

Politechnika Wrocławska
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Katedra Fizyki Doświadczalnej
Laboratorium Optycznej Spektroskopii Nanostruktur
Joanna Jadczyk

AUTOREFERAT

Wrocław 2019

1. Imię i Nazwisko

Joanna Natalia Jadczyk

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

2012

Doktor Nauk Fizycznych, Politechnika Wroclawska, Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Tytuł rozprawy doktorskiej: *Badania magnetoptyczne dodatnio naładowanych ekscytonów w dwuwymiarowych strukturach półprzewodnikowych.*

Doktorat z wyróżnieniem.

Promotor: dr hab. Leszek Bryja

2008

Magister, Politechnika Wroclawska, Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Promotor: dr hab. Leszek Bryja

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Od październik 2015

Adiunkt na Politechnice Wroclawskiej, Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Katedra Fizyki Doświadczalnej

styczeń 2014-lipiec 2014

Staż po-doktorski w Department of Electronic and Computer Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan

luty- grudzień 2013

Staż po-doktorski w Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses, Centre National de la Recherche Scientifique, Toulouse, France

wrzesień 2012 - 2015

Asystent na Politechnice Wroclawskiej, Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Instytut Fizyki

Inne, krótkie staże naukowe:

- Staż badawczy w Experimentelle Physik 2, Technische Universität Dortmund, luty 2019, listopad 2016, maj 2012, luty i grudzień 2011, kwiecień 2010.
- Staż badawczy w National High Magnetic Field Laboratory, Grenoble, listopad i czerwiec 2008, październik 2009, październik 2011.
- Staż badawczy w Department of Electronic and Computer Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan, lipiec, październik 2018

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

A) Tytuł osiągnięcia naukowego

Natura kompleksów ekscytonowych i dynamika sieci w dwuwymiarowych kryształach dichalkogenków metali przejściowych.

B) Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe (uporządkowane od najnowszych do najstarszych).

[H1] **J. Jadcza**k, L. Bryja, J. Kutrowska-Girzycka, P. Kapuściński, M. Bie-niek, Y.S. Huang, P. Hawrylak, *Room temperature multi-phonon upconversion photoluminescence in monolayer semiconductor WS₂*, [Nature Communications](#) **10**, Article number: 107 (2019), IF **12.353**

[H2] **J. Jadcza**k, J. Kutrowska-Girzycka, T. Smoleński, P. Kossacki, Y. S. Huang, and L. Bryja, *Exciton binding energy and hydrogenic Rydberg series in layered ReS₂*, [Scientific Reports](#) **9**, 1578 (2019) IF **4.122**

[H3] J. Kutrowska-Girzycka, **J. Jadcza**k, L. Bryja, *The study of dispersive 'b'-mode in monolayer MoS₂ in temperature dependent resonant Raman scattering experiments*, [Solid State Communications](#), Volume **275**, July 2018, Pages 25-28, IF **1.549**.

[H4] **J. Jadcza**k, *Photoluminescence studies of excitonic complexes in atomically thin Mo(S_ySe_{1-y})₂ Alloys*, [Acta Physica Polonica A](#) **132**, 307 (2017), IF **0.857**

[H5] **J. Jadcza**k, A. Delgado, L. Bryja, Y. S. Huang, P. Hawrylak, *Robust high-temperature trion emission in monolayers of Mo(S_ySe_{1-y})₂ alloys*, [Phys. Rev. B](#), Volume **95**, Article number: 195427 (2017), IF **3,836**

[H6] **J. Jadcza**k, J. Kutrowska-Girzycka, P. Kapuściński, Y.-S. Huang, A. Wójs, L. Bryja, *Probing of free and localized excitons and trions in atomically thin WSe₂, WS₂, MoSe₂ and MoS₂ in photoluminescence and reflectivity experiments*, [Nanotechnology](#), Volume **28**, Article number: 395702 (2017), IF **3.404**

Przyjęto następujący cykl oznaczeń literatury:

- prace własne stanowiące osiągnięcie naukowe oznaczono literą H, np. [H1]
- prace własne bezpośrednio (B) związane z tematyką osiągnięcia naukowego oznaczono literą B, np. [B1]
- prace własne inne (I), niezwiązane z tematyką osiągnięcia naukowego oznaczono literą I, np. [I1]
- cytowane prace innych autorów oznaczono bez stosowania liter, np. [1].

C) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Abstrakt

Przedstawiony, jednotematyczny cykl publikacji dotyczy badań fundamentalnych własności fizycznych monowarstw dichalkogenków metali przejściowych (DCMP) grupy VI (MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 i ich stopów) oraz grupy VII (ReS_2). Ze względu na silne sprzężenie spinowo- dolinowe, ograniczenie przestrzenne ruchu nośników do pojedynczej warstwy oraz zredukowane ekranowanie dielektryczne, monowarstwy DCMP stwarzają unikalne możliwości badań efektów wielociałowych. Swoje badania skoncentrowałam głównie na studiowaniu takich efektów, w szczególności oddziaływań elektron-elektron i elektron-fonon.

Badania oddziaływań elektro-elektron przeprowadziłam w porównawczych pomiarach widm fotoluminescencji, pobudzania fotoluminescencji i odbicia (pseudo-absorpcji) różnych kompleksów ekscytonowych, obserwowanych w szerokim zakresie temperatur ($T = 7 - 300 \text{ K}$), zarówno w pojedynczych warstwach DCMP grupy VI, posiadających wysoką symetrię krystaliczną [**H4**, **H5**, **H6**], jak i w dwuwymiarowych warstwach ReS_2 o różnej grubości, należących do DCMP grupy VII, o obniżonej symetrii i silnej anizotropii własności fizycznych w płaszczyźnie pojedynczej warstwy [**H2**]. Na podstawie wyników badań eksperymentalnych przeprowadziłam szczegółową analizę obserwowanych kompleksów ekscytonowych, które zinterpretowałam pod względem energii wiązania, ładunku całkowitego, stopnia lokalizacji przestrzennej oraz konfiguracji spinowo - dolinowej nośników wchodzących w skład kompleksu. W badaniach widm fotoluminescencji i rozpraszania Ramana pokazałam, że energia wiązania dodatkowego elektronu do neutralnego ekscytonu jest porównywalna z energią fononu optycznego. Wykazałam, że silny wzrost intensywności emisji trionu względem ekscytonu następujący ze wzrostem zawartości molowej siarki y w kryształach mieszanym $\text{Mo}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ jest związany zarówno ze wzrostem siły sprzężenia ekscyton - trion, za pośrednictwem fononu optycznego, którego energia jest odpowiednio dopasowana poprzez kontrolowaną zmianę składu y , jak również ze wzrostem koncentracji elektronów w monowarstwie [**H4**, **H5**]. Pokazałam również, że silne sprzężenie ekscyton - fonon w monowarstwach DCMP prowadzi do wysokoenergetycznej, wielofononowej „up – konwersji” fotoluminescencji (z ang. up - conversion photoluminescence), która może być wykorzystana w tzw. chłodzeniu laserowym [**H1**]. W badaniach widm odwrotnej fotoluminescencji z pojedynczych warstw WS_2 pokazałam, że zysk energetyczny procesu „up - konwersji” fotoluminescencji, obserwowanej jako ekscytonowa emisja antystokesowska dochodzi do 150 meV w $T = 295 \text{ K}$ i 42 meV w $T = 7 \text{ K}$. Ponadto pokazałam, że mechanizm „up – konwersji” fotoluminescencji w monowarstwie WS_2 silnie zależy od koncentracji dwuwymiarowych elektronów, co zostało zademonstrowane w pomiarach ekscytonowej emisji antystokesowskiej w funkcji zmiennej mocy pobudzania, w warunkach normalnych oraz w warunkach wysokiej próżni [**H1**]. Zbadałam również silny wpływ koncentracji dwuwymiarowych nośników ładunku na oddziaływanie elektron - fonon w rezonansowych pomiarach widm rozpraszania Ramana w monowarstwach MoS_2 . Pokazałam, że dyspersja modu b silnie zależy od koncentracji elektronów, która była zmieniana poprzez zmianę warunków otoczenia. Potwierdziłam również, że jest to proces rozpraszania drugiego rzędu z udziałem fononów akustycznych LA i TA z punktu K dwuwymiarowej strefy Brillouina. [**H3**].

Oprócz znaczenia fundamentalnego, wyniki przedstawionych badań mają również charakter aplikacyjny. Pokazują, że własności optyczne pojedynczych warstw DCMP silnie zależą od otoczenia (warunki normalne, próżnia) [H6], wyboru docelowego podłoża dla odseparowanych warstw DCMP (SiO_2/Si , $\text{hBN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$) [H1, H6] czy kreowania punktowych defektów sieci krystalicznej podczas procesu eksfoliacji mechanicznej.

Stan wiedzy na temat podjętej tematyki i omówienie celu naukowego wykonanych badań.

Ze względu na szczególne własności fizyczne, półprzewodzące dichalkogenki metali przejściowych grupy VI (DCMP) stanowią unikalną płaszczyznę zarówno do badań fundamentalnych własności fizycznych jak i zastosowań w elektronice i optoelektronice [1-12]. Są to materiały o budowie warstwowej, w których przerwa wzbroniona zmienia się ze skośnej na prostą przy pocienianiu od monokryształu do pojedynczej warstwy materiału. Pojedynczą warstwę tworzą trzy warstwy atomowe X - M - X ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $X = \text{S}, \text{Se}$), silnie związane poprzez oddziaływanie jonowo - kowalencyjne w układzie piramidy trygonalnej [1-12]. Kolejne warstwy X - M - X tworzące kryształ objętościowy są związane w wyniku słabszych oddziaływań van der Waalsa. W pojedynczej warstwie minimum pasma przewodnictwa i maksimum pasma walencyjnego znajdują się w nierównoważnych punktach K^\pm heksagonalnej, dwuwymiarowej (2D) strefy Brillouina, a wartość prostej przerwy energetycznej odpowiada fałom elektromagnetycznym z zakresu widzialnego i bliskiej podczerwieni. Brak symetrii inwersji oraz silne oddziaływanie spin - orbita w pojedynczej warstwie materiału prowadzą do silnego rozszczepienia spinowego pasm walencyjnego i przewodnictwa, przeciwnego znaku dla punktów K^\pm . Ograniczenie przestrzenne do pojedynczej warstwy o grubości rzędu 0.6 nm oraz zredukowane ekranowanie dielektryczne prowadzą do silnych efektów wielociałowych. Widma optyczne pojedynczych warstw DCMP zdominowane są przez ekscytony, związane kulombowsko pary elektron - dziura ($X = e + h$) o dużych energiach wiązania rzędu ~ 500 meV [13-15], stabilne nawet w temperaturach pokojowych. W widmach optycznych DCMP widoczne są również większe kompleksy ekscytonowe. W obecności nadmiarowych nośników obserwuje się ujemne naładowane ekscytony, składające się z dwóch elektronów i jednej dziury ($X^- = 2e + h$) lub dodatnie, składające się z dwóch dziur i jednego elektronu ($X^+ = e + 2h$). Kompleksy te zwane są również trionami. Energie wiązania dodatkowego nośnika do neutralnego ekscytonu, określone w widmach optycznych jako różnica energetyczna między neutralnym ekscytonem a kompleksem naładowanym, wynoszą od 30 do 42 meV [16-27, H4-H6]. Różne wartości energii wiązania trionu dla poszczególnych monowarstw związane są z odmiennym poziomem domieszkowania i różnym położeniem poziomu Fermiego w paśmie przewodnictwa [22].

Rozszczepienie spinowe pasma walencyjnego Δ_v , wynoszące około 150 meV, 180 meV, 430 meV i 450 meV odpowiednio dla MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 i WSe_2 , prowadzi do formowania się tzw. ekscytonów A i B [28]. Rozszczepienie pasma przewodnictwa Δ_c jest znacznie mniejsze [6, 29], od kilku do kilkudziesięciu meV, i prowadzi do rozszczepienia pomiędzy podpasмами „jasnych” i „ciemnych” stanów ekscytonu A. Ekscytony utworzone przez parę elektron - dziura o takich samych spinach nazywamy jasnymi, natomiast przeciwne ustawienie spinów odpowiada ekscytonom ciemnym.

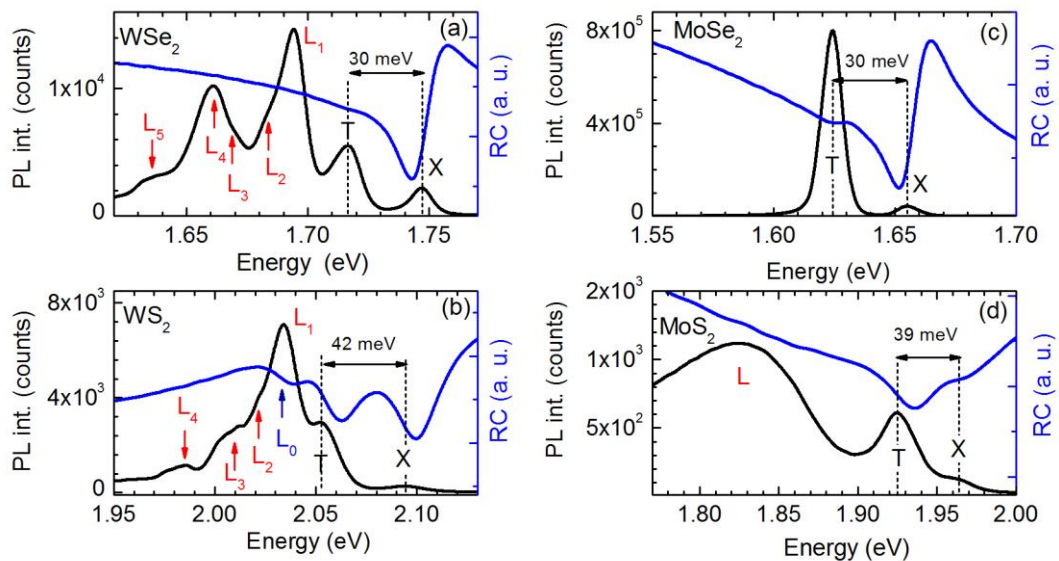
Przewidywania teoretyczne [29] pokazują, że w związkach molibdenu rozszczepienie spinowe pasma przewodnictwa Δ_c ma wartość dodatnią, tzn. taką jak w paśmie walencyjnym, odpowiednio 3 meV i 21 meV dla MoS_2 i MoSe_2 , natomiast w związkach z wolframem Δ_c przyjmuje wartość ujemną, odpowiednio -32 meV i -37 meV dla WS_2 i WSe_2 . Zatem, zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi w związkach molibdenu stan podstawowy ekscytonu jest stanem jasnym, natomiast w związkach zawierających wolfram stan podstawowy ekscytonu jest ciemny. Prowadzi to do istotnych różnic w widmach emisji związków z wolframem i molibdenem, m.in. związanych z obserwacją różnych konfiguracji spinowo - dolinowych ujemnego trionu [24, 26]. W niskotemperaturowych widmach luminescencji pojedynczych warstw MoSe_2 obserwujemy dwie charakterystyczne linie emisyjne, odseparowane energetycznie o 30 meV, związane z rekombinacją promienistą ekscytonu i trionu [20, 21, H4-H6]. Natomiast, dla pojedynczych warstw WSe_2 i WS_2 niskotemperaturowe widma emisji zdominowane są dodatkowo przez grupę intensywnych przejść emisyjnych, położonych w widmie fotoluminescencji po niskoenergetycznej stronie ekscytonu i trionu [17-19]. Natura tych przejść optycznych nie jest jeszcze do końca poznana. Istnieje kilka interpretacji, w których przejścia te interpretuje się jako związane z ekscytonami zlokalizowanymi na defektach sieci krystalicznej [17] lub przejścia optyczne z udziałem fononów [29]. Istnieje również interpretacja oparta na badaniach niskotemperaturowej fotoluminescencji w funkcji gęstości mocy pobudzenia w pojedynczej warstwie WSe_2 sugerująca, że w grupie niskoenergetycznych linii emisyjnych obserwuje się przejście w kompleksie dwóch związanych ekscytonów- zwane biekscytonem (XX) [25]. Analogiczne badania przeprowadzone dla warstw WS_2 forsują natomiast interpretację, że przejście to jest superpozycją przejść optycznych w kompleksach zlokalizowanego ekscytonu i biekscytonu (L/XX) [23], przy czym pierwsze i drugie przejście dominuje odpowiednio w reżimie niskich i wysokich gęstości mocy pobudzenia, co przejawia się jako liniowy i ponad liniowy charakter wzrostu intensywności emisji w funkcji rosnącej mocy pobudzenia. W innych badaniach widm fotoluminescencji monowarstw WSe_2 w funkcji zmiennej koncentracji elektronów zaproponowano natomiast, że przejście to jest związane z innym rodzajem trionu [26].

Celem mojej pracy były szczegółowe badania różnych kompleksów ekscytonowych obserwowanych w widmach optycznych dwuwymiarowych DCMP grupy VI oraz VII. W tym celu skonstruowałam układ pomiarowy umożliwiający równoczesne badania widm odbicia, fotoluminescencji, pobudzenia fotoluminescencji oraz widm rozpraszania Ramana z mikrometrową rozdzielczością przestrzenną, w szerokim zakresie temperatur od 7 do 300 K. Opracowałam też metodę otrzymywania monowarstw DCMP za pomocą eksfoliacji mechanicznej kryształów objętościowych przy użyciu taśm adhezyjnych i elastomerów. Na podstawie wyników badań eksperymentalnych przeprowadziłam szczegółową analizę obserwowanych kompleksów ekscytonowych, interpretując je pod względem ładunku całkowitego, energii wiązania, stopnia lokalizacji przestrzennej oraz konfiguracji spinowo - dolinowej nośników ładunku. Badałam również efekty wielociałowe związane z oddziaływaniem kompleksów ekscytonowych z fononami.

Osiągnięte wyniki naukowe stanowiące przedmiot habilitacji oraz perspektywy ich ewentualnego wykorzystania

1) Badanie natury kompleksów ekscytonowych w pojedynczych warstwach WSe₂, WS₂, MoSe₂ i MoS₂.

W pracy [H6], na podstawie porównawczych pomiarów widm fotoluminescencji i kontrastu odbicia w szerokim zakresie temperatur od 7 K do 295 K, zbadalam własności optyczne pojedynczych warstw WSe₂, WS₂, MoSe₂ i MoS₂. Monowarstwy zostały odseparowane za pomocą technik eksfoliacji mechanicznej i przełożone na jedno podłoże docelowe SiO₂/Si, o grubości warstwy SiO₂ około 300 nm. Pozwoliło to na zbadanie własności optycznych wszystkich warstw DCMP w tych samych warunkach, z uwzględnieniem jednakowego wpływu podłoża SiO₂/Si na te własności. Porównując niskotemperaturowe (7 K) widma fotoluminescencji i kontrastu odbicia wszystkich monowarstw (Rys. 1.1 (a)-(d)) w obszarze najwyższych energii, zaobserwowałam dwa charakterystyczne przejścia optyczne, interpretowane jako ekscyton (X) i trion (T). Jak widać z Rys. 1.1, wspólną cechą badanych widm fotoluminescencji jest większa intensywność emisji trionu niż neutralnego ekscytonu. Widma kontrastu odbicia prezentują natomiast bardziej zróżnicowany charakter. Dla pojedynczych warstw MoSe₂ i WSe₂, amplituda optyczna ekscytonu w widmie kontrastu odbicia jest znacznie większa niż amplituda optyczna trionu, przy czym dla WSe₂ trion jest trudno rozróżnialny. W przypadku monowarstwy WS₂ amplitudy optyczne ekscytonu i trionu są porównywalne, natomiast dla monowarstwy MoS₂ rezonans trionu znacznie dominuje rezonans ekscytonowy.



Rys. 1.1 Przykłady porównawczych widm luminescencji i kontrastu odbicia w temperaturze $T = 7$ K dla pojedynczych warstw DCMP: (a) WSe₂, (b) WS₂, (c) MoSe₂, (d) MoS₂.

Odmienny charakter widm emisji i pseudo-absorpcji pojedynczych warstw DCMP podyktowany jest tym, że intensywność przejścia optycznego w widmie odbicia określona jest przez funkcję gęstości stanów, natomiast intensywność emisji ekscytonu i trionu w widmie fotoluminescencji zależy dodatkowo od zapełnienia

pasm energetycznych. Ten jakościowy obraz własności optycznych wybranych monowarstw DCMP pokazuje, że stosunek intensywności przejść optycznych związanych z ekscytonem i trionem silnie zależy od koncentracji dwuwymiarowych elektronów, która dla siarczków jest około dwa rzędy wyższa niż dla selenków [4, 16].

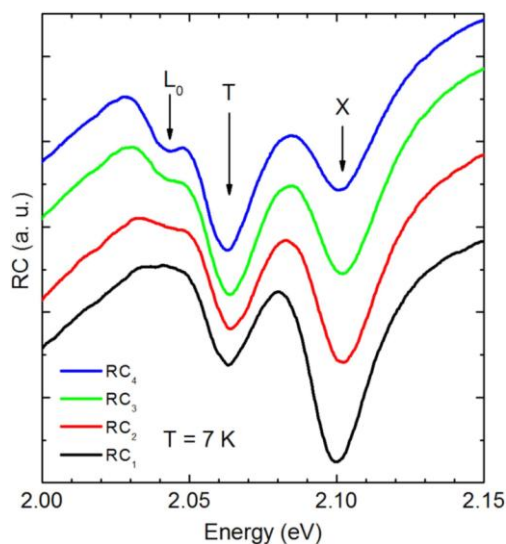
Na podstawie szczegółowej analizy wyników eksperymentalnych, zaproponowałam, że dla warstw położonych na podłożu SiO_2/Si największa koncentracja elektronów jest w pojedynczej warstwie MoS_2 , mniejsza w WS_2 , następnie w MoSe_2 i ostatecznie w WSe_2 . Takie jakościowe oszacowanie poziomu domieszkowania okazało się bardzo pomocne przy dalszej interpretacji widm optycznych. Dotyczy to przede wszystkim interpretacji niskotemperaturowych widm fotoluminescencji otrzymanych dla pojedynczych warstw WSe_2 i WS_2 . W niskoenergetycznej części tych widm można wyróżnić charakterystyczną grupę intensywnych linii emisyjnych [17, 25]. W pracy [H6] przejścia te zostały oznaczone jako L_1 - L_n , poprzez analogię do już istniejącej, ogólnej interpretacji dotyczącej ekscytonów zlokalizowanych na defekcie (L). Zestawienie Rys. 1.1 (a) oraz 1.1 (b) pokazuje, że poszczególne przejścia optyczne L_1 - L_n nie są pojedynczo rozróżnialne w widmach kontrastu odbicia monowarstw WSe_2 i WS_2 . Jednak, co jest bardzo istotne, w przypadku pojedynczej warstwy WS_2 , oprócz przejść optycznych X i T, w widmie kontrastu odbicia można wyróżnić także dodatkowy rezonans L_0 . Ponadto pozycja energetyczna L_0 w widmie kontrastu odbicia odpowiada pozycji energetycznej najbardziej intensywnej linii emisyjnej L_1 z grypy linii L, interpretowanej w literaturze jako bieksyton (XX) [23]. Zgodnie z moją wiedzą, była to jedna z pierwszych obserwacji takiego kompleksu ekscytonowego w widmach kontrastu odbicia pojedynczych warstw WS_2 .

