Autoreferat

Alessandro Surrente
Katedra Fizyki Doświadczalnej
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław, Polska

Edukacja

2013 : doktor nauk Fizycznych, EPFL, Lausanne: "*Epitaxial growth and optical properties of dense arrays of pyramidal quantum dots*", promotor Profesor Eli Kapon.

2007 : Magister *summa cum laude*, Inżyniera Fizyczna (*Physics Engineering, Politecnico di Torino.*): "*Optical gain measurements of Vertical-Cavity Surface Emitting Lasers (VCSELs)*", promotor Profesor Ivo Montrosset.

Informacje o zatrudnieniu

2020 – : Adiunkt naukowo badawczy, Politechnika Wrocławska, Wrocław, Polska

2019 – 2020 : Stypendium Marie Skłodowska-Curie, Uniwersytet Sapienza, Rzym, Włochy

2015 – 2019 : Staż podoktorski, Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI), CNRS, Tuluza, Francja

2014 – 2015 : Staż podoktorski, Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN), CNRS, Marcoussis, Francja

Opis osiągnięcia naukowego: Ekscytony w półprzewodnikach: poza konwencjonalne oddziaływanie kulombowskie

Wstęp

W idealnym (samoistnym) półprzewodniku najniższym energetycznym wzbudzeniem jest ekscyton, skorelowana przestrzennie para elektronu oraz dziury utworzona na skutek oddziaływania kulombowskiego pomiędzy nimi. Wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje ekscytonów. Gdy odległość pomiędzy elektronem i dziurą jest porównywalna ze stałą sieciową danego kryształu mówimy o ekscytonie Frenkla. Ekscytony tego rodzaju zazwyczaj obserwowane są w półprzewodnikach organicznych [1] oraz kryształach jonowych [2]. Jednakże, w typowych półprzewodnikach III-V lub II-VI, oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronem i dziurą jest ekranowane poprzez sieć krystaliczną o dużej stałej dielektrycznej. Ekranowanie pola elektrycznego prowadzi do redukcji energii wiązania ekscytonu, co przekłada się na zwiększenie odległości pomiędzy elektronem i dziurą. Ekscyton o funkcji falowej zdelokalizowanej w obszarze co najmniej kilku komórek elementarnych kryształu, nazywamy ekscytonem Wanniera-Motta [3, 4]. Równanie Schrödingera dla funkcji falowej ekscytonu Wanniera - Motta (w formalizmie masy efektywnej) ma następującą postać:

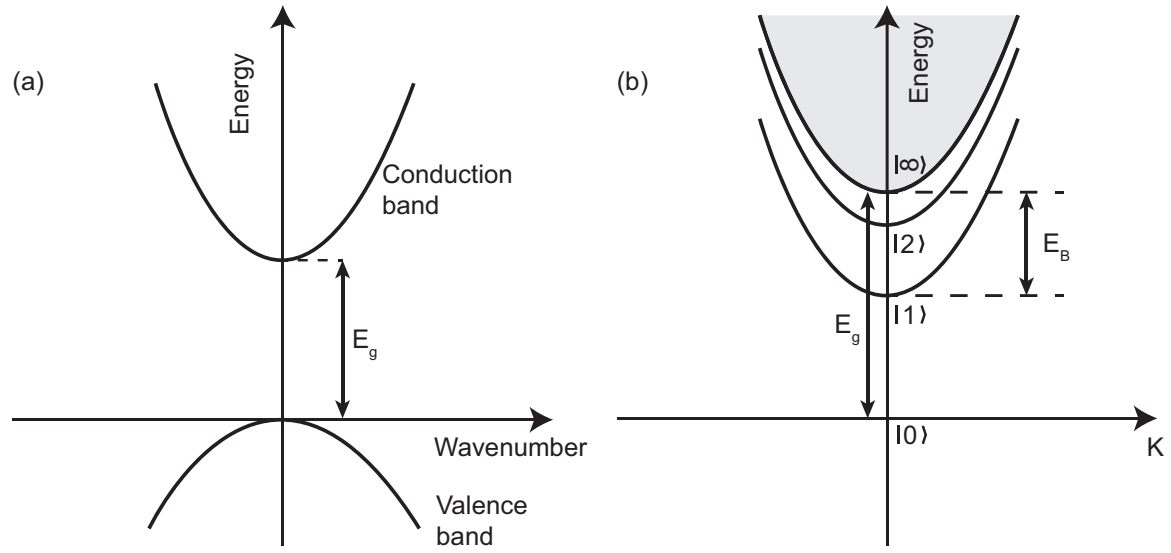
$$\left(-\frac{\hbar}{2m_{\mathrm{e}}}\nabla_{\mathrm{e}}^2-\frac{\hbar}{2m_{\mathrm{h}}}\nabla_{\mathrm{h}}^2-\frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{r}}|\mathbf{r}_{\mathrm{e}}-\mathbf{r}_{\mathrm{h}}|}\right)\phi(\mathbf{r}_{\mathrm{e}},\mathbf{r}_{\mathrm{h}})=E\phi(\mathbf{r}_{\mathrm{e}},\mathbf{r}_{\mathrm{h}}), \tag{1}$$

gdzie $m_{\mathrm{e,h}}$ to odpowiednio masy efektywne elektronu oraz dziury, $\nabla_{\mathrm{e,h}}$ to operator gradientu działającego odpowiednio na współrzędne przestrzenne elektronu oraz dziury, e określa ładunek elementarny, ε_{r} to względna przenikalność dielektryczna ośrodka, a $\mathbf{r}_{\mathrm{e,h}}$ to funkcje falowe opisujące położenie przestrzenne elektronu oraz dziury. Równanie (1) zdefiniowane dla układu dwóch ciał (elektron i dziura) może zostać uproszczone w typowy sposób tj. poprzez rozdzielenie na współrzędne związane z ruchem środka masy ekscytonu oraz ruchem względnym elektronu i dziury. W wyniku takiego przekształcenia, na spektrum dozwolonych energii ekscytonu składają się dwa elementy: energia związana z wzajemnym oddziaływaniem pomiędzy elektronem i dziurą oraz energia kinetyczna jego środka masy:

$$E=E_{\mathrm{g}}-\frac{\mu\mathrm{e}^4}{2\hbar^2\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2\varepsilon_{\mathrm{r}}^2}\frac{1}{n^2}+\frac{\hbar^2K^2}{2M}, \tag{2}$$

gdzie E_{g} to przerwa energetyczna, K to wektor falowy środka masy, $M=m_{\mathrm{e}}+m_{\mathrm{h}}$ to całkowita masa układu, a $\frac{1}{\mu}=\frac{1}{m_{\mathrm{e}}}+\frac{1}{m_{\mathrm{h}}}$ to masa zredukowana. Drugi człon w równaniu (2) odpowiada wzajemnemu oddziaływaniu

elektronu oraz dziury poprzez potencjał kulombowski $\frac{1}{r}$. Na rys. 1(a) przedstawiono strukturę pasmową półprzewodnika w tzw. ujęciu jednoelektronowym, na którą składa się pasmo walencyjne (w pełni zapełnione w stanie równowagi) oraz pasmo przewodnictwa (całkowicie puste w stanie równowagi). W ujęciu ekscytonowym (rys. 1(b)) wyróżniamy szereg stanów układu numerowanych główną liczbą kwantową n, przy czym stan w którym para elektron-dziura nie występuje oznaczono $|0\rangle$. Dla każdej wartości głównej liczby kwantowej n w równaniu (2) ekscytonowi odpowiada energia kinetyczna wyrażona poprzez ostatni element tego równania, co uwidocznione jest również w parabolicznej dyspersji stanów ekscytonowych na rys. 1(b).



Rysunek 1: Schemat struktury pasmowej (a) w ujęciu jednoelektronowym (b) w ujęciu ekscytonowym

Ze względu na zasadę zachowania energii oraz pędu, przejścia optyczne możliwe są tylko dla wektora falowego $\mathbf{K} \approx 0$. W rezultacie z równania (2) wynika, że widmo absorpcyjne ekscytonu składa się z dyskretnych linii o energiach niższych niż przerwa energetyczna [5, 6]. Efekty ekscytonowe wpływają również na kształt widma absorpcji typu pasmo-pasmo, który odbiega od teoretycznej zależności $\sqrt{E - E_\mathrm{g}}$, ponieważ krawędź widma absorpcji ulega wzmocnieniu oraz zmienia kształt na schodkowy [7].

Wprowadźmy pojęcie energii wiązania ekscytonu E_B, jako energii potrzebnej do separacji elektronu oraz dziury połączonej oddziaływaniem kulombowskim, lub alternatywnie, jako różnicę energii pomiędzy *continuum* stanów a stanem ekscytonu o głównej liczbie kwantowej $n = 1$. Energia wiązania ekscytonu została schematycznie przedstawione na rys. 1(b) i w modelu atomu Bohra wynosi:

$$E_\mathrm{B} = \frac{\mu \mathrm{e}^4}{2\hbar^2 \left(4\pi\varepsilon_0\right)^2 \varepsilon_\mathrm{r}^2}. \tag{3}$$

Z powyższej zależności wynika, że energia wiązania ekscytonu zależy od własności fizycznych materiału ośrodka poprzez zredukowaną masę efektywną μ oraz efektywną stałą dielektryczną ε_r^2 określającą wpływ ekranowania sieci krystalicznej, co prowadzi do renormalizacji energii Rydberga. Precyzyjny dobór stałej dielektrycznej w równaniu (3) nie jest trywialny. Dla przykładu, w typowych półprzewodnikach z grupy III-V do szacowania energii wiązania ekscytonu wykorzystuje się statyczną przenikalność dielektryczną [8, 9]. Oszacowanie takie jest poprawne, ponieważ dla materiałów z tej grupy tj. GaAs [10] czy InAs [11] wartość funkcji dielektrycznej dla częstotliwości optycznych (dynamiczna przenikalność dielektryczna) jest podobna co do wartości przenikalności statycznej. Niemniej jednak zbieżność ta nie jest typową własnością materiałów półprzewodnikowych i w celu dokładnego opisu mechanizmu ekranowania wymagane jest uwzględnienie sprzężenia pomiędzy nośnikami ładunku a drganiami sieci krystalicznej. Nośnik ładunku poruszający się w półprzewodniku polarnym powoduje lokalne odkształcenie sieci krystalicznej spowodowane oddziaływaniem elektrostatycznym. Wynikiem hybrydyzacji pomiędzy nośnikiem ładunku a siecią krystaliczną jest polaron, kwazicząstka rozumiana jako elektron (dziura) wraz z lokalnie spolaryzowanym ośrodkiem w którym ten elektron (dziura) przebywa. Obecność dwóch lokalnie przeciwnie spolaryzowanych ośrodków zlokalizowanych w otoczeniu elektronu oraz dziury renormalizuje oddziaływanie kulombowskie między nimi [12]. Oddziaływanie nośników ładunku z fononami optycznymi jest charakteryzowane poprzez bezwymiarową stałą sprzężenia α, zwaną również stałą Fröhlicha [13]:

$$\alpha = \frac{\mathrm{e}^2}{2R\hbar\omega_{\mathrm{LO}}}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{s}}}\right),$$

gdzie $\hbar\omega_{\mathrm{LO}}$ to energia fononów optycznych, ε_{s} i ε_∞ oznaczają odpowiednio statyczną oraz dynamiczną przenikalność dielektryczną ośrodka, a R określa efektywny promień polaronu zdefiniowany jako [13]:

$$R = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_{\mathrm{LO}}}}.$$

Arsenek galu jako materiał słabo polarny posiada małą co do wartości stałą Fröhlicha $\alpha \approx 0.068$ [10]. Małe α oraz podobne wartości statycznej i dynamicznej przenikalności dielektrycznej sprawiają, że efekty ekscytonowe w GaAs niemal idealnie opisuje oddziaływanie kulombowskie, ze znikomą poprawką ze względu na efekty polaronowe [14]. Niemniej jednak w strukturach z jonową siecią krystaliczną (tj. GaN oraz półprzewodniki z grupy II-VI) oddziaływanie pomiędzy nośnikami ładunku a siecią krystaliczną powinno być uwzględnione przy opisie efektów ekscytonowych [13, 15]. W przypadku takich struktur efekty ekranowania związane z silnym sprzężeniem pomiędzy ekscytonem a fononem optycznym mogą być opisane poprzez efektywną stałą dielektryczną $\varepsilon_{\mathrm{eff}}$, która ma wartość pośrednią między stałą statyczną a dynamiczną [16].

W przypadku struktur studni kwantowych wytworzonych metodami epitaksjalnymi mechanizmy ekranowania oddziaływania kulombowskiego dla ekscytonu związanego przestrzennie wewnątrz materiału studni mogą być opisane z wykorzystaniem przedstawionego powyżej formalizmu z uwzględniając dwuwymiarowy charakter funkcji falowej ekscytonu [17, 18]. Rozwiązanie takie jest możliwe, ponieważ pomiędzy materiałem studni a materiałem bariery występuje znikomy kontrast stałych dielektrycznych (jak również innych istotnych parametrów materiałowych tj. masa efektywna). W przypadku, gdy stała dielektryczna studni oraz bariery są inne, mechanizmy ekranowania ulegają dramatycznym zmianom. Odmienny mechanizm ekranowania może być zrozumiany rozważając wpływ ładunku punktowego na polaryzowalność nieskończonej powierzchni dielektrycznej o infinitezymalnej grubości. Rozwiązując równanie Poissona w celu określenia gęstości ładunku indukowanego na powierzchni dielektrycznej, zauważyć można, że natężenie pola elektrycznego skaluje się ze stałą dielektryczną zależną od wektora falowego. Dla nieskończenie cienkiej płaszczyzny dielektrycznej statyczna funkcja dielektryczna wyrażona jest poprzez:

$$\varepsilon_{\mathrm{s}}(\mathbf{q}) = 1 + 2\pi\chi_{\mathrm{2D}}|\mathbf{q}|,$$

gdzie χ_{2D} określa podatność dielektryczna ośrodka dwuwymiarowego [19]. Potencjał na powierzchni dielektrycznej (w otoczeniu ładunku punktowego oddalonego od niej o r) zdefiniowany jest poprzez:

$$V_{\mathrm{K}}(r) = -\frac{\mathrm{e}^2}{8\varepsilon_0 r_0}\left[H_0\left(\frac{\kappa r}{r_0}\right) - Y_0\left(\frac{\kappa r}{r_0}\right)\right],$$

gdzie $r_0 = 2\pi\chi_{\mathrm{2D}}$ jest stałą ekranowania związaną z dwuwymiarową polaryzowalnością dielektryka, H_0 i Y_0 to funkcje specjalne drugiego rodzaju, odpowiednio Bessela i Struva, a $\kappa = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\mathrm{top}} + \varepsilon_{\mathrm{bot}})$ to średnia wartość stałych dielektrycznych warstwy przykrywającej oraz materiału podłoża. Wartość V_{K} asymptotycznie zbiega do zera jak $\frac{1}{r}$ dla $r \gg r_0$ oraz przyjmuje zależność logarytmiczną dla $r \ll r_0$. W celu zrozumienia fundamentalnie różnego mechanizmu ekranowania pola elektrycznego dla struktur objętościowych i dwuwymiarowych należy rozważyć polaryzację dielektryczną indukowaną poprzez obecność ładunku jednostkowego. Dla struktur objętościowych polaryzacji ulega cała objętość sfery zawierającej próbny ładunek punktowy, a indukcja elektryczna od tego ładunku jest sumą składowych pochodzących od niego i od polaryzacji dielektrycznej na powierzchni płaszczyzny. Z makroskopowego punktu widzenia pole elektryczne wygenerowane przez ładunek punktowy jest redukowane przez statyczną stałą dielektryczną. W przeciwieństwie do struktur objętościowych, w materiałach dwuwymiarowych jedyną odpowiedzią układu na ładunek punktowy jest indukcja polaryzacji na powierzchni dielektryka co sprawia, że wydajność ekranowania pola elektrycznego w materiałach dwuwymiarowych jest znacznie zredukowana [19]. Ekranowanie pola elektrycznego zależy nie tylko od odległości ładunku punktowego od powierzchni dielektrycznej ale również od kąta azymutalnego pomiędzy płaszczyzną, a ładunkiem [19], co w literaturze przedmiotu nazywane jest ekranowaniem nielokalnym. Powyższe rozważania dotyczące mechanizmów ekranowania w strukturach dwuwymiarowych mogą wydawać się natury czysto teoretycznej. Niemniej jednak w ostatnich latach obserwuje się istotny wzrost zainteresowania cienkimi warstwami (o grubości jednej lub kilku monowarstw atomowych) otrzymywanymi np. z objętościowych kryształów warstwowych. W takich materiałach dwuwymiarowych uwzględnienie nietrywialnego ekranowania pola elektrycznego jest kluczowe w celu zrozumienia efektów ekscytonowych [20, 21].

Rozważania efektów ekscytonowych w półprzewodnikach jest kluczowe nie tylko z punktu widzenia badań podstawowych. Wiele przyrządów optoelektronicznych bazuje na własnościach ekscytonowych, zarówno w materiałach objętościowych jak i niskowymiarowych. Pośród nich warto wymienić modulatory sygnałów optycznych [22], ogniwa słoneczne [23], diody elektroluminescencyjne [24], diody lawinowe [25], lasery [26] czy emitery pojedynczych [27] lub splątanych fotonów [28].

W ostatnich dwóch dekadach nastąpił gwałtowny przyrost zainteresowania układami materiałowymi wykraczającymi poza dotychczas badane półprzewodniki oraz ich hetereostruktury z grupy III-V oraz II-VI. Te "nowoczesne" układy materiałowe, posiadające intrygujące własności podstawowe, charakteryzują nietypowe (nie epitaksjalne) metody wytwarzania oraz potencjalne zastosowanie w przyrządach optoelektronicznych. Do materiałów tych zaliczamy np. struktury perowskitów metalo-halogenkowych, które wytwarzane są najczęściej metodami mokrej chemii [29]. Ogromne zainteresowanie fundamentalnymi własnościami perowskitów metalo-halogenkowych nastąpiło po ich uprzednim zastosowaniu jako materiał aktywny ogniw fotowoltaicznych osiągających zadziwiająco wysokie wydajności [30]. Dziś wiadomo, że własności transportowe oraz optyczne struktur perowskitowych są silnie związane z „miękkością" oraz jonowym charakterem sieci krystalicznej. Własności te są kluczowe z punku widzenia ekranowania oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronem a dziurą w strukturach perowskitów metalo-halogenkowych. W początkowej fazie badań nad tymi strukturami sądzono, że przy opisie efektów ekranowania oddziaływania kulombowskiego wykorzystana powinna zostać dynamiczna stała dielektryczna. [31, 32]. Dalsze badania wykazały, że w strukturach tych uwzględnić należy specyficzną sieć krystaliczną charakteryzowaną poprzez fonony optyczne o stosunkowo małej energii [33]. Małe częstości drgań sieci krystalicznej dodatkowo modyfikują mechanizmy ekranowania, co w konsekwencji oznacza konieczność wykorzystania efektywnej stałej dielektrycznej, której wartość znajduje się w przedziale pomiędzy stałą statyczną a dynamiczną [16].

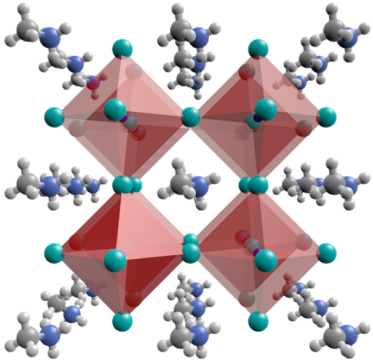
Kolejną grupą półprzewodników, która w ostatnim czasie znajduje się w centrum uwagi naukowców, są półprzewodniki warstwowe. Zaliczamy do niej półprzewodniki jednoatomowe tj. czarny fosfor [34], oraz związki półprzewodnikowe jak np. dichalkogenki metali przejściowych (TMDs) [20, 21], które to zazwyczaj otrzymywane są w formie krystalicznych mono i wielowarstw metodami mechanicznej eksfoliacji z kryształu objętościowego [35]. Materiały warstwowe oraz ich heterostruktury [36] stanowią obecnie jeden z najbardziej rozpoznawanych systemów w których nielokalne ekranowanie dielektryczne [19] odgrywa kluczową rolę.

Zrozumienie własności optycznych „nowych" materiałów półprzewodnikowych, ze szczególnym uwzględnieniem własności kompleksów ekscytonowych, jest głównym tematem cyklu publikacji przedstawionych w niniejszej rozprawie. Opisany cykl publikacji dotyczy struktur półprzewodnikowych w których mechanizmy ekranowania oddziaływania kulombowskiego są nietrywialne. Na początku podsumuję wyniki badań spektroskopowych w silnych polach magnetycznych dla struktur perowskitów metalo-halogenkowych. Określenie właściwej stałej dielektrycznej do opisu mechanizmów ekranowania oddziaływania kulombowskiego w tych kryształach jonowych było powodem wieloletniej debaty. W kolejnej części rozprawy przedstawię wyniki badań dotyczących struktury pasmowej oraz własności związane z drganiami sieci atomowej monowarstw czarnego fosforu. W ostatniej części niniejszej pracy przedstawię wyniki badań monowarstw oraz heterostruktur na bazie dichalkogenków metali przejściowych. Do badań wyżej wymienionych materiałów wykorzystano metody spektroskopii optycznej (wliczając badania rozdzielone czasowo), często z wykorzystaniem silnych pól magnetycznych do 120 T. Szeroka gama zastosowanych technik eksperymentalnych pozwoliła mi na ujawnienie wielu dotychczas niezaobserwowanych zjawisk w tych nowych systemach półprzewodnikowych. Niniejszy raport podzielony został na trzy sekcje, przy czym każda z nich koncentruje się na wynikach uzyskanych na innych materiałach. Każdą sekcję rozpoczynam od wprowadzenia, w którym opisuję podstawowe własności badanego materiału i podsumowuję stan wiedzy na okres w którym przeprowadzałem moje badania. Następująca struktura rozprawy pozwoli mi na dokładne zdefiniowanie problemu który poruszyłem podczas moich badań i jak prezentowane podejście umożliwiło mi jego rozwiązanie.

Perowskity metalo-halogenkowe

Terminem perowskitów określa się ciała stałe mające taką samą strukturę krystaliczną jak tytanian (IV) wapnia (oryginalnie nazwany perowskitem), oznaczaną wzorem strukturalnym ABX_3. Tę strukturę krystaliczną przedstawia rys. 2. W przypadku perowskitów metalo-halogenkowych, jednej z najintensywniej badanych grup materiałów dla fotowoltaiki, pozycje A zajmowane są przez organiczny kation amoniowy (typowo kation metyloamoniowy, MA, lub formamidynę, FA) lub przez kation cezu. Pozycje B zajmowane są przez Pb lub Sn, natomiast X to anion halogenu. Sześć nieorganicznych anionów wraz z Pb tworzą nieorganiczną metalo-halogenkową ośmiościenną klatkę krystaliczną, schematycznie przedstawioną na rys. 2, w której kation Pb zajmuje centralną pozycję w ośmiościanie. Pierwszy nieorganiczny związek perowskitu metalo-halogenkowego

został zsyntetyzowany przed ponad stoma latami [37]. Początkowy wzrost zainteresowania tymi materiałami spowodowany był możliwością użycia ich jako warstwy aktywnej w tranzystorach polowych [38]. Jednak największy rozkwit aktywności badawczej w dziedzinie perowskitów metalo-halogenkowych nastąpił po zademonstrowaniu tych materiałów jako wysokowydajnych absorberów światła w ogniwach fotowoltaicznych charakteryzujących się zaskakująco dobrą wydajnością konwersji energii [30]. W przeciągu zaledwie kilku lat, wydajność konwersji w ogniwach perowskitowych gwałtownie wzrosła do $> 24\%$ [39], z powodzeniem rywalizując z bardziej dojrzałymi technologiami opartymi na konwencjonalnych półprzewodnikach, jak np. Si lub GaAs, jednak w przypadku tych technologii osiągnięcie takiego poziomu wydajności zajęło dekady. Tak szybki wzrost wydajności jest jeszcze bardziej zaskakujący, gdy weźmiemy pod uwagę, że konkurencyjne technologie zwykle bazują na drogich metodach wytwarzania, jak np. epitaksjalny wzrost kryształów, wymaganych do otrzymania cienkich warstw krzemu o wysokiej czystości. Natomiast perowskity metalo-halogenkowe zwykle otrzymuje się metodami syntezy chemicznej z roztworów [30, 40], które to metody nieodłącznie wiążą się z wysoką gęstością defektów. Jednak pomimo niskokosztowych sposobów wytwarzania, perowskity metalo-halogenkowe charakteryzują się bardzo wysokim współczynnikiem absorpcji [41, 42], porównywalnym z GaAs, energią Urbacha o zbliżonej wartości do Si [43], oraz niewielkimi współczynniki rekombinacji nieradiacyjnej. Skutkuje to bardzo długimi czasami życia nośników oraz długimi drogami dyfuzji [44], wynikającymi również z relatywnie niedużej gęstości stanów pułapkujących [45]. Wszystkie te czynniki są kluczowe dla uzyskania ponadprzeciętnej wydajności urządzeń fotowoltaicznych.



Rysunek 2: Schemat struktury krystalicznej perowskitu. Niebieskie sfery zawarte w ośmiościanach przedstawiają kation metaliczny, zielone sfery na rogach reprezentują aniony halogenkowe. Organiczne cząsteczki pomiędzy ośmiościanami to kationy metyloamoniowe

Jednoczesna (i tym samym, unikalna) obecność tak wielu pożądanych właściwości w materiale posiadającym miękką sieć krystaliczną o niskich wartościach stałych sprężystości [33, 46] oraz jonowy charakter [47, 48] może intuicyjnie wydawać się zaskakująca (konwencjonalne półprzewodniki są materiałami twardymi, tworzonymi przez wiązania kowalencyjne). Jednakże obserwuje się wzrastające przekonanie, że wiele ze znakomitych własności optoelektronicznych perowskitów halogenkowych może zostać wyjaśniona na podstawie (lub wynikać bezpośrednio z) miękkości sieci krystalicznej i jej jonowego charakteru [49]. Nawet w stosunkowo niskich temperaturach, mody fononowe są relatywnie gęsto obsadzone, co wynika z ich niskich energii [33]. Tym samym, dynamika sieci charakteryzuje się znaczną nieharmonicznością [50], która tak istotnie wpływa na własności perowskitów metalo-halogenkowych, że mogą być rozważane jako „krystaliczne ciecze" [47, 51, 52].

$MAPbI_3$, który jest modelowym związkiem dla badań elektronowych i optycznych własności hybrydowych organiczno-nieorganicznych perowskitów, przyjmuje kubiczną strukturę krystaliczną w temperaturach powyżej $340\,\mathrm{K}$. Wczesne obliczenia teoretyczne wykazały, że krawędzie pasm w punktach R i M strefy Brillouina odpowiadają minimom obserwowanym w widmach absorpcji [53]. Pasma te rozszczepiają się pod wpływem znacznego oddziaływania spin-orbita związanego z obecnością ciężkich atomów Pb oraz I. Wartości rozszczepień sięgają $1\,\mathrm{eV}$ dla krawędzi pasma przewodnictwa i $\sim 600\,\mathrm{meV}$ dla pasma walencyjnego [54]. Krawędzie pasm tworzone są przez zhybrydyzowane orbitale ołowiu i halogenu, zarówno w przypadku pasma przewodnictwa, jak i pasma walencyjnego [55]. Wynikają z tego dwa znaczące czynniki pozwalające w kontrolowany sposób regulować wartość przerwy energetycznej perowskitów. Podstawienie określonej ilości innego halogenku w anionową podsieć $MAPbI_3$ powoduje kontrolowane przesunięcie przerwy energetycznej [56]. Dalszą możliwość regulowania przerwy energetycznej osiąga się poprzez syntezowanie perowskitów z różnymi kationami organicznymi. Perowskity oparte na formamidynie charakteryzują się niższą przerwą energetyczną, co jest korzystne dla urządzeń fotowoltaicznych, oraz wydłużoną drogą dyfuzji nośników w porównaniu do

ich metyloamoniowych odpowiedników [57]. W przeciwieństwie do przypadku podstawiania halogenków, zmiana kationu organicznego nie ma bezpośredniego wpływu na strukturę pasmową. Obniżenie wartości przerwy energetycznej związków opartych na formamidynie zostało wyjaśnione jako połączony efekt posiadania przez $FAPbI_3$ trygonalnej struktury krystalicznej w temperaturze pokojowej wraz ze zwiększonym znaczeniem wiązań wodorowych pomiędzy kationem FA i podsiecią nieorganiczną, co skutkuje polepszonymi parametrami dyfuzji nośników przy jednoczesnym przesunięciu przerwy energetycznej głębiej w podczerwień [58, 59].

Wyznaczanie energii wiązania ekscytonu w perowskitach objętościowych za pomocą magneto-optycznej spektroskopii

Jedną z najistotniejszych własności elektronowych materiału z dużym potencjałem do zastosowania w elektronice jest siła oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronem i dziurą. Energia wiązania ekscytonu jest jednym z pierwszych parametrów elektronowych objętościowych perowskitów metalo-halogenkowych, który był intensywnie zbadany. Jednak początkowo publikowane wartości energii wiązania ekscytonu obejmowały bardzo szeroki rozrzut wartości. Poza różnicami w wynikach pomiarów prowadzonych z różnym poziomem precyzji, odzwierciedlało to również brak znajomości dokładnej wartości stałej dielektrycznej w perowskitach metalo-halogenkowych. Jonowa natura sieci krystalicznej perowskitów metalo-halogenkowych prowadzi do znaczących różnic pomiędzy wartościami statycznej ($\varepsilon_0 \sim 30$) i dynamicznej ($\varepsilon_\infty \sim 5$) stałej dielektrycznej [60, 61]. Użycie tych skrajnych wartości powoduje, że oszacowanie energii wiązania ekscytonu za pomocą równania (3) przyjmuje bardzo szeroki zakres wartości, pomiędzy 2 a $50\,\mathrm{meV}$.

