanie superkomórki typu $2 \times 2 \times 1$, koniecznej do odwzorowania rozmieszczenia atomów Mo i W w monowarstwie stopu $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$, zamiast komórki elementarnej typu $1 \times 1 \times 1$ stosowanej typowo w obliczeniach struktur pasmowych monowarstw TMD [63, 79], prowadzi do złożenia pasm w zredukowanej strefie Brillouina. W rezultacie pojawiają się dodatkowe pasma odpowiadające stanom pochodzącym z różnych punktów wysokiej symetrii strefy Brillouina komórki typu $1 \times 1 \times 1$, w szczególności K oraz Q [379]. Prowadzi to do nakładania się stanów w przestrzeni pędowej i utrudnia jednoznaczne przypisanie minimów i maksimów pasm do punktów K oraz Q.

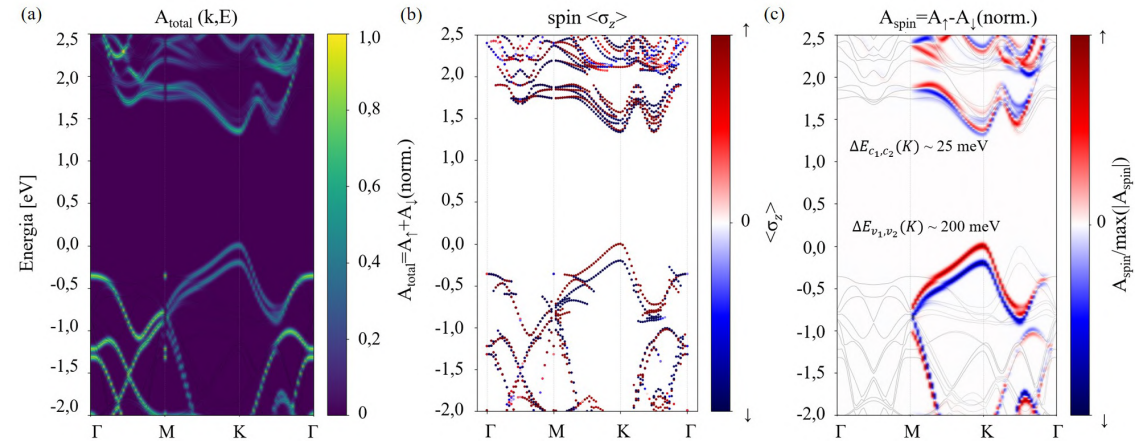
Dodatkowe obliczenia DFT z zastosowaniem rozwinięcia pasmowego dla monowarstwy stopu $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$, tzw. *band unfolding*, wykonano w celu weryfikacji charakteru stanów w pobliżu punktu K (rys. 7.7). Metoda ta polega na odwzorowaniu struktury pasmowej obliczonej dla superkomórki na efektywną strukturę pasmową odpowiadającą prymitywnej komórce elementarnej [380, 381]. Polaryzację spinową $\langle \sigma_z \rangle$ pokazano na rys. 7.7 (b), natomiast panel (c) przedstawia różnicę wkładów



Rysunek 7.7. (a) Struktura pasmowa monowarstwy $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ obliczona metodą DFT dla superkomórki $2 \times 2 \times 1$ z rozwinięciem pasmowym. Kolor odpowiada intensywności wkładu stanów elektronowych dla danego wektora falowego i energii. (b) Ta sama struktura pasmowa z zaznaczoną polaryzacją spinową $\langle \sigma_z \rangle$. (c) Różnica wkładów stanów o przeciwnych orientacjach spinu, $A_{\text{spin}} = A_{\uparrow} - A_{\downarrow}$, uwidaczniająca rozszczepienia spinowe pasm oraz orientację spinów w punktach wysokiej symetrii strefy Brillouina.

stanów o przeciwnych orientacjach spinu, $A_{\text{spin}} = A_{\uparrow} - A_{\downarrow}$. Analiza pasm w punkcie K wskazuje na przeciwną orientację spinów w maksimum pasma walencyjnego i minimum pasma przewodnictwa. Otrzymano rozszczepienie spinowe pasma przewodnictwa $\Delta E_{c1,c2}(K) \sim 30 \text{ meV}$ oraz pasma walencyjnego $\Delta E_{v1,v2}(K) \sim 267 \text{ meV}$, co wskazuje na obecność optycznie zabronionego, ciemnego stanu podstawowego ekscytonu. Przedstawione wyniki potwierdzają, że analizowane pasma zachowują charakter odpowiadający punktowi K strefy Brillouina dla komórki typu $1 \times 1 \times 1$. Procedury rozwinięcia pasmowego nie zastosowano do obliczeń GW ze względu na znacznie większą złożoność obliczeniową oraz brak bezpośredniej implementacji tej metody dla tego typu obliczeń.

Analogiczne obliczenia przeprowadzono dla składu $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$, stanowiącego najbliższe przybliżenie badanej eksperymentalnie koncentracji $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$, możliwe do uzyskania w superkomórce $2 \times 2 \times 1$. Dla tego składu w eksperymencie obserwuje się wyraźny kwadratowy wzrost intensywności X^D w funkcji pola $B_{\parallel}$. Uzyskana struktura pasmowa, przedstawiona na rys. 7.8, wykazuje przeciwną orientację spinów w maksimum pasma walencyjnego i minimum pasma przewodnictwa, analogicznie jak dla $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ (rys. 7.7), co wskazuje na optycznie zabroniony charakter najniższego stanu ekscytonowego.



Rysunek 7.8. (a) Struktura pasmowa monowarstwy $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$ obliczona metodą DFT dla superkomórki $2 \times 2 \times 1$ z rozwinięciem pasmowym. Kolor odpowiada intensywności wkładu stanów elektronowych dla danego wektora falowego i energii. (b) Ta sama struktura pasmowa z zaznaczoną polaryzacją spinową $\langle \sigma_z \rangle$. (c) Różnica wkładów stanów o przeciwnych orientacjach spinu, $A_{\text{spin}} = A_{\uparrow} - A_{\downarrow}$, uwidaczniająca rozszczepienia spinowe pasm oraz orientację spinów w punktach wysokiej symetrii strefy Brillouina.

7.3 Model teoretyczny

Teoretyczny model opisujący spadek intensywności jasnego ekscytonu w funkcji pola $B_{\parallel}$, z uwzględnieniem wpływu apertury numerycznej, został zaproponowany przez dr. Artura O. Slobodeniuka z Uniwersytetu Karola w Pradze, Czechy.

W analizowanych pomiarach intensywność fotoluminescencji X^B w monowarstwie $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ wykazuje nietypową zależność od pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki, $\mathbf{B}_{\parallel} = (B_x, B_y)$ (rys. 7.1 oraz rys. 7.2). W szczególności intensywność X^B maleje monotonicznie wraz ze wzrostem wartości pola $B_{\parallel} = \sqrt{B_x^2 + B_y^2}$. W pierwszej kolejności w modelu teoretycznym przeanalizowano, czy spadek intensywności X^B w funkcji pola $B_{\parallel}$ może zależeć od kąta zbierania sygnału, tj. apertury numerycznej układu detekcyjnego. Zachowanie takie obserwowano eksperymentalnie dla układów o małej aperturze numerycznej ($\text{NA}_1 = 0,35$), natomiast zanikało ono dla większych apertur ($\text{NA}_2 = 0,70$), jak opisano w sekcji 7.5. Efekt ten jest słabiej widoczny dla stopów o innych składach, takich jak $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ (rys. 7.3), co wskazuje na możliwość jego strojenia poprzez zmianę składu monowarstwy. W przeciwieństwie do tego emisja T pozostaje praktycznie niewrażliwa na pole magnetyczne (rys. 7.1).

Zachowanie X^B przypisuje się zmianie charakterystyki kierunkowej emisji jasnych ekscytonów indukowanej polem magnetycznym. W szczególności, dla niezerowego $B_{\parallel}$ kierunek maksymalnej intensywności emisji odchyła się od normalnej do powierzchni

i tworzy z nią pewien kąt Θ . W rezultacie emisja zbierana w wąskim stożku ($\theta \ll \Theta$) ulega redukcji, podczas gdy całkowita emisja zbierana w szerokim stożku ($\theta \gg \Theta$) pozostaje w przybliżeniu niezmienną. W celu ilościowej oceny natężenia światła zbieranego w obrębie stożka $\theta < \theta_0$ przeprowadzono obliczenia przedstawione poniżej.

7.3.1 Podstawy teoretyczne

Rozpoczynamy od opisu wewnątrz-dolinowych stanów jasnych i ciemnych ekscytonów A w zerowym polu magnetycznym, traktując je jako bazę. Zgodnie ze strukturą pasmową monowarstwy, stany te mogą być jednoznacznie scharakteryzowane przez (i) doliny $\mathbf{K}^\pm$, w których znajdują się elektrony i dziury tworzące ekscyton, oraz (ii) indeksy spinowe $s_v, s_c = \uparrow, \downarrow$ pasm walencyjnego (VB) i przewodnictwa (CB), do których należą te kwazicząstki.

Konfiguracje z $s_v = s_c = \uparrow$ w dolinie $\mathbf{K}^+$ oraz $s_v = s_c = \downarrow$ w dolinie $\mathbf{K}^-$ odpowiadają tzw. jasnym ekscytonom A. Stany te oznaczamy jako $|\mathbf{K}^\pm, b\rangle$. Konfiguracje z $s_v = \uparrow, s_c = \downarrow$ w dolinie $\mathbf{K}^+$ oraz $s_v = \downarrow, s_c = \uparrow$ w dolinie $\mathbf{K}^-$ odpowiadają ciemnym ekscytonom A, które oznaczamy jako $|\mathbf{K}^\pm, d\rangle$. Stany $|\mathbf{K}^\pm, b\rangle$ i $|\mathbf{K}^\pm, d\rangle$ odpowiadają odpowiednio rezonansom X^B i X^D obserwowanym w eksperymencie.

Stany jasnych ekscytonów charakteryzują się dipolowymi momentami przejścia w płaszczyźnie [193, 382]

$$\langle 0 | \hat{\mathbf{d}} | \mathbf{K}^\pm, b \rangle = -id_{\parallel} (\pm \mathbf{e}_x + i \mathbf{e}_y), \quad (7.6)$$

i są sprzężone ze światłem padającym prostopadle do próbki o polaryzacjach kołowych $\sigma^\pm$.

Stany ciemnych ekscytonów charakteryzują się momentami dipolowymi prostopadłymi do płaszczyzny [134, 193, 382, 383]

$$\langle 0 | \hat{\mathbf{d}} | \mathbf{K}^\pm, d \rangle = id_{\perp} \mathbf{e}_z, \quad (7.7)$$

i są sprzężone ze światłem o liniowej polaryzacji wzdłuż osi z .

Wprowadzamy pole magnetyczne $\mathbf{B}_{\parallel} = (B_x, B_y)$ przyłożone w płaszczyźnie monowarstwy. Powoduje ono sprzężenie Zeemana ($g_{\parallel} \mu_B B_{\pm}/2$) stanów elektronowych pasma przewodnictwa o przeciwnych spinach w tej samej dolinie. Tutaj $g_{\parallel} \approx 2$ jest g-czynnikiem elektronu w paśmie przewodnictwa dla pola w płaszczyźnie, a μ_B oznacza magneton Bohra. W bazie ekscytonowej składnik ten sprzęga jasne i ciemne

eksycytony w tej samej dolinie.

Macierz hamiltonianu ekscytonów w obecności pola magnetycznego w płaszczyźnie, zapisana w bazie [384, 385] $|\mathbf{K}^+, b\rangle, |\mathbf{K}^-, b\rangle, |\mathbf{K}^+, d\rangle, |\mathbf{K}^-, d\rangle$ ma postać

$$H = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \Delta & 0 & g_{\parallel}\mu_B B_- & 0 \\ 0 & \Delta & 0 & g_{\parallel}\mu_B B_+ \\ g_{\parallel}\mu_B B_+ & 0 & -\Delta + \delta & \delta \\ 0 & g_{\parallel}\mu_B B_- & \delta & -\Delta + \delta \end{bmatrix}. \quad (7.8)$$

Wprowadzono tutaj różnicę energii $\Delta \approx 14,2 \pm 4,6$ meV dla $T \approx 4,2$ K pomiędzy ekscytonami ciemnymi i jasnymi, która została wyznaczona dla próbki 5 w sekcji 7.1.1. Parametr δ charakteryzuje oddziaływanie wymiany krótkiego zasięgu, które znosi degenerację dolinową ciemnych ekscytonów w zerowym polu magnetycznym i prowadzi do mieszania stanów z przeciwnych dolin, skutkując powstaniem tzw. stanów „szarych” oraz „ciemnych” [136]. Dodatkowo $B_{\pm} = B_x \pm iB_y$. Szary ekscyton charakteryzuje się niezerowym momentem dipolowym przejścia skierowanym prostopadłe do płaszczyzny i jest optycznie aktywny w liniowej polaryzacji prostopadłej do płaszczyzny, natomiast ciemny ekscyton ma zerowy moment dipolowy przejścia i jest całkowicie odsprężony od światła.

Rozszczepienie energetyczne między stanami ciemnego i szarego ekscytonu neutralnego w zerowym polu magnetycznym wynosi dla WSe_2 oraz WS_2 około $\delta \approx 0,6$ meV [136, 141]. Rozszczepienie to określane jest jako struktura subtelna ciemnych ekscytonów. Wartość ta jest znacznie mniejsza od Δ , dlatego w dalszej analizie przyjęto przybliżenie $\delta \ll \Delta$ oraz pominięto wkład związany z δ , który prowadzi jedynie do niewielkiej poprawki widma jasnych ekscytonów indukowanej przez pole magnetyczne w płaszczyźnie $\mathbf{B}_{\parallel}$. Dla przejrzystości modelu rozważono przypadek $\delta = 0$.

W takim przypadku hamiltonian 4×4 rozdziela się na parę bloków 2×2 , odpowiadających sprzężeniu stanów jasnych i ciemnych w tej samej dolinie. W bazie $|\mathbf{K}^{\pm}, b\rangle, |\mathbf{K}^{\pm}, d\rangle$ odpowiednie bloki hamiltonianu mają postać

$$H_{\pm} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \Delta & g_{\parallel}\mu_B B_{\mp} \\ g_{\parallel}\mu_B B_{\pm} & -\Delta \end{bmatrix}. \quad (7.9)$$

Wprowadzając oznaczenia $B_x = B_{\parallel} \cos \phi$, $B_y = B_{\parallel} \sin \phi$ oraz $\tan \vartheta = \frac{g_{\parallel}\mu_B B_{\parallel}}{\Delta}$,

otrzymujemy

$$H_{\pm} = \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + (g_{\parallel} \mu_B B_{\parallel})^2} \begin{bmatrix} \cos \vartheta & e^{\mp i\phi} \sin \vartheta \\ e^{\pm i\phi} \sin \vartheta & -\cos \vartheta \end{bmatrix}. \quad (7.10)$$

Widmo ekscytonów składa się z gałęzi o wyższej i niższej energii, które są takie same dla obu dolin

$$E = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + (g_{\parallel} \mu_B B_{\parallel})^2}. \quad (7.11)$$

Gałąź o wyższej energii opisuje stany ekscytonowe o charakterze jasnym $|B_{\pm}\rangle$, natomiast gałąź o niższej energii odpowiada stanom ekscytonowym o charakterze ciemnym $|D_{\pm}\rangle$ w dolinach $\mathbf{K}^{\pm}$. Stany te mają postać

$$|B_{\pm}\rangle = \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) |\mathbf{K}^{\pm}, b\rangle + e^{\pm i\phi} \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) |\mathbf{K}^{\pm}, d\rangle, \quad (7.12)$$

$$|D_{\pm}\rangle = -e^{\mp i\phi} \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) |\mathbf{K}^{\pm}, b\rangle + \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) |\mathbf{K}^{\pm}, d\rangle. \quad (7.13)$$

Nowy stan charakteryzuje się momentem dipolowym przejścia $\mathbf{d}_{\pm} = \langle 0 | \hat{\mathbf{d}} | B_{\pm} \rangle$, który ma postać

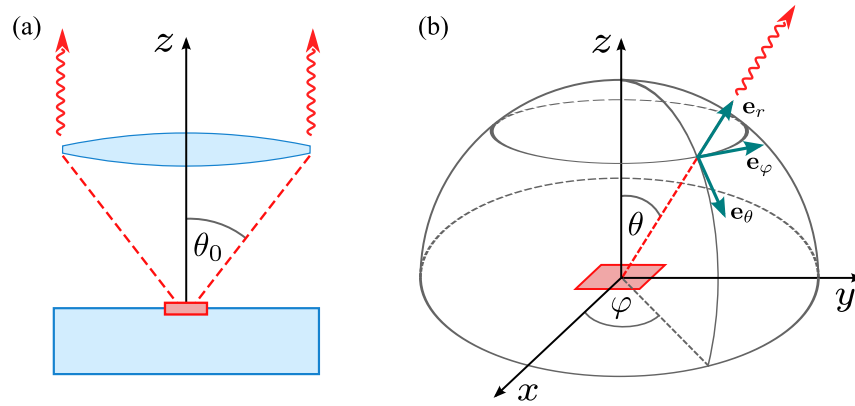
$$\mathbf{d}_{\pm} = -i \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) d_{\parallel} (\pm \mathbf{e}_x + i \mathbf{e}_y) + i e^{\pm i\phi} \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) d_{\perp} \mathbf{e}_z. \quad (7.14)$$

Wektory dipolowe dla różnych dolin mają strukturę $\mathbf{d}_{\xi} = a_{\xi} [\mathbf{e}_x + i \mathbf{e}_y] + b_{\xi} [-\mathbf{e}_x + i \mathbf{e}_y] + c_{\xi} \mathbf{e}_z$, gdzie $\xi = \pm$.

Rozważmy całkowitą intensywność światła o polaryzacji $\sigma_{\pm}$, $I_{\xi}(\sigma_{\pm})$, przechodzącego przez soczewkę [por. rys. 7.9 (a)]. Wielkość $I_{\xi}(\sigma_{\pm})$ można oszacować, obliczając liczbę fotonów o polaryzacji $\sigma_{\pm}$ propagujących się w obrębie kąta bryłowego zdefiniowanego przez kąt zenitalny θ_0 . Zakładamy, że próbka znajduje się w ognisku soczewki, jej rozmiar jest znacznie mniejszy od rozmiaru soczewki, a kołowa polaryzacja fotonów nie ulega zmianie podczas przejścia przez soczewkę.

Liczba fotonów o polaryzacji $\sigma_{\pm}$, emitowanych z próbki, zależy od kierunku ich propagacji. Kierunek ten jest określony przez kąty sferyczne (θ, φ) lub równoważnie przez radialny wektor jednostkowy $\mathbf{e}_r$ [por. rys. 7.9 (b)]. Odpowiadające im całkowite intensywności światła o ustalonej polaryzacji można wyznaczyć jako całkę

$$I_{\xi}(\sigma_{\pm}) \propto \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\theta_0} \sin \theta d\theta |\mathbf{d}_{\xi} \cdot \mathbf{e}_{\pm}(\theta, \varphi)|^2, \quad (7.15)$$



Rysunek 7.9. (a) Widok boczny głównej części układu pomiarowego. Czerwone linie przerywane wyznaczają kąt bryłowy (o kącie θ_0), w obrębie którego wszystkie fotony są zbierane przez soczewkę. Faliste strzałki przedstawiają fotony wychodzące z soczewki. Czerwony prostokąt w ognisku soczewki odpowiada próbce S-TMD umieszczonej na podłożu (niebieski prostokąt). (b) Schematyczny przebieg toru fotonów (czerwona linia przerywana) emitowanych z próbki (czerwony równoległobok) w kierunku (θ, φ) . Trzy zielonkawe strzałki przedstawiają wektory bazy sferycznej.

gdzie $\mathbf{e}_{\pm}(\theta, \varphi)$ są wektorami polaryzacji fotonów o polaryzacji $\sigma_{\pm}$, propagujących się w kierunku zadanym przez kąty (θ, φ) .

Szczegółowe wyprowadzenie zależności opisującej intensywność emisji spolaryzowanej kołowo w funkcji kąta zbierania oraz orientacji momentu dipolowego przedstawiono w dodatku A.2. Uwzględnia ono transformację momentów dipolowych do bazy sferycznej oraz całkowanie po kątach zbieranych przez układ optyczny. Należy zauważyć, że w przypadku $d_{\parallel} \gg d_{\perp}$ intensywność zarejestrowanego światła, w zależności od równoległego pola magnetycznego $B_{\parallel}$, zachowuje się jak

$$I(\sigma_{\pm}, B_{\parallel}) \propto \cos^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + (g_{\parallel} \mu_B B_{\parallel})^2}}. \quad (7.16)$$

Zmniejszenie zebranej intensywności światła przewidywane przez wzór 7.16 wynika z odchylenia dipolowego momentu przejścia jasnych ekscytonów, spowodowanego przyłożeniem równoległego pola magnetycznego $B_{\parallel}$. Jednak nawet przy wysokich polach magnetycznych ($B_{\parallel} \sim 30$ T) efekt ten prowadzi jedynie do niewielkiego spadku intensywności X^B .

$$I(\sigma_{\pm}, 30 \text{ T})/I(\sigma_{\pm}, 0 \text{ T}) \approx 0,989. \quad (7.17)$$

Wyraźną zmianę intensywności X^B należy przypisać albo zależności koncentracji jasnych ekscytonów n_B od pola magnetycznego, albo, co również jest prawdopodobne, zależności momentu dipolowego przejścia $d_{\parallel}$ od pola magnetycznego. W pierwszej

kolejności rozważono pierwszy z tych przypadków.