Dalsze badania widm kontrastu odbicia w różnych miejscach monowarstwy WS_2 pokazały wyraźną korelację pomiędzy amplitudami rezonansów X, T i L_0 . Wzrostowi amplitudy przejścia L_0 towarzyszył odpowiednio jednoczesny wzrost i spadek amplitud przejść optycznych T i X (Rys. 1.2). Dodatkowo, na podstawie wcześniejszych obserwacji pokazujących, że wzrost stosunku amplitud przejść optycznych T/X jest ściśle związany ze wzrostem koncentracji dwuwymiarowego gazu elektronów, stwierdziłam dwa istotne fakty; (1) koncentracja dwuwymiarowego gazu jest różna w poszczególnych miejscach monowarstwy WS_2 , (2) amplituda rezonansu L_0 zwiększa się w obszarach większej koncentracji gazu elektronów. W oparciu o to, zaproponowałam interpretację rezonansu L_0 jako ujemnie naładowanego ekscytonu.

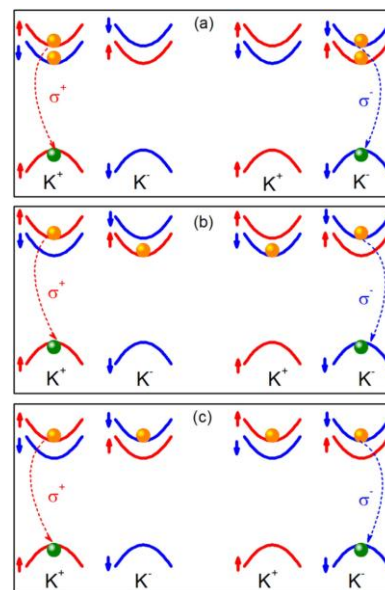
Ze względu na to, że krysztaly WS_2 są półprzewodnikami typu n, kompleksy L_0 i T są trionami ujemnymi. Z uwagi na zakaz Pauliego, dwa elektrony wchodzące w skład takiego kompleksu w pojedynczej warstwie DCMP powinny zajmować stany wyznaczone przez różny spin lub o różny indeks dolinowy. W przypadku WS_2 pozwala to rozróżnić trzy pary podwójnie zdegenerowanych konfiguracji spinowych dla jasnego stanu trionu (Rys. 1.3 (a) – (c)): (a) stan trionu o konfiguracji singletu spinowego elektronów; dwa elektrony w tej samej dolinie $K^{+(-)}$ w dwóch rozszczepionych spinowo podpasmach pasma przewodnictwa, (b) stan trionu o

konfiguracji trypletu spinowego elektronów; elektrony w dwóch różnych dolinach K^+ i K^- , w podpasmach o tym samym spinie, (c) stan trionu o konfiguracji singletu spinowego elektronów; elektrony w dwóch różnych dolinach K^+ i K^- , w podpasmach o różnym spinie.

Formowanie się kompleksów trionu, w którym dodatkowy elektron znajduje się na niższym energetycznie, spinowo rozszczepionym podpaśmie (Rys. 1. 3(a) i 1. 3(b)) jest bardziej prawdopodobne przy mniejszych koncentracjach gazów elektronów. Natomiast tworzenie się kompleksu z dwoma elektronami w wyższych energetycznie (Rys. 1.3 (c)), spinowo rozszczepionych podpasmach jest preferowane przy wysokich koncentracjach gazów elektronów, kiedy poziom Fermiego położony jest ponad wyższym energetycznie podpasmem. Jednoczesna obserwacja kompleksów T i L_0 w widmie odbicia jest prawdopodobnie wynikiem niejednorodności pojedynczej warstwy WS_2 , spowodowanej oddziaływaniem z podłożem SiO_2/Si oraz obecnością defektów punktowych sieci krystalicznej (wakansami), które mają charakter poziomów donorowych lub akceptorowych i prowadzą do powstania obszarów o różnej koncentracji elektronów. Zgodnie z zaproponowaną interpretacją dotyczącą konfiguracji spinowo - dolinowej trionu (Rys. 1.3(a), (b), (c)), w widmach optycznych spodziewana jest obserwacja trzech stanów ujemnego trionu. Zaobserwowanie wszystkich kompleksów trójcząstkowych, w tym rozszczepienia linii T na stan trionu o konfiguracji jedno-dolinowego singletu spinowego elektronów (T_s) i stan trionu o konfiguracji między-dolinowego trypletu spinowego elektronów (T_T) [24] w widmach fotoluminescencji i kontrastu odbicia struktur $WS_2/SiO_2/Si$ jest bardzo trudne. Jest to związane głównie z małą wartością tego rozszczepienia rzędu 7 - 10 meV oraz średnią jakością badanej próbki, która wpływa na poszerzenie szerokości połowkowej obserwowanych linii spektralnych. Obserwacja ta jest jednak możliwa w monowarstwach tworzących hetero - struktury typu $WS_2/hBN/SiO_2/Si$, co zostanie omówione w dalszej części referatu [H1].



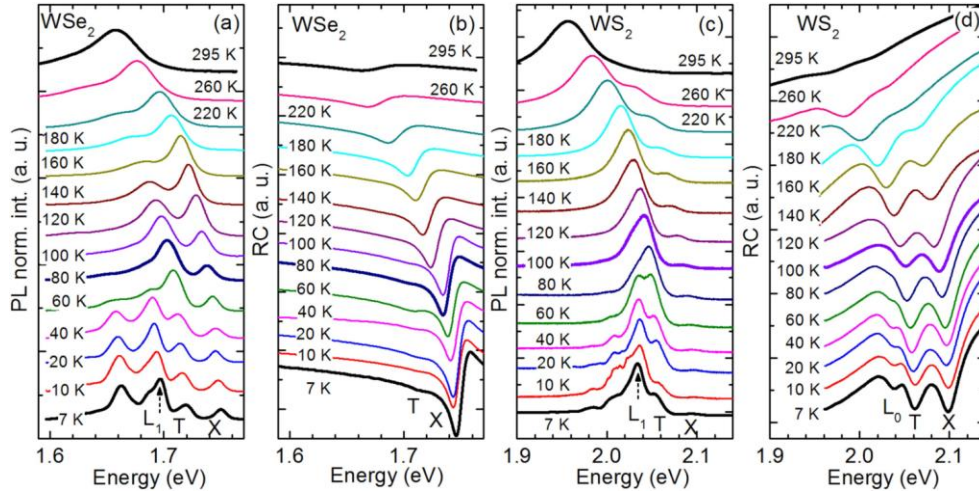
Rys. 1.2 Widma kontrastu odbicia zmierzone w różnych miejscach pojedynczej warstwy WS_2 .



Rys. 1. 3 Konfiguracje spinowo-dolinowe elektronów dla trionu w WS_2 .

W celu uzyskania wglądu w naturę niskoenergetycznych, intensywnych linii L, obserwowanych w widmach emisji siarczków i selenków wolframu, przeprowadziłam pomiary widm fotoluminescencji w funkcji zmiennej gęstości mocy pobudzenia oraz temperatury. W temperaturze $T = 7$ K, przy niskich mocach pobudzenia, w widmach fotoluminescencji WSe_2 i WS_2 , wszystkie charakterystyczne przejścia emisyjne X, T i L miały porównywalne intensywności, natomiast przy wyższych mocach pobudzenia linia L_1 z grupy linii L silnie dominowała widma optyczne. Warto podkreślić, że poszczególne linie z grupy L były lepiej rozróżnialne w widmach pojedynczych warstw WSe_2 , co jest związane z mniejszą koncentracją elektronów, niemniej jednak przejawiały one taki sam charakter dla monowarstw WS_2 . Badając ewolucję widm fotoluminescencji w funkcji rosnącej mocy pobudzenia pokazałam, że całkowita intensywność emisji linii X i T zmienia się prawie liniowo, intensywność linii L_2-L_n zmienia się pod – liniowo, natomiast intensywności emisji linii L_1 przejawia ponad - liniowy charakter. Korzystając z relacji opisującej intensywność emisji linii L_1 względem neutralnego ekscytonu X w postaci $I_{L1} \sim I_X^\alpha$ otrzymałam współczynniki $\alpha = 1.28$ i $\alpha = 1.46$, odpowiednio dla WSe_2 i WS_2 . Porównując otrzymane wartości współczynników α do wyników innych grup badawczych zauważyłam, że dla warstw WSe_2 otrzymane wartości są porównywalne lub nieznacznie się różnią, np.: $\alpha = 1.39$ [25]. W przypadku WS_2 uzyskane wyniki były bardziej zróżnicowane. Współczynnik $\alpha = 1.46$ otrzymany dla WS_2 w moich badaniach był uśrednioną wartością pomiędzy liniowym (~ 1) a kwadratowym (~ 2) charakterem intensywności, zaobserwowanym odpowiednio w niskim i wysokim reżimie rosnących mocy pobudzenia przez innych autorów, którzy wytłumaczyli ten efekt jako wynik superpozycji dwóch przejść optycznych w kompleksach ekscytonu związanego na defekcie (L) i bieksytonu (XX) [23]. Niemniej jednak, na podstawie przeprowadzonych przez mnie równoczesnych badań fotoluminescencji i kontrastu odbicia pojedynczych warstw WSe_2 i WS_2 , zaproponowałam alternatywną interpretację linii L_1 w widmie emisji, dotyczącą superpozycji trzech przejść optycznych w kompleksie ekscytonu zlokalizowanego na defekcie, trionu o konfiguracji między – dolinowego singletu spinowego elektronów oraz bieksytonu. Warto jednak zaznaczyć, że obserwacja tych wszystkich kompleksów w widmie fotoluminescencji wymaga różnych warunków pomiarowych, w tym różnych koncentracji gazu dwuwymiarowych nośników ładunku i różnej jakości próbek. W przypadku dwuwymiarowych DCMP defekty punktowe mogą działać jak neutralne donory i akceptory [30, B3]. Dodatkowo w ściśle dwuwymiarowych układach, poprzez analogię do dwuwymiarowych studni kwantowych $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$, w obecności nadmiarowych elektronów (dziur) neutralne donory (akceptory) mogą związać dodatkowy nośnik tworząc naładowany kompleks w postaci $D^- (A^+)$ [31, I1, I3]. Takie kompleksy o energii wiązania 30 meV zostały również przewidziane teoretycznie dla monowarstw DCMP grupy VI [32]. W związku z tym, dla pojedynczej warstwy WS_2 o dużej koncentracji gazu elektronów, formowanie się optycznie aktywnego kompleksu ekscytonowego w postaci $D^+X = D^0 + e + e + h$ jest bardzo prawdopodobne, choć przewidywalna intensywność emisji takiego przejścia jest niewielka. Możliwym scenariuszem wyja-

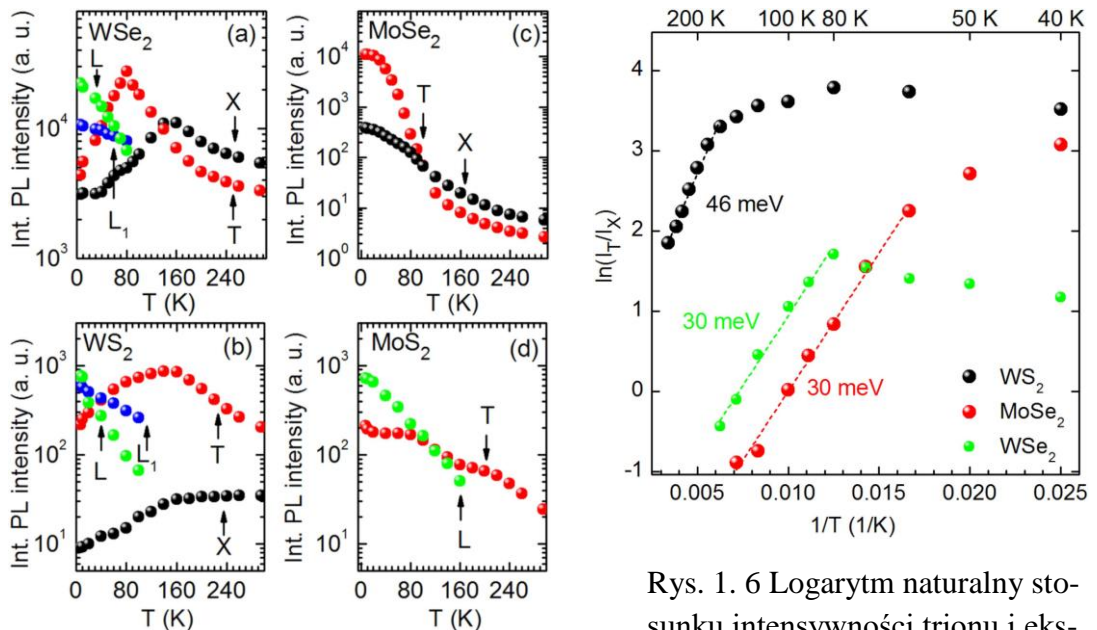
śniającym naturę linii L_1 są mniejsze kompleksy ekscytonowe typu $D^0X = D^0 + e + h$ lub $A^0X = D^0 + e + h$. Poprzez porównanie do innych półprzewodników, zależność intensywności emisji w funkcji rosnącej mocy pobudzenia dla takich kompleksów ekscytonowych ma również charakter ponad- liniowy [33, 34]. Dla pozostałych linii z grupy L, dla których współczynnik α jest mniejszy od 1 można zaproponować scenariusz przejścia optycznego w kompleksie typu: $e - A^0$, $h - D^0$ oraz $D^0 - A^0$, gdyż takie kompleksy przejawiają pod - liniowy charakter intensywności emisji w pomiarach fotoluminescencji w funkcji rosnącej mocy pobudzenia.



Rys. 1.4 Ewolucja widm luminescencji i kontrastu odbicia w funkcji rosnącej temperatury (7 K – 295 K) dla pojedynczych warstw WSe_2 i WS_2 . (a) i (b) widma luminescencji i odbicia dla WSe_2 , (c) i (d) widma luminescencji i odbicia dla WS_2 .

Pomiary widm fotoluminescencji i kontrastu odbicia pojedynczych warstw WSe_2 i WS_2 w funkcji rosnącej temperatury również wzmacniają zaproponowaną interpretację przejść optycznych L_0 , L_1 , L_2-L_n . Jak widać z Rys. 1.4 (a) i 1.4 (c), wraz ze wzrostem temperatury od 7 do 80 K intensywność linii emisyjnych L_1 i L_2-L_n w widmach WSe_2 i WS_2 stopniowo maleje, aż do całkowitego wygaszenia, niezależnie od mocy pobudzenia. Warto jednak zaznaczyć, że intensywność linii emisyjnej L_1 maleje wolniej niż pozostałych linii L. Dodatkowo ewolucja temperaturowa rezonansu L_0 widocznego w widmie kontrastu odbicia WS_2 ma taki sam charakter, jak zależność linii L_1 w widmie fotoluminescencji. Ten istotny fakt przemawia za tym, że przejścia optyczne L_1 i L_0 odpowiadają temu samemu kompleksowi ekscytonowemu. Aby zrozumieć zależność temperaturową stanu trionu L_0 widoczną w widmach optycznych monowarstw WS_2 należy wziąć pod uwagę niejednorodny rozkład gazu dwuwymiarowych elektronów w niskich temperaturach. W wyniku fluktuacji potencjału w pojedynczej warstwie WS_2 można wyróżnić obszary, w których poziom Fermiego położony jest zarówno poniżej jak i powyżej wyższego energetycznie spinowo rozszczepionego pasma przewodnictwa. Dla wysokich temperatur ruchliwość nadmiarowych elektronów wzrasta, co prowadzi do bardziej jednorodnego rozkładu dwuwymiarowego gazu elektronów w monowarstwie i położenia poziomu Fermiego pomiędzy niższym i wyższym spinowo- rozszcze-

pionym podpasmem pasma przewodnictwa. Jednocześnie maleje ilość elektronów w wyższym energetycznie podpaśmie, co odpowiada znikaniu rezonansu L_0 z widm kontrastu odbicia. Wzrost temperatury nie wpływa natomiast na wypełnienie niższego energetycznie spinowo rozszczepionego podpasma. Odzwierciedleniem tego jest stabilność trionu T aż do temperatur pokojowych. W przeciwieństwie do linii z grupy L, które znikają z widm emisji powyżej 80 K, kompleksy X i T są widoczne w widmach fotoluminescencji WSe_2 i WSe_2 w całym zakresie temperatur, co świadczy o większej sile oscylatora tych przejść optycznych. Wzrost intensywności emisji kompleksów X i T w funkcji rosnącej temperatury (Rys. 1.5) względem malejącej intensywności emisji linii z grupy L sugeruje, że kompleksy X i T są stanami prawie - swobodnymi. W przypadku takich kompleksów stopień lokalizacji przestrzennej nie wpływa znacząco na ich energie emisji, w przeciwieństwie do stanów silnie zlokalizowanych na defektach, które są widoczne w niskoenergetycznej części widma fotoluminescencji. Znikanie kompleksów ekscytonowych zlokalizowanych na defektach z widm emisji powyżej 80 K może być wytłumaczone jako wzrost energii kinetycznej ekscytonów swobodnych i słabsze oddziaływanie z centrum lokalizacji w postaci donora lub akceptora.



Rys. 1.5 Temperaturowa zależność intensywności emisji linii X, T, L_1 i L dla monowarstw (a) WSe_2 , (b) WS_2 , (c) $MoSe_2$ i (d) MoS_2 .

Rys. 1. 6 Logarytm naturalny stosunku intensywności trionu i ekscytonu - $\ln(I_T/I_X)$ w funkcji odwrotnej temperatury ($1/T$) dla monowarstw WSe_2 , WS_2 i $MoSe_2$.

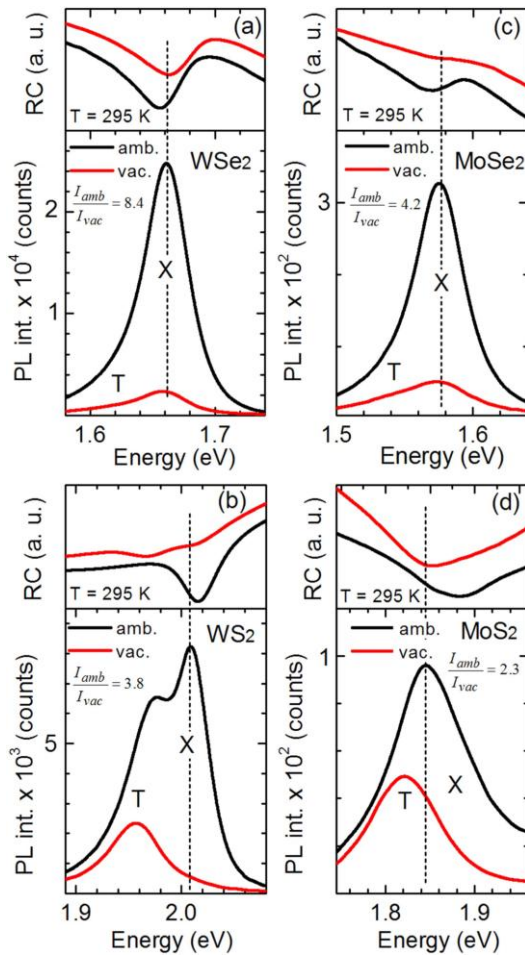
Analizując intensywność emisji stanów prawie swobodnych kompleksów ekscytonowych X i T w funkcji rosnącej temperatury dla $MoSe_2$, MoS_2 , WSe_2 i WS_2 przedstawioną na Rys. 1.5 (a)- (d) można zaobserwować jej odmienny charakter dla poszczególnych monowarstw. Jest to podyktowane przede wszystkim różną koncentracją dwuwymiarowych elektronów w monowarstwach oraz w przypadku związków molibdenu i wolframu, przeciwnym ułożeniem spinowo - rozszczepionych podpasem w paśmie przewodnictwa. Przedstawiając zaobserwowane różnice

w postaci zmian logarytmu naturalnego stosunku intensywności emisji trionu do ekscytynu ($\ln(T/X)$) w funkcji odwrotnej temperatury $1/T$ (Rys. 1.6) widać, że w zakresie wysokich temperatur (różnym dla poszczególnych warstw DCMP) otrzymane wartości mogą być dopasowane funkcją rozkładu Boltzmana $\sim \exp(-(E_T - E_X)/k_B T)$, gdzie E_T i E_X odpowiadają pozycji energetycznej linii T i X w widmie fotoluminescencji. W przypadku pojedynczej warstwy WSe_2 zależność ta jest spełniona dla temperatur powyżej 80 K, czemu towarzyszy znaczny spadek intensywności emisji linii L. Ponadto otrzymana z dopasowania funkcją rozkładu Boltzmana wartość energii $\Delta E = -(E_T - E_X)$ wynosząca 30 meV odpowiada różnicy energetycznej między stanami X i T w widmie fotoluminescencji (Rys. 1(a)). Dla WS_2 stosunek intensywności emisji $\ln(T/X)$ spełnia równanie Boltzmana dla znacznie wyższych temperatur, powyżej 180 K, a wartość energii $\Delta E = 46$ meV otrzymana z tego dopasowania jest minimalnie większa od różnicy energetycznej linii X i T w widmie fotoluminescencji wynoszącej 42 meV (Rys. 1.1(b)). Tożsamy zależność dla monowarstw $MoSe_2$ spełnione są dla temperatur powyżej 60 K, kiedy intensywność emisji trionu zaczyna wyraźnie maleć względem intensywności ekscytynu. Różnorodność otrzymanych wyników jest efektem współistnienia różnych kanałów rekombinacji promienistej i niepromienistej oraz, jak już zostało wspomniane, z różną koncentracją gazu elektronów w monowarstwach WSe_2 , WS_2 i $MoSe_2$. Niemniej jednak, w obszarze wysokich temperatur, odpowiednio określonym dla każdej z monowarstw, głównym kanałem rekombinacji promienistej jest rekombinacja ze stanów X i T.

Różnice w wartościach dystansu energetycznego pomiędzy liniami emisyjnymi X i T odczytane z niskotemperaturowych widm fotoluminescencji, szczególnie wyraźne dla siarczków i selenków, są wynikiem innego poziomu domieszkowania warstw na typ n. W przypadku pojedynczych warstw WSe_2 i $MoSe_2$ koncentracja dwuwymiarowego gazu jest stosunkowo mała więc różnica energetyczna linii X i T odpowiada energii wiązania trionu (E_b). Dla monowarstw WS_2 i MoS_2 koncentracja dwuwymiarowego gazu jest stosunkowo duża, co najmniej dwa rzędy wyższa niż w selenkach [4, 16], w wyniku czego, podczas rekombinacji promienistej pary elektron - dziura dodatkowy elektron z kompleksu trionu jest wzbudzany ponad poziom Fermiego (E_F). Zatem zależność różnicy energetycznej ekscytynu i trionu w widmie fotoluminescencji może być zapisana jako $\Delta E = E_b + E_F$ [22].

W celu określenia dokładnej energii wiązania trionu w pomiarach optycznych należy zmniejszyć odpowiednio koncentrację dwuwymiarowych nośników ładunku, co jest realizowane w strukturach pojedynczych warstw DCMP z kontaktami elektrycznymi. W trakcie wykonywania swoich badań nie miałam takiej możliwości zatem zaproponowałam alternatywną metodę polegającą na pomiarze porównawczych widm fotoluminescencji i kontrastu odbicia, w temperaturze pokojowej, w warunkach normalnych oraz w warunkach wysokiej próżni. Wykorzystałam przy tym dobrze znany fakt, że adsorpcja cząsteczek H_2O oraz O_2 na powierzchni dwuwymiarowych warstw DCMP domieszkowanych na typ n, w tym WS_2 i MoS_2 , prowadzi do zmniejszenia samoistnej koncentracji dwuwymiarowych elektronów [35, 36]

Zestawienie takich widm optycznych, zmierzonych przy jednakowych i niskich mocach pobudzenia, przedstawione jest na Rys. 1.7 (a)-1.7 (d). W widmach fotoluminescencji i kontrastu odbicia selenków, zarówno w próżni jak i warunkach



Rys. 1.7 Widma fotoluminescencji i kontrastu odbicia zmierzone w warunkach normalnych (kolor czarny) i warunkach wysokiej próżni (kolor czerwony) dla monowarstw DCMP: (a) WSe_2 , (b) WS_2 , (c) $MoSe_2$, (d) MoS_2 .