W ogólności, pomiary absorpcji optycznej są najprostszym podejściem eksperymentalnym prowadzącym do oszacowania energii wiązania ekscytonu. Widmo absorpcji może być modelowane z uwzględnieniem stanów ekscytonowych, a energia wiązania ekscytonu jest jednym z parametrów opisujących kształt widma wynikający z powszechnie stosowanej formuły Elliotta [7]. Obserwacja wyższych stanów ekscytonowych (znana również jako seria Rydberga) jest bardzo pomocna w uściśleniu wartości energii wiązania ekscytonu, która w tym przypadku może być obliczona bezpośrednio z równania (3). Jednakże we wczesnej fazie badań perowskitów metalo-halogenkowych, próbki były dostępne jedynie w formie cienkich polikrystalicznych warstw o relatywnie niskiej jakości optycznej. W przypadku tych materiałów, obserwację wyższych stanów ekscytonowych uniemożliwiało znaczące poszerzenie spektralne, które często skutkowało zlewaniem się podstawowego przejścia ekscytonowego z continuum [62]. Aby uwzględnić szerokość linii absorpcyjnych w poliskrystalicznych warstwach, formuła Elliotta została zmodyfikowana poprzez wprowadzenie parametrów poszerzenia. Podejście to doprowadziło do oszacowania wartości energii wiązania ekscytonu w $MAPbI_3$ w zakresie $\sim 5-30\,\mathrm{meV}$ [63, 64, 65], a w kilku pracach zauważono skok energii wiązania ekscytonu [63, 65] w temperaturach odpowiadających przejściu fazowemu ze struktury tetragonalnej do rombowej [66]. Również zależność temperaturową szerokości linii przejścia ekscytonowego w widmie absorpcji proponowano jako metodę oszacowania energii wiązania ekscytonu w perowskitach objętościowych, przy założeniu, że poszerzenie linii ma składnik stały oraz zależny od temperatury [67]. Metoda ta pozwoliła określić górną granicę wartości energii wiązania ekscytonu w $MAPbI_3$ na $50\,\mathrm{meV}$, co jest wartością istotnie większą od wartości otrzymanych za pomocą modelowania widma absorpcji. Poszerzenie ekscytonowej linii absorpcyjnej może jednakże być trudne do oszacowania w próbkach polikrystalicznych, przez jej przekrywanie się z *continuum*.

Kolejna metoda oszacowania energii wiązania ekscytonu opiera się na badaniu zmian intensywności fotoluminescencji w funkcji temperatury [68, 69, 70]. Przy zastosowaniu takiego podejścia, zależność temperaturowa intensywności widma fotoluminescencji dopasowywana jest modelem Arrheniusa zbliżonym do demonstrowanego na rys. 9. Jednak w tym przypadku zakładano, że dysocjacja termiczna jest jedynym mechanizmem powodującym zmniejszenie populacji ekscytonów, a tym samym, że nachylenie zależności Arrheniusa bezpośrednio odzwierciedla energię wiązania ekscytonu. Uzyskane w ten sposób wartości energii wiązania ekscytonu okazały się być generalnie wyższe niż wartości otrzymane z analizy widm absorpcyjnych, prawdopodobnie z powodu zbyt uproszczonego opisu dynamiki rekombinacji populacji nośników. Istotne znaczenie mogą mieć również inne mechanizmy strat nieradiacyjnych, jak rekombinacja Augera [71] i płytkie stany pułapkowe [72], które także mogą wykazywać różną zależność od temperatury [73]. Czynniki te, poprzez swój wkład do całkowitej zależności temperaturowej fotoluminescencji, prawdopodobnie maskowały efekt termicznej dysocjacji ekscytonów.

Energia wiązania ekscytonu w perowskitach objętościowych może również zostać wyznaczona za pomocą spektroskopii absorpcyjnej w wysokich polach magnetycznych. Obecność pola magnetycznego modyfikuje energie przejść ekscytonowych. Aby określić relatywne wagi oddziaływania kulombowskiego oraz magnetycznego, wprowadza się bezwymiarowy parametr $\gamma = \hbar\omega_\mathrm{c}/2E_\mathrm{B}$, gdzie $\omega_\mathrm{c} = \mathrm{e}B/\mu$ jest częstością cyklotronową, a μ masą zredukowaną ekscytonu. W reżimie niskich pól magnetycznych, gdy związana z obecnością pola

magnetycznego energia cyklotronowa $\hbar\omega_c$ jest znacząco mniejsza niż energia wiązania ekscytonu ($\gamma < 1$), energie przejść ekscytonowych rozszczepiają się liniowo przez efekt Zeemana, oraz rosną kwadratowo wraz z polem magnetycznym:

$$E(B) = E_0 \pm \frac{1}{2} g\mu_B B + c_0 B^2, \tag{4}$$

gdzie g jest efektywnym współczynnikiem giromagnetycznym ekscytonu, μ_B - magnetonem Bohra, a c_0 to ekscytonowy współczynnik diamagnetyczny [31]. W przypadku trójwymiarowego ekscytonu Wanniera, energia wiązania ekscytonu E_B oraz jego masa zredukowana μ są bezpośrednio powiązane ze współczynnikiem diamagnetycznym poprzez

$$\frac{E_B}{R_y} = \left(\frac{1}{\varepsilon_r^4}\frac{c_H}{c_0}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{5a}$$

$$\frac{\mu}{m_0} = \left(\varepsilon_r^2 \frac{c_H}{c_0}\right)^{\frac{1}{3}}, \tag{5b}$$

gdzie $R_y = 13.6\,\mathrm{eV}$ jest energią wiązania atomu wodoru, $c_H = 1.23 \times 10^{-10}\,\mathrm{eV/T^2}$ współczynnikiem diamagnetycznym atomu wodoru, m_0 to masa swobodnego elektronu, a ε_r jest efektywną stałą dielektryczną materiału [31]. W ten sposób można stosunkowo łatwo wyznaczyć energię wiązania ekscytonu poprzez dokładny pomiar ekscytonowego współczynnika diamagnetycznego, przy założeniu, że w równaniach (5a) i (5b) użyta zostanie poprawna wartość stałej dielektrycznej. Wczesne pomiary magneto-optyczne perowskitów objętościowych przeprowadzono w polach impulsowych. Wartości energii wiązania ekscytonu wyznaczano z użyciem zmierzonych wartości współczynnika diamagnetycznego, wykorzystując w równaniu (5a) dynamicznej wartość stałej dielektrycznej. Rezultatem było oszacowanie energii wiązania ekscytonu w $MAPbI_3$ w zakresie $37 - 50\,\mathrm{meV}$ [31, 32].

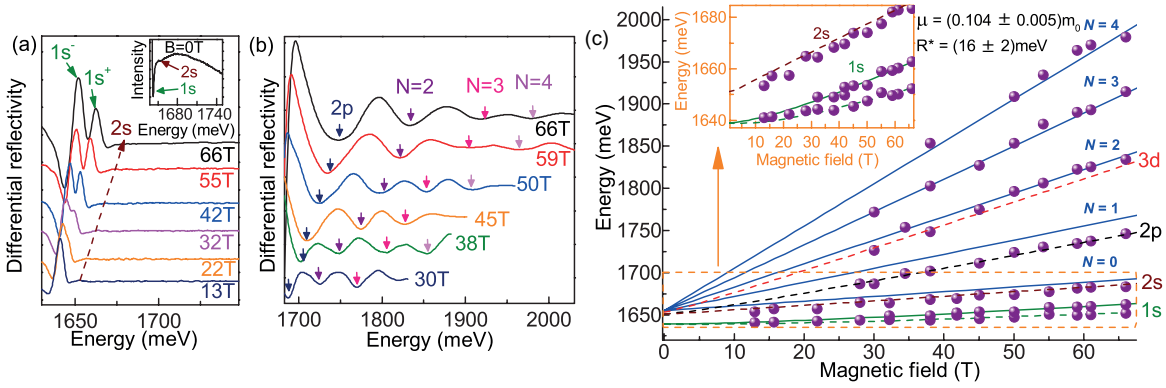
Ponadto, rozważania o energii wiązania ekscytonu i jej domniemanej zależności od strukturalnych i morfologicznych własności cienkich warstw perowskitowych zostały wykorzystane, aby wyjaśnić pojawianie się negatywnego sygnału po wysokoenergetycznej stronie widm absorpcji przejściowej w $MAPbI_3$ [74]. Ten negatywny sygnał został zinterpretowany jako przejaw foto-wygaszania (ang. photo-bleaching), spowodowanego renormalizacją energii ekscytonów związaną z bardzo dużą koncentracją wygenerowanych światłem nośników bezpośrednio po impulsie lasera. Foto-wygaszanie zaobserwowano jedynie w próbkach o relatywnie dużym ($\sim 1\,\mu\mathrm{m}$) rozmiarze ziaren. Nieobecność tego ekscytonowego sygnału w widmach absorpcji przejściowej struktur o małym ($\sim 200\,\mathrm{nm}$) rozmiarze ziaren przypisano obecności nieuporządkowanych domen dipolowych kationów organicznych w małych kryształach, skutkujących fluktuacjami potencjału elektrostatycznego [74]. Uznano, że fluktuacje te mogą wydajnie ekranować oddziaływanie kulombowskie między wzbudzonymi światłem nośnikami, przyczyniając się do istotnego zmniejszenia energii wiązania ekscytonu w próbkach o małych ziarnach. Pomimo znacznych wysiłków badawczych, których tylko część została tutaj wymieniona, nie osiągnięto szerokiego porozumienia co do najlepszej metody wyznaczania energii wiązania ekscytonu w objętościowych perowskitach. Zająłem się tym zagadnieniem w sposób systematyczny, wybierając magneto-spektroskopię w polach impulsowych jako idealne narzędzie eksperymentalne służące dokładnemu określeniu energii wiązania oraz masy zredukowanej ekscytonu w perowskitach metalo-halogenkowych. Podejście to nie wymaga założenia określonej wartości stałej dielektrycznej, która może zostać wyznaczona *a posteriori* z danych doświadczalnych. *W pierwszej kolejności, zastosowałem to systematyczne podejście w pomiarach objętościowego, monokrystalicznego $MAPbI_3$ [I] oraz polikrystalicznych warstw o różnym rozmiarze ziaren [75], za pomocą których bezsprzecznie udowodniłem, że energia wiązania ekscytonu nie zależy od mikrostruktury materiału [I]. Następnie, zastosowałem to samo podejście do klasy całkowicie nieorganicznych perowskitów $CsPbX_3$ [II]. Znaczna liczba zbadanych związków pozwoliła mi określić zależność energii wiązania ekscytonu, jego masy zredukowanej oraz stałej dielektrycznej od wartości przerwy energetycznej perowskitów metalo-halogenkowych [II].*

Szczegółowy opis zastosowanej metodologii badawczej rozpocznę od magneto-spektroskopowych pomiarów objętościowego $MAPbI_3$ w postaci pojedynczego kryształu o wysokiej jakości. Pomiary przeprowadziłem w temperaturze $4\,\mathrm{K}$, w której $MAPbI_3$ występuje w rombowej strukturze krystalicznej. Wysoka jakość krystaliczna próbki potwierdzona jest bardzo ostrymi liniami absorpcyjnymi widocznymi w widmie odbiciowym bez przyłożonego pola magnetycznego, pokazanym na wewnętrznym panelu rys. 3(a). W niskiej temperaturze, szerokość linii stanu ekscytonowego 1s wynosi $\sim 3.8\,\mathrm{meV}$, co jest wartością zauważalnie mniejszą niż $20\,\mathrm{meV}$, raportowaną we wcześniejszych badaniach magneto-optycznych [76]. Co istotne, nawet bez obecności pola magnetycznego, w widmie tym można zaobserwować mniej intensywne minimum absorpcyjne w

wyższej energii, które pochodzi od stanu ekscytonowego 2s. To pierwsza obserwacja wyższych stanów ekscytonowych w perowskitach metalo-halogenkowych, co na podstawie równania (3) ma bardzo istotne znaczenie dla precyzji określenia wartości energii wiązania ekscytonu. Widma magneto-odbicia mierzone w polach do 66 T pokazane są na rys. 3(a). Przejście 1s rozszczepia się wskutek efektu Zeemana, które to rozszczepienie, dzięki wąskim liniom absorpcyjnym, zostało zaobserwowane bez użycia optyki polaryzacyjnej, natomiast średnia energia stanu 1s wzrasta zgodnie z równaniem (4). W przypadku stanu 2s, indukowany polem magnetycznym przyrost energii jest większy niż dla 1s, co na podstawie zależności pomiędzy przesunięciem diamagnetycznym i przestrzenną rozciągłością funkcji falowej ekscytonu, jest spodziewanym rezultatem [77]. Aby przeanalizować wysokoenergetyczną część widm magneto-odbicia, podzieliłem widma zmierzone w polu magnetycznym przez widmo zmierzone bez przyłożonego pola. Tak znormalizowane widma, zaprezentowane na rys. 3(b), pozwalają zaobserwować kolejne minima absorpcyjne. Po narysowaniu zależności energii tych minimów od pola magnetycznego, jak na rys. 3(c), można zauważyć liniową ewolucję energii tych stanów wraz ze wzrostem pola magnetycznego. Obserwowana absorpcja związane jest z przejściami pomiędzy poziomami Landaua powstającymi w paśmie walencyjnym i przewodnictwa. W reżimie wysokich pól magnetycznych (gdy wpływ pola magnetycznego przeważa nad oddziaływaniem kulombowskim, $\gamma > 1$), przejścia te można opisać za pomocą:

$$E_n^{\mathrm{LL}}(B) = E_{\mathrm{g}} + \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_{\mathrm{c}} \pm \frac{1}{2} g\mu_B B, \tag{6}$$

gdzie E_{g} jest wartością przerwy energetycznej dla swobodnych nośników oraz $n = 0, 1, 2, \ldots$ to liczba kwantowa orbitalu Landaua. Równanie (6) może zostać wykorzystane do zbiorowego dopasowania przejść wysokoenergetycznych w formalizmie Landaua, jak pokazano na rys. 3(c). Jedynym parametrem dopasowania jest masa zredukowana ekscytonu, dla której otrzymałem wartość $\mu = 0.104 m_0$. Ta wartość masy zredukowanej została następnie użyta jako stały parametr w dopasowaniu przejść ekscytonowych za pomocą numerycznego rozwiązania równania Schrödingera dla systemu wodoropodobnego w obecności pola magnetycznego [78]. Wcześniej wyznaczona wartość masy zredukowanej ekscytonu pozwala znacznie ograniczyć zakres wartości energii wiązania ekscytonu, która musi również być zgodna z różnicą pomiędzy energiami stanów 1s i 2s zaobserwowaną bez obecności pola (rys. 3(a)). Procedura ta pozwoliła wyznaczyć wartość energii wiązania ekscytonu na $16(2)$ meV. Wynik ten jest zgodny z wcześniejszymi pomiarami magneto-optycznymi na cienkich warstwach $MAPbI_3$ [76]. Przeprowadziłem również podobne pomiary magneto-optyczne na cienkich warstwach $MAPbI_3$ wytworzonych różnymi metodami, które pozwoliły kontrolować rozmiar ziaren. Wykonałem analogiczną analizę wyników, która wykazała, że niezależnie od mikrostruktury, widma wszystkich próbek mają charakter ekscytonowy, dla których wartość energii wiązania ekscytonu odpowiada tej wyznaczonej przeze mnie dla objętościowego pojedynczego kryształu [75]. Jest to bezsprzeczny dowód na niezależność oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronem i dziurą w perowskitach metalo-halogenkowych od mikrostruktury materiału.

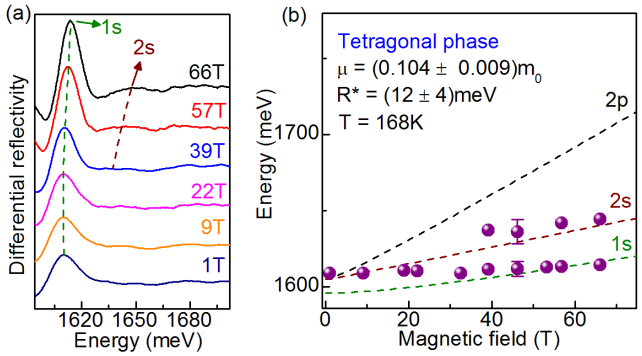


Rysunek 3: (a) Panel główny: Widma magneto-odbicia zmierzone w niskiej temperaturze dla objętościowego, pojedynczego kryształu $MAPbI_3$. Panel wewnętrzny: widmo odbicia tej samej próbki bez przyłożonego pola magnetycznego, na którym zaznaczono przejścia ekscytonowe 1s i 2s. (b) Znormalizowane (podzielone przez widmo dla $B = 0$T widma magneto-odbicia ukazujące międzypasmowe przejścia pomiędzy poziomami Landaua. (c) Wykres podsumowujący zmierzone energie przejść w funkcji pola magnetycznego

Zademonstrowane podejście badawcze pozwala na dokładne wyznaczenie energii wiązania ekscytonu bez założenia określonej wartości stałej dielektrycznej dla $MAPbI_3$, którą wyznaczam za pomocą otrzymanych eksperymentalnie wartości masy zredukowanej oraz energii wiązania ekscytonu poprzez równanie (3). Otrzymana

wartość $\varepsilon_r = 9.4(5)$ jest wartością pośrednią pomiędzy statyczną i dynamiczną stałą dielektryczną [60, 61]. Można to wyjaśnić w świetle jonowego charakteru kryształów perowskitowych, które, jak omówiłem we wstępie, prowadzi do silnego oddziaływania pomiędzy nośnikami a podłużnymi fononami optycznymi. Użycie dynamicznej wartości stałej dielektrycznej we wczesnych badaniach magneto-optycznych oparte było na założeniu, że energia wiązania ekscytonu jest wyższa niż energia oddziałujących z nośnikami modów fononowych [31, 32]. Jednak struktura fononowa perowskitów jest istotnie bardziej złożona niż początkowe przypuszczenia, jak wykazano poprzez niedawne obserwacje energii modów fononowych, których wartości mieszczą się w zakresie $8 - 16\,\mathrm{meV}$ [79, 80]. W przypadku takich energii, bardzo zbliżonych do wyznaczonych przeze mnie wartości wiązania ekscytonu, należy spodziewać się zwiększonego ekranowania oddziaływania kulombowskiego. Częstości, dla których określana jest wartość funkcji dielektrycznej, powinna być zgodna z odpowiadającym mechanizmem ekranowania dielektrycznego, tym samym, w omawianym przypadku powinny być to wartości pośrednie pomiędzy stałymi statyczną i dynamiczną.

Projektowanie opartych na perowskitach urządzeń optoelektronicznych wymaga znajomości własności elektronowych tych materiałów w wyższych temperaturach. $MAPbI_3$ przechodzi strukturalną przemianę fazową w temperaturach około $150 - 160\,\mathrm{K}$ [81], z niskotemperaturowej fazy rombowej do fazy tetragonalnej. Przejściu temu towarzyszy nagła zmiana (zmniejszenie) przerwy energetycznej [67], którą również zaobserwowałem podczas moich pomiarów widm odbicia w funkcji temperatury. Przejście do fazy tetragonalej umożliwia rotacyjny ruch kationów organicznych [82]. Powinno prowadzić to do wzrostu ekranowania oddziaływania kulombowskiego, w połączeniu ze zmniejszeniem się energii wiązania ekscytonu. Przeprowadziłem pomiary magneto-odbicia w temperaturze $168\,\mathrm{K}$ (w której cały materiał znajduje się w fazie tetragonalnej), aby otrzymać wartości energii wiązania ekscytonu w $MAPbI_3$ w wyższych temperaturach. W takich warunkach, przejście ekscytonowe 1s jest istotnie poszerzone, jak pokazano na rys. 4(a). Ponadto, stan 2s jest obserwowany tylko w wysokich polach magnetycznych. Nie są widoczne przejścia międzypasmowe pomiędzy poziomami Landaua. Nawet przy tak ograniczonym zestawie danych, różnice energii pomiędzy stanami 1s i 2s w wysokich polach magnetycznych ($B > 50\,\mathrm{T}$) pozwoliły mi stwierdzić, że energia wiązania ekscytonu w tej fazie nie może przekroczyć $12(4)\,\mathrm{meV}$, co pozostaje w zgodzie z przewidywaniem bardziej wydajnego ekranowania dielektrycznego, związanego z dodatkowym stopniem swobody ruchu kationów organicznych. Jest to jednak górna granica wartości energii wiązania ekscytonu bez przyłożonego pola magnetycznego. Spodziewanym rezultatem wysokoczęstotliwościowego ruchu cyklotronowego w tak silnych polach magnetycznych jest obniżenie efektywności ekranowania dielektrycznego oddziaływań pomiędzy nośnikami ładunku, spowodowanego ruchem dipoli obecnym w fazie tetragonalnej. Ekstrapolacja do $B = 0\,\mathrm{T}$ energii międzypasmowych przejść pomiędzy poziomami Landaua, zaobserwowanymi jedynie podczas pomiarów transmisji, niemożliwych do wykonania w przypadku grubych kryształów objętościowych używanych przeze mnie podczas tych pomiarów, sugeruje wartość energii wiązania ekscytonu bez przyłożonego pola na poziome kilku meV [76].

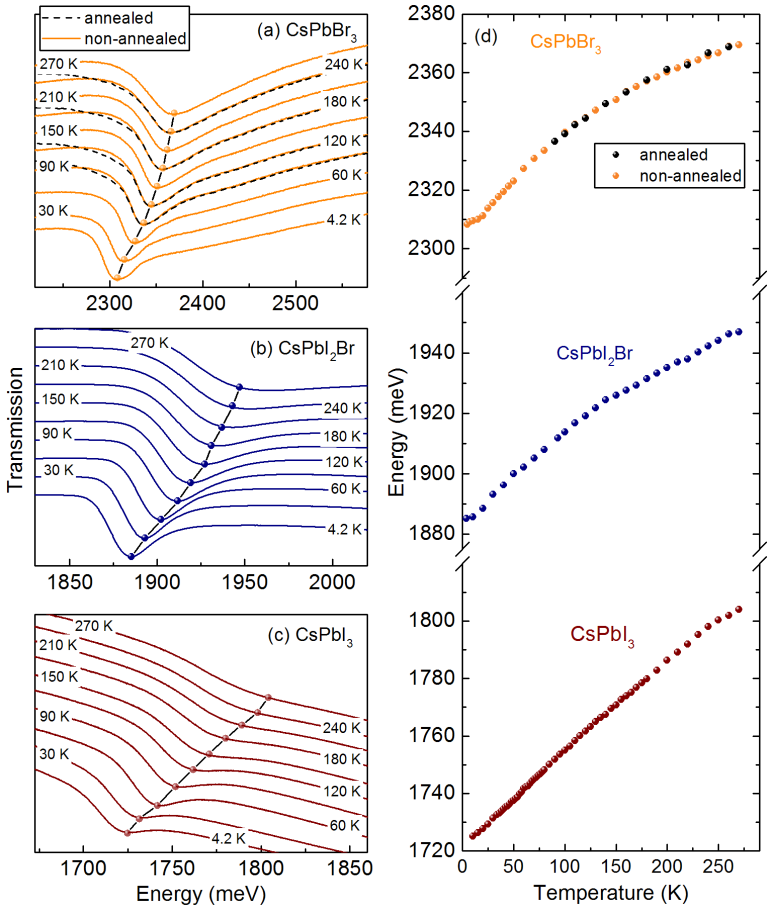


Rysunek 4: (a) Widma magneto-odbicia zmierzone w temperaturze $T = 168\,\mathrm{K}$, zróżniczkowane po energii. (b) Wykres energii przejść w funkcji pola magnetycznego dla fazy wysokotemperaturowej. Linie przerywane odpowiadają przejściom opisywanym przez model atomu wodoropodobnego

Opisaną powyżej metodologię wykorzystałem również do dokładnego wyznaczenia energii wiązania ekscytonu, masy zredukowanej ekscytonu oraz stałej dielektrycznej w całkowicie nieorganicznych perowskitach $CsPbX_3$. Szczegółowe badania tych związków były motywowane nie tylko zainteresowaniem fundamentalnym, ale również ich zastosowaniem w różnych urządzeniach optoelektronicznych [83, 84, 85]. Ich szczególną zaletą, z punktu zastosowań technologicznych, jest odporność na wysokie temperatury, nawet do $450\,^\circ\mathrm{C}$ [86, 87]. Ponadto, mogą być one mieszane ze swoimi organiczno-metalo-halogenkowymi odpowiednikami, co

skutkuje poprawioną jakością kryształów perowskitów opartych na formamidynie [88] oraz poprawą morfologii [89], w rezultacie poprawiając trwałość i wydajność urządzeń fotowoltaicznych [89, 90]. Jednak szersze zastosowanie tych materiałów jest częściowo ograniczone przez relatywnie dużą przerwę energetyczną $CsPbBr_3$ [91] oraz, w przypadku posiadającego mniejszą przerwę energetyczną $CsPbI_3$, stosunkowo wysoką temperaturę w której faza fotoaktywna zachowuje stabilność [92]. Aby rozwiązać ten ostatni problem, przez kilka minut wygrzewałem próbki $CsPbI_3$ w powietrzu w temperaturze $\sim 350\,^{\circ}\mathrm{C}$, po czym niezwłocznie były zanurzane w ciekłym helu. Ta innowacyjna metoda przygotowania pozwoliła "zamrozić" $CsPbI_3$ w fazie fotoaktywnej w niskich temperaturach, aż do $4.2\,\mathrm{K}$.

Widma transmisji $CsPbBr_3$, $CsPbI_2Br$ oraz $CsPbI_3$ w funkcji temperatury przedstawione są na rys. 5(a,b,c). Zgodnie z oczekiwaniami, podstawienie anionów bromowych w miejsce cięższego jodu powoduje zwiększenie wartości przerwy energetycznej [93]. W szczególności chciałbym podkreślić dobrze widoczne minimum absorpcji w $CsPbI_3$, które potwierdza że materiał pozostał w fazie optycznie aktywnej nawet w temperaturach, w których termodynamicznie korzystniejsza jest faza optycznie nieaktywna. Wraz ze wzrostem temperatury, zwiększa się energia przejścia ekscytonowego, co sugeruje również zwiększanie się przerwy energetycznej. Taka zależność – obserwowana w przypadku różnych perowskitów metalo-halogenkowych – jest odwrotna w stosunku do tej znanej z konwencjonalnych półprzewodników, a jej przyczyną jest osobliwy skład orbitali tworzących krawędzie pasm w tych materiałach. W szczególności, pasmo walencyjne tworzone jest przez orbitale antywiążące. Proces termicznego rozszerzania się sieci krystalicznej zmniejsza przekrycie między tymi orbitalami, przesuwając pasmo walencyjne ku niższym energiom bezwzględnym, tym samym zwiększając wartość przerwy energetycznej [94]. Zależność temperaturowa absorpcji stanu 1s zmierzona dla trzech związków $CsPbX_3$ przedstawiona jest na rys. 5(d). Przerwa energetyczna wszystkich trzech materiałów zwiększa się monotonicznie wraz z przyrostem temperatury. Jest to zachowanie różne od odpowiedników z kationem organicznym, gdzie obserwujemy strukturalną przemianę fazową [67, 76].



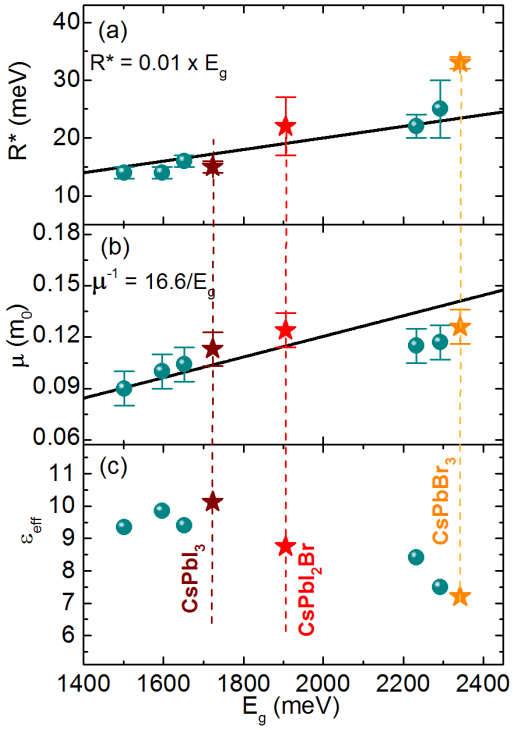
Rysunek 5: Widma transmisji zmierzone w różnych temperaturach dla (a) $CsPbBr_3$, (b) $CsPbI_2Br$ oraz (c) $CsPbI_3$. Naniesione symbole pozwalają śledzić ewolucję energii absorpcji 1s przy zmianach temperatury. (d) Energia przejścia 1s (odzwierciedlająca zmianę przerwy energetycznej) w funkcji temperatury dla wszystkich trzech związków. Szczegóły procesu przygotowania próbek zawierających jod znajdują się w tekście

Przeprowadziłem również pomiary magneto-spektroskopowe w polach do $150\,\mathrm{T}$, aby z użyciem opisanej

powyżej metody wyznaczyć energię wiązania ekscytonu, jego masę zredukowaną oraz stałą dielektryczną dla całkowicie nieorganicznych związków perowskitowych $CsPbX_3$. Wartości energii wiązania ekscytonu obejmują zakres od $15(1)\,\mathrm{meV}$ dla $CsPbI_3$ do $33(1)\,\mathrm{meV}$ dla $CsPbBr_3$. Otrzymane parametry elektronowe w funkcji przerwy energetycznej materiału zamieściłem na wykresie 6, zawierającym zarówno całkowicie nieorganiczne związki perowskitowe, jak i związki hybrydowe z organicznymi kationami. Masa zredukowana ekscytonu μ rośnie liniowo wraz z przerwą energetyczną, jak można zauważyć na wykresie 6(b). Tę zależność można opisać za pomocą dwupasmowego modelu $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ [95]. Zakładając identyczność mas efektywnych w pasmach walencyjnych i przewodnictwa, masę zredukowaną można zapisać jako:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{4|P|^2}{m_0 E_\mathrm{g}}, \tag{7}$$

gdzie $P = \langle \Phi_\mathrm{VB}|p_x|\Phi_\mathrm{CB}\rangle$ jest elementem macierzowym, który sprzęga stany w pasmie walencyjnym i przewodnictwa, a $2|P|^2/m_0$ to energia Kane'a. Poprzez dopasowanie danych eksperymentalnych z rys. 6(b), otrzymałem oszacowanie energii Kane'a równe $8.3(2)\,\mathrm{eV}$, tylko nieznacznie przekraczające przewidywania teoretyczne [54]. Również energia wiązania ekscytonu wzrasta wraz ze wzrostem wartości przerwy energetycznej dla swobodnych nośników, co przedstawia rys. 6(a). To także jest spodziewana zależność, ponieważ proporcjonalność energii wiązania ekscytonu do jego masy zredukowanej wynika z równania (3), z kolei masa zredukowana ekscytonu jest proporcjonalna do przerwy energetycznej jak w równaniu (7).