W analizie ilościowej rozważono najprostszą sytuację, w której badany układ znajduje się w równowadze termicznej w temperaturach T oraz T w obu układach pomiarowych rozważanych w sekcji 7.1.4. W takim przypadku koncentracja ekscytónów opisana jest rozkładem Boltzmanna $n_B \propto \exp(-E_{XB}/k_B T)$, gdzie E_{XB} oznacza energię przejścia jasnego ekscytónu, a k_B jest stałą Boltzmanna. Uwzględniając zależność energii ekscytónu neutralnego od pola $B_{\parallel}$, otrzymuje się:

$$\frac{n_B(B_{\parallel})}{n_B(0)} = \exp \left[-\frac{\Delta}{2k_B T} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{g_{\parallel} \mu_B B_{\parallel}}{\Delta} \right)^2} - 1 \right) \right]. \quad (7.18)$$

Dla próbki 4, przyjmując $\Delta = 14,8 \pm 5,9$ meV, $g_{\parallel} = 2$ dla elektronu w paśmie przewodnictwa oraz $B_{\parallel} = 10$ T, dla parametrów odpowiadających pomiarom wykonanym w układzie opisanym w sekcji 4.2.3, tj. $\text{NA}_1 = 0,35$ oraz $T = 4,2$ K, otrzymuje się $\frac{n_B(B_{\parallel})}{n_B(0)} \approx 0,93$, co odpowiada spadkowi intensywności o około 7%. Z kolei dla parametrów odpowiadających pomiarom wykonanym w układzie opisanym w sekcji 4.2.4, tj. $\text{NA}_2 = 0,70$ oraz $T = 10$ K, otrzymuje się dla $B_{\parallel} = 10$ T wartość $\frac{n_B(B_{\parallel})}{n_B(0)} \approx 0,97$, co odpowiada spadkowi intensywności jasnego ekscytónu o około 3%. Dla większej apertury numerycznej przewidywany spadek intensywności jest więc rzeczywiście mniejszy, jednak różnica wynosząca około 4% pozostaje zbyt mała, aby wyjaśnić obserwowany eksperymentalnie efekt. Powyższe obliczenia wskazują, że różnice w przewidywanym spadku intensywności X_B wynikają przede wszystkim z różnicy temperatur pomiaru w układach o różnych aperturach numerycznych. Zgodnie z równaniem 7.18 obsadzenie stanów ekscytónowych zależy wyłącznie od temperatury oraz pola $B_{\parallel}$. Wyższa temperatura prowadzi do słabszego spadku obsadzenia stanów X_B wraz ze wzrostem $B_{\parallel}$. Może to częściowo wyjaśniać, dlaczego w układzie opisanym w sekcji 4.2.4, dla $\text{NA}_2 = 0,70$ oraz $T = 10$ K, nie zaobserwowano wyraźnego spadku intensywności X_B , podczas gdy w układzie opisanym w sekcji 4.2.3, dla $\text{NA}_1 = 0,35$ oraz $T = 4,2$ K, spadek ten był większy. Wyniki te wskazują jednak, że sama apertura numeryczna układu detekcyjnego nie może wyjaśnić obserwowanego efektu.

Dokładniejsze oszacowanie można uzyskać, wykorzystując wartość $g_{\parallel} = 5,21 \pm 0,18$ wyznaczoną eksperymentalnie dla próbki 5 zawierającej monowarstwę $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ w sekcji 7.1.1. Dla $B_{\parallel} = 25$ T, $T = 4,2$ K oraz $\Delta = 14,2 \pm 4,6$ meV otrzymuje się $n_B(25 \text{ T})/n_B(0) \approx 0,08$, co odpowiada spadkowi intensywności X^B o około 92%. W eksperymencie (rys. 7.1) zaobserwowano spadek intensywności jasnego ekscytónu

neutralnego o około 85%, co pozostaje w doskonałej zgodności z przewidywaniami modelu.

Dyskusja

Analiza teoretyczna opiera się na założeniu, że monowarstwa stopu $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ może być opisana strukturą pasmową zbliżoną do struktur pasmowych monowarstw MoSe_2 oraz WSe_2 . Struktura pasmowa obliczona metodą DFT z zastosowaniem rozwinięcia pasmowego przez dr. Mehdiego Arfaouiego została przedstawiona na rys. 7.8. Wyniki te wskazują na istnienie dobrze zdefiniowanych funkcji Blocha, przynajmniej w punktach $\mathbf{K}^\pm$, w których zachodzą przejścia ekscytonowe. Przyjmujemy ponadto, że „rozmiary” zewnętrznych orbitali elektronowych atomów Mo i W są identyczne, co jest zgodne z jednakowymi stałymi sieciowymi MoSe_2 i WSe_2 . W konsekwencji $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ tworzy sieć heksagonalną o tej samej stałej sieciowej, a jego pierwszą strefę Brillouina można przybliżyć heksagonem z tymi samymi punktami $\mathbf{K}^\pm$. W ramach tego podejścia rozważane są przejścia optyczne w punktach $\mathbf{K}^\pm$. Założenia te odpowiadają przybliżeniu efektywnego ośrodka (CPA), w którym układ nieuporządkowany zastępowany jest „średnim” ośrodkiem efektywnym.

W tym ujęciu model $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ dla monowarstwy $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ w punktach $\mathbf{K}^\pm$ można skonstruować analogicznie jak dla czystych monowarstw S-TMD. Najprostszy model czteropasmowy definiowany jest przez: (i) ekstrema pasm walencyjnego i przewodnictwa z uwzględnieniem spinów; (ii) elementy macierzowe pędu pomiędzy stanami Blocha pasma walencyjnego i przewodnictwa o tym samym spinie w dolinach $\mathbf{K}^\pm$, które determinują własności optyczne ekscytonów; oraz (iii) elementy macierzowe sprzęgające te pasma z wyższymi pasmami przewodnictwa i niższymi pasmami walencyjnymi, odpowiedzialne za poprawki wyższego rzędu w przybliżeniu $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$.

Rozważmy teraz zmiany tych parametrów w $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$, porównując je z odpowiadającymi im wielkościami w monowarstwach MoSe_2 i WSe_2 . Zgodnie z przybliżeniem CPA, położenie n -tego pasma monowarstwy $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ w punktach $\mathbf{K}^\pm$ można oszacować jako ważoną sumę odpowiadających pasm czystych monowarstw:

$$E_n(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2) = xE_n(\text{MoSe}_2) + (1 - x)E_n(\text{WSe}_2). \quad (7.19)$$

W oparciu o to przybliżenie stwierdzamy, że rozszczepienie spinowe pasm przewodnictwa w stopie dla $x = 0,68$ w punktach $\mathbf{K}^\pm$ jest znacznie mniejsze (co do wartości bezwzględnej) niż w czystych monowarstwach MoSe_2 i WSe_2 . W wyniku niewielkiego

rozszerzenia pasma przewodnictwa, w obecności pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie, większa część aktywności optycznej ulega przeniesieniu z jasnych do ciemnych ekscytonów niż w przypadkach $MoSe_2$ i WSe_2 . W konsekwencji jasne ekscytony w tym materiale stają się bardziej „przygaszone” niż w czystych monowarstwach. Efekt ten nasila się wraz ze wzrostem pola magnetycznego.

Elementy macierzowe pędu pomiędzy stanami Blocha pasma walencyjnego i przewodnictwa o tym samym spinie w dolinach $\mathbf{K}^\pm$ również można oszacować jako ważoną sumę. Interpolują one pomiędzy wartościami odpowiadającymi czystym monowarstwom $MoSe_2$ i WSe_2 . Określają one aktywność optyczną jasnych ekscytonów, jednak nie zależą od przyłożonego pola magnetycznego w płaszczyźnie, a zatem nie odpowiadają za obserwowany efekt „pociemniania”.

Na koniec omówmy poprawki wyższego rzędu do czteropasmowego modelu $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ dla stopu monowarstwowego. Ze względu na zmianę położenia pasm (7.19), poprawki te (por. [386]) różnią się od odpowiadających im wartości w monowarstwach $MoSe_2$ i WSe_2 . W szczególności efektywne g -czynniki ekscytonów w punktach $\mathbf{K}^\pm$ mogą przyjmować wartości odmienne niż w czystych monowarstwach. Większe wartości g -czynnika dla pola w płaszczyźnie prowadzą do silniejszego mieszania stanów jasnych i ciemnych, co skutkuje bardziej wyraźnym „pociemnianiem” jasnych ekscytonów. Ponadto wraz ze wzrostem pola magnetycznego rośnie energia jasnych ekscytonów, co prowadzi do termicznego zmniejszenia ich obsadzenia, a w konsekwencji do spadku intensywności fotoluminescencji.

Przedstawiony model dotyczy przede wszystkim neutralnych jasnych i ciemnych ekscytonów. Triony, jako kompleksy trójcząstkowe, wymagają dodatkowych rozważań wykraczających poza zakres niniejszych rozważań.

Efekt spadku intensywności I^{X^B} nie był wcześniej obserwowany w ciemnych monowarstwach TMD, takich jak WSe_2 , WS_2 oraz MoS_2 . Dla monowarstw TMD efektywny g -czynniki elektronu $g_{||}$ dla pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie monowarstwy wynosi typowo $g_{||} \approx 2$ [103, 134]. W pracach dotyczących obserwacji ciemnych ekscytonów w monowarstwach WSe_2 i WS_2 nie raportowano wyraźnego spadku intensywności ekscytonu jasnego X^B , co pozostaje zgodne z przedstawionym modelem przewidującym jedynie niewielki spadek obsadzenia stanów jasnych dla takich wartości $g_{||}$. Przyjmując $\Delta_{WSe_2} = \Delta_{WS_2} = 40$ meV [103, 134, 141, 194], dla $B_{||} = 25$ T oraz $T = 4,2$ K i podstawiając odpowiednie wartości do wzoru 7.18, otrzymuje się $n_B(25 \text{ T})/n_B(0) \approx 0,87$, co odpowiada spadkowi intensywności o około 13 %. Zmiana ta była porównywalna z typowymi fluktuacjami intensywności obser-

wowanymi podczas pomiarów i mogła być interpretowana jako efekt niewielkiego przesunięcia plamki detekcyjnej na monowarstwie TMD, wynikającego z drgań oraz niewielkich przemieszczeń kriostatu występujących podczas pracy w wysokich polach magnetycznych $B_{\parallel}$. Dodatkowo widma fotoluminescencji przedstawiane w funkcji $B_{\parallel}$ były często normalizowane do intensywności ekscytynu jasnego $I_{B_{\parallel}}^{X^B}$ w danym polu magnetycznym [141]. Dla MoS_2 otrzymuje się $n_B(25 \text{ T})/n_B(0) \approx 0,66$, co odpowiada spadkowi intensywności o około 33 %. Jednak również w tym przypadku w pracy [103] prezentowano widma znormalizowane do intensywności ekscytynu jasnego, a ewentualne zmiany intensywności tłumaczono przesunięciem plamki detekcyjnej na próbce podczas pomiarów w wysokim polu magnetycznym.

7.4 Wnioski

W niniejszym rozdziale przeanalizowano wpływ pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki na właściwości optyczne monowarstw $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ oraz $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$. W monowarstwach $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ zamkniętych w hBN, analizowanych w sekcji 7.1, dla pól powyżej 15 T zaobserwowano dodatkowy rezonans X^D , zlokalizowany odpowiednio $\Delta = 14,2 \pm 4,6 \text{ meV}$ oraz $\Delta = 14,8 \pm 5,9 \text{ meV}$ poniżej X^B . Dla próbki 5 wyznaczono współczynnik $\alpha = (7,51 \pm 0,15) \cdot 10^{-3} \text{ T}^{-2}$ opisujący kwadratowy wzrost intensywności X^D . Dla próbki 4 efekt rozjaśniania ciemnego ekscytynu neutralnego był ilościowo słabszy, co przypisano różnemu poziomowi domieszkowania badanych monowarstw. Otrzymano wartość parametru $\alpha = (0,521 \pm 0,071) \cdot 10^{-3} \text{ T}^{-2}$. Zarówno dla próbki 4, jak i 5 obserwowano spadek intensywności X^B wraz ze wzrostem pola $B_{\parallel}$.

Na podstawie analizy ewolucji energii stanów X^B i X^D dla próbki 5 w funkcji $B_{\parallel}$ wyznaczono również $|g_{\parallel}| = 5,21 \pm 0,18$ dla pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie monowarstwy. Analogicznej analizy nie przeprowadzono dla próbki 4 ze względu na znacznie słabszą intensywność rezonansu X^D . Parametr $g_{\parallel}$ określa siłę mieszania stanów jasnego i ciemnego ekscytynu neutralnego indukowanego przez pole $B_{\parallel}$. Pomimo wcześniejszych obserwacji emisji ciemnych ekscytynów w monowarstwach WSe_2 , WS_2 oraz MoS_2 [93, 103, 141, 191], w literaturze nie raportowano ilościowego wyznaczenia parametru $g_{\parallel}$ na podstawie analizy ewolucji energetycznej stanów X^B i X^D . W przypadku WSe_2 i WS_2 duże rozszczepienie $\Delta \approx 40 \text{ meV}$ prowadziło do niewielkich zmian energii rezonansów w funkcji $B_{\parallel}$, natomiast dla MoS_2 analiza koncentrowała się głównie na strukturze subtelnej ekscytynów w geometrii

pola magnetycznego przyłożonego pod kątem do płaszczyzny monowarstwy [103]. W badanych stopach $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ mniejsze wartości Δ umożliwiły ilościową analizę ewolucji energetycznej stanów X^B i X^D oraz wyznaczenie efektywnego parametru $|g_{\parallel}|$. W dalszej części rozdziału przeanalizowano próbki o składzie zbliżonym do $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ (sekcja 7.1.2). Pod wpływem pola $B_{\parallel}$ obserwowano dodatkową linię emisyjną X^D , której intensywność rosła wraz z polem magnetycznym, jednak zależność ta nie miała jednoznacznie kwadratowego charakteru. Dla próbek 6, 7 i 8 wyznaczono rozszczepienia Δ wynoszące odpowiednio $15,7 \pm 6,2$ meV, $15,9 \pm 7,9$ meV oraz $14,2 \pm 6,1$ meV. Otrzymane wartości parametru Δ dla wszystkich badanych próbek okazały się najbardziej zbliżone do wartości charakterystycznych dla monowarstw MoS_2 . Analiza widm fotoluminescencji monowarstw $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ zamkniętych w hBN w polu magnetycznym $B_{\parallel}$ przyłożonym w płaszczyźnie monowarstwy wykazała obecność dodatkowej linii X^D zlokalizowanej pomiędzy X^B a T, której intensywność rosła wraz z polem magnetycznym. Jej niższa energia względem X^B wskazała na obecność optycznie zabronionego stanu podstawowego, analogicznie jak w WS_2 , WSe_2 oraz MoS_2 [93, 103, 141, 191]. Wyniki te wskazują, że badane monowarstwy $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ należą do grupy ciemnych monowarstw przy jednoczesnym zachowaniu silnej emisji optycznej. W sekcji 7.1.4 przeanalizowano wpływ apertury numerycznej układu detekcyjnego na intensywność I^{X^B} dla próbki 4 zawierającej monowarstwę $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$. Porównano ewolucję intensywności rezonansów X^B oraz T dla dwóch układów eksperymentalnych charakteryzujących się aperturami numerycznymi $\text{NA}_1 = 0,35$ i $\text{NA}_2 = 0,70$ oraz temperaturami odpowiednio $T = 4,2$ K i $T = 10$ K. Dla mniejszej apertury numerycznej zaobserwowano wyraźniejszy spadek intensywności I^{X^B} .

Obliczenia struktury pasmowej dla monowarstw $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ oraz $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$, przedstawione w sekcji 7.2, wykonane metodą DFT z rozwinięciem pasmowym oraz korekcją GW, wskazują na istnienie optycznie zabronionego, ciemnego stanu podstawowego ekscytonu. Wyniki te pozostają w zgodzie z obserwacjami eksperymentalnymi i potwierdzają, że badane monowarstwy $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ należą do grupy ciemnych monowarstw. W sekcji 7.3 przedstawiono model teoretyczny opisujący zmianę obsadzenia stanów jasnych ekscytonów w funkcji pola $B_{\parallel}$, wyjaśniający obserwowany spadek intensywności X^B oraz pojawienie się emisji X^D . Model przewiduje spadek intensywności sięgający około 92% dla $|g_{\parallel}| = 5,21 \pm 0,18$, co pozostaje w bardzo dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi wskazującymi na spadek o około 85 %.

Rozdział 8

Podsumowanie

Celem niniejszej pracy było zbadanie właściwości optycznych kompleksów ekscytonowych w monowarstwach stopów dichalkogenków metali przejściowych, takich jak $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ oraz WSe_2 .

W przypadku monowarstwy WSe_2 zamkniętej w hBN zidentyfikowano kompleksy ekscytonowe obserwowane w niskotemperaturowych widmach fotoluminescencji oraz określono ich właściwości w zewnętrznym polu magnetycznym. Na podstawie analizy wartości g -czynnika oraz pomiarów realizowanych w polu magnetycznym przyłożonym równoległe do płaszczyzny próbki wykazano obecność optycznie wzbronionego podstawowego stanu ekscytonowego.

Dla monowarstw $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ zamkniętych w hBN zbadano wpływ składu stopu na właściwości magnetoptyczne. Zaobserwowano nieliniową zależność wartości g -czynnika ekscytonu neutralnego od składu chemicznego stopu oraz wyjątkowo duże wartości g -czynnika ekscytonu neutralnego, przekraczające wartości raportowane wcześniej dla monowarstwowych dichalkogenków metali przejściowych. Wykazano również bardzo wysoki stopień polaryzacji kołowej ekscytonu neutralnego, osiągający wartości bliskie jedności. Przeprowadzone obliczenia *ab initio* umożliwiły identyfikację mikroskopowego mechanizmu odpowiedzialnego za obserwowane efekty oraz wskazały kluczową rolę mieszania stanów pasma przewodnictwa pochodzących z dolin K i Q w kształtowaniu właściwości magnetoptycznych badanych materiałów.

W ramach przeprowadzonych badań zaobserwowano emisję ciemnych ekscytonów w polu magnetycznym przyłożonym równoległe do płaszczyzny próbki dla monowarstw $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ i $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$. Po raz pierwszy dla monowarstwy $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ wyznaczono również g -czynnika opisujący siłę mieszania stanów jasnego i ciemnego ekscytonu neutralnego w polu magnetycznym przyłożonym równoległe do płaszczyzny próbki. Dodatkowo zaobserwowano efekt pociemniania jasnego ekscytonu neutralnego w monowarstwach $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ oraz $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$, który nie był wcześniej raportowany dla monowarstwowych dichalkogenków metali przejściowych. Efekt ten przeanalizowano ilościowo oraz zaproponowano model wyjaśniający jego

związek z wartością g -czynnika w płaszczyźnie.

Na podstawie wyników eksperymentalnych oraz obliczeń teoretycznych określono charakter podstawowego stanu ekscytonowego badanych materiałów. Wykazano, że monowarstwy $\text{WS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$, $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ oraz $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ należą do grupy monowarstw o ciemnym stanie podstawowym.

W opinii Autorki uzyskane rezultaty stanowią istotny wkład w badania podstawowych właściwości stopów dichalkogenków metali przejściowych. Wiedza ta jest istotna dla projektowania przyszłych układów optoelektronicznych i dolinotronicznych opartych na materiałach dwuwymiarowych.

8.1 Perspektywy dalszych badań

Dalsze badania powinny koncentrować się na określeniu wpływu poziomu domieszkowania na właściwości ekscytonowe monowarstw $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$, w szczególności na wartości g -czynnika oraz charakter obserwowanych trionów, w tym określeniu ich znaku (T^+ lub T^-) dla różnych składów stopu. Realizacja takich badań wymagałaby wytworzenia bramkowanych struktur zawierających monowarstwy $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ z wykorzystaniem grafenowych elektrod, umożliwiających kontrolowaną zmianę poziomu domieszkowania poprzez elektryczne sterowanie koncentracją nośników w szerokim zakresie. W podobnych strukturach dla monowarstwy WSe_2 wykazano istotny wpływ koncentracji nośników na wartość efektywnego g -czynnika oraz odpowiedź magnetyczną układu [387]. Dodatkową motywację stanowi fakt, że badane w niniejszej pracy monowarstwy charakteryzowały się istotnie różnym poziomem domieszkowania nawet dla zbliżonych składów stopu, co przejawiało się zmianą względnych intensywności ekscytonu neutralnego i trionu obserwowanych w widmach fotoluminescencji. Analogiczne badania dla stopów $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ mogłyby pozwolić na określenie wpływu domieszkowania na wartości g -czynnika trionów oraz lepsze zrozumienie mechanizmów odpowiedzialnych za ich ewolucję wraz ze zmianą składu stopu.

Bramkowane struktury mogłyby zostać również wykorzystane do dalszych badań nad mechanizmem wyjaśniania ciemnych ekscytonów w polu magnetycznym przyłożonym równolegle do płaszczyzny próbki. Wyniki uzyskane w niniejszej pracy wskazują, że koncentracja nośników może odgrywać istotną rolę w efektywności mieszania stanów jasnych i ciemnych oraz intensywności obserwowanej emisji, podobnie jak zaobserwowano dla monowarstwy WSe_2 w pracy [375]. Pomiary wykonywane w pobliżu punktu neutralności mogłyby umożliwić obserwację ciemnych ekscyto-

nów dla dodatkowych składów stopu, takich jak $\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$, $\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50}\text{Se}_2$ oraz $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$, które nie zostały zbadane w niniejszej pracy. Umożliwiłyby to wyznaczenie wartości g -czynnika w polu magnetycznym przyłożonym równolegle do płaszczyzny próbki oraz analizę jego zależności od składu stopu, analogicznie do zależności obserwowanych dla g -czynnika w polu prostopadłym, omówionych w rozdziale 6.

Dodatkowo odpowiednio dobrany poziom domieszkowania mógłby umożliwić obserwację ciemnych ekscytonów już w niższych polach magnetycznych. Szczególnie interesujące byłyby pomiary realizowane przy jednoczesnym przykładaniu składowej pola magnetycznego równoległej i prostopadłej do płaszczyzny próbki, umożliwiające zarówno wyjaśnianie, jak i rozszczepianie stanów jasnych i ciemnych, podobnie jak wykazano wcześniej dla WS_2 [141] i WSe_2 [136]. Tego typu eksperymenty mogłyby pozwolić na wyznaczenie g -czynnika ciemnego ekscytonu neutralnego. Interesujące byłoby również poszukiwanie szarych ekscytonów w stopach $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ oraz określenie ich ewolucji wraz ze zmianą składu stopu.