[6], obliczamy koncentrację dwuwymiarowego gazu elektronów w pojedynczej warstwie WS_2 równą $n = 1.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. W przypadku pojedynczej warstwy MoS_2 widma fotoluminescencji zmierzone w próżni i w warunkach normalnych zdominowane są przez trion. Niemniej jednak, korzystając z teoretycznie przewidzianej energii wiązania trionu równej $E_b = 30 \text{ meV}$ [32], $m_e = 0.35$ [37] oraz różnicy energetycznej odczytanej z widma luminescencji w 7 K równej $\Delta E = 43 \text{ meV}$ obliczamy koncentrację dwuwymiarowych elektronów w pojedynczej warstwie MoS_2 równą $n = 1.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-1}$. Obliczenia te potwierdzają wcześniejsze, jakościowe oszacowanie koncentracji dwuwymiarowych elektronów w poszczególnych monowarstwach na podstawie porównania widm kontrastu odbicia i stosunku

normalnych, obserwujemy tylko jedno przejście optyczne związane z rekombinacją promienistą ekscytonu X, którego pozycja energetyczna w widmie fotoluminescencji jest praktycznie stała, co świadczy o małej koncentracji dwuwymiarowych elektronów. Natomiast w siarczках charakter widm optycznych silnie zależy od warunków pomiarowych. Najbardziej widoczne zmiany są obserwowane dla pojedynczej warstwy WS_2 , gdzie w próżni w widmie fotoluminescencji dominuje tylko trion T, a w warunkach normalnych można rozróżnić dwie linie emisyjne X i T, których różnica energetyczna wynosi odpowiednio 30 meV i jest mniejsza od wartości 42 meV, określonej dla tej samej monowarstwy w niskich temperaturach. Daje to możliwość obliczenia energii Fermiego z równania $E_F = \Delta E - E_b = 12 \text{ meV}$. Otrzymana wartość E_F jest ponad dwa razy mniejsza niż przewidziana teoretycznie wartość rozszczepienia spinowego pasma przewodnictwa Δ_c , co sugeruje, że poziom Fermiego w badanych strukturach $WS_2/SiO_2/Si$ jest położony między rozszczepionymi spinowo podpasмами pasma przewodnictwa. Korzystając ze wzoru $n = m_e E_F / \pi \hbar^2$, dla masy efektywnej elektronu $m_e = 0.37$

amplitud przejść optycznych w kompleksach neutralnego i naładowanego ekscytanu.

2) Wielofononowy proces „up - konwersji” fotoluminescencji w pojedynczych warstwach WS₂ i heterostrukturach WS₂/hBN.

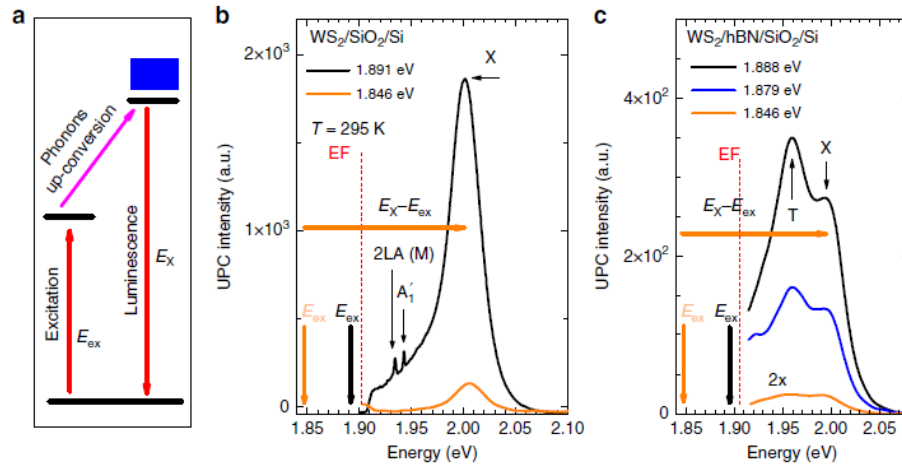
Pojedyncze warstwy półprzewodzących DCMP, ze względu na szczególne właściwości fizyczne, związane z silnym oddziaływaniem typu foton - ekscyton [1-15] oraz fonon- ekscyton [29, H5], wydają się obiecujące pod kątem zastosowań opartych na procesach antystokesowskich, w których absorpcja fotonu prowadzi do emisji promieniowania o większej energii niż energia pobudzenia [38, 39]. Szczególnie atrakcyjne pod tym względem wydają się siarczki i selenki wolframu, dla których intensywność emisji ekscytonowej w temperaturach pokojowych i w warunkach normalnych jest co najmniej dwa rzędy wyższa niż w związkach molibdeny [H6].

W 2016 roku A. M. Jones i in. [38] zaobserwowali w pojedynczej warstwie WSe₂ jedno- fononowy proces „up –konwersji” fotoluminescencji z zyskiem energetycznym równym 30 meV, ze stanu trionu (X⁻) do stanu neutralnego ekscytanu (X) szerokim w zakresie temperatur od 7 K do 250 K. Obserwacja ta była możliwa dzięki porównywalnej energii fononu optycznego o symetrii A₁ z energią wiązania trionu równą odpowiednio 30 meV [38, 40].

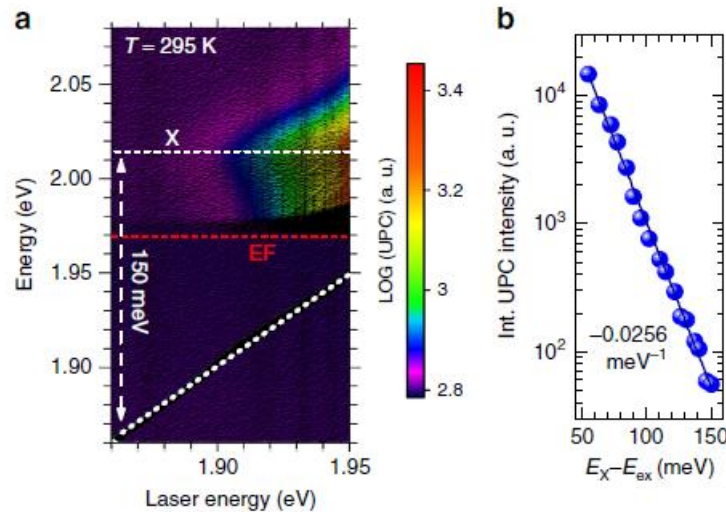
Ze względu na porównywalne wartości energii fononów optycznych z dystansem energetycznym linii emisyjnych X i T w monowarstwach DCMP [H5, H6], takie jak $\Delta E = 30$ meV i $E_{A1} = 29.8$ meV dla MoSe₂[40, H4], $\Delta E = 39-43$ meV i $E_{A1} = 50$ meV dla MoS₂ [40, H4] oraz $\Delta E = 43$ meV i $E_{A1} = 52$ meV dla WS₂ [40, B5], motywacją do moich badań stały się zjawiska dotyczące oddziaływania kompleksów ekscytonowych z wzbudzeniami sieci krystalicznej w szerokim zakresie temperatur. Porównując powyższe wartości energii oraz biorąc pod uwagę wydajność emisji poszczególnych monowarstw w temperaturach pokojowych [H6], do badań efektów sprzężenia trion –fonon –ekscyton wybrałam pojedyncze warstwy WS₂. W odróżnieniu od pracy A. M Jonesa [38], w swoich badaniach [H1] zademonstrowałam wielo- fononowy proces „up – konwersji” fotoluminescencji, obserwowany jako ekscytonowa emisja antystokesowska w temperaturze pokojowej, z pięć razy większym zyskiem energetycznym równym 150 meV. Ponadto pokazałam, że wartość zysku energetycznego w tym procesie silnie zależy od temperatury i rośnie od 42 meV w 7 K do około 150 meV w 295 K.

W związku z tym, że względna intensywność emisji ekscytanu (X) i trionu (T) w pojedynczych warstwach WS₂ istotnie zależy od warunków otoczenia, temperatury oraz docelowego podłoża, swoje badania „up – konwersji” fotoluminescencji zaczęłam od porównania intensywności ekscytonowej emisji antystokesowskiej w temperaturze pokojowej, w warunkach normalnych dla pojedynczych warstw WS₂ eksfoliowanych na podłożach SiO₂/Si oraz hBN/SiO₂/Si. W obu przypadkach, pomimo względnie niższej intensywności emisji struktur WS₂/hBN/SiO₂/Si, zaobserwowałam konwersję światła padającego o energii $E_{ex} = 1.85$ eV na światło

emitowane o energii wyższej około 150 meV, co odpowiadało energii emisji neutralnego ekscytonu X. Porównanie widm „up – konwersji” fotoluminescencji dla struktur $\text{WS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ i $\text{WS}_2/\text{hBN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ przedstawione jest na Rys. 2.1 (b) i 2.1(c).



Rys. 2.1 Proces emisji antystokesowskiej w pojedynczej warstwie WS_2 w $T = 295 \text{ K}$. (a) Schemat procesu antystokesowskiego. Przykłady widm emisji antystokesowskiej dla różnych energii pobudzenia (b) w strukturach $\text{WS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, (c) w strukturach $\text{WS}_2/\text{hBN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$.



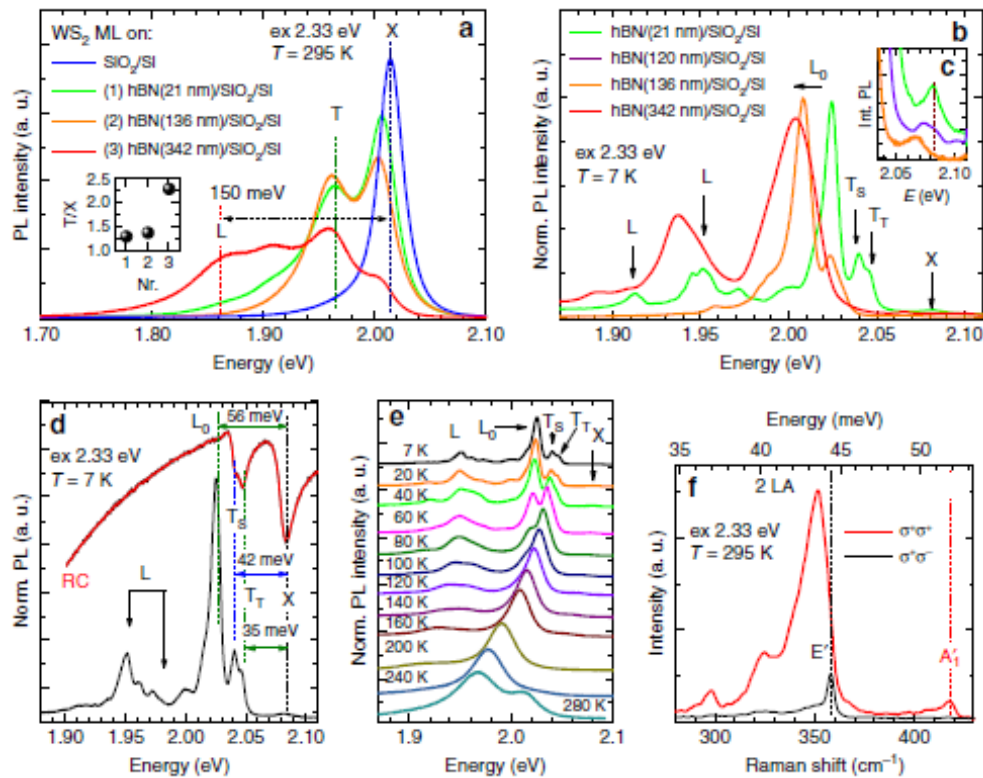
Rys. 2.2 (a) Ewolucja widm emisji antystokesowskiej w funkcji energii pobudzenia E_{ex} w $T = 295 \text{ K}$ dla $\text{WS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (b) Zależność całkowitej intensywności emisji antystokesowskiej od różnicy energii ekscytonu E_X i energii pobudzenia E_{ex} ($E_X - E_{\text{ex}}$).

Różnice w intensywności emisji antystokesowskiej w badanych strukturach są wynikiem tożsamyh różnic obserwowanyh w normalnej emisji w temperaturach pokojowyh. Na podstawie powyższyh porównań, do szczególowego scharakteryzowania procesu „up - konwersji” fotoluminescencji w warunkach normalnyh wybrałam strukturę $\text{WS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Było to podyktowane tym, że

intensywność emisji tych struktur w warunkach normalnych była o rząd wielkości większa niż dla struktur eksfoliowanych na dodatkowej warstwie hBN. Ponadto ich widmo emisji było zdominowane przez neutralny ekscyton. Rysunek 2.2 (a) przedstawia ewolucję widm „up – konwersji” fotoluminescencji w funkcji energii pobudzenia E_{ex} w postaci kolorowej mapy intensywności emisji. Rysunek 2.2 (b) prezentuje natomiast zależność intensywności ekscytonowej emisji antystokesowskiej od różnicy energii ekscytonu i energii pobudzenia ($E_X - E_{ex}$). Dla różnicy energetycznej ($E_X - E_{ex}$) w zakresie od 50 do 155 meV całkowita intensywność ekscytonowej emisji antystokesowskiej maleje w funkcji malejącej energii pobudzenia E_{ex} z współczynnikiem równym -0.0256 meV^{-1} .

W celu wyjaśnienia mechanizmu procesu „up - konwersji” fotoluminescencji w monowarstwie WS_2 , w szczególności natury stanu podstawowego będącego w rezonansie z promieniowaniem padającym ($\sim 1.85 \text{ eV}$), wykonałam uzupełniające badania fotoluminescencji struktur $WS_2/SiO_2/Si$ oraz $WS_2/hBN/SiO_2/Si$ o różnej grubości warstw hBN (21 nm, 136 nm, 342 nm) w szerokim zakresie temperatur. W przeciwieństwie do pojedynczych warstw WS_2 położonych bezpośrednio na podłożu SiO_2/Si , dla wszystkich struktur $WS_2/hBN/SiO_2/Si$, oprócz emisji ekscytonu X, zaobserwowałam w widmie fotoluminescencji dodatkowe przejścia optyczne (Rys. 2.3 (a)). Jedno z nich, położone odpowiednio 42 meV poniżej energii ekscytonu, związane jest z emisją trionu T. Kolejne linie emisyjne, słabsze w intensywności, odseparowane od energii ekscytonu maksymalnie o 150 meV, zostały zinterpretowane jako silnie zlokalizowane na defektach ekscytony L [23 ,H6]. Dodatkowo w widmach fotoluminescencji wszystkich struktur $WS_2/hBN/SiO_2/Si$ zaobserwowałam charakterystyczne przesunięcie linii neutralnego ekscytonu w kierunku niższych energii. Różnica energetyczna między pozycją energetyczną ekscytonu w widmie fotoluminescencji struktur bez i z dodatkową warstwą hBN wynosiła około 8 meV. Zaobserwowane różnice są wynikiem jednoczesnej zmiany energii wiązania ekscytonu E_b oraz przerwy energetycznej E_g spowodowane zmianą otoczenia dielektrycznego. Otrzymane wyniki pokazują również, że dodatkowa warstwa hBN działa jak rodzaj warstwy odseparowującej, minimalizującej wpływ podłoża SiO_2/Si oraz zmieniającej poziom domieszkowania w pojedynczej warstwie WS_2 . Przewidywany wzrost koncentracji dwuwymiarowych elektronów w strukturach $WS_2/hBN/SiO_2/Si$ względem standartowych próbek $WS_2/SiO_2/Si$ jest to dobrze odzwierciedlony poprzez rosnący współczynnik stosunku intensywności emisji trionu i ekscytonu (T/X) dla zwiększających się grubości warstw hBN (wstawka na Rys. 2.3 (a)). Efekt ten jest prawdopodobnie związany z tym, że kryształy WS_2 są naturalnie domieszkowane na typ n, a dodatnio naładowane defekty obecne w warstwie SiO_2/Si oddziałują kulombowsko na nośniki ładunku w pojedynczej warstwie. Odseparowanie pojedynczej warstwy DCMP od podłoża SiO_2/Si powinno istotnie zmniejszyć to oddziaływanie, a energia wiązania elektronu do naładowanego defektu powinna maleć wraz z rosnącą grubością warstwy hBN. Przedstawione przez mnie wyniki eksper-

mentalne są jakościowo zgodne z ostatnimi obliczeniami teoretycznymi [41], które pokazują, że energia wiązania elektronu do naładowanego defektu w warstwie SiO₂ maleje od 150 meV do kilku meV, gdy dystans między pojedynczą warstwą a defektem w SiO₂ przekracza 100 nm. Co ciekawe, linie emisyjne L zinterpretowane jako silnie zlokalizowane ekscytony są dobrze widoczne w widmie fotoluminescencji oraz porównywalne w intensywności do trionu dla warstw hBN o grubości większej niż 300 nm.



Rys. 2.3 (a) Porównanie widm fotoluminescencji struktur WS₂/SiO₂/Si oraz WS₂/hBN/SiO₂/Si o różnej grubości warstwy hBN w T = 295 K, w warunkach normalnych. Wstawka: Stosunek intensywności emisji T do X dla wybranych struktur WS₂/hBN/SiO₂/Si o różnej grubości warstwy hBN. (b) Przykłady widm fotoluminescencji struktur WS₂/hBN/SiO₂/Si o różnej grubości warstwy hBN w T = 7 K. (c) Zmiana energii ekscytonu X w widmie fotoluminescencji struktur WS₂/hBN/SiO₂/Si. (d) Porównanie widm fotoluminescencji i kontrastu odbicia dla struktury WS₂/hBN/SiO₂/Si w T = 7 K. (e) Ewolucja widm fotoluminescencji w funkcji temperatury dla WS₂/hBN/SiO₂/Si. (f) Polaryzacyjnie rozdzielone widma rozpraszania Ramana pojedynczej warstwy WS₂ w T = 295 K.

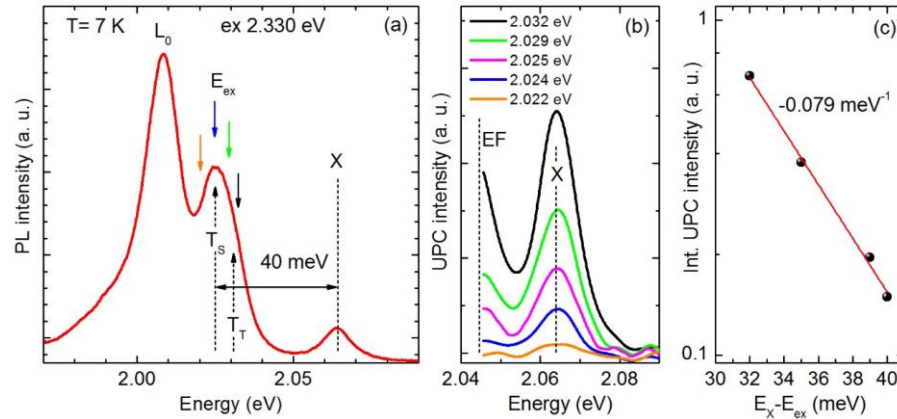
Analogiczne zestawienie niskotemperaturowych widm fotoluminescencji (T = 7 K) dla struktur WS₂/hBN/SiO₂/Si o różnej grubości warstw hBN (21 nm, 120 nm, 136 nm), przedstawione jest na Rys. 2.3(b). Warto podkreślić w tym miejscu kilka istotnych zależności dotyczących własności optycznych badanych struktur WS₂/hBN/SiO₂/Si. Podobnie jak temperaturach pokojowych, dla

linii emisyjnych zinterpretowanych jako prawie swobodne kompleksy ekscytonowe, w szczególności dla ekscytonu X i różnych trionów T_S , T_T [24, 38] i L_0 [42, H6] zaobserwowałam charakterystyczne przesunięcie ku niższym energiom wraz z rosnącą grubością warstwy hBN. Natomiast energia emisji silnie zlokalizowanych na defektach ekscytonów L nie uległa zmianie. Co więcej, intensywność emisji linii L różniła się od próbki do próbki, prawdopodobnie w wyniku losowego rozmieszczenia różnego typu defektów punktowych oraz lokalnie różnej koncentracji dwuwymiarowego gazu elektronów, jednak bez wyraźnej korelacji z grubością hBN. Jednocześnie dla wszystkich badanych struktur, w widmie kontrastu odbicia nie zaobserwowałam rezonansu odpowiadającego liniom L. Należy zauważyć także istotny fakt (pod względem przygotowywania pojedynczych warstw), że dodatkowa warstwa hBN umożliwia obserwację wszystkich konfiguracji spinowo - dolinowych trionu T_S , T_T i L_0 zarówno w widmie fotoluminescencji, jak i widmie kontrastu odbicia (Rys 2.3 (d)). Ponadto ewolucja widm fotoluminescencji w funkcji temperatury (Rys. 2.3 (e)) pokazała, że grupa linii L dla wybranych struktur $WS_2/hBN/SiO_2/Si$ jest widoczna w widmach optycznych dla znacznie wyższych temperatur, powyżej 160 K. W odróżnieniu od zwykłych struktur $WS_2/SiO_2/Si$, pozwoliło to na dokładniejsze prześledzenie ewolucji energii emisji przejść L względem swobodnych kompleksów ekscytonowych oraz obserwację, że dla zakresu wysokich temperatur linie L pokrywają się energetycznie z ogonem gęstości stanów trionu.

Aby scharakteryzować mody fononów optycznych, biorące udział w procesie „up – konwersji” fotoluminescencji w pojedynczej warstwie WS_2 , przeprowadziłam polaryzacyjnie rozdzielone badania dynamiki sieci krystalicznej w temperaturach pokojowych i w warunkach normalnych. Rysunek 2.3 (f) przedstawia widma rozpraszania Ramana, zmierzone w geometrii rozpraszania wstecznego, przy pobudzeniu długością fali lasera równą 532 nm. Dwie konfiguracje pomiarowe oznaczone jako $\sigma^+\sigma^+$ oraz $\sigma^+\sigma^-$, odpowiadają pobudzeniu falą elektromagnetyczną w polaryzacji kołowej prawoskrętnej (σ^+) i analizie światła rozproszonego w polaryzacji kołowej prawoskrętnej (σ^+) oraz lewoskrętnej (σ^-). Zastosowana metoda pomiarowa, w przypadku pojedynczej warstwy WS_2 , pozwala na rozróżnienie drgań o porównywalnej energii [43], w tym przypadku fononów pierwszego i drugiego rzędu, odpowiednio E' i $2LA$ (M). Jak widać z Rys. 2.3 (f), fonon optyczny A'_1 o energii 52 meV i symetrii drgania prostopadłej do płaszczyzny pojedynczej warstwy jest widoczny w widmie Ramana tylko w konfiguracji $\sigma^+\sigma^+$, natomiast fonon optyczny E' o energii 44 meV i symetrii drgania równoległej do płaszczyzny warstwy ma wkład do widm Ramana tylko w konfiguracji $\sigma^+\sigma^-$.