Rysunek 6: (a) Energia wiązania ekscytonu, (b) masa zredukowana, oraz (c) stałą dielektryczna w funkcji przerwy energetycznej. Brązowe, czerwone i żółte gwiazdy przedstawiają wynik odpowiednio dla $CsPbI_3$, $CsPbI_2Br$, and $CsPbBr_3$. Niebieskie symbole przedstawiają wyniki poprzednich prac [96]

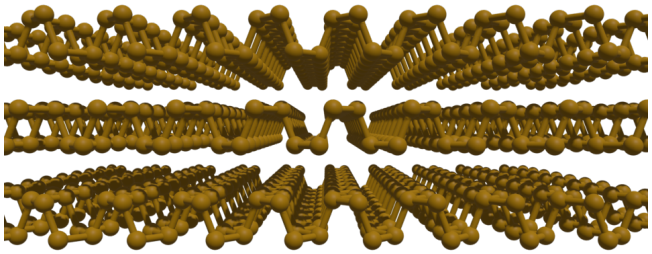
Znając wartości energii ekscytonu i masy zredukowanej, obliczyłem wartości stałej dielektrycznej, które są zamieszczone na rys. 6(c) wraz z wynikami dla perowskitów o organicznych kationach raportowanych w poprzednich pracach [76, 96]. Warto zauważyć, że dla określonego składu chemicznego oktaedrów ołowiowo-halogenkowych (PbX_6), uzyskane w niskiej temperaturze wartości stałej dielektrycznej są do siebie bardzo zbliżone, bez obserwowanego wpływu rodzaju kationu w pozycji A (Cs, FA lub MA). Stwierdzić można jedynie niewielkie obniżenie wartości stałej dielektrycznej wraz ze spadkiem masy anionu halogenkowego. Taka zmiana została przewidziana poprzez teoretyczne obliczenia złożonej funkcji dielektrycznej dla $MAPbI_3$ i $CsPbI_3$ [97], $MASnX_3$ [98] oraz $MAPbI_3$ [99]. Te wyniki teoretyczne wraz z moimi rezultatami eksperymentalnymi przekonująco sugerują, że najistotniejszy wpływ na przenikalność dielektryczną w tych materiałach mają drgania podsieci metalo-halogenkowej, jak mody rozciągające wiązanie Pb–X lub skręcające wiązanie Pb–X–Pb [100]. Szczegółowa spektroskopia ramanowska przeprowadzona na $MAPbX_3$ (z różnymi anionami

X=I, Br, Cl) dowiodła, że zarówno mody rozciągające Pb–X jak i skręcające Pb–X–Pb utwardzają się wraz ze zmniejszaniem się masy halogenku, a otrzymana funkcja dielektryczna wykazuje taki sam trend jak przedstawiony na rys. 6(c) [101]. Podsumowując, moje wyniki pozwalają stwierdzić, że w niskiej temperaturze, gdy ruch kationów organicznych jest zamrożony, mechanizm ekranowania dielektrycznego ekscytonu w perowskitach jest kształtowany głównie przez drgania podsieci metalo-halogenkowej.

Czarny fosfor

Półprzewodniki warstwowe zbudowane są w ten sposób, iż atomy wewnątrz pojedynczej warstwy łączą się poprzez silne wiązania kowalencyjne, natomiast poszczególne warstwy połączone są poprzez słabe oddziaływania van der Waalsa. W ostatnich latach zaobserwować można znaczny wzrost zainteresowania materiałami warstwowymi, związane z łatwością wytwarzania struktur o grubości pojedynczych warstw (pojedynczych atomów) charakteryzujących się zdecydowanie różnymi własnościami niż te obserwowane w ich objętościowej formie. Daje to okazję do prowadzenia badań nad bogactwem zjawisk fizycznych występujących w dwuwymiarowych systemach, jak i sprawdzenia ich przydatności w nowych przyrządach elektronicznych i fotonicznych (o potencjalnie lepszej wydajności).

Czarny fosfor jest półprzewodnikiem zbudowanym z jednego rodzaju atomów. Po raz pierwszy zsyntetyzowany został na początku XX wieku [102] i niejako odkryty na nowo w ostatnich latach jako materiał należący do szybko powiększającej się rodziny struktur dwuwymiarowych [103]. Jest to najbardziej stabilna termodynamicznie alotropowa forma fosforu, a ogromne zainteresowanie zawdzięcza swoim właściwościom idealnie sytuującym go pomiędzy grafenem a TMDs [104]. Czarny fosfor krystalizuje w postaci rombowego kryształu warstwowego. Każdy atom fosforu ma pięć elektronów walencyjnych i jest związany z trzema najbliższymi sąsiadami poprzez zhybrydyzowane orbitale sp^3, co pozostawia dwa wolne elektrony na atom. Elektrony te są przyczyną niestabilności czarnego fosforu w warunkach atmosferycznych i pod wpływem oświetlenia [105]. Wewnątrz każdej warstwy atomy fosforu są ułożone w sieć o strukturze pofałdowanego plastra miodu, charakteryzującej się niską symetrią. Schemat sieci czarnego fosforu pokazany jest na rys. 7. W czarnym fosforze można zidentyfikować dwa nierównoważne kierunki krystalograficzne. Jedna oś jest równoległa do grzbietów (lub dolin) fałd i jest znana jako kierunek zygzakowaty, podczas gdy oś prostopadła nazywana jest kierunkiem fotelowym (*armchair direction*).



Rysunek 7: Model sieci krystalicznej czarnego fosforu.

W przeciwieństwie do TMD, czarny fosfor jest półprzewodnikiem o prostej przerwie energetycznej niezależnie od jego grubości [106]. Przerwa wzbroniona objętościowego czarnego fosforu wynosi około $0.3\,\mathrm{eV}$ na podstawie pomiarów kątowej spektroskopii fotoemisyjnej (*ARPES*) [107]. W przypadku cienkich kryształów czarnego fosforu, składających się tylko z kilku pojedynczych warstw, przerwa wzbroniona znacznie wzrasta, wykazując silną zależność od ich liczby, osiągając wartość $\sim 2\,\mathrm{eV}$ w przypadku pojedynczej warstwy [108]. Jest to jednak jedyna istotna różnica między monowarstwą, a objętościowym czarnym fosforem, a obliczenia struktury pasmowej nie wykazały żadnych zmian pod względem topologii pasm w funkcji liczby warstw [109]. Znacznie silniejszą niż w przypadku TMD zależność pasma wzbronionego od grubości próbki można rozumieć w kategoriach silnego ograniczenia kwantowego [110] w kierunku prostopadłym do powierzchni warstwy. Przerwa wzbroniona czarnego fosforu może być potencjalnie przestrajana od średniej podczerwieni do zakresu widzialnego, co idealnie sytuuje czarny fosfor jako materiał zdolny do „zapełnienia luki" [104] między grafenem (który nie posiada wewnętrznej przerwy energetycznej), a TMD, które mają przerwę wzbronioną w zakresie widzialnym. Ponadto, poprzez dobór odpowiedniej grubości, czarny fosfor jest jedynym materiałem warstwowym, który pokrywa ważne zastosowania w zakresie podczerwieni, takie jak termowizja, fotowoltaika i telekomunikacja. To również wyjaśnia ogromne zainteresowanie tym materiałem. Pomiary ARPES wykazały

znaczną anizotropię struktury pasmowej czarnego fosforu, co objawia się znaczącą różnicą masy efektywnej nośników wzdłuż dwóch głównych kierunków krystalograficznych. Czarny fosfor wykazuje dobrą ruchliwość nośników [111], pośrednią między doskonałą ruchliwością grafenu, a stosunkowo niską ruchliwością TMD. Również stosunek wartości prądu w stanie włączonym i wyłączonym (*on/off ratio*) tranzystorów opartych na czarnym fosforze lokuje ten materiał pomiędzy grafenem a TMD pod względem wydajności tranzystorów polowych [104]. Wyraźną anizotropię obserwuje się również w absorpcji optycznej czarnego fosforu, zarówno w przypadku objętościowych [112], jak i kilkuwarstwowych [113] kryształów. Eksperymentalnie zademonstrowano wyraźny dichroizm liniowy [112, 113], co wyjaśniono za pomocą zależnych od kierunku optycznych reguł wyboru [109]. Obliczenia struktury pasmowej, wskazują że stany w pobliżu najniższej przerwy energetycznej sprzęgają się tylko do światła spolaryzowanego liniowo wzdłuż kierunku fotela [109].

Intensywnie badane były również właściwości emisyjne monowarstwowego i kilkuwarstwowego czarnego fosforu. Podobnie jak w przypadku absorpcji, w fotoluminescencji czarnego fosforu [113] zaobserwowano silny stopień polaryzacji liniowej, przy czym emitowane światło było spolaryzowane liniowo w jednym kierunku, niezależnie od kierunku polaryzacji wzbudzającego światła. Podobnie jak w przypadku wszystkich materiałów dwuwymiarowych, oczekuje się, że fotoluminescencja z kilkuwarstwowego i monowarstwowego czarnego fosforu jest zdominowana efektami ekscytonowymi. Obliczenia struktury pasmowej wskazują na obecność silnie związanych ekscytonów. Dla izolowanej (w próżni) monowarstwy czarnego fosforu, obliczenia przewidują energię wiązania ekscytonu rzędu $\sim 800\,\mathrm{meV}$) [109] oraz około $380\,\mathrm{meV}$ dla monowarstw osadzonych na SiO_2 [114]. Obliczenia funkcji falowej stanu podstawowego ekscytonu wskazały na jej silne wydłużenie w jednym z kierunków zgodnym ze zmierzonym kierunkiem polaryzacji liniowej fotoluminescencji [113]. Eksperymentalnie energię wiązania ekscytonu oszacowano wykonując pomiary wzbudzenia fotoluminescencyjnego (PLE). Intensywność fotoluminescencji wzrastała przy energii wzbudzenia $\sim 2.2\,\mathrm{eV}$, odpowiadającej obliczonej przerwie energetycznej w strukturze monowarstwowej [113]. Przyrost intensywności emisji dla energii pobudzania równej przerwie energetycznej jest efektem oczekiwanym. Równocześnie należy zaznaczyć, że wzmocnienie fotoluminescencji związane z absorpcją wyższych stanów ekscytonowych (seria Rydberga, która zapewnia znacznie dokładniejsze oszacowanie energii wiązania ekscytonów), dotychczas nie zostało zaobserwowane w badaniach czarnego fosforu. Ponadto dane dotyczące energii emisji monowarstwowego czarnego fosforu są w literaturze bardzo rozproszone i wynoszą od $1.3\,\mathrm{eV}$ do $2\,\mathrm{eV}$ [113, 115, 116].

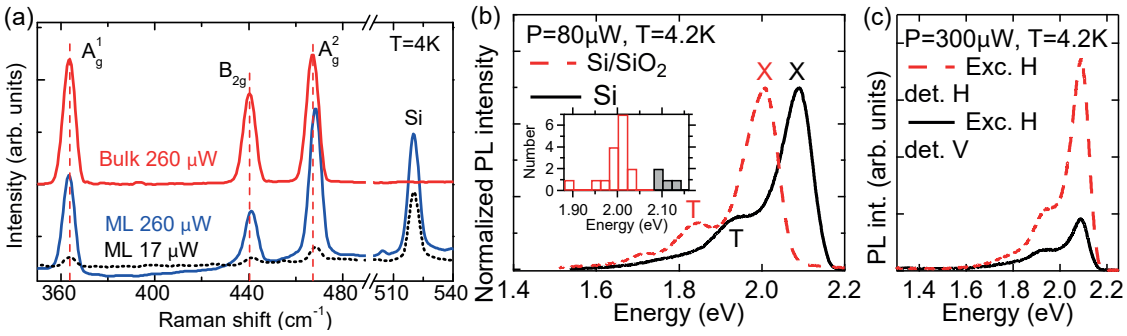
Wszystkie te rozbieżności mogą być związane z szybką degradacją, której ulega czarny fosfor pod wpływem warunków powietrza atmosferycznego i w obecności światła. Wykazano na przykład, że czarny fosfor ma tendencję do pochłaniania wilgoci z atmosfery, co prowadzi do powstawania kropel wody na powierzchni kryształu. Z biegiem czasu kropelki te łączą się, tworząc dużą kroplę wody, która całkowicie pokrywa początkowo odsłoniętą powierzchnię kryształu [114]. Tlen może być włączony do sieci krystalicznej czarnego fosforu, tworząc tlenki fosforu P_xO_y. Jest to proces aktywowany energią, a potrzebną energię może dostarczyć padające światło [105]. Zaobserwowano, że utlenianie zachodzi bardzo efektywnie w warunkach atmosferycznych, przy obecności oświetlenia, prowadząc do erozji kryształu [105]. Ta niestabilność sprawia, że badanie właściwości optycznych monowarstwy i kilku warstw czarnego fosforu jest niezwykle trudne. Co ciekawe, pomimo ograniczonej żywotności czarnego fosforu i, co ważniejsze, braku pełnego zrozumienia jego podstawowych właściwości elektronowych i optycznych, wiele różnorodnych przyrządów optoelektronicznych zostało zaprezentowanych. Należą do nich m.in. szybkie [117] lub czułe na polaryzacje światła [118] fotodetektory mogące być zintegrowane z falowodami [119], opóźniacze fazy [120] czy tranzystory działające w paśmie GHz [121] jak i urządzenia fotowoltaiczne [122].

Ekscytony w atomowo cienkim czarnym fosforze

W czasie gdy prowadziłem moje badania nad właściwościami optycznymi czarnego fosforu wiele z jego właściwości elektronowych nie było jeszcze w pełni zrozumianych. Główna trudność była związana z wrażliwością czarnego fosforu na otoczenie, a konkretnie z jego reaktywnością w obecności światła i w warunkach atmosferycznych. Niestabilność ta sprawia, że badania właściwości optycznych monowarstwy i kilku warstw czarnego fosforu są niezwykle trudne. Jednym ze sposobów służącym zwiększeniu stabilności i zapewnienie dobrej jakości krystalicznej czarnego fosforu jest jego enkapsulacja w cienkiej warstwie polimeru [123], grafenu [124] lub heksagonalnego azotku boru (hBN) [111, 124]. Pomimo tych możliwości, w momencie prowadzenie moich badań, użycie różnych technik charakteryzacji (*np.*, mikroskopia sił atomowych, spektroskopia Ramana, spektroskopia fotoluminescencyjna) nie mogły być wykonane na tej samej strukturze gdzie badano odpowiedź optyczną ze względu na wciąż ograniczony czas życia próbek. Co więcej, urządzenia na bazie czarnego fosforu były zwykle wytwarzane przy użyciu innych eksfoliowanych warstw niż te poddane charakteryzacji. *Dzięki ciągłemu utrzymywaniu czarnego fosforu w warunkach wysokiej próżni udało mi się*

przezwyciężyć problem związany z niestabilnością czarnego fosforu i z powodzeniem zbadałem in-situ *właściwości tego materiału przy użyciu różnych technik spektroskopowych - - zarówno zintegrowane w czasie [III], jak i czasowo rozdzielcze [IV] – na tej samej próbce.*

Dzięki eksfoliacji mechanicznej przeprowadzonej w komorze rękawicowej wypełnionej argonem, ekspozycja warstw czarnego fosforu na działanie powietrze została ograniczona do najwyżej kilku sekund [III]. Eksfoliowane warstwy zostały osadzone na podłożu SiO_2. W celu uzyskania informacji o morfologii próbki wykorzystałem spektroskopię Ramana. Jest to bardzo użyteczne narzędzie do precyzyjnej identyfikacji liczby warstw w materiałach dwuwymiarowych które udowodniło swoją przydatność chociażby dla TMD [125, 126, 127, 128] i grafenu [129, 130]. W przypadku czarnego fosforu, w używanej przeze mnie konfiguracji rozpraszania wstecznego [131, 132] trzy mody oscylacyjne są aktywne ramanowsko. Badania rozpocząłem od pomiarów rozpraszania Ramana grubych (objętościowych) kryształów czarnego fosforu, gdzie zgodnie z oczekiwaniami zaobserwowałem trzy mody Ramana pokazane na rys. 8(a). Pik niskiej częstotliwości przypisałem do modu A_g^1, z drganiami atomowymi w kierunku poza płaszczyzną warstw. Dwa piki o wyższych częstotliwościach są związane z modami A_g^2 i B_{2g}, czyli drganiami atomowymi zachodzącymi w płaszczyźnie monowarstwy. Podobne widmo rozpraszania Ramana zaobserwowałem również na znacznie cieńszym krysztale, które jest przedstawione na Fig. 8(a). Początkowe pomiary prowadziłem przy bardzo małej mocy pobudzania, aby zminimalizować ryzyko uszkodzenia próbki w wyniku ekspozycji na światło [105]. Mod A_g^1 nie wykazał żadnego przesunięcia w granicy niepewności pomiarowej, co było w zgodzie z wcześniejszymi obserwacjami dla próbek monowarstwowych [105, 133]. Zaobserwowane przeze mnie utwardzanie modów A_g^2 i B_{2g} w granicy dokładności eksperymentalnej, pokrywa się z tym opisywanym przez innych autorów w monowarstwowym czarnym fosforze [105, 114, 115, 133]. Pozwoliło mi to przypisać zmierzone widmo Ramana do kryształu o grubości monowarstwy. Późniejsze zwiększenie moc wzbudzenia w warunkach próżni, nie wpłynęło na kształt widma (rys. 8(a)), pokazuje to, że próbka nie uległa niepożądanemu procesowi degradacji, prawdopodobnie dzięki braku obecności tlenu.



Rysunek 8: (a) Widma Ramana grubych oraz monowarstwowych kryształów czarnego fosforu, mierzone przy wskazanych mocach wzbudzenia. (b) Niskotemperaturowe widma fotoluminescencji monowarstwowego czarnego fosforu na dwóch różnych podłożach. Dodatkowy panel: histogram energii położenia maksimum wysokoenergetycznej emisji. (c) Polaryzacyjnie rozdzielone widmo fotoluminescencji monowarstwowego czarnego fosforu

Następnie skoncentrowałem swoje pomiary na fotoluminescencji zintegrowanej w czasie. Niskotemperaturowy sygnał fotoluminescencji opisywanego powyżej monowarstwowego kryształu pokazany jest na rys. 8(b). W widmie można wyróżnić dwie części, bardziej intensywną, z maksimum położonym w okolicy 2 eV i mniej intensywny pik po niskoenergetycznej stroni dominującego piku. Zaobserwowana przeze mnie energia położenia maksimum fotoluminescencji była większa niż większość wyników opisanych w tym czasie w literaturze [113, 115, 116]. Dlatego też sprawdziłem wpływ środowiska dielektrycznego na energię położenia piku fotoluminescencji monowarstwowego czarnego fosforu [134] poprzez osadzenie innych mono-warstw czarnego fosforu na podłoże Si. Znacznie większa stała dielektryczna tego podłoża powinna znacząco zwiększać ekranowanie dielektryczne ekscytonów, powodując przesunięcie w kierunku większych energii widma absorpcji i fotoluminescencji. Moje pomiary podsumowane na rys. 8(b) potwierdziły to oczekiwanie. Dodatkowo przeprowadziłem analizę statystyczną energii położenia piku fotoluminescencji kryształów osadzonych na SiO_2 i Si, która potwierdziła wpływ środowiska dielektrycznego na widmo fotoluminescencji monowarstw czarnego fosforu. Wykazałem również, że silnie anizotropowa struktura krystaliczna czarnego fosforu wpływa na jego właściwości emisyjne. Ilustrują to widma fotoluminescencji rozdzielone polaryzacyjne (w bazie polaryzacji liniowej),przedstawione na rys. 8(c), gdzie można zaobserwować wysoki stopień spolaryzowania emisji.

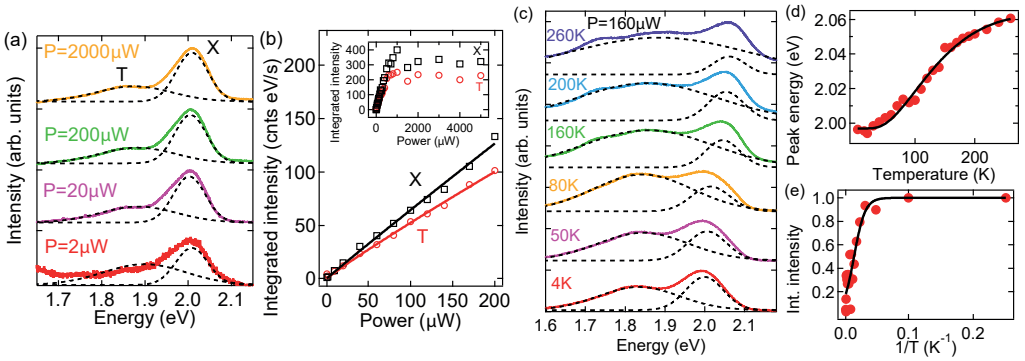
Aby odkryć naturę złożonej struktury widma fotoluminescencji przeprowadzałem pomiary widma fotoluminescencji monowarstwowego czarnego fosforu w funkcji mocy pobudzania. Wybrana liczba widm zmierzonych przy różnych mocach pobudzania pokazana jest na rys. 9(a). Kształt linii widma fotoluminescencji nie zmienia się nawet przy największej zastosowanej mocy wzbudzenia ($P \sim 5\,\mathrm{mW}$), co sugeruje, że eksfoliowane kryształy czarnego fosforu są stabilne w warunkach wysokiej próżni, nawet w obecności intensywnego światła laserowego. Widmo emisji składa się zazwyczaj z dwóch pików, które dopasowałem funkcjami Gaussa. Całkowite natężenie dwóch pików pokazane jest na rys. 9(b). Do wyznaczonych intensywności całkowych dopasowałem krzywą potęgową i zarówno dla piku o wysokiej i niskiej energii, intensywność wzrasta liniowo wraz z mocą wzbudzenia w niskim i średnim zakresie mocy. Sugeruje to, że oba przejścia są związane z procesami rekombinacji, w których zaangażowana jest pojedyncza para elektron-dziura. Takie liniowe zachowanie wykazują ekscytony neutralne i naładowane [135, 136, 137, 138], które przypisałem odpowiednio do wysokoenergetycznej i niskoenergetycznej części widma. W pośrednim i wysokim limicie mocy wzbudzenia zauważyłem zachowanie sugerujące nasycenie, co pokazuje dodatkowy panel na rys. 9(b). Takiemu zachowaniu nasycenia nie towarzyszy pojawienie się kolejnego piku o niskiej energii, co było by związane z obecnością kompleksów biekscytonowych [138].

Badania podstawowych właściwości optycznych monowarstwy czarnego fosforu zakończyłem wykonaniem pomiarów fotoluminescencji zależnych od temperatury. Na Rys. 9(c) pokazane są niektóre z widm zmierzone w różnych temperaturach. Można zauważyć, że zachowanie widma fotoluminescencji w odniesieniu do temperatury jest anomalne, ponieważ piki fotoluminescencji przesuwają się w stronę krótszych fal wraz ze wzrostem temperatury. Zależność ta dla fotoluminescencji związanej z neutralnym ekscytonem przedstawiona jest na rys. 9(d). Moje obserwacje są zgodne z wcześniejszymi pomiarami wykonanymi dla objętościowego czarnego fosforu, które również wykazały przesunięcie przerwy wzbronionej w kierunku wyższych energii z porównywalną szybkością zmian [106, 139, 140]. Zależność temperaturowa zdecydowanej większości półprzewodników jest odwrotna, z przerwą wzbronioną, która zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury [141]. Zmiany energii pasma wzbronionego od temperatury są rozumiane jako wynik wzajemnego oddziaływanie dwóch składowych: harmonicznej (stała objętość), który jest wkładem oddziaływania elektron-fonon, oraz składowej anharmonicznej, związanej z rozszerzalnością cieplną sieci [142]. W większości półprzewodników wkład rozszerzalności sieciowej jest generalnie pomijalny w odniesieniu do wkładu harmonicznego. Powoduje to często obserwowane przesunięcie ku czerwieni przerwy energetycznej wraz ze wzrostem temperatury. W materiałach, które wykazują anomalną zależność pasma wzbronionego od temperatury, udziały harmoniczne i anharmoniczne są porównywalne [143, 144]. W momencie moich badań wciąż brakowało wyraźnego obrazu mikroskopowego zależności temperaturowej przerwy energetycznej czarnego fosforu [142]. Dlatego też przeanalizowałem dane eksperymentalne za pomocą fenomenologicznego modelu dwóch oscylatorów [145, 146], zgodnie z którym zależność temperaturową przerwy wzbronionej można zapisać jako

$$E_{\mathrm{g}}(T) = E_0 + E_1 \left(\frac{2}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_1}{\mathrm{k_B}T}} - 1} + 1 \right) + E_2 \left(\frac{2}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_2}{\mathrm{k_B}T}} - 1} + 1 \right),$$

gdzie E_0 jest przerwą energetyczną (tzn. przerwą energetyczną w $T = 0\,\mathrm{K}$), $E_1 + E_2$ jest energią renormalizacji, a $\hbar\omega_1 = 17.23\,\mathrm{meV}$ i $\hbar\omega_2 = 52.82\,\mathrm{meV}$ oznaczają dwie energie oscylatorów, wybrane na podstawie obliczonej gęstości fononowej stanów monowarstwowego czarnego fosforu [147]. Mikroskopowe pochodzenie anomalnego zachowania temperaturowego przerwy energetycznej czarnego fosforu zostało teoretycznie zbadane po mojej pracy [142]. Stwierdzono, że wkład anharmoniczny do przesunięcia pasma wzbronionego jest porównywalny z wkładem harmonicznym i zwiększa jego względną wagę w temperaturach pośrednich i wysokich. Co więcej, mod drgań, który wykazują największy stopień anharmoniczności, jest mod B_{1u}, $17.23\,\mathrm{meV}$, który odpowiada jednemu z wybranych przeze mnie do analizy drgań. Przeanalizowałem również intensywność sygnału fotoluminescencji w funkcji temperatury, co pokazane jest w formie wykresu Arrheniusa na rys. 9(e). Odkryłem, że energia aktywacji procesów niepromienistej rekombinacji wynosi $10\,\mathrm{meV}$, co jest znacznie niższą energią niż energia wiązania ekscytonów, której oczekiwana wartość jest rzędu kilkuset meV [113]. Sugeruje to, że głównym procesem rządzącym spadkiem intensywności fotoluminescencji wraz ze wzrostem temperatury nie jest dysocjacja termiczna kompleksów ekscytonowych, ale związana jest z aktywacją termiczną procesów rekombinacji niepromienistej.

Po dokładnym zbadaniu właściwości optycznych monowarstwowego czarnego fosforu przy pobudzaniu ciągłym skupiłem się na zbadaniu dynamiki nośników za pomocą czasowo-rozdzielczej spektroskopii fotoluminescencji. W czasie moich badań pomiary czasowo-rozdzielcze czarnego fosforu były bardzo ograniczone. Dostępne dane uzyskano głównie za pomocą technik typu pompa-sonda, które zostały wykorzystane do zba-



Rysunek 9: (a) Widma mikro-fotoluminescencji przy różnych mocach pobudzania. Linie przerywane przedstawiają krzywe Gaussa wynikające z dopasowania widm. (b) Zintegrowana intensywność wysoko- (X) i niskoenergetycznej (T) emisji w funkcji mocy pobudzania. (c) Widma fotoluminescencji zmierzone w różnych temperaturach. (d) Energia oraz (e) intensywność przejścia X w funkcji temperatury. Linie ciągłe przedstawiają dopasowania modelu opisanego w tekście

dania dynamiki nośników [148] i wykazania anizotropowych właściwości transportowych [149, 150]. Tylko w jednej pracy zaprezentowano czasowo-rozdzielcze pomiary fotoluminescencji [116], w których jednak zakres stosowanych gęstości mocy pobudzania był stosunkowo wąski. Moje pomiary rozdzielonej czasowo fotoluminescencji objęły bardzo szeroki zakres mocy pobudzania, który w większości pokrywa się z zakresem pokazanym na rys. 9(b). *Celem moich pomiarów było odkrycie oddziaływań wielociałowych w układzie ekscytonowym, takim jak monowarstwowy półprzewodnik [IV]*. Wyniki tych rozdzielonych czasowo pomiarów, podsumowane na rys. 10(a), pozwoliły na wyjaśnienie przyczyn nasycającej się intensywność fotoluminescencji wraz ze wzrostem mocy wzbudzania. Nawet przy najniższej używanej mocy, zanik intensywności fotoluminescencji nie może być dopasowany pojedynczą funkcją wykładniczą. Sugeruje to, że dodatkowy mechanizm rekombinacji, inny niż rekombinacja radiacyjna elektron-dziura, wpływa na dynamikę ekscytonów. Wiadomo było, że czarny fosfor wykazuje szereg defektów i zanieczyszczeń, które wpływają na jego właściwości elektronowe [151]. Defekty te działają jak stany pułapkowe dla ekscytonów i są odpowiedzialne za początkową szybką składową zaniku fotoluminescencji. Podobny, podwójnie wykładniczy zanik fotoluminescencji zaobserwowano już w TMD [152, 153] i czarnym fosforze [121, 148, 149] dla niskich mocy pobudzania.