Dokładne określenie granicy przejścia pomiędzy jasnym i ciemnym charakterem podstawowego stanu ekscytonowego w stopach $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ pozostaje otwartym zagadnieniem. Monowarstwy „rodziców”, MoSe_2 i WSe_2 , charakteryzują się odpowiednio jasnym i ciemnym stanem podstawowym, dlatego badania stopów o składach bliskich czystemu MoSe_2 mogłyby umożliwić określenie punktu przejścia oraz jego związku ze strukturą pasmową. Interesujące byłoby między innymi określenie, czy monowarstwy o niewielkiej zawartości wolframu, takie jak $\text{Mo}_{0,97}\text{W}_{0,03}\text{Se}_2$, nadal należą do grupy monowarstw o jasnym stanie podstawowym, czy też już niewielka domieszka wolframu prowadzi do zmiany charakteru stanu podstawowego ekscytonu.

Dalsze badania z wykorzystaniem technik kontrastu odbicia mogłyby umożliwić identyfikację stanów wzbudzonych ekscytonów w monowarstwach $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$. Szczególnie interesujące wydają się również badania polarytonów ekscytonowych w mikrownękach optycznych zawierających monowarstwy stopów TMD. Układy o dużych wartościach g -czynników, takie jak $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$, mogą stanowić szczególnie interesującą platformę dla badań nad magnetooptyczną kontrolą stanów polarytonowych i przyszłymi zastosowaniami.

8.2 Wkład współautorów prezentowanych badań.

Należy podkreślić, że wyniki prezentowane w niniejszej pracy nie byłyby możliwe do osiągnięcia bez współpracy licznej grupy osób z kilku krajów. Chciałabym podkreślić ich wkład w prowadzoną pracę badawczą:

- Pomiar SEM/EDX zarówno dla WSSe, jak i wszystkich badanych koncentracji $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x = 0,85, 0,68, 0,49, 0,46, 0,23$) zostały wykonane przez E. Blundo, D. Cecchetti i G. Pettinari w Instytucie Fotoniki i Nanotechnologii Narodowej Rady Badań CNR-IFN.
- hBN wykorzystany do przygotowania próbek został wytworzony przez K. Watanabe i T. Taniguchi z Narodowego Instytutu Nauki o Materiałach (NIMS) w Tsukubie (Japonia).
- Kryształ $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ został wytworzony przez Z. Sofera oraz I. Plutnarovej z Uniwersytetu Chemiczno-Technologicznego w Pradze (Czechy).
- Próbki zawierające monowarstwę WSSe zamkniętą w hBN oraz monowarstwy WS_2 , WSe_2 i WSSe na podłożach krzemowych zostały przygotowane przez E. Blundo. Niskotemperaturowe widma fotoluminescencji dla próbek znajdujących się bezpośrednio na podłożach krzemowych zostały wykonane na Uniwersytecie Sapienza w Rzymie przez E. Blundo, S. Cianci i A. Polimeni.
- Próbki WSe_2 i WS_2 zamknięte w hBN zostały przygotowane przez K. Nogajewskiego z FUW oraz M. Bartoš z LNCMI. Próbki MoWSe_2 zamknięte w hBN oznaczone numerami 5, 7, 8 oraz 11 zostały przygotowane przez E. Blundo, natomiast próbka WSe_2 zamknięta w hBN została przygotowana przez M. Grzeszyk z Narodowego Uniwersytetu Singapuru (NUS). Próbki MoWSe_2 oznaczone numerami 3, 4, 6, 9 oraz 10 zostały przygotowane przez **Autorkę** przy wsparciu G. Krasuckiego oraz K. Walczyka.
- Pomiar widm fotoluminescencji w funkcji temperatury i mocy pobudzenia dla próbek WSSe oraz $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ zostały wykonane przez **Autorkę**. W pomiarach uczestniczył również G. Krasucki. Analiza wyników została przeprowadzona przez **Autorkę**.
- Pomiar widm fotoluminescencji monowarstwy WSSe zamkniętej w hBN w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym prostopadle oraz równolegle

do płaszczyzny próbki zostały wykonane w Grenoble przez N. Zawadzką oraz M. Molasa przy udziale D. Vaclavkovej, P. Kapuścińskiego, D. Jany, C. Faugeras i M. Potemskiego. Analiza wyników została przeprowadzona przez **Autorkę** przy wsparciu M. Molasa. **Autorka** oraz M. Molas przygotowali manuskrypt przy wsparciu A. Polimeni i E. Blundo.

- Pomiar w zewnętrznym polu magnetycznym dla próbki zawierającej monowarstwę $\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{Se}_2$ zostały wykonane przez **Autorkę** oraz M. Molasa przy udziale A. Pawbake, S. Badola, C. Faugeras i M. Potemskiego.
- Pomiar w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym zarówno równolegle, jak i prostopadle do płaszczyzny próbki dla monowarstw $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$, $\text{Mo}_{0,49}\text{W}_{0,51}\text{Se}_2$ oraz $\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$ zostały wykonane przez N. Zawadzką, Ł. Kipczak, J. Szpakowskiego, D. Vaclavkovą, D. Janę, P. Kapuścińskiego, M. Molasa, C. Faugeras i M. Potemskiego. Pomiar w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym prostopadle do płaszczyzny próbki dla monowarstw $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$ zostały wykonane przez **Autorkę** przy udziale I. Antoniaziego. Analiza wyników została przeprowadzona przez **Autorkę** przy wsparciu M. Molasa.
- Mapy ramanowskie dla próbki $\text{Mo}_{0,23}\text{W}_{0,77}\text{Se}_2$ oraz analiza naprężeń zostały wykonane przez **Autorkę**.
- Obliczenia DFT dotyczące struktury pasmowej stopów oraz wartości g -czynn timer zostały wykonane przez T. Woźniaka z Instytutu Fizyki Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej oraz P. E. Faria Junior z Uniwersytetu Centralnej Florydy (USA).
- Manuskrypt dotyczący g -czynn timer w monowarstwach $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ został przygotowany przez **Autorkę** oraz M. Molasa przy znaczącym wsparciu A. Polimeni, E. Blundo, T. Woźniaka oraz P. E. Faria Junior.
- **Autorka** przeprowadziła pomiary wpływu apertury numerycznej na intensywność emisji w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym równolegle do płaszczyzny próbki dla monowarstwy $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ (próbka 4) w Laboratorium Optycznej Spektroskopii Magnetycznej (LUMS). W pomiarach uczestniczyli również T. Kazimierzczuk, M. Raczyński oraz P. Kossacki. Analiza wyników została przeprowadzona przez **Autorkę**.

- Obliczenia struktury pasmowej z uwzględnieniem korekcji GW dla $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$ i $\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50}\text{Se}_2$ zostały wykonane przez M. Arfaouiego z Université Paris-Saclay w Châtillon we Francji.
- Model teoretyczny opisujący g -czynniki w płaszczyźnie oraz efekt pociemnienia jasnego ekscytynu został opracowany przez A. Slobodeniuka z Wydziału Matematyki i Fizyki Uniwersytetu Karola w Pradze (Czechy).
- **Autorka** uczestniczyła w analizie wyników oraz planowaniu kolejnych etapów prowadzonych badań pod opieką M. Molasa.

8.3 Spis publikacji.

Znaczna część wyników prezentowanych w niniejszej rozprawie została opublikowana w następujących artykułach:

1. **K. Olkowska-Pucko**, E. Blundo, N. Zawadzka, S. Ciani, D. Vackavkova, P. Kapuściński, D. Jana, G. Pettinari, M. Felici, K. Nogajewski, M. Bartoš, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Faugeras, M. Potemski, A. Babiński, A. Polimeni, M. R. Molas, *Excitons and trions in WSSe monolayers*, 2D Materials **10**, 015018 (2022).
2. **K. Olkowska-Pucko**, T. Woźniak, E. Blundo, N. Zawadzka, Ł. Kipczak, P. E. Faria Junior, J. Szpakowski, G. Krasucki, S. Ciani, D. Vackavkova, D. Jana, P. Kapuściński, A. Pawbake, S. Badola, M. Grzeszczyk, D. Cecchetti, G. Pettinari, I. Antoniazzi, Z. Sofer, I. Plutnarová, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Faugeras, M. Potemski, A. Babiński, A. Polimeni, M. R. Molas, *Extremely high excitonic g -factors in 2D crystals by alloy-induced admixing of band states*, Physical Review Letters **136**, 076901 (2026).
3. **K. Olkowska-Pucko**, A. O. Slobodeniuk, M. Arfaoui, E. Blundo, M. Raczynski, N. Zawadzka, Ł. Kipczak, J. Szpakowski, G. Krasucki, D. Vackavkova, D. Jana, P. Kapuściński, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Kazimierzczuk, P. Kosacki, C. Faugeras, M. Potemski, A. Babiński, A. Polimeni oraz M. R. Molas, *Darkening of bright excitons in $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$ monolayer alloy*, manuskrypt przygotowywany do złożenia.

8.3.1 Prezentacje konferencyjne:

Tematyka pracy była poruszana na prezentacjach przedstawionych na konferencjach:

1. “*Extremely high excitonic g -factors in MoWSe_2 alloy monolayers*” (wystąpienie ustne), 13th International Conference on Spontaneous Coherence in Excitonic Systems (ICSCE-13), Las Palmas de Gran Canaria, Wyspy Kanaryjskie, 12–16.01.2026.
2. “*Extremely high excitonic g -factors in 2D crystals by alloy-induced admixing of band states*” (wystąpienie ustne), Flatlands Beyond Graphene 2025, Mediolan, Włochy, 01–05.09.2025.
3. “*Are monolayers of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ alloy bright or darkish materials?*” (plakat), Flatlands Beyond Graphene 2025, Mediolan, Włochy, 01–05.09.2025.
4. “*Extremely high excitonic g -factors in MoWSe_2 alloy monolayers*” (wystąpienie ustne), Graphene 2025 – 15th edition of Europe’s largest Graphene and 2D Materials Conference and Exhibition, San Sebastián, Hiszpania, 25–28.06.2025.
5. “*Extremely high excitonic g -factors in MoWSe_2 alloy monolayers*” (wystąpienie ustne), OESC-19: Optics of Excitons in Confined Systems, Warszawa, Polska, 14–18.07.2025.
6. “*Extremely high excitonic g -factors in MoWSe_2 alloy monolayers*” (wystąpienie ustne), 53rd International School and Conference on the Physics of Semiconductors (Jaszowiec 2025), Szczyrk, Polska, 07–13.06.2025.
7. “*Are monolayers of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ alloy bright or darkish materials?*” (plakat), 53rd International School and Conference on the Physics of Semiconductors (Jaszowiec 2025), Szczyrk, Polska, 07–13.06.2025.
8. “*Extremely high excitonic g -factors in MoWSe_2 monolayer alloys*” (wystąpienie ustne), 25th International Conference on High Magnetic Fields in Semiconductor Physics, Warszawa, Polska, 16–20.09.2024.
9. “*Extremely high excitonic g -factors in MoWSe_2 monolayer alloys*” (plakat), Flatlands 2024, Wrocław, Polska, 09–13.09.2024.

10. “*Extremely high excitonic g-factors in MoWSe₂ monolayer alloys*” (plakat), 52nd International School and Conference on the Physics of Semiconductors (Jaszowiec 2024), Szczyrk, Polska, 15–21.06.2024 (udział zdalny).
11. “*Transition metal dichalcogenide alloys as a new class of materials*” (wystąpienie ustne), 7th Polish Conference “Graphene and Other 2D Materials”, Łódź, Polska, 12–14.09.2022.
12. “*Transition metal dichalcogenide alloys as a new class of materials*” (wystąpienie ustne), Graphene 2022 – 12th edition of the largest European Conference and Exhibition in Graphene and 2D Materials, Akwizgran, Niemcy, 05–08.07.2022.
13. “*Transition metal dichalcogenide alloys as a new class of materials*” (wystąpienie ustne), 50th International School and Conference on the Physics of Semiconductors (Jaszowiec 2022), Szczyrk, Polska, 04–10.06.2022.
14. “*Carrier density in monolayer MoS₂ governed by hBN encapsulation – unraveling the fine structure of the negative trion*” (plakat), 49th International School and Conference on the Physics of Semiconductors (Jaszowiec 2021), Szczyrk, Polska, 01–10.09.2021.

Inne publikacje naukowe powstałe przy współudziale Autorki z okresu studiów doktoranckich:

1. Ł. Kipczak, M. Grzeszczyk, **K. Olkowska-Pucko**, M. R. Molas, A. Babiński, *The optical signature of few-layer ReSe₂*, Journal of Applied Physics **128**, 044302 (2020).
2. M. Grzeszczyk, **K. Olkowska-Pucko**, K. Nogajewski, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kossacki, A. Babiński, M. R. Molas, *Exposing the trion’s fine structure by controlling the carrier concentration in hBN-encapsulated MoS₂*, Nanoscale **13**, 18726 (2021).
3. M. Osiekowicz, D. Staszczuk, **K. Olkowska-Pucko**, Ł. Kipczak, M. Grzeszczyk, M. Zinkiewicz, K. Nogajewski, Z. R. Kudrynskyi, Z. D. Kovalyuk, A. Patané, A. Babiński, M. R. Molas, *Resonance and antiresonance in Raman scattering in GaSe and InSe crystals*, Scientific Reports **11**, 924 (2021).

4. N. Zawadzka, Ł. Kipczak, T. Woźniak, **K. Olkowska-Pucko**, M. Grzeszczyk, A. Babiński, M. R. Molas, *Anisotropic optical and vibrational properties of GeS*, *Nanomaterials* **11**, 3109 (2021).
5. E. Blundo, P. E. Faria Junior, A. Surrente, G. Pettinari, M. A. Prosnikov, **K. Olkowska-Pucko**, K. Zöllner, T. Woźniak, A. Chaves, T. Kazimierczuk, M. Felici, A. Babiński, M. R. Molas, P. C. M. Christianen, J. Fabian, A. Polimeni, *Strain-induced exciton hybridization in monolayers unveiled by Zeeman-splitting measurements*, *Physical Review Letters* **129**, 067402 (2022).
6. M. Bhatnagar, T. Woźniak, Ł. Kipczak, N. Zawadzka, **K. Olkowska-Pucko**, M. Grzeszczyk, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Babiński, M. R. Molas, *Temperature induced modulation of resonant Raman scattering in bilayer 2H-MoS₂*, *Scientific Reports* **12**, 14169 (2022).
7. A. Buruiană, A. Bocirnea, A. C. Kuncser, T. Teddy, E. Matei, C. Miah, N. Zawadzka, **K. Olkowska-Pucko**, Ł. Kipczak, A. Babiński, M. R. Molas, V. Alin, A. C. Galca, *Layered SnSe nanoflakes with anharmonic phonon properties and memristive characteristics*, *Applied Surface Science* **599**, 153983 (2022).
8. N. Zawadzka, T. Woźniak, M. Strawski, I. Antoniazzi, M. Grzeszczyk, **K. Olkowska-Pucko**, Z. Muhammad, J. Ibanez, W. Zhao, J. Jadczyk, R. Stepniowski, A. Babiński, M. R. Molas, *Excitonic luminescence of iodine-intercalated HfS₂*, *Applied Physics Letters* **122**, 042102 (2023).
9. Ł. Kipczak, A. O. Slobodeniuk, T. Woźniak, M. Bhatnagar, N. Zawadzka, **K. Olkowska-Pucko**, M. Grzeszczyk, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Babiński, M. R. Molas, *Analogy and dissimilarity of excitons in monolayer and bilayer of MoSe₂*, *2D Materials* **10**, 025014 (2023).
10. S. Cianci, E. Blundo, F. Tuzi, G. Pettinari, **K. Olkowska-Pucko**, E. Parmenopoulou, D. B. L. Peeters, A. Miriametro, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Babiński, M. R. Molas, M. Felici, A. Polimeni, *Spatially controlled single photon emitters in hBN-capped WS₂ domes*, *Advanced Optical Materials* **11**, 2202953 (2023).
11. E. Blundo, F. Tuzi, S. Cianci, M. Cuccu, **K. Olkowska-Pucko**, Ł. Kipczak, G. Contestabile, A. Miriametro, M. Felici, G. Pettinari, T. Taniguchi, K. Wa-

- tanabe, A. Babiński, M. R. Molas, A. Polimeni, *Localisation-to-delocalisation transition of moiré excitons in $WSe_2/MoSe_2$ heterostructures*, *Nature Communications* **15**, 1057 (2024).
12. K. Walczyk, G. Krasucki, **K. Olkowska-Pucko**, Z. Chen, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Babiński, M. Koperski, M. R. Molas, N. Zawadzka, *Optical response of WSe_2 -based vertical tunneling junction*, *Solid State Communications* **396**, 115756 (2025).

Prace zgłoszone do publikacji;

- G. Krasucki, **K. Olkowska-Pucko**, T. Woźniak, M. I. Sturza, H. Kohlmann, M. R. Molas, *Spin-phonon coupling and isotope-related pseudo-molecule vibrations in layered $Cr_2Ge_2Te_6$ ferromagnet*, praca w recenzji, *Scientific Reports*, arXiv:2510.01881.
- J. Sójka, **K. Olkowska-Pucko**, K. Walczyk, Z. R. Kudrynskyi, V. Boledzjuk, A. Babiński, M. R. Molas, G. Krasucki, *Dopant-induced modifications of the optical properties of $GaSe$* , praca w recenzji w *Nano Express*.
- G. Krasucki, A. O. Slobodeniuk, K. Walczyk, **K. Olkowska-Pucko**, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Babiński, M. R. Molas, *Doping-Induced Brightening of Dark Excitons and Trions in a WSe_2 Monolayer*, praca wysłana do *npj Quantum Materials* (2026), arXiv:2604.25553.

Prace w przygotowaniu:

- S. Socha, T. Woźniak, E. Blundo, M. Brzoska, G. Krasucki, P. Wróbel, A. Polimeni, A. Babiński, M. R. Molas, **K. Olkowska-Pucko**, *Optical response of $MoWSe_2$*

Niniejsza praca była wspierana przez projekty Narodowego Centrum Nauki:

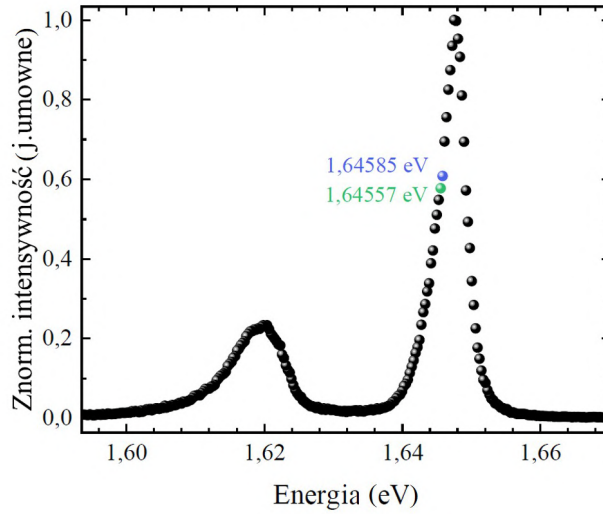
- OPUS: „Kompleksy ekscytonowe w dwuwymiarowych strukturach van der Waals”, nr 2018/31/B/ST3/02111 (kierownik: dr hab. Maciej Molas, prof. UW).
- PRELUDIUM: „Właściwości optyczne monowarstw stopów dichalkogenków metali przejściowych”, nr 2022/45/N/ST3/01887 (kierownik: K. Olkowska-Pucko).

Realizacja badań była również wspierana poprzez dostęp do silnych pól magnetycznych finansowany w ramach projektu Horizon 2020 „*Improving the Sustainability of the European Magnetic Field Laboratory (ISABEL)*” (nr 871106, kierownik projektu na Wydziale Fizyki UW: prof. dr hab. A. Babiński) oraz projektu Ministerstwa Edukacji i Nauki „*EMFL+ Poland*” (kierownik: prof. dr hab. A. Babiński; grant nr 2025/WK/01).

Materiały dodatkowe

A.1 Dyskusja błędów w wyznaczaniu g -czynników X i T w monowarstwach stopów MoWSe₂

W rozdziale 6 niepewność wszystkich wartości g -czynników, zarówno dla X, jak i T, wyznaczanych na podstawie dopasowania zależności $\Delta E(B_{\perp})$, przyjęto równą $\pm 0,2$. Poniżej przedstawiono procedurę wyznaczenia tej niepewności, rozpoczynając od określenia rozdzielczości energetycznej układu pomiarowego (ΔE_{res}). Na rys. A.1 przedstawiono przykładowe widmo fotoluminescencji dla monowarstwy Mo_{0,46}W_{0,54}Se₂ (próbka 8).



Rysunek A.1. Widmo fotoluminescencji monowarstwy Mo_{0,46}W_{0,54}Se₂ (próbka 8), zmierzone w temperaturze $T = 10$ K i zerowym polu magnetycznym ($B = 0$ T). Widma zarejestrowano przy energii pobudzenia 2,41 eV oraz mocy lasera 0,1 μ W. Na wykresie zaznaczono (kolorem zielonym i niebieskim) położenia dwóch sąsiadujących punktów widma, wykorzystanych do oszacowania rozdzielczości energetycznej układu pomiarowego.

Rozdzielczość energetyczną układu pomiarowego wyznaczono na podstawie różnicy energii pomiędzy dwoma sąsiednimi punktami widma zaznaczonymi na rys. A.1 kolorem zielonym i niebieskim:

$$\Delta E_{\text{res}} = 1,64585 \text{ eV} - 1,64557 \text{ eV} = 0,00028 \text{ eV}.$$

Przyjmując, że minimalna rozróżnialna różnica energii odpowiada co najmniej dwóm punktom siatki energetycznej, otrzymuje się efektywną rozdzielczość energetyczną

$$2 \cdot \Delta E_{\text{res}} = 0,56 \text{ meV}.$$

Dla uproszczenia dalszych analiz wartość tę zaokrąglono do 0,5 meV.

$$u(E_{\sigma+}) = u(E_{\sigma-}) = 0,5 \text{ meV}.$$

Niepewność rozszczepienia Zeemana ΔE obliczono zgodnie z zasadą przenoszenia niepewności:

$$u(\Delta E) = \sqrt{u^2(E_{\sigma+}) + u^2(E_{\sigma-})} = \sqrt{2 \cdot (0,5 \text{ meV})^2} \approx 0,7 \text{ meV}.$$

Przyjęta niepewność ΔE została uznana za jednakową dla wszystkich wyznaczanych różnic energii, a tym samym dla każdego punktu przedstawionego na panelach (d-f) rys. 6.8, 6.9, 6.10 oraz 6.11. Po uwzględnieniu tych niepewności wykonano dopasowanie liniowe zależności $\Delta E(B_{\perp})$, na podstawie którego wyznaczono niepewność wartości g -czynnika Landégo wynikającą bezpośrednio z niepewności wyznaczenia ΔE . Przykład wyznaczania g -czynnika dla linii X i T wraz z zaznaczonymi niepewnościami ΔE_{res} przedstawiono na rys. A.1 dla monowarstwy $\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$ (próbka 8).