Ze względu na polaryzację widm Ramana ($\sigma^+\sigma^+$), w tym wkład fononu A'_1 do tych widm, odpowiadający warunkowi zachowania polaryzacji spinowo - dolinowej ekscytonu X w pojedynczych warstwach DCMP przy selektywnym pobudzeniu światłem spolaryzowanym kołowo [7-9, 38], zaproponowałam mechanizm antystokesowskiej emisji ekscytonowej oparty na oddziaływaniu stanu

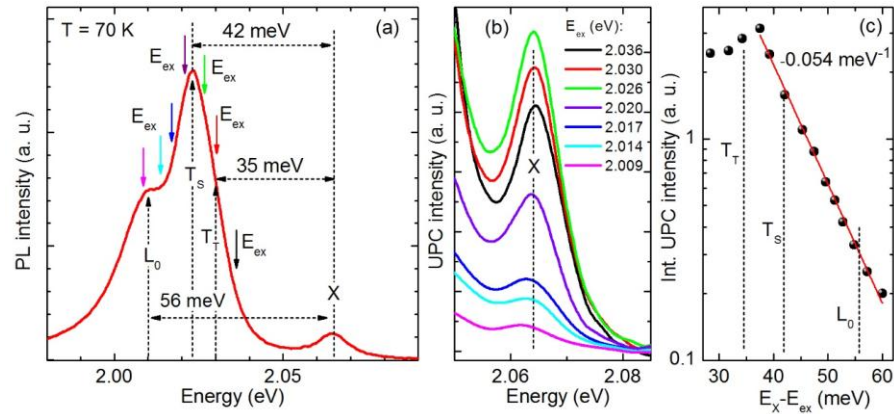
początkowego ze stanem końcowym za pośrednictwem trzech fononów optycznych A'_1 . Przedstawiony scenariusz był podyktowany porównywalną wartością zysku energetycznego w temperaturze pokojowej równą 150 meV z sumą energii trzech fononów optycznych A'_1 , wynoszącą odpowiednio 156 meV. Ponadto symetria stanów elektronowych w dolinach K^\pm dyktuje silniejsze oddziaływanie z fononami o symetrii A'_1 niż E' [44, 45].



Rys. 2.4 (a) Widmo fotoluminescencji pojedynczej warstwy WS_2 w $T = 7$ K. Kolorowe strzałki wyznaczają energie pobudzenia widm emisji antystokesowskiej. (b) Przykłady widm antystokesowskiej emisji ekscytonu (X) w $T = 7$ K. (c) Zależność całkowitej intensywności emisji ekscytonu w procesie antystokesowskim w funkcji różnicy energii ekscytonu i energii pobudzenia $E_X - E_{ex}$.

W celu potwierdzenia zaproponowanego mechanizmu oddziaływania i wyjaśnienia natury stanu początkowego w omawianym procesie przeprowadziłam uzupełniające pomiary „up - konwersji” fotoluminescencji w zakresie niskich (7 K) i średnich (70 K) temperatur. Następnie rozważyłam dwa przypadki. Dla temperatur pokojowych, ze względu na porównywalną wartość zysku energetycznego ~ 150 meV z dystansem energetycznym między stanem swobodnego ekscytonu X a stanem zlokalizowanego ekscytonu L, wzięłam pod uwagę, że promieniowanie padające może być w rezonansie z energią stanów zlokalizowanych L. Jednak na podstawie widm kontrastu odbicia wskazujących na bardzo słabą absorpcję tych stanów oraz wykładniczy zanik intensywności emisji antystokesowskiej w funkcji malejącej energii pobudzenia E_{ex} , wykluczyłam tę możliwość. Ostatecznie, zaproponowałam wyjaśnienie, że absorpcja promieniowania padającego w $T = 295$ K odbywa się za pośrednictwem stanów energetycznych w ogonie gęstości trionu. Zostało to również potwierdzone na podstawie porównawczych pomiarów fotoluminescencji i emisji antystokesowskiej w niskich temperaturach. W temperaturze $T = 7$ K maksymalny zysk energetyczny odpowiadający ekscytonowej emisji antystokesowskiej wynosił 42 meV, co jest porównywalne z różnicą energetyczną odczytaną z widm fotoluminescencji dla linii emisyjnych X i T_S oraz z energią fononów optycznych A'_1 i E' . Wynik ten sugeruje, że mechanizm niskotemperaturowego procesu „up - konwersji” emisji polega na sprzężeniu pomiędzy trionem i ekscytonem w wy-

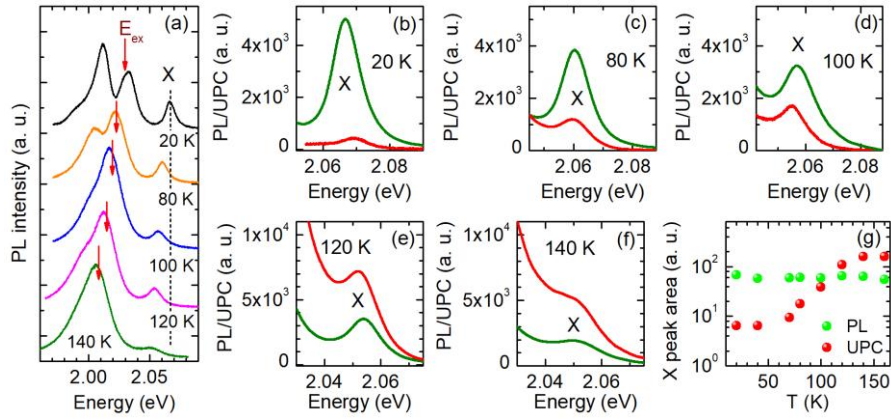
niku oddziaływania z jednym fononem optycznym, podobnie jak w pracy Jonesa i in. [38]. Ponadto dla określonej różnicy energii $E_X - E_{ex}$ w zakresie od 32 meV do 40 meV całkowita intensywność antystokesowskiej emisji ekscytonu maleje wraz z malejącą energią pobudzenia E_{ex} ze współczynnikiem równym -0.079 meV^{-1} , którego wartość bezwzględna jest około trzy razy większa niż wartość bezwzględna tego współczynnika w temperaturze pokojowej (-0.0256 meV^{-1}). Opisane rezultaty są przedstawione na Rys. 2.4.



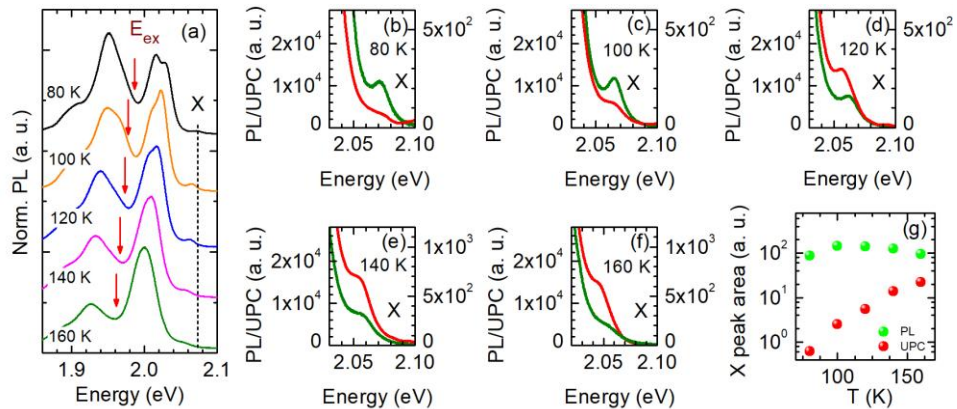
Rys. 2.5 (a) Widmo fotoluminescencji pojedynczej warstwy WS_2 w $T = 70 \text{ K}$. Kolorowe strzałki wyznaczają energie pobudzenia widm emisji antystokesowskiej. (b) Przykłady widm antystokesowskiej emisji ekscytonu (X) w $T = 7 \text{ K}$. (c) Zależność całkowitej intensywności emisji ekscytonu w procesie antystokesowskim w funkcji różnicy energii ekscytonu i energii pobudzenia $E_X - E_{ex}$.

Istotnymi, pod względem zaproponowanej interpretacji, okazały się analogiczne badania emisji antystokesowskiej w zakresie średnich temperatur. Rysunek 2.5 (a) przedstawia widmo fotoluminescencji w $T = 70 \text{ K}$, gdzie kolorowe strzałki oznaczają energie pobudzenia E_{ex} widm „up – konwersji” fotoluminescencji przedstawionych na Rys. 2.5 (b). Najmniejsza energia pobudzenia potrzebna do zaobserwowania emisji ekscytonu wynosi $E_{ex} = 2.009 \text{ eV}$, co odpowiada pozycji energetycznej linii L_0 w widmie luminescencji. Co ciekawe, analizując widma emisji antystokesowskiej przedstawione na rys. 2.5 (b), widać, że dla malejących energii pobudzenia od 2.036 eV do 2.026 eV , intensywności emisji ekscytonu rośnie stopniowo, osiągając maksimum przy energii pobudzenia porównywalnej z energią trionu T_S w widmie fotoluminescencji (zielona strzałka). Dalsze zmniejszanie energii pobudzenia E_{ex} prowadzi do jednoczesnego spadku całkowitej intensywności emisji ekscytonu w widmie antystokesowskim. Zależność ta przedstawiona jest na Rys. 2.5 (c). Dla zdefiniowanej różnicy energii $E_X - E_{ex}$, w przedziale od 37 do 60 meV, intensywność emisji antystokesowskiej maleje z współczynnikiem -0.054 meV^{-1} , którego wartość bezwzględna jest dwa razy większa i półtora raza mniejsza, niż ta, otrzymana dla temperatur $T = 295 \text{ K}$ i $T = 7 \text{ K}$. Otrzymane rezultaty pokazują, że wraz ze wzrostem temperatury następuje wzrost zysku energetycznego w procesie „up – konwersji” emisji. W $T = 70 \text{ K}$ zysk energetyczny wynosi około 60 meV, co sugeruje, że dla wyższych temperatur mechanizm oddziaływania

oparty jest na procesie, w którym udział biorą co najmniej dwa fonony optyczne. Ponadto wzrost intensywności emisji antystokesowskiej ekscytynu przy pobudzaniu energiami E_{ex} porównywalnymi z energią trionu w konfiguracji jedno –dolinowego singletu spinowego elektronów (T_S) potwierdza, że stanem podstawowym w omawianym procesie jest trion oraz, dla wyższych temperatur, stany z ogona gęstości trionu.



Rys. 2.6 Badania procesu emisji antystokesowskiej z zyskiem energetycznym 37 meV w zakresie temperatur od 20 K do 160 K. (a) Widma fotoluminescencji monowarstwy WS_2 w temperaturach 20 K, 80 K, 100 K, 120 K i 140 K. Strzałki wskazują energie pobudzenia E_{ex} widm emisji antystokesowskiej dla każdej z temperatur. (b) – (f) Porównanie widm normalnej (kolor zielony) i odwrotnej (kolor czerwony) fotoluminescencji dla wybranych temperatur (g) Zależność całkowitej intensywności fotoluminescencji i emisji antystokesowskiej.

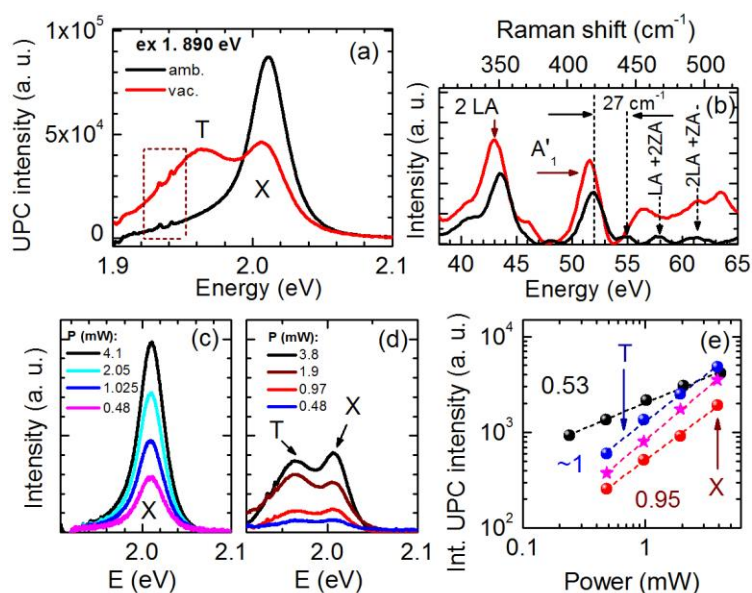


Rys. 2.7 Badania procesu emisji antystokesowskiej z zyskiem energetycznym 87 meV w zakresie temperatur od 80 K do 160 K. (a) Widma fotoluminescencji monowarstwy WS_2 w temperaturach 80 K, 100 K, 120 K, 140 K i 160 K. Strzałki wskazują energię pobudzenia E_{ex} widm emisji antystokesowskiej dla każdej z temperatur. (b) – (f) Porównanie widm normalnej i odwrotnej emisji ekscytynu X dla wybranych temperatur. (g) Zależność całkowitej intensywności fotoluminescencji i emisji antystokesowskiej.

Uzupełnieniem opisanych badań były także jednoczesne pomiary fotoluminescencji przy pobudzaniu energią 2.330 eV oraz ekscytonowej emisji antystokesowskiej w temperaturach od 20 K do 160 K. Dla każdej z temperatur energia pobudzania emisji antystokesowskiej była dopasowana tak, by utrzymać stały dystans energetyczny pomiędzy energią ekscytonu w widmie emisji E_X a energią pobudzania E_{ex} ($E_X - E_{ex}$). Badania zostały przeprowadzone dla dwóch różnych wartości $E_X - E_{ex}$ wynoszących odpowiednio 37 meV (Rys. 2.6) i 87 meV (Rys. 2.7), co odpowiada procesom „up – konwersji” z udziałem jednego i wielu fononów optycznych. Przy zysku energetycznym równym 37 meV, porównywalnym z energią emisji trionu T_S , zaobserwowałam, że intensywność emisji antystokesowskiej ekscytonu rośnie stopniowo w funkcji temperatury i powyżej 100 K przekracza intensywność normalnej emisji X, która w badanym zakresie temperatur jest praktycznie stała. Opisany wzrost intensywności ekscytonu w procesie antystokesowskim związany jest z rosnącą populacją fononów [38] oraz rosnącą intensywnością emisji trionu (stanu podstawowego). Przy zysku energetycznym równym 87 meV, odpowiadającym energii emisji stanów z ogona gęstości trionu T_S , zaobserwowałam dalszy wzrost intensywności emisji antystokesowskiej ekscytonu oraz niezmienny, stały charakter normalnej emisji ekscytonu. Jediną różnicą pomiędzy badaniami przeprowadzonymi dla dwóch zysków energetycznych, odpowiednio 37 i 87 meV, w zakresie temperatur od 80 do 160 K, była stosunkowo niższa intensywność ekscytonowej emisji antystokesowskiej względem intensywności emisji ekscytonu w widmie fotoluminescencji. Niemniej jednak, zaobserwowany wzrost intensywności „up - konwersji” fotoluminescencji był ponownie rezultatem rosnącej populacji fononów oraz rosnącej intensywności trionu. Dodatkowo wzrost tej intensywności odpowiadał jednoczesnemu spadkowi intensywności emisji stanów zlokalizowanych L, co potwierdza, że w wysokotemperaturowym procesie emisji antystokesowskiej z udziałem wielu fononów optycznych, stanem początkowym są stany z ogona gęstości trionu, a nie stany ekscytonów zlokalizowanych na defekcie. Co więcej, wydajność tego procesu jest największa w temperaturach pokojowych, w warunkach normalnych, o czym świadczy fakt, że dla średniego zysku energetycznego wynoszącego 100 meV, intensywność „up – konwersji” emisji może zmieniać się o dwa rzędy wielkości. (Rys. 2.2 (b)).

Charakter wysokotemperaturowej emisji antystokesowskiej w pojedynczej warstwie WS_2 został również określony na podstawie pomiarów zależnych od mocy pobudzania w warunkach normalnych (kolor czarny) oraz w warunkach wysokiej próżni (kolor czerwony). Energia pobudzania wynosiła 1.890 eV, co odpowiadało pozycji energetycznej stanów zlokalizowanych L w widmie fotoluminescencji. Rysunek 2.8 (a) przedstawia porównanie widm emisji antystokesowskiej zmierzonych w różnych warunkach otoczenia, przy tej samej mocy pobudzania (4 mW). W warunkach normalnych widmo emisji antystokesowskiej zdominowane jest przez ekscyton X, natomiast w warunkach wysokiej próżni dodatkowo obserwujemy trion, 42 meV poniżej pozycji energetycznej

ekscytynu, o porównywalnej intensywności emisji. Przedstawione rezultaty potwierdzają, że w warunkach normalnych koncentracja dwuwymiarowych elektronów w pojedynczej warstwie WS₂ jest mniejsza niż w próżni. Efekt ten jest spowodowany adsorpcją cząsteczek H₂O i O₂ na powierzchni dwuwymiarowej warstwy WS₂ [35, 36].



Rys. 2.8 (a) Porównanie widm emisji antystokesowskiej zmierzonych w warunkach normalnych i w próżni. (b) Antystokesowskie widmo rozpraszania Ramana. (c) i (d) Przykłady widm emisji antystokesowskiej dla różnych mocy pobudzenia w warunkach normalnych i w próżni. (e) Zależność intensywności emisji X, T i całkowitej intensywności emisji antystokesowskiej w funkcji mocy pobudzenia.

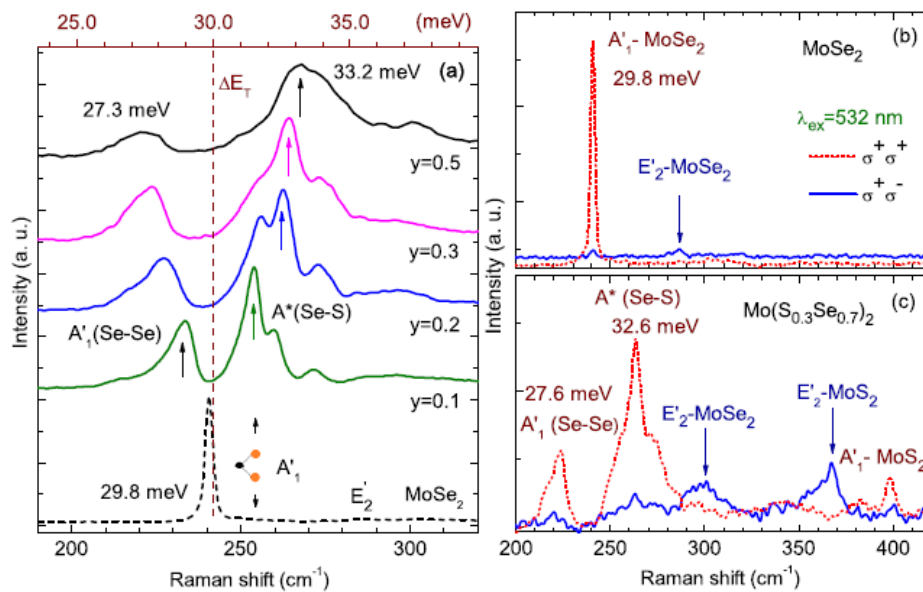
Na rysunkach 2.8 (c) i 2.8 (d) pokazane są przykładowe widma „up - konwersji” fotoluminescencji zmierzone dla różnych mocy pobudzenia, odpowiednio w warunkach normalnych i w próżni. Analiza ewolucji otrzymanych widm pokazuje, że zależność całkowitej intensywności emisji antystokesowskiej od rosnącej mocy pobudzenia ma charakter pod-liniowy (0.53) w warunkach normalnych, i liniowy (~ 1) w próżni. Otrzymane wyniki wskazują, że obserwowany proces „up – konwersji” fotoluminescencji silnie zależy od koncentracji dwuwymiarowych nośników ładunku, a pod-liniowy i liniowy charakter emisji wyklucza obecność nieliniowych procesów optycznych, takich jak emisja dwufotonowa [46] czy rozpraszanie Augera [47].

3) Własności optyczne monowarstw kryształów mieszanych Mo(S_ySe_{1-y})₂.

Szczególne cechy ściśle dwuwymiarowych warstw DCMP grupy VI (MX₂, gdzie M = Mo, W, X = Se, S) [1-12], takie jak prosta przerwa wzbroniona w binarnych narożach heksagonalnej, dwuwymiarowej strefy Brillouina, silne oddziaływanie spin - orbita prowadzące do rozszczepienia spinowego pasm

przewodnictwa i walencyjnego oraz widma optyczne zdominowane przez ekscytony o dużych energiach wiązania są przewidywane również dla serii monowarstw kryształów mieszanych o wzorach sumarycznych $M_{1-x}N_xX_2$ ($M = \text{Mo}$, $N = \text{W}$, $X = \text{Se}$, S) lub $M(\text{X}_y\text{Y}_{1-y})_2$ [48]. Kontrolowana zmiana składu molowego x lub y daje możliwość regulowania i zmiany podstawowych własności fizycznych, takich jak wartości przerwy wzbronionej czy rozszczepienia spinowego pasm walencyjnego i przewodnictwa. Wydaje się to bardzo atrakcyjne zarówno pod kątem badań podstawowych własności fizycznych jak i zastosowań w optoelektronice i elektronice.

W swojej pracy skupiłam się na badaniu własności optycznych oraz dynamiki sieci krystalicznej trójskładnikowych związków molibdenu o wzorze sumarycznym $\text{Mo}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ [H4, H5, B4]. Motywacją do badań były zjawiska wielociałowe, dotyczące oddziaływania kompleksów ekscytonowych z wzbudzeniami sieci krystalicznej w ściśle dwuwymiarowym układzie z możliwością kontrolowanej zmiany składu y . Układ taki pozwala na dopasowanie energii fononów optycznych oraz energii wiązania trionu, w celu otrzymania optymalnych warunków rezonansowych, potrzebnych do zaobserwowania silnego sprzężenia pomiędzy kompleksami ekscytonowymi o różnym ładunku [38, H1].



Rys. 3.1 (a) Ewolucja widm Ramana pojedynczych warstw $\text{Mo}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ w funkcji składu y . Polaryzacyjnie rozdzielone widma Ramana dla pojedynczych warstw: (a) MoSe_2 oraz (b) $\text{Mo}(\text{S}_{0.3}\text{Se}_{0.7})_2$.

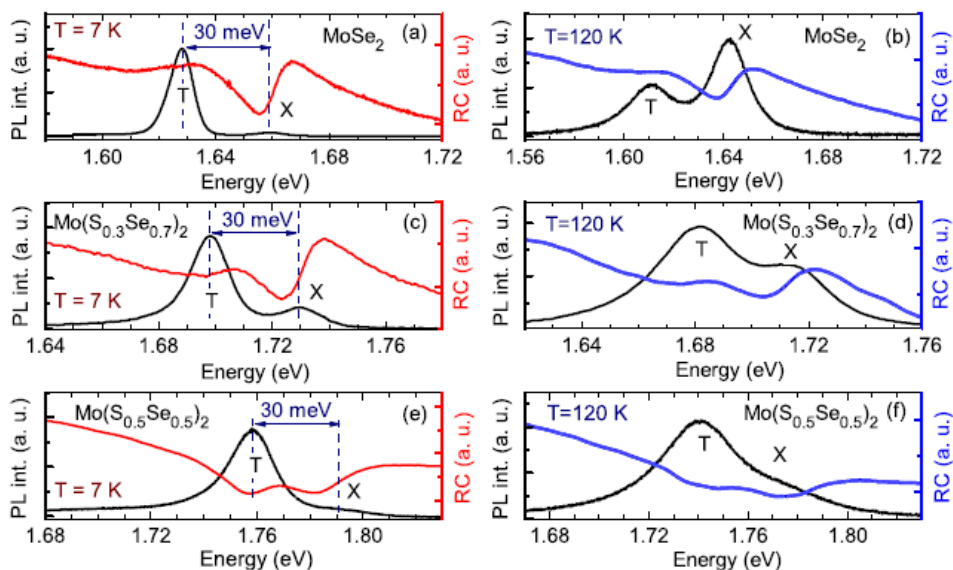
Dla monowarstw MoSe_2 energia fononu optycznego A'_1 wynosi 29.8 meV, co odpowiada energii wiązania trionu $\Delta E = 30 \text{ meV}$, określonej jako różnica energii pomiędzy liniami X i T w widmie fotoluminescencji. Dla pojedynczej warstwy MoS_2 energia fononu A'_1 jest znacznie większa i wynosi 51 meV, co przekracza dystans energetyczny pomiędzy ekscytonem i trionem w widmie fotoluminescencji w niskich temperaturach, w tym również energię wiązania

dodatkowego nośnika do kompleksu ekscytonu [H6]. Zatem nawet niewielkie domieszkowanie kryształów MoSe₂ atomami siarki S ($y = 0.1$), bez zmiany heksagonalnej struktury atomowej tak jak w przypadku trójskładnikowych kryształów Mo(S_ySe_{1-y})₂, prowadzi do istotnego wzrostu energii fononu A*(Se-S) o symetrii drgania prostopadłej do płaszczyzny pojedynczej warstwy [B6, H4, H5].

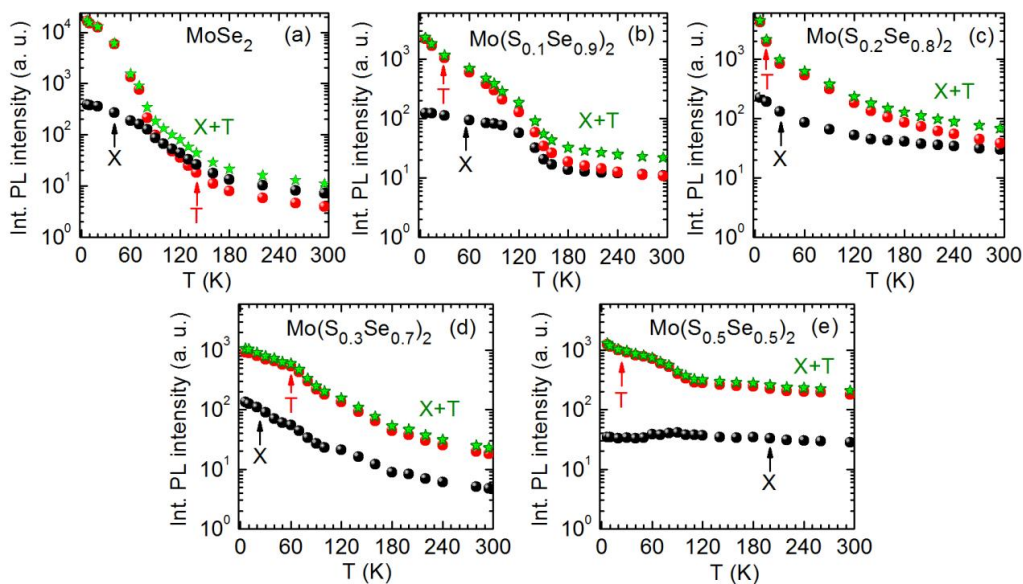
Rysunek 3.1 (a) przedstawia ewolucję widm rozpraszania Ramana mono-warstw Mo(S_ySe_{1-y})₂ dla zmiennego składu y od 0.1 do 0.5 w $T = 295$ K. Dla binarnego MoSe₂ można rozróżnić dwa mody drgań A'₁ oraz E' o energiach (liczbach falowych) równych odpowiednio 29.8 meV (240.6 cm⁻¹) oraz 35.4 meV (286 cm⁻¹). Wzrost zawartości molowej siarki do 0.1 prowadzi do charakterystycznego rozszczepienia fononu A'₁ (Se-Se) na dwie grupy drgań oznaczonych jako A'₁ (Se-Se) i A* (Se-S), których ewolucja energii i intensywności w funkcji rosnącej zawartości siarki y przejawia odmienny charakter. Drganie A'₁ (Se-Se) odpowiada konfiguracji atomów Se-Se i wraz ze wzrostem składu y przesuwa się w kierunku niższych energii z jednoczesnym spadkiem intensywności i charakterystycznym poszerzeniem linii ramanowskiej. Na podstawie pomiarów polaryzacyjnie rozdzielonych widm Ramana kryształów objętościowych Mo(S_ySe_{1-y})₂ dla całego zakresu składów y od 0 do 1 wiadomo, że drganie A'₁ (Se-Se) znika z widm Ramana powyżej zawartości siarki $y = 0.5$ [B6]. W przypadku grupy A*(Se-S) można rozróżnić co najmniej trzy mody drgań, przesuujące się stopniowo w kierunku wyższych energii wraz ze wzrostem składu y . Są one bardzo dobrze rozróżnialne dla składów $y = 0.1$ i $y = 0.2$. Odpowiada to sytuacji, kiedy konfiguracje sześciu atomów siarki i selenu wokół atomu molibdenu, takie jak 2Se₂+ 1SeS, 2Se₂ + 1S₂ oraz 1Se₂+2SeS są najbardziej prawdopodobne [B6]. Jak wiadomo z pomiarów widm Ramana kryształów objętościowych [B6], grupa drgań A*(Se-S) jest widoczna w widmach rozpraszania dla składów z przedziału $0 < y < 1$. Drganie to jest zatem charakterystyczne dla kryształów mieszanych i potwierdza obecność co najmniej jednej różnej pary atomów S-Se związanej z atomem molibdenu w układzie piramidy trygonalnej. Polaryzacyjnie rozdzielone widma Ramana pokazują, że drgania A'₁ (Se-Se, S-S) oraz A* (Se-S) zachowują polaryzację fononu A'₁ taką jak w związkach binarnych: MoSe₂ i MoS₂ [43]. Rysunek 3.1 (b)- (c) przedstawia porównanie rozdzielonych polaryzacyjnie widmach Ramana ($\sigma^+\sigma^+$, $\sigma^+\sigma^-$) zmierzonych odpowiednio dla pojedynczych warstw MoSe₂ oraz Mo(S_{0.3}Se_{0.7})₂.

W celu określenia wpływu zmiany składu y w przedziale od 0 do 0.5 na własności optyczne pojedynczych warstw Mo(S_ySe_{1-y})₂ przeprowadziłam porównawcze badania fotoluminescencji i kontrastu odbicia w szerokim zakresie temperatur od 7 K do 295 K. Rysunek 3.2 (a) – (f) przedstawia zestawienie widm fotoluminescencji i kontrastu odbicia monowarstw MoSe₂, Mo(S_{0.3}Se_{0.7})₂ oraz Mo(S_{0.5}Se_{0.5})₂ dla temperatur $T = 7$ K i $T = 120$ K. Dla wszystkich badanych próbek w widmach optycznych można zaobserwować ekscyton (X) i trion (T), odseparowane energetycznie o 30 meV, co odpowiada energii wiązania

trionu. Ponadto wspólną cechą wszystkich widm fotoluminescencji zmierzonych w temperaturze $T = 7$ K jest większa intensywność emisji trionu niż neutralnego ekscytonu. Natomiast w temperaturze $T = 120$ K dla pojedynczej warstwy MoSe_2 intensywność emisji trionu maleje względem ekscytonu, a dla składów $y = 0.3$ i $y = 0.5$ trion wciąż dominuje w widmie fotoluminescencji.

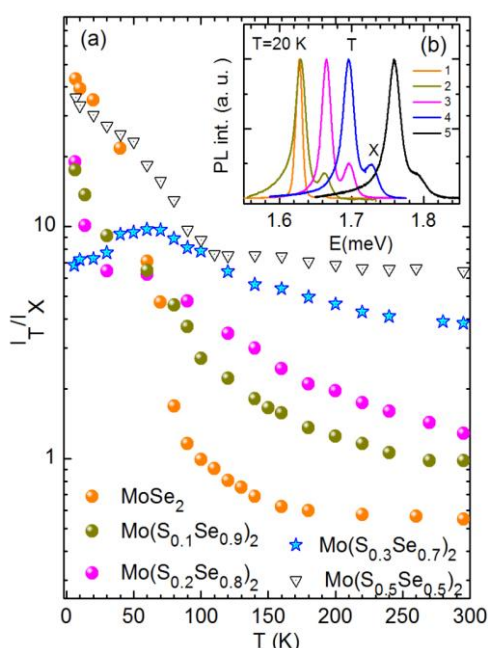


Rys. 3.2 Przykłady porównawczych widm fotoluminescencji i kontrastu odbicia zmierzone w $T = 7$ K i $T = 120$ K dla pojedynczych warstw: (a) - (b) MoSe_2 , (c) - (d) $\text{Mo}(\text{S}_{0.3}\text{Se}_{0.7})_2$, (e) - (f) $\text{Mo}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$.



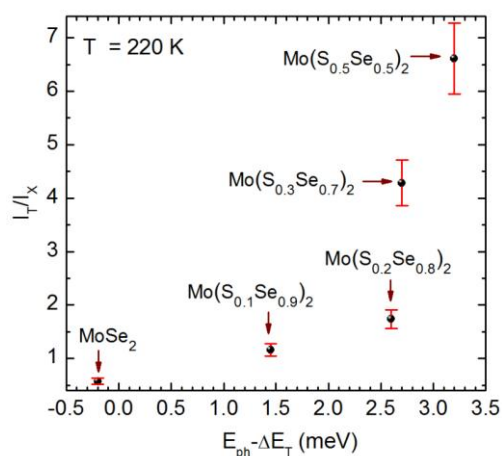
Rys. 3.3 Intensywność emisji ekscytonów, trionów oraz całkowita intensywność fotoluminescencji w funkcji zmiennej temperatury dla pojedynczych warstw $\text{Mo}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ dla składów: (a) $y = 0$, (b) $y = 0.1$, (c) $y = 0.2$, (d) $y = 0.3$, (e) $y = 0.5$.

Szczegółowe zestawienie zależności intensywności emisji ekscytonu i trionu oraz całkowitej intensywności emisji wszystkich badanych warstw w funkcji temperatury od 7 K do 295 K przedstawione jest na Rys. 3.3 (a) –(e). Jak widać z rysunków, intensywność emisji ekscytonu i trionu maleje stopniowo w funkcji rosnącej temperatury dla każdej z próbek, jednak z istotnie różną tendencją dla poszczególnych składów y . W przeciwieństwie do binarnego MoSe_2 , dla którego powyżej 120 K intensywność ekscytonu minimalnie przekracza intensywność trionu, dla wszystkich związków trójskładnikowych, w reżimie wysokich temperatur, trion dominuje w widmach fotoluminescencji. Dla składu $y = 0.3$ (Rys. 3.3 (d)) intensywność linii emisyjnych X i T maleje w funkcji rosnącej temperatury z podobną tendencją. Dla składu $y = 0.5$ (Rys. 3.3 (e)) intensywność trionu w $T = 120$ K jest około 4.5 razy mniejsza niż w 7 K, podczas gdy intensywność ekscytonu jest praktycznie stała w całym zakresie temperatur.



Rys. 3.4 (a) Zależność stosunku intensywności I_T/I_X w funkcji temperatury dla pojedynczych warstw $\text{Mo}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$. (b) Widma fotoluminescencji pojedynczych warstw $\text{Mo}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ w $T = 20$ K: 1 – MoSe_2 , 2 – $\text{Mo}(\text{S}_{0.1}\text{Se}_{0.9})_2$, 3 – $\text{Mo}(\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_2$, 4 – $\text{Mo}(\text{S}_{0.3}\text{Se}_{0.7})_2$, 5 – $\text{Mo}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$.

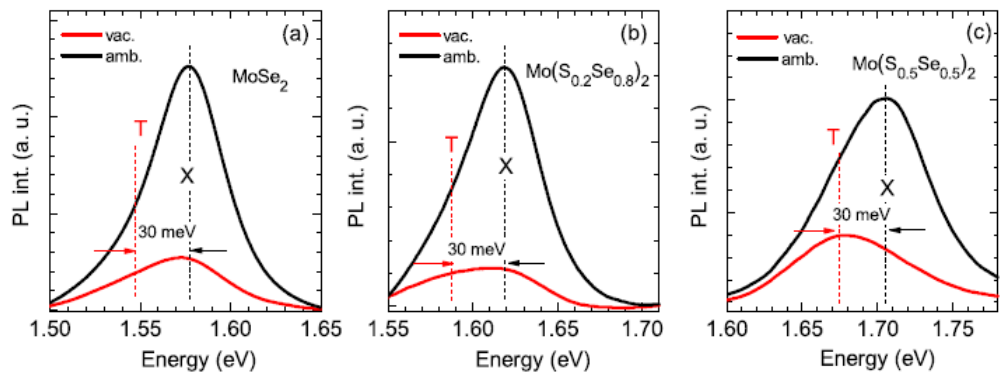
Opisane różnice są bardzo dobrze odzwierciedlone na Rys. 3.4, który przedstawia temperaturową ewolucję stosunku intensywności emisji trionu do ekscytonu I_T/I_X . W niskich temperaturach, poniżej 100 K, dla wszystkich związków trójskładnikowych $\text{Mo}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ intensywność trionu jest znacznie większa niż ekscytonu, jednak bez widocznej korelacji pomiędzy wartością współczynnika I_T/I_X a rosnącą zawartością siarki y . Natomiast w wysokich temperaturach, powyżej 100 K, wartość współczynnika I_T/I_X dla wszystkich związków mieszanych jest znacznie większa niż dla binarnego MoSe_2 oraz stopniowo rośnie w funkcji rosnącego składu y . Wzrost wartości współczynnika I_T/I_X jest ściśle



Rys. 3.5 Zależność stosunku intensywności I_T/I_X w funkcji różnicy energii $E_{\text{ph}} - \Delta E_T$ w $T = 220$ K

skorelowany ze wzrostem energii fononu optycznego $A^*(\text{Se-S})$ w pojedynczych warstwach $\text{Mo}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$.

Wzrost intensywności emisji trionu wraz ze wzrostem składu molowego y w pojedynczych warstwach $\text{Mo}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ został przypisany dwóm efektom. Po pierwsze, wraz ze wzrostem zawartości siarki y obserwujemy wzrost energii fononu optycznego od $E_{\text{ph}} = 29.8$ meV dla binarnego MoSe_2 do $E_{\text{ph}} = 33.2$ meV dla trójskładnikowego $\text{Mo}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$, co prawdopodobnie prowadzi do silniejszego sprzężenia ekscyton – trion w wyniku wymiany fononu optycznego A^* , którego energia jest większa niż energia wiązania trionu (Rys.3.1 (a)), tak jak w przypadku monowarstw WSe_2 i WS_2 [38, H1]. Wzmocnieniem tej interpretacji jest analiza przedstawiona na Rys. 3.5. Dla niewielkich zawartości siarki $y \leq 0.2$ obserwujemy prawie liniowy wzrost wysokotemperaturowego (220 K) stosunku intensywności I_T/I_X w funkcji różnicy energii fononu optycznego A^* i energii wiązania trionu ($E_{\text{ph}} - \Delta E_T$). Drugim mechanizmem odpowiedzialnym za stabilny wzrost intensywności trionu w widmach fotoluminescencji warstw $\text{Mo}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ jest rosnąca, wraz ze składem y , koncentracja dwuwymiarowego gazu elektronów. Jest to widoczne na rys. 3.5 jako nagły wzrost stosunku intensywności emisji I_T/I_X dla $y \leq 0.3$. Jednoczesny wzrost koncentracji dwuwymiarowego gazu elektronów w $\text{Mo}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ wraz ze wzrostem zawartości siarki y manifestuje się, także w widmach fotoluminescencji i kontrastu odbicia, jako względny wzrost amplitudy przejścia optycznego odpowiadającego kompleksowi naładowanemu (Rys. 3.2). Jest to również spójne z wcześniejszymi obserwacjami, dotyczącymi odmiennych własności optycznych pojedynczych warstw MoSe_2 i MoS_2 , podyktowanymi głównie różną koncentracją dwuwymiarowych nośników [H6], która dla siarczków jest dwa rzędy wyższa niż dla selenków [4, 16].



Rys. 3.6 Widma fotoluminescencji w $T = 295$ K zmierzone w warunkach normalnych (kolor czarny) oraz w próżni (kolor czerwony) dla warstw: (a) MoSe_2 , (b) $\text{Mo}(\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_2$, (c) $\text{Mo}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$.

Do jakościowego przedstawienia tych różnic wykorzystałam ponownie metodę polegającą na pomiarze widm fotoluminescencji w $T = 295$ K, w warunkach normalnych oraz w warunkach wysokiej próżni, gdzie samoistna koncentracja dwuwymiarowego gazu jest odpowiednio zmniejszona i zwiększona w wyniku

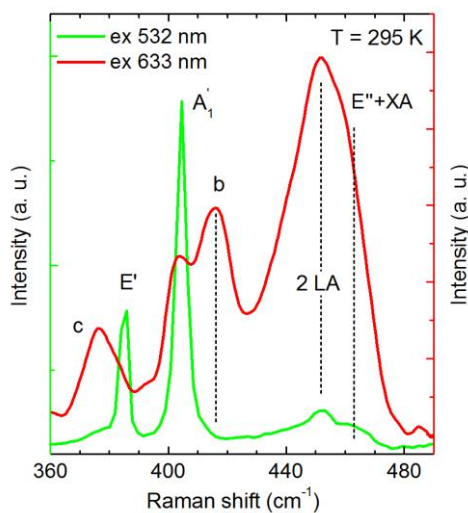
różnej ilości cząsteczek H_2O i O_2 zaadsorbowanych na powierzchni dwuwymiarowych warstw. Zgodnie z przewidywaniami, w warunkach normalnych dla pojedynczych warstw MoSe_2 , $\text{Mo}(\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_2$ oraz $\text{Mo}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ maksimum intensywności fotoluminescencji odpowiada energii ekscytonu, natomiast w próżni maksimum intensywności emisji przesuwają się stopniowo od ekscytonu (MoSe_2) do trionu ($\text{Mo}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$) w funkcji rosnącej zawartości siarki y . Efekt ten potwierdza wzrost koncentracji gazu elektronów wraz ze wzrostem składu molowego y .

4) Badania rezonansowych widm rozpraszania Ramana w pojedynczej warstwie MoS_2 .

Pojedyncze warstwy DCMP to szczególny układ dwuwymiarowy umożliwiający badanie zjawisk fizycznych i efektów opartych na procesach drugiego rzędu, związanych z rezonansowym rozpraszaniem wzbudzonych elektronów przez fonony z dwuwymiarowej strefy Brillouina [44, 49].

Technika rezonansowego rozpraszania Ramana jest powszechnie stosowana do studiowania oddziaływań typu elektron- fonon oraz elektronowej struktury pasmowej w półprzewodnikach. Obserwacja procesów drugiego rzędu w widmie rozpraszania Ramana istotnie zależy od energii pobudzenia, która jest zwykle dopasowywana do energii odpowiadającej między- pasmowym przejściom optycznym [49].

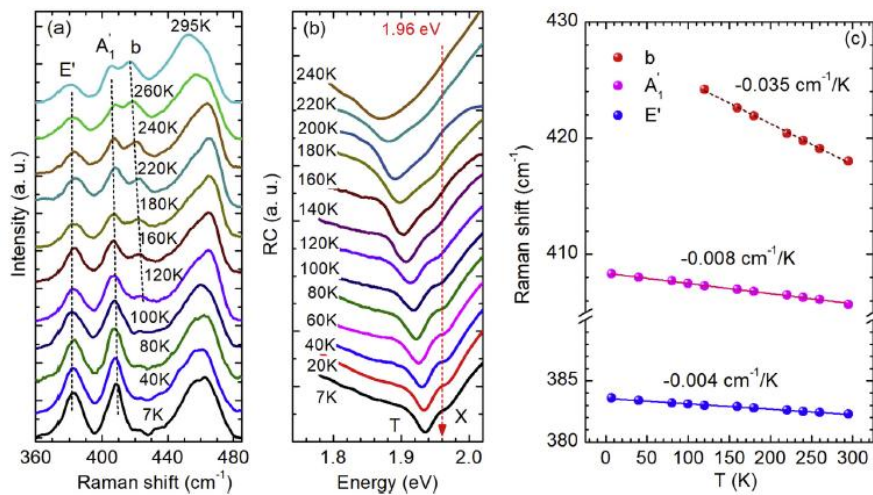
Celem pracy [H3] było zbadanie wpływu koncentracji dwuwymiarowych nośników ładunku na oddziaływanie elektron- fonon w rezonansowych pomiarach widm rozpraszania Ramana w monowarstwach MoS_2 . Zostało to pokazane na przykładzie dyspersji modu b i jej zależności od koncentracji dwuwymiarowych elektronów. Koncentracja elektronów była zmieniana poprzez zmianę warunków otoczenia (warunki normalne i próżnia).



Rys. 4.1 Porównanie widm rozpraszania Ramana monowarstwy MoS_2 , w warunkach normalnych, w $T = 295 \text{ K}$, przy pobudzeniu rezonansowym (633 nm, kolor czerwony) i nierezonansowym (532 nm, kolor zielony).

Rysunek 4.1 przedstawia porównanie widm rozpraszania Ramana dla pojedynczej warstwy MoS_2 w $T = 295 \text{ K}$, przy pobudzeniu nierezonansowym (532 nm) i rezonansowym (633 nm). Przy pobudzeniu długością fali 532 nm (2.33 eV) w widmie Ramana dominują podstawowe fonony optyczne: E' oraz A'_1 o lic-

bach falowych odpowiednio 384 cm^{-1} 406 cm^{-1} . Dla wartości liczby falowej około 460 cm^{-1} obserwujemy szerokie, asymetryczne pasmo o niskiej intensywności, powszechnie interpretowane jako proces drugiego rzędu, który jest złożeniem dwóch fononów akustycznych LA z punktu M dwuwymiarowej strefy Brillouina [49]. Istnieje jednak inna interpretacja tego pasma, zaproponowana przez Carvalho i in. [44], proponująca że jest to efekt różnych procesów drugiego rzędu z udziałem fononów akustycznych LA z punktów K i M dwuwymiarowej strefy Brillouina oraz fononów akustycznych LA w pobliżu tych punktów. Przy pobudzeniu długością fali 633 nm (1.96 eV) widmo rozpraszania Ramana staje się bardziej skomplikowane ze względu na pojawienie się dodatkowych cech *c* i *b* związanych z procesami drugiego rzędu. Rośnie także intensywność innych procesów drugiego rzędu. Mody *b* i *c* zostały zaobserwowane także we wcześniejszych badaniach rezonansowych widm Ramana kryształów objętościowych MoS₂ [50, 51]. Niedispersyjny mod *c* został opisany jako fonon poprzeczny E^2_{1u} z punktu Γ [51]. Natomiast dispersyjny mod *b*, pojawiający się w widmach Ramana przy pobudzeniu energiami odpowiadającymi przejściom ekscytonowym A i B, został zinterpretowany, jako dwu-fononowy proces rozpraszania polarytonu ekscytonowego przez dispersyjny fonon kwazi-akustyczny oraz niedispersyjny fonon optyczny E^2_{1u} z punktu Γ w kierunku osi *c* [50]. Obecność pasm *b* i *c* w rezonansowych widmach rozpraszania Ramana pojedynczych warstw MoS₂ [44, 52] wyklucza jednak zaproponowane wcześniej interpretacje. Livneh i Spanier [52], na podstawie badań rezonansowych widm Ramana warstw MoS₂, zasugerowali, że mod *b* jest wynikiem procesu drugiego rzędu z udziałem fononów akustycznych LA i TA z punktu K, co zostało również potwierdzone w ostatniej pracy Carvalho i in. [44], natomiast mod *c* jest kombinacją fononów akustycznych z punktów K i M.



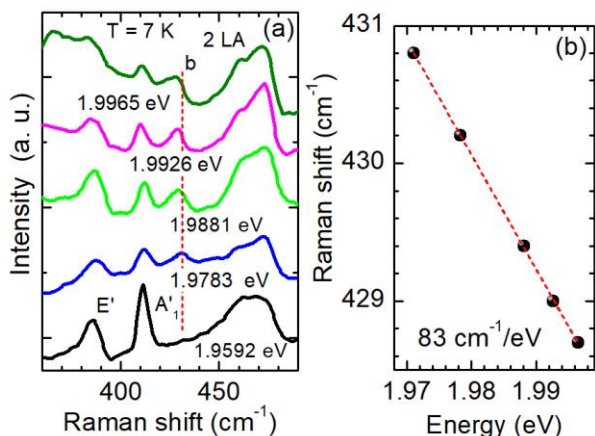
Rys. 4.2 (a) Ewolucja widm Ramana pojedynczej warstwy MoS₂ w funkcji zmiennej temperatury. (b) Ewolucja widm kontrastu odbicia MoS₂ w funkcji zmiennej temperatury. (c) Ewolucja liczby falowej (energii) modów A'₁, E' i b w funkcji zmiennej temperatury.

W celu zbadania dyspersji modu b w różnych warunkach otoczenia, przeprowadziłam pomiary widm rozpraszania Ramana w pojedynczej warstwie MoS₂ przy stałym pobudzaniu rezonansowym (1.96 eV) w funkcji zmiennej temperatury od 7 do 295 K (Rys. 4.2 (a)). Przy energii pobudzania 1.96 eV, dla temperatur poniżej 100 K mod b nie został zaobserwowany w widmie rozpraszania Ramana. Pojawił się natomiast powyżej 100 K, co jest bezpośrednio skorelowane z dopasowaniem energii pobudzania do energii stanu podstawowego ekscytonu A (X). Jest to dobrze widoczne na Rys. 4.2 (b), przedstawiającym ewolucję widm kontrastu odbicia w odpowiednim zakresie temperatur. W widmach tych rozróżniamy dwa charakterystyczne przejścia optyczne interpretowane jako neutralny ekscyton (X) i trion (T). Ze względu na dużą koncentrację dwuwymiarowych elektronów w warstwie MoS₂ [H4, H6] rezonans trionu jest dominujący i dobrze rozróżnialny w całym zakresie temperatur. Wraz ze wzrostem temperatury oba przejścia optyczne przesuwają się w kierunku niższych energii (Rys. 4.2 (b)). Gdy energia pobudzania widm Ramana (1.96 eV) przekracza energię ekscytonu X, intensywność modu b wzrasta i jest on dobrze rozróżnialny w widmach Ramana. Zależność liczby falowej modów E', A'₁ i b od temperatury przedstawiona jest na rysunku 4.2 (c). Temperaturowe współczynniki zmian wartości liczby falowej drgań podstawowych E' i A'₁ wynoszą odpowiednio -0.004 cm⁻¹/K i -0.008 cm⁻¹/K. Dla modu b wartość ta jest znacznie większa i wynosi -0.035 cm⁻¹/K, co potwierdza jego dyspersyjność i silną zależność od względnej różnicy energii pobudzania i energii ekscytonu X.

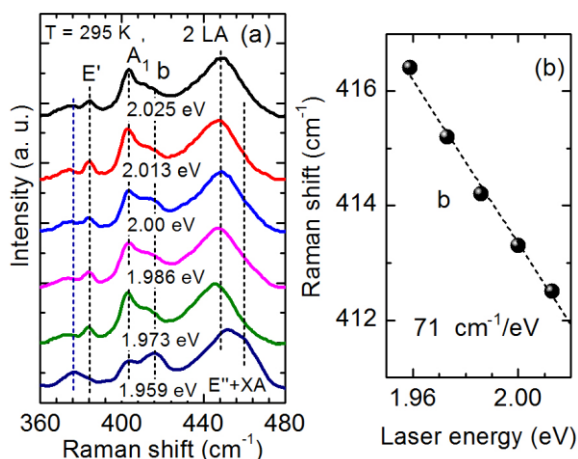
Dyspersyjność pasma b została także scharakteryzowana w pomiarach widm Ramana w funkcji energii pobudzania, dostrajanej do energii rezonansu ekscytonowego X widocznego w widmie kontrastu odbicia (1.964 eV) w zakresie od 1.9592 eV do 1.9965 eV w T = 7 K (Rys. 4.3). Jak widać na rys. 4.3 (a), dla energii pobudzania poniżej energii rezonansu ekscytonowego X mod b jest niewidoczny. Powyżej tej wartości mod b pojawia się w widmie dla liczby falowej równej 430 cm⁻¹. Stopniowe zwiększanie energii pobudzania w zakresie od 1.9783 do 1.9965 eV prowadzi do ewolucji pasma b w kierunku niższych wartości liczb falowych ze współczynnikiem zmian równym -83 cm⁻¹/eV. Pozycja fononów A'₁ i E' w widmie Ramana nie zależy natomiast od energii pobudzania.

Analogiczne badania widm Ramana zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej, w warunkach normalnych (Rys. 4.4 (a) i (b)). Jak widać z zależności przedstawionej na Rys. 4.4 (b), wartość współczynnika dyspersji modu b ($\delta\omega/\delta E$) wyniosł -71 cm⁻¹/eV. Co ciekawe, wartości -83 cm⁻¹/eV i -71 cm⁻¹/eV, otrzymane odpowiednio dla T = 7 K w próżni i T = 295 K w warunkach normalnych, są porównywalne z wartością otrzymaną w pracy Sekine i in. [50] dla objętościowego kryształu MoS₂ w T = 7 K równą -80 cm⁻¹/eV. Otrzymane przeze mnie wartości są prawie dwa razy większe niż wartość otrzymana dla pojedynczej warstwy MoS₂ w pracy Carvalho i in. (-40 cm⁻¹/eV) [44]. Wyrażne różnice dyspersji pasma b w przypadku badanych monowarstw MoS₂ są poddyktowane prawdopodobnie różną koncentracją gazu dwuwymiarowych elek-

tronów, spowodowaną różną ilością defektów sieci krystalicznej, powstałych chociażby w trakcie procesu eksfoliacji mechanicznej. Otrzymane wyniki wskazują na silną zależność oddziaływania elektron- fonon od gęstości dwuwymiarowego gazu elektronów w pojedynczej warstwie MoS₂. Daje to możliwość kolejnych badań w strukturach monowarstw z kontaktami, gdzie koncentracja dwuwymiarowych nośników jest dokładnie kontrolowana.



Rys. 4.3(a) Ewolucja widm Ramana MoS₂ w funkcji energii pobudzenia w T = 7 K. (b) Zależność liczby falowej modu b od energii pobudzenia.



Rys. 4.4 (a) Ewolucja widm Ramana MoS₂ w funkcji energii pobudzenia w T = 295 K. (b) Zależność liczby falowej modu b od energii pobudzenia.

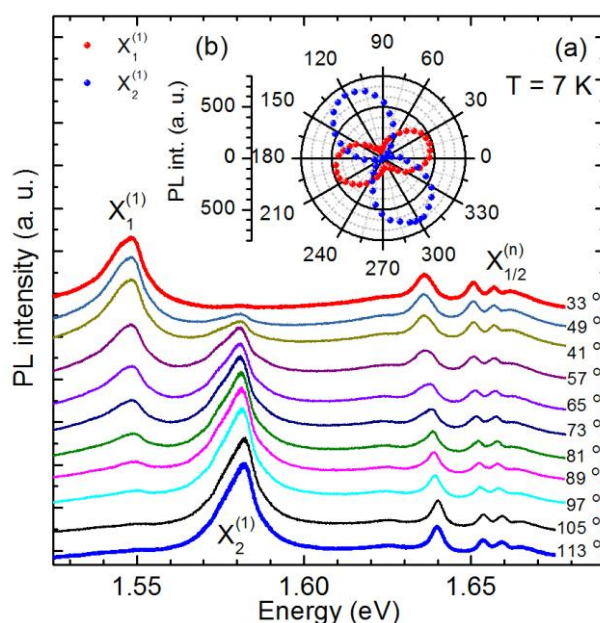
5) Energia wiązania ekscytonu oraz seria Rydberga w warstwowych kryształach ReS₂.

Kryształy ReX₂ (X = S, Se) grupy VII, w przeciwieństwie do DCMP grupy VI takich jak, MoX₂ i WX₂, krystalizują w stabilnej, skręconej strukturze 1T w trójskośnym układzie komórki elementarnej [53-55]. Pojedyncza warstwa ReS₂ składa się z dwuwymiarowej płaszczyzny atomów Re umiejscowionej pomiędzy dwoma płaszczyznami atomów S. Atomy siarki łączą się z atomami renu w układzie skręconego oktaedru, czego rezultatem jest charakterystyczne ułożenie atomów Re związane z formowaniem się łańcuchów wzdłuż osi **b** w płaszczyźnie warstwy [55]. Dystorsja sieci krystalicznej prowadzi do silnej anizotropii własności optycznych i elektrycznych w płaszczyźnie warstwy. Ponadto jak sugerują jedne z pierwszych badań dynamiki sieci krystalicznej, opisana dystorsja skutkuje znacznie słabszym, w porównaniu do półprzewodzących DCMP grupy VI, oddziaływaniem pomiędzy kolejnymi warstwami [56].

W konsekwencji powinno prowadzić to do braku korelacji pomiędzy ilością warstw a zmianą podstawowych własności fizycznych ReS_2 , w tym charakteru przerwy energetycznej. Z drugiej strony, ostatnie badania wskazują na silną zależność energii podstawowych przejść optycznych od grubości dwuwymiarowego kryształu ReS_2 [57]. Kontrowersje dotyczą także charakteru podstawowej przerwy wzbronionej. Niektórzy autorzy sugerują, że podobnie jak w przypadku MoX_2 i WX_2 , przerwa wzbroniona ReS_2 zmienia się ze skośnej na prostą przy pocienianiu do pojedynczej warstwy [58, 59]. Inne badania natomiast pokazują, że niezależnie od ilości warstw ReS_2 jest półprzewodnikiem o prostej przerwie energetycznej w punkcie Γ [56, 60].

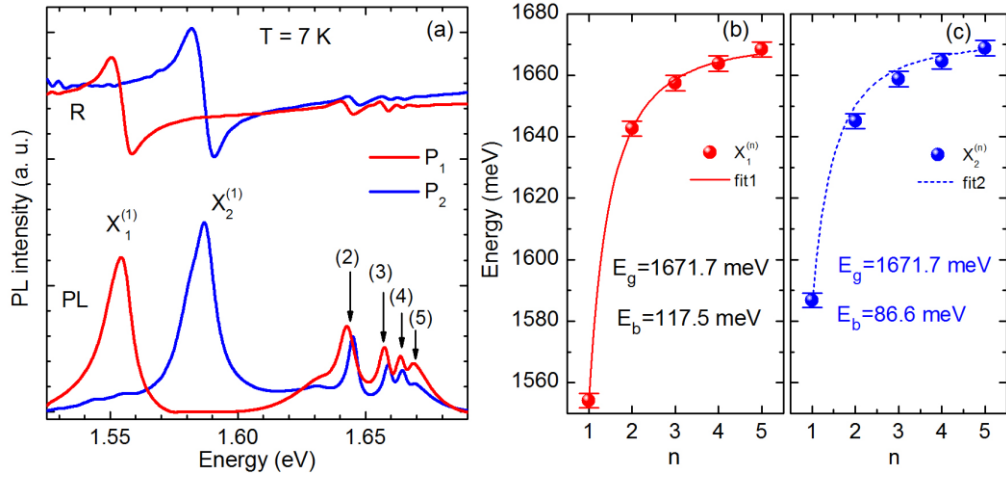
Celem pracy [H2] było wyjaśnienie opisanych aspektów oraz zbadanie natury przejść ekscytonowych widocznych w widmach optycznych kryształów ReS_2 o różnej grubości na podstawie porównawczych badań fotoluminescencji oraz kontrastu odbicia oraz uzupełniających pomiarów pobudzenia fotoluminescencji w niskich temperaturach (7 K). Przeprowadzone zostały również pomiary fotoluminescencji w funkcji pola magnetycznego do $B = 10$ T.

Anizotropia własności optycznych warstwowych kryształów ReS_2 została zbadana w polaryzacyjnie rozdzielonych pomiarach widm fotoluminescencji i kontrastu odbicia w niskich temperaturach. W przypadku fotoluminescencji wiązka pobudzająca o energii 2.330 eV była spolaryzowana kołowo prawoskrętnie (σ^+), natomiast światło emitowane było analizowane w polaryzacji liniowej względem wyróżnionej osi \mathbf{b} , dla kąta polaryzacji α zdefiniowanego przez wektor natężenia pola elektrycznego \mathbf{E} i oś \mathbf{b} w przedziale od 30° do 120° . Rezultaty przedstawione są na Rys. 5.1 (a).



Rys. 5.1 (a) Polaryzacyjnie rozdzielone widma fotoluminescencji litego kryształu ReS_2 . (b) Całkowita intensywność emisji ekscytonów X_1 i X_2 w funkcji kąta polaryzacji α .

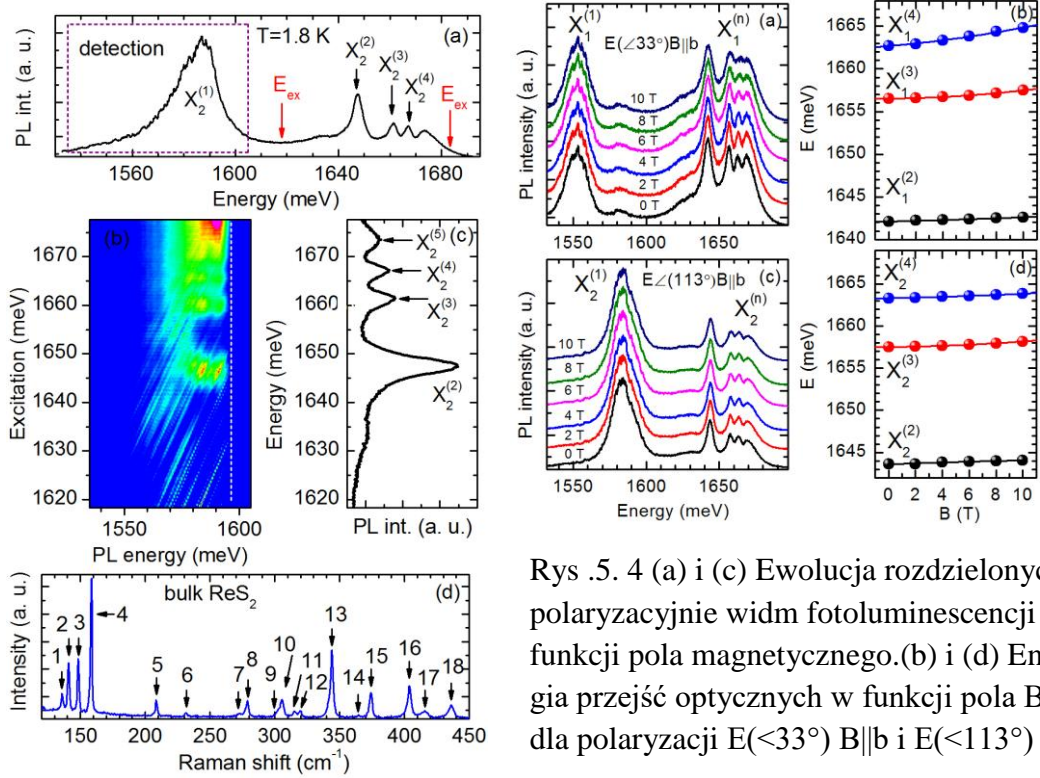
W niskoenergetycznej części widm fotoluminescencji przedstawionych na Rys. 5.1 (a) rozróżniamy dwa przejścia optyczne przypisane stanom podstawowym ekscytonów $X_1^{(1)}$ i $X_2^{(1)}$. Ich względna intensywność emisji istotnie zależy od analizowanego kąta polaryzacji wyznaczonego przez wektor \mathbf{E} , co świadczy o ich odmiennej polaryzacji względem wyróżnionej osi kryształu \mathbf{b} . W obszarze wyższych energii obserwujemy kolejne linie emisyjne przypisane odpowiednio stanom wzbudzonym ekscytonów $X_1^{(1)}$ i $X_2^{(1)}$.



Rys. 5.2 (a) Zestawienie widm fotoluminescencji i odbicia kryształu objętościowego ReS₂ dla dwóch przeciwnych konfiguracjach polaryzacji liniowej $\mathbf{E}(33^\circ)\mathbf{b}$ i $\mathbf{E}(113^\circ)\mathbf{b}$. (b) i (c) Energie przejścia serii ekscytonowej $X_1^{(n)}$ i $X_2^{(n)}$ w funkcji głównej liczby kwantowej n .

W celu precyzyjnego rozróżnienia pomiędzy dwiema seriami stanów wzbudzonych ekscytonów ($n = 2 - 5$) na Rys 5.2 (a) przedstawiono widma fotoluminescencji i odbicia w przeciwnych konfiguracjach polaryzacji liniowych, w których wkład do widm optycznych mają tylko przejścia $X_1^{(n)}$ lub $X_2^{(n)}$. Na podstawie analizy ewolucji intensywności emisji stanów $X_1^{(1)}$ i $X_2^{(1)}$ w funkcji kąta polaryzacji α (Rys. 5.1 (b)) widać, że warunki te są spełnione dla kątów polaryzacji równych 33° (kolor czerwony) i 113° (kolor niebieski), co odpowiada wygaszeniu serii $X_2^{(n)}$ oraz $X_1^{(n)}$. Zależność energii odpowiadającej maksymalnej intensywności poszczególnych linii emisyjnych serii $X_1^{(n)}$ i $X_2^{(n)}$ w funkcji głównej liczby kwantowej n przedstawiona jest na Rys. 5.2 (b) i (c). W celu obliczenia przerwy wzbronionej oraz energii wiązania ekscytonów X_1 i X_2 dane eksperymentalne zostały dopasowane formułą opisującą energię wiązania n -tego stanu wzbudzonego trójwymiarowego (3D) ekscytonu Wanniera [61]: $E_b^{(n)} = E_g - R^*_y/n^2$, gdzie E_g to przerwa wzbroniona i R^*_y to stała Rydberga. Na podstawie przewidywań teoretycznych [62], w powyższym modelu zostało założone, że ekscytony X_1 i X_2 związane są z tą samą przerwą wzbronioną E_g . Wartość przerwy wzbronionej otrzymana z powyższego dopasowania to 1671.7 meV, natomiast kulombowska energia wiązania ekscytonów X_1 i X_2 wyniosła odpowiednio 117.5 meV i 86.6 meV. Korzystając z zależności $E_b/R^*_y =$

m_{ex}/ε^2 i $a_{ex}/a_H = \varepsilon/m_{ex}$ obliczono efektywny promień Bohra rzędu ~ 1 nm dla obu ekscytonów. Masy efektywne ekscytonów X_1 i X_2 wynosiły odpowiednio $0.33m_e$ i $0.39m_e$ i zostały obliczone z relacji $1/m_{ex} = 1/m_e + 1/m_h$ dla wartości tensora masy efektywnej elektronu i dziury znanych z literatury [60, 63]. Stałe dielektryczne otrzymane dla wyróżnionych kierunków względem osi \mathbf{b} wyniosły odpowiednio $\varepsilon_1 = 6.2$ i $\varepsilon_2 = 7.8$.



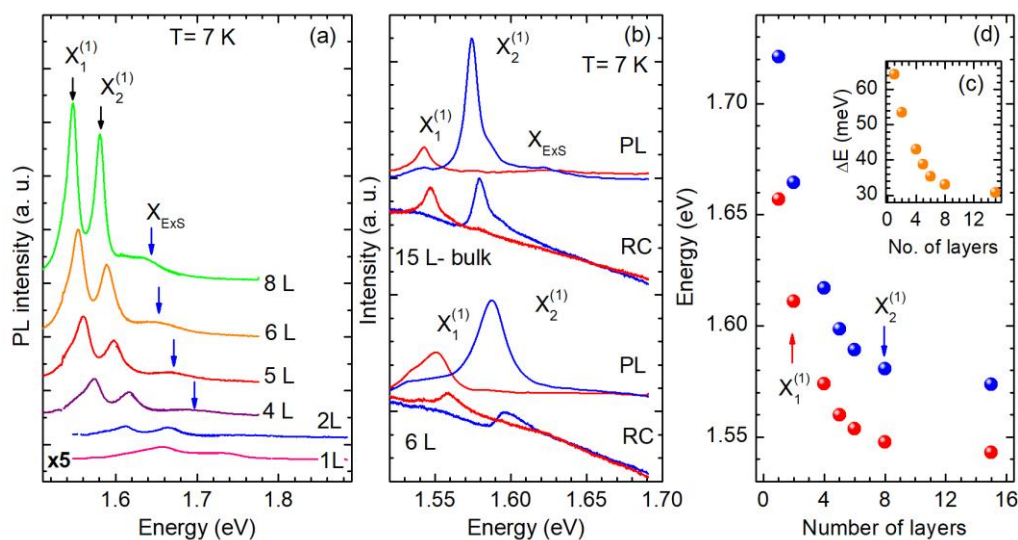
Rys .5. 4 (a) i (c) Ewolucja rozdzielonych polaryzacyjnie widm fotoluminescencji w funkcji pola magnetycznego.(b) i (d) Energia przejść optycznych w funkcji pola B dla polaryzacji $E(\langle 33^\circ \rangle B \parallel \mathbf{b})$ i $E(\langle 113^\circ \rangle B \parallel \mathbf{b})$

Rys .5. 3 (a) Widmo fotoluminescencji w polaryzacji liniowej $\mathbf{E}(113^\circ) \parallel \mathbf{b}$ w $T = 1.8$ K. (b) Widma fotoluminescencji w polaryzacji $\mathbf{E}(113^\circ) \parallel \mathbf{b}$ pobudzone energiami E_{ex} w zakresie od 1620 meV do 1682 meV (c) Widmo fotoluminescencji w obszarze energetycznym stanów wzbudzonych ekscytonu X_2 . (d) Widmo rozpraszania Ramana.

W celu potwierdzenia interpretacji dotyczącej serii linii emisyjnych jako stanów wzbudzonych ekscytonów X_1 i X_2 zostały przeprowadzone uzupełniające badania pobudzania luminescencji w $T = 1.8$ K. Rysunek 5.3 (a) przedstawia rozdzielone polaryzacyjnie ($\mathbf{E}(113^\circ) \parallel \mathbf{b}$) widmo luminescencji dla wybranej serii $X_2^{(n)}$, gdzie przerywaną linią zaznaczony jest obszar detekcji odpowiadający energii stanu podstawowego ekscytonu $X_2^{(1)}$ od 1535 do 1605 meV. Zakres energii pobudzania E_{ex} od 1619 do 1676 meV wyznaczony jest przez czerwone strzałki i odpowiada energii stanów wzbudzonych dla głównych liczb kwantowych $n=2-5$. Profil luminescencji odpowiadający obszarowi detekcji dla energii pobudzania przedstawiony jest w formie kolorowej mapy intensywności emisji na Rys. 5. 3 (b). Porównanie widm pobudzania luminescencji i standardowej luminescencji na Rys. 5.3 (b) i (c) pokazuje, że serie linii emisyjnych

odpowiadają sobie energetycznie, co potwierdza zaproponowaną interpretację związaną z serią widmową Rydberga. Dla energii pobudzenia mniejszych niż energia pierwszego stanu wzbudzonego ($X_2^{(2)}$), nie zaobserwowano wydajnej emisji, ale wyróżniono linie ramanowskie. Dla porównania Rys. 5.3 (d) przedstawia nierezonansowe i niespolaryzowane widmo rozpraszania Ramana objętościowego kryształu ReS_2 w zakresie $120 - 450 \text{ cm}^{-1}$, gdzie wyróżniamy 18 aktywnych optycznie modów drgań [56, 64].