Aby dopasować krzywe zaniku fotoluminescencji mierzone przy różnych mocach pobudzania, waga dwóch rozważanych procesów rekombinacji musiała się zmieniać. Zależność czasów rekombinacji i stosunku amplitud procesu radiacyjnego do niepromienistego od gęstości energii wzbudzania pokazano odpowiednio na rys. 10(b,c). W szczególności rys. 10(c) pokazuje, że w dolnym limicie gęstości energii w impulsie stosunek ten wzrasta. Jest to oczekiwane ze względu na stopniowe wypełnianie i nasycanie stanów pułapkowych z coraz większą energią padających impulsów. Jednak w pośredniej i wysokiej granicy mocy wzbudzania względny wkład części niepromienistej znacznie wzrasta. Obserwacja ta sugeruje występowanie procesów nieliniowych, które wpływają na dynamikę rekombinacji ekscytonów przy wysokich gęstościach ekscytonów. Inną obserwacją jest to, że zanik fotoluminescencji przy wysokiej energii padających impulsów nie może być już zadowalająco dopasowany do modelu podwójnie wykładniczego, jak widać w lewej kolumnie rys. 10(a). Co ciekawe, dzieje się to przy poziomach wzbudzenia porównywalnych z tymi, przy których obserwuje się nasycenie w widmie fotoluminescencji zintegrowanym w czasie. Te dwie towarzyszące sobie obserwacje zostały uznane za oznaki procesów anihilacji typu ekscyton-ekscyton [154]. Atomowo cienkie materiały wykazują bardzo wysokie energie wiązania ekscytonów [155], dlatego oczekuje się, że kompleksy ekscytonowe będą stabilne nawet przy najwyższych gęstościach energii wzbudzania. Moje badania pozwoliły mi postawić hipotezę, że anihilacja ekscyton-ekscyton jest dominującym procesem rekombinacji niepromienistej w reżimie wysokich gęstości energii wzbudzania. Jest to bimolekularny proces rozpraszania ekscytonu z udziałem drugiego ekscytonu. Jeden z ekscytonów rekombinuje niepromieniście i przekazuje swoją energię i pęd drugiemu ekscytonowi, który następnie termalizuje do stanu podstawowego. Można go traktować jako ekscytonowy odpowiednik procesu Augera. Przed moją pracą nad czarnym fosforem anihilację ekscyton-ekscyton obserwowano już w różnych półprzewodnikach o dużych energiach wiązania ekscytonów, takich jak nanorurki węglowe [156, 157], półprzewodniki organiczne [158, 159] i TMD [160, 161, 162]. W celu poparcie mojej hipotezy, że takie zjawisko też ma miejsce w czarnym fosforze przeprowadziłem modelowanie dynamiki ekscytonów w obecności zjawiska

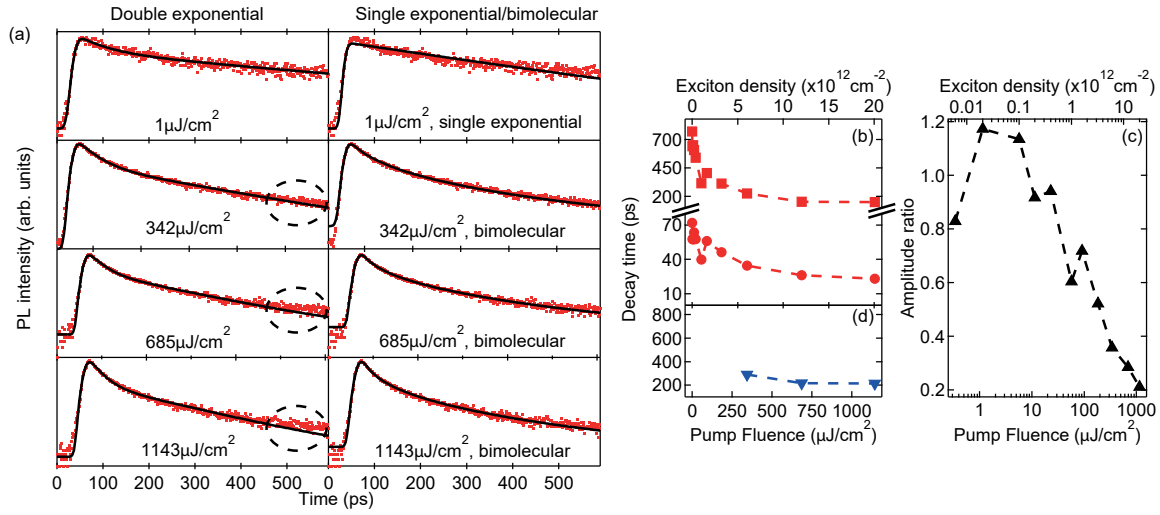
anihilacji ekscyton-ekscyton wykorzystując następujące równanie:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n}{\tau} - \gamma n^2, \tag{8}$$

gdzie n to gęstość ekscytonów, τ to czas radiacyjny, a γ szybkość anihilacji. Kwadratowa zależność wkładu anihilacji sprawia, że przy wysokim stężeniu ekscytonów anihilacja ekscyton-ekscyton jest dominującym procesem rekombinacji. Równanie (8) można rozwiązać analitycznie, a funkcja opisująca ewolucję sygnału fotoluminescencji w czasie wygląda następująco:

$$I(t) = \frac{I_{\text{in}} \mathrm{e}^{-t/\tau}}{1 + \gamma\tau n(0)\left(1 - \mathrm{e}^{-t/\tau}\right)}, \tag{9}$$

gdzie I_{in} to intensywność lasera wzbudzającego, a $n(0)$ to początkowa gęstość ekscytonów [154, 158, 159]. Równania Eq. (9) użyłem do dopasowania zaników fotoluminescencji przy wysokiej mocy pobudzania, co pozwoliło mi wyodrębnić czas zaniku τ bliski wartości uzyskanej za pomocą modelu podwójnie wykładniczego w reżimie niskiej mocy wzbudzania. Wszystkie zaniki fotoluminescencji zmierzone przy wysokiej gęstości energii wzbudzania można dopasować za pomocą jednego zestawu parametrów, co świadczy o słuszności mojego podejścia. W porównaniu ze współczynnikami anihilacji raportowanymi dla TMD [160, 161, 162], współczynnik anihilacji, który wyznaczyłem ($\gamma = 5.0(2) \times 10^{-3}\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$) jest o rząd wielkości mniejszy. Wartość ta jest zgodna z większą gęstością ekscytonów, która musi być wstrzyknięta do czarnego fosforu w stosunku do monowarst TMD, aby proces anihilacji ekscyton-ekscyton stały się istotny.

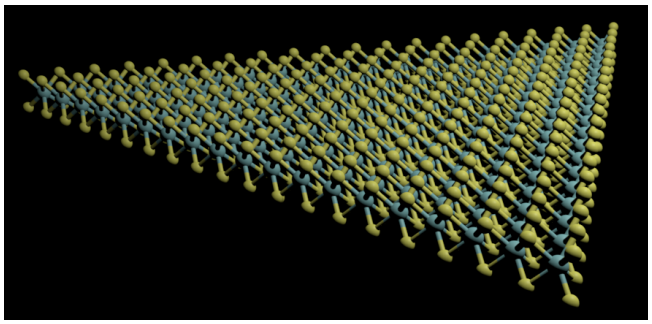


Rysunek 10: (a) Rozdzielona w czasie intensywność fotoluminescencji ekscytonu obojętnego i dopasowania modelami wykładniczymi lub bimolekularnymi. Oś pionowa jest skalą logarytmiczną. (b) Czasy zaniku oraz (c) stosunek amplitud w modelu podwójnie wykładniczym w funkcji gęstości energii impulsu wzbudzającego (i gęstości generowanych ekscytonów). (d) Czas zaniku przy różnych gęstościach energii impulsu wzbudzającego wyznaczony za pomocą modelu bimolekularnego

Dichalkogenki metali przejściowych

Monowarstwa grafitu, nazwana grafenem, cieszy się ogromny zainteresowaniem ze względu na swoje unikalne własności transportowe [163], takie jak duża ruchliwość nośników [164]. Niemniej jednak materiał ten nie posiada przerwy energetycznej, co ogranicza jego wykorzystanie np. w bramkach logicznych bazujących na tranzystorach ze względu na bardzo mały prąd nasycenia [165, 166]. W kontekście wykorzystania struktur monowarstwowych w elementach logicznych dichalkogenki metali przejściowych (TMDs, nowa podgrupa półprzewodników warstwowych) zaproponowane zostały jako realna alternatywa dla grafenu [167, 168]. Materiały z grupy TMDs opisywane są poprzez formułę stechiometryczną MX_2, gdzie M to atom metalu przejściowego (rozważania w niniejszej rozprawie ograniczone zostaną do metali z grupy VI takich Mo i W), a X to atom z grupy chalkogenów tj. S, Se lub Te. Jak schematycznie pokazano na rys. 11 na monowarstwę TMDs składa się jedna warstwa atomów metalu obłożona z obu stron atomami chalkogenu. Monowarstwy i wielowarstwy TMDs wytwarzane są różnymi metodami, wliczając: mechaniczną eksfoliację z objętościowego

kryształu warstwowego [35, 169], eksfoliację chemiczną w fazie ciekłej [170] oraz molekularne techniki wzrostu [171, 172, 173]. Pomiary mikrofotoluminescencji wykazały, że monowarstwy charakteryzuje znacznie silniejsza emisja niż struktury wielowarstwowe lub objętościowe [169], co bezpośrednio związane jest ze zmianą charakteru przejścia podstawowego ze skośnego na proste przy redukcji grubości materiału do pojedynczej warstwy [174, 175]. Obliczenia struktury pasmowej w funkcji grubości struktury TMDs pomogły zrozumieć zmianę charakteru przejścia podstawowego [175]. W skrócie, materiały TMDs w formie objętościowej charakteryzuje skośna przerwa energetyczna pomiędzy krawędzią pasma walencyjnego w punkcie K strefy Brillouina, a krawędzią pasma przewodnictwa zlokalizowaną między punktami K oraz Γ. Stany energetyczne na krawędzi pasma przewodnictwa (niższa energia w strukturze objętościowej) zbudowane są głównie z orbitali antywiążących atomów chalkogenu. Krawędź ta jest zatem bardzo czuła na zmiany oddziaływania międzywarstwowego [174]. W odróżnieniu, stany energetyczne w punkcie K pasma przewodnictwa (wyższa energia w krysztale objętościowym) zbudowane są głównie z orbitali d atomów metalu przejściowego, które to atomy znajdują się wewnątrz warstwy (w przeciwieństwie do umieszczonych na zewnątrz atomów chalogenu, rys. 11). W konsekwencji położenie energetyczne tej krawędzi pasma słabo zależy od liczby warstw budujących strukturę. Połączenie opisanych powyżej dwóch efektów prowadzi do przejścia z półprzewodnika o skośnej przerwie do takiego o prostej przerwie w przypadku redukcji grubości materiału TMDs do monowarstwy.



Rysunek 11: Schemat struktury krystalicznej monowarstwy TMDs.Niebieskie sfery odpowiadają atomom metalu przejściowego, żółte sfery przedstawiają atomy chalkogenu

Kompleksy ekscytonowe determinują własności optyczne monowarstw TMDs. Czterokrotne wzmocnienie oddziaływania kulombowskiego jako efekt zredukowanej wymiarowości, wraz ze zmniejszonym ekranowaniem dielektrycznym związanym z atomową grubością monowarstw prowadzi do powstania silnie związanych ekscytonów o energiach wiązania przewyższających setki meV [155, 176, 177]. W rezultacie ekscytony w TMDs są stabilne w temperaturze pokojowej, a efekty wielociałowe pozwalają na obserwację naładowanych ekscytonów (trionów) [178, 179]. Monowarstwy TMDs są niecentrosymetryczne co ma istotny wpływ na ich strukturę pasmową. Podobnie jak w grafenie ze złamaną inwersją symetrii, w TMDs wyróżnić można dwie zdegenerowane (ale nierównoważne) doliny w punktach K^+ oraz K^- strefy Brillouina [180]. Złamanie symetrii inwersyjnej sprawia, że doliny K^+ i K^- charakteryzuje przeciwny co do znaku orbitalny moment magnetyczny, co z kolei determinuje optyczne reguły wyboru. Monowarstwy TMDs charakteryzuje również dichroizm kołowy tj. kołowo spolaryzowane światło o określonej chiralności może selektywnie wzbudzać nośniki w określonej dolinie [181, 182, 183]. Ponadto, na własności optyczne monowarstw TMDs wpływa również silne sprzężenie spinowo-orbitalne, które znosi degenerację krawędzi pasm walencyjnego oraz przewodnictwa. Połączone efekty złamanej symetrii inwersji oraz silnego oddziaływania spinowo-orbitalnego prowadzi do sprzężenia spinowego i dolinowego stopnia swobody, co sprawia, że monowarstwy TMDs są potencjalnym kandydatem do zastosowań dolinotronicznych [184]. Dla przykładu, ekscytony w monowarstwach TMDs mogą potencjalnie służyć do przechowywania informacji wstrzykiwanej optycznie albo jako kwantowy powielacz dla skorelowanych, przestrzennie rozdzielonych kubitów dolinowych [185].

Pasywacja stanów defektowych w monowarstwach $MoSe_2$ wytworzonych techniką CVD

Znakomita większość dostępnej literatury traktuje o własnościach optycznych monowarstw otrzymanych metodami mechanicznej eksfoliacji. Monowarstwy otrzymywane technikami eksfoliacji mechanicznej charakteryzuje doskonała jakość optyczna, co pozwoliło na poznanie ich fundamentalnych własności. Niemniej jednak otrzymywane monowarstwowe kryształy wydają się być użyteczne jedynie w skali laboratoryjnej, a wykorzystanie monowarstw w rzeczywistych urządzeniach optoelektronicznych wymaga zmiany paradygmatu w kierunku opracowania skalowalnej technologii produkcyjnej. Wielkość typowego kryształu otrzymanego metodą eksfoliacji jest rzędu kilkudziesięciu μm, a własności optyczne nierzadko różnią się od jednej eksfo-

liowanej warstwy do drugiej. Ponadto, sam transfer pojedynczych warstw (mokrymi [186] lub suchymi [35] metodami) jest zadaniem nietrywialnym, co dodatkowo może prowadzić do zanieczyszczenia eksfoliowanej struktury substancjami wykorzystanymi do transferu tj. wodą, substancjami organicznymi czy adhezyjnymi. Mimo, iż w strukturach eksfoliowanych możliwe jest znalezienie obszaru odpowiedniego do badań optycznych (w celu poznania podstawowych własności materiału), zastosowanie takich struktur w przyrządach optoelektronicznych jest znacznie ograniczone.

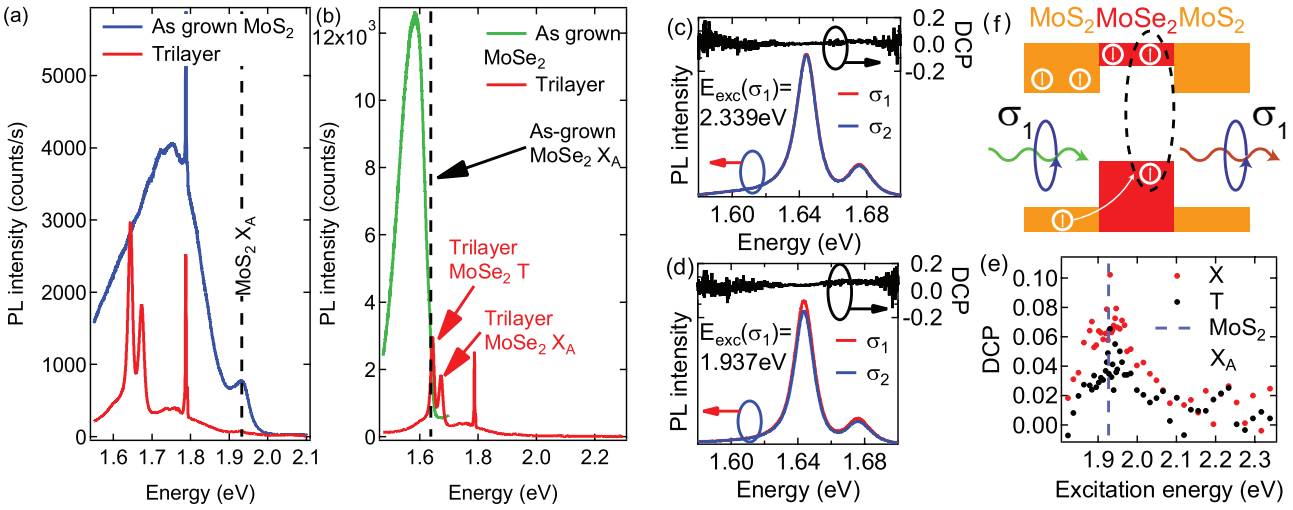
Dążenia do skalowalnej i kontrolowalnej syntezy cienkich filmów TMDs o dobrze zdefiniowanej grubości zmotywowały naukowców do intensywnych prac w kierunku optymalizacji metod wytwarzania, przy czym wszystkie dotychczasowe podejścia opierają się na osadzaniu z fazy gazowej. Pierwsza z wdrożonych metod, epitaksja z wiązek molekularnych (MBE), wykorzystuje jako substraty pojedyncze atomy, które to otrzymywane są poprzez podgrzewanie komórek efuzyjnych skierowanych w stronę docelowego podłoża. Technika ta, znana od lat 80-tych [187], przeżywa w ostatnich latach odrodzenie ze względu na szereg doniesień o możliwości wyhodowania monowarstw materiałów z grupy TMDs [188, 189, 190, 191]. Inną wykorzystywaną metodą jest chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD). W tej metodzie osadzane materiały substratów, najczęściej w formie proszków, są umieszczone w piecu oporowym w atmosferze obojętnego gazu, którego funkcją jest transport lotnych materiałów substratu w kierunku podłoża [192]. Względne cząstkowe ciśnienie par chalkogenu i metalu przejściowego (oraz ich stosunek) zależą od wzajemnego ułożenia tych składników w piecu oporowym [193]. W konsekwencji, tempo osadzania, morfologia i grubość warstwy zależą silnie od położenia podłoża względem prekursora metalu przejściowego [194]. Metoda ta jest stosunkowo prosta do wdrożenia, a warunki wzrostu można zoptymalizować w celu uzyskania filmów o jednorodnej grubości (np. monowarstwy) albo kryształów w kształcie trójkąta równobocznego o precyzyjnej orientacji na płaszczyźnie podłoża [171]. Niemniej jednak, kontrola strumieni prekursorów nie jest zadaniem trywialnym, co sprawia trudności przy hodowaniu warstw o idealnej stechiometrii. W rezultacie, monowarstwy TMDs wyhodowane techniką CVD posiadają dużą koncentrację wakansów chalkogenkowych, co sprawia, że niskotempraturowe widma fotoluminescencji takich monowarstw zdominowane są przez emisję ze stanów defektowych [195, 196]. *W tym kontekście, dzięki innowacyjnemu podejściu, udało mi się wyeliminować ograniczenia związane ze słabą jakością optyczną monowarstw TMDs wykonanych techniką CVD. Podejście to polegało na wytworzeniu heterostruktur na bazie monowarstw, co pozwoliło na redukcję stanów defektowych oraz przywrócenie wysokiej jakości optycznej badanego materiału [V].*

Badania monowarstw wyhodowanych techniką CVD rozpocząłem od pomiaru niskotemperaturowego widma PL struktury MoS_2 i $MoSe_2$, które przedstawione zostało na rys. 12 (a) i (b). Oba widma zdominowane są przez szerokie pasmo emisyjne przypisane do rekombinacji ekscytonów związanych na defektach. Przejście optyczne odpowiadające swobodnemu ekscytonowi (zidentyfikowane z wykorzystaniem pomiarów kontrastu odbicia) w przypadku MoS_2 jest widoczne po wysokoenergetycznej stronie emisji defektowej (rys. 12(a)), natomiast w przypadku $MoSe_2$ swobodny ekscyton nie został zaobserwowany w widmie fotoluminescencji (rys. 12(b)). W literaturze naukowej niskotemperaturowe widma fotoluminescencji monowarstw wykonanych techniką CVD są rzadko raportowane [195, 196], głównie ze względu na bardzo szeroką emisję związaną z dużą koncentracją wakansów chalkogenowych w strukturach wytwarzanych techniką CVD [195]. W tym kontekście moje pomiary są w pełni zgodne z wcześniejszymi doniesieniami. Kolejnym moim krokiem było zaproponowanie wykonania trójwarstw, w których centralna monowarstwa z $MoSe_2$ wyhodowana techniką CVD została umieszczona pomiędzy dwoma monowarstwami z MoS_2 również wytworzonymi techniką CVD. Jakość optyczna takiej heterostruktury ulega znacznej poprawie, co pokazuje czerwone widmo fotoluminescencji przedstawione na rys. 12(a,b). Przede wszystkim należy zwrócić uwagę, że szeroka emisja pochodzenia defektowego jest całkowicie zredukowana. Ponadto, dla monowarstwy $MoSe_2$ widoczne są dwa dobrze rozdzielone maksima w widmie emisji odpowiadające swobodnemu oraz naładowanemu ekscytonowi. Szerokość połówkowa tych dwóch linii jest porównywalna z tą zmierzoną dla eksfoliowanej mechanicznie monowarstwy $MoSe_2$ [197], co sugeruje, że obłożenie $MoSe_2$ monowarstwami MoS_2 jest wystarczające do przywrócenia wysokiej jakości optycznej. Znacznie ulepszone własności optyczne sugerują, że kontakt z zewnętrznymi warstwami MoS_2 zmniejsza ilość defektów na powierzchni $MoSe_2$. Scenariusz pasywacji stanów defektowych został potwierdzony symulacjami w teorii funkcjonału gęstości, które to wykazały, że dla układu złożonego z MoS_2 i zdefektowanego $MoSe_2$ (z wakansami chalkogenu) najniżej energetyczny stan układu to taki, w którym atomy siarki wypełniają wakanse selenowe w monowarstwie $MoSe_2$.

Heterostruktura $MoS_2/MoSe_2$ charakteryzuje się wzajemnym ułożeniem pasm typu drugiego, co przedstawiono schematycznie na rys. 12(f). W przypadku takiego ułożenia krawędzi pasm oczekiwany jest ultraszybki transfer optycznie wygenerowanych nośników ładunku do odpowiednich minimów energetycznych [198]. W celu zbadania procesów transferu ładunku w monowarstwie $MoSe_2$ obłożonej monowarstwami MoS_2 wyko-

rzystałem technikę wzbudzania fotoluminescencji (PLE). W pierwszej kolejności wykonałem pomiary PLE bez optyki polaryzacyjnej. Gdy długość fali pobudzania była dostrojona do energii ekscytonu B w $MoSe_2$ zauważono wyraźny wzrost natężenia emisji ekscytonów swobodnego i naładowanego w $MoSe_2$ [199], przy czym nie zaobserwowałem znaczącego wzrostu emisji gdy energia wzbudzenia była dostrojona do ekscytonu A w MoS_2, co pozwoliło mi na wykluczenie efektu transferu energii [200]. Następnie dokonałem pomiarów PLE rozdzielonych polaryzacyjnie. Gdy energia wzbudzenia jest dużo większa niż rezonans ekscytonowy, emisja z $MoSe_2$ wykazuje bardzo niski stopień polaryzacji kołowej, jak pokazano na rys. 12(c). Otrzymany wynik nie jest zaskakujący, ponieważ wiadome jest, że $MoSe_2$ jest materiałem wykazującym niski stopień polaryzacji dolinowej, ponieważ stanem podstawowym ekscytonu jest stan jasny [201]. Jednakże, gdy energia pobudzania jest dostrojona do energii ekscytonu A w MoS_2, zauważyłem, że kumuluje się niewielka, ale nie pomijalna, polaryzacja dolinowa. Na rys. 12(d) przedstawione jest widmo emisji rozdzielone polaryzacyjnie gdy energia wzbudzenia jest w rezonansie z ekscytonem A w MoS_2. Ilościowo polaryzacja dolinowa w $MoSe_2$ jest określona poprzez dodatni stopień polaryzacji kołowej.

Podsumowanie badań fotoluminescencji rozdzielonych polaryzacyjnie w funkcji energii wzbudzania przedstawiono na rys. 12(f). Dla energii wzbudzania poza rezonansami ekscytonowymi stopień polaryzacji kołowej jest bardzo mały ($\sim 2\%$), natomiast, gdy energia pobudzania jest zbliżona do energii ekscytonu A MoS_2, osiąga on maksymalną wartość, ponad czterokrotnie większą od linii bazowej. Po niskoenergetycznej stronie widma PLE zauważyłem również przyrost stopnia polaryzacji, który utożsamiam z ekscytonem B $MoSe_2$ [202]. Zaobserwowany niezerowy stopień polaryzacji kołowej utożsamiam z transferem nośnika ładunku o danej polaryzacji spinowej i dolinowej, jak pokazano schematycznie na rys. 12(f). W przypadku pobudzania laserem spolaryzowanym kołowo w rezonansie z ekscytonem A MoS_2, stan polaryzacji dolinowej jest wygenerowany zarówno w MoS_2 jak i w $MoSe_2$. Podczas gdy $MoSe_2$ ulega szybkiej depolaryzacji (ze względu na pobudzanie poza rezonansem), w MoS_2 stan polaryzacji kołowej jest utrzymany przez stosunkowo długi czas (setki fs [203]). Natomiast mechanizm transferu nośnika ładunku jest procesem znacznie szybszym [198]. Podczas tego procesu nośniki dziurowe gromadzone są w $MoSe_2$ (co jest konsekwencją ułożenia pasm drugiego rodzaju [204]) przy czym w większości zachowany jest ich spin oraz pochodzenie dolinowe. W konsekwencji takiego procesu transferu dziur wygenerowana zostaje populacja eksycytonów rezydujących w dolinie odpowiadającej polaryzacji kołowej wzbudzenia, co ostatecznie prowadzi do emisji fotonów o tej samej polaryzacji.



Rysunek 12: Niskotemperaturowe widma fotoluminescencji heterostruktury $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$ wytworzonej z monowarstw wzrastanych metodą CVD w porównaniu z izolowanymi monowarstwami (a) MoS_2 i (b) $MoSe_2$ wytworzonymi metodami CVD. Rozdzielone polaryzacyjnie widma fotoluminescencji „uleczonego" z defektów $MoSe_2$ wzbudzonego (c) poza rezonansem i (d) w rezonansie z ekscytonem A ($MoSe_2$).(e) Stopień polaryzacji kołowej ekscytonu i trionu $MoSe_2$ w funkcji energii wzbudzenia. (f) Schematy przedstawiające powstawanie polaryzacji dolinowej w $MoSe_2$, poprzez transfer ładunku

Spektroskopia fotoluminescencji ekscytonu międzywarstwowego w heterostrukturze $MoS_2/MoSe_2$ w polu magnetycznym

Ekscytony w monowarstwach TMDs charakteryzuje bardzo duża siła oscylatora, co przekłada się na krótkie czasy życia nośników [205] oraz duże oddziaływanie wymiany pomiędzy elektronem i dziurą [206]. Prowadzi to do wydajnego rozpraszania ekscytonów pomiędzy dolinami [207]. Powyżej przedstawione własności

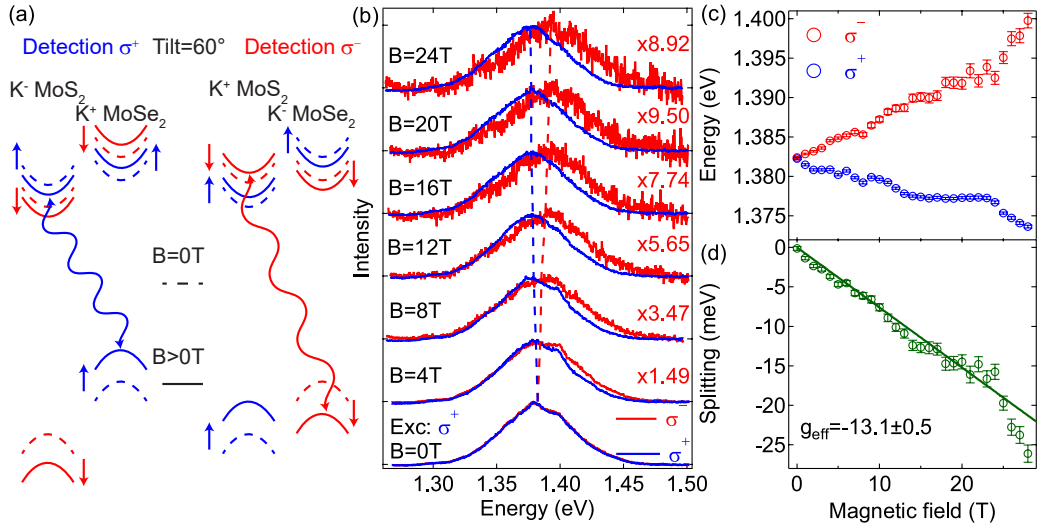
mogą silnie ograniczać praktyczne wykorzystanie tych materiałów w przyrządach dolinotronicznych (np. w informatyce kwantowej) ponieważ mechanizmy depolaryzacji oraz emisji fotonu (typowe stałe czasowe to przedział od setek fs do kilku ps) powinny być wolniejsze niż jakiekolwiek operacje na bramkach logicznych. W tym kontekście heterostruktury van der Waalsa reprezentują układ materiałowy w którym możliwe jest obejście ww. ograniczeń. Materiały TMDs charakteryzują się silnymi wiązaniami kowalencyjnymi w płaszczyźnie struktury, oraz brakiem wiązań kowalencyjnych między sąsiednimi warstwami, co sprawia, że układanie monowarstw różnych materiałów jest znacznie łatwiejsze niż w przypadku tradycyjnych materiałów półprzewodnikowych (przede wszystkim ze względu na brak wymogu dopasowania sieciowego kolejnych warstw). Pozwala to na dowolność w projektowaniu własności heterostruktur TMDs (określane mianem heterostruktur van der Wallsa [20]) poprzez szeroki wybór materiałów składowych heterostruktur [198, 208, 209], kontrolę kąta ich względnego ułożenia [210], możliwość wstawienia warstw separujących [211] czy umieszczenie warstw przykrywających z warstwowych materiałów dielektrycznych [212]. Osobliwym aspektem heterostruktur van der Waalsa złożonych z TMDs jest to, że obliczenia teoretyczne struktury pasmowej przewidują ułożenie pasm drugiego rodzaju, w której minimum pasma przewodnictwa znajduje się w jednym materiale, a maksimum pasma walencyjnego w drugiej warstwie [204]. Po wzbudzeniu optycznym, ze względu na ułożenie pasm drugiego rodzaju, nośniki ładunku ulegają natychmiastowej separacji [198] tworząc kwaziczątkę nazywaną ekscytonem międzywarstwowym. Przestrzenne rozdzielenie elektronu oraz dziury powoduje, że czas życia eksyctonu międzywarstwowego jest znacznie wydłużony (nawet do $\sim 100\,\mathrm{ns}$). Ponadto, podobnie jak w ekscytonach warstwowych, możliwe jest wygenerowanie polaryzacji dolinowej w takich strukturach. Redukcja całki przekrycia funkcji falowych elektronu oraz dziury powoduje zmniejszenie energii oddziaływania wymiennego pomiędzy tymi nośnikami ładunku, co pozwala wydłużyć czas polaryzacji dolinowej nawet do $40\,\mathrm{ns}$ [208]. Wymienione powyżej własności sprawiają, że ekscytony międzywarstwowe powstające w heterostrukturach van der Waalsa idealnie nadają się do zastosowań dolinotronicznych.