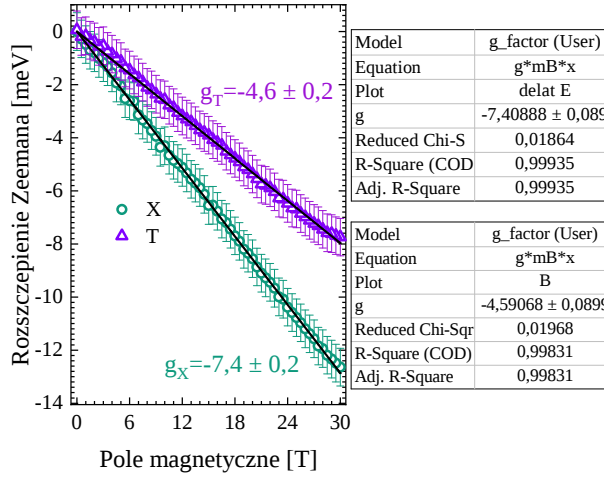
Z dopasowania liniowego zależności $\Delta E(B_{\perp})$ otrzymano

$$u(g) = 0,090 \approx 0,1,$$

zarówno dla X, jak i T. Dla współczynnika rozszerzenia $k = 2$ niepewność rozszerzona wynosi

$$U(g) = k \cdot u(g) \approx 0,2.$$

Na tej podstawie dla wszystkich wyznaczanych wartości g -czynnika przyjęto niepewność równą $\pm 0,2$.



Rysunek A.2. Lewy panel: Zależności energii rozszczepienia Zeemana (ΔE) pomiędzy dwiema przeciwnie spolaryzowanymi kołowo składowymi linii emisyjnych X i T, zmierzone dla monowarstwy $\text{Mo}_{0,46}\text{W}_{0,54}\text{Se}_2$ (próbka 8). Linie ciągłe przedstawiają dopasowania zgodne z równaniem 6.2, natomiast na wykresie podano wartości wyznaczonych g -czynn timer. Zaznaczono niepewności ΔE dla linii X i T, które uwzględniono podczas wyznaczania niepewności g -czynn timer metodą najmniejszych kwadratów. Po prawej stronie przedstawiono tabele z parametrami dopasowań wygenerowane przez oprogramowanie Origin.

A.2 Obliczenia teoretyczne

W niniejszym dodatku przedstawiono szczegółowe wyprowadzenie zależności opisującej intensywność emisji spolaryzowanej kołowo w funkcji kąta zbierania oraz orientacji momentów dipolowych, odpowiadającej równaniom 7.15–7.16. Wyprowadzenie opiera się na przejściu do bazy sferycznej oraz uwzględnia kierunkowy charakter emisji dipoli optycznych. Otrzymane wyrażenia pozwalają na ilościowy opis wpływu apertury numerycznej układu detekcyjnego na obserwowaną intensywność sygnału.

Aby jawnie zapisać $\mathbf{e}_{\pm}$, wprowadzamy lokalne ortogonalne wektory jednostkowe odpowiadające kierunkom rosnących współrzędnych r , θ oraz φ (por. rys. 7.9 (b)):

$$\mathbf{e}_r = \sin \theta \cos \varphi \mathbf{e}_x + \sin \theta \sin \varphi \mathbf{e}_y + \cos \theta \mathbf{e}_z, \quad (\text{A.1})$$

$$\mathbf{e}_\theta = \cos \theta \cos \varphi \mathbf{e}_x + \cos \theta \sin \varphi \mathbf{e}_y - \sin \theta \mathbf{e}_z, \quad (\text{A.2})$$

$$\mathbf{e}_\varphi = -\sin \varphi \mathbf{e}_x + \cos \varphi \mathbf{e}_y. \quad (\text{A.3})$$

Baza sferyczna $\{\mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\varphi, \mathbf{e}_r\}$ ma tę samą względną orientację co baza $\{\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\}$.

W związku z tym definiujemy

$$\mathbf{e}_{\pm}(\theta, \varphi) \equiv \frac{\pm \mathbf{e}_{\theta} + i \mathbf{e}_{\varphi}}{\sqrt{2}}. \quad (\text{A.4})$$

Obliczając odpowiednie iloczyny skalarne, otrzymujemy

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{\alpha} \cdot \mathbf{e}_{\pm}(\theta, \varphi) = & -\frac{a_{\alpha}}{\sqrt{2}}(1 \mp \cos \theta)e^{i\varphi} - \frac{b_{\alpha}}{\sqrt{2}}(1 \pm \cos \theta)e^{-i\varphi} \\ & \mp \frac{c_{\alpha}}{\sqrt{2}} \sin \theta, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

co prowadzi do

$$\mathbf{d}_{+} \cdot \mathbf{e}_{\pm}(\theta, \varphi) = \frac{id_{\parallel}}{\sqrt{2}}(1 \mp \cos \theta) \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right)e^{i\varphi} \mp \frac{id_{\perp}}{\sqrt{2}} \sin \theta \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)e^{i\phi}, \quad (\text{A.6})$$

$$\mathbf{d}_{-} \cdot \mathbf{e}_{\pm}(\theta, \varphi) = \frac{id_{\parallel}}{\sqrt{2}}(1 \pm \cos \theta) \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right)e^{-i\varphi} \mp \frac{id_{\perp}}{\sqrt{2}} \sin \theta \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)e^{-i\phi}. \quad (\text{A.7})$$

Następnie otrzymujemy

$$\begin{aligned} |\mathbf{d}_{+} \cdot \mathbf{e}_{\pm}(\theta, \varphi)|^2 = & \frac{d_{\parallel}^2}{2}(1 \mp \cos \theta)^2 \cos^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) + \frac{d_{\perp}^2}{2} \sin^2 \theta \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \\ & \mp d_{\parallel} d_{\perp} (1 \mp \cos \theta) \sin \theta \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \cos(\varphi - \phi), \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} |\mathbf{d}_{-} \cdot \mathbf{e}_{\pm}(\theta, \varphi)|^2 = & \frac{d_{\parallel}^2}{2}(1 \pm \cos \theta)^2 \cos^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) + \frac{d_{\perp}^2}{2} \sin^2 \theta \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \\ & \mp d_{\parallel} d_{\perp} (1 \pm \cos \theta) \sin \theta \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \cos(\varphi - \phi). \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Wyrażenia te opisują intensywność światła spolaryzowanego kołowo $\sigma_{\pm}$, emitowanego przez ekscytyny z punktów $K_{\pm}$. Korzystając z równania (7.15), wyznacza się całkowitą intensywność światła $\sigma^{\pm}$ przechodzącego przez soczewkę

$$I(\sigma_{\pm}) \propto \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\theta_0} \sin \theta d\theta \sum_{\alpha} |\mathbf{d}_{\alpha} \cdot \mathbf{e}_{\pm}(\theta, \varphi)|^2. \quad (\text{A.10})$$

Następnie, wykonując sumowanie po indeksie α , otrzymuje się

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha} |\mathbf{d}_{\alpha} \cdot \mathbf{e}_{+}(\theta, \varphi)|^2 &= d_{\parallel}^2 (1 + \cos^2 \theta) \cos^2 \left(\frac{\vartheta}{2} \right) \\
&\quad + d_{\perp}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \left(\frac{\vartheta}{2} \right) \\
&\quad - 2d_{\parallel} d_{\perp} \sin \theta \sin \left(\frac{\vartheta}{2} \right) \cos \left(\frac{\vartheta}{2} \right) \cos(\varphi - \phi), \tag{A.11}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha} |\mathbf{d}_{\alpha} \cdot \mathbf{e}_{-}(\theta, \varphi)|^2 &= d_{\parallel}^2 (1 + \cos^2 \theta) \cos^2 \left(\frac{\vartheta}{2} \right) \\
&\quad + d_{\perp}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \left(\frac{\vartheta}{2} \right) \\
&\quad + 2d_{\parallel} d_{\perp} \sin \theta \sin \left(\frac{\vartheta}{2} \right) \cos \left(\frac{\vartheta}{2} \right) \cos(\varphi - \phi). \tag{A.12}
\end{aligned}$$

Całkowanie obu wyrażeń po kącie φ eliminuje trzeci składnik w drugim z nich oraz pokazuje, że całkowite intensywności są równe.

$$\begin{aligned}
I(\sigma_{\pm}) &= \mathcal{N} \int_0^{\theta_0} d\theta \sin \theta \left[d_{\parallel}^2 (1 + \cos^2 \theta) \cos^2 \left(\frac{\vartheta}{2} \right) + d_{\perp}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \left(\frac{\vartheta}{2} \right) \right] = \\
&= \mathcal{N} \frac{d_{\parallel}^2}{3} \left[4 - 3 \cos(\theta_0) - \cos^3(\theta_0) \right] \cos^2 \left(\frac{\vartheta}{2} \right) + \mathcal{N} \frac{4d_{\perp}^2}{3} \sin^4 \left(\frac{\theta_0}{2} \right) \left[2 + \cos(\theta_0) \right] \sin^2 \left(\frac{\vartheta}{2} \right). \tag{A.13}
\end{aligned}$$

W tym przypadku $\mathcal{N}$ jest współczynnikiem niezależnym od θ_0 oraz ϑ , proporcjonalnym do koncentracji jasnych ekscytonów w próbce, $\mathcal{N} \propto n_B$.

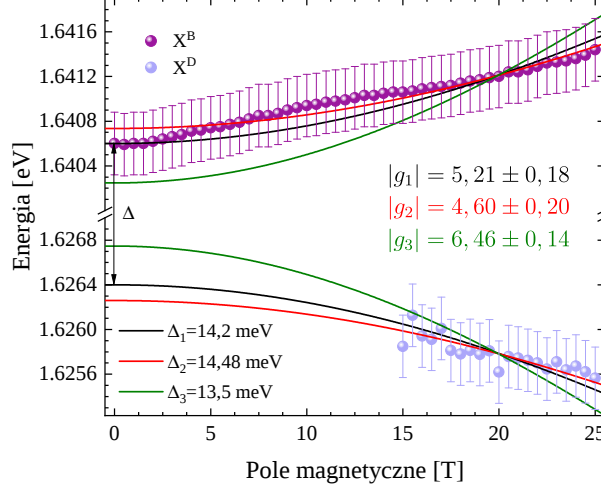
A.3 Czulość dopasowania wyznaczania wartości $g_{\parallel}$

Analogicznie jak w sekcji A.1, przyjęto, że niepewność wyznaczenia energii wynika z ograniczonej rozdzielczości energetycznej układu pomiarowego. Odległość pomiędzy sąsiednimi punktami w rejestrowanych widmach fotoluminescencji wynosiła około 0,28 meV. Na tej podstawie przyjęto

$$u(E_{XB}) = u(E_{XD}) = 0,28 \text{ meV}.$$

Wartości te uwzględniono przy wyznaczaniu $|g_{\parallel}|$ i naniesiono na rys. A.3. Ten sam

rysunek przedstawia również wpływ wartości Δ na wyznaczaną wartość $|g_{\parallel}|$. Wartość



Rysunek A.3. Zmiana energii stanów X^B i X^D w funkcji $B_{\parallel}$ wraz z dopasowaniami zgodnie z równaniem 7.1 dla różnych wartości parametru Δ .

wyznaczonego $|g_{\parallel}|$ jest istotnie zależna od przyjętej wartości rozszczepienia Δ . Dla $\Delta_1 = 14,2 \text{ meV} \pm 4,6$, oszacowanej na podstawie średniej energii X^B i X^D dla $B_{\parallel} = 25 \text{ T}$ oraz energii X^B w zerowym polu dla próbki 5 zawierającej ML $\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32}\text{Se}_2$, otrzymano $|g_1| = 5,21 \pm 0,18$. Traktując Δ jako parametr dopasowania, uzyskuje się $\Delta_2 = 14,48 \pm 0,12 \text{ meV}$ oraz $|g_2| = 4,60 \pm 0,20$. Z kolei przy założeniu $|g_3| = 6,46 \pm 0,14$, zgodnym z wartością raportowaną w pracy [373], otrzymuje się $\Delta_3 = 13,51 \pm 0,24 \text{ meV}$. Wartości Δ_2 i Δ_3 mieszczą się w granicach niepewności Δ_1 , co wskazuje na spójność wyznaczonego rozszczepienia. Jednocześnie otrzymane wartości $|g_1|$, $|g_2|$ i $|g_3|$ różnią się istotnie i nie pokrywają się w granicach niepewności, co odzwierciedla silną zależność wyznaczanego parametru $|g_{\parallel}|$ od przyjętej wartości Δ .

Bibliografia

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306**, 5696, 666–669 (2004).
- [2] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*, Proceedings of the National Academy of Sciences **102**, 30, 10451–10453 (2005).
- [3] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, Rev. Mod. Phys. **81**, 109–162 (2009).
- [4] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nature Materials **6**, 3, 183–191 (2007).
- [5] A. C. Neto, F. Guinea, and N. M. Peres, *Drawing conclusions from graphene*, Physics World **19**, 11, 33 (2006).
- [6] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene*, Nature Physics **2**, 9, 620–625 (2006).
- [7] M. Katsnelson and K. Novoselov, *Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics*, Solid State Communications **143**, 1, 3–13 (2007).
- [8] V. P. Gusynin and S. G. Sharapov, *Unconventional Integer Quantum Hall Effect in Graphene*, Phys. Rev. Lett. **95**, 146801 (2005).
- [9] N. M. R. Peres, F. Guinea, and A. H. Castro Neto, *Electronic properties of disordered two-dimensional carbon*, Phys. Rev. B **73**, 125411 (2006).
- [10] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene*, Nature **438**, 7065, 201–204 (2005).

- [11] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim, *Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene*, Science **315**, 5817, 1379–1379 (2007).
- [12] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*, Science **320**, 5881, 1308–1308 (2008).
- [13] K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, *A roadmap for graphene*, Nature **490**, 7419, 192–200 (2012).
- [14] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, and P. Avouris, *100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene*, Science **327**, 5966, 662–662 (2010).
- [15] M. Liu, X. Yin, E. Ulin-Avila, B. Geng, T. Zentgraf, L. Ju, F. Wang, and X. Zhang, *A graphene-based broadband optical modulator*, Nature **474**, 7349, 64–67 (2011).
- [16] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong, *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*, Nature **457**, 7230, 706–710 (2009).
- [17] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, and R. S. Ruoff, *Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene*, Science **332**, 6037, 1537–1541 (2011).
- [18] X. Yang, M. Xu, W. Qiu, X. Chen, M. Deng, J. Zhang, H. Iwai, E. Watanabe, and H. Chen, *Graphene uniformly decorated with gold nanodots: in situ synthesis, enhanced dispersibility and applications*, J. Mater. Chem. **21**, 8096–8103 (2011).
- [19] M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, and R. B. Kaner, *Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors*, Science **335**, 6074, 1326–1330 (2012).
- [20] M. Deng, X. Yang, M. Silke, W. Qiu, M. Xu, G. Borghs, and H. Chen, *Electrochemical deposition of polypyrrole/graphene oxide composite on microelectrodes towards tuning the electrochemical properties of neural probes*, Sensors and Actuators B: Chemical **158**, 1, 176–184 (2011).

- [21] M. Xu, D. Fujita, and N. Hanagata, *Perspectives and Challenges of Emerging Single-Molecule DNA Sequencing Technologies*, *Small* **5**, 23, 2638–2649 (2009).
- [22] S. Garaj, W. Hubbard, A. Reina, J. Kong, D. Branton, and J. A. Golovchenko, *Graphene as a subnanometre trans-electrode membrane*, *Nature* **467**, 7312, 190–193 (2010).
- [23] M. Xu, Y. Gao, X. Yang, and H. Chen, *Unique synthesis of graphene-based materials for clean energy and biological sensing applications*, *Chinese Science Bulletin* **57**, 23, 3000–3009 (2012).
- [24] M. H. Rummeli, C. G. Rocha, F. Ortmann, I. Ibrahim, H. Sevincli, F. Börrnert, J. Kunstmann, A. Bachmatiuk, M. Pötschke, M. Shiraishi, M. Meyyappan, B. Büchner, S. Roche, and G. Cuniberti, *Graphene: Piecing it Together*, *Advanced Materials* **23**, 39, 4471–4490 (2011).
- [25] K. Kim, J.-Y. Choi, T. Kim, S.-H. Cho, and H.-J. Chung, *A role for graphene in silicon-based semiconductor devices*, *Nature* **479**, 7373, 338–344 (2011).
- [26] M. Xu, T. Liang, M. Shi, and H. Chen, *Graphene-Like Two-Dimensional Materials*, *Chemical Reviews* **113**, 5, 3766–3798 (2013).
- [27] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, *Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor*, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010).
- [28] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, *Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂*, *Nano Letters* **10**, 4, 1271–1275 (2010).
- [29] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, and M. Chhowalla, *Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS₂*, *Nano Letters* **11**, 12, 5111–5116 (2011).
- [30] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, *Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*, *Nature Nanotechnology* **7**, 11, 699–712 (2012).
- [31] T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, E. Wang, B. Liu, and J. Feng, *Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide*, *Nature Communications* **3**, 1, 887 (2012).

- [32] H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao, and X. Cui, *Valley polarization in MoS_2 monolayers by optical pumping*, Nature Nanotechnology **7**, 8, 490–493 (2012).
- [33] K. F. Mak, K. He, J. Shan, and T. F. Heinz, *Control of valley polarization in monolayer MoS_2 by optical helicity*, Nature Nanotechnology **7**, 8, 494–498 (2012).
- [34] H. Li, G. Lu, Z. Yin, Q. He, H. Li, Q. Zhang, and H. Zhang, *Optical Identification of Single- and Few-Layer MoS_2 Sheets*, Small **8**, 5, 682–686 (2012).
- [35] Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, and H. Zhang, *Single-Layer MoS_2 Phototransistors*, ACS Nano **6**, 1, 74–80 (2012).
- [36] A. Castellanos-Gomez, M. Barkelid, A. M. Goossens, V. E. Calado, H. S. J. van der Zant, and G. A. Steele, *Laser-Thinning of MoS_2 : On Demand Generation of a Single-Layer Semiconductor*, Nano Letters **12**, 6, 3187–3192 (2012).
- [37] J. Feng, L. Peng, C. Wu, X. Sun, S. Hu, C. Lin, J. Dai, J. Yang, and Y. Xie, *Giant moisture responsiveness of VS_2 ultrathin nanosheets for novel touchless positioning interface*, Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.) **24**, 15, 1969–1974 (2012).
- [38] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, *Van der Waals heterostructures*, Nature **499**, 7459, 419–425 (2013).
- [39] G. H. Han, D. L. Duong, D. H. Keum, S. J. Yun, and Y. H. Lee, *van der Waals Metallic Transition Metal Dichalcogenides*, Chemical Reviews **118**, 13, 6297–6336 (2018).
- [40] A. Chaves, J. G. Azadani, H. Alsalman, D. R. da Costa, R. Frisenda, A. J. Chaves, S. H. Song, Y. D. Kim, D. He, J. Zhou, A. Castellanos-Gomez, F. M. Peeters, Z. Liu, C. L. Hinkle, S.-H. Oh, P. D. Ye, S. J. Koester, Y. H. Lee, P. Avouris, X. Wang, and T. Low, *Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials*, npj 2D Materials and Applications **4**, 1, 29 (2020).
- [41] D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang, and C. Zhi, *Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets*, ACS Nano **4**, 6, 2979–2993 (2010).

- [42] K. Zhang, Y. Feng, F. Wang, Z. Yang, and J. Wang, *Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications*, J. Mater. Chem. C **5**, 11992–12022 (2017).
- [43] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. C. Neto, *2D materials and van der Waals heterostructures*, Science **353**, 6298, aac9439 (2016).
- [44] Y. Y. Illarionov, G. Rzepa, M. Waltl, T. Knobloch, A. Grill, M. M. Furchi, T. Mueller, and T. Grasser, *The role of charge trapping in MoS₂/SiO₂ and MoS₂/hBN field-effect transistors*, 2D Materials **3**, 3, 035004 (2016).
- [45] K. Dolui, I. Rungger, and S. Sanvito, *Origin of the n-type and p-type conductivity of MoS₂ monolayers on a SiO₂ substrate*, Phys. Rev. B **87**, 165402 (2013).
- [46] M. Osada and T. Sasaki, *Two-Dimensional Dielectric Nanosheets: Novel Nanoelectronics From Nanocrystal Building Blocks*, Advanced Materials **24**, 2, 210–228 (2012).
- [47] L. Hozoi, L. Siurakshina, P. Fulde, and J. van den Brink, *Ab Initio determination of Cu 3d orbital energies in layered copper oxides*, Scientific Reports **1**, 1, 65 (2011).
- [48] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, *Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface*, Nature Physics **5**, 6, 438–442 (2009).
- [49] H. Tang, D. Liang, R. L. J. Qiu, and X. P. A. Gao, *Two-Dimensional Transport-Induced Linear Magneto-Resistance in Topological Insulator Bi₂Se₃ Nanoribbons*, ACS Nano **5**, 9, 7510–7516 (2011).
- [50] B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D. R. Klein, R. Cheng, K. L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M. A. McGuire, D. H. Cobden, W. Yao, D. Xiao, P. Jarillo-Herrero, and X. Xu, *Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit*, Nature **546**, 7657, 270–273 (2017).
- [51] C. Gong, L. Li, Z. Li, H. Ji, A. Stern, Y. Xia, T. Cao, W. Bao, C. Wang, Y. Wang, Z. Q. Qiu, R. J. Cava, S. G. Louie, J. Xia, and X. Zhang, *Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals*, Nature **546**, 7657, 265–269 (2017).