Badania luminescencji objętościowych kryształów ReS_2 w funkcji zmiennego pola magnetycznego do 10 T zostały przeprowadzone w konfiguracji Voigta [65], gdzie wektor pola magnetycznego \mathbf{B} był skierowany wzdłuż kierunku wyróżnionej osi \mathbf{b} ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$). Przykłady widm luminescencji dla wybranych wartości pola magnetycznego, w dwóch, wyróżnionych polaryzacjach liniowych $\mathbf{E}(33^\circ)\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ i $\mathbf{E}(113^\circ)\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ przedstawione są odpowiednio na Rys. 5.4 (a) i (c). Przesunięcie energii emisji (ΔE) stanów podstawowych ekscytonów $X_1^{(1)}$ i $X_2^{(1)}$ związane ze zmianą pola magnetycznego B jest niemierzalne, natomiast zmiana energii emisji stanów wzbudzonych dla największej wartości pola $B = 10 \text{ T}$ jest mniejsza niż 2 meV . Wynik ten potwierdza jedynie dużą energię wiązania ekscytonów $X_1^{(1)}$ i $X_2^{(1)}$. Ze względu na znacznie większą wartość szerokości połówkowej linii spektralnych od ΔE określenie rozszczepienia Zeemana oraz efektywnego g -czynnika nie było możliwe.



Rys .5.5 (a) Ewolucja widm fotoluminescencji w funkcji zmiennej ilości warstw ReS_2 . (b) Przykłady rozdzielonych polaryzacyjnie widm luminescencji i odbicia kryształów ReS_2 o różnej grubości: 15 warstw i 6 warstw. (c) Różnica energetyczna pomiędzy ekscytonami $X_1^{(1)}$ i $X_2^{(1)}$ w funkcji rosnącej liczby warstw ReS_2 . (d) Ewolucja energii emisji ekscytonów $X_1^{(1)}$ i $X_2^{(1)}$ w funkcji rosnącej liczby warstw ReS_2 .

Kolejne badania zostały poświęcone charakteryzacji własności optycznych kryształów ReS_2 o różnej grubości. Rysunek 5.5 (a) przedstawia ewolucję

widm fotoluminescencji w funkcji zmiennej ilości warstw (od 8 warstw do monowarstwy ReS₂). Grubość badanych warstw została określona za pomocą mikroskopu sił atomowych. Dla wszystkich badanych grubości, w niskoenergetycznej części widma fotoluminescencji zaobserwowano dwie charakterystyczne linie emisyjne, które poprzez analogię do kryształów objętościowych, zostały przypisane stanom podstawowym ekscytonu X₁⁽¹⁾ i X₂⁽¹⁾. W odróżnieniu od grubszych kryształów ReS₂, seria stanów wzbudzonych dla obu ekscytonów nie została rozróżniona. Niemniej jednak, po wysokoenergetycznej stronie ekscytonów X₁⁽¹⁾ i X₂⁽¹⁾ w widmie luminescencji zaobserwowano szeroką linię emisyjną E_{Exs}, której energia emisji, podobnie jak stanów X₁⁽¹⁾ i X₂⁽¹⁾, rosła przy pocienianiu do pojedynczej warstwy materiału. Pomimo, że polaryzacja widm optycznych względem osi **b** zostaje zachowana dla cienkich warstw ReS₂ (Rys. 5.5 (b)), intensywność emisji ekscytonów istotnie spada wraz z malejącą grubością kryształu. Kontrastuje to z tendencją obserwowaną dla półprzewodzących DCMP z grupy VI, gdzie wraz z pocienianiem do pojedynczej warstwy zmienia się charakter przerwy wzbronionej ze skośniej (Γ) na prostą (K) [1-12]. Co więcej, malejąca intensywność emisji z pojedynczych warstw ReS₂ odzwierciedla fakt, że siła oscylatora przejść ekscytonowych maleje wraz z grubością kryształu, co przemawia za tym, że prosty charakter przerwy energetycznej w punkcie Γ jest zachowany niezależnie od grubości kryształu ReS₂. Dodatkowo, jak widać z rysunku 5.5 (d), przy ograniczeniu przestrzennym od 15 warstw do monowarstwy następuje wzrost energii emisji ekscytonów X₁⁽¹⁾ i X₂⁽¹⁾ odpowiednio o 114 meV and 146 meV. Jednocześnie rośnie dystans energetyczny (ΔE) między tymi liniami od 30 do 60 meV (Rys. 5.5 (c)). Istotnie odróżnia to kryształy ReS₂ od materiałów warstwowych z grupy VI, dla których zmiana energii emisji stanu podstawowego ekscytonu A jest rzędu dziesiątek meV [19]. Prawdopodobnie jest to wynikiem silniejszego oddziaływania kulombowskiego (elektron – dziura) w punkcie Γ, niż w punkcie K. Ponadto w przypadku DCMP z grupy VI, obliczenia teoretyczne pokazują, że wzrost energii wiązania ekscytonu przy jednoczesnym ograniczeniu przestrzennym do pojedynczej warstwy jest skompensowany przez wzrost przerwy energetycznej. Silna zależność energii stanu podstawowego ekscytonu od ilości warstw widoczna na Rys. 5.5 (d), wskazuje na to, że efekt ten jest słabiej skompensowany w kryształach ReS₂ niż w ściśle dwuwymiarowych MX₂ i WX₂. Dodatkowo w wyniku silnej anizotropii własności optycznych zmiana energii emisji ekscytonów X₁⁽¹⁾ i X₂⁽¹⁾ jest różna.

Podsumowanie osiągnięcia habilitacyjnego

Prace przedstawione w moim osiągnięciu habilitacyjnym dotyczyły zarówno badań naukowych jak i miały aspekt organizacyjno - technologiczny. Skonstruowałam od podstaw oryginalny układ pomiarowy do badań spektroskopii optycznej struktur niskowymiarowych, umożliwiającą równoczesne pomiary widm odbicia, fotoluminescencji, pobudzania fotoluminescencji oraz widm rozpraszania Ramana z mikrome-

trową rozdzielczością przestrzenną, w szerokim zakresie temperatur od 7 do 300 K. Do badań niskotemperaturowych uruchomiłam kriostat pracujący w obiegu zamkniętym helu z niskim poziomem wibracji. Opracowałam metody odseparowywania pojedynczych warstw DCMP za pomocą eksfoliacji mechanicznej przy użyciu taśm adhezyjnych i elastomerów na podłożach SiO₂/Si oraz hBN/SiO₂/Si. Zbadałam fundamentalne własności optyczne dwuwymiarowych warstw DCMP w różnych warunkach otoczenia. Swoje badania skupiałam głównie na studiowaniu efektów wielociałowych, w szczególności oddziaływań elektron - elektron i elektron - fonon. Na podstawie otrzymanych widm optycznych przeprowadziłam analizę różnych kompleksów ekscytonowych, które zinterpretowałam pod względem energii wiązania, ładunku całkowitego (kompleksy neutralne i naładowane) [H4, H5, H6], stopnia lokalizacji przestrzennej (kompleksy prawie swobodne oraz silnie zlokalizowane na defekcie) [H6] oraz konfiguracji spinowo - dolinowej nośników (triony o konfiguracji singletu i tripletu spinowego elektronów) [H5, H6].

Ważnym rezultatem przedstawionych badań było zaobserwowanie w widmach kontrastu odbicia pojedynczych warstw WS₂ dodatkowego rezonansu, znajdującego się po niskoenergetycznej stronie trionu o konfiguracji jedno - dolinowego singletu spinowego elektronów. Rezonans ten został zinterpretowany jako inny rodzaj ujemnego trionu o konfiguracji singletu spinowego elektronów, zajmujących spinowo rozszczipione podpasma o wyższej energii w dwóch nierównoważonych dolinach K^{+/-} [H6]. Zgodnie z moją wiedzą była to jedna z pierwszych obserwacji takiego kompleksu ekscytonowego w widmach kontrastu odbicia pojedynczych warstw WS₂. Wykorzystując możliwość równoczesnych pomiarów widm kontrastu odbicia i luminescencji pokazałam, że pozycja energetyczna tego rezonansu odpowiada pozycji energetycznej przejścia optycznego, interpretowanego w literaturze jako emisja biekscytonu. Na tej podstawie zaproponowałam alternatywną interpretację tego przejścia jako superpozycję emisji trzech kompleksów ekscytonowych: (1) związanego na defekcie ekscytonu, (2) trionu o konfiguracji singletu spinowego elektronów w dwóch różnych dolinach K^{+/-} oraz (3) biekscytonu [H6]. W swoich badaniach pokazałam, że obserwacja superpozycji trzech kompleksów ekscytonowych (L₀, L, XX) w niskotemperaturowych widmach fotoluminescencji istotnie zależy od koncentracji dwuwymiarowego gazu elektronów, która z kolei jest zależna od jakości badanej próbki. Obecnie istnieje w literaturze dodatkowa interpretacja tego przejścia optycznego sugerująca, że jest to wynik oddziaływania plazmon - ekscyton [66]. Pokazuje to, że interpretacja natury poszczególnych przejść optycznych w pojedynczych warstwach WS₂ i WSe₂ wymaga dalszych badań. W swojej pracy badałam również oddziaływania kompleksów ekscytonowych z wzbudzeniami sieci krystalicznej (fononami). W badaniach widm fotoluminescencji i rozpraszania Ramana pokazałam, że energia wiązania dodatkowego elektronu do neutralnego ekscytonu (energia wiązania trionu) jest porównywalna z energią fononu optycznego (A'₁ lub E'). Wykazałam, że silny wzrost intensywności emisji trionu względem ekscytonu wraz ze wzrostem zawartości molowej siarki (do y ≤ 0.5) w kryształach mieszanych Mo(S_ySe_{1-y})₂ jest związany zarówno ze wzrostem siły sprzężenia ekscyton - trion, za pośrednictwem fononu optycznego, którego energia jest odpowiednio dopasowywana poprzez kontrolowaną zmianę składu y, jak i ze wzrostem koncentracji

elektronów w monowarstwie [H4, H5]. Pokazałam również, że silne sprzężenie ekscyton- fonon w monowarstwach DCMP prowadzi do wysokoenergetycznej, wielofononowej „up –konwersji” fotoluminescencji (z ang. up - conversion photoluminescence), która może być wykorzystana w tzw. chłodzeniu laserowym [H1]. Zademonstrowałam to w badaniach ekscytonowej emisji antystokesowskiej z zyskiem energetycznym od 42 do 150 meV, odpowiednio dla niskich (7 K) i wysokich temperatur (295 K) w pojedynczych warstwach WS₂ odseparowanych na podłożach SiO₂/Si oraz hBN/SiO₂/Si. Mechanizm obserwowanego procesu został zinterpretowany jako silne sprzężenie trionu (w tym również stanów z ogona gęstości trionu) i ekscytonu w wyniku oddziaływania z jednym, dwoma lub trzema fononami optycznymi, dla odpowiednio niskich, średnich i wysokich temperatur. Zgodnie z moją wiedzą, była to pierwsza taka obserwacja procesu „up – konwersji” fotoluminescencji z udziałem wielu fononów optycznych w dwuwymiarowych warstwach DCMP. Ponadto badania wykonane w różnych warunkach otoczenia (w warunkach normalnych oraz warunkach wysokiej próżni) pokazały silną zależność tego procesu od koncentracji dwuwymiarowego gazu nośników [H1]. Silna zależność oddziaływania elektron- fonon od koncentracji dwuwymiarowych elektronów została także zademonstrowana w rezonansowych pomiarach widm rozpraszania Ramana pojedynczych warstw MoS₂, przy pobudzaniu energiami dopasowanymi do energii stanu podstawowego ekscytonu. W badaniach tych pokazałam, że dyspersja modu *b* silnie zależy od koncentracji dwuwymiarowych elektronów, zmienianej poprzez zmianę warunków otoczenia (warunki normalne i próżnia). Pokazałam również, że pasmo *b* jest wynikiem procesu rozpraszania drugiego rzędu z udziałem fononów akustycznych LA i TA z punktu K dwuwymiarowej strefy Brillouina. [H3].

Istotna część moich badań została również poświęcona warstwowym kryształom DCMP grupy VII takim jak ReS₂. Są to materiały warstwowe o niskiej symetrii krystalicznej, które w przeciwieństwie do półprzewodzących DCMP grupy VI, krystalizują w stabilnej, skręconej strukturze 1T w trójskośnym układzie komórki elementarnej. Prowadzi to do silnej anizotropii własności optycznych i elektrycznych w płaszczyźnie pojedynczej warstwy, względem wyróżnionej osi **b** kryształu. W badaniach tych skupiłam się głównie na wyjaśnieniu natury przejść ekscytonowych, widocznych w widmach optycznych warstwowym kryształom ReS₂ o różnej grubości [H2]. Na podstawie analizy rozdzielonych polaryzacyjnie widm luminescencji, pobudzania luminescencji i odbicia kryształów objętościowych ReS₂ zaproponowałam interpretację widocznych przejść optycznych jako dwóch serii, polaryzacyjnie rozdzielonych, rydbergowskich linii widmowych trójwymiarowych ekscytonów Wanniera: X₁ i X₂. Porównanie danych eksperymentalnych z modelem teoretycznym pozwoliło na wyznaczenie: (1) przerwy energetycznej równej 1611 meV, (2) energii wiązania ekscytonów X₁ i X₂ równych odpowiednio 117.5 meV i 86.6 meV, (3) efektywnych promieni Bohra rzędu ~ 1 nm dla obu ekscytonów, co jest porównywalne z grubością pojedynczej warstwy ReS₂ rzędu 0.7 nm, (4) stałych dielektrycznych względem wyróżnionej osi **b** kryształu, które wyniosły odpowiednio $\epsilon_1 = 6.2$ i $\epsilon_2 = 7.8$. Ponadto na przykładzie ewolucji widm fotoluminescencji w funkcji zmiennej ilości warstw (od 15 warstw do monowarstwy) pokazałam, że całkowita intensywność emisji przejść eks-

cytonowych maleje stopniowo wraz z pocienianiem kryształu do pojedynczej warstwy. Zaobserwowany efekt rosnącej siły oscylatora przejść ekscytonowych wraz ze wzrostem grubości potwierdza, że kryształy ReS_2 , w odróżnieniu od DCMP grupy VI, zachowują prostą przerwę energetyczną w punkcie Γ niezależnie od grubości.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych.

Osiągnięcia naukowe, które nie stanowią bezpośrednio osiągnięcia habilitacyjnego, a zostały uzyskane po doktoracie, dotyczą badań niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych i można je podzielić na trzy grupy: (a) badania własności optycznych dwuwymiarowych studni kwantowych $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ o różnej szerokości i profilu domieszkowania z dwuwymiarowym gazem dziurowym [I1, I3], (b) badania własności optycznych nanodrutów GaAs/AlAs typu rdzeń- płaszcz (z ang. „core –shell”) [I2], (c) badania własności optycznych i dynamiki sieci dichalkogenków metali przejściowych grupy VI [B1-B6].

Dwuwymiarowe studnie kwantowe $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Po doktoracie kontynuowałam badania dotyczące oddziaływań wielociałowych w dwuwymiarowych układach nośników ładunku w pomiarach spektroskopowych, w silnych polach magnetycznych ($B = 17 \text{ T}$) i niskich temperaturach (2 - 30 K).

Najważniejsze rezultaty dotyczące dwuwymiarowych studni kwantowych GaAs z dwuwymiarowym gazem dziurowym to: (1) zaobserwowanie korelacji pomiędzy stopniem lokalizacji przestrzennej kompleksów ekscytonowych o różnym ładunku całkowitym (X , X^+ , AX^-) a wartością g - czynnika dziury, wchodzących w skład takiego kompleksu [I3], (2) zaobserwowanie trójstopniowego procesu dysocjacji termicznej repliki cyklotronowej dodatniego trionu zlokalizowanego na neutralnym akceptorze ($SU-AX^+$) w badaniach fotoluminescencji w temperaturach od 2 K do 30 K w silnych polach magnetycznych $B = 17 \text{ T}$ [I1].

Z pomiarów polaryzacyjnie rozdzielonych widm fotoluminescencji asymetrycznych studni kwantowych GaAs w silnych polach magnetycznych określiłam wartości efektywnego g czynnika dziur w różnych kompleksach ekscytonowych. Poprzez porównanie otrzymanych wartości g czynnika dziury z wynikami obliczeń teoretycznych realnej struktury dwuwymiarowej (obliczenia: prof. Arkadiusza Wójs, dr hab. Krzysztof Ryczko oraz dr Maciej Kubisa) zauważyłam ścisłą korelację pomiędzy wartością g czynnika dziury a lokalizacją przestrzenną poszczególnych kompleksów ekscytonowych. Wyznaczone eksperymentalnie ewolucje g czynnika dziury w funkcji pola magnetycznego dla prawie swobodnych kompleksów neutralnego i dodatnio naładowanego ekscytonu (X i X^+) wykazywały istotne różnice. Wartość g czynnika dziury w kompleksie neutralnym była dla wszystkich przykładanych pól magnetycznych (0- 23 T) mniejsza niż wartość g czynnika w kompleksie naładowanym. Oba g czynniki dziur rosły ze wzrostem pola magnetycznego i dążyły do stałych wartości w wysokich polach, odpowiednio 0.88 i 1.55 dla X i X^+ . W przypadku neutralnego ekscytonu otrzymana eksperymentalnie ewolucja g - czynnika dziury w funkcji pola magnetycz-

nego była zgodna z otrzymaną w obliczeniach teoretycznych zależnością, która odpowiadała stanom wzbudzonym dziur o charakterze lekko- dziurowym z funkcją obwiedni zlokalizowaną na całej szerokości studni. Otrzymana z eksperymentu wartość g -czynnika dziury z kompleksu naładowanego ekscytonu odpowiadała w przybliżeniu uśrednionej wartości obliczonych teoretycznie g czynników dla stanów podstawowych i wzbudzonych dziur o charakterze ciężko i lekko- dziurowym. Ze względu na to, że funkcja obwiedni ciężkiej dziury jest zlokalizowana bliżej bariery potencjału, otrzymany wynik wskazuje, że stany X^+ i X mają odmienny charakter lokalizacji przestrzennej w obszarze studni kwantowej.

W przeciwieństwie do g czynników dziury stanów X i X^+ , g czynniki stanów ujemnie naładowanych AX^- ($A^- + h + e$), widocznych w niskoenergetycznej części widma fotoluminescencji, malały w funkcji rosnącego pola magnetycznego. Ponadto g czynniki kompleksów AX^- były bardzo duże w małych polach magnetycznych. Wynosiły od 11 do 6, odpowiednio dla kompleksów zlokalizowanych przez zjonizowane akceptory położone na kolejnych płaszczyznach krystalograficznych w barierze.

Na podstawie badań widm magneto-fotoluminescencji symetrycznych studni kwantowych GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$ o szerokości 15 nm z gazem dziurowym w zakresie temperatur od 2 K do 30 K wyznaczyłam procesy dysocjacji termicznej różnych kompleksów ekscytonowych, w szczególności ekscytonów prawie swobodnych i dodatnich trionów silnie zlokalizowanych na akceptorze. Analizując spadek całkowitej intensywności emisji repliki cyklotronowej dodatniego trionu związanego na neutralnym akceptorze w konfiguracji dubletu spinowego dziur ($SU- AX_d^+ = A^- + 3h + e$) zaobserwowałam trzy odrębne procesy dysocjacji termicznej o energiach aktywacji równych $E_1 = 0.8$ meV, $E_2 = 1$ meV i $E_3 = 2.4$ meV. Z porównania tych energii z energiami przejść w widmie fotoluminescencji pokazałam, że dwie pierwsze energie aktywacji odpowiadają procesom dysocjacji kompleksu AX_d^+ na swobodną dziurę (h) i ekscyton związany na neutralnym akceptorze w konfiguracji singletu spinowego dziur (A^0X_s) i w konfiguracji tripletu spinowego dziur (A^0X_t). Trzecia energia aktywacji odpowiada natomiast procesowi dysocjacji kompleksu AX_d^+ na neutralny akceptor (A^0) oraz swobodny trion X^+ .

Z zależności temperaturowej intensywności emisji swobodnych trionów o różnej konfiguracji spinu dziur określiłam energię przejścia pomiędzy stanami „jasnego” X_{tb}^+ i „ciemnego” X_{td}^+ tripletu spinowego dziur równą $\Delta E = 0.28$ meV. Stan „jasny” opisuje przejście dozwolone dipolowo, natomiast stan „ciemny” odnosi się do przejścia zabronionego optycznie, zaobserwowanego w widmie fotoluminescencji dzięki mieszanii się funkcji falowej tego stanu z funkcją falową trionu w konfiguracji spinowej singletu dziur. Wartość temperaturowej energii przejścia ΔE określona z dopasowania funkcją rozkładu Boltzmana odpowiadała różnicy energetycznej tych przejść, wyznaczonej z widma fotoluminescencji.

Nanodruty GaAs/AlAs

Głównym rezultatem moich badań nanodrutów GaAs/AlAs typu rdzeń – płaszcz (z ang. core-shell) była obserwacja rezonansowego sprzężenia dwuwymiarowego gazu dziurowego z drganiami sieci (fononami).

W badaniach optycznych pojedynczych nanodrutów o średnicy rdzenia rzędu 60 nm, pokazałam jak modulowanie struktury płaszcza może prowadzić do bardzo wysokiego, nieintencjonalnego domieszkowania na typ p, skutkującym formowaniem się dwuwymiarowego gazu dziurowego w obszarze złącza rdzeń (GaAs)/płaszcz (AlAs). Pokazałam, że w nanodrucie typu „core - multishell” o sekwencji warstw rdzeń – płaszcz typu GaAs-AlAs/GaAs/AlAs, 1 nm warstwa GaAs umieszczona pomiędzy dwoma warstwami AlAs o grubości 3 nm (tworzącymi razem płaszcz rdzenia z GaAs) działa jak efektywna pułapka domieszek, najprawdopodobniej atomów węgla. W trakcie wzrostu takiej struktury, resztkowy węgiel zatrzymuje się na powierzchni AlAs i zostaje uwięziony w kilku warstwach atomowych GaAs, co prowadzi do formowania się gazu dwuwymiarowych dziur w obszarze rdzenia. Obliczenia teoretyczne struktury elektronowej tych nanodrutów, przeprowadzone dla różnej koncentracji akceptorów uwięzionych w 1 nm warstwie GaAs, (M. Royo, A. Bertoni, G. Goldoni, Institute for Nanoscience, CNR-NANO S3, Modena, Italy) także potwierdziły lokalizację przestrzenną dziur w rdzeniu GaAs, w pobliżu hetero-złącza.

Badania fotoluminescencji w funkcji gęstości mocy pobudzania oraz temperatury potwierdziły dwuwymiarowy charakter nośników biorących udział w rekombinacji promienistej (linie emisyjne powyżej przerwy energetycznej objętościowego GaAs, $E_g = 1.519$ eV). Dodatkowo w badaniach magneto-fotoluminescencji do 22 T zaobserwowałam charakterystyczne mijanie się linii emisyjnych ekscytonów odpowiadających: podstawowemu poziomowi Landaua $n=0$ z repliką fononową (TO) wzbudzonego poziomu Landaua $n = 2$. Rezonansowe oddziaływanie gazu dziurowego z fononami jest charakterystyczne dla struktur niskowymiarowych o dużej koncentracji gazu. Zaobserwowany efekt potwierdza fakt formowania się dwuwymiarowego gazu dziurowego w nieintencjonalnie domieszkowanej strukturze typu „core - multishell”, co stanowi istotną informację dla technologów wytwarzających struktury tego typu.

Półprzewodzące dichalkogenki metali przejściowych z grupy VI.

Badania własności optycznych i dynamiki sieci ściśle dwuwymiarowych kryształów dichalkogenków metali przejściowych z grupy VI rozpoczęłam od scharakteryzowania pojedynczych warstw WS_2 odseparowanych z kryształów objętościowych WS_2 domieszkowanych na typ n i eksfoliowanych na podłożu SiO_2/Si [B6]. Celem pracy było badanie natury przejść optycznych w pojedynczych warstwach WS_2 przy jednoczesnym pobudzaniu dwiema wiązkami lasera o energiach powyżej (2.330 eV) i poniżej (1.44 eV) przerwy wzbronionej WS_2 . Zgodnie z moją wiedzą, były to jedne z pierwszych badań pojedynczych warstw WS_2 , w których koncentracja nadmiarowych elektronów była zmieniana optycznie w wyniku niezależnego pobudzania stanów donorowych położonych kilkaset meV poniżej pasma przewodnictwa. Badania te pokazały,

że niezależnie od pobudzania jedno- i dwuwiązkowego, niskotemperaturowe (4 K) widmo fotoluminescencji struktur $WS_2/SiO_2/Si$ zdominowane jest przez stany ekscytonów zlokalizowanych na defektach (L), a obserwacja ekscytonu i trionu wymaga odpowiedniego przygotowania pojedynczych warstw WS_2 , co pokazałam w kolejnych pracach, przedstawionych jako główne osiągnięcie habilitacyjne [**H1**, **H6**].

Równolegle prowadziłam badania podstawowych własności fizyczne objętościowych kryształów trójskładnikowych na bazie molibdenu o wzorze sumarycznym $Mo(S_ySe_{1-y})_2$ [**B4**, **B5**]. W badaniach tych skupiałam się na określeniu wpływu zmiennego składu y na własności optyczne oraz dynamikę sieci.

Ważnym rezultatem dotyczącym kryształów mieszanych $Mo(S_ySe_{1-y})_2$ była obserwacja oraz wyjaśnienie efektu związanego z rozszczepieniem modu o symetrii drgania prostopadłej do płaszczyzny pojedynczej warstwy (A_{1g}) na dwie grupy drgań $A_{1g}(Se-Se)$ oraz $A^*(Se-S)$ przy małej zmianie składu ($y \leq 0.1$). Odpowiednie mody drgań zostały przyporządkowane do różnych konfiguracji atomów Se i S wokół atomu Mo w układzie piramidy trygonalnej [**B5**]. Zmierzona w rozdzielonych polaryzacyjnie widmach Ramana ewolucja poszczególnych modów drgań w funkcji zmiennego składu y została opisana i porównana z przewidywaniami modelu teoretycznego. Był to model trójatomowego łańcucha liniowego zakładający, że oddziaływanie najbliższych sąsiadów opisane jest stałymi siłowymi zależnymi od składu y . Ponadto pomiary z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego z kontrastem dyfrakcyjnym, w których intensywność obrazu jest wprost proporcjonalna do kwadratu liczby atomowej Z (przy współpracy z National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Japan), pokazały, że rozkład atomów S i Se jest losowy, a zmiana składu y nie wpływa na zmianę heksagonalnej struktury atomowej warstw $Mo(S_ySe_{1-y})_2$.

Badania własności optycznych kryształów objętościowych $Mo(S_ySe_{1-y})_2$ [**B4**] z użyciem technik piezo- odbicia w szerokim zakresie temperatur (25 – 259 K) pokazały, że energia przejść optycznych odpowiadająca ekscytonom A i B zmienia się stopniowo w funkcji rosnącego składu y , sugerując prosty charakter przerwy wzbronionej w całym zakresie składów y . Na podstawie przeprowadzonych badań zostały również określone wartości rozszczepienia spinowego pasma walencyjnego $Mo(S_ySe_{1-y})_2$ rzędu od 253 do 204 meV dla $0 \leq y \leq 1$. Rezultaty te mogą być istotne w zastosowaniu kryształów $Mo(S_ySe_{1-y})_2$ w optoelektronice.

Uczestniczyłam również w badaniach dotyczących wpływu defektów punktowych sieci krystalicznej na własności fizyczne wybranych monowarstw. W pracy [**B3**], za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej z kontrastem optycznym zaobserwowano nową klasę defektów punktowych sieci krystalicznej w pojedynczych warstwach DCMP grupy VI (MX_2 , $M = Mo, W$, $X = Se, S$). Defekty te powstają w wyniku obecności wakansu atomu X i obrotu o 60° trzech par wiązań typu $M - X$ w układzie piramidy trygonalnej. W wyniku kolejnych obrotów par wiązań $M - X$ defekty powiększają się i migrują w sieci krystalicznej, co prowadzi do domieszkowania monowarstw na typ p oraz tworzenia się lokalnego momentu magnetycznego. Obserwacja ewolucji kształtu i wielkości poszczególnych defektów w sieci krystalicznej MX_2

została zasymulowana i potwierdzona przez obliczenia teoretyczne. Wynik ten wydaje się obiecujący pod kątem zastosowań, ponieważ pozwala na kontrolowaną zmianę niektórych własności fizycznych poprzez kreowanie odpowiednich defektów sieci krystalicznej.

W pracy [B1] zostały przeprowadzone porównawcze badania własności optycznych i elektrycznych pojedynczych i kilku warstw MoS₂ odseparowanych na różnych podłożach, takich jak SiO₂/Si i aluminium (Al) oraz dla warstw zawieszonych, gdzie oddziaływanie z podłożem jest silnie zredukowane. Analizując kształt spektralny widm luminescencji zmierzonych w warunkach normalnych oraz względny stosunek intensywności emisji trionu do ekscytonu (I_T/I_X) można jakościowo porównać poziom domieszkowania poszczególnych monowarstw MoS₂. Na podstawie analizy rosnących wartości współczynnika intensywności I_T/I_X , najwyższa koncentracja dwuwymiarowych elektronów została przewidziana dla monowarstw MoS₂ przełożonych na podłoże SiO₂/Si. Znacznie mniejsza koncentracja gazu elektronów została określona dla warstw zawieszonych na wnękach, a najmniejsza dla struktur MoS₂/Al. Obraz ten jest spójny z pomiarami elektrycznymi, gdzie przy użyciu mikroskopii sił atomowych z sondą Kelvina w trybie bezkontaktowym zostały scharakteryzowane stany powierzchniowe dwuwymiarowych warstw MoS₂. W pomiarach tych została określona praca wyjścia elektronu dla pojedynczych warstw MoS₂ przełożonych na różnych podłożach. Rosnąca wartość pracy wyjścia, 4.84 eV, 4.88 eV, 4.98 eV, określona odpowiednio dla warstw odseparowanych na podłożu SiO₂/Si, warstw zawieszonych oraz struktur MoS₂/Al odpowiadała malejącej koncentracji dwuwymiarowych elektronów. Otrzymane rezultaty potwierdzają, że wartość pracy wyjścia silnie zależy od poziomu domieszkowania i położenia poziomu Fermiego.

W pracy [B2] zostały natomiast przeprowadzone uzupełniające pomiary rozdzielonych polaryzacyjnie, rezonansowych widm Ramana w których badano dyspersję pasma b w pojedynczych warstwach MoS₂ odseparowanych na podłożu SiO₂/Si. Zastosowano dwie konfiguracje pomiarowe oznaczone jako $\sigma^+\sigma^+$ oraz $\sigma^+\sigma^-$, odpowiadają pobudzaniu falą elektromagnetyczną w polaryzacji kołowej prawoskrętnej (σ^+) i analizie światła rozproszonego w polaryzacji kołowej prawoskrętnej (σ^+) oraz lewoskrętnej (σ^-). Drganie podstawowe A'_1 o symetrii prostopadłej do płaszczyzny pojedynczej warstwy dało wkład do widma Ramana tylko w konfiguracji $\sigma^+\sigma^+$, natomiast pasmo b było widoczne tylko w konfiguracji $\sigma^+\sigma^-$, co potwierdza, że mod b jest kombinacją fononów akustycznych LA i TA z punktu K dwuwymiarowej strefy Brillouina.

Obecnie kontynuuję badania optyczne ściśle dwuwymiarowych dichalkogenków metalu przejściowych. W ramach projektu Beethoven 2 wspierającego współpracę polsko-niemiecką (którego jestem kierownikiem), prowadzę badania fundamentalnych własności spinu i pseudospinu jasnych i ciemnych ekscytonów z energiami kontrolowanymi poprzez zmianę składu x w pojedynczych warstwach trójskładnikowych związków o wzorze sumarycznym Mo_{1-x}W_xSe₂.

Podsumowując w skrócie mój dorobek naukowy (pełna lista znajduje się w załączniku **Wykaz osiągnięć**):

- Jestem współautorem 30 prac recenzowanych naukowych w międzynarodowych czasopiśmie (16 opublikowanych po doktoracie), w tym dwóch artykułów w Nature Communications, jednego w artykule w Nano Letters, jednego artykułu w Scientific Reports, sześciu artykułów w Physical Review B, jednego w Applied Physics Letters, dwóch artykułów w Nanotechnology, trzech w Journal of Applied Physics oraz jednego w Solid State Communications,
- Liczba wszystkich cytowań moich prac według bazy Web of Science (stan na dzień 29 marca 2019) wynosi: 289,
 - Liczba cytowań bez autocytowań wynosi 256,
 - Indeks Hirscha według bazy Web of Science wynosi 8,
- Wykonuję recenzje dla międzynarodowych czasopism naukowych, w tym w Applied Physics Letters, Journal of Alloys and Compounds, Solid State Communications, Coatings MDPI, Materials MDPI,
- Uczestniczyłam w ponad 12 konferencjach naukowych, wygłosiłam 14 referatów w tym 6 referatów zaproszonych,
 - Jestem członkiem Polskiego Towarzystwa Fizycznego,
- Kieruję projektem badawczym finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki, byłam wykonawcą czterech innych projektów.

Lista publikacji (wybór):

Prace własne bezpośrednio (B) związane z tematyką osiągnięcia naukowego (uzyskane po doktoracie):

- [B1] M. Tamulewicz; J. Kutrowska-Girzycka, K. Gajewski, J. Serafińczuk; A. Sierakowski, **J. Jadcak**, L. Bryja, T. Gotszalk, *Layer number dependence of the work function and optical properties of single and few layers MoS₂: effect of substrate*, *Nanotechnology*, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab0caf>, **IF 3.404**.
- [B2] J. Kutrowska-Girzycka, P. Kapuściński, **J. Jadcak** and L. Bryja, *The study of dispersive 'b' mode in monolayer MoS₂ in polarization-resolved resonant Raman scattering experiments*, *Acta Physica Polonica A* **134**, 4 (2018) , **IF: 0.857**
- [B3] Yung-Chang Lin, Torbjörn Björkman, Hannu-Pekka Komsa, Po-Yuan Teng, Chao-Hui Yeh, Fei-Sheng Huang, Kuan-Hung Lin, **Joanna Jadcak**, Ying-Sheng Huang, Po-Wen Chiu, Arkady V. Krasheninnikov & Kazu Suenaga, *Three-fold rotational defects in two-dimensional transition metal dichalcogenides*, *Nature Communications* volume **6**, Article number: 6736 (2015), **IF: 11.329**
- [B4] Y. J. Wu , Po-Hung Wu , **J. Jadcak** , Ching-Hwa Ho, Hung-Pin Hsu , Kuang-Kiao Tiong, *Piezoreflectance study of near band edge excitonic-transitions of mixed-layered crystal Mo(S_xSe_{1-x})₂ solid solutions*, *Journal of Applied Physics* **115**, 223508 (2014), **IF 2.183**
- [B5] **J. Jadcak**, D. O. Dumcenco, Y. S. Huang, Y. C. Lin, K. Suenaga, P. H. Wu, H. P. Hsu, and K. K. Tiong, *Composition dependent lattice dynamics in MoS_xSe_{2-x} alloys*, *Journal of Applied Physics*, Volume 116, 193505 (2014), **IF 2.183**

[B6] A. A. Mitioglu, P. Plochocka, **J. N. Jadczyk**, W. Escoffier, J. A. Rikken, L. Kulyuk, and D. K. Maude, *Optical manipulation of the exciton charge state in single-layer tungsten disulfide*, *Phys. Rev. B* **88**, 245403 (2013), **IF 3.664**

Prace własne inne (I), nie związane z tematyką osiągnięcia naukowego (uzyskane po doktoracie):

[I1] L. Bryja, **J. Jadczyk**, K. Ryczko, M. Kubisa, J. Misiewicz, A. Wójs, F. Liu, D. R. Yakovlev, M. Bayer, C. A. Nicoll, I. Farrer, D. A. Ritchie, *Thermal dissociation of free and acceptor-bound positive trions from magnetophotoluminescence studies of high quality GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum wells*, *Phys. Rev. B* **93**, 165303 (2016), **IF 3.836**

[I2] **J. Jadczyk**, P. Plochocka, A. Mitioglu, I. Breslavetz, M. Royo, A. Bertoni, G. Goldoni, T. Smolenski, P. Kossacki, A. Kretinin, Hadas Shtrikman, and D. K. Maude, *Unintentional high-density p-type modulation doping of a GaAs/AlAs core-multishell nanowire*, *Nano Lett.* **14**, 2807 (2014), **IF: 13.592**

[I3] **J. Jadczyk**, L. Bryja, K. Ryczko, M. Kubisa, A. Wójs, M. Potemski, F. Liu, D. R. Yakovlev, M. Bayer, C. A. Nicoll, I. Farrer, D. A. Ritchie, *High magnetic field studies of charged exciton localization in GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum wells*, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 112104 (2014), **IF: 3.302**

Literatura:

[1] 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)

[2] A. Splendiani et al., *Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂*, *Nano Lett.* **10** 1271–5 (2010)

[3] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen and M. Chhowalla, *Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂*, *Nano Lett.* **11** 5111–6 (2011)

[4] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis, *Single-layer MoS₂ transistors*, *Nat. Nanotechnol.* **6** 147–50 (2011)

[5] Y. Zhang et al., *Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂*, *Nat. Nanotechnol.* **9** 111–5 (2014)

[6] D. Xiao, G. B. Liu, W. Feng, X. Xu and W. Yao, *Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group VI dichalcogenides*, *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802 (2012)

[7] T. Cao et al., *Valley-selective circular dichroism in MoS₂*, *Nat. Commun.* **3** 887 (2012)

[8] G. Sallen et al., *Robust optical emission polarization in MoS₂ monolayers through selective valley excitation*, *Phys. Rev. B* **86** 081301 (2012)

[9] K. F. Mak, K. L. He, J. Shan and T. F. Heinz, *Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity*, *Nat. Nanotechnol.* **7** 494–8 (2012)

[10] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman and M. S. Strano, *Electronics and optoelectronics of two dimensional transition metal dichalcogenides*, *Nat.*

Nanotechnol. 7 699–712 (2012)

- [11] X. Xu, D. Xiao, T. F. Heinz and W. Yao, *Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides*, Nat. Phys. 10 343–50 (2014)
- [12] Y. J. Zhang, T. Oka, R. Suzuki, J. T. Ye and Y. Iwasa, *Electrically switchable chiral light-emitting transistor*, Science 344 725–8 (2014)
- [13] 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)
- [14] 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 WS₂*, Phys. Rev. Lett. 113 076802 (2014)
- [15] Z. Ye, T. Cao, K. O’Brien, H. Zhu, X. Yin, Y. Wang, S. G. Louie and X. Zhang, *Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide*, Nature 513 214–8 (2014)
- [16] J. S. Ross et al., *Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor*, Nat. Commun. 4 1474 (2013)
- [17] F. Withers et al., *WSe₂ light-emitting tunneling transistors with enhanced brightness at room temperature*, Nano Lett. 15 8223–8 (2015)
- [18] G. Wang, L. Bouet, D. Lagarde, M. Vidal, A. Balocchi, X. Marie Amand, and B. Urbaszek, *Valley dynamics probed through charged and neutral exciton emission in monolayer WSe₂*, Phys. Rev. B 90 075413 (2014)
- [19] A. Arora, M. Koperski, K. Nogajewski, J. Marcus, C. Faugeras and M. Potemski, *Exciton band structure in layered WSe₂: from a monolayer to the bulk limit*, Nanoscale 7 10421–9 (2015)
- [20] G. Wang, E. Palleau, T. Amand, S. Tongay, X. Marie and B. Urbaszek, *Polarization and time-resolved photoluminescence spectroscopy of excitons in MoSe₂ monolayers*, Appl. Phys. Lett. 106 112101 (2015)
- [21] T. Godde et al, *Exciton and trion dynamics in atomically thin MoSe₂ and WSe₂: effect of localization*, Phys. Rev. B 94 165301 (2016)
- [22] K. F. Mak, K. He, C. Lee, G. H. Lee, J. Hone, T. F. Heinz and J. Shan, *Tightly bound trions in monolayer MoS₂*, Nat. Mater. 12 207–11 (2013)
- [23] 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*, Phys. Status Solidi 9 457–61 (2015)
- [24] G. Plechinger et al, *Trion fine structure and coupled spin–valley dynamics in monolayer tungsten disulfide*, Nat. Commun. 7 12715 (2016)
- [25] Y. You, X. X. Zhang, T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman and T. F. Heinz, *Observation of biexcitons in monolayer WSe₂*, Nat. Phys. 11 477–81 (2015)
- [26] A. M. Jones et al, *Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer WSe₂*, Nat. Nanotechnol. 8 634–8 (2013)
- [27] M. 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 Mater. 4 021003 (2017)

- [28] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng and U. Schwingenschlogl, *Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors*, Phys. Rev. 84 153402 (2011)
- [29] H. Dery and Y. Song Y, *Polarization analysis of excitons in monolayer and bilayer transition-metal dichalcogenides*, Phys. Rev. B 92 125431 (2015)
- [30] H. P. Komsa and A. V. Krasheninnikov, *Native defects in bulk and monolayer MoS₂ from first principles*, Phys. Rev. B 91 125304 (2015)
- [31] A. Gladysiewicz, L. Bryja, A. Wójs and M. Potemski, *Effect of free carriers and impurities on the density of states and optical spectra of two-dimensional magnetoexcitons*, Phys.Rev. B 74 115332 (2006)
- [32] B. Ganchev, N. Drummond, I. Aleiner and V. Falko V, *Three particle complexes in two-dimensional semiconductors*, Phys. Rev. Lett. 114 107401 (2015)
- [33] Schmidt T and Lischka K, *Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors*, Phys. Rev. B 45 8989 (1992)
- [34] T. Taguchi, J. Shirafuji and Y. Inuishi, *Excitonic emission in cadmium telluride*, Phys. Status Solidi B 68 727 (1975)
- [35] S. Tongay, J. Zhou, C. Ataca, J. Liu, J. S. Kang, T. S. Matthews, L. You, J. Li, J. C. Grossman and J. Wu, *Broad-range modulation of light emission in two-dimensional semiconductors by molecular physisorption gating*, Nano Lett. 13 2831–6 (2013)
- [36] B. Miller, E. Parzinger, A. Vernickel, A. W. Holleitner and U. Wurstbauer, *Photogating of mono- and few-layer MoS₂*, Appl. Phys. Lett. 106 122103 (2015)
- [37] T. Cheiwchanchamnangij and W. R. L. Lambrecht, *Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS₂*, Phys. Rev. B 85 205302 (2012)
- [38] A. M Jones, et al., *Excitonic luminescence upconversion in a two-dimensional semiconductor*, Nat. Phys. 12, 323–327 (2016)
- [39] M. Manca et al., *Enabling Valley selective exciton scattering in monolayer WSe₂ through upconversion*, Nat. Commun. 8, 1–7 (2017)
- [40] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D. R. T. Zahn, S. M. de Vasconcellos, and R. Bratschitsch, *Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂*, Opt. Express 21, 4908 (2013).
- [41] D. V. Tuan, A. M. Jones, M. Yang, X. Xu, and H. Dery, *Virtual trions in the photoluminescence of monolayer transition-metal dichalcogenides*, Preprint at <https://arxiv.org/abs/1805.08722> (2018)
- [42] M. R. Molas, et al., *The optical response of monolayer, few-layer and bulk tungsten disulfide*, Nanoscale 9, 13128–13141 (2017)
- [43] S. Y. Chen, C. Zheng, M. S. Fuhrer, & J. Yan, *Helicity-resolved Raman scattering of MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂ atomic layers*, Nano. Lett. 15, 2526–2532 (2015).
- [44] B. R. Carvalho, L. M. Malard, J. M. Alves, C. Fantini, C & M. A. Pimenta, *Symmetry-Dependent Exciton-Phonon Coupling in 2D and Bulk MoS₂ Observed by Resonance Raman Scattering*, Phys. Rev. Lett. 114, 136403 (2015)
- [45] B. Chakraborty et al., *Symmetry-dependent phonon renormalization in monolayer MoS₂ transistor*, Phys. Rev. B 85, 2–5 (2012)

- [46] G. Wanget al., *Giant enhancement of the optical second-harmonic emission of WSe₂ monolayers by laser excitation at exciton resonances*, Phys. Rev. Lett. 114, 1–6 (2015).
- [47] S. Mouri et al., *Nonlinear photoluminescence in atomically thin layered WSe₂ arising from diffusion-assisted exciton-exciton annihilation*, Phys. Rev. B 90, 155449 (2014).
- [48] J. Kang et al., *Monolayer semiconducting transition metal dichalcogenide alloys: Stability and band bowing*, J. Appl. Phys. 113, 143703 (2013)
- [49] J. Maultzsch, S. Reich, et al., *Double-resonant Raman scattering in graphite: Interference effects, selection rules, and phonon dispersion*, Phys. Rev. B 70 155403 (2004)
- [50] T. Sekine, K. Uchinokura et al., *Dispersive Raman Mode of Layered Compound 2H-MoS₂ under the Resonant Condition*, J. Phys. Soc. Jpn. 53 811–818 (1984)
- [51] T. Livneh, E. Sterer, *Resonant Raman scattering at exciton states tuned by pressure and temperature in 2H-MoS₂*, Phys. Rev. B 81 195209 (2010)
- [52] T. Livneh, J.E. Spanier, 2D Mater. 2 35003 (2015)
- [53]. J. C. Wildervanck, & F. Jelinek, *The dichalcogenides of technetium and rhenium*, J. Less-Common Met.24, 73–81 (1971).
- [54]. N. Alcock, & A. Kjekshus, *The Crystal Structure of ReSe₂*, Acta Chem Scand (1965).
- [55]. H. J. Lamfers, A. Meetsma, G. A. Wiegers & J. L. de Boer, *The crystal structure of some rhenium and technetium dichalcogenides*, J. Alloys Compd.241, 34–39 (1996).
- [56] S. Tongay et al., *Monolayer behaviour in bulk ReS₂ due to electronic and vibrational decoupling*, Nat. Commun.5, 3252 (2014).
- [57] O. Aslan Burak, D. A. Chenet, A. M. van der Zande, J. C. Hone & T. F. Heinz, *Linearly Polarized Excitons in Single-and Few-Layer ReS₂ Crystals*, ACS Photonics3, 96–101 (2015).
- [58] M. Gehlmann et al., *Direct Observation of the Band Gap Transition in Atomically Thin ReS₂*, Nano Lett.17, 5187–5192 (2017).
- [59] I. Gutierrez-Lezama, B. A. Reddy, N. Ubrig & A. F. Morpurgo, *Electroluminescence from indirect band gap semiconductor ReS₂*, 2D Mater. 3 (2016).
- [60] J. L. Webb et al., *Electronic band structure of ReS₂ by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy*, Phys. Rev. B96, 115205 (2017)
- [61] C. Klingshirn, *Semiconductor optics* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005).
- [62] J. P. Echeverry & I. C. Gerber, *Theoretical investigations of the anisotropic optical properties of distorted 1 T ReS₂ and ReSe₂ monolayers, bilayers, and in the bulk limit*, Phys. Rev. B97, 75123 (2018).
- [63] D. Ovchinnikov et al., *Disorder engineering and conductivity dome in ReS₂ with electrolyte gating*, Nat. Commun.7, 1–7 (2016).
- [64] Y. Feng et al., *Raman vibrational spectra of bulk to monolayer ReS₂ with lower symmetry*, Phys. Rev. B92, 1–6 (2015).
- [65] N. Miura, *Physics of Semiconductors in High Magnetic Fields*, (Oxford University Press 2008)

[66] D. H. Tuan et al., *Probing many-body interactions in monolayer transition-metal dichalcogenides*, Phys. Rev. B 99, 085301 (2019)

Yaduvak