Ułożenie pasm drugiego rodzaju w heterostrukturze MoS_2/$MoSe_2$, przedstawione na rys. 12(f), prowadzi do powstania ekscytonów międzywarstwowych o długim czasie życia i wysokiej polaryzacji dolinowej. W strukturze tej zaobserwowałem emisję o energii niższej niż którykolwiek z rezonansów odpowiadających ekscytonom wewnątrzwarstwowym. Subliniowa zależność intensywności emisji od mocy pobudzania oraz długi czas zaniku fotoluminescencji (10 do $100\,\mathrm{ns}$ [213]) potwierdziły międzywarstwowy charakter tej niskoenergetycznej emisji. Przed rozpoczęciem moich badań w literaturze przedmiotu dostępna była tylko jedna praca traktująca o wpływie silnego pola magnetycznego na ekscyton międzywarstwowy w heterostrukturach TMDs. Autorzy tej pracy badali strukturę o wzajemnym kącie ułożenia warstw 60° w której zaobserwowali duże rozszczepienie zeemanowskie ekscytonu międzywarstwowego [214]. *Niemniej jednak mechanizmy prowadzące do ustalenia skończonej wartości polaryzacji dolinowej ekscytonu międzywarstwowego w obecności zewnętrznego pola magnetycznego nie były do tej pory zbadane. W tym kontekście wykonałem pomiary fotoluminescencyjne w zewnętrznym polu magnetycznym oraz przeprowadziłem modelowanie procesów relaksacji, co pozwoliło mi na ustalenie mechanizmów rządzących polaryzacją dolinową ekscytonu międzywarstwowego w funkcji przyłożonego pola magnetycznego [VI].*

Do przeprowadzenia badań fotoluminescencji w silnym polu magnetycznym wykorzystałem strukturę trójwarstwową dla której uprzednio zaprezentowałem pasywację stanów defektowych w $MoSe_2$ obłożonym z obu stron MoS_2. W widmie emisji trójwarstwy zauważyłem sygnał po niskoenergetycznej stronie o energii $1.38\,\mathrm{eV}$ (dolne widmo na rys. 13(b)), który przypisałem do ekscytonu międzywarstwowego. W celu dokonania badań emisji w funkcji pola magnetycznego złożyłem wniosek o dostęp do magnesu w Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych Uniwersytetu Radboud w Nijmegen w Holandii, który to został oceniony oraz zaakceptowany przez niezależną komisję ewaluacyjną.

Widma fotoluminescencji ekscytonu międzywarstwowego w funkcji pola magnetycznego do $24\,\mathrm{T}$ dla dwóch przeciwnych polaryzacji kołowych przedstawione są na rys. 13(b). Zauważalne jest znaczne rozszczepienie Zeemana oraz redukcja intensywności dla jednego z dwóch poziomów Zeemana. Na rys. 13(c,d) podsumowano energię emisji oraz rozszczepienie w funkcji pola magnetycznego. Zgodnie z oczekiwaniami rozszczepienie pomiędzy poziomami Zeemana jest liniową funkcją pola magnetycznego, co pozwoliło mi wyznaczyć efektywny g-czynnik ekscytonu międzywarstwowego na -13.1. Otrzymany bardzo duży g-czynnik jest zgodny z doniesieniami sprzed moich badań [214] jak również z późniejszymi pracami [215, 216, 217]. Otrzymaną wartość g-czynnika można zrozumieć przyjmując, że optycznie aktywne monowarstwy z $MoSe_2$ i MoS_2 są ułożone pod kątem 60°. Na rys. 13(a) przedstawiono konfigurację pasm dla wspomnianego przypadku. Dla takiego kąta ułożenia reguły wyboru nakazują aby dozwolone przejścia optyczne zachodziły między pasmami należącymi do różnych materiałów (ze względu na ułożenie pasm drugiego rodzaju) przy czym pasma te charakteryzuje przeciwny charakter dolinowy, co oznacza, że pasma te mają przeciwny moment magnetyczny. W rezultacie

zewnętrzne pole magnetyczne indukuję przeciwne przesunięcie energetyczne dla każdego z pasm, co skutkuje dużym g-czynnikiem. Wyniki moich badań mogą być jakościowo opisane z wykorzystaniem opisanego powyżej stosunkowo prostego modelu. Ponadto, moje obserwacje eksperymentalne zostały w ostatnim czasie potwierdzone obliczeniami ab-initio momentu pędu związanego z pasmami biorącymi udział w przejściach optycznych [218, 219].



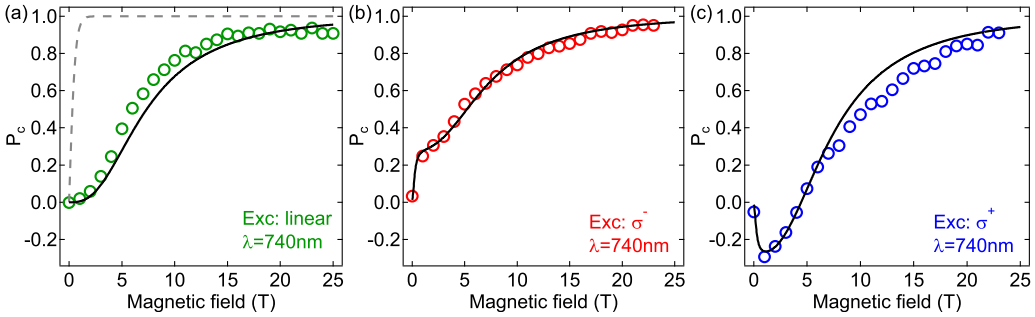
Rysunek 13: Konfiguracja w przestrzeni pędu krawędzi pasm przy zerowym i silnym polu magnetycznym, przy założeniu 60° kąta ułożenia pomiędzy monowarstwami. Spin pasm jest oznaczony kolorami i oznaczony strzałką w tym samym kolorze. Pofalowane strzałki przedstawiają przejścia optyczne dozwolone przez dipol. (b) Widma fotoluminescencji ekscytonów międzywarstwowych w polu magnetycznym do 24 T. Widma rejestrowane w polaryzacji σ_- zostały przeskalowane. Linie przerywane są wskazówką dla oka. (c) Energie przejścia (d) i rozszczepienie energii międzywarstwowych ekscytonów w funkcji pola magnetycznego

Z rys. 13(b) zauważyć można, że stan rozszczepiony zeemanowsko o wyższej energii wykazuje redukcję intensywności wraz z przyrostem pola magnetycznego, co wynika z nierównowagi obsadzeń stanów rozszczepionych na skutek zewnętrznego zaburzenia. W celu ilościowego opisania tego zjawiska na rys. 14(a,b,c) przedstawiłem stopień polaryzacji kołowej P_c dla różnej orientacji optycznej wzbudzenia (odpowiednio wzbudzanie laserem o polaryzacji liniowej, kołowej lewoskrętnej, kołowej prawoskrętnej). Ogólny trend, który zaobserwowałem, jest podobny i niezależny od stanu polaryzacji lasera wzbudzającego. Po przyłożeniu pola magnetycznego stopień polaryzacji kołowej rośnie, osiągając stan niemal całkowitej polaryzacji dolinowej dla pól magnetycznych większych niż 20 T. Niemniej jednak, dla małych wartości pól magnetycznych zauważalne są pewne różnice. W przypadku wzbudzania światłem spolaryzowanym liniowo polaryzacja dolinowa nie jest oczekiwana, co widoczne jest na rys. 14(a) dla zerowego pola magnetycznego. W przypadku wzbudzania laserem o polaryzacji kołowej niezerowa polaryzacja dolinowa ekscytonów międzywarstwowych jest oczekiwana, przy czym stopień polaryzacji kołowej jest stosunkowo niski dla zerowego pola magnetycznego. Warto zwrócić uwagę, że polaryzacja dolinowa gwałtownie rośnie gdy przyłożone zostanie małe pole magnetyczne (rys. 14(b,c)). Analizując dane eksperymentalne zauważyłem, że otrzymany stopień polaryzacji kołowej nie może być wyłącznie opisany efektami nierównowagowymi w populacji ekscytonów międzywarstwowych. Na podstawie otrzymanego eksperymentalnie g-czynnika oczekiwany trend stopnia polaryzacji kołowej w funkcji pola magnetycznego P_c^{eq} (przy założeniu równowagi termicznej między siecią krystaliczną, a populacją ekscytonów międzywarstwowych) można obliczyć z równania:

$$P_c^{eq} = \tanh \frac{\Delta E}{2k_B T}, \tag{10}$$

gdzie ΔE odpowiada rozszczepieniu Zeemana, k_B to sała Boltzmana, a T to temperatura sieci. Na rys. 14(a) porównano zależność P_c^{eq} (linia przerywana) z danymi eksperymentalnymi – zauważyć można, że stopień polaryzacji kołowej otrzymany z eksperymentu przyrasta znacznie wolniej niż sugeruje to równanie (10), co sugeruje, że inne mechanizmy muszę być wzięte pod uwagę przy określeniu polaryzacji dolinowej ekscytonu międzywarstwowego.

W celu określenia mechanizmów prowadzących do zmierzonej zależności polaryzacji dolinowej zaproponowany został model z czterema stanami energetycznymi, schematycznie przedstawionymi na rys. 15(a)



Rysunek 14: Zależność stopnia polaryzacji kołowej od pola magnetyczne dla (a) liniowej (b) kołowej lewoskrętnej (c) kołowej prawoskrętnej polaryzacji lasera wzbudzającego. Szara przerywana linia przedstawia oczekiwaną ewolucję stopnia polaryzacji kołowej przy założeniu równowagi terminczje między siecią krystaliczną, a populacją ekscytonów międzywarstwowych. Czarne linie odpowiadają rozwiązaniu równania kinetycznego w modelu z czterema poziomami energetycznymi

[220, 221]. W powyższym modelu uwzględniono procesy generowania ekscytonów warstwowych, relaksacji nośników ładunku do odpowiedniego minimum (generacja ekscytonów międzywarstwowych), rozpraszanie eksycytonów międzywarstwowych między dolinami (proces dwukierunkowy opisany parametrami γ_u i γ_d) oraz proces rekombinacji ekscytonu międzywarstwowego opisany parametrem γ. W zaproponowanym modelu stopień polaryzacji kołowej P_c, w funkcji wyżej wymienionych parametrów, wyrażony jest w następujący sposób:

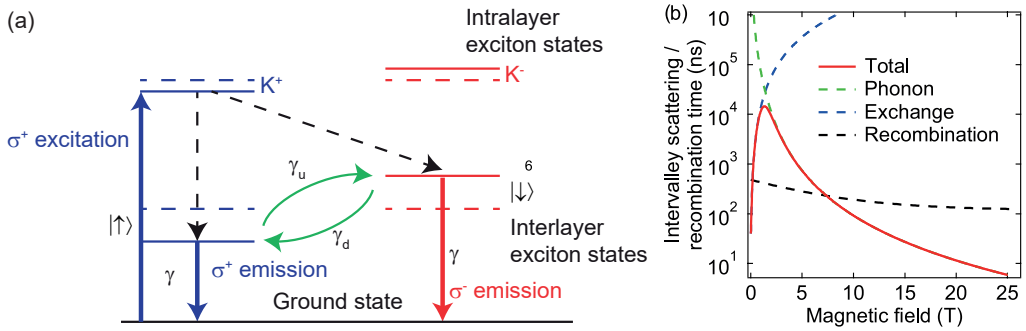
$$P_c = P_0 \frac{\gamma}{\gamma + \gamma_u + \gamma_d} + \frac{\gamma_d - \gamma_u}{\gamma + \gamma_u + \gamma_d}. \tag{11}$$

Pierwszy element równania (11) dotyczy orientacji optycznej wygenerowanej poprzez laser wzbudzający, podczas gdy drugi element powyższego równania opisuję dążenie układu do osiągnięcia równowagi termodynamicznej. Współczynniki określające rozpraszanie między dolinami wyrażone są w następujący sposób [222, 223]:

$$\gamma_{u,d} = \frac{1}{\tau_{v0}} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + \Delta E^2} + \frac{\alpha \Delta E^3}{\left| \exp\left(\frac{\pm \Delta E}{k_B T} \right) - 1 \right|}, \tag{12}$$

gdzie pierwszy element powyższego równania opisuje oddziaływanie wymiany pomiędzy elektronem i dziurą (efekt ten utożsamiany jest jako efektywne pole magnetyczne przyłożone w płaszczyźnie, działające na pseudospin doliny oraz opisane jest poprzez stałą relaksacji między dolinami τ_{v0}). W członie tym Γ odpowiada efektywnemu poszerzeniu, a ΔE to rozszczepienie Zeemana. Precesja pseudospinu dolinowego wokół tego efektywnego pola magnetycznego oraz jego reorientacja spowodowana wytracaniem pędu prowadzi do rozpraszania między dolinami. Mechanizm ten jest jednakże procesem rezonansowym, a jego wydajność zbiega do zera gdy różnica energii pomiędzy stanami Zeemana jest większa niż efektywne poszerzenie Γ. Drugi element równania (12) opisuje relaksację spinu poprzez proces rozpraszania na fononach [224]. Oba współczynniki $\gamma_{u,d}$ zależą od obsadzenia stanów fononowych. Współczynnik α określa siłę sprzężenia ekscyton-fonon. Ostatnim brakującym parametrem jest czas życia nośników γ^{-1}, który wyznaczyłem z pomiarów fotoluminescencji rozdzielonej w czasie. Wykorzystując równania (11) i (12) dokonałem procesu globalnego dopasowania danych pomiarowych z rys. 14, przy czym parametrami dopasowania były τ_{v0}, α i Γ. Co ciekawe, otrzymany z procesu dopasowania współczynnik $\tau_{v0} = 40\,\text{ns}$ jest około cztery rzędy wielkości większy niż w przypadku monowarstwy TMDs [207]. Otrzymany wynik jest zgodny z znacznie większą rozciągłością przestrzenną funkcji falowej ekscytonu międzywarstwowego, co redukuje oddziaływanie wymiany pomiędzy elektronem i dziurą, a tym samym do wolniejszego rozpraszania między dolinami.

Przeprowadzony przeze mnie proces dopasowania danych eksperymentalnych powyższym modelem pozwolił na wyznaczenie szybkości różnych mechanizmów rozpraszania w zależność od pola magnetycznego, które to przedstawione są na rys. 15(b). Pozwoliło mi to zrozumieć, które procesy determinują dynamikę ekscytonu międzywarstwowego dla różnych wartościach pola magnetycznego. W granicy małego pola magnetycznego proces rozpraszania między dolinami, na skutek oddziaływania wymiany elektron-dziura, jest procesem najszybszym, co wyjaśnia, dlaczego nawet przy użyciu kołowo spolaryzowanego światła laserowego nie obserwowałem znaczącej polaryzacji dolinowej. Jednakże, nawet dla niskich wartości pola magnetycznego, rozpraszanie między dolinami powodowane oddziaływaniem wymiennym jest skutecznie tłumione. W pośrednim zakresie pola najszybszym procesem jest rekombinacja ekscytonów międzywarstwowych, stąd polaryzacja



Rysunek 15: (a) Schemat poziomów użytych w modelowaniu równań kinetycznych. Przerywane i ciągłe linie oznaczają odpowiednio stany w $B = 0\,\mathrm{T}$ oraz $B > 0\,\mathrm{T}$. Możliwe ścieżki relaksacji uwzględnione w modelu zaznaczone są przerywanymi strzałkami. Ścieżki rekombinacji przedstawiane są przez pogrubione strzałki. Rozpraszanie między dolinami zachodzi ze stałymi γ_u i γ_d odpowiednio dla rozpraszania w niższe i wyższe energie. (b) Czasy rozpraszania między dolinami uzyskane z modelu równań kinetycznych i czasy rekombinacji fotoluminescencji otrzymane w pomiarach czasowo rozdzielonych

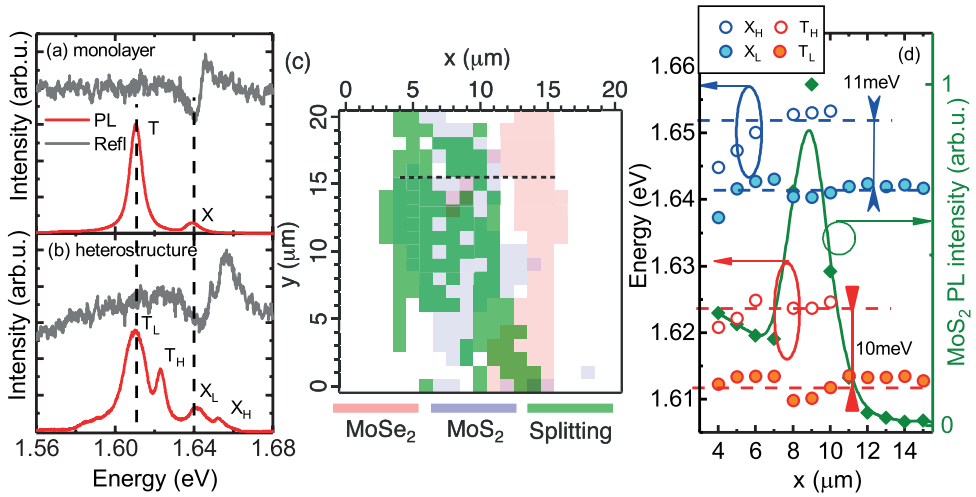
fotoluminescencji odpowiada tej indukowanej przez kołowo spolaryzowane światło wzbudzenia. Wreszcie, w zakresie wysokich pól magnetycznych, najszybszym procesem jest rozpraszanie ekscytonów międzywarstwowych między dolinami za pośrednictwem fononów, który to proces dąży do ustanowienia równowagi termodynamicznej układu. Jest to zgodne z obserwacją, że dla $B > 20\,\mathrm{T}$ osiągany jest stan równowagowy układu utożsamiany z całkowitym obsadzeniem doliny o najmniejszej energii.

Moiré intralayer exciton in a highly aligned $MoS_2/MoSe_2$ heterostructure

Jednym ze stopni swobody, który może być wykorzystany do strojenia właściwości elektronowych heterostruktur van der Waalsa, jest kąt pomiędzy osiami krystalograficznymi monowarstw tworzących heterostrukturę. Wysoką precyzję względnego ułożenia warstw można osiągnąć za pomocą deterministycznych procedur przenoszenia pojedynczych warstw kryształów [35]. Ogromne zainteresowanie heterostrukturami, gdzie monowarstwy są układane jedna na drugiej, o dobrze zdefiniowanym kącie względnego obrócenia, było motywowane badaniem wpływu formowania wzoru mory na właściwości poszczególnych warstw. Wynikający z wzoru mory wolno zmienny potencjał (supersieć w płaszczyźnie heterostruktury) ma ogromny wpływ na właściwości elektronowe heterostruktur van der Waalsa. Efekt ten otwiera nowe kierunki w inżynierii materiałowej, które opierają się na dokładnej względnej orientacji budujących heterostrukture warstw. Fizykę związaną z wzorem mory badano w heterostrukturach hBN/grafen, gdzie indukowany periodyczny potencjał prowadzi do powstania nowych stożków Diraca, otwarcia przerwy energetycznej czy formowania się charakterystycznego spektrum stanów zwanym motylem Hofstadtera [225, 226, 227]. Innym przykładem jest dwuwarstwa grafenu, która może wykazywać nadprzewodnictwo pod warunkiem względnego obrócenia monowarstw o tzw. „magiczny" kąt, $1.1°$ [228]. Wreszcie, oczekuje się, że wzór mory powstający w heterostrukturach TMD również będą miał znaczący wpływ na ich właściwości [229, 230, 231, 232]. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi, wzór mory powinien skutkować okresowo modulowanym potencjałem z minimami zarówno dla ekscytonów wewnątrzwarstwowych [231, 229], jak i międzywarstwowych [229, 232]. Co więcej, przestrzennie zmieniające się reguły wyboru międzywarstwowych przejść ekscytonowych mogą skutkować emisją o polaryzacji przeciwnej do polaryzacji lasera wzbudzającego [229, 232]. Wreszcie, różnice w lokalnych ekstremach potencjału związane z lokalnym względnym ułożeniem atomów w sąsiadujących warstwach, powinna prowadzić do rozszczepienie energii wewnątrzwarstwowych [231], jak i międzywarstwowych [229, 232] stanów ekscytonowych. Kluczowym, warunkiem, który musi być spełniony, aby te efekty były obserwowalne, jest to, że względny kąt obrócenia dwóch warstw (tworzących heterostrukturę) musi być bardzo bliski (lub równy) $0°$ lub $60°$ [229, 232]. Efekty związane z wzorem mory były szeroko badane, jeśli chodzi o ekscytony międzywarstwowe [216, 233, 234, 216], jednakże przewidywany wpływ potencjału mory na ekscytony wewnątrz warstw nie był badany eksperymentalnie. *Zadałem sobie zatem pytanie, jaki jest wpływ wzoru mory na widmo przejść ekscytonów wewnątrzwarstwowych w heterostrukturze z precyzyjnie ułożonymi warstwami [VII].*

W tym celu zaproponowałem zbadanie widm optycznych odpowiednio przygotowanej heterostruktury $MoS_2/MoSe_2$. Monowarstwy przygotowano poprzez mechaniczną eksfoliację, a heterostrukturę enkapsulowno w cienkich warstwach hBN. Kąt ułożenia między dwiema monowarstwami wynosił $\sim 1°$, co zostało określono na podstawie badania polaryzacji drugiej harmonicznej generowanej w strukturze. W moich badaniach skupiłem się na właściwościach optycznych wewnątrzwarstwowego neutralnego i naładowanego ekscytonu $MoSe_2$. Niskotem-

peraturowe widmo fotoluminescencji zmierzone w części monowarstwy $MoSe_2$ poza obszarem heterostruktury (bez kontaktu z warstwą MoS_2) pokazano na rys. 16(a). Widoczne są dwa przejścia odpowiadają rekombinacji ekscytonu neutralnego i naładowanego. Dzięki enkapsulacji hBN [212] można zauważyć znaczne zmniejszenie szerokości połówkowej linii ekscytonowych $\lesssim 5\,\mathrm{meV}$) w porównaniu do monowarstw wytwarzanych metodą CVD. Widmo kontrastu odbicia składa się z pojedynczego, wąskiego rezonansu, który związany jest z neutralnym ekscytonem $MoSe_2$. Równocześnie w widmach fotoluminescencji i kontrastu odbicia monowarstwy $MoSe_2$ zmierzonych w obszarze heterostruktury można zauważyć dodatkowe przejścia, widoczne po wysokoenergetycznej stronie przejść pierwotnych, jak pokazano na rys. 16(b). Przejścia obserwowane zarówno na izolowanej monowarstwie $MoSe_2$ jak i heterostrukturze oznaczone są indeksem dolnym "L" (*Low energy*), podczas gdy nowe wysokoenergetyczne przejścia charakterystyczne dla obszaru heterostruktury, są oznaczone indeksem dolnym "H" (*High energy*). Nowe wysokoenergetyczne przejścia widoczne są zarówno w widmach kontrastu odbicia jak i fotoluminescencji, co potwierdza, że nie można ich przypisać do stanów defektowych, i odpowiadają one swobodnym kompleksom ekscytonowym. Różnica energii pomiędzy nisko i wysokoenergetycznymi przejściami wynosi $\sim 10\,\mathrm{meV}$ i jest zgodna z teoretycznie przewidywanym wpływem wzoru mory na ekscytony wewnątrzwarstwowe [229, 231].

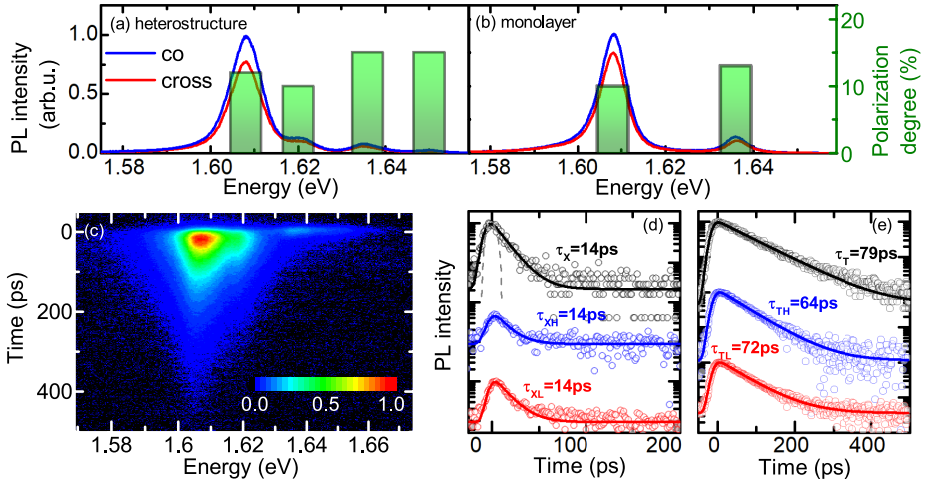


Rysunek 16: Widma fotoluminescencji i odbicia $MoSe_2$ zmierzone dla (a) monowarstwy i (b) heterostruktury. (c) Mapa pokazująca obecność rozszczepienia przejścia w $MoSe_2$ z nałożonymi obszarami najbardziej intensywnej fotoluminescencji MoS_2 i $MoSe_2$. (d) Energie przejść obserwowanych w $MoSe_2$ (niebieskie i czerwone symbole) wyznaczone wzdłuż poziomej linii przerywanej na panelu (c). Otwarte symbole odpowiadają wysokoenergetycznej emisji obserwowanej wyłącznie w heterostrukturze, zamknięte symbole odpowiadają przejściom niskoenergetycznym obecnym na obszarze całego płatka $MoSe_2$. Zielone symbole: intensywność fotoluminescencji MoS_2

Przestrzenny okres wzoru mory $MoS_2/MoSe_2$ jest ograniczony do $\sim 8\,\mathrm{nm}$ (w przypadku idealnego zorientowanie warstw), ze względu na niedopasowanie sieci między tymi dwoma materiałami. Wyklucza to badanie indywidualnych minimów potencjału mory za pomocą spektroskopii optycznej. Aby udowodnić, że te dodatkowo obserwowane przejścia są rzeczywiście związane z obecnością wzoru mory w heterostrukturze, przeprowadziłem rozdzielone przestrzennie pomiary fotoluminescencji. Konsekwentnie obserwowałem podwojenie liczby przejść na całym obszarze heterostruktury, co zaprezentowane jest w formie binarnej mapy na rys. 16(c). Aby sprawdzić, czy kształt linii nie jest artefaktem związanym z konkretną próbką, wykonałem podobne pomiary na dwóch innych strukturach z monowarstwami obróconymi o $19°$ i $\sim 60°$, wyniki tych badań nie są tutaj przedstawione, ograniczę się jedynie do konkluzji. W pierwszym przypadku nie zaobserwowałem żadnych dodatkowych przejść o wyższej energii, podczas gdy w drugim widziałem konsekwentnie wysokoenergetyczne przejścia związane z ekscytonami mory. Aby skorelować obecność wysokoenergetycznych przejść z obecnością MoS_2, na rys. 16(d) wykreśliłem przestrzenną zależność energii przejść zmierzonych wzdłuż prostej (zaprezentowanej na panelu (c)), wraz z intensywnością sygnału fotoluminescencji z MoS_2. Można zauważyć, że podwójna struktura pojawia się tylko w obecności MoS_2 oraz że wynika ona z powodu pojawienia się dodatkowego przejścia po wysokoenergetycznej stronie przejść związanych z ekscytonem i trionem monowarstwy $MoSe_2$. Równocześnie niskoenergetyczne przejścia nie wykazują wyraźnej zależności energii od pozycji. Ta obserwacja wyklucza zmiany środowiska dielektrycznego [134] jako możliwą przyczynę występowania przejść o wysokiej energii. Dodatkowo przeprowadzone pomiary Ramana wykluczają występowanie

lokalnie naprężonych obszarów jako przyczynę pojawienia się dodatkowych przejść w widmach optycznych. Wzrost energii odpowiadałby odkształceniu ściskającemu [235], podczas gdy moje pomiary widma Ramana wykazały niewielkie zmiękczenie modu $MoSe_2$ A_{g1} w heterostrukturze, co wskazywałoby na niewielkie naprężenie rozciągające.

Dodatkowym potwierdzeniem charakteru wysokoenergetycznych przejść, jako związanych z potencjałem mory są pomiary stopnia kołowej polaryzacji fotoluminescencji, przy wzbudzaniu struktury światłem spolaryzowanym kołowo. Rozdzielone polaryzacyjnie widma fotoluminescencji z obszaru heterostruktury i izolowanej monowarstwy $MoSe_2$ przedstawione są odpowiednio na rys. 17(a,b). W obu przypadkach fotoluminescencja jest spolaryzowana zgodnie z polaryzacją lasera wzbudzającego. W obu przypadkach stopień polaryzacji jest porównywalny i wynosi $\sim 10\%$ dla ekscytonu oraz $\sim 13\%$ dla trionu, bez znaczącej różnicy między przejściami o niskiej i wysokiej energii. Przewidywania teoretyczne [229, 232], oraz późniejsze prace eksperymentalne [233] wskazują, że reguły wyboru są zależne od położenia tylko dla międzywarstwowych ekscytonów mory. Ta zależność pozycji jest ściśle związana z periodyczną zmianą symetrii heterostuktury (determinowanym przez lokalne względne ułożenie atomów z dwóch warstw) [229, 232]. Reguły wyboru dla wewnątrzwarstwowych ekscytonów mory pozostają niezmienione, ponieważ wewnątrz monowarstwy wzór mory indukuje jedynie okresowe zmiany potencjału, które to nie zmieniają symetrii samej monowarstwy. Zatem oczekuje się, że wszystkie przejścia będą spolaryzowane w ten sam sposób, co zostało zaobserwowane w przeprowadzonym przez mnie eksperymencie.