- [52] W. Ding, J. Zhu, Z. Wang, Y. Gao, D. Xiao, Y. Gu, Z. Zhang, and W. Zhu, *Prediction of intrinsic two-dimensional ferroelectrics in In_2Se_3 and other III2-VI3 van der Waals materials*, Nature Communications **8**, 1, 14956 (2017).
- [53] P. Avouris, T. F. Heinz, and T. Low, *2D Materials* (2017).
- [54] J. Wilson and A. Yoffe, *The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties*, Advances in Physics **18**, 73, 193–335 (1969).
- [55] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, *The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets*, Nature Chemistry **5**, 4, 263–275 (2013).
- [56] A. Kumar, A. Strachan, and N. Onofrio, *Prediction of low energy phase transition in metal doped MoTe_2 from first principle calculations*, Journal of Applied Physics **125**, 20, 204303 (2019).
- [57] C. Zhang, S. KC, Y. Nie, C. Liang, W. G. Vandenberghe, R. C. Longo, Y. Zheng, F. Kong, S. Hong, R. M. Wallace, and K. Cho, *Charge Mediated Reversible Metal–Insulator Transition in Monolayer MoTe_2 and $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{Te}_2$ Alloy*, ACS Nano **10**, 8, 7370–7375 (2016).
- [58] X. Sun, Z. Wang, Z. Li, and Y. Q. Fu, *Origin of Structural Transformation in Mono- and Bi-Layered Molybdenum Disulfide*, Scientific Reports **6**, 1, 26666 (2016).
- [59] P.-C. Yeh, W. Jin, N. Zaki, D. Zhang, J. T. Liou, J. T. Sadowski, A. Al-Mahboob, J. I. Dadap, I. P. Herman, P. Sutter, and R. M. Osgood, *Layer-dependent electronic structure of an atomically heavy two-dimensional dichalcogenide*, Phys. Rev. B **91**, 041407 (2015).
- [60] X.-X. Zhang, Y. You, S. Y. F. Zhao, and T. F. Heinz, *Experimental Evidence for Dark Excitons in Monolayer WSe_2* , Phys. Rev. Lett. **115**, 257403 (2015).
- [61] Y. Chen, J. Xi, D. O. Dumcenco, Z. Liu, K. Suenaga, D. Wang, Z. Shuai, Y.-S. Huang, and L. Xie, *Tunable Band Gap Photoluminescence from Atomically Thin Transition-Metal Dichalcogenide Alloys*, ACS Nano **7**, 5, 4610–4616 (2013).

- [62] M. Koperski, M. R. Molas, A. Arora, K. Nogajewski, A. O. Slobodeniuk, C. Faugeras, and M. Potemski, *Optical properties of atomically thin transition metal dichalcogenides: observations and puzzles*, Nanophotonics **6**, 6, 1289 (2017).
- [63] G. Wang, A. Chernikov, M. M. Glazov, T. F. Heinz, X. Marie, T. Amand, and B. Urbaszek, *Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides*, Rev. Mod. Phys. **90**, 021001 (2018).
- [64] B. Sipos, A. F. Kusmartseva, A. Akrap, H. Berger, L. Forró, and E. Tutiš, *From Mott state to superconductivity in 1T-TaS₂*, Nature Materials **7**, 12, 960–965 (2008).
- [65] R. A. Gordon, D. Yang, E. D. Crozier, D. T. Jiang, and R. F. Frindt, *Structures of exfoliated single layers of WS₂, MoS₂, and MoSe₂ in aqueous suspension*, Phys. Rev. B **65**, 125407 (2002).
- [66] A. Kuc, N. Zibouche, and T. Heine, *Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂*, Phys. Rev. B **83**, 245213 (2011).
- [67] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, *Single-layer MoS₂ transistors*, Nature Nanotechnology **6**, 3, 147–150 (2011).
- [68] D. Lembke and A. Kis, *Breakdown of High-Performance Monolayer MoS₂ Transistors*, ACS Nano **6**, 11, 10070–10075 (2012).
- [69] H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, and A. Javey, *High-Performance Single Layered WSe₂ p-FETs with Chemically Doped Contacts*, Nano Letters **12**, 7, 3788–3792 (2012).
- [70] H. Wang, L. Yu, Y.-H. Lee, Y. Shi, A. Hsu, M. L. Chin, L.-J. Li, M. Dubey, J. Kong, and T. Palacios, *Integrated circuits based on bilayer MoS₂ transistors*, Nano letters **12**, 9, 4674–4680 (2012).
- [71] W. Liu, J. Kang, D. Sarkar, Y. Khatami, D. Jena, and K. Banerjee, *Role of Metal Contacts in Designing High-Performance Monolayer n-Type WSe₂ Field Effect Transistors*, Nano Letters **13**, 5, 1983–1990 (2013).

- [72] J. Kang, W. Liu, and K. Banerjee, *High-performance MoS₂ transistors with low-resistance molybdenum contacts*, Applied Physics Letters **104**, 9, 093106 (2014).
- [73] S. Das, R. Gulotty, A. V. Sumant, and A. Roelofs, *All Two-Dimensional, Flexible, Transparent, and Thinnest Thin Film Transistor*, Nano Letters **14**, 5, 2861–2866 (2014).
- [74] J. S. Ross, P. Klement, A. M. Jones, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. Kitamura, W. Yao, D. H. Cobden, and X. Xu, *Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe₂ p–n junctions*, Nature Nanotechnology **9**, 4, 268–272 (2014).
- [75] L. Britnell, R. M. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B. D. Belle, A. Mishchenko, Y.-J. Kim, R. V. Gorbachev, T. Georgiou, S. V. Morozov, A. N. Grigorenko, A. K. Geim, C. Casiraghi, A. H. C. Neto, and K. S. Novoselov, *Strong Light-Matter Interactions in Heterostructures of Atomically Thin Films*, Science **340**, 6138, 1311–1314 (2013).
- [76] A. Pospischil, M. M. Furchi, and T. Mueller, *Solar-energy conversion and light emission in an atomic monolayer p–n diode*, Nature Nanotechnology **9**, 4, 257–261 (2014).
- [77] B. W. H. Baugher, H. O. H. Churchill, Y. Yang, and P. Jarillo-Herrero, *Optoelectronic devices based on electrically tunable p–n diodes in a monolayer dichalcogenide*, Nature Nanotechnology **9**, 4, 262–267 (2014).
- [78] S. Jo, N. Ubrig, H. Berger, A. B. Kuzmenko, and A. F. Morpurgo, *Mono- and Bilayer WS₂ Light-Emitting Transistors*, Nano Letters **14**, 4, 2019–2025 (2014).
- [79] A. Kormányos, G. Burkard, M. Gmitra, J. Fabian, V. Zólyomi, N. D. Drummond, and V. Fal’ko, *k · p theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors*, 2D Materials **2**, 2, 022001 (2015).
- [80] C. J. Arguello, S. P. Chockalingam, E. P. Rosenthal, L. Zhao, C. Gutiérrez, J. H. Kang, W. C. Chung, R. M. Fernandes, S. Jia, A. J. Millis, R. J. Cava, and A. N. Pasupathy, *Visualizing the charge density wave transition in 2H-NbSe₂ in real space*, Phys. Rev. B **89**, 235115 (2014).

- [81] K. Rossnagel, E. Rotenberg, H. Koh, N. V. Smith, and L. Kipp, *Fermi surface, charge-density-wave gap, and kinks in $2H-TaSe_2$* , Phys. Rev. B **72**, 121103 (2005).
- [82] W. McMullan and J. Irwin, *Raman scattering from $2H$ and $3R-NbS_2$* , Solid State Communications **45**, 7, 557–560 (1983).
- [83] S. Nagata, T. Aochi, T. Abe, S. Ebisu, T. Hagino, Y. Seki, and K. Tsutsumi, *Superconductivity in the layered compound $2H-TaS_2$* , Journal of Physics and Chemistry of Solids **53**, 10, 1259–1263 (1992).
- [84] W. Yao, D. Xiao, and Q. Niu, *Valley-dependent optoelectronics from inversion symmetry breaking*, Phys. Rev. B **77**, 235406 (2008).
- [85] D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao, *Coupled Spin and Valley Physics in Monolayers of MoS_2 and Other Group-VI Dichalcogenides*, Phys. Rev. Lett. **108**, 196802 (2012).
- [86] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (2005).
- [87] J. Kopaczek, M. P. Polak, P. Scharoch, K. Wu, B. Chen, S. Tongay, and R. Kudrawiec, *Direct optical transitions at K - and H -point of Brillouin zone in bulk MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 , and WSe_2* , Journal of Applied Physics **119**, 23, 235705 (2016).
- [88] J. P. Echeverry, B. Urbaszek, T. Amand, X. Marie, and I. C. Gerber, *Splitting between bright and dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers*, Phys. Rev. B **93**, 121107 (2016).
- [89] L. Zhang and A. Zunger, *Evolution of Electronic Structure as a Function of Layer Thickness in Group-VIB Transition Metal Dichalcogenides: Emergence of Localization Prototypes*, Nano Letters **15**, 2, 949–957 (2015).
- [90] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces* (1997).
- [91] A. Kumar and P. K. Ahluwalia, *Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers $1H-MX_2$ ($M = Mo, W$; $X = S, Se, Te$) from *ab-initio* theory: new direct band gap semiconductors*, The European Physical Journal B **85**, 6, 186 (2012).

- [92] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, and S. Ryu, *Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂*, ACS Nano **4**, 5, 2695–2700 (2010).
- [93] M. R. Molas, C. Faugeras, A. O. Slobodeniuk, K. Nogajewski, M. Bartos, D. M. Basko, and M. Potemski, *Brightening of dark excitons in monolayers of semiconducting transition metal dichalcogenides*, 2D Materials **4**, 2, 021003 (2017).
- [94] H. R. Gutiérrez, N. Perea-López, A. L. Elías, A. Berkdemir, B. Wang, R. Lv, F. López-Urías, V. H. Crespi, H. Terrones, and M. Terrones, *Extraordinary Room-Temperature Photoluminescence in Triangular WS₂ Monolayers*, Nano Letters **13**, 8, 3447–3454 (2013).
- [95] A. Arora, M. Koperski, K. Nogajewski, J. Marcus, C. Faugeras, and M. Potemski, *Excitonic resonances in thin films of WSe₂: from monolayer to bulk material*, Nanoscale **7**, 10421 (2015).
- [96] A. Arora, K. Nogajewski, M. Molas, M. Koperski, and M. Potemski, *Exciton band structure in layered MoSe₂: from a monolayer to the bulk limit*, Nanoscale **7**, 20769–20775 (2015).
- [97] I. G. Lezama, A. Arora, A. Ubaldini, C. Barreteau, E. Giannini, M. Potemski, and A. F. Morpurgo, *Indirect-to-Direct Band Gap Crossover in Few-Layer MoTe₂*, Nano Letters **15**, 4, 2336–2342 (2015).
- [98] T. Li and G. Galli, *Electronic Properties of MoS₂ Nanoparticles*, The Journal of Physical Chemistry C **111**, 44, 16192–16196 (2007).
- [99] K. Kośmider, J. W. González, and J. Fernández-Rossier, *Large spin splitting in the conduction band of transition metal dichalcogenide monolayers*, Phys. Rev. B **88**, 245436 (2013).
- [100] R. Roldán, M. P. López-Sancho, F. Guinea, E. Cappelluti, J. A. Silva-Guillén, and P. Ordejón, *Momentum dependence of spin–orbit interaction effects in single-layer and multi-layer transition metal dichalcogenides*, 2D Materials **1**, 3, 034003 (2014).
- [101] A. Arora, R. Schmidt, R. Schneider, M. R. Molas, I. Breslavetz, M. Potemski, and R. Bratschitsch, *Valley Zeeman Splitting and Valley Polarization of Neutral*

- and Charged Excitons in Monolayer MoTe₂ at High Magnetic Fields*, Nano Letters **16**, 6, 3624–3629 (2016).
- [102] H. Zeng, G.-B. Liu, J. Dai, Y. Yan, B. Zhu, R. He, L. Xie, S. Xu, X. Chen, W. Yao, and X. Cui, *Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides*, Scientific Reports **3**, 1, 1608 (2013).
- [103] 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, and X. Marie, *Measurement of the spin-forbidden dark excitons in MoS₂ and MoSe₂ monolayers*, Nature Communications **11**, 1, 4037 (2020).
- [104] M. Grzeszczyk, K. Olkowska-Pucko, K. Nogajewski, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kossacki, A. Babiński, and M. R. Molas, *Exposing the trion's fine structure by controlling the carrier concentration in hBN-encapsulated MoS₂*, Nanoscale **13**, 18726–18733 (2021).
- [105] J. Jadczyk, J. Kutrowska-Girzycka, M. Bieniek, T. Kazimierczuk, P. Kossacki, J. Schindler, J. Debus, K. Watanabe, T. Taniguchi, C.-H. Ho *et al.*, *Probing negatively charged and neutral excitons in MoS₂/hBN and hBN/MoS₂/hBN van der Waals heterostructures*, Nanotechnology **32**, 14, 145717 (2021).
- [106] G. Sallen, L. Bouet, X. Marie, G. Wang, C. R. Zhu, W. P. Han, Y. Lu, P. H. Tan, T. Amand, B. L. Liu, and B. Urbaszek, *Robust optical emission polarization in MoS₂ monolayers through selective valley excitation*, Phys. Rev. B **86**, 081301 (2012).
- [107] G.-B. Liu, W.-Y. Shan, Y. Yao, W. Yao, and D. Xiao, *Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides*, Phys. Rev. B **88**, 085433 (2013).
- [108] J. S. Ross, S. Wu, H. Yu, N. J. Ghimire, A. M. Jones, G. Aivazian, J. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, W. Yao, and X. Xu, *Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor*, Nature Communications **4**, 1, 1474 (2013).
- [109] K. F. Mak, K. He, C. Lee, G. H. Lee, J. Hone, T. F. Heinz, and J. Shan, *Tightly bound trions in monolayer MoS₂*, Nature Materials **12**, 3, 207–211 (2013).

- [110] G. Wang, C. Robert, A. Suslu, B. Chen, S. Yang, S. Alamdari, I. C. Gerber, T. Amand, X. Marie, S. Tongay, and B. Urbaszek, *Spin-orbit engineering in transition metal dichalcogenide alloy monolayers*, Nature Communications **6**, 1, 10110 (2015).
- [111] F. Withers, O. D. Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A. P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. J. Haigh, A. K. Geim, A. I. Tartakovskii, and K. S. Novoselov, *Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures*, Nature Materials **14**, 3, 301–306 (2015).
- [112] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, 4th edn. (2010).
- [113] G. L. Bir and G. E. Pikus, *Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors* (1974).
- [114] M. M. Glazov, E. L. Ivchenko, G. Wang, T. Amand, X. Marie, B. Urbaszek, and B. L. Liu, *Spin and valley dynamics of excitons in transition metal dichalcogenide monolayers*, physica status solidi (b) **252**, 11, 2349–2362 (2015).
- [115] D. Xiao, W. Yao, and Q. Niu, *Valley-Contrasting Physics in Graphene: Magnetic Moment and Topological Transport*, Phys. Rev. Lett. **99**, 236809 (2007).
- [116] A. Rycerz, J. Tworzydło, and C. W. J. Beenakker, *Valley filter and valley valve in graphene*, Nature Physics **3**, 3, 172–175 (2007).
- [117] K. Behnia, *Polarized light boosts valleytronics*, Nature Nanotechnology **7**, 8, 488–489 (2012).
- [118] J. R. Schaibley, H. Yu, G. Clark, P. Rivera, J. S. Ross, K. L. Seyler, W. Yao, and X. Xu, *Valleytronics in 2D materials*, Nature Reviews Materials **1**, 11, 16055– (2016).
- [119] G. H. Wannier, *The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals*, Phys. Rev. **52**, 191–197 (1937).
- [120] N. F. Mott, *Conduction in polar crystals. II. The conduction band and ultra-violet absorption of alkali-halide crystals*, Trans. Faraday Soc. **34**, 500–506 (1938).
- [121] K. W. Böer and U. W. Pohl, *Semiconductor Physics* (2018).

- [122] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz, *Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS_2* , Phys. Rev. Lett. **113**, 076802 (2014).
- [123] D. Y. Qiu, F. H. da Jornada, and S. G. Louie, *Optical Spectrum of MoS_2 : Many-Body Effects and Diversity of Exciton States*, Phys. Rev. Lett. **111**, 216805 (2013).
- [124] L. V. Keldysh, *Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films*, JETP Letters **29**, 658–661 (1979).
- [125] P. Cudazzo, I. V. Tokatly, and A. Rubio, *Dielectric screening in two-dimensional insulators: Implications for excitonic and impurity states in graphane*, Phys. Rev. B **84**, 085406 (2011).
- [126] T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, and D. R. Reichman, *Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides*, Phys. Rev. B **88**, 045318 (2013).
- [127] E. Hanamura, N. Nagaosa, M. Kumagai, and T. Takagahara, *Quantum wells with enhanced exciton effects and optical non-linearity*, Materials Science and Engineering: B **1**, 3, 255–258 (1988).
- [128] M. R. Molas, A. O. Slobodeniuk, K. Nogajewski, M. Bartos, L. Bala, A. Babiński, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Faugeras, and M. Potemski, *Energy Spectrum of Two-Dimensional Excitons in a Nonuniform Dielectric Medium*, Phys. Rev. Lett. **123**, 136801 (2019).
- [129] A. Raja, A. Chaves, J. Yu, G. Arefe, H. M. Hill, A. F. Rigosi, T. C. Berkelbach, P. Nagler, C. Schüller, T. Korn, C. Nuckolls, J. Hone, L. E. Brus, T. F. Heinz, D. R. Reichman, and A. Chernikov, *Coulomb engineering of the bandgap and excitons in two-dimensional materials*, Nature Communications **8**, 1, 15251 (2017).
- [130] F. Cadiz, E. Courtade, C. Robert, G. Wang, Y. Shen, H. Cai, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Carrere, D. Lagarde, M. Manca, T. Amand, P. Renucci, S. Tongay, X. Marie, and B. Urbaszek, *Excitonic Linewidth Approaching the Homogeneous Limit in MoS_2 -Based van der Waals Heterostructures*, Phys. Rev. X **7**, 021026 (2017).

- [131] A. V. Stier, N. P. Wilson, G. Clark, X. Xu, and S. A. Crooker, *Probing the Influence of Dielectric Environment on Excitons in Monolayer WSe₂: Insight from High Magnetic Fields*, Nano Letters **16**, 11, 7054–7060 (2016).
- [132] X. Xu, W. Yao, D. Xiao, and T. F. Heinz, *Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides*, Nature Physics **10**, 5, 343–350 (2014).
- [133] E. Courtade, M. Semina, M. Manca, M. M. Glazov, C. Robert, F. Cadiz, G. Wang, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Pierre, W. Escoffier, E. L. Ivchenko, P. Renucci, X. Marie, T. Amand, and B. Urbaszek, *Charged excitons in monolayer WSe₂: Experiment and theory*, Phys. Rev. B **96**, 085302 (2017).
- [134] G. Wang, C. Robert, M. M. Glazov, F. Cadiz, E. Courtade, T. Amand, D. Lagarde, T. Taniguchi, K. Watanabe, B. Urbaszek, and X. Marie, *In-Plane Propagation of Light in Transition Metal Dichalcogenide Monolayers: Optical Selection Rules*, Phys. Rev. Lett. **119**, 047401 (2017).
- [135] M. Barbone, A. R.-P. Montblanch, D. M. Kara, C. Palacios-Berraquero, A. R. Cadore, D. De Fazio, B. Pingault, E. Mostaani, H. Li, B. Chen, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, G. Wang, A. C. Ferrari, and M. Atatüre, *Charge-tunable biexciton complexes in monolayer WSe₂*, Nature Communications **9**, 1, 3721 (2018).
- [136] C. Robert, T. Amand, F. Cadiz, D. Lagarde, E. Courtade, M. Manca, T. Taniguchi, K. Watanabe, B. Urbaszek, and X. Marie, *Fine structure and lifetime of dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers*, Phys. Rev. B **96**, 155423 (2017).
- [137] C. Robert, H. Dery, L. Ren, D. Van Tuan, E. Courtade, M. Yang, B. Urbaszek, D. Lagarde, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Amand, and X. Marie, *Measurement of Conduction and Valence Bands g -Factors in a Transition Metal Dichalcogenide Monolayer*, Phys. Rev. Lett. **126**, 067403 (2021).
- [138] A. Arora, N. K. Wessling, T. Deilmann, T. Reichenauer, P. Steeger, P. Kossacki, M. Potemski, S. Michaelis de Vasconcellos, M. Rohlfing, and R. Bratschitsch, *Dark trions govern the temperature-dependent optical absorption and emission of doped atomically thin semiconductors*, Phys. Rev. B **101**, 241413 (2020).

- [139] M. Zinkiewicz, M. Grzeszczyk, L. Kipczak, T. Kazimierczuk, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kossacki, A. Babinski, and M. R. Molas, *The effect of dielectric environment on the brightening of neutral and charged dark excitons in WSe₂ monolayer*, Applied Physics Letters **120**, 16, 163101 (2022).
- [140] M. R. Molas, K. Nogajewski, A. O. Slobodeniuk, J. Binder, M. Bartos, and M. Potemski, *The optical response of monolayer, few-layer and bulk tungsten disulfide*, Nanoscale **9**, 13128–13141 (2017).
- [141] M. Zinkiewicz, A. O. Slobodeniuk, T. Kazimierczuk, P. Kapuściński, K. Oreszczuk, M. Grzeszczyk, M. Bartos, K. Nogajewski, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Faugeras, P. Kossacki, M. Potemski, A. Babiński, and M. R. Molas, *Neutral and charged dark excitons in monolayer WS₂*, Nanoscale **12**, 18153–18159 (2020).
- [142] M. Zinkiewicz, T. Woźniak, T. Kazimierczuk, P. Kapuscinski, K. Oreszczuk, M. Grzeszczyk, M. Bartoš, K. Nogajewski, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Faugeras, P. Kossacki, M. Potemski, A. Babiński, and M. R. Molas, *Excitonic Complexes in n-Doped WS₂ Monolayer*, Nano Letters **21**, 6, 2519–2525 (2021).
- [143] E. Liu, J. van Baren, C.-T. Liang, T. Taniguchi, K. Watanabe, N. M. Gabor, Y.-C. Chang, and C. H. Lui, *Multipath Optical Recombination of Intervalley Dark Excitons and Trions in Monolayer WSe₂*, Phys. Rev. Lett. **124**, 196802 (2020).
- [144] M. He, P. Rivera, D. Van Tuan, N. P. Wilson, M. Yang, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Yan, D. G. Mandrus, H. Yu, H. Dery, W. Yao, and X. Xu, *Valley phonons and exciton complexes in a monolayer semiconductor*, Nature Communications **11**, 1, 618 (2020).
- [145] D. Vaclavkova, J. Wyzula, K. Nogajewski, M. Bartos, A. O. Slobodeniuk, C. Faugeras, M. Potemski, and M. R. Molas, *Singlet and triplet trions in WS₂ monolayer encapsulated in hexagonal boron nitride*, Nanotechnology **29**, 32, 325705 (2018).
- [146] E. Liu, J. van Baren, Z. Lu, M. M. Altairy, T. Taniguchi, K. Watanabe, D. Smirnov, and C. H. Lui, *Gate Tunable Dark Trions in Monolayer WSe₂*, Phys. Rev. Lett. **123**, 027401 (2019).

- [147] Y. Liu, Y. Gao, S. Zhang, J. He, J. Yu, and Z. Liu, *Valleytronics in transition metal dichalcogenides materials*, Nano Research **12**, 11, 2695–2711 (2019).
- [148] Z. Li, T. Wang, C. Jin, Z. Lu, Z. Lian, Y. Meng, M. Blei, M. Gao, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Ren, T. Cao, S. Tongay, D. Smirnov, L. Zhang, and S.-F. Shi, *Momentum-Dark Intervalley Exciton in Monolayer Tungsten Diselenide Brightened via Chiral Phonon*, ACS Nano **13**, 12, 14107–14113 (2019).
- [149] Z. Li, T. Wang, C. Jin, Z. Lu, Z. Lian, Y. Meng, M. Blei, S. Gao, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Ren, S. Tongay, L. Yang, D. Smirnov, T. Cao, and S.-F. Shi, *Emerging photoluminescence from the dark-exciton phonon replica in monolayer WSe₂*, Nature Communications **10**, 1, 2469 (2019).
- [150] M. Yang, L. Ren, C. Robert, D. Van Tuan, L. Lombez, B. Urbaszek, X. Marie, and H. Dery, *Relaxation and darkening of excitonic complexes in electrostatically doped monolayer WSe₂: Roles of exciton-electron and trion-electron interactions*, Phys. Rev. B **105**, 085302 (2022).
- [151] M. M. Benameur, B. Radisavljevic, J. S. Héron, S. Sahoo, H. Berger, and A. Kis, *Visibility of dichalcogenide nanolayers*, Nanotechnology **22**, 12, 125706 (2011).
- [152] S. Ghatak, A. N. Pal, and A. Ghosh, *Nature of Electronic States in Atomically Thin MoS₂ Field-Effect Transistors*, ACS Nano **5**, 10, 7707–7712 (2011).
- [153] Q. H. Wang, Z. Jin, K. K. Kim, A. J. Hilmer, G. L. C. Paulus, C.-J. Shih, M.-H. Ham, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Kong, P. Jarillo-Herrero, and M. S. Strano, *Understanding and controlling the substrate effect on graphene electron-transfer chemistry via reactivity imprint lithography*, Nature Chemistry **4**, 9, 724–732 (2012).
- [154] D. Sercombe, S. Schwarz, O. D. Pozo-Zamudio, F. Liu, B. J. Robinson, E. A. Chekhovich, I. I. Tartakovskii, O. Kolosov, and A. I. Tartakovskii, *Optical investigation of the natural electron doping in thin MoS₂ films deposited on dielectric substrates*, Scientific Reports **3**, 1, 3489 (2013).
- [155] Y. Guo, X. Wei, J. Shu, B. Liu, J. Yin, C. Guan, Y. Han, S. Gao, and Q. Chen, *Charge trapping at the MoS₂-SiO₂ interface and its effects on the characteristics of MoS₂ metal-oxide-semiconductor field effect transistors*, Applied Physics Letters **106**, 10, 103109 (2015).

- [156] Y. Kang and S. Han, *An origin of unintentional doping in transition metal dichalcogenides: the role of hydrogen impurities*, *Nanoscale* **9**, 12, 4265–4271 (2017).
- [157] S. Borghardt, J.-S. Tu, F. Winkler, J. Schubert, W. Zander, K. Leosson, and B. E. Kardynał, *Engineering of optical and electronic band gaps in transition metal dichalcogenide monolayers through external dielectric screening*, *Phys. Rev. Materials* **1**, 054001 (2017).
- [158] M. Grzeszczyk, M. R. Molas, M. Bartoš, K. Nogajewski, M. Potemski, and A. Babiński, *Breathing modes in few-layer MoTe_2 activated by $h\text{-BN}$ encapsulation*, *Applied Physics Letters* **116**, 19, 191601 (2020).
- [159] C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics* (2012).
- [160] J. Binder, F. Withers, M. R. Molas, C. Faugeras, K. Nogajewski, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Kozikov, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and M. Potemski, *Sub-bandgap Voltage Electroluminescence and Magneto-oscillations in a WSe_2 Light-Emitting van der Waals Heterostructure*, *Nano Letters* **17**, 3, 1425–1430 (2017).
- [161] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. C. Neto, *2D materials and van der Waals heterostructures*, *Science* **353**, 6298, aac9439 (2016).
- [162] M. K. L. Man, S. Deckoff-Jones, A. Winchester, G. Shi, G. Gupta, A. D. Mohite, S. Kar, E. Kioupakis, S. Talapatra, and K. M. Dani, *Protecting the Properties of Monolayer MoS_2 on Silicon Based Substrates with an Atomically Thin Buffer*, *Scientific Reports* **6**, 20890 (2016).
- [163] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, *Boron Nitride Substrates for High-Quality Graphene Electronics*, *Nature Nanotechnology* **5**, 722–726 (2010).
- [164] M. Buscema, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, and A. Castellanos-Gomez, *The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS_2* , *Nano Research* **7**, 4, 561–571 (2014).
- [165] B. Yang, E. Molina, J. Kim, D. Barroso, M. Lohmann, Y. Liu, Y. Xu, R. Wu, L. Bartels, K. Watanabe, T. Taniguchi, and J. Shi, *Effect of Distance on*

- Photoluminescence Quenching and Proximity-Induced Spin–Orbit Coupling in Graphene/WSe₂ Heterostructures*, Nano Letters **18**, 6, 3580–3585 (2018).
- [166] 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, and J. Kasprzak, *Coherence and Density Dynamics of Excitons in a Single-Layer MoS₂ Reaching the Homogeneous Limit*, ACS Nano **13**, 3, 3500–3511 (2019).
- [167] F. Cadiz, C. Robert, G. Wang, W. Kong, X. Fan, M. Blei, D. Lagarde, M. Gay, M. Manca, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Amand, X. Marie, P. Renucci, S. Tongay, and B. Urbaszek, *Ultra-low power threshold for laser induced changes in optical properties of 2D molybdenum dichalcogenides*, 2D Materials **3**, 4, 045008 (2016).
- [168] T. P. Lyons, S. Dufferwiel, M. Brooks, F. Withers, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. S. Novoselov, G. Burkard, and A. I. Tartakovskii, *The valley Zeeman effect in inter- and intra-valley trions in monolayer WSe₂*, Nature Communications **10**, 1, 2330 (2019).
- [169] J. Jadczyk, J. Kutrowska-Girzycka, P. Kapuściński, Y. S. Huang, A. Wójs, and L. Bryja, *Probing of free and localized excitons and trions in atomically thin WSe₂, WS₂, MoSe₂ and MoS₂ in photoluminescence and reflectivity experiments*, Nanotechnology **28**, 39, 395702 (2017).
- [170] J. Shang, X. Shen, C. Cong, N. Peimyoo, B. Cao, M. Eginligil, and T. Yu, *Observation of Excitonic Fine Structure in a 2D Transition-Metal Dichalcogenide Semiconductor*, ACS Nano **9**, 1, 647–655 (2015).
- [171] M. Koperski, M. R. Molas, A. Arora, K. Nogajewski, M. Bartos, J. Wyzula, D. Vaclavkova, P. Kossacki, and M. Potemski, *Orbital, spin and valley contributions to Zeeman splitting of excitonic resonances in MoSe₂, WSe₂ and WS₂ Monolayers*, 2D Materials **6**, 1, 015001 (2019).
- [172] M. Currie, A. T. Hanbicki, G. Kioseoglou, and B. T. Jonker, *Optical control of charged exciton states in tungsten disulfide*, Applied Physics Letters **106**, 20, 201907 (2015).

- [173] Y. Li, J. Ludwig, T. Low, A. Chernikov, X. Cui, G. Arefe, Y. D. Kim, A. M. van der Zande, A. Rigosi, H. M. Hill, S. H. Kim, J. Hone, Z. Li, D. Smirnov, and T. F. Heinz, *Valley Splitting and Polarization by the Zeeman Effect in Monolayer MoSe₂*, Phys. Rev. Lett. **113**, 266804 (2014).
- [174] K. F. Mak and J. Shan, *Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides*, Nature Photonics **10**, 4, 216–226 (2016).
- [175] A. V. Stier, N. P. Wilson, K. A. Velizhanin, J. Kono, X. Xu, and S. A. Crooker, *Magneto-optics of Exciton Rydberg States in a Monolayer Semiconductor*, Phys. Rev. Lett. **120**, 057405 (2018).
- [176] A. V. Stier, K. M. McCreary, B. T. Jonker, J. Kono, and S. A. Crooker, *Exciton diamagnetic shifts and valley Zeeman effects in monolayer WS₂ and MoS₂ to 65 Tesla*, Nature communications **7**, 1, 1–8 (2016).
- [177] C. Jin, J. Kim, J. Suh, Z. Shi, B. Chen, X. Fan, M. Kam, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, A. Zettl, J. Wu, and F. Wang, *Interlayer electron–phonon coupling in WSe₂/hBN heterostructures*, Nature Physics **13**, 2, 127–131 (2017).
- [178] M. Manca, M. M. Glazov, C. Robert, F. Cadiz, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Courtade, T. Amand, P. Renucci, X. Marie, G. Wang, and B. Urbaszek, *Enabling valley selective exciton scattering in monolayer WSe₂ through up-conversion*, Nature Communications **8**, 1, 14927 (2017).
- [179] H. Chow, Colin M. and Yu, J. Jones, Aaron M. and Yan, T. Mandrus, David G. and Taniguchi, W. Watanabe, Kenji and Yao, and X. Xu, *Unusual Exciton–Phonon Interactions at van der Waals Engineered Interfaces*, Nano Letters **17**, 2, 1194–1199 (2017).
- [180] J. C. Kim, D. R. Wake, and J. P. Wolfe, *Thermodynamics of biexcitons in a GaAs quantum well*, Phys. Rev. B **50**, 15099–15107 (1994).
- [181] Y. You, X.-X. Zhang, T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, and T. F. Heinz, *Observation of biexcitons in monolayer WSe₂*, Nature Physics **11**, 6, 477–481 (2015).
- [182] H. Haug and S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, 5th edn. (2009).

- [183] K. He, N. Kumar, L. Zhao, Z. Wang, K. F. Mak, H. Zhao, and J. Shan, *Tightly Bound Excitons in Monolayer WSe₂*, Phys. Rev. Lett. **113**, 026803 (2014).
- [184] G. Plechinger, P. Nagler, J. Kraus, N. Paradiso, C. Strunk, C. Schüller, and T. Korn, *Identification of excitons, trions and biexcitons in single-layer WS₂*, physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters **9**, 8, 457–461 (2015).
- [185] M. R. Molas, K. Nogajewski, M. Potemski, and A. Babiński, *Raman scattering excitation spectroscopy of monolayer WS₂*, Scientific Reports **7**, 1, 5036 (2017).
- [186] G. Wang, L. Bouet, D. Lagarde, M. Vidal, A. Balocchi, T. Amand, X. Marie, and B. Urbaszek, *Valley dynamics probed through charged and neutral exciton emission in monolayer WSe₂*, Phys. Rev. B **90**, 075413 (2014).
- [187] T. Smoleński, M. Goryca, M. Koperski, C. Faugeras, T. Kazimierczuk, A. Bogucki, K. Nogajewski, P. Kossacki, and M. Potemski, *Tuning Valley Polarization in a WSe₂ Monolayer with a Tiny Magnetic Field*, Phys. Rev. X **6**, 021024 (2016).
- [188] S. Tongay, J. Suh, C. Ataca, W. Fan, A. Luce, J. S. Kang, J. Liu, C. Ko, R. Raghunathanan, J. Zhou, F. Ogletree, J. Li, J. C. Grossman, and J. Wu, *Defects activated photoluminescence in two-dimensional semiconductors: interplay between bound, charged and free excitons*, Scientific Reports **3**, 1, 2657 (2013).
- [189] E. L. Ivchenko, *Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures* (2005).
- [190] S. Huang, L. Liang, X. Ling, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, B. G. Sumpter, J. Kong, V. Meunier, and M. S. Dresselhaus, *Low-Frequency Interlayer Raman Modes to Probe Interface of Twisted Bilayer MoS₂*, Nano Letters **16**, 2, 1435–1444 (2016).
- [191] M. R. Molas, A. O. Slobodeniuk, T. Kazimierczuk, K. Nogajewski, M. Bartos, P. Kapuściński, K. Oreszczuk, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Faugeras, P. Kossacki, D. M. Basko, and M. Potemski, *Probing and Manipulating Valley Coherence of Dark Excitons in Monolayer WSe₂*, Phys. Rev. Lett. **123**, 096803 (2019).

- [192] M. M. Glazov, T. Amand, X. Marie, D. Lagarde, L. Bouet, and B. Urbaszek, *Exciton fine structure and spin decoherence in monolayers of transition metal dichalcogenides*, Phys. Rev. B **89**, 201302 (2014).
- [193] A. O. Slobodeniuk and D. M. Basko, *Spin-flip processes and radiative decay of dark intravalley excitons in transition metal dichalcogenide monolayers*, 2D Materials **3**, 3, 035009 (2016).
- [194] Y. Zhou, G. Scuri, D. S. Wild, A. A. High, A. Dibos, L. A. Jauregui, C. Shu, K. De Greve, K. Pistunova, A. Y. Joe, T. Taniguchi, K. Watanabe, P. Kim, M. D. Lukin, and H. Park, *Probing dark excitons in atomically thin semiconductors via near-field coupling to surface plasmon polaritons*, Nature Nanotechnology **12**, 9, 856–860 (2017).
- [195] H. Dery and Y. Song, *Polarization analysis of excitons in monolayer and bilayer transition-metal dichalcogenides*, Phys. Rev. B **92**, 125431 (2015).
- [196] X.-X. Zhang, T. Cao, Z. Lu, Y.-C. Lin, F. Zhang, Y. Wang, Z. Li, J. C. Hone, J. A. Robinson, D. Smirnov, S. G. Louie, and T. F. Heinz, *Magnetic brightening and control of dark excitons in monolayer WSe₂*, Nature Nanotechnology **12**, 9, 883–888 (2017).
- [197] D. Y. Qiu, T. Cao, and S. G. Louie, *Nonanalyticity, Valley Quantum Phases, and Lightlike Exciton Dispersion in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides: Theory and First-Principles Calculations*, Phys. Rev. Lett. **115**, 176801 (2015).
- [198] Łucja Kipczak, N. Zawadzka, D. Jana, I. Antoniazzi, M. Grzeszczyk, M. Zinkiewicz, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Potemski, C. Faugeras, A. Babiński, and M. R. Molas, *Impact of temperature on the brightening of neutral and charged dark excitons in WSe₂ monolayer*, Nanophotonics (2024).
- [199] D. MacNeill, C. Heikes, K. F. Mak, Z. Anderson, A. Kormányos, V. Zólyomi, J. Park, and D. C. Ralph, *Breaking of Valley Degeneracy by Magnetic Field in Monolayer MoSe₂*, Phys. Rev. Lett. **114**, 037401 (2015).
- [200] G. Wang, L. Bouet, M. M. Glazov, T. Amand, E. L. Ivchenko, E. Palteau, X. Marie, and B. Urbaszek, *Magneto-optics in transition metal diselenide monolayers*, 2D Materials **2**, 3, 034002 (2015).

- [201] A. Srivastava, M. Sidler, A. V. Allain, D. S. Lembke, A. Kis, and A. Imamoglu, *Valley Zeeman effect in elementary optical excitations of monolayer WSe₂*, Nature Physics **11**, 2, 141–147 (2015).
- [202] M. Goryca, J. Li, A. V. Stier, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Courtade, S. Shree, C. Robert, B. Urbaszek, X. Marie *et al.*, *Revealing exciton masses and dielectric properties of monolayer semiconductors with high magnetic fields*, Nature communications **10**, 1, 1–12 (2019).
- [203] X. Liu, T. Galfsky, Z. Sun, F. Xia, E.-c. Lin, Y.-H. Lee, S. Kéna-Cohen, and V. M. Menon, *Strong light–matter coupling in two-dimensional atomic crystals*, Nature Photonics **9**, 1, 30–34 (2015).
- [204] A. A. Mitioğlu, K. Galkowski, A. Surrente, L. Kłopotowski, D. Dumcenco, A. Kis, D. K. Maude, and P. Plochocka, *Magnetoexcitons in large area CVD-grown monolayer MoS₂ and MoSe₂ on sapphire*, Phys. Rev. B **93**, 165412 (2016).
- [205] T. Woźniak, P. E. Faria Junior, G. Seifert, A. Chaves, and J. Kunstmann, *Exciton g factors of van der Waals heterostructures from first-principles calculations*, Phys. Rev. B **101**, 235408 (2020).
- [206] G. Aivazian, Z. Gong, A. M. Jones, R.-L. Chu, J. Yan, D. G. Mandrus, C. Zhang, D. Cobden, W. Yao, and X. Xu, *Magnetic control of valley pseudospin in monolayer WSe₂*, Nature Physics **11**, 2, 148–152 (2015).
- [207] B. Fallahazad, H. C. P. Movva, K. Kim, S. Larentis, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. K. Banerjee, and E. Tutuc, *Shubnikov–de Haas Oscillations of High-Mobility Holes in Monolayer and Bilayer WSe₂: Landau Level Degeneracy, Effective Mass, and Negative Compressibility*, Phys. Rev. Lett. **116**, 086601 (2016).
- [208] Y. Wang, C. Cong, W. Yang, J. Shang, N. Peimyoo, Y. Chen, J. Kang, J. Wang, W. Huang, and T. Yu, *Strain-induced direct–indirect bandgap transition and phonon modulation in monolayer WS₂*, Nano Research **8**, 8, 2562–2572 (2015).
- [209] E. Blundo, M. Felici, T. Yildirim, G. Pettinari, D. Tedeschi, A. Miriametro, B. Liu, W. Ma, Y. Lu, and A. Polimeni, *Evidence of the direct-to-indirect band gap transition in strained two-dimensional WS₂ and MoS₂, and WSe₂*, Phys. Rev. Research **2**, 012024 (2020).

- [210] J. Pető, G. Dobrik, G. Kukucska, P. Vancsó, A. A. Koós, J. Koltai, P. Nemes-Incze, C. Hwang, and L. Tapasztó, *Moderate strain induced indirect bandgap and conduction electrons in MoS₂ single layers*, npj 2D Materials and Applications **3**, 1, 39 (2019).
- [211] Y. Sun, K. Fujisawa, Z. Lin, Y. Lei, J. S. Mondschein, M. Terrones, and R. E. Schaak, *Low-Temperature Solution Synthesis of Transition Metal Dichalcogenide Alloys*, Journal of the American Chemical Society **139**, 11096–11105 (2017).
- [212] L. M. Xie, *Two-dimensional transition metal dichalcogenide alloys: preparation, characterization and applications*, Nanoscale **7**, 18392–18401 (2015).
- [213] Y. Zhao, Z. Zhang, and G. Ouyang, *Band shift of 2D transition-metal dichalcogenide alloys: size and composition effects*, Applied Physics A **124**, 4, 292 (2018).
- [214] F. A. Nugera, P. K. Sahoo, Y. Xin, S. Ambardar, D. V. Voronine, U. J. Kim, Y. Han, H. Son, and H. R. Gutiérrez, *Bandgap Engineering in 2D Lateral Heterostructures of Transition Metal Dichalcogenides via Controlled Alloying*, Small **18**, 12, 2106600 (2022).
- [215] M. Zhang, J. Wu, Y. Zhu, D. O. Dumcenco, J. Hong, N. Mao, S. Deng, Y. Chen, Y. Yang, C. Jin, S. H. Chaki, Y.-S. Huang, J. Zhang, and L. Xie, *Two-Dimensional Molybdenum Tungsten Diselenide Alloys: Photoluminescence, Raman Scattering, and Electrical Transport*, ACS Nano **8**, 7, 7130–7137 (2014).
- [216] Q. L. Feng, N. N. Mao, J. X. Wu, H. Xu, C. M. Wang, J. Zhang, and L. M. Xie, *Growth of Large-Area Mo_{1-x}W_xS₂ Monolayers with Controlled Composition*, ACS Nano **9**, 7450–7455 (2015).
- [217] Q. L. Feng, Y. M. Zhu, J. H. Hong, M. Zhang, W. J. Duan, N. N. Mao, J. X. Wu, H. Xu, F. L. Dong, F. Lin, C. H. Jin, C. M. Wang, J. Zhang, and L. M. Xie, *Growth of MoS_{2(1-x)}Se_{2x} Monolayers with Tunable Band Gap*, Advanced Materials **26**, 2648–2653 (2014).
- [218] Y. Meng, T. Wang, Z. Li, Y. Qin, Z. Lian, Y. Chen, K. Lucking, Michael C. and Beach, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Tongay, F. Song, H. Terrones, and S.-F. Shi, *Excitonic Complexes and Emerging Interlayer Electron–Phonon Coupling in BN Encapsulated Monolayer Semiconductor Alloy: WS_{0.6}Se_{1.4}*, Nano Letters **19**, 1, 299–307 (2019).

- [219] X. Duan, C. Wang, Z. Fan, G. Hao, L. Kou, U. Halim, H. Li, X. Wu, Y. Wang, J. Jiang, A. Pan, Y. Huang, R. Yu, and X. Duan, *Synthesis of $WS_{2x}Se_{2-2x}$ Alloy Nanosheets with Composition-Tunable Electronic Properties*, Nano Letters **16**, 1, 264–269 (2016).
- [220] S. Zheng, L. Sun, T. Yin, A. M. Dubrovkin, F. Liu, Z. Liu, Z. X. Shen, and H. J. Fan, *Monolayers of $W_xMo_{1-x}S_2$ alloy heterostructure with in-plane composition variations*, Applied Physics Letters **106**, 6, 063113 (2015).
- [221] J. Xi, T. Zhao, D. Wang, and Z. Shuai, *Tunable Electronic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Alloys: A First-Principles Prediction*, The Journal of Physical Chemistry Letters **5**, 2, 285–291 (2014).
- [222] W.-J. Yin, X.-G. Gong, and S.-H. Wei, *Origin of the unusually large band-gap bowing and the breakdown of the band-edge distribution rule in the Sn_xGe_{1-x} alloys*, Phys. Rev. B **78**, 161203 (2008).
- [223] S. Tongay, D. S. Narang, J. Kang, W. Fan, C. Ko, A. V. Luce, K. X. Wang, J. Suh, K. D. Patel, V. M. Pathak, J. Li, and J. Wu, *Two-dimensional semiconductor alloys: Monolayer $Mo_{1-x}W_xSe_2$* , Applied Physics Letters **104**, 1, 012101 (2014).
- [224] J. Kopaczek, T. Woźniak, M. Tamulewicz-Szwajkowska, S. J. Zelewski, J. Serafińczuk, P. Scharoch, and R. Kudrawiec, *Experimental and Theoretical Studies of the Electronic Band Structure of Bulk and Atomically Thin $Mo_{1-x}W_xSe_2$ Alloys*, ACS Omega **6**, 30, 19893–19900 (2021).
- [225] W. Zhao, R. M. Ribeiro, M. Toh, A. Carvalho, C. Kloc, A. H. Castro Neto, and G. Eda, *Origin of Indirect Optical Transitions in Few-Layer MoS_2 , WS_2 , and WSe_2* , Nano Letters **13**, 11, 5627–5634 (2013).
- [226] M. Bikerouin and M. Balli, *Janus transition-metal dichalcogenides heterostructures for highly efficient excitonic solar cells*, Applied Surface Science **598**, 153835 (2022).
- [227] X. Ma, J. Dai, Y. Guo, C. Niu, Y. Zhu, and W. Huang, *Tunable electronic and optical properties of two-dimensional transition metal dichalcogenide alloys*, Journal of Materials Chemistry A **6**, 2295–2301 (2018).

- [228] H. S. Waheed, H. Ullah, M. Waqas Iqbal, and Y.-H. Shin, *Optoelectronic and photocatalytic properties of Mo-based Janus monolayers for solar cell applications*, *Optik* **271**, 170071 (2022).
- [229] Y. Jing, B. Liu, X. Zhu, F. Ouyang, J. Sun, and Y. Zhou, *Tunable electronic structure of two-dimensional transition metal chalcogenides for optoelectronic applications*, *Nanophotonics* **9**, 7, 1675–1694 (2020).
- [230] L. Wu, C. Cong, W. Yang, Y. Chen, Y. Shao, T. T. H. Do, W. Wen, S. Feng, C. Zou, H. Zhang, B. Du, B. Cao, J. Shang, Q. Xiong, K. P. Loh, and T. Yu, *Observation of Strong Valley Magnetic Response in Monolayer Transition Metal Dichalcogenide Alloys of $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{Se}_2$ and $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{Se}_2/\text{WS}_2$ Heterostructures*, *ACS Nano* **15**, 5, 8397–8406 (2021).
- [231] K. F. Mak, D. Xiao, and J. Shan, *Light–valley interactions in 2D semiconductors*, *Nature Photonics* **12**, 8, 451–460 (2018).
- [232] S. A. Vitale, D. Nezich, J. O. Varghese, P. Kim, N. Gedik, P. Jarillo-Herrero, D. Xiao, and M. Rothschild, *Valleytronics: Opportunities, Challenges, and Paths Forward*, *Small* **14**, 38, 1801483 (2018).
- [233] E. Blundo, F. Tuzi, S. Cianci, M. Cuccu, K. Olkowska-Pucko, Ł. Kipczak, G. Contestabile, A. Miriametro, M. Felici, G. Pettinari, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Babiński, M. R. Molas, and A. Polimeni, *Localisation-to-delocalisation transition of moiré excitons in $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ heterostructures*, *Nature Communications* **15**, 1, 1057 (2024).
- [234] A. Pal, S. Zhang, T. Chavan, K. Agashiwala, C.-H. Yeh, W. Cao, and K. Banerjee, *Quantum-Engineered Devices Based on 2D Materials for Next-Generation Information Processing and Storage*, *Advanced Materials* **35**, 27, 2109894 (2023).
- [235] J. M. Riley, F. Mazzola, M. Dendzik, M. Michiardi, T. Takayama, L. Bawden, C. Granerød, M. Leandersson, T. Balasubramanian, M. Hoesch, T. K. Kim, H. Takagi, W. Meevasana, P. Hofmann, M. S. Bahramy, J. W. Wells, and P. D. C. King, *Direct observation of spin-polarized bulk bands in an inversion-symmetric semiconductor*, *Nature Physics* **10**, 11, 835–839 (2014).

- [236] A. Kutana, E. S. Penev, and B. I. Yakobson, *Engineering electronic properties of layered transition-metal dichalcogenide compounds through alloying*, *Nanoscale* **6**, 5820–5825 (2014).
- [237] L.-Y. Gan, Q. Zhang, Y.-J. Zhao, Y. Cheng, and U. Schwingenschlögl, *Order-disorder phase transitions in the two-dimensional semiconducting transition metal dichalcogenide alloys $Mo_{1-x}W_xX_2$ ($X = S, Se$ and Te)*, *Scientific Reports* **4**, 1, 6691 (2014).
- [238] S.-H. Wei and A. Zunger, *Band gaps and spin-orbit splitting of ordered and disordered $Al_xGa_{1-x}As$ and $GaAs_xSb_{1-x}$ alloys*, *Phys. Rev. B* **39**, 3279–3304 (1989).
- [239] J. Kang, S. Tongay, J. Li, and J. Wu, *Monolayer semiconducting transition metal dichalcogenide alloys: Stability and band bowing*, *Journal of Applied Physics* **113**, 14, 143703 (2013).
- [240] H. Sun, J. Wang, F. Wang, L. Xu, K. Jiang, L. Shang, Z. Hu, and J. Chu, *Enhanced exciton emission behavior and tunable band gap of ternary $W(S_xSe_{1-x})_2$ monolayer: temperature dependent optical evidence and first-principles calculations*, *Nanoscale* **10**, 11553–11563 (2018).
- [241] C. Ernandes, L. Khalil, H. Almabrouk, D. Pierucci, B. Zheng, J. Avila, P. Dudin, J. Chaste, F. Oehler, M. Pala, F. Bisti, T. Brulé, E. Lhuillier, A. Pan, and A. Ouerghi, *Indirect to direct band gap crossover in two-dimensional $WS_{2(1-x)}Se_{2x}$ alloys*, *npj 2D Materials and Applications* **5**, 1, 7 (2021).
- [242] K.-K. Liu, W. Zhang, Y.-H. Lee, Y.-C. Lin, M.-T. Chang, C.-Y. Su, C.-S. Chang, H. Li, Y. Shi, H. Zhang, C.-S. Lai, and L.-J. Li, *Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS_2 Thin Layers on Insulating Substrates*, *Nano Letters* **12**, 3, 1538–1544 (2012).
- [243] S. Najmaei, Z. Liu, W. Zhou, X. Zou, G. Shi, S. Lei, B. I. Yakobson, J.-C. Idrobo, P. M. Ajayan, and J. Lou, *Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers*, *Nature Materials* **12**, 8, 754–759 (2013).
- [244] A. M. van der Zande, P. Y. Huang, D. A. Chenet, T. C. Berkelbach, Y. You, G.-H. Lee, T. F. Heinz, D. R. Reichman, D. A. Muller, and J. C. Hone, *Grains*

- and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide*, Nature Materials **12**, 6, 554–561 (2013).
- [245] Y. Zhang, T.-R. Chang, B. Zhou, Y.-T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, R. Moore, Y. Chen, H. Lin, H.-T. Jeng, S.-K. Mo, Z. Hussain, A. Bansil, and Z.-X. Shen, *Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂*, Nature Nanotechnology **9**, 2, 111–115 (2014).
- [246] H. J. Liu, L. Jiao, L. Xie, F. Yang, J. L. Chen, W. K. Ho, C. L. Gao, J. F. Jia, X. D. Cui, and M. H. Xie, *Molecular-beam epitaxy of monolayer and bilayer WSe₂: a scanning tunneling microscopy/spectroscopy study and deduction of exciton binding energy*, 2D Materials **2**, 3, 034004 (2015).
- [247] E. Xenogiannopoulou, P. Tsipas, K. E. Aretouli, D. Tsoutsou, S. A. Giamini, C. Bazioti, G. P. Dimitrakopoulos, P. Komninou, S. Brems, C. Huyghebaert, I. P. Radu, and A. Dimoulas, *High-quality, large-area MoSe₂ and MoSe₂/Bi₂Se₃ heterostructures on AlN(0001)/Si(111) substrates by molecular beam epitaxy*, Nanoscale **7**, 7896–7905 (2015).
- [248] R. Frisenda, E. Navarro-Moratalla, P. Gant, D. Pérez De Lara, P. Jarillo-Herrero, R. V. Gorbachev, and A. Castellanos-Gomez, *Recent progress in the assembly of nanodevices and van der Waals heterostructures by deterministic placement of 2D materials*, Chem. Soc. Rev. **47**, 53–68 (2018).
- [249] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. S. J. van der Zant, and G. A. Steele, *Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping*, 2D Materials **1**, 1, 011002 (2014).
- [250] R. F. Frindt, *Single Crystals of MoS₂ Several Molecular Layers Thick*, Journal of Applied Physics **37**, 4, 1928–1929 (1966).
- [251] P. Joensen, R. Frindt, and S. Morrison, *Single-layer MoS₂*, Materials Research Bulletin **21**, 4, 457–461 (1986).
- [252] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grieveson, K. Theuvsen, D. W. McComb, P. D. Nellist,

- and V. Nicolosi, *Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials*, *Science* **331**, 6017, 568–571 (2011).
- [253] C. Backes, B. M. Szydłowska, A. Harvey, S. Yuan, V. Vega-Mayoral, B. R. Davies, P.-l. Zhao, D. Hanlon, E. J. G. Santos, M. I. Katsnelson, W. J. Blau, C. Gadermaier, and J. N. Coleman, *Production of Highly Monolayer Enriched Dispersions of Liquid-Exfoliated Nanosheets by Liquid Cascade Centrifugation*, *ACS Nano* **10**, 1, 1589–1601 (2016).
- [254] D.-H. Lien, J. S. Kang, M. Amani, K. Chen, M. Tosun, H.-P. Wang, T. Roy, M. S. Eggleston, M. C. Wu, M. Dubey, S.-C. Lee, J.-H. He, and A. Javey, *Engineering Light Outcoupling in 2D Materials*, *Nano Letters* **15**, 2, 1356–1361 (2015).
- [255] Y. Li, G. Kuang, Z. Jiao, L. Yao, and R. Duan, *Recent progress on the mechanical exfoliation of 2D transition metal dichalcogenides*, *Materials Research Express* **9**, 12, 122001 (2022).
- [256] FEI Company, *An Introduction to Electron Microscopy*, FEI Company (2010), URL <http://www.fei.com>, dostęp online.
- [257] R. W. Kelsall, I. W. Hamley, and M. Geoghegan, *Nanotechnologie* (2008).
- [258] M. Van Meerssche and J. Feneau-Dupont, *Krystalografia i chemia strukturalna* (1984).
- [259] A. Barbacki, *Mikroskopia elektronowa* (2003).
- [260] D. Vaughan, *Energy-Dispersive X-ray Microanalysis: An Introduction* (1983).
- [261] S. Horiuchi and L. He, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*, in N. D. Browning and S. J. Pennycook, (Editors) *Characterization of High T_c Materials and Devices by Electron Microscopy*, chap. 1.
- [262] A. I. Kirkland and J. L. Hutchison, (Editors) *Nanocharacterisation* (2007).
- [263] HQ Graphene, *MoWSe₂ Crystals* (nd), URL <https://www.hqgraphene.com/MoWSe2.php>.
- [264] J. Barcicki, *Podstawy katalizy heterogenicznej* (1998).

- [265] D. Wang, A. Villa, F. Porta, L. Prati, and D. Su, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 8617–8622 (2008).
- [266] M. Yi and Z. Shen, *A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene*, *J. Mater. Chem. A* **3**, 11700–11715 (2015).
- [267] H. Li, G. Lu, Y. Wang, Z. Yin, C. Cong, Q. He, L. Wang, F. Ding, T. Yu, and H. Zhang, *Mechanical Exfoliation and Characterization of Single- and Few-Layer Nanosheets of WSe_2 , TaS_2 , and $TaSe_2$* , *Small* **9**, 11, 1974–1981 (2013).
- [268] P. Budania, P. T. Baine, J. H. Montgomery, D. W. McNeill, S. Neil Mitchell, M. Modreanu, and P. K. Hurley, *Comparison between Scotch tape and gel-assisted mechanical exfoliation techniques for preparation of 2D transition metal dichalcogenide flakes*, *Micro & Nano Letters* **12**, 12, 970–973 (2017).
- [269] Y. Huang, E. Sutter, N. N. Shi, J. Zheng, T. Yang, D. Englund, H.-J. Gao, and P. Sutter, *Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials*, *ACS Nano* **9**, 11, 10612–10620 (2015).
- [270] T. Taniguchi and K. Watanabe, *Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba -BN solvent*, *Journal of Crystal Growth* **303**, 2, 525–529 (2007).
- [271] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim, *Making graphene visible*, *Applied Physics Letters* **91**, 6, 063124 (2007).
- [272] Y. Anzai, M. Yamamoto, S. Genchi, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Ichikawa, Y. Fujiwara, and H. Tanaka, *Broad range thickness identification of hexagonal boron nitride by colors*, *Applied Physics Express* **12**, 5, 055007 (2019).
- [273] A. R. Beal and H. P. Hughes, *Kramers-Kronig analysis of the reflectivity spectra of $2H-MoS_2$, $2H-MoSe_2$ and $2H-MoTe_2$* , *Journal of Physics C: Solid State Physics* **12**, 5, 881 (1979).
- [274] A. R. Beal, H. P. Hughes, and W. Y. Liang, *The reflectivity spectra of some group VA transition metal dichalcogenides*, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **8**, 24, 4236 (1975).

- [275] E. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, no. t. 4 in Handbook of Optical Constants of Solids (1998).
- [276] W. Steckelmacher, *Thin Films in Optics By H. Anders*, Thin Solid Films **17**, 3, S37 (1973).
- [277] B. Chauhan, N. Singh, S. Dalai, A. Saidarsan, S. Patra, S. Jain, A. Deshpande, and A. Arora, *Universal Thickness-Dependent Absorption in Solids at the Nanoscale*, arXiv (2025).
- [278] P. J. Zomer, M. H. D. Guimarães, J. C. Brant, N. Tombros, and B. J. van Wees, *Fast pick up technique for high quality heterostructures of bilayer graphene and hexagonal boron nitride*, Applied Physics Letters **105**, 1, 013101 (2014).
- [279] K. K. Min, P. S. Win, H. M. Tun, Z. M. Naing, and W. K. Moe, *Photoluminescence and Lifetime Measurement for the Excitation and Temperature Dependence of Carrier Relaxation in III-V Semiconductors*, Optics **7**, 1, 38–42 (2018).
- [280] M. Fox, *Optical Properties of Solids* (2010).
- [281] J. Toporski, T. Dieing, and O. Hollricher, *Confocal Raman Microscopy*, vol. 66 (2018).
- [282] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation* (2017).
- [283] A. Taghizadeh, U. Leffers, T. G. Pedersen, and K. S. Thygesen, *A library of ab initio Raman spectra for automated identification of 2D materials*, Nature Communications **11**, 1, 3011 (2020).
- [284] J. Ferraro and K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy* (2012).
- [285] D. A. Long, *Vibrational Raman Scattering* (2002).
- [286] R. Loudon, *The Raman effect in crystals*, Advances in Physics **13**, 52, 423–482 (1964).
- [287] J. Zhang, S. Jia, I. Kholmanov, L. Dong, D. Er, W. Chen, H. Guo, Z. Jin, V. B. Shenoy, L. Shi, and J. Lou, *Janus Monolayer Transition-Metal Dichalcogenides*, ACS Nano **11**, 8, 8192–8198 (2017).

- [288] J. S. Lemos, E. Blundo, A. Polimeni, M. A. Pimenta, and A. Righi, *Exciton-Phonon Interactions in Strained Domes of Monolayer MoS₂ Studied by Resonance Raman Spectroscopy*, *Nanomaterials* **13**, 19 (2023).
- [289] H. Terrones, E. D. Corro, S. Feng, J. M. Poumirol, D. Rhodes, D. Smirnov, N. R. Pradhan, Z. Lin, M. A. T. Nguyen, A. L. Elías, T. E. Mallouk, L. Balicas, M. A. Pimenta, and M. Terrones, *New First Order Raman-active Modes in Few Layered Transition Metal Dichalcogenides*, *Scientific Reports* **4**, 1, 4215 (2014).
- [290] B. R. Carvalho, L. M. Malard, J. M. Alves, C. Fantini, and M. A. Pimenta, *Symmetry-Dependent Exciton-Phonon Coupling in 2D and Bulk MoS₂ Observed by Resonance Raman Scattering*, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 136403 (2015).
- [291] H. Li, J. Wu, Z. Yin, and H. Zhang, *Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS₂ and WSe₂ Nanosheets*, *Accounts of Chemical Research* **47**, 4, 1067–1075 (2014).
- [292] D. Lloyd, X. Liu, J. W. Christopher, L. Cantley, A. Wadehra, B. L. Kim, B. B. Goldberg, A. K. Swan, and J. S. Bunch, *Band Gap Engineering with Ultralarge Biaxial Strains in Suspended Monolayer MoS₂*, *Nano Letters* **16**, 9, 5836–5841 (2016).
- [293] E. Blundo, T. Yildirim, G. Pettinari, and A. Polimeni, *Experimental adhesion energy in van der Waals crystals and heterostructures from atomically thin bubbles* **127**, 046101 (2021).
- [294] E. Blundo, M. Felici, T. Yildirim, G. Pettinari, D. Tedeschi, A. Miriametro, B. Liu, W. Ma, Y. Lu, and A. Polimeni, *Evidence of the direct-to-indirect band gap transition in strained two-dimensional WS₂, MoS₂, and WSe₂*, *Phys. Rev. Res.* **2**, 012024 (2020).
- [295] E. Blundo, E. Cappelluti, M. Felici, G. Pettinari, and A. Polimeni, *Strain-tuning of the electronic, optical, and vibrational properties of two-dimensional crystals*, *Appl. Phys. Rev.* **8**, 2, 021318 (2021).
- [296] D. Tedeschi, E. Blundo, M. Felici, G. Pettinari, B. Liu, T. Yildirim, E. Petroni, C. Zhang, Y. Zhu, S. Sennato, Y. Lu, and A. Polimeni, *Controlled Micro/Nanodome Formation in Proton-Irradiated Bulk Transition-Metal Dichalcogenides*, *Advanced Materials* **32**, 5, 1903795 (2019).

- [297] HORIBA Scientific, *LabRAM HR Evolution Raman Microscope*, <https://www.horiba.com/int/scientific/products/detail/action/show/Product/labram-hr-evolution-1083/> (2026), accessed: 29 Apr. 2026.
- [298] Edinburgh Instruments, *What is Confocal Raman Microscopy?*, <https://www.edinst.com/resource/what-is-confocal-raman-microscopy/>, accessed 29 April 2026.
- [299] M. Zinkiewicz, K. Nogajewski, M. Bartos, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Potemski, A. Babiński, and M. R. Molas, *Emission Excitation Spectroscopy in WS₂ Monolayer Encapsulated in Hexagonal BN*, *Acta Physica Polonica A* **136**, 624 (2019).
- [300] Z. Li, T. Wang, Z. Lu, M. Khatoniar, Z. Lian, Y. Meng, M. Blei, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. A. McGill, S. Tongay, V. M. Menon, D. Smirnov, and S.-F. Shi, *Direct Observation of Gate-Tunable Dark Trions in Monolayer WSe₂*, *Nano Letters* **19**, 10, 6886–6893 (2019).
- [301] L. Vegard, *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*, *Zeitschrift für Physik* **5**, 1, 17–26 (1921).
- [302] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, *Vegard's law*, *Phys. Rev. A* **43**, 3161–3164 (1991).
- [303] D. Dwedari, B. Malič *et al.*, *Disorder-induced broadening of excitonic resonances in monolayer transition metal dichalcogenides*, *Physical Review Materials* **3**, 7, 074004 (2019).
- [304] P. Kapuściński, D. Vaclavkova, M. Grzeszczyk, A. O. Slobodeniuk, K. Nogajewski, M. Bartos, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Faugeras, A. Babiński, M. Potemski, and M. R. Molas, *Valley polarization of singlet and triplet trions in a WS₂ monolayer in magnetic fields*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 19155–19161 (2020).
- [305] M. Paur, A. J. Molina-Mendoza, R. Bratschitsch, K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Mueller, *Electroluminescence from multi-particle exciton complexes in transition metal dichalcogenide semiconductors*, *Nature Communications* **10**, 1, 1709 (2019).