Rysunek 17: Polaryzacja kołowa widm fotoluminescencji $MoSe_2$ zmierzona w obrębie (a) i poza (b) heterostrukturą. Zielone prostokąty przedstawiają stopień polaryzacji kołowej poszczególnych przejść. (c) Spektralnie rozdzielona ewolucja czasowa fotoluminescencji zmierzona w obrębie heterostruktury. (d) Krzywe zaniku odpowiadające nisko- (czerwony) i wysokoenergetycznemu (niebieski) ekscytonowi $MoSe_2$ i (e) trionowi w heterostrukturze oraz zaniki fotoluminescencji (czarny) wraz z dopasowanymi zależnościami monoeksponencjalnymi. Otrzymane czasy zaniku są umieszczone nad odpowiednimi krzywymi. Funkcja odpowiedzi układu jest zaznaczona przerywaną linią w panelu (d)

Przeprowadziłem również rozdzielone spektralnie pomiary dynamiki fotoluminescencji ekscytonów mory przedstawione w formie obrazu smugowego na rys.17(c). Krzywe zaniku fotoluminescencji odpowiadające neutralnemu i naładowanemu ekscytonowi z obszaru heterostruktury oraz izolowanej warstwy pokazane są na rys. 17(d) i (e). Wszystkie te krzywe mogą być dopasowana przy użyciu splotu pojedynczej funkcji wykładniczej z funkcją odpowiedzi układu (modelowaną przez profil czasowy Gaussa). Co ciekawe, czasy zaniku fotoluminescencji τ_{PL} dla przejść o wysokiej i niskiej energii, w przypadku obu neutralnych ($\tau_{PL} \sim 14\,\mathrm{ps}$) i naładowanych ekscytonów ($\tau_{PL} \sim 70\,\mathrm{ps}$) są bardzo podobne. Czas zaniku fotoluminescencji ekscytonu neutralnego jest zbliżona do rozdzielczości detektora zastosowanego do tych pomiarów, z tego powodu prawdopodobnie nie zauważono niewielkich różnic między dynamiką ekscytonów mory o wysokiej i niskiej energii. Odwrotnie, dynamika naładowanych ekscytonów jest znacznie wolniejsza. W tym wypadku widać nieco szybszą dynamikę zaniku przejścia wysokoenergetycznego najprawdopodobniej związaną z relaksacją trionów ze stanów mory o wyższej energii do tych o niższej. Jest to zgodne z wcześniejszymi obserwacjami przeprowadzonymi dla ekscytonów międzywarstwowych [233]. W ogólności jednak czasy życia fotoluminescencji obojętnych i naładowanych ekscytonów mory są bardzo podobne, co sugeruje, że wzorzec mory nie wprowadza znaczącej zmiany siły oscylatora przejścia dla ekscytonów wewnątrzwarstwowych. Obserwację tę można uzasadnić, za-

uważając, że modulacja potencjału wprowadzona przez wzór mory jest bardzo płytka w porównaniu z energią wiązania ekscytonów wewnątrzwarstwowych w materiałach dwuwymiarowych oraz, że przestrzenna zmienność potencjału mory jest znacznie wolniejszy niż przestrzenna rozciągłość funkcji falowej ekscytonu. Zatem oczekiwać można, że potencjał wiążący indukowany przez wzór mory ma mały wpływ na funkcję falową ekscytonów wewnątrzwarstwowych, a jedynie zmienia ich energię.

Wnioski

Zaprezentowany tutaj cykl artykułów dotyczy elektronowych i optycznych własności nowych materiałów półprzewodnikowych, które na przestrzeni ostatnich lat cieszyły się znacznym zainteresowaniem środowiska naukowego. Chociaż własności poszczególnych grup tych materiałów mogą się znacząco różnić, posiadają one jedną wspólną cechę: mechanizm ekranowania oddziaływania kulombowskiego jest istotnie różny od mechanizmu znanego z konwencjonalnych półprzewodników. W przypadku objętościowych perowskitów metalo-halogenkowych, oddziaływanie kulombowskie pomiędzy parami elektron-dziura jest wydajnie ekranowane poprzez miękkość i jonowy charakter perowskitowej sieci krystalicznej. W świetle tych faktów, moje badania ustanowiły metodę dokładnego, eksperymentalnego wyznaczania energii wiązania ekscytonu poprzez badania spektroskopowe w bardzo wysokich polach magnetycznych (powyżej $65\,\mathrm{T}$ dla kryształów objętościowych, które można mierzyć wyłącznie w konfiguracji odbiciowej, oraz do około $120\,\mathrm{T}$ dla cienkich warstw mierzonych w konfiguracji transmisji). Te magneto-optyczne badania pozwoliły rozstrzygnąć długotrwałą debatę dotyczącą wartości energii wiązania ekscytonu w perowskitach metalo-halogenkowych. Z kolei wyniki moich badań na objętościowych kryształach $MAPbI_3$ [I], w połączeniu z moimi pomiarami na cienkich warstwach o różnym rozmiarze ziaren [75], przekonująco dowiodły że energia wiązania ekscytonu w w tych materiałach nie zależy od mikrostruktury próbki. Pozwoliło mi to na odrzucenie niektórych interpretacji wcześniejszych prac, które to interpretacje sugerowały taką zależność. Ponadto, użyta przeze mnie metoda badawcza nie wymaga założenia określonej wartości stałej dielektrycznej, która może zostać wyznaczona *a posteriori*, po bezpośrednim zmierzeniu masy zredukowanej oraz energii wiązania ekscytonu. Wyznaczone przeze mnie wartości znajdują się w średnim zakresie pomiędzy statyczną i dynamiczną stałą dielektryczną, co jest zgodne z oczekiwaniami biorąc pod uwagę jonowy charakter tych półprzewodników. Takie samo podejście eksperymentalne zastosowałem również wobec w całości nieorganicznych perowskitów $CsPbX_3$. Przy okazji tych badań wykazałem także liniową zależność masy zredukowanej oraz energii wiązania ekscytonu od wartości przerwy energetycznej. Co istotne, w fazie niskotemperaturowej, gdy drgania kationów są znacznie ograniczone, zależność stałej dielektrycznej w tych materiałach od przerwy energetycznej wykazuje, że ekranowanie dielektryczne pochodzi głównie od modów drgań podsieci metalo-halogenkowej [II].

Kolejna klasa półprzewodników zbadana w ramach prezentowanego cyklu publikacji znana jest jako półprzewodniki warstwowe. W przypadku tych materiałów, ekranowanie oddziaływania kulombowskiego pomiędzy parą elektron-dziura jest diametralnie różne od mechanizmów znanych z materiałów objętościowych lub systemów kwazi-dwuwymiarowych, takich jak epitaksjalne studnie kwantowe. Dzieje się tak z powodu znacznej różnicy stałych dielektrycznych pomiędzy warstwami o grubości atomowej a otoczeniem, którym zwykle jest powietrze lub materiał o niskiej stałej dielektrycznej. Początkowo swoje zainteresowanie skupiłem na czarnym fosforze, który jest półprzewodnikiem warstwowym, w którym przerwę energetyczną można modyfikować w bardzo szerokim zakresie. Czarny fosfor jest materiałem bardzo nietrwałym w obecności powietrza, tym samym przeciętny czas życia próbek znacząco utrudnia złożone badania z wykorzystaniem różnych technik eksperymentalnych. Dzięki ciągłemu utrzymywaniu eksfoliowanych warstw w wysokiej próżni, udało mi się przeprowadzić serię pomiarów *in situ* dla na pojedynczej próbce zarówno czasowo zintegrowanych [III] jak i czasowo rozdzielonych [IV]. Po dokładnej charakteryzacji ramanowskiej, która pozwoliła mi potwierdzić jednoatomową grubość eksfoliowanego warstwy, przeprowadziłem pomiary fotoluminescencji w zależności od mocy pobudzania i temperatury, w który to sposób przypisałem linie emisyjne w widmie fotoluminescencji przejściom ekscytonowym [III]. Pomiary czasowo rozdzielone przeprowadzone na tej samej próbce pozwoliły mi zaobserwować próg anihilacji ekscyton-ekscyton w reżimie najwyższej używanej przeze mnie gęstości mocy pobudzania [IV].

Poświęciłem również dużo uwagi badaniom własności elektronowych dichalkogenków metali przejściowych (TMD). Początkowo badałem próbki produkowane metodą CVD, znane z relatywnie słabej jakości optycznej spowodowanej dużą koncentracją luk chalkogenkowych. Moje prace pozwoliły ustalić metodę znacznego poprawienia jakości optycznej produkowanego metodą CVD $MoSe_2$ poprzez prostą enkapsulację pomiędzy warstwami MoS_2. Jakość optyczna tak przygotowanych monowarstw $MoSe_2$ jest porównywalna z jakością monowarstw eksfoliowanych mechanicznie i transferowanych na podłoża SiO_2 [V]. Wykorzystałem również względne ułożenie pasm typu drugiego w heterostrukturach $MoS_2/MoSe_2$ aby z powodzeniem zade-

monstrować transfer polaryzacji dolinowej w widmie fotoluminescencji $MoSe_2$ [V]. W przypadku tej próbki, zaobserwowałem również niskoenergetyczną fotoluminescencję, pochodzącą od rekombinacji ekscytonu międzywarstwowego, którego tworzenie się umożliwia względne ułożeniu pasm typu II. Szczegółowo zbadałem magneto-fotoluminescencję ekscytonu międzywarstwowego w polach do 28 T. Zaobserwowałem bardzo duże rozszczepienie przejścia ekscytonu międzywarstwowego, spowodowane efektem Zeemana. Jakościowo wyjaśniłem to rozszczepienie odwołując się do 60° kąta ułożenia pomiędzy optycznie aktywnymi monowarstwami w heterostrukturze [VI]. Wyjaśniłem również zmierzoną polaryzację dolinową ekscytonu międzywarstwowego za pomocą modelu równań kinetycznych, który uwzględniał rozpraszanie między dolinami poprzez oddziaływanie wymiany elektron-dziura oraz oddziaływanie z fononami [VI]. Ponadto, zbadałem wysoko zorientowaną heterostrukture $Mo_2/MoSe_2$ pokrytą hBN, mając na celu określenie wpływu wzoru mory na widmo ekscytonów międzywarstwowych. Wzór mory wprowadza modulację potencjału dla ekscytonów międzywarstwowych, co skutkuje pojawianiem się wysokoenergetycznych przejść w widmach optycznych. Zaobserwowałem obecność tych przejść na całym obszarze heterostruktury, zarówno w pomiarach badających absorpcję, jak i w widmach fotoluminescencji [VII]. Pomiary rozdzielone czasowo i polaryzacyjnie potwierdziły powiązanie tych wysokoenergetycznych przejść z ekscytonami mory.

List publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

I Z. Yang*, **A. Surrente***, K. Galkowski, N. Bruyant, D. K. Maude, A. A. Haghighirad, H. J. Snaith, P. Plochocka, and R. J. Nicholas. *Unraveling the exciton binding energy and the dielectric constant in single crystal methylammonium lead triiodide perovskite.* Journal of Physical Chemistry Letters, **8**(8):1851–1855, 2017. IF = 6.475. MNiSW = 200. **Wkład:** Współnadzór nad doktorantem zaangażowanym w pomiary. Zaplanowanie oraz udział w pomiarach widma odbicia w polu magnetycznym, skoordynowanie analiza danych. Wiodąca rola w koordynacji prac nad manuskryptem: nadzór nad przygotowaniem rysunków, samodzielne redagowanie manuskryptu, przygotowanie listu do redakcji i odpowiedzi dla recenzentów.

II Z. Yang, **A. Surrente**, K. Galkowski, A. Miyata, O. Portugall, R. J. Sutton, A. Haghighirad, H. J. Snaith, D. K. Maude, P. Plochocka, and R. J. Nicholas. *Impact of the halide cage on the electronic properties of fully inorganic cesium lead halide perovskites*. ACS Energy Letters, **2**(7):1621–1627, 2017. IF = 23.101. MNiSW = 200. **Wkład:** Współnadzór nad doktorantem zaangażowanym w pomiary. Zaplanowanie oraz udział w pomiarach widma transmisji w polu magnetycznym, skoordynowanie analizy danych. Wiodąca rola w koordynacji prac nad manuskryptem: nadzór nad przygotowaniem rysunków, samodzielne redagowanie manuskryptu, przygotowanie listu do redakcji i odpowiedzi dla recenzentów.

III **A. Surrente**, A. Mitioglu, K. Galkowski, W. Tabis, D. K. Maude, and P. Plochocka. *Excitons in atomically thin black phosphorus*. Physical Review B, **93**(12):121405, 2016. IF = 4.036. MNiSW = 140. **Wkład:** Wiodąca rola w przygotowaniu koncepcji i planu badawczego. Przygotowanie struktur, pomiary widm Ramana i fotoluminescencji, analiza danych. Wiodąca rola w interpretacji wyników eksperymentalnych. Wiodąca rola w koordynacji prac nad manuskryptem: przygotowanie rysunków, samodzielne redagowanie manuskryptu. Kontakt ze współautorami i włączenie ich opinii do manuskryptu. Przygotowanie listu do redakcji odpowiedzi dla recenzentów.

IV **A. Surrente**, A. A. Mitioglu, K. Galkowski, L. Klopotowski, W. Tabis, B. Vignolle, D. K. Maude, and P. Plochocka. *Onset of exciton-exciton annihilation in single layer black phosphorus*. Physical Review B, **94**(7):075425, 2016. IF = 4.036. MNiSW = 140. **Wkład:** Wiodąca rola w przygotowaniu koncepcji i planu badawczego. Przygotowanie struktur, pomiary widm fotoluminescencji (zintegrowanych i rozdzielonych w czasie), analiza danych, interpretacja wyników eksperymentalnych wraz z modelowaniem dynamiki ekscytonów. Wiodąca rola w koordynacji prac nad manuskryptem: przygotowanie rysunków, samodzielne redagowanie manuskryptu. Kontakt ze współautorami i włączenie ich opinii do manuskryptu. Przygotowanie listu do redakcji i odpowiedzi dla recenzentów.

V **A. Surrente**, D. Dumcenco, Z. Yang, A. Kuc, Y. Jing, T. Heine, Y.-C. Kung, D. K. Maude, A. Kis, and P. Plochocka. *Defect healing and charge transfer mediated valley polarization in $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$ trilayer van der Waals heterostructures*. Nano Letters, **17**(7):4130–4136, 2017. IF = 11.189. MNiSW = 200. **Wkład:** Wiodąca rola w przygotowaniu koncepcji i planu badawczego. Przeprowadzenie pomiarów widm ramana, widm fotoluminescencji (zintegrowanych i rozdzielonych w czasie), widm odbicia, widm wzbudzania fotoluminescencji rozdzielonych polaryzacyjnie, analiza danych. Zaproponowanie modelu

jakościowego wzmocnienia polaryzacji doliny za pośrednictwem przeniesienia ładunku do $MoSe_2$. Wiodąca rola w koordynacji prac nad manuskryptem: przygotowanie rysunków, samodzielne zredagowanie manuskryptu. Kontakt ze współautorami i włączenie ich opinii do manuskryptu. Przygotowanie listu do redakcji i odpowiedzi dla recenzentów.

VI **A. Surrente**, L. Klopotowski, N. Zhang, M. Baranowski, A. Mitioglu, M. V. Ballottin, P. C. M. Christianen, D. Dumcenco, Y.-C. Kung, D. K. Maude, A. Kis, and P. Plochocka. *Intervalley scattering of interlayer excitons in a $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$ heterostructure in high magnetic field*. Nano Letters, **18**(6):3994–4000, 2018. IF = 11.189. MNiSW = 200. **Wkład:** Wiodąca rola w przygotowaniu koncepcji i planu badawczego. Zaaplikowanie o dostęp do magnesu w laboratorium wysokich pól magnetycznych w Nijmegen. Pomiary fotoluminescencji (zintegrowanych i rozdzielonych w czasie), analiza danych. Koordynacja rozwoju modelu polaryzacji dolinowej. Wiodąca rola w interpretacji wyników eksperymentalnych w świetle modelu. Wiodąca rola w koordynacji prac nad manuskryptem: przygotowanie rysunków, samodzielne redagowanie manuskryptu. Kontakt ze współautorami i włączenie ich opinii do manuskryptu. Przygotowanie listu do redakcji i odpowiedzi do recenzentów.

VII N. Zhang*, **A. Surrente***, M. Baranowski, D. K. Maude, P. Gant, A. Castellanos-Gomez, and P. Plochocka. *Moire intralayer excitons in a $MoSe_2/MoS_2$ heterostructure*. Nano Letters, **18**(12):7651–7657, 2018. IF = 11.189. MNiSW = 200. **Wkład:** Wiodąca rola w przygotowaniu koncepcji i planu badawczego. Współopieka nad doktorantką zajmującą się pomiarami. Zintegrowane czasowo i rozdzielone w czasie pomiary fotoluminescencji, pomiary drugiej harmonicznej. Wiodąca rola w interpretacji wyników eksperymentalnych. Wiodąca rola w koordynacji prac nad manuskryptem: nadzór nad przygotowaniem rysunków, samodzielne redagowanie manuskryptu. Kontakt ze współautorami i włączenie ich opinii do manuskryptu. Przygotowanie listu do redakcji i odpowiedzi do recenzentów.

* These authors contributed equally to the work.

Inne ważne osiągnięcia naukowe

Półprzewodnikowe kropki kwantowe (QD) to nanostruktury, w których jest możliwe kwantowe ograniczenie ruchu nośników ładunku w trzech wymiarach. Najczęściej stosowane podejście do hodowli epitaksjalnych kropek kwantowych nie daje możliwości kontroli miejsca zarodkowania, symetrii oraz energii emisji nanostruktur. Ograniczenia te są trudne do zaakceptowania w przypadku stosowania kropek kwantowych jako kwantowych źródeł światła w fotonicznych układach scalonych. Problemy te można przezwyciężyć, przeprowadzając epitaksję metaloorganiczną z fazy gazowej na podłożach GaAs (111)B ułożonych w piramidy w celu utworzenia piramidalnych kropek kwantowych.

W przypadku tych nanostruktur zastosowanie wzoru o dobrze zdefiniowanej morfologii, przed osadzeniem warstwy QD, zapewnia deterministyczną kontrolę kształtu QD, co z kolei wpływa na cechy polaryzacji światła emitowanego przez te nanostruktury. Stąd badanie morfologii ma ogromne znaczenie. Łącząc mikroskopię sił atomowych (AFM) i symulacje kinetyczne Monte Carlo, wykazałem, że dzięki złożonej zależności między strumieniami kapilarnymi adatomów skierowanymi w stronę fragmentów wozru o dużej krzywiźnie, osadzanie cienkich warstw GaAs na podłożu GaAs (111)B z wcześniej przygotowanym wzorem powoduje powstanie sześciokątnego dna ostrosłupa. Dzięki temu, po wzroście cienkiej warstwy GaAs, trzykrotna symetria początkowego wzoru zostaje podniesiona do symetrii sześciokrotnej. W konsekwencji można oczekiwać, że QD osadzone na wzorze o wyższej symetrii będą wykazywać podobną sześciokrotną symetrię, co doprowadzi do zminimalizowanego rozszczepienia struktury subtelnej przejścia ekscytonowego. The teoretyczne przewidywania potwierdziły moje pomiary AFM. Moje pomiary wykazały również rozwój płaskich krawędzi piramidy zwężających się w kierunku środka piramidy. owstawanie tych początkowo nieodsłoniętych płaszczyzn krystalicznych jest spowodowane lokalnie wyższą szybkością wzrostu, indukowaną przez lokalną krzywiznę wgłębienia [a].

Dodatkowo, badałem nanomembrany GaAs bez pokrycia i pokryte AlGaAs, które były hodowane metodą epitaksji z wiązki molekularnej z zastosowaniem matrycy. Do tych badań używałem spektroskopii fotoluminescencji (PL) w niskiej temperaturze. Były to pierwsze badania Właściwości optycznych tych nanoastruktur. Mierząc w konfiguracji skupionej i rozogniskowanej (rozmiar wiązki pobudzającej 1 i 100 μm odpowiednio), wykazałem, że PL pochodzące z pojedynczej membrany jest identyczne jak odpowiedź optyczna 250 membran. Wskazuje to na ultrawysoką jednorodność właściwości optycznych tych nanostruktur. Dodatkowo, zaobserwowałem, że membrana bez pokrycia wykazywała emisję ekscytonu swobodnego, jak również przejścia optyczne na stanach donorowych i akceptorowych. Po pokryciu nanomembran warstwą AlGaAs, emisja związana z defektami zniknęła, pozostawiając pojedynczy pik w widmie PL połączonych nanomembran [b].

Aby potwierdzić fakt, że mikrostruktura cienkiego filmu nie ma żadnego wpływu na wartość energii wiązania ekscytonu, co wykazano w [I], wykonałem również pomiary magnetotransmisyjne na cienkich warstwach polikrystalicznych o różnych rozmiarach ziaren. Wyznaczona eksperymentalnie energia wiązania ekscytonu była taka sama jak dla kryształu objętościowego [c]. Przeprowadziłem również szczegółowe badania spektroskopowe rodziny perowskitów $MAPb_{1-x}Sn_xI_3$ ($x = 0-1$). Wyniki pomiarów transmisji w funkcji temperatury pokazują, że temperatura, w której zachodzi strukturalne przejście fazowe ze struktury tetragonalnej do rombowej zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości cyny. Z pomiarów magnetospektroskopii niskotemperaturowej uzyskałem wartości energii wiązania ekscytonów. Wartości energii wiązania ekscytonów są niższe niż $16\,\mathrm{meV}$, co sugeruje, że w typowych warunkach pracy urządzeń optoelektronicznych elektrony i dziury są niezwiązane i nie tworzą ekscytonów [d].

TMD oparte na W i Mo wykazują różne zachowanie, jeśli chodzi o polaryzację dolinową. W TMD opartych na W (WX_2), polaryzacja dolinowa jest bardzo silna i wykazuje stosunkowo słabą zależność od energii wiązki wzbudzającej. Dla MoS_2 można zaobserwować stopień polaryzacji kołowej bliski 100% PL, pod warunkiem, że wzbudzenie jest blisko energii przejścia dla ekscytonu A. W przypadku $MoSe_2$ wysoki stopień polaryzacji PL jest znacznie trudniejszy do osiągnięcia, nawet w przypadku wzbudzenia quasi-rezonansowego. Wykazałem, że tę różnicę w polaryzacji dolinowej można wytłumaczyć, uwzględniając różnice w strukturze pasmowej między TMD opartymi na WX_2 i Mo (MoX_2). W wyniku oddziaływania spinowo-orbitalnego, oba materiały mają rozszczepione pasmo przewodnictwa, ale w przypadku pierwszego TMD opartych na WX_2 stan podstawowy jest ekscytonem ciemnym, podczas gdy TMD TMD typu MoX_2 mają jasny stan podstawowy ekscytonu. Nasz model identyfikuje oddziaływanie wymienne pomiędzy elektronen i dziurą jako główne źródło rozpraszania między dolinowego. Skuteczność tego mechanizmu rozpraszania zależy od pędu środka masy ekscytonu, co jest kluczem do zrozumienia zależności stopnia polaryzacji kołowej od energii wzbudzenia, szczególnie wyraźnej w MoX_2. Dynamikę ekscytonów opisaliśmy za pomocą zestawu czterech sprzężonych równań, w których uwzględniono rozpraszanie wewnątrzpasmowe i oddziaływanie wymienne. W paśmie przewodnictwa populacja ekscytonów obsadza stany ciemne i jasne zgodnie z rozkładem Boltzmanna, co jest bardzo pomocne w utrzymaniu polaryzacji doliny, szczególnie w przypadku ciemnego stanu podstawowego (tj. WX_2). W przypadku MoX_2, efektywność rozpraszania pomiędzy stanami ciemnymi i jasnymi jest zmniejszona, ponieważ stan jasny jest stanem o najniższej energii. W konsekwencji oddziaływanie wymiennego jest dominującym procesem rozpraszania, co utrudnia osiągnięcie polaryzacji doliny w $MoSe_2$. Model ten przewiduje, że polaryzacja MoX_2 jest mniejsza niż w WX_2 i że wyższą polaryzację dolinową można osiągnąć dla małego współczynnika rozpraszania między dolinowe lub, równoważnie, dla małego pędu środka masy ekscytonu [e].

Ułożenie pasm w heterostrukturze $MoS_2/MoSe_2$ powoduje powstawanie międzywarstwowych ekscytonów o długim czasie życia i silnej polaryzacji dolinowej. W tej heterostrukturze zaobserwowałem charakterystyczną emisję w niskich energiach, którą utożsamiłem z długo żyjącym ekscytonem międzywarstwowym. Międzywarstwowy charakter ekscytonu został potwierdzony przez podliniowy wzrost intensywności emisji w funkcji mocy wzbudzenia oraz powolną dynamikę rekombinacji, przy czasach życia PL rzędu 10 do $100\,\mathrm{ns}$. Przy wzbudzeniu spolaryzowanym kołowo emisja ekscytonu międzywarstwowego jest intrygująco spolaryzowana przeciwnie, to znaczy emitowane światło ma przeciwną orientację w porównaniu do wzbudzenia. Taki efekt nigdy wcześniej nie był obserwowany, a później został wyjaśniony tworzeniem lokalnego rejestru atomowego w heterostrukturach van der Waalsa. Konsekwentnie wykrywałem przeciwnie spolaryzowaną emisję z ekscytonu międzywarstwowego dla wszystkich energii wzbudzenia, wraz ze wzrostem stopnia polaryzacji kołowej przy energiach odpowiadających rezonansom ekscytonów A i B MoS_2 i $MoSe_2$ [f].

a **A. Surrente**, R. Carron, P. Gallo, A. Rudra, B. Dwir, and E. Kapon. *Self-formation of hexagonal nanotemplates for growth of pyramidal quantum dots by metalorganic vapor phase epitaxy on patterned substrates*. Nano Research, **9**(11):3279–3290, 2016. IF = 8.897. MNiSW = 140. **Wkład:** Fabrykacja próbek, pomiary AFM, analiza i interpretacja danych, opracowanie modelu. Wiodąca rola w koordynacji prac nad manuskryptem.

b Z. Yang, **A. Surrente**, G. Tutuncuoglu, K. Galkowski, M. Cazaban-Carraze, F. Amaduzzi, P. Leroux, D. K. Maude, A. Fontcuberta i Morral, and P. Plochocka. *Revealing largescale homogeneity and trace impurity sensitivity of GaAs nanoscale membranes*. Nano Letters, **17**(5):2979–2984, 2017. IF = 11.189. MNiSW = 200. **Wkład:** Współopieka nad doktorantem, udział w pomiarach, analizie i interpretacji danych, przygotowaniu manuskryptu.

c A. M. Soufiani, Y. Zhuo, T. Young, A. Miyata, **A. Surrente**, A. R. Pascoe, K. Galkowski, M. Abdi-Jalebi, R. Brenes, J. Urban, N. Zhang, V. Bulovic, O. Portugall, Y.-B. Cheng, R. J. Nicholas, A. Ho-Baille, M.

A. Green, P. Plochocka, and S. D. Stranks. *Impact of microstructure on the electron-hole interaction in metal halide perovskites*. Energy & Environmental Science, **10**(6):1358–1366, 2017. IF = 38.532. MNiSW = 200. **Wkład:** Współopieka nad doktorantem, udział w pomiarach, analizie i interpretacji danych, przygotowaniu manuskryptu.

d K. Galkowski, **A. Surrente**, M. Baranowski, B. Zhao, Z. Yang, A. Sadhanala, S. Mackowski, S. D. Stranks, and P. Plochocka. *Excitonic properties of low bandgap lead-tin halide perovskites*. ACS Energy Letters, **4**(3):615–621, 2019. IF = 23.101. MNiSW = 200. **Wkład:** Udział w pomiarach, analizie i interpretacji danych, przygotowaniu manuskryptu.

e M. Baranowski*, **A. Surrente***, D. K. Maude, M. Ballottin, A. A. Mitioglu, P. Christianen, D. Dumcenco, Y.-C. Kung, A. Kis, and P. Plochocka. *Dark excitons and the elusive valley polarization in transition metal dichalcogenides*. 2D Materials, **4**(2):025016, 2017. IF = 7.103. MNiSW = 140. **Wkład:** Udział w pomiarach, analizie i interpretacji danych, przygotowaniu manuskryptu.

f M. Baranowski*, **A. Surrente***, L. Klopotowski, J. M. Urban, N. Zhang, D. K. Maude, K. Wiwatowski, S. Mackowski, Y.-C. Kung, D. Dumcenco, A. Kis, and P. Plochocka. *Probing the interlayer exciton physics in a MoS_2/$MoSe_2$/MoS_2 van der Waals heterostructure*. Nano Letters, **17**(10):6360–6365, 2017. IF = 11.189. MNiSW = 200. **Wkład:** Udział w pomiarach, analizie i interpretacji danych, przygotowaniu manuskryptu.

Znacząca działalność naukowa realizowana w zagranicznych instytutach badawczych

Stypendium Marie Skłodowska-Curie, Uniwerystet Sapienza, Rzym, Włochy Badałem właściwości elektronowe i optyczne wysoko naprężonych odkształceń (wybrzuszeń monowarstw) otrzymanych przez bombardowanie grubych kryształów materiałów warstwowych niskoenergetycznymi jonami wodoru. Skupiłem się w szczególności na właściwościach wibracyjnych tych naprężonych obszarów w warstwach hBN, gdzie badałem, jak złożony rozkład odkształceń wpływa na widmo Ramana hBN. Trzy artykuły są w przygotowaniu.

Staż podoktorski, Narodowe Laboratorium Wysokich Pól Magnetycznych, CNRS, Tuluza, Francja Pracowałem nad właściwościami magnetooptycznymi nowych półprzewodników, takich jak dichalkogenki metali przejściowych (TMD) i perowskity metalohalogenkowe. Rezultatem tego stażu są prace składając się prezentowane osiągniecie naukowe oraz liczne inne publikacje przedstawione podsumowane poniżej.

1. **A. Surrente**, A. Mitioglu, K. Galkowski, W. Tabis, D. K. Maude, and P. Plochocka. *Excitons in atomically thin black phosphorus*. Physical Review B, **93**(12):121405, 2016. IF = 4.036. MNiSW = 140.
2. A. A. Mitioglu, K. Galkowski, **A. Surrente**, L. Klopotowski, D. Dumcenco, A. Kis, D. K. Maude, and P. Plochocka. *Magnetoexcitons in large area CVD-grown monolayer MoS_2 and $MoSe_2$ on sapphire*. Physical Review B, **93**(16):165412, 2016. IF = 4.036. MNiSW = 140.
3. **A. Surrente**, A. A. Mitioglu, K. Galkowski, L. Klopotowski, W. Tabis, B. Vignolle, D. K. Maude, and P. Plochocka. *Onset of exciton-exciton annihilation in single layer black phosphorus*. Physical Review B, **94**(7):075425, 2016. IF = 4.036. MNiSW = 140.
4. K. Galkowski, A. A. Mitioglu, **A. Surrente**, Z. Yang, D. K. Maude, P. Kossacki, G. E. Eperon, J. T.-W. Wang, H. J. Snaith, P. Plochocka, and R. J. Nicholas. *Spatially resolved studies of the phases and morphology of methylammonium and formamidinium lead tri-halide perovskites*. Nanoscale, **9**(3):3222, 2017. IF = 7.79. MNiSW = 140.
5. Z. Yang*, **A. Surrente***, K. Galkowski, N. Bruyant, D. K. Maude, A. A. Haghighirad, H. J. Snaith, P. Plochocka, and R. J. Nicholas. *Unraveling the exciton binding energy and the dielectric constant in single crystal methylammonium lead triiodide perovskite.* Journal of Physical Chemistry Letters, **8**(8):1851–1855, 2017. IF = 6.475. MNiSW = 200.
6. Z. Yang, **A. Surrente**, G. Tutuncuoglu, K. Galkowski, M. Cazaban-Carraze, F. Amaduzzi, P. Leroux, D. K. Maude, A. Fontcuberta i Morral, and P. Plochocka. *Revealing largescale homogeneity and trace impurity sensitivity of GaAs nanoscale membranes*. Nano Letters, **17**(5):2979–2984, 2017. IF = 11.189. MNiSW = 200.

7. A. M. Soufiani, Y. Zhuo, T. Young, A. Miyata, **A. Surrente**, A. R. Pascoe, K. Galkowski, M. Abdi-Jalebi, R. Brenes, J. Urban, N. Zhang, V. Bulovic, O. Portugall, Y.-B. Cheng, R. J. Nicholas, A. Ho-Baille, M. A. Green, P. Plochocka, and S. D. Stranks. *Impact of microstructure on the electron-hole interaction in metal halide perovskites*. Energy & Environmental Science, **10**(6):1358–1366, 2017. IF = 38.532. MNiSW = 200.

8. M.-W. Chen, D. Ovchinnikov, S. Lazar, M. Pizzochero, M. B. Whitwick, **A. Surrente**, M. Baranowski, O. Sanchez Lopez, P. Gillet, P. Plochocka, and A. Kis. *Highly oriented atomically thin ambipolar $MoSe_2$ grown by molecular beam epitaxy*. ACS Nano, **11**(6):6355–6361, 2017. IF = 15.881. MNiSW = 200.

9. M. Baranowski*, **A. Surrente***, D. K. Maude, M. Ballottin, A. A. Mitioglu, P. Christianen, D. Dumcenco, Y.-C. Kung, A. Kis, and P. Plochocka. *Dark excitons and the elusive valley polarization in transition metal dichalcogenides*. 2D Materials, **4**(2):025016, 2017. IF = 7.103. MNiSW = 140.

10. Z. Yang, **A. Surrente**, K. Galkowski, A. Miyata, O. Portugall, R. J. Sutton, A. Haghighirad, H. J. Snaith, D. K. Maude, P. Plochocka, and R. J. Nicholas. *Impact of the halide cage on the electronic properties of fully inorganic cesium lead halide perovskites*. ACS Energy Letters, **2**(7):1621–1627, 2017. IF = 23.101. MNiSW = 200.

11. **A. Surrente**, D. Dumcenco, Z. Yang, A. Kuc, Y. Jing, T. Heine, Y.-C. Kung, D. K. Maude, A. Kis, and P. Plochocka. *Defect healing and charge transfer mediated valley polarization in $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$ trilayer van der Waals heterostructures*. Nano Letters, **17**(7):4130–4136, 2017. IF = 11.189. MNiSW = 200.

12. A. Miyata, Z. Yang, **A. Surrente**, O. Drachenko, D. K. Maude, O. Portugall, L. B. Duffy, T. Hesjedal, P. Plochocka, and R. J. Nicholas. *Ultrahigh magnetic field spectroscopy reveals the band structure of the 3D topological insulator Bi_2Se_3*. Physical Review B, **96**(12):121111, 2017. IF = 4.036. MNiSW = 140.

13. M. Baranowski*, **A. Surrente***, L. Klopotowski, J. M. Urban, N. Zhang, D. K. Maude, K. Wiwatowski, S. Mackowski, Y.-C. Kung, D. Dumcenco, A. Kis, and P. Plochocka. *Probing the interlayer exciton physics in a $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$ van der Waals heterostructure*. Nano Letters, **17**(10):6360–6365, 2017. IF = 11.189. MNiSW = 200.

14. J. M. Urban, M. Baranowski, **A. Surrente**, D. Wlodarczyk, A. Suchocki, G. Long, Y. Wang, L. Klopotowski, N. Wang, D. K. Maude, and P. Plochocka. *Observation of Ag1 Raman mode splitting in few layer black phosphorus encapsulated with hexagonal boron nitride*. Nanoscale, **9**(48):19298–19303, 2017. IF = 7.79. MNiSW = 140.

15. S. L. Bayliss, L. R. Weiss, A. Mitioglu, K. Galkowski, Z. Yang, K. Yunusova, **A. Surrente**, K. J. Thorley, J. Behrends, R. Bittl, J. E. Anthony, A. Rao, R. H. Friend, P. Plochocka, P. C. M. Christianen, N. Greenham, and A. D. Chepelianskii. *Site-selective measurement of coupled spin pairs in an organic semiconductor*. Proceedings of the National Academy of Sciences, **115**(20):5077–5082, 2018. IF = 11.205. MNiSW = 200.

16. **A. Surrente**, L. Klopotowski, N. Zhang, M. Baranowski, A. Mitioglu, M. V. Ballottin, P. C. M. Christianen, D. Dumcenco, Y.-C. Kung, D. K. Maude, A. Kis, and P. Plochocka. *Intervalley scattering of interlayer excitons in a $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$ heterostructure in high magnetic field*. Nano Letters, **18**(6):3994–4000, 2018. IF = 11.189. MNiSW = 200.

17. M. Baranowski, J. M. Urban, N. Zhang, **A. Surrente**, D. K. Maude, Z. Andaji-Garmaroudi, S. D. Stranks, and P. Plochocka. *Static and dynamic disorder in triple cation hybrid perovskites*. Journal of Physical Chemistry C, **122**(30):17473–17480, 2018. IF = 4.126. MNiSW = 140.

18. N. Zhang, **A. Surrente**, M. Baranowski, D. Dumcenco, Y.-C. Kung, D. K. Maude, A. Kis, and P. Plochocka. *Impact of photodoping on inter-and intralayer exciton emission in a $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$ heterostructure*. Applied Physics Letters, **113**(6):062107, 2018. IF = 3.791, MNiSW = 100.

19. N. Zhang*, **A. Surrente***, M. Baranowski, D. K. Maude, P. Gant, A. Castellanos-Gomez, and P. Plochocka. *Moire intralayer excitons in a $MoSe_2/MoS_2$ heterostructure*. Nano Letters, **18**(12):7651–7657, 2018. IF = 11.189. MNiSW = 200.

20. J. Urban, M. Baranowski, A. Kuc, L. Klopotowski, **A. Surrente**, Y. Ma, D. R. Wlodarczyk, A. Suchocki, D. Ovchinnikov, T. Heine, D. K. Maude, A. Kis, and P. Plochocka. *Non equilibrium*

anisotropic excitons in atomically thin ReS_2. 2D Materials, **6**(1):015012, 2019. IF = 7.103. MNiSW = 140.

21. K. Galkowski, **A. Surrente**, M. Baranowski, B. Zhao, Z. Yang, A. Sadhanala, S. Mackowski, S. D. Stranks, and P. Plochocka. *Excitonic properties of low bandgap lead-tin halide perovskites*. ACS Energy Letters, **4**(3):615–621, 2019. IF = 23.101. MNiSW = 200.
22. S. Zelewski, J. Urban, **A. Surrente**, D. K. Maude, A. B. Kuc, L. Schade, R. D. Johnson, M. Dollmann, P. Nayak, H. Snaith, R. Kudrawiec, R. J. Nicholas, P. Plochocka, and M. Baranowski. *Revealing the nature of photoluminescence emission in the metal-halide double perovskite $Cs_2AgBiBr_6$*. Journal of Materials Chemistry C, **7**(27):8350–8356, 2019. IF = 7.393. MNiSW = 140.
23. M. Baranowski, S. Zelewski, M. Kepenekian, B. Traore, J. Urban, **A. Surrente**, K. Galkowski, D. K. Maude, A. Kuc, E. Booker, R. Kudrawiec, S. Stranks, and P. Plochocka. *Phase transition induced carrier mass enhancement in 2D Ruddlesden-Popper perovskites*. ACS Energy Letters, **4**(10):2386–2392, 2019. IF = 23.101. MNiSW = 200.
24. M. Baranowski, K. Galkowski, **A. Surrente**, J. Urban, L. Klopotowski, S. Mackowski, D. K. Maude, P. K. Nayak, M. Dollmann, H. J. Snaith, R. J. Nicholas, and P. Plochocka. *Giant fine structure splitting of the bright exciton in a bulk $MAPbBr_3$ single crystal*. Nano Letters, **19**(10):2386–2392, 2019. IF = 11.189. MNiSW = 200.
25. R. Frisenda, G. Sanchez-Santolino, N. Papadopoulos, J. Urban, M. Baranowski, **A. Surrente**, D. K. Maude, M. Garcia-Hernandez, H. S. J. van der Zant, P. Plochocka, P. San-Jose, and A. Castellanos-Gomez. *Symmetry breakdown in franckeite: spontaneous strain, rippling and interlayer moire*. Nano Letters, **20**(2):1141–1147, 2020. IF = 11.189. MNiSW = 200.
26. M. Dyksik, M. Baranowski, A. Leblanc, **A. Surrente**, M. Karpinska, J. M. Urban, L. Klopotowski, D. K. Maude, N. Mercier, and P. Plochocka. *Influence of oversized cations on electronic dimensionality of d-$MAPbI_3$ crystals*. Journal of Materials Chemistry C, **8**(23):7928–7934, 2020. IF = 7.393. MNiSW = 140.
27. J. M. Urban, G. Chehade, M. Dyksik, M. Menahem, **A. Surrente**, G. Trippe-Allard, D. K. Maude, D. Garrot, O. Yaffe, E. Deleporte, P. Plochocka, and M. Baranowski. *Revealing excitonic phonon coupling in layered perovskites*. Journal of Physical Chemistry Letters, **11**(15):5830–5835, 2020. IF = 6.475. MNiSW = 200.

Staż podoktorski, Laboratorium Fotoniki i Nanostruktur, CNRS, Marcoussis, Francja Charakteryzowałem odpowiedź optomechaniczną rezonatora optomechanicznego składającego się z zawieszonej membrany InP, heterogenicznie zintegrowanej na podłożu Si. Zinterpretowałam wyniki eksperymentalne, opracowując model, który z powodzeniem uwzględnił różne mechanizmy sprzężenia optomechanicznego. Na podstawie mojej działalności powstały poniższe publikacje.

1. V. Tsvirkun, **A. Surrente**, F. Raineri, G. Beaudoin, I. Sagnes, R. Raj, I. Robert-Philip, and R. Braive. *Integrated III-V photonic crystal – Si waveguide platform with tailored optomechanical coupling*. Scientific Reports, **5**(16):16526, 2015. IF = 4.379. MNiSW = 140.
2. V. Tsvirkun, **A. Surrente**, F. Raineri, G. Beaudoin, R. Raj, I. Sagnes, I. Robert-Philip, and R. Braive. *External control of dissipative coupling in a heterogeneously integrated photonic crystal–SOI waveguide optomechanical system*. Photonics, **3**(4):52, 2016. IF = 2.767. MNiSW = 70.

Doktorat, Politechnika w Lozannie, Szwajcaria Skupiłem się na epitaksjalnym wzroście kropek kwantowych w kontrolowanych w miejscu (QD) na podłożach nieplanarnych. Wzrastałem próbki a także badałem ich charakterystykę morfologiczną za pomocą mikroskopii sił atomowych oraz ich charakterystykę optyczną za pomocą spektroskopii fotoluminescencyjnej i pomiarów korelacji fotonów. Zademonstrowałem kontrolowane na miejscu macierze QD o ultra wysokiej jednorodności emisji i podniesieniu symetrii w stosunku do początkowej potrójnej symetrii. Do wnęk kryształów fotonicznych wprowadziłem również określoną liczbę QD. Na podstawie mojej działalności powstały poniższe publikacje.

1. F. Marsili, A. Gaggero, L. H. Li, **A. Surrente**, R. Leoni, F. Levy, and A. Fiore. *High quality superconducting NbN thin films on GaAs*. Superconductor Science & Technology, **22**(9):095013, 2009. IF = 3.219. MNiSW = 100.

2. **A. Surrente**, P. Gallo, M. Felici, B. Dwir, A. Rudra, and E. Kapon. *Dense arrays of ordered pyramidal quantum dots with narrow linewidth photoluminescence spectra*. Nanotechnology, **20**(41):415205, 2009. IF = 3.874. MNiSW = 100.
3. M. Felici, K. A. Atlasov, **A. Surrente**, and E. Kapon. *Semianalytical approach to the design of photonic crystal cavities*. Physical Review B, **82**(11):115118, 2010. IF = 4.036. MNiSW = 140.
4. **A. Surrente**, M. Felici, P. Gallo, B. Dwir, A. Rudra, G. Biasiol, L. Sorba, and E. Kapon. *Ordered systems of site-controlled pyramidal quantum dots incorporated in photonic crystal cavities*. Nanotechnology, **22**(46):465203, 2011. IF = 3.874. MNiSW = 100.
5. **A. Surrente**, M. Felici, P. Gallo, B. Dwir, A. Rudra, G. Biasiol, and E. Kapon. *Polarization properties and disorder effects in H3 photonic crystal cavities incorporating site-controlled, high-symmetry quantum dot arrays*. Applied Physics Letters, **107**(3):031106, 2015. IF = 3.791, MNiSW = 100.
6. **A. Surrente**, R. Carron, P. Gallo, A. Rudra, B. Dwir, and E. Kapon. *Self-formation of hexagonal nanotemplates for growth of pyramidal quantum dots by metalorganic vapor phase epitaxy on patterned substrates*. Nano Research, **9**(11):3279–3290, 2016. IF = 8.897. MNiSW = 140.
7. **A. Surrente**, M. Felici, P. Gallo, A. Rudra, B. Dwir, and E. Kapon. *Dense arrays of site-controlled quantum dots with tailored emission wavelength: Growth mechanisms and optical properties*. Applied Physics Letters, **111**(22):221102, 2017. IF = 3.791, MNiSW = 100.

Nauczanie, osiągnięcia organizacyjne, promowanie nauki

Promotorstwo i opieka nad studentami

- 2020 – 2021, Politechnika Wrocławska: Promotor parcy magisterskiej Nikodema Sokołowskego, "Optical properties of two-dimensional perovskite [Methylhydrazinium]$_2$PbI$_4$".
- 2016 – 2019, LNCMI, CNRS: Współpromotor doktoratu Nan Zhang, "Optical properties of van der Waals heterostructures", Promotorzy Dr. Duncan Maude i Dr. Paulina Plochocka
- 2015 – 2017, LNCMI, CNRS: Współpromotor doktoratu Zhuo Yang, "Investigation of the excitonic properties of hybrid and fully inorganic perovskite using magneto-spectroscopy", Promotorzy Dr. Duncan Maude i Dr. Paulina Plochocka
- 2015, LPN, CNRS: Współpromotor pracy magisterskiej Carla Sanna, "Measurements of optomechanical modes in a heterogeneously integrated optomechanical resonator", Promotor Prof. Rémy Braive
- 2015, LPN, CNRS: Współpromotor pracy magisterskiej Guilhem Madiot, "Optomechanics in a suspended photonic crystal reflector fabricated in polycrystalline diamond", Promotor Prof. Rémy Braive
- 2014 – 2015, LPN, CNRS, Współpromotor doktoratu Viktora Tsvirkun, "Optomechanics in fully integrated two dimensional photonic crystal resonators", Promotorzy Dr. Isabelle Robert-Philip i Prof. Rémy Braive

Nauczanie

- 2020 – 2022 Politechnika Wrocławska 1 punkt ECTS. Prowadzący zajęć laboratoryjnych z fizyki ogólnej prowadzonych w języku angielskim dla studentów informatyki i inżynierii mechanicznej. Liczba godzin: 15 godzin zajęć w semestrze, przez dwa semestry.
- 2020 – 2022 Politechnika Wrocławska 1 punkt ECTS. Prowadzący ćwiczenia z fizyki ogólnej w języku angielskim dla studentów informatyki i inżynierii mechanicznej. Liczba godzin: 45 godzin zajęć w semestrze, przez dwa semestry.
- 2019 – 2020, Uniwersytet Sapienza, Rzym, Włochy, Poziom magisterski, 9 punktów ECTS. Asystent/współpromotor studentów studiów magisterskich w projekcie semestralnym (Laboratorium Fizyczne II). Mój wkład polegał na zaprojektowaniu zadania badawczego, przygotowaniu eksperymentu optycznego oraz codziennym nadzorowaniu działalności studentów. Liczba godzin: $\sim$48 godzin.

- 2011 – 2012, Politechnika w Lozannie, Szwajcaria, 6 puktów ECTS. Asystent: ćwiczenia z Fizyki Ogólnej prowadzone w języku angielskim dla studentów Inżynierii Środowiska. Całkowita liczba studentów: ∼150. Tematyka: Elektromagnetyzm (elektrostatyka, pole elektryczne i potencjał. Stacjonarne prądy elektryczne). Magnetostatyka (pola elektryczne i magnetyczne w materii skondensowanej. Indukcja, silnik elektryczny, obwody elektryczne z prądami stałymi (DC) lub przemiennymi (AC)). Podstawy optyki (odbicie, załamanie, interferencja, dyfrakcja). Mój wkład polegał na doborze ćwiczeń do zajęć, ich rozwiązaniu, przygotowaniu kopii rozwiązania do dystrybucji w następnym tygodniu. Przygotowałem również i oceniłem egzamin końcowy. Liczba godzin: 32 godziny zajęć w semestrze, przez jeden semestr.

- 2009 – 2010, Politechnika w Lozannie, Szwajcaria, 4 punkty ECTS. Asystent/promotor główny studentów studiów magisterskich w projektcie semestralnym. Mój wkład polegał na zaprojektowaniu zadania badawczego studenta tak, aby można je było wykonać w ograniczonym czasie wyznaczonym w laboratorium, doradzaniu studentowi zarówno w kwestiach podstawowych, jak i technicznych oraz monitorowaniu jego postępów. Liczba godzin: 28 godzin.

- 2008 – 2011, Politechnika w Lozannie, Szwajcaria, 6 punktów ECTS. Asystent: ćwiczenia z fizyki ogólnej: kursy mechaniki prowadzone w języku francuskim dla studentów informatyki i systemów informatycznych. Całkowita liczba studentów: ∼120. Bezpośrednia opieka nad ∼25 studentami. Liczba godzin: 32 godziny zajęć w semestrze, przez dwa semestry w każdym roku akademickim.

- 2008 – 2011, Politechnika w Lozannie, Szwajcaria, 6 punktów ECTS. Asystent: ćwiczenia z Fizyki Ogólnej: Elektryczność i Magnetyzm prowadzone w języku francuskim dla studentów informatyki i systemów informatycznych. Bezpośrednia opieka nad ∼25 studentami. Liczba godzin: 32 godziny zajęć w semestrze.

Organizacja międzynarodowych konferencji i warsztatów

- 2021: Członek komitetu organizacyjnego midzynarodowych warsztatów 2Day, których gospodarzem był Wydział Fizyki Uniwersytetu Sapienza w Rzymie, Rzym, Włochy. **Wkład:** Udział w wyborze zaproszonych prelegentów, zapewnienie informacji logistycznych dla uczestników.

Popularyzacja nauki i inne aktywności administracyjne

- 2019, Uniwersytet Sapienza w Rzymie: Artykuł na zaproszenie w numerze czasopisma informacyjnego z 2019 r. *Scuola e Ricerca* (W języku włoskim)

- 2016 – 2018, LNCMI, CNRS: Zastępca delegata doktorantów i post doców w radzie naukowej laboratorium.

- 2015 – 2018, LNCMI, CNRS: Festiwal Nauki (W języku francuskim). Dni otwarte wszystkich laboratoriów regionu. Zorganizowałem małe warsztaty z prostymi eksperymentami, aby przedstawić szerokiej publiczności lasery i optykę. Opis działalności w Narodowym Laboratorium Wysokich Pól magnetycznych (akronim w języku francuskim: LNCMI).

- 2011, Politechnika w Lozannie: Dni otwarte. Wprowadzenie dla szerokiej publiczności do symulacji termomodynamicznych: wizualizacja deformacji naczyń krwionośnych pod wpływem przepływu krwi.

Dodatkowe informacje

Uzyskane fundusze i granty

2021 – 2024 : Kierownik projektu, SONATA16, finansowanie w wysokości ∼ 1 300 000 PLN (∼ 293 000 €) z Narodowego Centrum Nauki, badania elektronowych i polaronowych własności nanopłytek perowskitowych

2019 – 2021 : Kierownik projektu, Marie Curie-Skłodowska Individual Fellowship, finansowanie w wysokości ∼171 000 € z programu badań i innowacji Unii Europejskiej Horizon 2020 dla projektu SELENe (Strain Engineering of Light-Emitting Nanodomes), inżynieria naprężeń w mikrokopułach o grubości monowarstwy wytworzonych przez napromieniowanie protonami w dichalkogenkach metali przejściowych

Nagrody i stypendia

2021 – 2022: Stypendium dla profesorów wizytujących w Laboratorium Wysokich Pól Magnetycznych w Tuluzie, Francja, uzyskane w ramach konkursu organizowanego przez Nano X (Francuska Narodowa Agencja Badawcza).

Habilitacja zagraniczna

2019 – 2029 : Włoska habilitacja do ubiegania się o stanowisko profesora (*Italian national habilitation for Associate Professorship*)

2016 – 2020 : Francuska habilitacja do ubiegania się o stanowisko profesora (*French national habilitation for Associate Professorship*)

Aktywność jako recenzent

Recenzje dla dla Advanced Materials (1 oceniony artykuł), Nature Communications (2 ocenione artykuły), Journal of Physics D: Applied Physics (1 oceniony artykuł), Applied Physics Letters (3 ocenione artykuły), Nanotechnology (4 ocenione artykuły), RCS Advances (1 oceniony artykuł), Physical Chemistry Chemical Physics (1 oceniony artykuł), 2D Materials (2 recenzowane artykuły), Francuska Narodowa Agencja Badań (ANR, 1 oceniony wniosek grantowy).

Komisje zaufania

2021 : Członek komisji doktorskiej podczas obrony Akshaya Balgarkashi, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (Promotor: Anna Fontcuberta)

Literatura

[1] B. A. West, J. M. Womick, L. McNeil, K. J. Tan, and A. M. Moran, The Journal of Physical Chemistry C **114**, 10580 (2010).

[2] R. Knox and N. Inchauspé, Physical Review **116**, 1093 (1959).

[3] G. H. Wannier, Physical Review **52**, 191 (1937).

[4] N. F. Mott, Transactions of the Faraday Society **34**, 500 (1938).

[5] M. Sturge, Physical Review **127**, 768 (1962).

[6] J. Muth, J. Lee, I. Shmagin, R. Kolbas, H. Casey Jr, B. Keller, U. Mishra, and S. DenBaars, Applied Physics Letters **71**, 2572 (1997).

[7] R. Elliott, Physical Review **108**, 1384 (1957).

[8] A. Baldereschi and N. C. Lipari, Physical Review B **3**, 439 (1971).

[9] R. L. Greene, K. K. Bajaj, and D. E. Phelps, Physical Review B **29**, 1807 (1984).

[10] S. Adachi, Journal of Applied Physics **58**, R1 (1985).

[11] S. Adachi, Journal of Applied Physics **53**, 8775 (1982).

[12] J. Pollmann and H. Büttner, Physical Review B **16**, 4480 (1977).

[13] R. Senger and K. Bajaj, Physical Review B **68**, 205314 (2003).

[14] M. Matsuura, Physical Review B **37**, 6977 (1988).

[15] M. Matsuura and H. Büttner, Physical Review B **21**, 679 (1980).

[16] R. Zheng and M. Matsuura, Physical Review B **58**, 10769 (1998).

[17] G. Bastard, Physical Review B **24**, 5693 (1981).

[18] M. Burt, Journal of Physics: Condensed Matter **11**, 53 (1999).

[19] P. Cudazzo, I. V. Tokatly, and A. Rubio, Physical Review B **84**, 085406 (2011).

[20] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, Nature **499**, 419 (2013).

[21] D. L. Duong, S. J. Yun, and Y. H. Lee, ACS Nano **11**, 11803 (2017).

[22] T. Wood, C. Burrus, D. Miller, D. Chemla, T. Damen, A. Gossard, and W. Wiegmann, Applied Physics Letters **44**, 16 (1984).

[23] K. Tanabe, D. Guimard, D. Bordel, and Y. Arakawa, Applied Physics Letters **100**, 193905 (2012).

[24] S. Chen, M. Tang, Q. Jiang, J. Wu, V. G. Dorogan, M. Benamara, Y. I. Mazur, G. J. Salamo, P. Smowton, A. Seeds, et al., ACS Photonics **1**, 638 (2014).

[25] L. C. Chuang, F. G. Sedgwick, R. Chen, W. S. Ko, M. Moewe, K. W. Ng, T.-T. D. Tran, and C. Chang-Hasnain, Nano Letters **11**, 385 (2011).

[26] J. Ding, H. Jeon, T. Ishihara, M. Hagerott, A. Nurmikko, H. Luo, N. Samarth, and J. Furdyna, Physical Review Letters **69**, 1707 (1992).

[27] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. Schoenfeld, P. Petroff, L. Zhang, E. Hu, and A. Imamoglu, Science **290**, 2282 (2000).
[28] R. M. Stevenson, R. J. Young, P. Atkinson, K. Cooper, D. A. Ritchie, and A. J. Shields, Nature **439**, 179 (2006).
[29] L. Chouhan, S. Ghimire, C. Subrahmanyam, T. Miyasaka, and V. Biju, Chemical Society Reviews **49**, 2869 (2020).
[30] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, Nature **501**, 395 (2013).
[31] M. Hirasawa, T. Ishihara, T. Goto, K. Uchida, and N. Miura, Physica B: Condensed Matter **201**, 427 (1994).
[32] K. Tanaka, T. Takahashi, T. Ban, T. Kondo, K. Uchida, and N. Miura, Solid state communications **127**, 619 (2003).
[33] A. Létoublon, S. Paofai, B. Ruffle, P. Bourges, B. Hehlen, T. Michel, C. Ecolivet, O. Durand, S. Cordier, C. Katan, et al., Journal of Physical Chemistry Letters **7**, 3776 (2016).
[34] F. Xia, H. Wang, J. C. Hwang, A. C. Neto, and L. Yang, Nature Reviews Physics **1**, 306 (2019).
[35] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. S. Van Der Zant, and G. A. Steele, 2D Materials **1**, 011002 (2014).
[36] P. Rivera, H. Yu, K. L. Seyler, N. P. Wilson, W. Yao, and X. Xu, Nature Nanotechnology **13**, 1004 (2018).
[37] H. L. Wells, Zeitschrift für anorganische Chemie **3**, 195 (1893).
[38] D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, and L. L. Kosbar, Chemistry of Materials **13**, 3728 (2001).
[39] E. Bi, W. Tang, H. Chen, Y. Wang, J. Barbaud, T. Wu, W. Kong, P. Tu, H. Zhu, X. Zeng, et al., Joule **3**, 2748 (2019).
[40] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, Nature **499**, 316 (2013).
[41] S. De Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum, and C. Ballif, Journal of Physical Chemistry Letters **5**, 1035 (2014).
[42] J. Huang, Y. Yuan, Y. Shao, and Y. Yan, Nature Review Materials **2**, 17042 (2017).
[43] J. S. Manser, J. A. Christians, and P. V. Kamat, Chemical Reviews **116**, 12956 (2016).
[44] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, and H. J. Snaith, Science **342**, 341 (2013).
[45] D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, et al., Science **347**, 519 (2015).
[46] S. Sun, Y. Fang, G. Kieslich, T. J. White, and A. K. Cheetham, Journal of Materials Chemistry A **3**, 18450 (2015).
[47] K. Miyata, D. Meggiolaro, M. T. Trinh, P. P. Joshi, E. Mosconi, S. C. Jones, F. De Angelis, and X.-Y. Zhu, Science Advances **3**, e1701217 (2017).
[48] W. Chu, W. A. Saidi, J. Zhao, and O. V. Prezhdo, Angewandte Chemie International Edition **59**, 6435 (2020).
[49] D. A. Egger, A. Bera, D. Cahen, G. Hodes, T. Kirchartz, L. Kronik, R. Lovrincic, A. M. Rappe, D. R. Reichman, and O. Yaffe, Advanced Materials **30**, 1800691 (2018).
[50] O. Yaffe, Y. Guo, L. Z. Tan, D. A. Egger, T. Hull, C. C. Stoumpos, F. Zheng, T. F. Heinz, L. Kronik, M. G. Kanatzidis, et al., Physical Review Letters **118**, 136001 (2017).
[51] K. Miyata, T. L. Atallah, and X.-Y. Zhu, Science Advances **3**, e1701469 (2017).
[52] H. Zhu, K. Miyata, Y. Fu, J. Wang, P. P. Joshi, D. Niesner, K. W. Williams, S. Jin, and X.-Y. Zhu, Science **353**, 1409 (2016).
[53] J. Even, L. Pedesseau, J.-M. Jancu, and C. Katan, physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters **8**, 31 (2014).
[54] J. Even, L. Pedesseau, and C. Katan, The Journal of Physical Chemistry C **118**, 11566 (2014).
[55] T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo, and A. Nakao, Physical Review B **67**, 155405 (2003).
[56] E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, and M. D. McGehee, Chemical Science **6**, 613 (2015).
[57] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, and H. J. Snaith, Energy & Environmental Science **7**, 982 (2014).
[58] A. Amat, E. Mosconi, E. Ronca, C. Quarti, P. Umari, M. K. Nazeeruddin, M. GraÌ^tzel, and F. De Angelis, Nano Letters **14**, 3608 (2014).