- [306] X. Li, Y. Shi, S. Li, W. Shi, W. Han, C. Zhou, X. Zhao, and B. Liang, *Layer-number dependent reflection spectra of MoS₂ flakes on SiO₂/Si substrate*, Optical Materials Express **8**, 10, 3082 (2018).
- [307] S.-Y. Chen, T. Goldstein, T. Taniguchi, K. Watanabe, and J. Yan, *Coulomb-bound four- and five-particle intervalley states in an atomically-thin semiconductor*, Nature Communications **9**, 1, 3717 (2018).
- [308] C. Robert, S. Park, F. Cadiz, L. Lombez, L. Ren, H. Tornatzky, A. Rowe, D. Paget, F. Sirotti, M. Yang, D. Van Tuan, T. Taniguchi, B. Urbaszek, K. Watanabe, T. Amand, H. Dery, and X. Marie, *Spin/valley pumping of resident electrons in WSe₂ and WS₂ monolayers*, Nature Communications **12**, 1, 5455 (2021).
- [309] E. Liu, J. van Baren, T. Taniguchi, K. Watanabe, Y.-C. Chang, and C. H. Lui, *Valley-selective chiral phonon replicas of dark excitons and trions in monolayer WSe₂*, Phys. Rev. Research **1**, 032007 (2019).
- [310] G. Plechinger, P. Nagler, A. Arora, A. Granados del Águila, M. V. Ballottin, T. Frank, P. Steinleitner, M. Gmitra, J. Fabian, P. C. M. Christianen, R. Bratschitsch, C. Schüller, and T. Korn, *Excitonic Valley Effects in Monolayer WS₂ under High Magnetic Fields*, Nano Letters **16**, 12, 7899–7904 (2016).
- [311] Kłopotowski, C. Backes, A. A. Mitoglu, V. Vega-Mayoral, D. Hanlon, J. N. Coleman, V. Y. Ivanov, D. K. Maude, and P. Plochocka, *Revealing the nature of excitons in liquid exfoliated monolayer tungsten disulphide*, Nanotechnology **27**, 42, 425701 (2016).
- [312] J. Huang, T. B. Hoang, and M. H. Mikkelsen, *Probing the origin of excitonic states in monolayer WSe₂*, Scientific Reports **6**, 22414 (2016).
- [313] S. S. Kumar, B. C. Mulkerin, A. Tiene, F. M. Marchetti, M. M. Parish, and J. Levinsen, *Efficient calculation of trion energies in monolayer transition metal dichalcogenides*, Phys. Rev. B **111**, 085404 (2025).
- [314] J. Aaron M., Y. Hongyi, G. Nirmal J., W. Sanfeng, A. Grant, R. Jason S., Z. Bo, Y. Jiaqiang, M. David G., X. Di, Y. Wang, and X. Xiaodong, *Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer WSe₂*, Nature Nanotechnology **8**, 634–638 (2013).

- [315] A. Chernikov, A. M. van der Zande, H. M. Hill, A. F. Rigosi, A. Velauthapillai, J. Hone, and T. F. Heinz, *Electrical Tuning of Exciton Binding Energies in Monolayer WS₂*, Phys. Rev. Lett. **115**, 126802 (2015).
- [316] Y.-M. He, G. Clark, J. R. Schaibley, Y. He, M.-C. Chen, Y.-J. Wei, X. Ding, Q. Zhang, W. Yao, X. Xu, C.-Y. Lu, and J.-W. Pan, *Single quantum emitters in monolayer semiconductors*, Nature Nanotechnology **10**, 6, 497–502 (2015).
- [317] Z. Lu, D. Rhodes, Z. Li, D. V. Tuan, Y. Jiang, J. Ludwig, Z. Jiang, Z. Lian, S.-F. Shi, J. Hone, H. Dery, and D. Smirnov, *Magnetic field mixing and splitting of bright and dark excitons in monolayer MoSe₂*, 2D Materials **7**, 1, 015017 (2019).
- [318] P. Kapuściński, A. Delhomme, D. Vaclavkova, A. O. Slobodeniuk, M. Grzeszczyk, M. Bartos, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Faugeras, and M. Potemski, *Rydberg series of dark excitons and the conduction band spin-orbit splitting in monolayer WSe₂*, Communications Physics **4**, 1, 186 (2021).
- [319] X. Zhang, X.-F. Qiao, W. Shi, J.-B. Wu, D.-S. Jiang, and P.-H. Tan, *Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material*, Chem. Soc. Rev. **44**, 2757–2785 (2015).
- [320] W. Zhang, Q. Wang, Y. Chen, Z. Wang, and A. T. S. Wee, *Van der Waals stacked 2D layered materials for optoelectronics* **3**, 2, 022001 (2016).
- [321] Z. Ye, L. Waldecker, E. Y. Ma, D. Rhodes, A. Antony, B. Kim, X.-X. Zhang, M. Deng, Y. Jiang, Z. Lu, D. Smirnov, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Hone, and T. F. Heinz, *Efficient generation of neutral and charged biexcitons in encapsulated WSe₂ monolayers*, Nature Communications **9**, 1, 3718 (2018).
- [322] J. Förste, N. V. Tepliakov, S. Y. Kruchinin, J. Lindlau, V. Funk, M. Förg, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. S. Baimuratov, and A. Högele, *Exciton g-factors in monolayer and bilayer WSe₂ from experiment and theory*, Nature Communications **11**, 1, 4539 (2020).
- [323] Łucja Kipczak, A. O. Slobodeniuk, T. Woźniak, M. Bhatnagar, N. Zawadzka, K. Olkowska-Pucko, M. Grzeszczyk, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Babiński, and M. R. Molas, *Analogy and dissimilarity of excitons in monolayer and bilayer of MoSe₂*, 2D Materials **10**, 2, 025014 (2023).

- [324] T. Jakubczyk, K. Nogajewski, M. R. Molas, M. Bartos, W. Langbein, M. Potemski, and J. Kasprzak, *Impact of environment on dynamics of exciton complexes in a WS_2 monolayer*, 2D Materials **5**, 3, 031007 (2018).
- [325] P. E. Faria Junior, K. Zollner, T. Woźniak, M. Kurpas, M. Gmitra, and J. Fabian, *First-principles insights into the spin-valley physics of strained transition metal dichalcogenides monolayers*, New Journal of Physics **24**, 8, 083004 (2022).
- [326] X. Chen, X. Lu, S. Dubey, Q. Yao, S. Liu, X. Wang, Q. Xiong, L. Zhang, and A. Srivastava, *Entanglement of single-photons and chiral phonons in atomically thin WSe_2* , Nature Physics **15**, 3, 221–227 (2019).
- [327] A. Jalouli, M. Kilinc, A. Marga, M. Bian, T. Thomay, A. Petrou, and H. Zeng, *Transition metal dichalcogenide graded alloy monolayers by chemical vapor deposition and comparison to 2D Ising model*, The Journal of Chemical Physics **156**, 13, 134704 (2022).
- [328] E. Malic, M. Selig, M. Feierabend, S. Brem, D. Christiansen, F. Wendler, A. Knorr, and G. Berghäuser, *Dark excitons in transition metal dichalcogenides*, Phys. Rev. Mater. **2**, 014002 (2018).
- [329] A. Taghizadeh and T. G. Pedersen, *Nonlinear optical selection rules of excitons in monolayer transition metal dichalcogenides*, Phys. Rev. B **99**, 235433 (2019).
- [330] I. C. Gerber, E. Courtade, S. Shree, C. Robert, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Balocchi, P. Renucci, D. Lagarde, X. Marie, and B. Urbaszek, *Interlayer excitons in bilayer MoS_2 with strong oscillator strength up to room temperature*, Phys. Rev. B **99**, 035443 (2019).
- [331] C. Robert, M. A. Semina, F. Cadiz, M. Manca, E. Courtade, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Cai, S. Tongay, B. Lassagne, P. Renucci, T. Amand, X. Marie, M. M. Glazov, and B. Urbaszek, *Optical spectroscopy of excited exciton states in MoS_2 monolayers in van der Waals heterostructures*, Phys. Rev. Materials **2**, 011001 (2018).
- [332] K. Oreszczuk, A. Rodek, M. Goryca, T. Kazimierzuk, M. Raczyński, J. Howarth, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Potemski, and P. Kossacki, *Enhancement of electron magnetic susceptibility due to many-body interactions in monolayer $MoSe_2$* , 2D Materials **10**, 4, 045019 (2023).

- [333] K. O. Pucko, E. Blundo, N. Zawadzka, S. Cianci, D. Vaclavkova, P. Kapuściński, D. Jana, G. Pettinari, M. Felici, K. Nogajewski, M. Bartoš, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Faugeras, M. Potemski, A. Babiński, A. Polimeni, and M. R. Molas, *Excitons and trions in WSSe monolayers*, 2D Materials **10**, 1, 015018 (2022).
- [334] S. Cianci, E. Blundo, F. Tuzi, D. Cecchetti, G. Pettinari, M. Felici, and A. Polimeni, *Strain engineering of the transition metal dichalcogenide chalcogen-alloy WSSe*, J. Appl. Phys. **2**, 012024 (2020).
- [335] A. Catanzaro, A. Genco, C. Louca, D. A. Ruiz-Tijerina, D. J. Gillard, L. Sortino, A. Kozikov, E. M. Alexeev, R. Pisoni, L. Hague, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Ensslin, K. S. Novoselov, V. Fal'ko, and A. I. Tartakovskii, *Resonant Band Hybridization in Alloyed Transition Metal Dichalcogenide Heterobilayers*, Advanced Materials **36**, 19, 2309644 (2024).
- [336] A. C. F. de Brito, A. A. Pinto, J. Plutnar, Z. Sofer, G. R. Schleder, R. B. Capaz, I. D. Barcelos, and B. R. A. Neves, *Unveiling composition–properties relationships in $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ alloys: a theoretical and experimental study*, Nanotechnology **36**, 37, 375701 (2025).
- [337] J. Wang, C. Manolatou, Y. Bai, J. Hone, F. Rana, and X.-Y. Zhu, *Disorder of excitons and trions in monolayer MoSe_2* , The Journal of Chemical Physics **157**, 21, 211101 (2022).
- [338] H. Masenda, L. M. Schneider, M. Adel Aly, S. J. Machchhar, A. Usman, K. Meerholz, F. Gebhard, S. D. Baranovskii, and M. Koch, *Energy Scaling of Compositional Disorder in Ternary Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers*, Advanced Electronic Materials **7**, 8, 2100196 (2021).
- [339] G. Wang, E. Palteau, T. Amand, S. Tongay, X. Marie, and B. Urbaszek, *Polarization and time-resolved photoluminescence spectroscopy of excitons in MoSe_2 monolayers*, Applied Physics Letters **106**, 11, 112101 (2015).
- [340] H. Richter, Z. Wang, and L. Ley, *The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon*, Solid State Communications **39**, 5, 625–629 (1981).
- [341] K. L. Seyler, P. Rivera, H. Yu, N. P. Wilson, E. L. Ray, D. G. Mandrus, J. Yan, W. Yao, and X. Xu, *Signatures of moiré-trapped valley excitons in $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ heterobilayers*, Nature **567**, 7746, 66–70 (2019).

- [342] E. Liu, E. Barré, J. van Baren, M. Wilson, T. Taniguchi, K. Watanabe, Y.-T. Cui, N. M. Gabor, T. F. Heinz, Y.-C. Chang, and C. H. Lui, *Signatures of moiré trions in $WSe_2/MoSe_2$ heterobilayers*, Nature **594**, 7861, 46–50 (2021).
- [343] Y. Jiang, S. Chen, W. Zheng, B. Zheng, and A. Pan, *Interlayer exciton formation, relaxation, and transport in TMD van der Waals heterostructures*, Light: Science & Applications **10**, 1, 72 (2021).
- [344] M. Brotons-Gisbert, H. Baek, A. Campbell, K. Watanabe, T. Taniguchi, and B. D. Gerardot, *Moiré-Trapped Interlayer Trions in a Charge-Tunable $WSe_2/MoSe_2$ Heterobilayer*, Phys. Rev. X **11**, 031033 (2021).
- [345] S. J. Prado, V. López-Richard, A. M. Alcalde, G. E. Marques, and G. Q. Hai, *Zeeman effect and magnetic field induced spin-hybridization in semiconductor quantum dots*, Journal of Physics: Condensed Matter **16**, 39, 6949 (2004).
- [346] T. Deilmann, P. Krüger, and M. Rohlfing, *Ab Initio Studies of Exciton g Factors: Monolayer Transition Metal Dichalcogenides in Magnetic Fields*, Phys. Rev. Lett. **124**, 226402 (2020).
- [347] J. Förste, N. V. Tepliakov, S. Y. Kruchinin, J. Lindlau, V. Funk, M. Förg, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. S. Baimuratov, and A. Högele, *Exciton g -factors in monolayer and bilayer WSe_2 from experiment and theory*, Nature Commun. **11**, 1, 4539 (2020).
- [348] F. Xuan and S. Y. Quek, *Valley Zeeman effect and Landau levels in two-dimensional transition metal dichalcogenides*, Phys. Rev. Research **2**, 033256 (2020).
- [349] G. Kresse and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*, Physical Review B **54**, 16, 11169–11186 (1996).
- [350] G. Kresse and D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*, Physical Review B **59**, 3, 1758–1775 (1999).
- [351] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Physical Review Letters **77**, 18, 3865–3868 (1996).

- [352] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*, The Journal of Chemical Physics **132**, 15, 154104 (2010).
- [353] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology*, Phys. Rev. B **73**, 045112 (2006).
- [354] P. B. James and M. T. Lavik, *The crystal structure of MoSe₂*, Acta Crystallographica **16**, 11, 1183–1183 (1963).
- [355] W. Schutte, J. De Boer, and F. Jellinek, *Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide*, Journal of Solid State Chemistry **70**, 2, 207–209 (1987).
- [356] K. Zollner, P. E. Faria Junior, and J. Fabian, *Strain-tunable orbital, spin-orbit, and optical properties of monolayer transition-metal dichalcogenides*, Phys. Rev. B **100**, 195126 (2019).
- [357] F. Dirnberger, J. D. Ziegler, P. E. Faria Junior, R. Bushati, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Fabian, D. Bougeard, A. Chernikov, and V. M. Menon, *Quasi-1D exciton channels in strain-engineered 2D materials*, Science Advances **7**, 44, eabj3066 (2021).
- [358] A. Al-Hilli and B. Evans, *The preparation and properties of transition metal dichalcogenide single crystals*, Journal of Crystal Growth **15**, 2, 93–101 (1972).
- [359] K. D. Bronsema, J. L. De Boer, and F. Jellinek, *On the structure of molybdenum diselenide and disulfide*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **540**, 9-10, 15–17 (1986).
- [360] B. L. Evans and R. A. Hazelwood, *Optical and structural properties of MoSe₂*, physica status solidi (a) **4**, 1, 181–192 (1971).
- [361] L. Mennel, M. M. Furchi, S. Wachter, M. Paur, D. K. Polyushkin, and T. Mueller, *Optical imaging of strain in two-dimensional crystals*, Nature Commun. **9**, 1, 516 (2018).
- [362] P. V. Kolesnichenko, Q. Zhang, T. Yun, C. Zheng, M. S. Fuhrer, and J. A. Davis, *Disentangling the effects of doping, strain and disorder in monolayer WS₂ by optical spectroscopy*, 2D Materials **7**, 2, 025008 (2020).

- [363] T. P. Darlington, C. Carmesin, M. Florian, E. Yanev, O. Ajayi, J. Ardelean, D. A. Rhodes, A. Ghiotto, A. Krayev, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. W. Kysar, A. N. Pasupathy, J. C. Hone, F. Jahnke, N. J. Borys, and P. J. Schuck, *Imaging strain-localized excitons in nanoscale bubbles of monolayer WSe₂ at room temperature*, Nature Nanotechnology **15**, 10, 854 (2020).
- [364] E. M. Alexeev, N. Mullin, P. Ares, H. Nevison-Andrews, O. Skrypka, T. Godde, A. Kozikov, L. Hague, Y. Wang, K. S. Novoselov, L. Fumagalli, J. K. Hobbs, and A. I. Tartakovskii, *Emergence of Highly Linearly Polarized Interlayer Exciton Emission in MoSe₂/WSe₂ Heterobilayers with Transfer-Induced Layer Corrugation*, ACS Nano **14**, 9, 11110 (2020).
- [365] V. Popescu and A. Zunger, *Extracting E versus k effective band structure from supercell calculations on alloys and impurities*, Phys. Rev. B **85**, 085201 (2012).
- [366] Q. Zheng, *VASP Band Unfolding*, <https://github.com/QijingZheng/VaspBandUnfolding> (2018).
- [367] P. E. Faria Junior, T. Naimier, K. M. McCreary, B. T. Jonker, J. J. Finley, S. A. Crooker, J. Fabian, and A. V. Stier, *Proximity-enhanced valley Zeeman splitting at the WS₂/graphene interface*, 2D Materials **10**, 3, 034002 (2023).
- [368] E. Blundo, P. E. Faria Junior, A. Surrente, G. Pettinari, M. A. Prosnikov, K. Olkowska-Pucko, K. Zollner, T. Woźniak, A. Chaves, T. Kazimierczuk, M. Felici, A. Babiński, M. R. Molas, P. C. M. Christianen, J. Fabian, and A. Polimeni, *Strain-Induced Exciton Hybridization in WS₂ Monolayers Unveiled by Zeeman-Splitting Measurements* **129**, 067402 (2022).
- [369] F. S. Covre, P. E. Faria Junior, V. O. Gordo, C. S. de Brito, Y. V. Zhumagulov, M. D. Teodoro, O. D. D. Couto, L. Misoguti, S. Pratavieira, M. B. Andrade, P. C. M. Christianen, J. Fabian, F. Withers, and Y. Galvão Gobato, *Revealing the impact of strain in the optical properties of bubbles in monolayer MoSe₂*, Nanoscale **14**, 5758–5768 (2022).
- [370] A. A. Mitioğlu, P. Plochocka, A. Granados del Aguila, P. C. M. Christianen, G. Deligeorgis, S. Anghel, L. Kulyuk, and D. K. Maude, *Optical Investigation of Monolayer and Bulk Tungsten Diselenide (WSe₂) in High Magnetic Fields*, Nano Letters **15**, 7, 4387–4392 (2015).

- [371] P. Nagler, M. V. Ballottin, A. A. Mitioglu, M. V. Durnev, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Chernikov, C. Schüller, M. M. Glazov, P. C. M. Christianen, and T. Korn, *Zeeman Splitting and Inverted Polarization of Biexciton Emission in Monolayer WS₂*, Phys. Rev. Lett. **121**, 057402 (2018).
- [372] G. A. Prando, M. E. Severijnen, I. D. Barcelos, U. Zeitler, P. C. M. Christiaenen, F. Withers, and Y. Galvão Gobato, *Revealing Excitonic Complexes in Monolayer WS₂ on Talc Dielectric*, Phys. Rev. Appl. **16**, 064055 (2021).
- [373] J. J. Schindler, J. Jadcak, A. Senkić, L. Bryja, U. Wurstbauer, M. Aßmann, and J. Debus, *Anomalous Valley Zeeman Splitting Induced by In-plane Magnetic Fields in a Mo_{0.7}W_{0.3}Se₂ Monolayer*, Advanced Quantum Technologies **9**, 4, e01019 (2026).
- [374] J. Klein, A. Hötger, M. Florian, A. Steinhoff, A. Delhomme, T. Taniguchi, K. Watanabe, F. Jahnke, A. W. Holleitner, M. Potemski, C. Faugeras, J. J. Finley, and A. V. Stier, *Controlling exciton many-body states by the electric-field effect in monolayer MoS₂*, Phys. Rev. Res. **3**, L022009 (2021).
- [375] G. Krasucki, A. O. Slobodeniuk, K. Walczyk, K. Olkowska-Pucko, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Babiński, and M. R. Molas, *Doping-Induced Brightening of Dark Excitons and Trions in a WSe₂ Monolayer*, arXiv preprint arXiv:2604.25553 (2026).
- [376] D. Y. Qiu, F. H. da Jornada, and S. G. Louie, *Optical Spectrum of MoS₂: Many-Body Effects and Diversity of Exciton States*, Phys. Rev. Lett. **111**, 216805 (2013).
- [377] D. Y. Qiu, F. H. da Jornada, and S. G. Louie, *Screening and many-body effects in two-dimensional crystals: Monolayer MoS₂*, Phys. Rev. B **93**, 235435 (2016).
- [378] F. Hüsler, T. Olsen, and K. S. Thygesen, *How dielectric screening in two-dimensional crystals affects the convergence of excited-state calculations: Monolayer MoS₂*, Phys. Rev. B **88**, 245309 (2013).
- [379] K. Olkowska-Pucko, T. Woźniak, E. Blundo, N. Zawadzka, L. Kipczak, P. E. Faria Junior, J. Szpakowski, G. Krasucki, S. Ciani, D. Vaclavkova, D. Jana, P. Kapuściński, A. Pawbake, S. Badola, M. Grzeszczyk, D. Cecchetti, G. Pettinari, I. Antoniazzi, Z. c. v. Sofer, I. Plutnarová, K. Watanabe, T. Taniguchi,

- C. Faugeras, M. Potemski, A. Babiński, A. Polimeni, and M. R. Molas, *Extremely High Excitonic g Factors in 2D Crystals by Alloy-Induced Admixing of Band States*, Phys. Rev. Lett. **136**, 076901 (2026).
- [380] W. Ku, T. Berlijn, and C.-C. Lee, *Unfolding First-Principles Band Structures*, Phys. Rev. Lett. **104**, 216401 (2010).
- [381] V. Popescu and A. Zunger, *Extracting E versus k effective band structure from supercell calculations on alloys and impurities*, Phys. Rev. B **85**, 085201 (2012).
- [382] A. O. Slobodeniuk and D. M. Basko, *Corrigendum: Spin-flip processes and radiative decay of dark intravalley excitons in transition metal dichalcogenide monolayers (2016 2D Mater. 3 035009)*, 2D Materials **6**, 2, 029501 (2019).
- [383] C. Robert, T. Amand, F. Cadiz, D. Lagarde, E. Courtade, M. Manca, T. Taniguchi, K. Watanabe, B. Urbaszek, and X. Marie, *Fine structure and lifetime of dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers*, Phys. Rev. B **96**, 155423 (2017).
- [384] M. R. Molas, C. Faugeras, A. O. Slobodeniuk, K. Nogajewski, M. Bartos, D. M. Basko, and M. Potemski, *Brightening of dark excitons in monolayers of semiconducting transition metal dichalcogenides*, 2D Materials **4**, 2, 021003 (2017).
- [385] M. R. Molas, A. O. Slobodeniuk, T. Kazimierczuk, K. Nogajewski, M. Bartos, P. Kapuściński, K. Oreszczuk, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Faugeras, P. Kossacki, D. M. Basko, and M. Potemski, *Probing and Manipulating Valley Coherence of Dark Excitons in Monolayer WSe₂*, Phys. Rev. Lett. **123**, 096803 (2019).
- [386] G. Bir and G. Pikus, *Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors*, A Halsted Press book (1974).
- [387] Z. Wang, K. F. Mak, and J. Shan, *Strongly Interaction-Enhanced Valley Magnetic Response in Monolayer WSe₂*, Phys. Rev. Lett. **120**, 066402 (2018).