[59] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. I. Seok, Nature **517**, 476 (2015).
[60] P. Umari, E. Mosconi, and F. De Angelis, Scientific Reports **4**, 4467 (2014).
[61] F. Brivio, K. T. Butler, A. Walsh, and M. Van Schilfgaarde, Physical Review B **89**, 155204 (2014).
[62] F. Panzer, C. Li, T. Meier, A. Köhler, and S. Huettner, Advanced Energy Materials **7**, 1700286 (2017).
[63] N. Sestu, M. Cadelano, V. Sarritzu, F. Chen, D. Marongiu, R. Piras, M. Mainas, F. Quochi, M. Saba, A. Mura, et al., Journal of Physical Chemistry Letters **6**, 4566 (2015).
[64] Y. Yang, D. P. Ostrowski, R. M. France, K. Zhu, J. Van De Lagemaat, J. M. Luther, and M. C. Beard, Nature Photonics **10**, 53 (2016).
[65] F. Ruf, M. F. Aygüler, N. Giesbrecht, B. Rendenbach, A. Magin, P. Docampo, H. Kalt, and M. Hetterich, APL Materials **7**, 031113 (2019).
[66] N. Onoda-Yamamuro, T. Matsuo, and H. Suga, Journal of Physics and Chemistry of Solids **51**, 1383 (1990).
[67] V. D'innocenzo, G. Grancini, M. J. Alcocer, A. R. S. Kandada, S. D. Stranks, M. M. Lee, G. Lanzani, H. J. Snaith, and A. Petrozza, Nature Communications **5**, 3586 (2014).
[68] S. Sun, T. Salim, N. Mathews, M. Duchamp, C. Boothroyd, G. Xing, T. C. Sum, and Y. M. Lam, Energy & Environmental Science **7**, 399 (2014).
[69] T. J. Savenije, C. S. Ponseca Jr, L. Kunneman, M. Abdellah, K. Zheng, Y. Tian, Q. Zhu, S. E. Canton, I. G. Scheblykin, T. Pullerits, et al., Journal of Physical Chemistry Letters **5**, 2189 (2014).
[70] K. Wu, A. Bera, C. Ma, Y. Du, Y. Yang, L. Li, and T. Wu, Physical Chemistry Chemical Physics **16**, 22476 (2014).
[71] J.-X. Shen, X. Zhang, S. Das, E. Kioupakis, and C. G. Van de Walle, Advanced Energy Materials **8**, 1801027 (2018).
[72] M. Baranowski, J. Urban, N. Zhang, A. Surrente, D. Maude, Z. Andaji-Garmaroudi, S. Stranks, and P. Plochocka, Journal of Physical Chemistry C **122**, 17473 (2018).
[73] R. L. Milot, G. E. Eperon, H. J. Snaith, M. B. Johnston, and L. M. Herz, Advanced Functional Materials **25**, 6218 (2015).
[74] G. Grancini, A. R. S. Kandada, J. M. Frost, A. J. Barker, M. De Bastiani, M. Gandini, S. Marras, G. Lanzani, A. Walsh, and A. Petrozza, Nature Photonics **9**, 695 (2015).
[75] A. M. Soufiani, Z. Yang, T. Young, A. Miyata, A. Surrente, A. Pascoe, K. Galkowski, M. Abdi-Jalebi, R. Brenes, J. Urban, et al., Energy & Environmental Science **10**, 1358 (2017).
[76] A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J. T.-W. Wang, S. D. Stranks, H. J. Snaith, and R. J. Nicholas, Nature Physics **11**, 582 (2015).
[77] A. V. Stier, N. P. Wilson, K. A. Velizhanin, J. Kono, X. Xu, and S. A. Crooker, Physical Review Letters **120**, 057405 (2018).
[78] P. Makado and N. McGill, Journal of Physics C: Solid State Physics **19**, 873 (1986).
[79] C. Quarti, G. Grancini, E. Mosconi, P. Bruno, J. M. Ball, M. M. Lee, H. J. Snaith, A. Petrozza, and F. De Angelis, Journal of Physical Chemistry Letters **5**, 279 (2013).
[80] L. Q. Phuong, Y. Nakaike, A. Wakamiya, and Y. Kanemitsu, Journal of Physical Chemistry Letters **7**, 4905 (2016).
[81] T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel, and T. J. White, Journal of Materials Chemistry A **1**, 5628 (2013).
[82] A. Poglitsch and D. Weber, Journal of Chemical Physics **87**, 6373 (1987).
[83] G. E. Eperon, G. M. Paternò, R. J. Sutton, A. Zampetti, A. A. Haghighirad, F. Cacialli, and H. J. Snaith, Journal of Materials Chemistry A **3**, 19688 (2015).
[84] X. Li, Y. Wu, S. Zhang, B. Cai, Y. Gu, J. Song, and H. Zeng, Advanced Functional Materials **26**, 2435 (2016).
[85] J. Lu, X. Sheng, G. Tong, Z. Yu, X. Sun, L. Yu, X. Xu, J. Wang, J. Xu, Y. Shi, et al., Advanced Materials **29**, 1700400 (2017).
[86] E. L. Da Silva, J. M. Skelton, S. C. Parker, and A. Walsh, Physical Review B **91**, 144107 (2015).
[87] M. Kulbak, S. Gupta, N. Kedem, I. Levine, T. Bendikov, G. Hodes, and D. Cahen, Journal of Physical Chemistry Letters **7**, 167 (2016).
[88] C. Yi, J. Luo, S. Meloni, A. Boziki, N. Ashari-Astani, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, U. Röthlisberger, and M. Grätzel, Energy & Environmental Science **9**, 656 (2016).

[89] D. P. McMeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G. E. Eperon, M. Saliba, M. T. Hörantner, A. Haghighirad, N. Sakai, L. Korte, B. Rech, et al., Science **351**, 151 (2016).

[90] M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, et al., Energy & Environmental Science **9**, 1989 (2016).

[91] M. Kulbak, D. Cahen, and G. Hodes, Journal of Physical Chemistry Letters **6**, 2452 (2015).

[92] C. K. Møller, Nature **182**, 1436 (1958).

[93] R. J. Sutton, G. E. Eperon, L. Miranda, E. S. Parrott, B. A. Kamino, J. B. Patel, M. T. Hörantner, M. B. Johnston, A. A. Haghighirad, D. T. Moore, et al., Advanced Energy Materials **6**, 1502458 (2016).

[94] S. Wang, J. Ma, W. Li, J. Wang, H. Wang, H. Shen, J. Li, J. Wang, H. Luo, and D. Li, Journal of Physical Chemistry Letters **10**, 2546 (2019).

[95] J. Even, L. Pedesseau, C. Katan, M. Kepenekian, J.-S. Lauret, D. Sapori, and E. Deleporte, The Journal of Physical Chemistry C **119**, 10161 (2015).

[96] K. Galkowski, A. Mitioglu, A. Miyata, P. Plochocka, O. Portugall, G. E. Eperon, J. T.-W. Wang, T. Stergiopoulos, S. D. Stranks, H. J. Snaith, et al., Energy & Environmental Science **9**, 962 (2016).

[97] G. R. Berdiyorov, A. Kachmar, F. El-Mellouhi, M. A. Carignano, and M. El-Amine Madjet, Journal of Physical Chemistry C **120**, 16259 (2016).

[98] J. Feng and B. Xiao, Journal of Physical Chemistry C **118**, 19655 (2014).

[99] J. Feng and B. Xiao, Journal of Physical Chemistry Letters **5**, 1278 (2014).

[100] M. A. Pérez-Osorio, R. L. Milot, M. R. Filip, J. B. Patel, L. M. Herz, M. B. Johnston, and F. Giustino, Journal of Physical Chemistry C **119**, 25703 (2015).

[101] M. Sendner, P. K. Nayak, D. A. Egger, S. Beck, C. Müller, B. Epding, W. Kowalsky, L. Kronik, H. J. Snaith, A. Pucci, et al., Materials Horizons **3**, 613 (2016).

[102] P. Bridgman, Journal of the American Chemical Society **36**, 1344 (1914).

[103] X. Ling, H. Wang, S. Huang, F. Xia, and M. S. Dresselhaus, Proceedings of the National Academy of Sciences **112**, 4523 (2015).

[104] A. Castellanos-Gomez, The Journal of Physical Chemistry Letters **6**, 4280 (2015).

[105] A. Favron, E. Gaufrès, F. Fossard, A.-L. Phaneuf-L'Heureux, N. Y. Tang, P. L. Lévesque, A. Loiseau, R. Leonelli, S. Francoeur, and R. Martel, Nature Materials **14**, 826 (2015).

[106] D. Warschauer, Journal of Applied Physics **34**, 1853 (1963).

[107] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, and Y. Zhang, Nature Nanotechnology **9**, 372 (2014).

[108] V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang, and L. Yang, Physical Review B **89**, 235319 (2014).

[109] V. Tran, R. Fei, and L. Yang, 2D Materials **2**, 044014 (2015).

[110] X. Wang and S. Lan, Advances in Optics and Photonics **8**, 618 (2016).

[111] G. Long, D. Maryenko, J. Shen, S. Xu, J. Hou, Z. Wu, W. K. Wong, T. Han, J. Lin, Y. Cai, et al., Nano Letters **16**, 7768 (2016).

[112] F. Xia, H. Wang, and Y. Jia, Nature Communications **5**, 4458 (2014).

[113] X. Wang, A. M. Jones, K. L. Seyler, V. Tran, Y. Jia, H. Zhao, H. Wang, L. Yang, X. Xu, and F. Xia, Nature Nanotechnology **10**, 517 (2015).

[114] A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J. O. Island, K. L. Narasimha-Acharya, S. I. Blanter, D. J. Groenendijk, M. Buscema, G. A. Steele, J. V. Alvarez, et al., 2D Materials **1**, 025001 (2014).

[115] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, and P. D. Ye, ACS Nano **8**, 4033 (2014).

[116] J. Yang, R. Xu, J. Pei, Y. W. Myint, F. Wang, Z. Wang, S. Zhang, Z. Yu, and Y. Lu, Light: Science & Applications **4**, e312 (2015).

[117] M. Buscema, D. J. Groenendijk, S. I. Blanter, G. A. Steele, H. S. van der Zant, and A. Castellanos-Gomez, Nano Letters **14**, 3347 (2014).

[118] H. Yuan, X. Liu, F. Afshinmanesh, W. Li, G. Xu, J. Sun, B. Lian, A. G. Curto, G. Ye, Y. Hikita, et al., Nature Nanotechnology **10**, 707 (2015).

[119] N. Youngblood, C. Chen, S. J. Koester, and M. Li, Nature Photonics **9**, 247 (2015).

[120] S. Lan, S. Rodrigues, L. Kang, and W. Cai, ACS Photonics **3**, 1176 (2016).

[121] H. Wang, X. Wang, F. Xia, L. Wang, H. Jiang, Q. Xia, M. L. Chin, M. Dubey, and S.-j. Han, Nano Letters **14**, 6424 (2014).

[122] Y. Deng, Z. Luo, N. J. Conrad, H. Liu, Y. Gong, S. Najmaei, P. M. Ajayan, J. Lou, X. Xu, and P. D. Ye, ACS Nano **8**, 8292 (2014).
[123] V. Tayari, N. Hemsworth, I. Fakih, A. Favron, E. Gaufrès, G. Gervais, R. Martel, and T. Szkopek, Nature Communications **6**, 7702 (2015).
[124] R. A. Doganov, E. C. O'Farrell, S. P. Koenig, Y. Yeo, A. Ziletti, A. Carvalho, D. K. Campbell, D. F. Coker, K. Watanabe, T. Taniguchi, et al., Nature Communications **6**, 6647 (2015).
[125] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, and S. Ryu, ACS Mano **4**, 2695 (2010).
[126] S.-L. Li, H. Miyazaki, H. Song, H. Kuramochi, S. Nakaharai, and K. Tsukagoshi, ACS Nano **6**, 7381 (2012).
[127] H. R. Gutiérrez, N. Perea-López, A. L. Elías, A. Berkdemir, B. Wang, R. Lv, F. López-Urías, V. H. Crespi, H. Terrones, and M. Terrones, Nano Letters **13**, 3447 (2013).
[128] R. Saito, Y. Tatsumi, S. Huang, X. Ling, and M. Dresselhaus, Journal of Physics: Condensed Matter **28**, 353002 (2016).
[129] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, et al., Physical Review Letters **97**, 187401 (2006).
[130] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, and P. Eklund, Nano Letters **6**, 2667 (2006).
[131] S. Sugai, T. Ueda, and K. Murase, Journal of the Physical Society of Japan **50**, 3356 (1981).
[132] S. Sugai and I. Shirotani, Solid State Communications **53**, 753 (1985).
[133] W. Lu, H. Nan, J. Hong, Y. Chen, C. Zhu, Z. Liang, X. Ma, Z. Ni, C. Jin, and Z. Zhang, Nano Research **7**, 853 (2014).
[134] A. Raja, A. Chaves, J. Yu, G. Arefe, H. M. Hill, A. F. Rigosi, T. C. Berkelbach, P. Nagler, C. Schüller, T. Korn, et al., Nature Communications **8**, 15251 (2017).
[135] M. Barbone, A. R.-P. Montblanch, D. M. Kara, C. Palacios-Berraquero, A. R. Cadore, D. De Fazio, B. Pingault, E. Mostaani, H. Li, B. Chen, et al., Nature Communications **9**, 3721 (2018).
[136] S.-Y. Chen, T. Goldstein, T. Taniguchi, K. Watanabe, and J. Yan, Nature Communications **9**, 3717 (2018).
[137] Z. Li, T. Wang, Z. Lu, C. Jin, Y. Chen, Y. Meng, Z. Lian, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Zhang, et al., Nature Communications **9**, 3719 (2018).
[138] M. Zinkiewicz, T. Wozniak, T. Kazimierczuk, P. Kapuscinski, K. Oreszczuk, M. Grzeszczyk, M. Bartos, K. Nogajewski, K. Watanabe, T. Taniguchi, et al., Nano Letters **21**, 2519 (2021).
[139] A. Morita, Applied Physics A **39**, 227 (1986).
[140] M. Baba, Y. Nakamura, K. Shibata, and A. Morita, Japanese Journal of Applied Physics **30**, L1178 (1991).
[141] M. Cardona and M. L. Thewalt, Reviews of Modern Physics **77**, 1173 (2005).
[142] C. E. Villegas, A. Rocha, and A. Marini, Nano Letters **16**, 5095 (2016).
[143] C. Thurmond, Journal of the Electrochemical Society **122**, 1133 (1975).
[144] M. Baleva, T. Georgiev, and G. Lashkarev, Journal of Physics: Condensed Matter **2**, 2935 (1990).
[145] L. Vina, S. Logothetidis, and M. Cardona, Physical Review B **30**, 1979 (1984).
[146] H. Lian, A. Yang, M. Thewalt, R. Lauck, and M. Cardona, Physical Review B **73**, 233202 (2006).
[147] Y. Aierken, D. Çakır, C. Sevik, and F. M. Peeters, Physical Review B **92**, 081408 (2015).
[148] R. J. Suess, M. M. Jadidi, T. E. Murphy, and M. Mittendorff, Applied Physics Letters **107**, 081103 (2015).
[149] S. Ge, C. Li, Z. Zhang, C. Zhang, Y. Zhang, J. Qiu, Q. Wang, J. Liu, S. Jia, J. Feng, et al., Nano Letters **15**, 4650 (2015).
[150] J. He, D. He, Y. Wang, Q. Cui, M. Z. Bellus, H.-Y. Chiu, and H. Zhao, ACS Nano **9**, 6436 (2015).
[151] S. Yuan, A. Rudenko, and M. Katsnelson, Physical Review B **91**, 115436 (2015).
[152] H. Shi, R. Yan, S. Bertolazzi, J. Brivio, B. Gao, A. Kis, D. Jena, H. G. Xing, and L. Huang, ACS Nano **7**, 1072 (2013).
[153] H. Wang, C. Zhang, and F. Rana, Nano Letters **15**, 339 (2015).
[154] L. Yuan and L. Huang, Nanoscale **7**, 7402 (2015).
[155] 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, Physical Review Letters **113**, 076802 (2014).
[156] F. Wang, G. Dukovic, E. Knoesel, L. E. Brus, and T. F. Heinz, Physical Review B **70**, 241403 (2004).
[157] L. Lüer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, and G. Lanzani, Nature Physics **5**, 54 (2009).

[158] P. E. Shaw, A. Ruseckas, and I. D. Samuel, Advanced Materials **20**, 3516 (2008).
[159] G. M. Akselrod, Y. Tischler, E. R. Young, D. Nocera, and V. Bulovic, Physical Review B **82**, 113106 (2010).
[160] N. Kumar, Q. Cui, F. Ceballos, D. He, Y. Wang, and H. Zhao, Physical Review B **89**, 125427 (2014).
[161] D. Sun, Y. Rao, G. A. Reider, G. Chen, Y. You, L. Brézin, A. R. Harutyunyan, and T. F. Heinz, Nano Letters **14**, 5625 (2014).
[162] Y. Yu, Y. Yu, C. Xu, A. Barrette, K. Gundogdu, and L. Cao, Physical Review B **93**, 201111 (2016).
[163] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, Reviews of Modern Physics **81**, 109 (2009).
[164] D. Elias, R. Gorbachev, A. Mayorov, S. Morozov, A. Zhukov, P. Blake, L. Ponomarenko, I. Grigorieva, K. Novoselov, F. Guinea, et al., Nature Physics **7**, 701 (2011).
[165] B. N. Szafranek, D. Schall, M. Otto, D. Neumaier, and H. Kurz, Nano Letters **11**, 2640 (2011).
[166] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Saha, U. Waghmare, K. Novoselov, H. Krishnamurthy, A. Geim, A. Ferrari, et al., Nature Nanotechnology **3**, 210 (2008).
[167] W. Liu, J. Kang, D. Sarkar, Y. Khatami, D. Jena, and K. Banerjee, Nano Letters **13**, 1983 (2013).
[168] H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, and A. Javey, Nano Letters **12**, 3788 (2012).
[169] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, Physical Review Letters **105**, 136805 (2010).
[170] C. Backes, B. M. Szydłowska, A. Harvey, S. Yuan, V. Vega-Mayoral, B. R. Davies, P.-l. Zhao, D. Hanlon, E. J. Santos, M. I. Katsnelson, et al., ACS Nano **10**, 1589 (2016).
[171] D. Dumcenco, D. Ovchinnikov, K. Marinov, P. Lazic, M. Gibertini, N. Marzari, O. L. Sanchez, Y.-C. Kung, D. Krasnozhon, M.-W. Chen, et al., ACS Nano **9**, 4611 (2015).
[172] X. Zhang, T. H. Choudhury, M. Chubarov, Y. Xiang, B. Jariwala, F. Zhang, N. Alem, G.-C. Wang, J. A. Robinson, and J. M. Redwing, Nano Letters **18**, 1049 (2018).
[173] W. Pacuski, M. Grzeszczyk, K. Nogajewski, A. Bogucki, K. Oreszczuk, J. Kucharek, K. E. Połczynska, B. Seredynski, A. Rodek, R. Bozek, et al., Nano Letters **20**, 3058 (2020).
[174] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, Nano Letters **10**, 1271 (2010).
[175] A. Kuc, N. Zibouche, and T. Heine, Physical Review B **83**, 245213 (2011).
[176] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S.-F. Shi, H. Felipe, Y. Zhang, D. Y. Qiu, W. Ruan, S.-K. Mo, Z. Hussain, Z.-X. Shen, et al., Nature Materials **13**, 1091 (2014).
[177] H. M. Hill, A. F. Rigosi, C. Roquelet, A. Chernikov, T. C. Berkelbach, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, L. E. Brus, and T. F. Heinz, Nano Letters **15**, 2992 (2015).
[178] K. F. Mak, K. He, C. Lee, G. H. Lee, J. Hone, T. F. Heinz, and J. Shan, Nature Materials **12**, 207 (2013).
[179] J. S. Ross, S. Wu, H. Yu, N. J. Ghimire, A. M. Jones, G. Aivazian, J. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, W. Yao, et al., Nature Communications **4**, 1474 (2013).
[180] D. Xiao, W. Yao, and Q. Niu, Physical Review Letters **99**, 236809 (2007).
[181] T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, E. Wang, B. Liu, et al., Nature Communications **3**, 887 (2012).
[182] H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao, and X. Cui, Nature Nanotechnology **7**, 490 (2012).
[183] K. F. Mak, K. He, J. Shan, and T. F. Heinz, Nature Nanotechnology **7**, 494 (2012).
[184] D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao, Physical Review Letters **108**, 196802 (2012).
[185] M.-J. Yang, H.-Y. Peng, N. Na, and Y.-S. Wu, Physical Review B **95**, 075407 (2017).
[186] J. T. Mlack, P. M. Das, G. Danda, Y.-C. Chou, C. H. Naylor, Z. Lin, N. P. López, T. Zhang, M. Terrones, A. C. Johnson, et al., Scientific Reports **7**, 43037 (2017).
[187] A. Koma, K. Sunouchi, and T. Miyajima, Microelectronic Engineering **2**, 129 (1984).
[188] H. Liu, L. Jiao, L. Xie, F. Yang, J. Chen, W. Ho, C. Gao, J. Jia, X. Cui, and M. Xie, 2D Materials **2**, 034004 (2015).
[189] L. Jiao, H. Liu, J. Chen, Y. Yi, W. Chen, Y. Cai, J. Wang, X. Dai, N. Wang, W. Ho, et al., New Journal of Physics **17**, 053023 (2015).
[190] L. A. Walsh, R. Yue, Q. Wang, A. T. Barton, R. Addou, C. M. Smyth, H. Zhu, J. Kim, L. Colombo, M. J. Kim, et al., 2D Materials **4**, 025044 (2017).
[191] S. Vishwanath, X. Liu, S. Rouvimov, L. Basile, N. Lu, A. Azcatl, K. Magno, R. M. Wallace, M. Kim, J.-C. Idrobo, et al., Journal of Materials Research **31**, 900 (2016).

[192] H. Li, Y. Li, A. Aljarb, Y. Shi, and L.-J. Li, Chemical Reviews **118**, 6134 (2017).

[193] S. Wang, Y. Rong, Y. Fan, M. Pacios, H. Bhaskaran, K. He, and J. H. Warner, Chemistry of Materials **26**, 6371 (2014).

[194] F. Zhang, K. Momeni, M. A. AlSaud, A. Azizi, M. F. Hainey Jr, J. M. Redwing, L.-Q. Chen, and N. Alem, 2D Materials **4**, 025029 (2017).

[195] H.-V. Han, A.-Y. Lu, L.-S. Lu, J.-K. Huang, H. Li, C.-L. Hsu, Y.-C. Lin, M.-H. Chiu, K. Suenaga, C.-W. Chu, et al., ACS Nano **10**, 1454 (2016).

[196] X. Li, A. A. Puretzky, X. Sang, S. KC, M. Tian, F. Ceballos, M. Mahjouri-Samani, K. Wang, R. R. Unocic, H. Zhao, et al., Advanced Functional Materials **27**, 1603850 (2017).

[197] F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. J. Haigh, A. Geim, A. Tartakovskii, et al., Nature Materials **14**, 301 (2015).

[198] X. Hong, J. Kim, S.-F. Shi, Y. Zhang, C. Jin, Y. Sun, S. Tongay, J. Wu, Y. Zhang, and F. Wang, Nature Nanotechnology **9**, 682 (2014).

[199] D. Kozawa, R. Kumar, A. Carvalho, K. K. Amara, W. Zhao, S. Wang, M. Toh, R. M. Ribeiro, A. C. Neto, K. Matsuda, et al., Nature Communications **5**, 4543 (2014).

[200] D. Kozawa, A. Carvalho, I. Verzhbitskiy, F. Giustiniano, Y. Miyauchi, S. Mouri, A. Castro Neto, K. Matsuda, and G. Eda, Nano Letters **16**, 4087 (2016).

[201] M. Baranowski, A. Surrente, D. Maude, M. Ballottin, A. Mitioglu, P. Christianen, Y. Kung, D. Dumcenco, A. Kis, and P. Plochocka, 2D Materials **4**, 025016 (2017).

[202] G. Wang, E. Palleau, T. Amand, S. Tongay, X. Marie, and B. Urbaszek, Applied Physics Letters **106**, 112101 (2015).

[203] C. Mai, A. Barrette, Y. Yu, Y. G. Semenov, K. W. Kim, L. Cao, and K. Gundogdu, Nano Letters **14**, 202 (2014).

[204] J. Kang, S. Tongay, J. Zhou, J. Li, and J. Wu, Applied Physics Letters **102**, 012111 (2013).

[205] G. Moody, C. K. Dass, K. Hao, C.-H. Chen, L.-J. Li, A. Singh, K. Tran, G. Clark, X. Xu, G. Berghäuser, et al., Nature Communications **6**, 8315 (2015).

[206] M. Maialle, E. d. A. e Silva, and L. Sham, Physical Review B **47**, 15776 (1993).

[207] C. Zhu, K. Zhang, M. Glazov, B. Urbaszek, T. Amand, Z. Ji, B. Liu, and X. Marie, Physical Review B **90**, 161302 (2014).

[208] P. Rivera, K. L. Seyler, H. Yu, J. R. Schaibley, J. Yan, D. G. Mandrus, W. Yao, and X. Xu, Science **351**, 688 (2016).

[209] S. Mouri, W. Zhang, D. Kozawa, Y. Miyauchi, G. Eda, and K. Matsuda, Nanoscale **9**, 6674 (2017).

[210] P. K. Nayak, Y. Horbatenko, S. Ahn, G. Kim, J.-U. Lee, K. Y. Ma, A.-R. Jang, H. Lim, D. Kim, S. Ryu, et al., ACS Nano **11**, 4041 (2017).

[211] H. Fang, C. Battaglia, C. Carraro, S. Nemsak, B. Ozdol, J. S. Kang, H. A. Bechtel, S. B. Desai, F. Kronast, A. A. Unal, et al., Proceedings of the National Academy of Sciences **111**, 6198 (2014).

[212] F. Cadiz, E. Courtade, C. Robert, G. Wang, Y. Shen, H. Cai, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Carrere, D. Lagarde, et al., Physical Review X **7**, 021026 (2017).

[213] M. Baranowski, A. Surrente, L. Klopotowski, J. Urban, N. Zhang, D. K. Maude, K. Wiwatowski, S. Mackowski, Y.-C. Kung, D. Dumcenco, et al., Nano Letters **17**, 6360 (2017).

[214] P. Nagler, M. V. Ballottin, A. A. Mitioglu, F. Mooshammer, N. Paradiso, C. Strunk, R. Huber, A. Chernikov, P. C. Christianen, C. Schüller, et al., Nature Communications **8**, 1551 (2017).

[215] C. Jiang, W. Xu, A. Rasmita, Z. Huang, K. Li, Q. Xiong, and W.-b. Gao, Nature Communications **9**, 753 (2018).

[216] K. L. Seyler, P. Rivera, H. Yu, N. P. Wilson, E. L. Ray, D. G. Mandrus, J. Yan, W. Yao, and X. Xu, Nature **567**, 66 (2019).

[217] T. Wang, S. Miao, Z. Li, Y. Meng, Z. Lu, Z. Lian, M. Blei, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Tongay, et al., Nano Letters **20**, 694 (2019).

[218] T. Woźniak, P. E. F. Junior, G. Seifert, A. Chaves, and J. Kunstmann, Physical Review B **101**, 235408 (2020).

[219] T. Deilmann, P. Krüger, and M. Rohlfing, Physical Review Letters **124**, 226402 (2020).

[220] G. Aivazian, Z. Gong, A. M. Jones, R.-L. Chu, J. Yan, D. G. Mandrus, C. Zhang, D. Cobden, W. Yao, and X. Xu, Nature Physics **11**, 148 (2015).

[221] A. Neumann, J. Lindlau, L. Colombier, M. Nutz, S. Najmaei, J. Lou, A. D. Mohite, H. Yamaguchi, and A. Högele, Nature nanotechnology **12**, 329 (2017).

[222] E. Blackwood, M. Snelling, R. Harley, S. Andrews, and C. Foxon, Physical Review B **50**, 14246 (1994).

[223] R. Worsley, N. Traynor, T. Grevatt, and R. Harley, Physical Review Letters **76**, 3224 (1996).

[224] R. Orbach, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences **264**, 458 (1961).

[225] B. Hunt, J. Sanchez-Yamagishi, A. Young, M. Yankowitz, B. J. LeRoy, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Moon, M. Koshino, P. Jarillo-Herrero, et al., Science **340**, 1427 (2013).

[226] E. Wang, X. Lu, S. Ding, W. Yao, M. Yan, G. Wan, K. Deng, S. Wang, G. Chen, L. Ma, et al., Nature Physics **12**, 1111 (2016).

[227] C. Dean, L. Wang, P. Maher, C. Forsythe, F. Ghahari, Y. Gao, J. Katoch, M. Ishigami, P. Moon, M. Koshino, et al., Nature **497**, 598 (2013).

[228] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, Nature **556**, 43 (2018).

[229] H. Yu, G.-B. Liu, J. Tang, X. Xu, and W. Yao, Science Advances **3**, e1701696 (2017).

[230] C. Zhang, C.-P. Chuu, X. Ren, M.-Y. Li, L.-J. Li, C. Jin, M.-Y. Chou, and C.-K. Shih, Science advances **3**, e1601459 (2017).

[231] F. Wu, T. Lovorn, and A. H. Macdonald, Physical Review Letters **118**, 147401 (2017), ISSN 10797114.

[232] F. Wu, T. Lovorn, and A. MacDonald, Physical Review B **97**, 035306 (2018).

[233] K. Tran, G. Moody, F. Wu, X. Lu, J. Choi, K. Kim, A. Rai, D. A. Sanchez, J. Quan, A. Singh, et al., Nature **567**, 71 (2019).

[234] E. M. Alexeev, D. A. Ruiz-Tijerina, M. Danovich, M. J. Hamer, D. J. Terry, P. K. Nayak, S. Ahn, S. Pak, J. Lee, J. I. Sohn, et al., Nature **567**, 81 (2019).

[235] Y. Y. Hui, X. Liu, W. Jie, N. Y. Chan, J. Hao, Y.-T. Hsu, L.-J. Li, W. Guo, and S. P. Lau, ACS Nano **7**, 7126 (2013).

PODPIS ZAUFANY
ALESSANDRO
SURRENTE
25.11.2021 15:33:14 [GMT+1]
Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym