



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Bc. Petr Koutenský

Ultrarychlá dynamika nosičů náboje ve 2D materiálech

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Martin Kozák, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Optika a optoelektronika

Praha 2022

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Chtěl bych poděkovat vedoucímu této práce a mému školiteli RNDr. Martinu Kozákovi, Ph.D za pomoc při přípravě, sestavení a ladění experimentálního uspořádání v laboratoři. Rovněž si vážím jeho rad a pomoci při zpracování a vyhodnocení dat.

Děkuji Arturu Slobodeniuku, Ph.D. za rigorózní teoretický popis měřených jevů, s nímž jsme srovnávali experimentálně naměřené hodnoty.

Dále bych chtěl poděkovat Doc. Františku Trojánkovi Ph.D za vytvoření programů použitých pro ovládání měřicí aparatury.

Také děkuji RNDr. Pavlu Malému za poskytnutí přístupu k aparatuře na měření dob života a za poskytnutou konzultaci k naměřeným datům.

Naposled bych chtěl poděkovat Miroslavu Bartošovi z centra CEITEC v Brně za přípravu měřených vzorků.

Název práce: Ultrarychlá dynamika nosičů náboje ve 2D materiálech

Autor: Bc. Petr Koutenský

Katedra: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Martin Kozák, Ph.D., Katedra chemické fyziky a optiky

Abstrakt: Cílem této práce bylo experimentálně zkoumat ultrarychlou dynamiku excitonů v monovrstvách dichalkogenidů přechodných kovů WSe₂ a MoS₂ pomocí metod ultrarychlé laserové spektroskopie. Práce se zaměřuje na pozorování dvou typů procesů. Konkrétně jsme měřili dynamiku rekombinace a meziúdelního rozptylu excitonů. Dále se v práci zaměřujeme na ultrarychlou manipulaci s energetickými hladinami excitonů dovolující sejmout energetickou degeneraci v různých minimech pásové struktury pomocí optických koherentních jevů (optický Starkův jev a Bloch-Siegertův posuv). Pozorované jevy mohou v budoucnu přispět k rozvoji nového typu ultrarychlých optických a optoelektronických součástek a nového typu elektroniky využívající tzv. údolní polarizaci elektronů v látkách.

Klíčová slova: Ultrakrátké laserové pulzy, časově-rozlišená laserová spektroskopie, nelineární optika, 2D krystaly

Title: Ultrafast dynamics of charge carriers in 2D materials

Author: Bc. Petr Koutenský

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: RNDr. Martin Kozák, Ph.D., Department of Chemical Physics and Optics

Abstract: The goal of this thesis was to study ultrafast dynamics of excitons in monolayers of transient metal dichalcogenides WSe₂ and MoS₂ using methods of ultrafast laser spectroscopy. We focus on two types of processes in this thesis. We measured ultrafast dynamics of carrier recombination and inter-valley scattering of excitons. We also focused on ultrafast manipulation with excitonic energy levels which allows us to remove the energy degeneracy in different minima of the band structure using coherent optical effects (optical Stark effect and Bloch-Siegert shifts). In the future, the observed phenomena could contribute to development of new ultrafast optical and optoelectronic devices exploiting so called valley polarization of electrons in the studied materials.

Keywords: Ultrashort laser pulses, time-resolved laser spectroscopy, nonlinear optics, 2D crystals

Obsah

1 Úvod	4
Úvod	4
1.1 Zkoumané materiály	4
1.2 Optické přechody a výběrová pravidla	7
1.3 Studované jevy	8
2 Teoretická část	10
2.1 Starkův jev	10
2.2 Optický Starkův a Bloch-Siegertův jev	11
2.3 Rigorózní teorie	16
3 Parametry vzorků a laserových systémů	19
3.1 Charakterizace laserových systémů	19
3.1.1 Pharos	19
3.1.2 Rainbow	19
3.2 Příprava a parametry vzorků	19
4 Fotoluminiscenční měření	21
4.1 Fotoluminiscence WSe ₂ a MoS ₂	21
4.2 Měření diferenciální odrazivosti	22
4.3 Časově-rozlišená fotoluminiscenční mikroskopie	22
4.3.1 Monovrstva WSe ₂	26
4.3.2 Monovrstva MoS ₂	26
5 Měření energetického posuvu excitonových hladin pomocí optických koherentních jevů	27
5.1 Stavba experimentálního uspořádání	27
5.2 Postup při měření	30
5.3 Výsledky měření	31
5.4 Zpracování výsledků	34
5.4.1 Časové doby trvání posuvu excitonových hladin	37
5.4.2 Fitování přechodné změny odrazivosti	38
5.4.3 Vyhodnocení energetického posuvu excitonových hladin	39
5.5 Naměřené posuvy excitonových hladin a jejich srovnání s dvouhladinovým modelem	40
5.6 Srovnání naměřených posuvů excitonových hladin s teorií zohledňující Coulombovskou interakci a pásovou strukturu materiálů	43
6 Dynamika excitonů a meziúrodní rozptyl v monovrstvě WSe₂	44
6.1 Stavba experimentálního uspořádání	46
6.2 Postup při měření	47
6.3 Výsledky měření	48
6.4 Zpracování výsledků	48

6.5	Vliv špičkové intenzity excitace na velikost přechodné změny odrazivosti	51
6.6	Relaxace údolní polarizace v monovrstvě WSe ₂	51
Závěr		55
Seznam použité literatury		56
Seznam obrázků		60
Seznam tabulek		62
Seznam použitých zkratk		63
A Přílohy		64
A.1	Kompenzace časového posuvu jednotlivých složek spektra sondovacího svazku	64
A.2	Diskuse nad platností odvození excitonového posuvu ΔE	66
A.3	Výpočet intenzity dopadající na vzorek	68
A.3.1	Experimentální uspořádání pro měření posuvů excitonových hladin	68
A.3.2	Experimentální uspořádání pro měření dynamiky excitonů a meziúdolního rozptylu v monovrstvě WSe ₂	70

Předmluva

Motivací pro tuto práci je současný stav elektroniky. Elektronické součástky jsou se svými rozměry na fyzikálním limitu a dále je již nelze zmenšovat. Tato skutečnost je způsobena nástupem kvantových jevů na malých rozměrech. Energetické stavy se v součástkách začnou kvantovat a nosiče náboje začínají tunelovat skrz hradla tranzistorů. Navíc se vzrůstající hustotou tranzistorů roste vyprodukované teplo nad únosné meze. Součástky již dále nelze ani zrychlovat, neboť by se vlivem odpadního tepla roztavily. Další zrychlení součástek na bázi křemíkových tranzistorů tedy již není možné, a je tudíž žádoucí hledat alternativní fyzikální principy, které by v budoucnu umožnily rychlejší přenos a zpracování informací.

V posledních letech se rozvinuly snahy najít alternativní materiály a jevy, jež by bylo možné využít ke konstrukci elektronických součástek. Jednou z možných cest je manipulace s údolní polarizací v polovodičích. V polovodičích mohou existovat neekvivalentní, energeticky degenerovaná údolí v pásové struktuře. Informace je možné uložit do kvantového čísla daného údolí, do tzv. údolní polarizace. V nových součástkách by se nemusely pohybovat nosiče náboje, ale pouze by se mohla měnit údolní polarizace. Zredukovaly by se tak Jouleovy ztráty. Druhou známější cestou je využití spinu elektronu pro uložení a manipulaci s informacemi.

Existuje několik materiálů, ve kterých již bylo něco podobného provedeno, ale atomárně tenké dvoudimenzionální krystaly (dále používáme označení monovrstvy) mají jedny z nejlepších vlastností a extrémně silnou interakci se světlem. To je dáno omezeným stíněním Coulombické interakce mezi elektronem a dírou a extrémně velkou hodnotou vazebné energie excitonu [1]. V této práci se nám podařilo ukázat, že je možné manipulovat s údolní polarizací monovrstev dichalkogenidů přechodných kovů pomocí světelných pulzů na extrémně krátkých časových škálách několika desítek femtosekund.

Práce je členěná následujícím způsobem. Kapitola 1 představuje studované materiály, metody používané pro jejich studium a práci uvádí do kontextu současného výzkumu. V kapitole 2 teoreticky popisujeme fyzikální model systému a odvozujeme jeho teoretické chování. Kapitola 3 obsahuje informace o přípravě a původu vzorků a zahrnuje také popis parametrů použitých laserů. V kapitole 4 jsou diskutovány výsledky měření fotoluminiscence vzorků. Kapitola 5 je jádrem celé práce a věnuje se údolně-rozlišené manipulaci s excitonovými stavy pomocí optických koherentních jevů. Na závěr jsou v kapitole 6 uvedeny výsledky měření chování reálných nosičů za pokojové teploty při rezonanční excitaci.

1. Úvod

Cílem této diplomové práce bylo studium skupiny materiálů obecně známé jako dichalkogenidy přechodných kovů, TMD (z anglického transition metal dichalcogenides). TMD svými vlastnostmi v posledních letech přitáhly značnou pozornost vědců. Kupříkladu monovrstva materiálu WTe_2 by měla podle [2] vykazovat efekt obří magnetorezistence, jež se využívá například při konstrukci HDD (z anglického hard disk drive) paměťových disků, a dokonce by tento materiál měl být i supravodivý.

Monovrstvy některých zástupců TMD jsou polovodiče s přímým zakázaným pásem, například MoS_2 , WSe_2 nebo WS_2 . Polovodiče s přímým zakázaným pásem mají velký aplikační potenciál. V optoelektronice se dají použít jako emitory [3, 4] nebo detektory [5] optického záření, v elektronice je lze použít pro konstrukci tranzistorů [6, 7] nebo pamětí [8]. Zřejmě nejzajímavější aplikací jsou úrodně polarizační tranzistory [7].

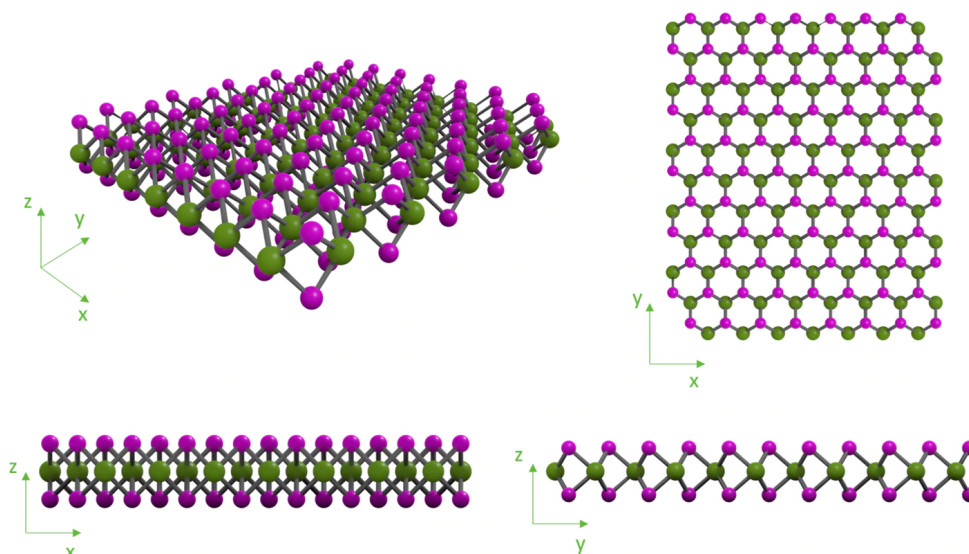
Další zajímavou aplikací je možnost kontroly elektronických a excitonových stavů v těchto materiálech pomocí tvorby dvojvrstev s kontrolovaným úhlem otočení mezi jednotlivými vrstvami. Tento proces vede k vytvoření tzv. Moirého vzorů, periodických supermřížek vzniklých buďto kombinací dvou monovrstev různých TMD, a nebo dvěma vrstvami stejného materiálu navzájem pootočenými o malý úhel [9]. V těchto supermřížkách může existovat kvazičástice mezi-vrstvevný exciton. Je tvořen dírou pohybující se v jedné z vrstev a elektronem pohybujícím se v druhé vrstvě, který je na díru vázán Coulombickou interakcí. Takovéto kvazičástice by teoreticky měly mít dlouhou dobu života a koherence. Navíc tyto vlastnosti lze ovlivňovat pnutí v vrstvách, které je možno kontrolovat přiloženým elektrickým polem [9]. Takovéto struktury by tedy teoreticky mělo být možné v budoucnu použít jako kvantové emitory [9].

1.1 Zkoumané materiály

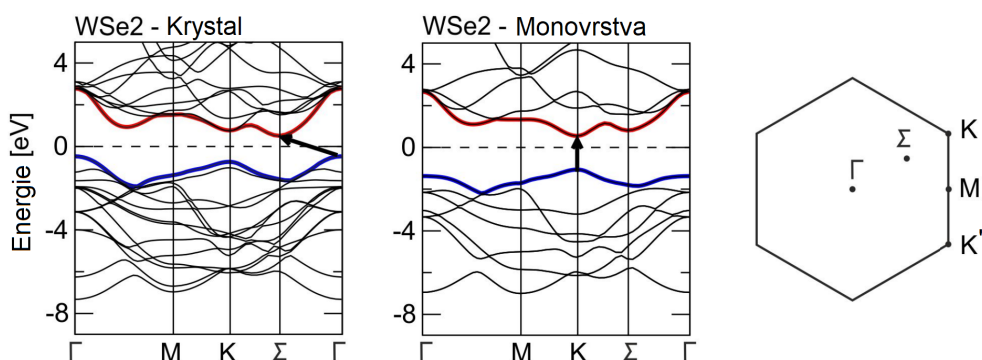
TMD jsou krystalické látky, jež mají v elementární cele 1 atom kovu, nejčastěji wolfram nebo molybden, a 2 atomy chalkogenu, kupříkladu síru, selen nebo telur. V práci jsme zkoumali dva konkrétní zástupce skupiny MoS_2 a WSe_2 . Oba materiály jsou polovodiče. Materiály mají prostorovou grupu symetrie $P6_3/mmc$ [194] [10] a svou strukturou připomínají grafit. Krystaly tvoří jednotlivé vrstvy vázané Van der Waalsovými silami. Jedna takováto vrsta je vyzobrazena na obrázku (1.1). Jednotlivé vrstvy mají při pohledu shora hexagonální strukturu. V jedné hexagonální buňce se opakuje atom kovu a dva atomy chalkogenu. Atomy chalkogenu jsou umístěny nad sebou, ve směru normály k vrstvě.

Objemový krystal těchto dvou materiálů je nepřímý polovodič. Při tloušťce několika jednotek vrstev nepřímý přechod z $\Gamma \rightarrow \Sigma$ postupně zanikne ve prospěch přímého přechodu v K resp. K' [11]. Pro jednu monovrstvu je v pásové struktuře TMD přímý zakázaný pás. Na srovnání pásové struktury objemového krystalu oproti monovrstvě pro polovodič WSe_2 je možné nahlédnout na obrázku (1.2).

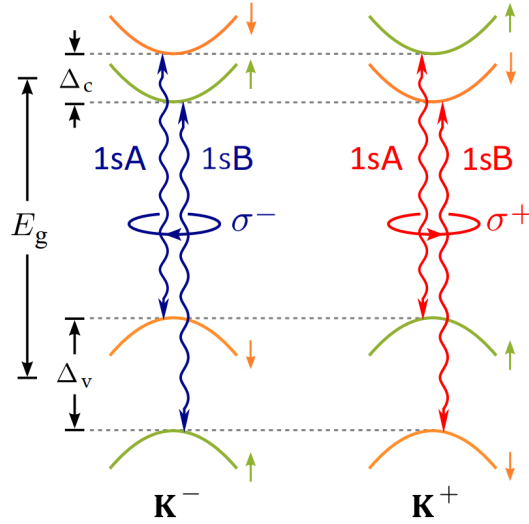
Údolí polovodiče je místo v \vec{k} prostoru, kde se nachází minimum zakázaného pásu pásové struktury. V pásové struktuře monovrstvy jsou dvě neekvivalentní



Obrázek 1.1: Jedna monovrstva dichalkogenů přechodných kovů. Zeleně je označen atom kovu. Fialová barva označuje atomy chalkogenu. Základní buňka má hexagonální strukturu, jak je znázorněno na pravé části obrázku. Jak lze nahlédnout v dolní části obrázku, 2 atomy chalkogenu vždy zaujímají pozici nad sebou. Další vrstvy se v objemovém krystalu na sebe váží ve směru z pomocí Van der Waalsových sil, kdy dvě sousední vrstvy jsou vždy otočené o 180° . Díky tomu se materiál obsahující sudý počet vrstev chová při interakci se světlem jako centrosymetrický materiál. Převzato z [12].



Obrázek 1.2: Srovnání pásové struktury objemového krystalu WSe_2 s pásovou strukturou jedné monovrstvy WSe_2 . Pásové struktury byly spočteny z prvních principů [11]. Vlevo je pásová struktura objemového krystalu WSe_2 v k prostoru, uprostřed je pásová struktura jedné monovrstvy WSe_2 . Vpravo je znázornění významných bodů symetrie v první Brillouinově zóně. Modře je označen valenční pás, červeně pás vodivostní. Stejně jako v reálné elementární cele viz. obrázek (1.1), tak i v k prostoru existují dvě neekvivalentní pozice, označované K a K' . Převzato z [13].



Obrázek 1.3: Schématické znázornění výběrových pravidel v údolích. Spinová a údolní struktura monovrstvy WSe_2 . Zelené křivky ukazují pásy se spinem nahoru a oranžové křivky pásy se spinem dolů v K^- resp. v K^+ údolích. Δ_c resp. Δ_v je velikost rozštěpení vodivostního, resp. valenčního pásu. E_g je jednočásticová energie zakázaného pásu. Vlnkované oboustranné šipky reprezentují spinově povolené excitonové přechody v každém z údolí. Červená barva a znak σ^+ značí pravotočivě polarizované světlo. Modrá barva a znak σ^- značí levotočivě polarizované světlo. Značka 1sA označuje nízko-energetický excitonový přechod a 1sB označuje vysoko-energetický excitonový přechod v každém z údolí. Převzato z [15].

údolí v \vec{k} prostoru označované jako K a K' [13]. V těchto údolích je sejmuta degenerace polovodiče. Nosiče náboje v polovodičích mají rozdílné vlastnosti podle toho, v jakém páse se nacházejí. Pásy se od sebe mohou lišit například momentem hybnosti Blochovy vlny nebo spinem nosiče náboje. Když pásy s rozdílnými vlastnostmi v energii svých nosičů splývají, mluvíme o degenerovaných pásech. Vlivem interakcí se však tyto pásy od sebe mohou energeticky rozdělit, což nazýváme sejmutí degenerace.

U TMD je sejmutí degenerace způsobeno velice silnou spin-orbitální interakcí. Výpočty těchto vlastností z prvních principů pro materiál MoS_2 byly provedeny již okolo roku 2013 [14].

K a K' údolí se od sebe liší spinovým rozštěpením valenčních pásů, které je znázorněné na obrázku (1.3). Optickou a nebo elektrickou interakcí lze vybudit nerovnováha v obsazení jednotlivých údolí nosiči. Údolní nerovnováha se může dále koherentně propagovat monovrstvou a způsobuje obdobu spinového Hallova jevu, zde nazývanou údolní Hallův jev. Na principu údolního Hallova jevu lze postavit tranzistor [7]. Jeho hlavní předností je, že se v něm nemusí pohybovat nosiče náboje, tedy tepelné ztráty by měly být podstatně nižší než jaké vykazují současné tranzistory na bázi křemíku.

Podívejme se blíže na jednotlivá údolí v těchto materiálech abychom porozuměli jejich výjmečnému chování. TMD vykazují převrácenou časovou symetrii. Při prohození směru toku času se ve výpočtech prohodí údolí K a K' . V jednom z údolí je výše valenční pás se spinovou polarizací $|+1/2\rangle$ a pod ním je teprve pás $| - 1/2\rangle$ enegeticky níže o Δ_v . V druhém z údolí jsou pásy uspořádány v přesně

opačném pořadí, tedy nejprve pás se spinem $| - 1/2 \rangle$ a pod ním pás se spinem $| + 1/2 \rangle$, energeticky posunutý o stejnou hodnotu Δv níže. Štěpení pásů vlivem spin-orbitální interakce se projeví i ve vodivostním pásu. Zde mají vodivostní pásy spin $| + 1/2 \rangle$ a $| - 1/2 \rangle$. Vodivostní pásy se vlivem interakce od sebe rozštěpí o Δc . Štěpení valenčních pásů je velice silné. Platí pro něj $\Delta v \approx 250 \text{ meV} \gg k_B T$, kde T myslíme pokojovou teplotu. Unikátní vlastnosti materiálu vlivem tohoto špěpení lze tedy očekávat i za pokojové teploty. Schématické energetické rozštěpení spinových pásů je znázorněno na obrázku (1.3), kde jsme si údolí K a K' přeznačili na K^+ a K^- vzhledem k optickým přechodům v nich popsáným níže 1.2.

1.2 Optické přechody a výběrová pravidla

Vlastnosti polovodičů s přímým zakázaným pásem se dají zkoumat opticky pomocí metod optické spektroskopie. Nejprůchořejší z metod jsou měření propustnosti, odrazivosti nebo luminiscence vzorků. Námi studované polovodiče jsou populární již několik let, a tak proběhlo mnoho měření jejich luminiscence, kupříkladu: [3, 4, 16, 17]. Měření luminiscence vzorků přináší informaci o energetickém spektru stavů. Chování energetického spektra stavů lze studovat i s časovým rozlišením a lze tak obdržet i informace o dobách života nosičů náboje ve vzorcích, viz 4.1. Měření propustnosti a odrazivosti vzorků také přináší informace o energetické struktuře stavů, pásů polovodiče [18, 19]. Další metodou hojně používanou ke studiu vlastností a chování polovodičů je časově rozlišená metoda excitace a sondování. Na vzorek se nejprve přivede světelný excitační pulz a poté, ve zpožděném čase, se druhým slabým optickým pulzem měří přechodná změna optických vlastností zkoumaného materiálu.

Námi zkoumané materiály se vlivem silného spin-orbitálního špěpení v jednotlivých údolích chovají unikátně při interakci s kruhově polarizovaným světlem. Foton pravotočivě polarizované vlny nese spinový moment hybnosti $+1 \hbar$, levočivě polarizovaný foton nese spinový moment hybnosti $-1 \hbar$. Uvažujme nyní rezonantní mezipásový přechod, tj. fotonem s energií rovné energii zakázaného pásu polovodiče vyexcitujeme elektron ve vodivostním a díru ve valenčním pásu. Tento přechod je demonstrován na pásové struktuře v obrázku (1.3).

Stav elektronu, $|\Psi_i(\pm, r)^*\rangle | \pm 1/2 \rangle$, je popisován ve tvaru součinu Blochovy funkce Ψ v daném pásu i , kde se elektron nachází a jeho spinu, který v daném pásu má. Při optických přechodech se zachovává spin. Spin elektronu ve vodivostním pásu do něhož elektron přejde musí být shodný se spinem elektronu ve valenčním pásu z něhož se elektron exituje. Celkový moment hybnosti fotonu $\pm 1 \hbar$ se tedy musí při jeho absorpci ztratit jinam. Analýza symetrie problému ukazuje, že stavy valenčního pásu jsou tvořeny Blochovými funkcemi nesoucími moment hybnosti rovný 0. Vodivostní pás v údolí K^+ je tvořen Blochovými funkcemi s momentem hybnosti $+1$, oproti tomu Blochovy funkce v údolí K^- mají moment hybnosti -1 . Tedy vlastnosti Blochových funkcí odvozené ze symetrie dávají původ optickým výběrovým pravidlům. σ^+ fotony se mohou absorbovat pouze v údolí K^+ a σ^- fotony pouze v údolí K^- .

V polovodičích existují i jiné než čisté mezipásové přechody. Uvnitř zakázaného pásu se vyskytují i další hladiny, na něž je možné systém excitovat. Mimo nežádoucích defektů jsou to pak zejména excitonové hladiny. Exciton je kvazi-

částice, jedná se o vázaný stav elektronu ve vodivostním a díry ve valenčním pásu, které se v polovodiči pohybují spolu. Vlivem Coulombovské interakce je celková energie tohoto vázaného stavu nižší než by byl součet energií samotného elektronu ve vodivostním a samotné díry ve valenčním pásu. Proto se tyto excitonové stavy nacházejí na nižších energiích těsně pod energií zakázaného pásu. Tyto nové excitonové hladiny přebírají orbitální momenty hladin, od kterých jsou odvozeny. Lze tedy pro ně očekávat stejná výběrová pravidla, jaká byla uvedena výše. Schématicky pro ně platí i stejný obrázek jako je obrázek (1.3). V každém z údolí lze identifikovat alespoň dva excitony, exciton 1sA s nižší energií a vysokoenergetický exciton 1sB. Tyto dva typy excitonů jsou rovněž označeny v obrázku (1.3).

1.3 Studované jevy

Předmětem této práce bylo studium koherentní optické kontroly excitonů v materiálech WSe_2 a MoS_2 pomocí ultrakrátkých pulzů (mnohem kratších, než jaké byly použity v předchozích studiích [20]). Koherentní optickou kontrolou excitonů konkrétně myslíme ovládání energetických hladin excitonů pomocí ne-rezonantních světelných pulzů. Koherentní kontrolu nerovnováhy energetických posuvů excitonů v údolí K^+ vůči údolí K^- je možné využít při konstrukci elektronických a optoelektronických součástek.

Naše excitační pulzy měly délku ≈ 38 fs. Pro detekci jsme použili širokospektrální sondovací pulz, který nám umožnil pozorovat dva energeticky nejnižší excitonové přechody označované v literatuře jako 1sA a 1sB excitony [1].

Chování excitonů v materiálech jsme kontrolovali pomocí optického Starkova, resp. Bloch-Siegertova jevu. Studie excitonových hladin pomocí těchto jevů byla již provedena na jiné monovrstvě TMD [20]. V této studii se jednalo o materiál WS_2 . Autoři použili časově rozlišený experiment excitace a sondování a měřili spektra přechodné propustnosti zkoumaného vzorku. Byl pozorován posuv excitonových hladin 1sA excitonu závislosti na intenzitě excitačního pulzu a celkový posuv rovněž záležel na energetickém rozladění energie excitačního fotonu vůči energii excitonové hladiny.

Klasický Starkův jev byl objeven roku 1913 Johannesem Starkem [21]. Za tento objev mu byla udělena Nobelova cena za fyziku v roce 1919. Johannes Stark měřil spektrum vodíkových atomů ve stejnosměrném elektrickém poli. Obdobně jako při jevu Zeemanově v magnetickém poli docházelo i v elektrickém poli k rozštěpení spektrálních čar. Toto rozštěpení bylo posléze objasněno Paulem Epsteinem [22] a Karlem Schwarzschildem [23] pomocí Bohrovy–Sommerfeldovy kvantové teorie. Dále se teoretickým popisem Starkova jevu zabývali Wolfgang Pauli [24] a Erwin Schrödinger [25], kteří vypracovali nový popis jevu pomocí moderněji formulované kvantové mechaniky.

První pokusy o pozorování Starkova jevu byly provedeny v plynech. Ze spektrálních čar a jejich štěpení lze získat informace o elektronových stavech v atomech. Záhy však bylo zjištěno, že jev je natolik obecný, že by jeho vlastnosti bylo možné využít i pro studium mnohem složitějších materiálů.

Avšak pro studium materiálů, ať už se jedná o polovodiče, molekuly, polymery nebo organické sloučeniny, není již nyní klasický Starkův jev tak klíčový, neboť jej nahradila jeho obecnější forma, optický Starkův jev. Optický Starkův jev uvažuje

posun energetických hladin v časově proměnném elektrickém poli \vec{E} .

Díky rozvoji laserů v posledních desetiletích je možné vytvářet ultrakrátké světelné pulzy s délkou trvání okolo několika desítek femtosekund. Elektrické pole těchto světelných pulzů je mnohonásobně silnější než statická pole, jež jsme schopni přiložit na vzorek bez jeho destrukce díky lavinové excitaci nosičů. Základní motivací k použití optického Starkova jevu je tedy velikost indukovaného energetického posuvu. Druhou velkou předností je, že s krátkými světelnými pulzy lze tuto dynamiku energetického posuvu pozorovat v čase, což se statickým polem není možné.

Kromě známějšího optického Starkova jevu existuje také méně známý optický Bloch-Siegertův jev, který v případě velkého rozladění energie fotonů od energie pozorovaného přechodu způsobuje posun energetických hladin srovnatelný s optickým Starkovým jevem. Odvození těchto jevů provedme v aproximaci dvouhladinového systému v 2.2, přičemž ve 2.3 uvedeme teorii zahrnující disperzi excitonů a Coulombickou interakci. Tyto dva jevy se projevují současně, avšak v jistých situacích je jeden jev dominantní a druhý lze zanedbat. Navíc se ve studovaných materiálech tyto dva jevy projevují odděleně v neekvivalentních údolích pásové struktury, což umožňuje jejich využití k sejmutí energetické degenerace mezi různými údolími. V této práci se budeme zabývat 2D polovodiči, proto budeme odlišnost těchto dvou jevů demonstrovat přímo na nich.

Mějme polovodič s excitonovou hladinou na energii \tilde{E}_g a na něj bude, pro jednoduhost, dopadat monochromatická vlna na frekvenci ω s energií fotonu $\hbar\omega$. Pokud uvažujeme malé rozladění, $\delta = |\tilde{E}_g - \hbar\omega| \ll \tilde{E}_g$, energie fotonu od energie excitonové hladiny, optický Starkův jev bude dominantní. Při vysokých intenzitách očekáváme, že při malém rozladění dochází ke dvoufotonové excitaci, která by nám signál, energetický posuv energií excitonů, zatemnila signálem od vyexcitovaných nosičů. Dvoufotonová excitace je potlačena pro energie $\hbar\omega < \tilde{E}_g/2$. Použili jsme proto mimorezonanční excitaci s energiemi fotonů hluboko pod energií excitonové hladiny 5. V režimu kdy rozladění $\delta \approx \tilde{E}_g$, začne Bloch-Siegertův jev způsobovat srovnatelný energetický posuv jako Starkův jev. V rozmezí $0 < \delta < \tilde{E}_g$ jsou přítomny oba jevy a jejich energetické posuvy jsou přibližně v poměru:

$$\frac{\Delta E_{OS}}{\Delta E_{BS}} \approx \frac{\tilde{E}_g + \hbar\omega}{\tilde{E}_g - \hbar\omega}. \quad (1.1)$$

Zmíněné jevy spolu s výběrovými pravidly umožňují sejmutí energetické degenerace excitonových hladin v údolích K^+ , K^- při osvětlení kruhově polarizovaným nerezonančním světlem s vysokou amplitudou pole a můžeme pomocí nich energetické posuvy excitonů ovládat.

2. Teoretická část

V sekci 2.1 představujeme Starkův jev jako úvod pro odvození optického Starkova a Bloch-Siegertova jevu v sekci 2.2. V sekci 2.3 bereme v úvahu vlastnosti TMD a odvozujeme optické koherentní jevy za přítomnosti Coulombovy interakce.

2.1 Starkův jev

Starkův jev pro jednoduchost demonstrujeme na atomech. Jedná se o úkaz, při němž v přítomnosti stejnosměrného elektrického pole dochází k sejmutí degenerace energetických hladin elektronů v atomech [21]. Představme si atom, jež má dva stavy $|\psi_i^0\rangle$, $i = 1, 2$ na téže energetické hodnotě E^0 . Pokud přiložíme stejnosměrné elektrické pole, tyto dva stavy $|\psi_i^0\rangle$ již nejsou vlastními stavy systému. Vznikají dva nové vlastní stavy, jejichž energie jsou posunuté oproti energiím původních stavů.

Tuto změnu energie si nyní odvodíme. Dvouhladinový systém popíšeme hamiltoniánem:

$$H = H_0 + \vec{\mu} \cdot \vec{E}. \quad (2.1)$$

H_0 je Hamiltonián atomu bez přiloženého pole a $\vec{\mu}$ zde značí dipólový moment, skrz nějž interaguje stejnosměrné elektrické pole \vec{E} se systémem. V maticové reprezentaci pak tento hamiltonián popisuje rovnice:

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E^0 & H_{21}^* \\ H_{21} & E^0 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Diagonální elementy 2.3 jsou reprezentovány pouze původní degenerovanou energií E^0 :

$$H_{ii} = \langle \psi_i^0 | H^0 | \psi_i^0 \rangle = \langle \psi_i^0 | E^0 | \psi_i^0 \rangle, \quad (2.3)$$

neboť uvažujeme, že dipólová interakce systému s elektrickým polem se odehrává pouze mezi dvěma různými stavy systému:

$$H_{ij} = \langle \psi_i^0 | \vec{\mu} | \psi_j^0 \rangle \cdot \vec{E} = H_{ji}^*, \quad i \neq j. \quad (2.4)$$

Pro většinu běžných systémů je toto zcela opodstatněný předpoklad. Provedeme poruchový rozvoj a pro další výpočty využijeme jeho první člen. V maticovém formalismu se prvním řádem poruchové teorie rozumí diagonalizace dané matice. Vlastní vektory této matice jsou novými vlastními stavy systému. Jejich vlastní čísla jsou jejich novými energiemi. Nové energie E^1 v prvním řádu poruchového rozvoje vycházejí:

$$E^1 = E^0 \pm |H_{21}| = E^0 \pm |\vec{\mu} \cdot \vec{E}|. \quad (2.5)$$

Pro stavy s určitou paritou lineární Starkův jev vymizí, to je způsobeno paritou interakčního Hamiltoniánu H_{21} . Druhý řád poruchového rozvoje dává tzv. kvadratický Starkův jev, který je přítomen vždy.

2.2 Optický Starkův a Bloch-Siegertův jev

V předešlé kapitole jsme viděli, že statické elektrické pole rozstěpí degenerované hladiny systému. Střídavé pole se chová obdobně. Jeho působení dovede taktéž rozstěpit hladiny a způsobit energetický posuv. Tomuto jevu se říká optický Starkův jev a optický Bloch Siegertův jev. Optický Starkův jev je zobecněný tvar Starkova jevu, který zohledňuje časově proměnné pole [26]. Bloch Siegertův jev byl poprvé pozorován v souvislosti s magnetickou rezonancí [27].

V námi studovaných materiálech, jak je zmíněno v úvodu k této práci a v obrázku (1.3), existují dvě neekvivalentní údolí v pásové struktuře. Obě údolí mají různá výběrová pravidla. Při odvození optického Starkova a Bloch-Siegertova jevu tato výběrová pravidla pro optické přechody bereme v potaz a ukážeme, že v jednom údolí se uplatňuje Starkův jev a ve druhém Bloch-Siegertův jev při osvitu pravotočivě polarizovaným světlem. Zavedení těchto výběrových pravidel v této podkapitole je umělé, avšak ze složitější a přesnější teorie 2.3 tato výběrová pravidla vyplývají automaticky.

Odvození této teorie bylo převzato z [20], s pozměněným značením a s opravenými chybami. Zajímají nás posuvy energetických hladin excitonů. Pro odvození energetického posuvu začneme s obecným hamiltoniánem:

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - e\hat{\mathbf{A}})^2}{2m} + \hat{V}_{mat}(\vec{r}) + \hat{H}_{světla}. \quad (2.6)$$

Zde $\hat{\mathbf{p}}$ je operátor hybnosti, $\hat{\mathbf{A}}$ je operátor vektorového potenciálu, $\hat{V}_{mat}(\vec{r})$ je potenciál excitonů a $\hat{H}_{světla}$ je hamiltonián fotonové lázně. Z této lázně při optických přechodech odebíráme fotony, musíme ji zahrnout do celkového hamiltoniánu. Pracujeme v Coulombovské kalibraci vektorového potenciálu, tj. $\nabla \cdot \hat{\mathbf{A}} = 0$ a zanedbáváme člen $\hat{\mathbf{A}}^2/2m$.

Následně identifikujeme hamiltonián volného excitonu:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V}_{mat}(\vec{r}) = \frac{1}{2}\hbar\omega_0\hat{\sigma}_z. \quad (2.7)$$

Předpokládáme, že se nám podaří vybudit nanejvýš 1s stav excitonu. Jinými slovy předpokládáme, že systém přechází mezi dvěma stavy, stavem bez excitonu $|\downarrow^0\rangle$ a stavem s excitonem $|\uparrow^0\rangle$. Tyto stavy jsou vlastními stavy \hat{H}_0 .

$$\begin{aligned} \hat{H}_0|\downarrow^0\rangle &= -\frac{1}{2}\hbar\omega_0|\downarrow^0\rangle && \text{(stav bez excitonu).} \\ \hat{H}_0|\uparrow^0\rangle &= +\frac{1}{2}\hbar\omega_0|\uparrow^0\rangle && \text{(stav s excitonem),} \end{aligned}$$

Hamiltonián \hat{H}_0 můžeme napsat pomocí jeho vlastních čísel. Maticová forma tohoto přepisu je poslední rovnost v 2.7. Poznamenejme, že si pro účely zjednodušení počítání umísťujeme referenční nulovou hodnotu energie do středu energie potřebné pro vznik excitonu $\hbar\omega_0$.

Hamiltonián světla má v druhém kvantování tvar:

$$\hat{H}_{světla} = \sum_{\omega} \sum_{\lambda} \left(\hbar\omega \hat{a}_{\omega\lambda}^{\dagger} \hat{a}_{\omega\lambda} + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \hat{a}^{\dagger} \hat{a}, \quad (2.8)$$

kde $\hbar\omega$ je energie fotonu, $a_{\omega\lambda}$ reprezentuje anihilační operátor fotonu na úhlové frekvenci ω s polarizací λ . Pro další výpočty nebude potřeba uvažovat energii nulových stavů vakua a také se omezíme pouze na jednu polarizaci, pro náš případ pravotočivou $+$, na pouze jedné frekvenci ω .

Při počítání budeme pracovat s n -fotonovými stavy. Protože pracujeme s laserovým svazkem měli bychom pracovat spíše s koherentními stavy, ale stavy s ostrým počtem fotonů nám dávají lepší náhled na chování systému. Abychom dosáhli měřitelných posuvů excitonových hladin, využíváme velké intenzity excitačního svazku, tzn. že je splněno $n \gg 1$. Za tohoto předpokladu můžeme uvažovat $n + 1 \approx n$. Počet fotonů n zde pouze poslouží pro usnadnění počítání. Pro n -fotonové stavy platí:

$$\hat{H}_{světla}|n\rangle = \hbar\omega n|n\rangle. \quad (2.9)$$

Hamiltonián přepíšeme do zkrácené formy:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} - \frac{\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}}}{m}. \quad (2.10)$$

Poslední neoznačený člen \hat{H}_{int} je interakce systému se světlem:

$$\hat{H}_{int} = -\frac{\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}}}{m}. \quad (2.11)$$

S tímto členem se nyní blíže seznámíme a zavedeme výběrová pravidla pro přechody v jednotlivých údolích. Začneme se zadefinováním vektorového potenciálu. Ve výpočtech budeme předpokládat pravotočivou polarizaci monochromatické světelné vlny, jejíž vektorový potenciál tvar má tvar:

$$\hat{\mathbf{A}}_+(\omega) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega\Omega}} \left[\frac{(\mathbf{x} + iy)}{\sqrt{2}}\hat{a}_+ + \frac{(\mathbf{x} - iy)}{\sqrt{2}}\hat{a}_+^\dagger \right], \quad (2.12)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua a Ω je normovací konstanta. Předpokládáme, že světelná vlna se šíří ve směru \mathbf{z} a tedy do směrů \mathbf{x} a \mathbf{y} je rozložena polarizace vlny. \hat{a}_+ je anihilační operátor pravotočivě polarizovaného fotonu.

Ze zavedení vektorového potenciálu 2.12 plynou limity platnosti našeho odvození. Přestože v experimentu používáme ultrakrátké pulzy, v teorii uvažujeme monochromatickou vlnu s konstantní amplitudou. Dalším nedostatkem je, že pro tento model uvažujeme excitony ve vakuu, což neodpovídá vlastnostem našeho polovodiče. Zmíněné nedostatky jsou odstraněny v sekci 2.3 z článku [15].

Jak již bylo vysvětleno v úvodu 1.2 a v obrázku 1.3, pro pravotočivě polarizované světlo máme pro $1sA$ exciton, jímž se nyní zabýváme, v údolí K^+ povolený přechod, kdežto v údolí K^- je přechod zakázaný. Výběrová pravidla do rovnic zavedeme pomocí definice hybnosti $\hat{\mathbf{p}}$.

V údolí K^+ se moment hybnosti Blochovy vlny excitonu při absorpci pravotočivého fotonu změní o $+1\hbar$. Hybnost si v údolí K^+ zadefinujeme tak, aby se při vytvoření excitonu v tomto údolí změnil moment hybnosti o $+1\hbar$ a při anihilaci excitonu změnil o $-1\hbar$. Uvažujeme následující tvar hybnosti:

$$\hat{\mathbf{p}}_+ := \left[\langle \uparrow^0 | \hat{\mathbf{p}} | \downarrow^0 \rangle \frac{(\mathbf{x} + iy)}{\sqrt{2}} \sigma^\uparrow + \langle \downarrow^0 | \hat{\mathbf{p}} | \uparrow^0 \rangle \frac{(\mathbf{x} - iy)}{\sqrt{2}} \sigma^\downarrow \right]. \quad (2.13)$$

Je třeba na něj nahlížet jen jako na pouhou definici, kterou se snažíme pochytit fyzikální podstatu problému. Předpis pro hybnost má tvar zvolený tak, aby při optických přechodech zohlednil změny momentu hybnosti Blochovy vlny. Pomocí definice operátoru hybnosti 2.13 se snažíme vyhnout rigorózní analýze symetrie Blochových vln a pásové struktury monovrstev TMD. V sekci 2.3 se k symetrii monovrstev TMD vracíme a objasňujeme ji.

První člen v definici hybnosti 2.13 říká, že při dopadu pravotočivého fotonu se vyexcituje 1sA exciton. Druhý člen je hermitovsky sdružený s prvním. $\langle \uparrow^0 | \hat{\mathbf{p}} | \downarrow^0 \rangle$, resp. $\langle \downarrow^0 | \hat{\mathbf{p}} | \uparrow^0 \rangle$ jsou střední hodnoty přechodového elementu hybnosti mezi stavem s excitonem a stavem bez excitonu. Dále využíváme zvyšovacího σ^\uparrow a snižovacího σ^\downarrow operátoru pro dvouhladinový systém viz. [28].

V bázi dvouhladinového systému, seřazené $|\uparrow^0\rangle, |\downarrow^0\rangle$, lze zvyšovací a snižovací operátor napsat v maticové formě:

$$\sigma^\uparrow = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^\downarrow = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.14)$$

Pro údolí K^- zavedeme podobnou definici operátoru hybnosti:

$$\hat{\mathbf{p}}_- := \left[\langle \uparrow^0 | \hat{\mathbf{p}} | \downarrow^0 \rangle \frac{(\mathbf{x} - iy)}{\sqrt{2}} \sigma^\uparrow + \langle \downarrow^0 | \hat{\mathbf{p}} | \uparrow^0 \rangle \frac{(\mathbf{x} + iy)}{\sqrt{2}} \sigma^\downarrow \right], \quad (2.15)$$

s tím rozdílem, že se toto údolí chová opačně oproti K^+ . Při dopadu levotočivého fotonu se v tomto údolí vytvoří 1sA exciton.

Nyní vyjádříme interakční hamiltonián 2.11. Pro údolí K^+ provedeme skalární součin vektorového potenciálu $\hat{\mathbf{A}}_+(\omega)$ 2.12 s $\hat{\mathbf{p}}_{+1}$ 2.13 a dostaneme výraz:

$$\hat{H}_{int}(K^+, \Delta m = +1) = -\frac{e}{m} \hat{\mathbf{p}}_+ \cdot \hat{\mathbf{A}}_+ = \frac{\hbar g}{2} (\sigma^+ \hat{a}_+ + \sigma^- \hat{a}_+^\dagger). \quad (2.16)$$

Pro údolí K^- provedeme součin vektorového potenciálu $\hat{\mathbf{A}}_+(\omega)$ 2.12 s $\hat{\mathbf{p}}_{-1}$ 2.15 a dostaneme obdobný výsledek:

$$\hat{H}_{int}(K^-, \Delta m = -1) = -\frac{e}{m} \hat{\mathbf{p}}_- \cdot \hat{\mathbf{A}}_+ = \frac{\hbar g}{2} (\sigma^+ \hat{a}_+^\dagger + \sigma^- \hat{a}_+). \quad (2.17)$$

Pro úhlednost dalších výsledků sloučíme všechny dříve zavedené konstanty ve skalárním součinu do jedné $\hbar g/2$, definované:

$$\sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega\Omega}} \langle \downarrow^0 | \hat{\mathbf{p}} | \uparrow^0 \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega\Omega}} \langle \uparrow^0 | \hat{\mathbf{p}} | \downarrow^0 \rangle := \frac{\hbar g}{2}. \quad (2.18)$$

Předpokládáme, že přechodové elementy hybnosti mezi stavy $|\uparrow^0\rangle$ a $|\downarrow^0\rangle$ jsou reálné:

$$\langle \downarrow^0 | \hat{\mathbf{p}} | \uparrow^0 \rangle = \langle \uparrow^0 | \hat{\mathbf{p}} | \downarrow^0 \rangle \quad (2.19)$$

Pro další analýzu postačí, že konstanta $g \approx \epsilon_p$ je přímo úměrná amplitudě elektrického pole jímž dynamiku excitujeme. To vyplývá ze vztahu elektrického pole k vektorovému potenciálu:

$$-\frac{\partial \hat{\mathbf{A}}_+}{\partial t} = \hat{\mathbf{E}}_+ \approx \epsilon_p, \quad (2.20)$$

a z přímé úměrnosti velikosti přechodového elementu hybnosti k amplitudě elektrického pole:

$$\begin{aligned} |\hat{H}_{int}| &\approx \hat{\mathbf{E}}_+, \\ \left| \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega\Omega}} \langle \downarrow^0 | \hat{\mathbf{p}} | \uparrow^0 \rangle \right| &\approx |\hat{H}_{int}|. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Nejprve se budeme zabývat tvarem hamiltoniánu pro údolí K^+ :

$$\hat{H}(K^+) = \frac{1}{2}\hbar\omega_0\hat{\sigma}_z + \hbar\omega\hat{a}_+^\dagger\hat{a}_+ + \frac{\hbar g}{2}(\sigma^+\hat{a}_+ + \sigma^-\hat{a}_+^\dagger), \quad (2.22)$$

a odvodíme optický Starkův jev. Pro dvouhladinový systém a n -fotonové stavy lze hamiltonián 2.2 napsat pomocí matice v reprezentaci dvou zvolených stavů. Vybereme si stavy:

$$\begin{aligned} |\downarrow^0\rangle|n+1\rangle &\quad (\text{stav bez excitonu s } n+1 \text{ fotony}), \\ |\uparrow^0\rangle|n\rangle &\quad (\text{stav s excitonem s } n \text{ fotony}). \end{aligned} \quad (2.23)$$

V bázi stavů 2.23 vypadá hamiltonián v maticové formě jako:

$$\hat{H}(K^+) = \hbar\omega \begin{pmatrix} n + \frac{1}{2} & \\ & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 - \omega & g\sqrt{n+1} \\ g\sqrt{n+1} & -(\omega_0 - \omega) \end{pmatrix}. \quad (2.24)$$

Ze sekce o klasickém Starkově jevu 2.1 již víme, jak postupovat dále. Provedeme diagonalizaci této matice a dostaneme dva nové vlastní stavy hamiltoniánu s opravenými energiemi:

$$E_{n,\pm}(K^+) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \pm \frac{\hbar}{2} \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + g^2(n+1)}, \quad (2.25)$$

Nyní musíme přistoupit k aproximacím abychom vyjádřili energetický rozdíl těchto dvou nových stavů. Aby bylo možné udělat Taylorův rozvoj odmocniny do prvního řádu, $\sqrt{1+x} \approx 1+x/2$, zavedeme aproximaci slabých polí $g\sqrt{n+1} \ll \omega_0 - \omega$. Aproximace předpokládá, že rozladění od rezonančního excitonového přechodu je mnohem větší než velikost konstanty g , která je úměrná elektrickému poli. Tato interpretace je důsledkem zavedení veličin v rovnicích 2.19, 2.20 a 2.21.

Protože jsme se v našich měřeních záměrně pohybovali mimo rezonanci excitonu, aby nám šum z reálných nosičů nezastřel signál z optického Starkova nebo Bloch-Seigertova jevu, měli bychom nadále mluvit spíše o tom, že v systému excitujeme virtuální excitony. Otázkou však zůstává, jestli aproximaci slabých polí můžeme použít, pokud používáme silné ultrakrátké laserové pulzy. Už s dříve zmíněnými limity tohoto jednoduchého přístupu víme, že jakýkoliv výsledek této teorie poskytne bude jen velice přibližný. Složitější teorie v sekci 2.3 si s těmito omezeními posléze poradí o něco lépe.

Obě energie 2.25 za použití zmíněné aproximace od sebe odečteme a získáme konečný výsledek pro energetický posuv virtuálního excitonu:

$$\Delta E(K^+) \approx \frac{\hbar g^2(n+1)}{2\omega_0 - \omega} := \Delta E_{\text{OS}}. \quad (2.26)$$

Tento vztah pro energetický posuv se nazývá optickým Starkovým jevem. Ze vztahu vidíme, že energetický posuv škáluje lineárně s intenzitou excitačního pulzu $\Delta E \propto g^2 \propto I$. Za dříve zmíněných aproximací lze tuto intenzitu spíše považovat za střední intenzitu v pulzu. Druhou vlastností optického Starkova jevu je, že škáluje nepřímou úměrně s rozladěním rezonanční frekvence excitonu od frekvence budícího pole $\Delta E \propto 1/(\omega_0 - \omega)$.

Nyní se podíváme na chování systému v druhém údolí K^- . Hamiltonián má v tomto údolí tvar:

$$\hat{H}(K^-) = \frac{1}{2}\hbar\omega_0\hat{\sigma}_z + \hbar\omega\hat{a}_+^\dagger\hat{a}_+ + \frac{\hbar g}{2}(\sigma^+\hat{a}_+^\dagger + \sigma^-\hat{a}_+). \quad (2.27)$$

Opět si zvolíme dva stavy 2.28, ve kterých tento hamiltonián reprezentujeme maticí. Tentokrát ale musíme zvolit jiné dva stavy než v údolí K^+ :

$$\begin{aligned} |\downarrow^0\rangle|n-1\rangle & \quad (\text{stav bez excitonu s } n-1 \text{ fotony}), \\ |\uparrow^0\rangle|n\rangle & \quad (\text{stav s excitonem a } n \text{ fotony}). \end{aligned} \quad (2.28)$$

Mezi těmito dvěma stavy bude systém čistě virtuálně přecházet. V maticové formě pro tyto dva nové stavy 2.28 má hamiltonián 2.27 tvar:

$$\hat{H}(K^-) = \hbar\omega \begin{pmatrix} n - \frac{1}{2} & \\ & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 + \omega & g\sqrt{n} \\ g\sqrt{n} & -(\omega_0 + \omega) \end{pmatrix}. \quad (2.29)$$

Konstanta $\hbar g/2$ je definována pomocí 2.18. Hamiltonián 2.29 diagonalizujeme a najdeme opravené energie:

$$E_{n,\pm}(K^-) = \hbar\omega \left(n - \frac{1}{2}\right) \pm \frac{\hbar}{2} \sqrt{(\omega_0 + \omega)^2 + g^2 n}. \quad (2.30)$$

Znovu použijeme aproximaci slabých polí $g\sqrt{n} \ll \omega_0 - \omega$ a provedeme obdobný rozvoj odmocniny do prvního řádu, abychom tyto energie od sebe mohli odečíst. Získaný energetický posuv v K^- údolí:

$$\Delta E(K^-) \approx \frac{\hbar g^2 n}{2\omega_0 + \omega} := \Delta E_{\text{BS}} \quad (2.31)$$

se nazývá optický Bloch-Siegertův jev viz [27]. Vidíme, že stejně jako optický Starkův jev, i jev Bloch-Siegertův škáluje lineárně s intenzitou budícího pole $\Delta E \propto g^2 \propto I$. Avšak oproti Starkově jevu neškáluje nepřímou úměrně s rozladěním, ale se součtem frekvencí excitonového přechodu a frekvencí budícího pole $\Delta E \propto 1/(\omega_0 + \omega)$.

Dáme-li do podílu energetický posuv optického Starkova jevu ku energetickému posuvu Bloch-Siegertova jevu, dostaneme vztah:

$$\frac{\Delta E_{\text{OS}}}{\Delta E_{\text{BS}}} = \frac{\tilde{E}_g + \hbar\omega}{\tilde{E}_g - \hbar\omega}. \quad (2.32)$$

V experimentu se tento podíl projevuje v poměru signálů v přechodných reflektivitách. Poměr je dán podílem velikosti energetického posuvu při shodné

točivosti kruhových polarizací excitačního a sondovacího svazku $\sigma_{pump}^+/\sigma_{probe}^+$ podělený velikostí energetického posuvu při opačné točivosti kruhových polarizací excitačního a sondovacího svazku $\sigma_{pump}^+/\sigma_{probe}^-$.

2.3 Rigorózní teorie

Uvádíme ještě pro srovnání teorii odvozenou naším spolupracovníkem Dr. Arturem Slobodeniukem, která bere v potaz vlastnosti excitonů v materiálu a Coulombovu interakci [15]. Tato teorie vysvětlí experimentální pozorování:

- i)* Posuv excitonové energie v přítomnosti nerezonantního čerpacího pulzu,
- ii)* Lineární škálování velikosti tohoto posuvu s intenzitou čerpacího svazku,
- iii)* Závislost tohoto posuvu na točivosti kruhové polarizace čerpacího svazku.

Teorie předpokládá, že optická odezva monovrstvy v přítomnosti silných polí čerpacího svazku je závislá zejména na energiích excitonů, nikoliv na energiích vnitropásových přechodů. Proto je nezbytné započítat i Coulombovskou interakci, která dává vznik excitonům, a je tedy pro tento model nezbytná. Druhý předpoklad pro odvození je, že systém zůstává v lineárním režimu. Tím se má na mysli, že polarizace \mathbf{P} indukovaná v monovrstvě elektrickým polem \mathbf{E} čerpacího pulzu škáluje lineárně s tímto elektrickým polem. Kvantitativně tak máme odhad na škálování energetického posuvu v systému $\Delta E \propto \chi_{ij} E_i E_j \propto |\mathbf{E}|^2$, kde χ_{ij} pouze symbolicky reprezentuje matici susceptibility. Splnění tohoto předpokladu umožňuje dělat perturbační rozvoj v $|\mathbf{E}|^2$.

Hlavním přínosem obecnější teorie je, že zahrnuje zejména pásovou strukturu studovaných materiálů a exciton-excitonové interakce, které, jak z teorie vyplývá, nezanedbatelně přispívají k energetickému posuvu energie excitonového přechodu. Odvození posuvu excitonových hladin začneme s definicí hamiltoniánu systému:

$$H^\tau = H_b^\tau + H_C^\tau + H_{int}^\tau. \quad (2.33)$$

H_b^τ je hamiltonián popisující dva polovodičové pásy. Má tvar:

$$H_b^\tau = \sum_{\mathbf{k}} E_{e,\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\tau\dagger} a_{\mathbf{k}}^\tau + E_{h,\mathbf{k}} \beta_{-\mathbf{k}}^{\tau\dagger} \beta_{-\mathbf{k}}^\tau. \quad (2.34)$$

H_C^τ je hamiltonián popisující Coulombovskou interakci:

$$H_C^\tau = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{V_{\mathbf{q}}}{2} (\alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\tau\dagger} \alpha_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\tau\dagger} \alpha_{\mathbf{k}'}^\tau \alpha_{\mathbf{k}}^\tau + \beta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\tau\dagger} \beta_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\tau\dagger} \beta_{\mathbf{k}'}^\tau \beta_{\mathbf{k}}^\tau) - \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\mathbf{q}} \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\tau\dagger} \beta_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\tau\dagger} \beta_{\mathbf{k}'}^\tau \alpha_{\mathbf{k}}^\tau. \quad (2.35)$$

H_{int}^τ je hamiltonián interakce se světelným pulzem:

$$H_{int}^\tau = - \sum_{\mathbf{k}} d_{cv}^\tau \varepsilon_\pm^\tau(t) a_{\mathbf{k}}^{\tau\dagger} \beta_{-\mathbf{k}}^{\tau\dagger} + h.c.. \quad (2.36)$$

Index $\tau = -1, 1$ označuje jednotlivá údolí K^- resp. K^+ . $E_{e,k} = \hbar^2 k^2 / 2m_e + \tilde{E}_g$ a $E_{h,k} = \hbar^2 k^2 / 2m_h$ jsou disperzní relace elektronů resp. děr v TMD, kde k je velikost vlnového vektoru $k = |\mathbf{k}|$. $m_e, m_h > 0$ jsou elektronová resp. děrová efektivní

hmotnost. \tilde{E}_g je šířka zakázaného pásu polovodiče. $a_{\mathbf{k}}^\tau$ a $\beta_{-\mathbf{k}}^\tau$ jsou anihilační operátory elektronu, resp. díry v druhém kvantování s vlnovým vektorem \mathbf{k} v údolí τ . h.c. značí Hermitovsky sdružený operátor. Parametry m_e, m_h, \tilde{E}_g jsou různé pro 1sA a 1sB excitony, na druhou stranu jsou pro každý typ excitonu stejné pro obě údolí.

$V_{\mathbf{q}}$ je Fourierova transformace Rytova-Keldyshova potenciálu. První dva členy v Coulombovském hamiltoniánu 2.35 popisují odpudivou interakci mezi elektrony resp. mezi dírami navzájem. Třetí člen definuje elektron-děrovou Coulombickou interakci a je zodpovědný za formování excitonů. Teorie nepředpokládá Coulombickou interakci mezi nosiči z různých údolí, neboť ve srovnání s ostatními efekty je zanedbatelná.

V interakčním hamiltoniánu 2.36 vystupuje d_{cv}^τ , což je přechodový dipólový moment mezi valenčním a vodivostním pásem. $\varepsilon_\pm^\tau(t) = \varepsilon(t) \exp(\mp i\tau\omega t)$ je elektrické pole světelného pulzu (elektrické pole je reálné, protože 2.36 obsahuje ještě Hermitovsky sdružený člen). (\pm) v dolním argumentu zde rozlišuje jednotlivé kruhové polarizace světla. Zavedení pole obsahuje časově proměnou obálku pulzu $\varepsilon(t)$, ale v teorii uvažujeme aproximaci a dále počítáme pouze s efektivní střední hodnotou ε pole v pulzu. Abychom popsali experiment excitace a sondování, zavedeme celkové elektrické pole jako součet pole excitačního a pole sondovacího pulzu $\varepsilon = \varepsilon_p \exp(-i\omega_p t) + \varepsilon_t \exp(-i\omega_t t)$. Předpokládáme, že pole excitačního pulzu je mnohem silnější než pole sondovacího pulzu $\varepsilon_p \gg \varepsilon_t$, důsledkem čehož bude v energetickém posuvu excitonové hladiny závislost pouze na poli čerpacího pulzu ε_p .

Z analýzy symetrie hamiltoniánu vyplývá, že údolí K^- a K^+ vykazují vzájemnou antisymetrii v čase. Změníme-li směr toku času, vlastnosti údolí se prohodí. Indexem $\tau = -1, 1$ popisujeme tuto časovou antisymetrii údolí. Při rezonančním přechodu v aproximaci rotující vlny dává časová antisymetrie údolí vzniku optickým výběrovým pravidlům 1.2 a optickému Starkovu jevu v daném údolí. Pro nerezonanční přechody zapříčiní příspěvky od opačně rotujících vln optický Bloch-Siegertův jev v druhém z údolí.

Posuv energetických hladin excitonů je vypočten z řešení optických Blochových rovnic. V rovnicích se zavádí střední hodnota polarizace $P_{\mathbf{k}}^\tau(t) = \langle \beta_{-\mathbf{k}}^\tau \alpha_{\mathbf{k}}^\tau \rangle$, a elektronová a děrová populace $n_{\mathbf{k}}^\tau(t) = \langle \alpha_{\mathbf{k}}^{\tau\dagger} \alpha_{\mathbf{k}}^\tau \rangle = \langle \beta_{-\mathbf{k}}^{\tau\dagger} \beta_{-\mathbf{k}}^\tau \rangle$. Pro další výpočty předpokládáme celkovou neutralitu systému. Blochovy rovnice pro polovodiče TMD mají tvar:

$$\frac{\partial P_{\mathbf{k}}^\tau}{\partial t} = -ie_k^\tau P_{\mathbf{k}}^\tau - i(2n_{\mathbf{k}}^\tau - 1)\omega_{R,\mathbf{k}}^\tau, \quad (2.37)$$

$$\frac{\partial n_{\mathbf{k}}^\tau}{\partial t} = i(\omega_{R,\mathbf{k}}^\tau P_{\mathbf{k}}^{\tau*} - \omega_{R,\mathbf{k}}^{\tau*} P_{\mathbf{k}}^\tau), \quad (2.38)$$

kde $\hbar e_{\mathbf{k}}^\tau = \tilde{E}_g + \hbar^2 k^2 / 2m - 2 \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}}^\tau$ je efektivní energie. $m = m_e m_h / (m_e + m_h)$ je redukovaná hmotnost excitonu. $\omega_{R,\mathbf{k}} = (d_{cv}^\tau \varepsilon_\pm^\tau(t) + \sum_{\mathbf{q} \neq \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} P_{\mathbf{q}}^\tau) / \hbar$ představuje Rabiho frekvenci. Předmětem této diplomové práce je zejména experimentální studium excitonových posuvů. Proto zde plně odvození konečného výsledku teorie neuvádíme. Podrobnosti lze nalést v [15]. Řešením Blochových rovnic teorie odvodí výraz pro výsledný posuv excitonové hladiny:

$$\Delta E_{\pm}^{(1sA, 1sB)} = \frac{2 |d_{cv}| \varepsilon_p^2}{E_{(1sA, 1sB)} \mp \hbar\omega_p} \left[\rho_{1s} + \frac{\eta_{1s}}{E_{(1sA, 1sB)} \mp \hbar\omega_p} \right], \quad (2.39)$$

viz [15]. Je to složitější výsledek, než který jsme dostali z teorie uvažující pouze dvouhladinový model 2.26 resp. 2.31. (\pm) zde rozlišuje mezi Starkovým jevem (+) v jednom údolí a Bloch-Siegertovým jevem (−) v údolí druhém. Index $1s$ ve vzorci 2.39 znamená základní stav excitonu. η_{1s} a ρ_{1s} jsou konstanty získané ze znalosti tvarů orbitalů pro základní stav excitonu. Vztah pro energetický posuv bere v úvahu pásovou strukturu TMD a exciton-excitonovou interakci, která zejména pro WSe₂ činí okolo 20% resp. 10% z energetického posuvu excitonu pro Starkův jev v prvním resp. Bloch-Siegertův jev ve druhém údolí. Mimo dříve zmíněných aproximací je tento výsledek také zatížen nejistotou použitých konstant. Kupříkladu článek [29] uvádí energii zakázaného pásu $\tilde{E}_g \approx 1,67$ eV, kdežto jiný článek [30] stanovil tuto energii $\tilde{E}_g \approx 1,71$ eV. Pro vyčíslení vzorce 2.39 použijeme jejich průměr $\tilde{E}_g = 1,69$ eV.

Vztah pro energetický posuv 2.39 závisí na intenzitě pulzu $\approx \varepsilon_p^2$. Pro srovnání teoretických výsledků s experimentem je vhodnější používat směrnic κ závislosti energetického posuvu hladiny ΔE na intenzitě excitačního pulzu ε_p^2 . Směrnicí zadefinujeme vztahem:

$$\kappa_{\pm}^{1sA, 1sB} = \frac{\Delta E_{\pm}^{1sA, 1sB}}{\varepsilon_p^2}. \quad (2.40)$$

V tabulce jsou uvedeny teorií stanovené velikosti směrnic energetických posuvů excitonových hladin.

$\kappa_{\text{teorie}}[\text{eV} \cdot \text{\AA}^2/\text{V}^2]$	OS,1sA	BS,1sA	OS,1sB	BS,1sB
WSe ₂	33,6	13,5	12,7	6,5
MoS ₂	17,7	8,1	13,1	6,4

Tabulka 2.1: Teoretické hodnoty směrnic posuvu excitonových energií v závislosti na kvadrátu pole excitačního svazku. Hodnoty směrnic energetického posuvu κ byly stanoveny pomocí rovnice 2.40. Převzato z [15].

3. Parametry vzorků a laserových systémů

3.1 Charakterizace laserových systémů

3.1.1 Pharos

Zdrojem laserového záření pro měření energetického posuvu excitonových hladin pomocí koherentních optických jevů byl laser Pharos SP, 6 W (výrobce Light Conversion). Aktivním prostředím v laserovém oscilátoru a regenerativním zesilovači je krystal KGW dopovaný ytterbiem. Spektrum má střední vlnovou délku 1028 nm, maximální střední výkon laseru je 6 W. Generované pulzy mají délku trvání $\tau_{\text{FWHM}} < 190$ fs. Pro naše měření jsme využívali výkonu 3 W a opakovací frekvence 25 kHz, čemuž odpovídá energie v pulzu $E_{\text{pulzu}} \approx 120 \mu\text{J}$.

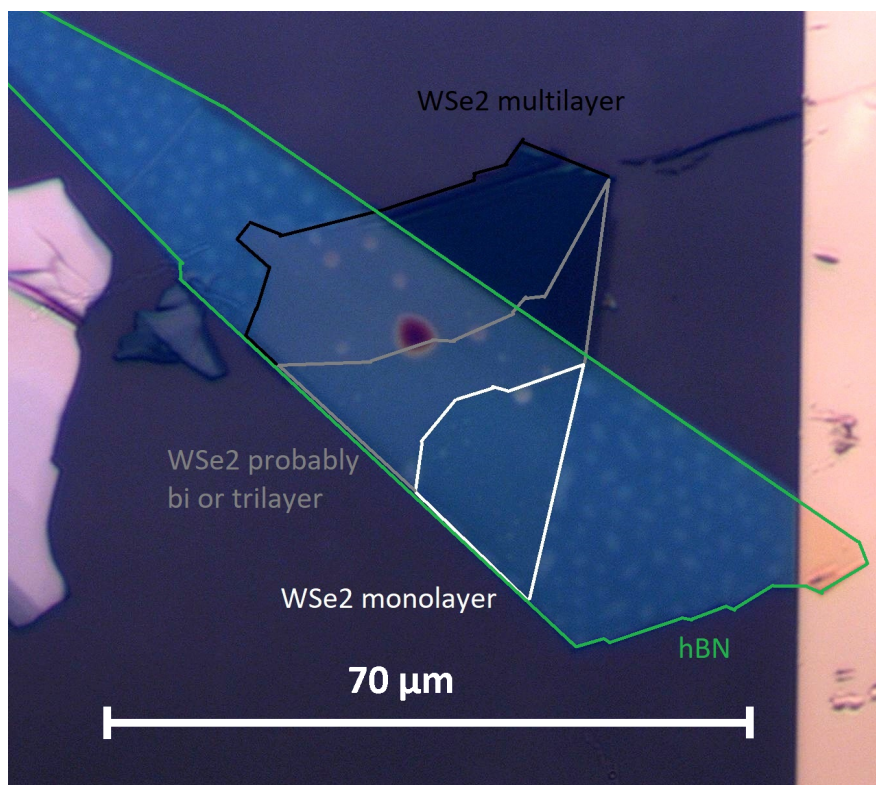
3.1.2 Rainbow

Při časově-rozlišených měřeních dynamiky excitonů a meziúrodného rozptylu v monovrstvě WSe₂ jsme jako zdroj laserového záření použili femtosekundový laserový oscilátor Rainbow (výrobce Spectra Physics), který využívá titanem dopovaný safírový krystal jako aktivní prostředí. Safírový krystal je čerpán druhou harmonickou frekvencí kontinuálního Nd:YLF laseru. Průměrný výkon laserového oscilátoru Rainbow je 520 mW, avšak systém pracuje v pulzním režimu. Oscilátor generuje pulzy s velmi krátkou časovou délkou okolo $\tau_{\text{FWHM}} \approx 6,5$ fs. Spektrum vygenerovaných pulzů je na obrázku (6.1). Opakovací frekvence laseru je 75 MHz, což spolu s průměrným výkonem dává maximální energii v pulzu $E_{\text{pulzu}} \approx 7$ nJ.

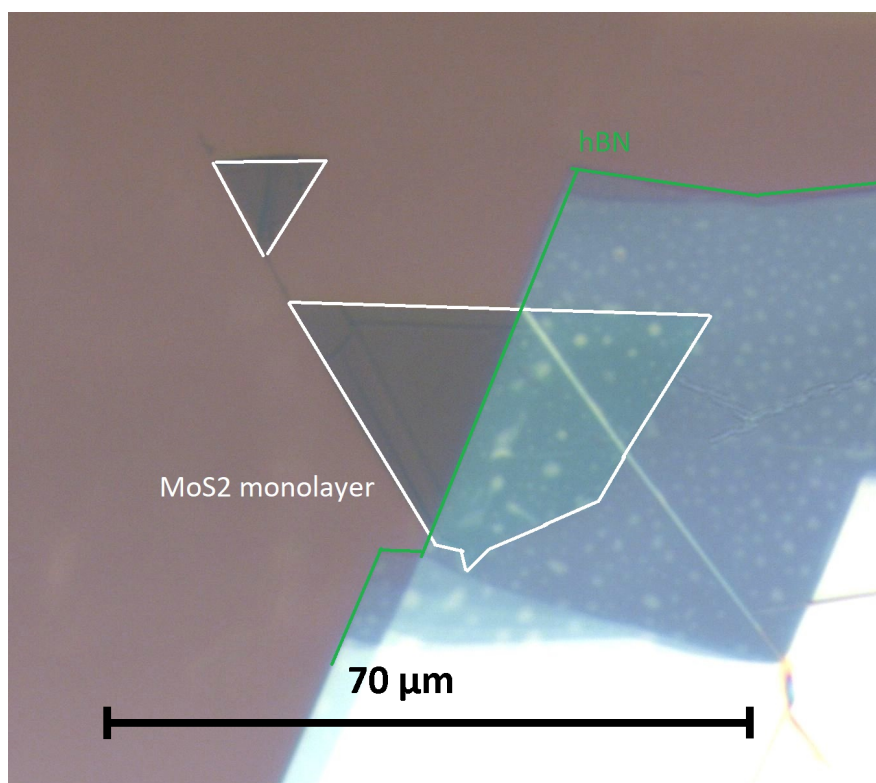
3.2 Příprava a parametry vzorků

Studované vzorky byly připraveny Dr. Miroslavem Bartošem z centra CEI-TEC v Brně mechanickou exfoliací z objemového krystalu za pomoci gelového filmu. Exfoliované vrstvy byly nanášeny na křemíkový substrát pokrytý 90nm SiO₂. Monovrstvy byly poté překryty vrstvou hexagonálního nitridu boritého hBN (z anglického hexagonal Boron Nitride), aby bylo zamezeno jejich degradaci při vystavení okolnímu vzduchu. hBN má šířku zakázaného pásu okolo ≈ 6 eV [31, 32] a neovlivňuje optické vlastnosti monovrstev TMD, protože jejich zakázaný pás je mnohem menší [29, 30].

Křemíkový substrát byl opatřen zlatými kontakty a souřadnicemi. Ty nám posloužily při lokalizaci polohy monovrstvy pomocí mikroskopu v experimentálních uspořádáních 5.1, 6.2. Na obrázcích (3.1) a (3.2) jsou snímky monovrstev pořízené optickým mikroskopem. Obrázek (3.1) přísluší vrstvě WSe₂, obrázek (3.2) zobrazuje vrstvu MoS₂.



Obrázek 3.1: Snímek monovrstvy WSe_2 na křemíkovém substrátu. Bílá barva označuje monovrstvu, šedě a černě jsou znázorněny vícevrstvy, zelená barva vymezuje hBN.



Obrázek 3.2: Snímek monovrstvy MoS_2 na křemíkovém substrátu. Bílá barva označuje monovrstvu, zelená barva vymezuje hBN.

4. Fotoluminiscenční měření

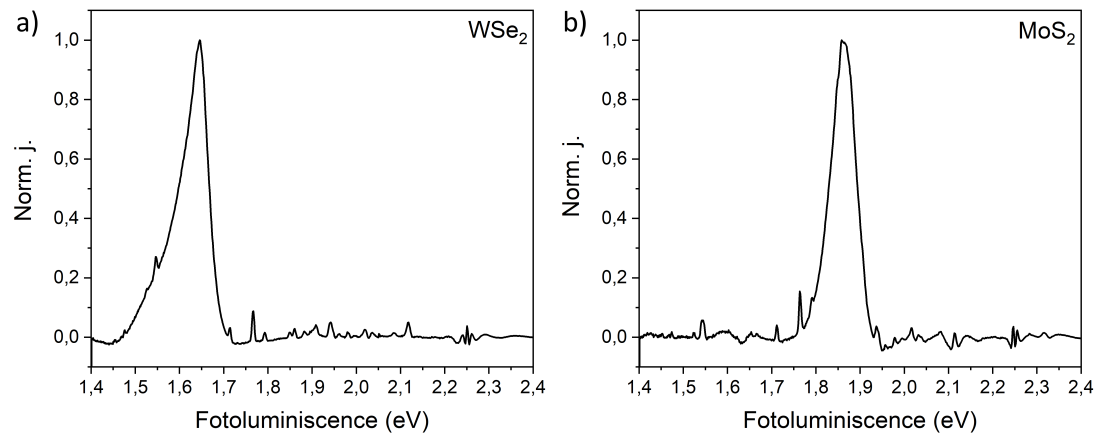
4.1 Fotoluminiscence WSe₂ a MoS₂

Změřili jsme fotoluminiscenci zkoumaných monovrstev TMD, jednak abychom ověřili, že skutečně pracujeme s monovrstvami, a také abychom charakterizovali jejich optické vlastnosti. Luminiscence odpovídá rekombinaci nosičů nebo excitonů. Pro excitaci fotoluminiscence jsme použili kontinuální diodově čerpaný pevnolátkový laser na vlnové délce 532 nm (DPSS 532 NL200). Na vzorek jsme svazek fokusovali stříbrným parabolickým zrcátkem $f = 50$ mm. Odražená spektra jsme zkolimovali achromatickou čočkou $f = 100$ mm a sfokusovali druhou achromatickou čočkou $f = 50$ mm do spektrografu Andor Shamrock 163 (výrobce Oxford Instruments plc), osazeného kamerou Andor iDus 420 (výrobce Oxford Instruments plc).

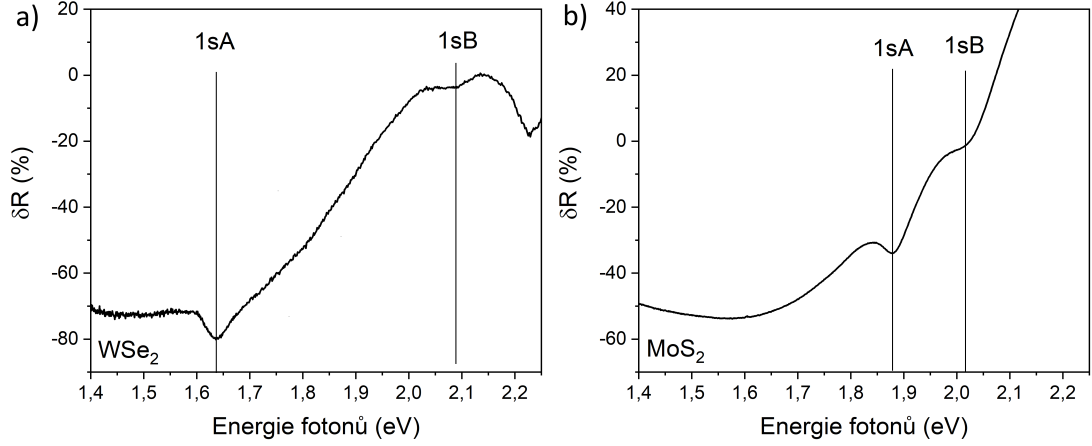
Změřená spektra fotoluminiscence jsou na obrázcích (4.1.a) a (4.1.b). Ve fotoluminiscenčních spektrech jsme identifikovali píky příslušící 1sA excitonům. Píky od 1sB excitonů nejsou ve fotoluminiscenčních spektrech patrná z důvodu rychlé relaxace excitonů do energeticky nejnižšího stavu 1sA excitonu, ze kterého posléze probíhá emise fotonů. Srovnáním poloh maxim píků s výsledky článku [33] pro monovrstvu WSe₂ a článku [3] pro monovrstvu MoS₂ jsme ověřili, že jsme skutečně měřili fotoluminiscenci monovrstev daných materiálů, jelikož pro vícevrstevné vrstvy dochází k červenému posuvu excitonového přechodu [3, 33].

Fotoluminiscence	Měřeno	Článek
WSe ₂	$(1,645 \pm 0,005)$ eV	1,65 eV
MoS ₂	$(1,863 \pm 0,005)$ eV	1,85 eV

Tabulka 4.1: Srovnání změřené fotoluminiscence monovrstev TMD s články [33] a [3]



Obrázek 4.1: Fotoluminiscence monovrstev TMD při osvětlení kontinuálním laserem na vlnové délce 532 nm.



Obrázek 4.2: Diferenciální odrazivost monovrstev WSe₂ (a) a MoS₂ (b).

4.2 Měření diferenciální odrazivosti

V experimentálním uspořádání (5.1) jsme změřili diferenciální odrazivosti studovaných vzorků:

$$\delta R = \frac{S_{\text{vzorek}}(\hbar\omega)}{S_{\text{probe}}(\hbar\omega)}. \quad (4.1)$$

$S_{\text{vzorek}}(\hbar\omega)$ je spektrum odražené ze vzorku a $S_{\text{probe}}(\hbar\omega)$ je spektrum sondovacího pulzu odražené mimo oblast vzorku. Změřené tvary diferenciální odrazivosti jsou na obrázcích (4.2.a) a (4.2.b). Na obrázcích vidíme již oba excitonové píky, viz [33, 3], nacházející se na pomalu proměnném pozadí pocházejícím od substrátu Si/SiO₂.

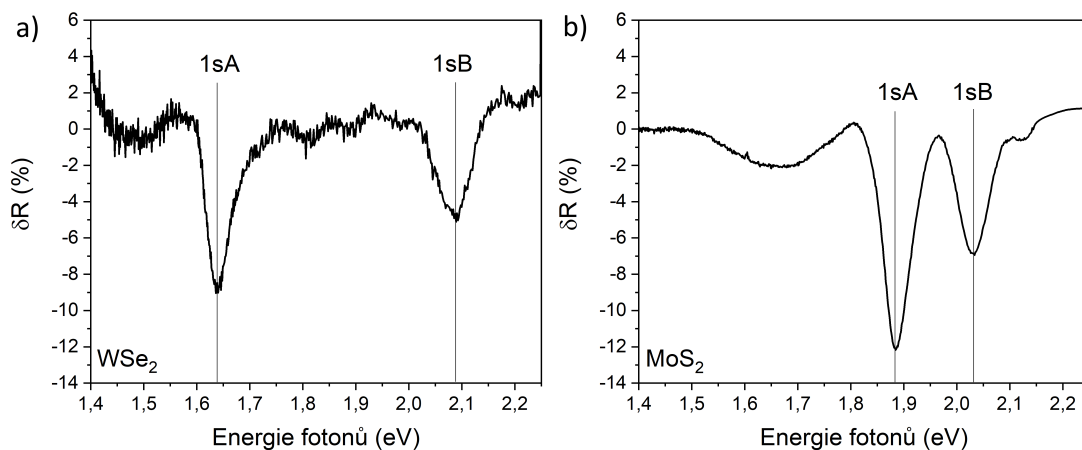
Po numerickém odfiltrování pozadí křemíkového substrátu jsme z obrázků (4.3.a) pro WSe₂ a (4.3.b) pro MoS₂ odečetli polohy maxim excitonových píků:

$$\begin{aligned} \tilde{E}_g^{\text{WSe}_2 \text{ 1sA}} &= (1,641 \pm 0,002) \text{ eV}, \\ \tilde{E}_g^{\text{WSe}_2 \text{ 1sB}} &= (2,089 \pm 0,002) \text{ eV}, \\ \tilde{E}_g^{\text{MoS}_2 \text{ 1sA}} &= (1,885 \pm 0,002) \text{ eV}, \\ \tilde{E}_g^{\text{MoS}_2 \text{ 1sB}} &= (2,032 \pm 0,002) \text{ eV}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

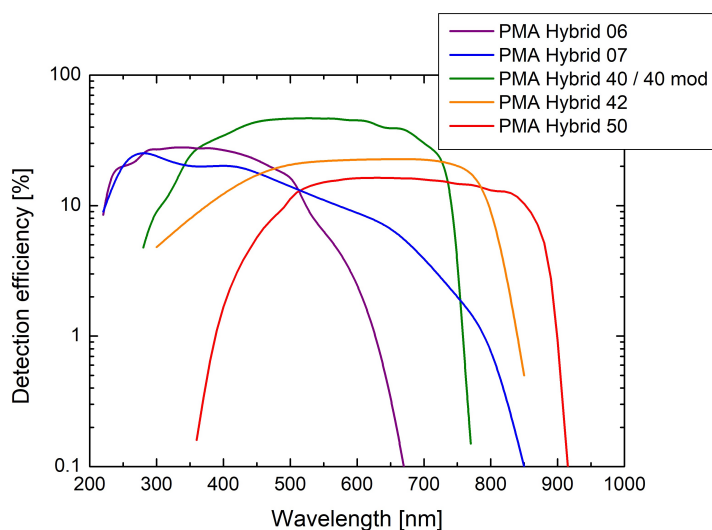
Všechny excitonové píky vykazují jistou asymetrii, která není způsobena numerickým odečtením pozadí substrátu. Asymetrie excitonových přechodů je popsána v teoretických člancích [34, 35] a v této práci se jí blíže věnujeme v sekci A.2.

4.3 Časově-rozlišená fotoluminiscenční mikroskopie

Abychom ověřili polohu a tvar monovrstev TMD, studovali jsme fotoluminiscenci vzorků mikroskopovou aparaturou. Použili jsme invertovaný konfokální ske-

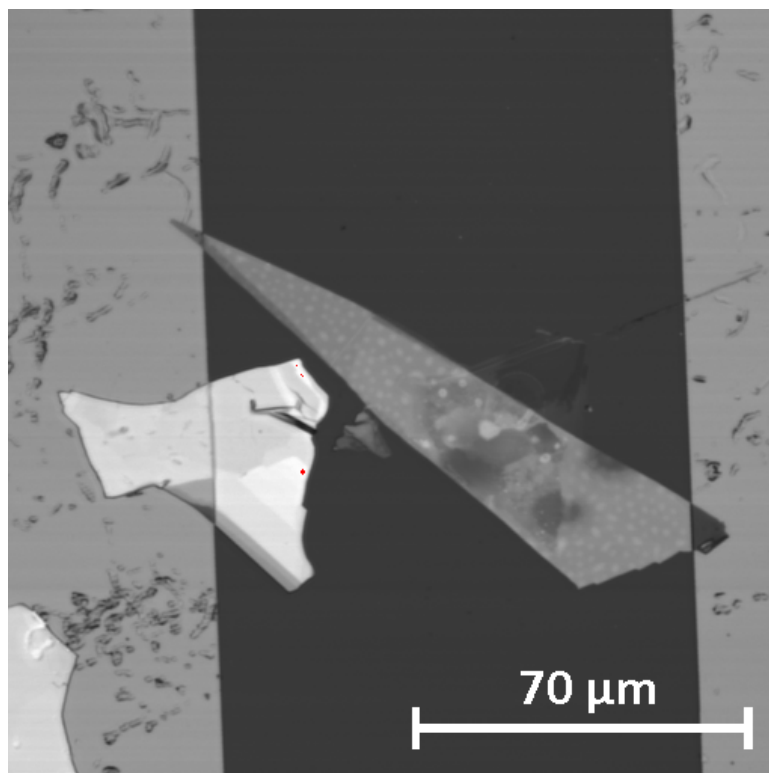


Obrázek 4.3: Diferenciální odrazivost monovrstev WSe₂ (a) a MoS₂ (b).

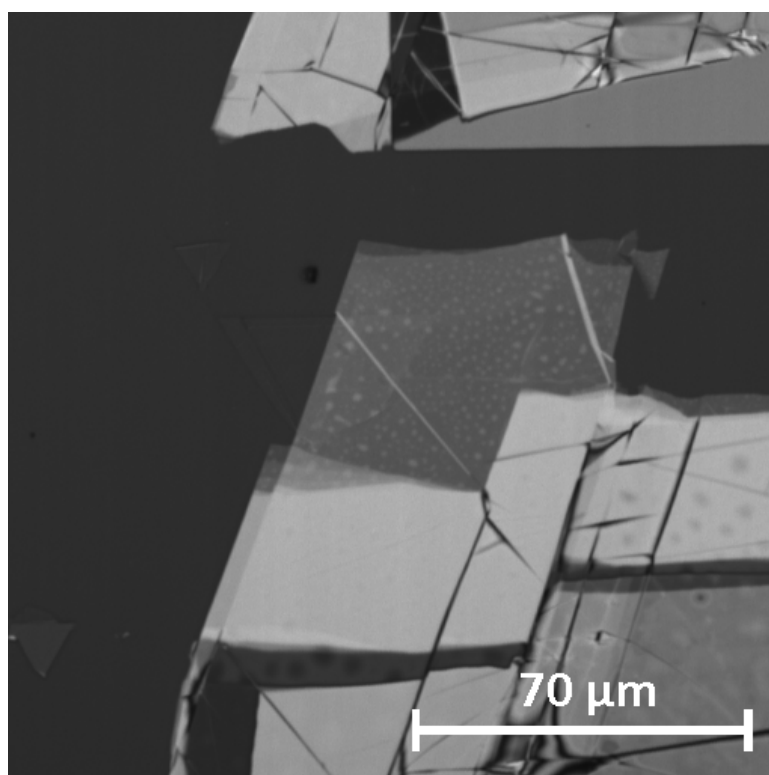


Obrázek 4.4: Účinnost detekce hybridního fotonásobiče PMA hybrid 40 (výrobce PicoQuant). Převzato z [36].

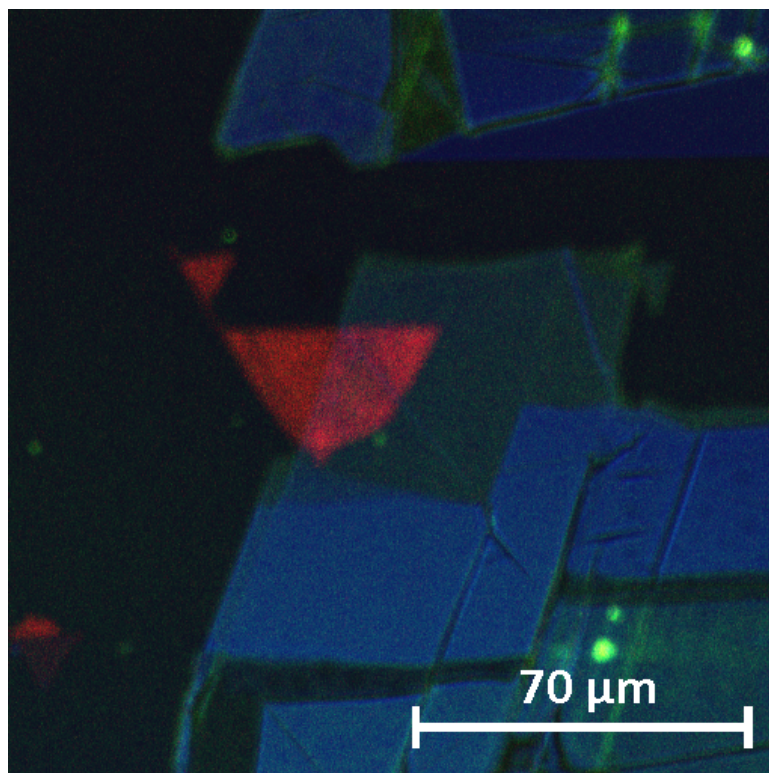
novací mikroskop Olympus IX83 opatřený scannerem FV2000. Při měření byl využit objektiv se zvětšením 20x, numerickou aperturou 0,75 a konfokální aperturou 200 μm . Mikroskop pracoval ve skenovacím režimu, fotoluminiscenční spektrum jsme vláknem přivedli na hybridní fotonásobiče PMA 40 (výrobce PicoQuant). Účinnost detekce fotonásobiče je na obrázku (4.4) označena zelenou křivkou. Před fotonásobiče jsme umístili spektrální filtry, pomocí nichž jsme na každém z nich detekovali jinou část spektra. Jako excitační svazek jsme použili čáru kontinuálního argonového laseru 488nm.



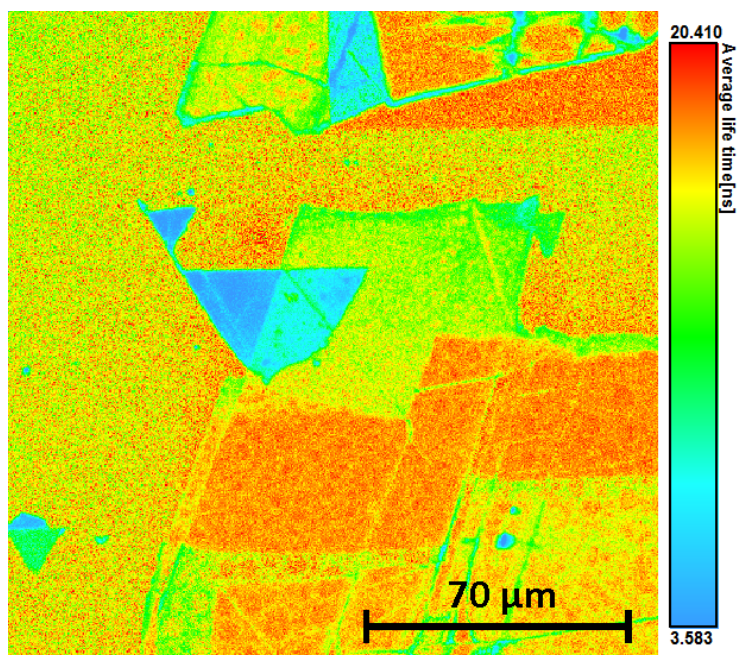
Obrázek 4.5: Obrázek monovrstvy WSe_2 pořízený v reflexní geometrii mikroskopu.



Obrázek 4.6: Obrázek monovrstvy MoS_2 pořízený v reflexní geometrii mikroskopu.



Obrázek 4.7: Mikroskopický snímek spektrálně rozlišené a časově integrované luminescence monovrstvy MoS₂. Modře jsou označeny vlnové délky 480 – 495nm, zeleně 575 – 620nm a červeně 655 – 755nm.



Obrázek 4.8: Mapa doby doznívání luminescence v okolí vzorku MoS₂. Detekováno bylo spektrum v celém rozsahu citlivosti hybridního fotonásobiče PMA 40 (výrobce PicoQuant).

4.3.1 Monovrstva WSe₂

Fotoluminiscenci monovrstvy jsme očekávali na vlnové délce okolo 750 nm, kde jsme ji detekovali při předchozích měřeních časově integrované fotoluminiscence (4.1.a). Nyní jsme však žádnou fotoluminiscenci nenaměřili. S největší pravděpodobností to bylo zapříčiněno křivkou citlivosti fotonásobičů, která prudce klesá okolo 750 nm. Po odstranění spektrálních filtrů jsme pořídili obraz okolí monovrstvy (4.5).

4.3.2 Monovrstva MoS₂

Nejprve jsme pořídili mikroskopický snímek oblasti, kde by se měla nacházet monovrstva MoS₂. Snímek je na obrázku (4.6).

Monovrstva MoS₂ vykazuje fotoluminiscenci okolo 650 nm (4.1.b). Mikroskopický snímek fotoluminiscence je na obrázku (4.7). Použili jsme spektrální filtry, abychom od sebe dokázali rozlišit jednotlivé oblasti podle jejich fotoluminiscenčního spektra. Modře jsou označeny vlnové délky 480–495 nm, zeleně jsme označili vlnové délky 575–620 nm a červeně fotoluminiscují vlnové délky 655–755 nm.

Ze snímku (4.7) můžeme s jistotou říci, že červená oblast je jednoznačně monovrstva MoS₂. Dále jsme monovrstvu podrobili měření časového doznívání fotoluminiscence. Pro měření jsme použili časově korelované sčítání jednotlivých fotonů TCSPC (z anglického Time Correlated Single Photon Counting). Na snímku (4.8) pořízeného touto metodou vidíme barevně odlišené střední časy doznívání (dohasínání) luminiscence:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int \tau f(\tau) d\tau}{\int f(\tau) d\tau}, \quad (4.3)$$

kde $f(\tau)$ je obecná funkce doznívání fotoluminiscence. Ze snímku můžeme říci, že se oblast s monovrstvou velmi liší i ve střední době doznívání fotoluminiscence. Bohužel doba doznívání fotoluminiscence monovrstvy byla mnohem rychlejší než-li odezvovala funkce hybridního fotonásobiče $\langle \tau \rangle \ll 1$ ns a tímto měřicím uspořádáním jsme nemohli rekombinační čas monovrstvy určit.

5. Měření energetického posuvu excitonových hladin pomocí optických koherentních jevů

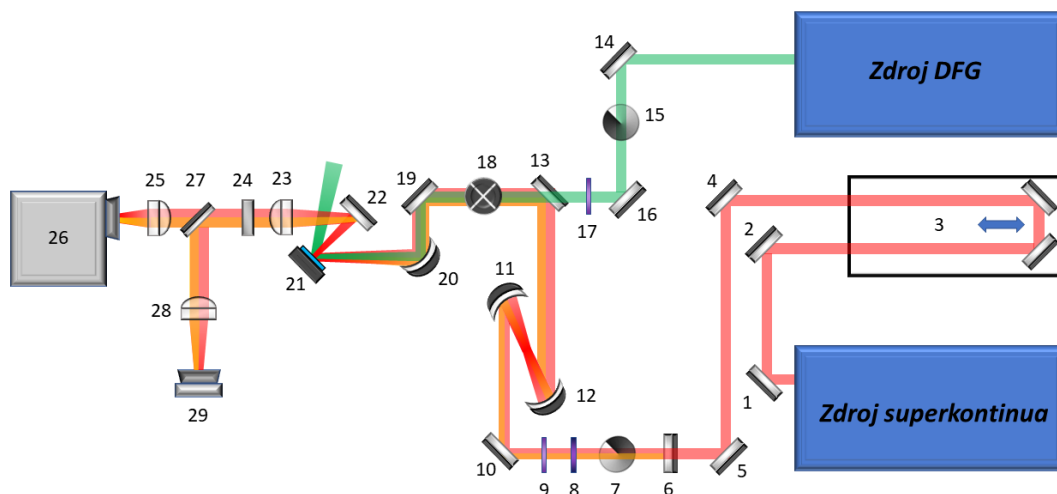
5.1 Stavba experimentálního uspořádání

Pro měření jsme využili experimentální uspořádání metody excitace a sondování. Použité experimentální uspořádání je zobrazené na obrázku (5.1). Měřili jsme spektra sondovacího svazku odraženého od vzorku (21) pomocí spektrografu (26) v závislosti na vzájemném zpoždění excitačního a sondovacího pulzu t , které bylo kontrolováno optickou zpoždovací dráhou. Spektra byla měřena pro různé kombinace kruhových polarizací excitačního a sondovacího pulzu kontrolované širokopásmovými čtvrtvlnnými destičkami.

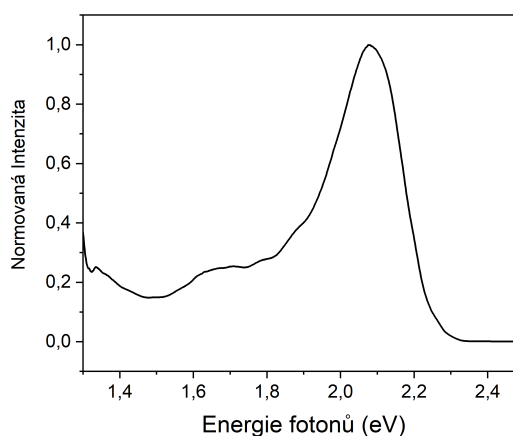
Protože jsme pracovali s pulzy v infračervené a viditelné oblasti spektra, v experimentálním uspořádání (5.1) jsme používali odrazná zrcátka se stříbrným pokrytím.

Sondovací svazek v obrázku (5.1) označujeme červenou barvou. Jako sondovací svazek bylo použito superkontinuum generované v 2mm širokém krystalu safíru laserem Pharos 3.1.1. Rozsah spektra superkontinua činil 1,3 – 2,25 eV, na jeho tvar lze nahlédnout v obrázku (5.2).

Za zdrojem jsme si pomocí dvou zrcátek (1) a (2) přivedli svazek superkontinua na zpoždovací dráhu (3). Zpoždovací dráha byla tvořena lineární posuvnou dráhou, jejíž poloha byla kontrolována počítačem s přesností $1\ \mu\text{m}$, a dvěma stříbrnými zrcátky. Ze zpoždovací dráhy jsme si svazek odrazili dvěma zrcátky (4) a (5) na kontinuálně proměnný metalický neutrální optický filtr NDC-50C-2 (7). Používali jsme záměrně malé intenzity superkontinua, abychom neovlivnili excitonovou dynamiku vzorku. Filtrem (7) jsme odrazili 99% příchozí intenzity zpět. Odražený svazek, v obrázku (5.1) označený oranžově, nám pomohl zvýšit poměr signál/šum experimentu. Svazek jsme si odrazili pomocí stříbrného zrcátka (6) ve směru odchýleném od původního svazku o malý úhel α . Dále jsme umístili do uspořádání achromatickou čtvrtvlnnou destičku 600 – 950 nm (9), pomocí níž jsme ovládali polarizaci sondovacího svazku. V experimentálním uspořádání se ještě nacházela achromatická půlvlnná destička 600 – 950 nm (8). Ta sem byla zakomponována pro měření generace vysokých harmonických frekvencí TMD, jež nejsou předmětem této práce, a která vyžadovala pouze malé úpravy setupu 5.1. Abychom dokázali patřičně zmenšit stopu sondovacího svazku na vzorku (21), bylo nutné jeho šířku a divergenci před fokusací upravit tak, aby ohnisko vzniklo ve stejné rovině jako ohnisko infračerveného excitačního svazku. K tomu jsme použili teleskop sestavený ze dvou stříbrných sférických zrcátek (11) a (12). Na teleskop jsme si svazky přivedli odrazem na stříbrném zrcátku (10). První ze sférických zrcátek teleskopu (11) mělo ohniskovou vzdálenost rovnou 150 mm, druhé zrcátko (12) mělo ohniskovou vzdálenost 75 mm. Za teleskopem jsme si pomocí planárního stříbrného zrcátka (13) odrazili sondovací svazek rovnoběžně s excitačním svazkem. Zrcátkem (13) jsme odrazili i repliku sondovacího svazku, ta se však nešířila s těmito svazky rovnoběžně.



Obrázek 5.1: Schématické znázornění experimentálního uspořádání excitace a sondování pro měření energetického posuvu excitonových hladin. (1), (2), (4), (5), (6), (10), (13), (14), (16), (19), (22) stříbrné zrcátko, (3) zpožďovací dráha jejíž poloha je kontrolována počítačem s přesností $1 \mu\text{m}$ osazená dvěma stříbrnými zrcátky, (7) kontinuálně proměnný metalický neutrální optický filtr NDC-50C-2 (výrobce Thorlabs), (8) achromatická půlvlnná destička $600 - 950 \text{ nm}$ (výrobce Newport), (9) achromatická čtvrtvlnná destička $600 - 950 \text{ nm}$ (výrobce Newport), (11) stříbrné duté kulové zrcátko $f = 150 \text{ mm}$, (12) stříbrné duté kulové zrcátko $f = 75 \text{ mm}$, (15) kontinuálně proměnný metalický neutrální optický filtr NDC-50C-2 (výrobce Thorlabs), (17) achromatická čtvrtvlnná destička $1100 - 2000 \text{ nm}$ (výrobce Thorlabs), (18) periskop sestavený ze dvou stříbrných zrcátek, výška 30 mm , (20) stříbrné parabolické zrcátko $f = 50 \text{ mm}$, (21) vzorek umístěný na 3D posuvu, (23) achromatická čočka $f = 100 \text{ mm}$, (24) odrazný ND filtr 2,0 (výrobce Thorlabs), (25) achromatická čočka $f = 50 \text{ mm}$, (26) spektrograf Andor Shamrock 163 (výrobce Oxford Instruments plc), detekce kamerou Andor iDus 420 (výrobce Oxford Instruments plc), (27) sklopné stříbrné zrcátko, (28) achromatická čočka $f = 300 \text{ mm}$, (29) CCD kamera DCU223M (výrobce Thorlabs).



Obrázek 5.2: Spektrum sondovacího superkontinua odražené od substrátu.

Excitační svazek rovněž pocházel ze stejného laseru, jednalo se o rozdílovou frekvenci pocházející z výstupu z nekolineárního optického parametrického zesilovače a základního výstupu z laseru Pharos 3.1.1 s centrální energií fotonů 0,62 eV a délkou pulzů $\tau_{\text{FWHM}}^{\text{pump}} \approx 38$ fs [37]. Explicitní tvar excitačního spektra nebyl důležitý, podstatné pouze bylo, že excitonovou dynamiku excitoval silně nerezonantně. Excitační svazek jsme v experimentálním uspořádání (5.1) označili zelenou barvou. Za parametrickým zesilovačem jsme využili dvou planárních stříbrných zrcátek (14) a (16) a excitační svazek jsme si odrazili kolimovaně se sondovacím svazkem. Při experimentu bylo nutné kontrolovat intenzitu excitačního svazku, proto jsme mezi zrcátka (14) a (16) umístili kontinuálně proměnný metalický neutrální optický filtr NDC-50C-2 (15) na elektrickém otáčivém posuvu. Pro kontrolu točivosti polarizace excitačního svazku jsme umístili achromatickou čtvrtvlnnou destičku 1100 – 2000 nm (17) mezi zrcátka (16) a (13).

Jelikož na metalických zrcadlech dochází při dopadu světelné vlny pod nenulovým úhlem dopadu k fázovému posuvu mezi s- a p- složkami polarizace [38, 39, 40], kruhová polarizace se po jednom či více odrazech změní v obecnou eliptickou polarizaci. Abychom tento jev vykompenzovali, přidali jsme do experimentálního uspořádání periskop, který zajistil vzájemnou záměnu mezi s- a p- polarizacemi pro dvě dvojice odrazů, které se nacházely mezi půlvlnnou destičkou a vzorkem. Tímto způsobem se nám podařilo významně zlepšit kvalitu kruhové polarizace obou svazků v místě vzorku. Do cesty zkolimovaným svazkům za zrcátkem (13) jsme postavili neprve teleskop (18) sestávající ze dvou z 2 stříbrných zrcátek. Vzdálenost těchto dvou zrcadel nebyla stěžejní, v našem uspořádání činila okolo 3 cm. Za teleskopem následovalo třetí (19) ze sady čtyř stříbrných zrcadel. Za ním jsme již fokusovali svazky na vzorek (21) stříbrným parabolickým zrcadlem (20) s ohniskovou vzdáleností 50 mm. Protože excitační a sondovací svazek byly vzájemně kolineární, jen byly vůči sobě prostorově posunuty, fokusovaly se na vzorek do stejného ohniska. Směry šíření svazků po fokusaci na vzorek mezi sebou svíraly úhel, to nazýváme nekolineární fokusací. Tato geometrie nám umožnila sbírat signál pouze ze sondovacího svazku. Odstanili jsme tak šum, jež by do měření vnášelo spektrum generované excitačním pulzem (3. harmonická frekvence). Do společného ohniska bylo zapotřebí vložit vzorek, jeho přesnou polohu jsme nastavili 3D posuvem. Replika sondovacího svazku se před fokusací nešířila se zbylými dvěma svazky kolineárně, proto její ohnisko po fokusaci bylo na jiném místě než společná ohniska excitačního a sondovacího svazku. To bylo naším záměrem. Potřebovali jsme sebrat odraz repliky sondovacího svazku spolu s odrazem původního sondovacího svazku pomocí stříbrného zrcátka (22), ale zároveň jsme chtěli aby spektrum repliky nebylo ovlivněno excitačním svazkem nebo chováním vzorku.

Plankonvexní achromatickou čočkou s ohniskovou vzdáleností 100 mm (23) jsme signální svazky nejprve zkolimovali a druhou plankonvexní achromatickou čočkou (25) s ohniskovou vzdáleností 50 mm sfokusovali do spektrografu Andor Shamrock 163 (26). Před spektrografem (26) bylo nutné intenzitu odražených sondovacích svazků nejprve ztlumit, abychom nepřesvětlili kameru spektrografu, Andor iDus 420. Do zkolimovaných sondovacích svazků mezi čočkami (23) a (25) jsme umístili odrazný ND filtr 2,0.

Pro snadnější nalezení vzorku monovrstvy TMD na substrátu jsme opatřili experimentální uspořádání ještě optickým mikroskopem. Ten byl používán pouze

před začátkem měření. Do kolimovaných svazků mezi čočkami (23) a (25) jsme umístili sklopné planární stříbrné zrcátko (27). Odražené svazky jsme fokusovali achromatickou čočkou $f = 300\text{ mm}$ (28) na CCD kameru DCU223M (29), která sloužila ke zobrazení osvětlené oblasti vzorku. Abychom dosáhli homogenního osvětlení větší části vzorku, umístili jsme do sondovacího svazku před vzorek kruhovou aperturu s průměrem 75 mikrometrů.

5.2 Postup při měření

Nejprve jsme ověřili kvalitu kruhové polarizace excitačního a sondovacího svazku. Za čtvrtvlnné destičky (9) a (17) jsme umístili Glen-laser polarizátor. Detektorem optického výkonu S401C (výrobce Thorlabs) jsme měřili výkon svazku prošlý polarizátorem v závislosti na otočení polarizátoru. Pro dokonalou kruhovou polarizaci bychom očekávali výkon nezávislý na otočení polarizátoru. Vlivem neúplné kompenzace fázového posuvu získaného při odrazech na kovových zrcátkách (18), (19) a (20) [38, 39, 40] jsme naměřili maximum prošlého výkonu I_{\max} a minimum výkonu I_{\min} při relativním pootočení polarizátoru o 90° vůči poloze maxima. Při otočení o 180° jsme našli symetrické stejně veliké maximum a minimum. Usuzujeme tedy, že máme eliptickou polarizaci. Elipticky polarizované světlo lze rozložit na součet dvou opačných kruhových polarizací [38, 39, 40]. Pro intenzity těchto dvou kruhových polarizací platí vztahy:

$$\begin{aligned} I_{\sigma^+} &:= \left(\frac{\sqrt{I_{\max}} - \sqrt{I_{\min}}}{\sqrt{2}} \right)^2, \\ I_{\sigma^-} &:= \left(\frac{\sqrt{I_{\max}} + \sqrt{I_{\min}}}{\sqrt{2}} \right)^2. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Rovnice byly odvozeny z definic kruhových polarizací. Vztahy 5.1 jsme uvedli jako definice, protože polarizátorem a detektorem optického výkonu nezměříme fázový posun mezi vlnami kolmých lineárních polarizací, nemůžeme tak tímto měřením rozlišit mezi pravotočivou a levotočivou polarizací. Polarizace jsme rozlišili pomocí směru rychlé osy čtvrtvlnné destičky a známé orientace lineární polarizace před destičkou. Pro vyhodnocení kvality polarizace jsme si zavedli poměr:

$$Q_i := \frac{I_{\sigma^-,i}}{I_{\sigma^+,i}}, \quad (5.2)$$

kde jsme použili zkratku $i = \text{excitační, sondovací}$. Čím větší poměr pro daný svazek změříme, tím kvalitnější kruhovou polarizaci svazek má. Pro excitační a sondovací svazek jsme získali následující poměry kvalit polarizací:

$$\begin{aligned} Q_{\text{excitační}} &= 60,3; \\ Q_{\text{sondovací}} &= 36,7. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Poměry byly pro oba svazky velmi vysoké, z čehož jsme usoudili, že jsme v experimentálním uspořádání měli velmi kvalitní kruhové polarizace.

Pro průběh měření bylo zapotřebí definovaně a vždy stejně otáčet jednou z čtvrtvlnných destiček. Destičku (17) jsme vybavili elektrickým posuvem.

Pro lokalizaci vzorku na substrátu jsme zakryli excitační svazek, nasadili magnetické sklopné zrcátko (27) a sfokusovali sondovací svazek na střed kamery (29). Následně jsme umístili stínítko s otvorem o velikosti několika desítek μm do oblasti mezi teleskop (18) a zrcátko (13) tak, aby otvorem procházela část sondovacího svazku. Malý otvor mnohonásobně zvětšil stopu sondovacího svazku na vzorku (21) a osvětlil jej. Dle potřeby jsme vyměnili nebo odstranili odrazný ND filtr (24). Při správném nastavení čoček (23) a (28) jsme viděli obraz povrchu substrátu. Obraz bylo možné zaostřit pomocí 3D posuvu na němž byl uchycen substrát se vzorkem (21) či pomocí pohybu kamery vůči zobrazovací čočce. Obraz monovrstvy jsme 3D posunem dostali na střed obrazovky, kde před tím bylo ohnisko sondovacího svazku. Přesnou polohu vzorku jsme doladili pomocí signálu ze spektrografu po návratu k původnímu uspořádání.

Zda-li byl vzorek v ohnisku jsme ověřili změřením diferenciální odrazivosti δR , která označuje podíl $S_{\text{vzorek}}/S_{\text{probe}}$ odraženého spektra sondovacího svazku ze vzorku S_{vzorek} a odraženého spektra z místa mimo vzorek S_{probe} . Diferenciální odrazivost jsme porovnali s předchozími měřeními na těchto materiálech [17, 14, 30]. Toto srovnání ukázalo velice dobrou shodu energie fotonů píků v naměřené diferenciální reflektivitě (4.2) s očekávanými hodnotami energií excitonových rezonancí v obou studovaných materiálech.

Objasněme nyní důvod, proč jsme detekovali i repliku sondovacího svazku. Během měření kolísal výkon laseru Pharos 3.1.1. To byl nežádoucí jev pro měření. Výkonovou nestabilitu zdrojového laseru jsme odstranili podělením signálního sondovacího svazku (v obrázku (5.1) označeného červeně) jeho replikou (v obrázku (5.1) označenou oranžově). Měření obou spekter zároveň probíhala s využitím multitrack režimu CCD detektoru, který umožňuje snímat několik spekter, která jsou na detektoru navzájem vertikálně posunutá. Podíl těchto spekter nebyl citlivý na výkonové výkyvy laseru, protože výkon obou spekter kolísal v čase stejně. Zdůrazněme, že vlivem různé intenzity zmíněných sondovacích svazků nebyl jejich podíl roven 1.

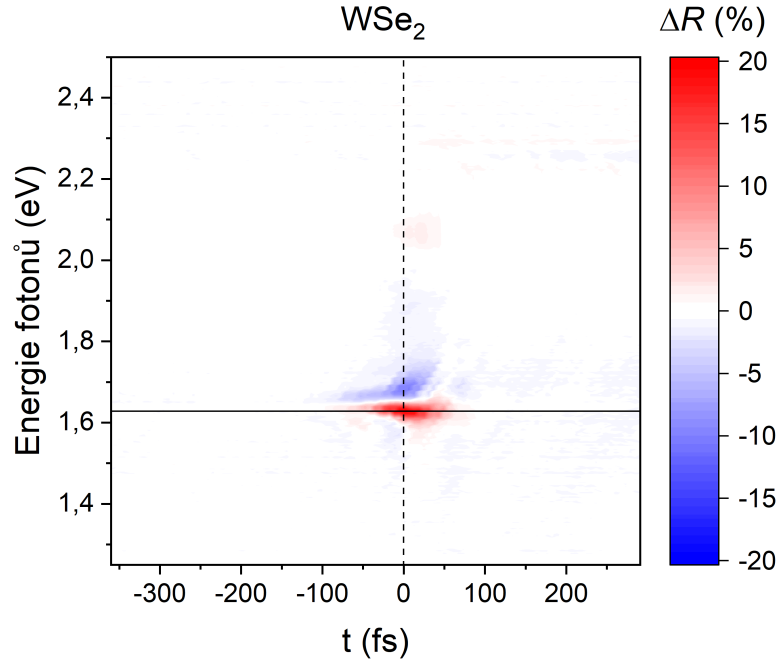
Měření samotné probíhalo tak, že jsme pomocí širokospektrálních čtvrtvlnných destiček (17) a (9) nastavili kombinaci polarizace excitačního a sondovacího svazku, pro které jsme chtěli změřit energetický posuv excitonových hladin. Umístili jsme detektor optického výkonu S401C (výrobce Thorlabs) mezi zrcátko (13) a periskop (18), zakryli sondovací svazek, a změřili výkon excitačního svazku. Po odstranění detektoru optického výkonu a odkrytí sondovacího svazku jsme posouvali dráhou (3) a měřili spektra pomocí spektrografu (26).

5.3 Výsledky měření

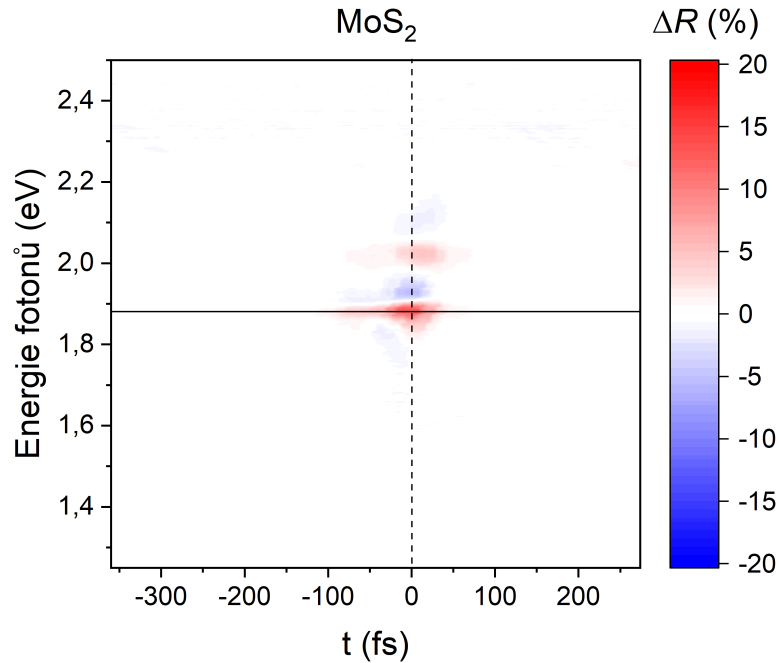
Ze spekter S změřených ve vzájemném časovém zpoždění pulzů t jsme spočetli přechodnou změnu odrazivosti:

$$\Delta R(t, \hbar\omega) := \frac{S(t, \hbar\omega) - S(-\infty, \hbar\omega)}{S(-\infty, \hbar\omega)}. \quad (5.4)$$

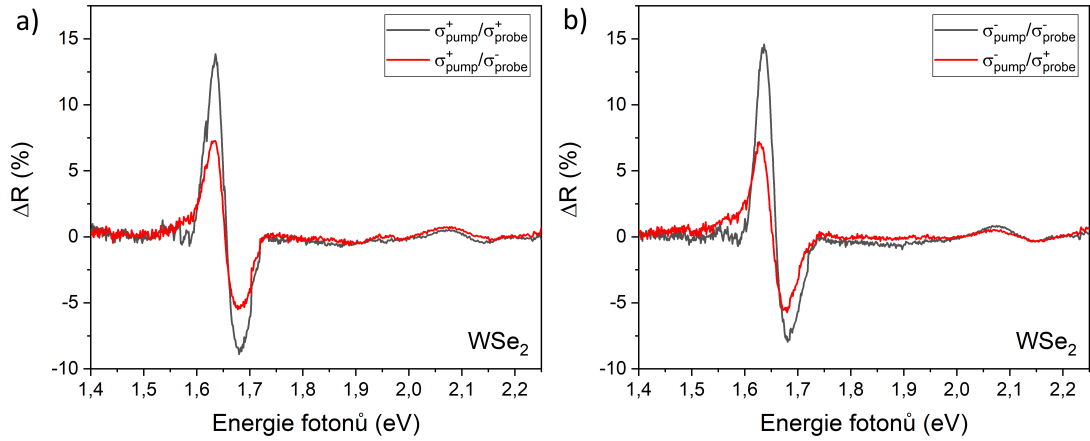
V čase $-\infty$ dopadal na vzorek sondovací svazek mnohem dříve než excitační. Jako $S(-\infty, \hbar\omega)$ jsme považovali průměr několika prních změřených spekter s negativním časovým zpožděním sondovacího svazku.



Obrázek 5.3: Přechodná změna odrazivosti monovrstvy WSe_2 měřená při stejné kruhové polarizaci excitačního a sondovacího pulzu $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^+$ v závislosti na vzájemném časovém zpoždění excitačního a sondovacího pulzu. Závislost byla změřena při intenzitě excitačního svazku v monovrstvě $I_{\text{vzorek}} = (28,1 \pm 2,3) \text{ GW/cm}^2$, určené pomocí A.10.



Obrázek 5.4: Přechodná změna odrazivosti monovrstvy WSe_2 měřená při souhlasné polarizaci excitačního a sondovacího svazku $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^+$ v závislosti na vzájemném časovém zpoždění excitačního a sondovacího svazku. Závislost byla změřena při intenzitě excitačního svazku v monovrstvě $I_{\text{vzorek}} = (41,5 \pm 2,5) \text{ GW/cm}^2$, určené pomocí A.10.



Obrázek 5.5: Srovnání všech 4 možných kombinací kruhových polarizací excitačního a sondovacího svazku při měření dynamiky excitonových hladin monovrstev TMD. Data byla měřena při excitační intenzitě $I_{\text{vzorek}} = (5,86 \pm 0,56) \text{ GW/cm}^2$. Za nulové časové zpoždění jsme zvolili čas s maximem přechodné změny odrazivosti. Shodné polarizace excitačního svazku $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^+$, $\sigma_{\text{pump}}^-/\sigma_{\text{probe}}^-$ jsou označeny černě, opačné polarizace $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^-$ a $\sigma_{\text{pump}}^-/\sigma_{\text{probe}}^+$ jsou označeny červeně.

V přechodné změně odrazivosti jsme zkompenzovali závislost doby příchodu různých spektrálních komponent sondovacího svazku metodou A.1.

Příklady tvarů přechodné změny odrazivosti pro materiál WSe₂ a MoS₂ jsou uvedeny v grafech (5.3) resp. (5.4). Špičkovou hodnotu intenzity excitačního svazku dopadající na vzorek jsme určili postupem popsáním v A.3.1.

Spektra jsme měřili v závislosti na vlnových délkách, avšak pro další analýzu jsme přešli k energetické reprezentaci. Tento přechod $\lambda \rightarrow \hbar\omega$ jsme mohli beztržně provést v podílu $S(t, \hbar\omega)/S(-\infty, \hbar\omega)$, viz. 5.4, neboť tento podíl je v relativních jednotkách. Po přechodu se nám jen přeškálovala osa energií a naměřené hodnoty relativní změny odrazivosti měly od sebe neekvivalentní vzdálenost na nové ose energií odražených fotonů.

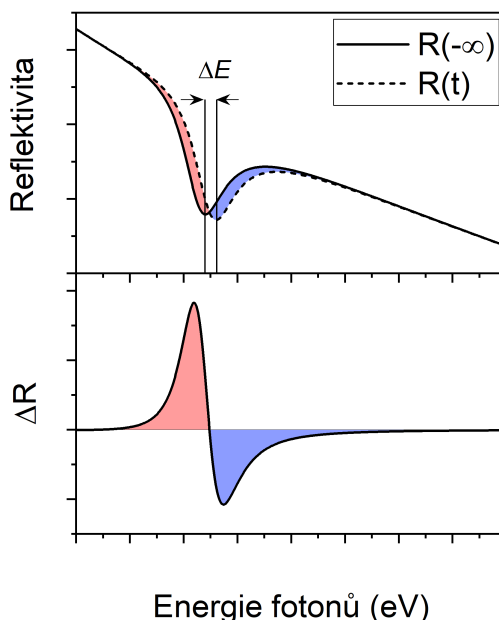
Experimentálně jsme ověřili, že přechodná změna odrazivosti se chová konzistentně se změnou kombinace polarizací svazků, a že změřený signál není jen artefaktem měřicí soustavy. Do grafů (5.5.a) a (5.5.b) jsme vynesli tvary přechodné změny odrazivosti pro materiál WSe₂ ve vzájemném časovém zpoždění $t = 0 \text{ fs}$ pro 4 různé kombinace polarizací excitačního a sondovacího svazku. Referenční hodnotu nulového vzájemného zpoždění pulzů jsme zvolili tak, aby v něm přechodná změny odrazivosti nabývala svého maxima. Pro souhlasné kruhové točivosti $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^+$, $\sigma_{\text{pump}}^-/\sigma_{\text{probe}}^-$ jsme dostali stejné přechodné změny odrazivosti. Obdobně pro opačné polarizace $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^-$ a $\sigma_{\text{pump}}^-/\sigma_{\text{probe}}^+$ jsme dostali shodné chování přechodné změny odrazivosti. Dále jsme již měřili s kombinacemi polarizací $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^+$ a $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^-$.

5.4 Zpracování výsledků

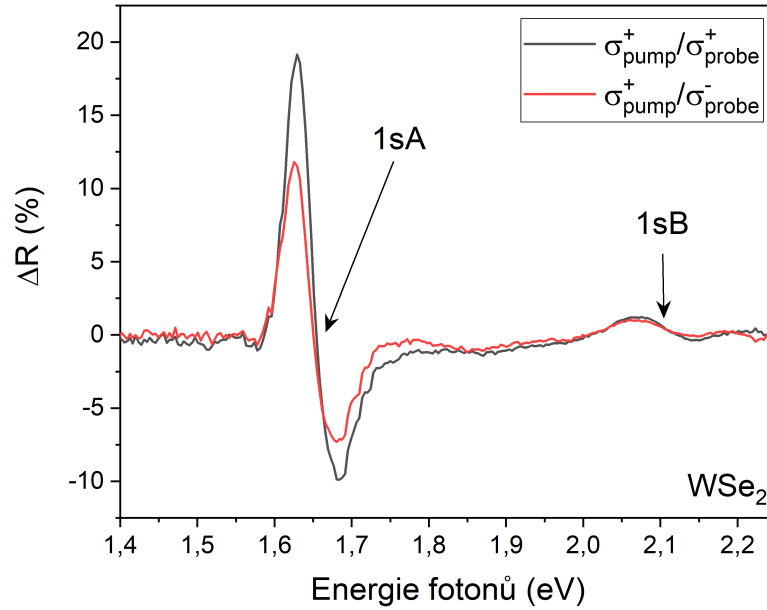
Tvar přechodné změny odrazivosti lze vysvětlit pomocí ilustračního obrázku (5.6). Plná čára v horní části obrázku je excitonový pík na pozadí od substrátu. Čárkovaná čára je excitonový pík, který se na pozadí od substrátu posunul o ΔE vlivem excitačního záření. Předpokládáme, že tvar excitonového píku se při osvětlení excitačním svazkem nezmění a pík se pouze posune v energii.

Na spodní části obrázku (5.6) vidíme přechodnou změnu odrazivosti 5.4, kterou měříme. Pokud by excitonový pík byla symetrická Lorenzova křivka, poloha překmitu přes 0 by odpovídala $\Delta E/2$. Jelikož jsou excitonové píky asymetrické Lorenzovy křivky (4.3.a), (4.3.b), a protože v přechodné změně odrazivosti rozdíl křivek píků ještě dělíme $R(-\infty, \hbar\omega)$, tvar křivky na spodní části obrázku nemůže být symetrický.

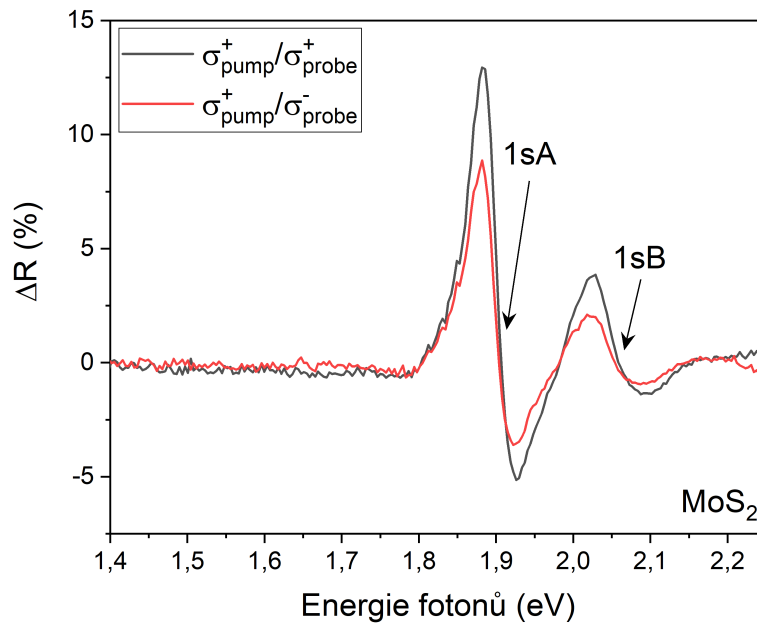
Pomocí výše zmíněné ilustrace jsme v přechodných změnách odrazivosti identifikovali nízkoenergetický 1sA a vysokoenergetický 1sB exciton. Polohy excitonů jsme označili v grafu (5.7) pro monovrstvu WSe₂ a v grafu (5.8) pro monovrstvu MoS₂.



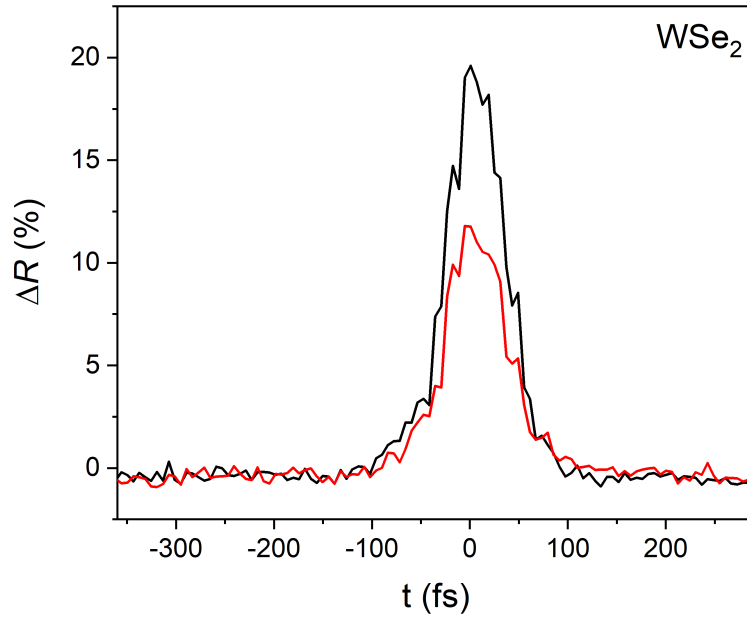
Obrázek 5.6: Ilustrace demonstrující vznik pozorovaného zákmitu v přechodné změně odrazivosti v důsledku energetického posuvu excitonové rezonance. V horní části obrázku jsou uvedeny tvary odrazivosti v oblasti excitonového píku. Plná křivka odpovídá tvaru odrazivosti bez přítomnosti excitačního pulzu. Čárkovaná křivka je odrazivost ovlivněná excitačním pulzem a měřená ve vzájemném časovém zpoždění t mezi excitačním a sondovacím pulzem. V dolní části obrázku je vypočtena přechodná změna odrazivosti pomocí vztahu 5.4. Převzato z [15]



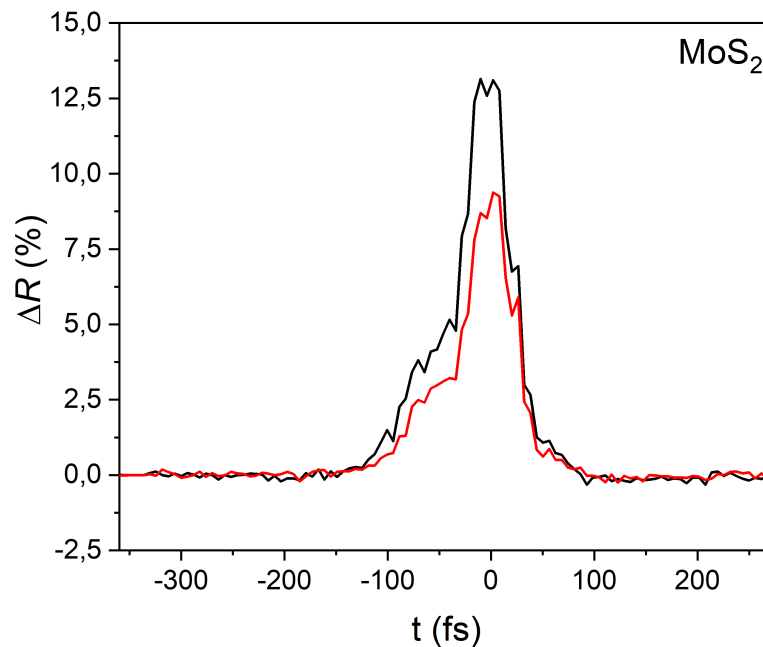
Obrázek 5.7: Srovnání tvaru přechodných změn odrazivosti monovrstvy WSe_2 pro souhlasné kruhové polarizace excitačního a sondovacího pulzu $\sigma_{\text{pump}}^+ / \sigma_{\text{probe}}^+$ (černá křivka) s tvarem pro opačné polarizace $\sigma_{\text{pump}}^+ / \sigma_{\text{probe}}^-$ (červená křivka). Uvedený tvar signálu byl změřen při nulovém vzájemném zpoždění pulzů, čárkovaná čára v obrázku (5.3), a při špičkové intenzitě excitačního svazku $I_{\text{vzorek}} = (28,1 \pm 2,3) \text{ GW/cm}^2$ určené pomocí A.10.



Obrázek 5.8: Srovnání tvaru přechodných změn odrazivosti monovrstvy MoS_2 pro souhlasné kruhové polarizace excitačního a sondovacího pulzu $\sigma_{\text{pump}}^+ / \sigma_{\text{probe}}^+$ (černá křivka) s tvarem pro opačné polarizace $\sigma_{\text{pump}}^+ / \sigma_{\text{probe}}^-$ (červená křivka). Uvedený tvar signálu byl změřen při nulovém vzájemném zpoždění pulzů, čárkovaná čára v obrázku (5.4), a při špičkové intenzitě excitačního svazku $I_{\text{vzorek}} = (41,5 \pm 2,5) \text{ GW/cm}^2$ určené pomocí A.10.



Obrázek 5.9: Časové průběhy maxima přechodné změny odrazivosti monovrstvy WSe_2 . Data pocházejí z oblasti označené plnou černou čarou v grafu (5.3). Černou barvou jsou označena měření s polarizacemi $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^+$, červeně s polarizacemi $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^-$. Zdrojový graf pro polarizace $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^-$ v práci uvedený není, neboť vypadá tvarově stejně jako graf (5.3).



Obrázek 5.10: Časové průběhy maxima přechodné změny odrazivosti monovrstvy MoS_2 . Data pocházejí z oblasti označené plnou černou čarou v grafu (5.4). Černou barvou jsou označena měření s polarizacemi $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^+$, červeně s polarizacemi $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^-$. Zdrojový graf pro polarizace $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^-$ v práci uvedený není, neboť vypadá tvarově stejně jako graf (5.4).

5.4.1 Časové doby trvání posuvu excitonových hladin

Na grafech (5.9) a (5.10) je vidět časový průběh maxima přechodné změny odrazivosti 1sA excitonu v monovrstvě WSe₂ resp. MoS₂. Doba trvání je delší než-li excitační pulz (resp. kompenzovaný sondovací pulz, viz A.1) a pro obě kombinace polarizací excitačního a sondovacího svazku je obdobná.

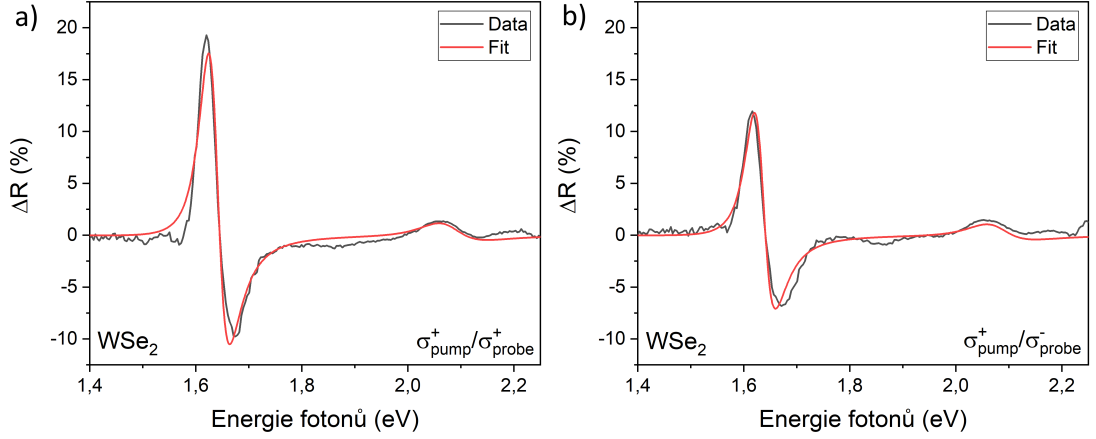
Jelikož je šířka absorpční čáry excitonu konečná, přináší to omezení pro nejkratší možnou odezvu v časové oblasti. Tato úvaha vychází z faktu, že naše měřená data jsou funkcí frekvence ω a zároveň i času t . Signál z experimentu excitace a sondování lze tedy zapsat v obecné formě [41]:

$$\Delta R \propto \text{Re} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{\text{pp}}(t-t', \omega-\omega') C_{\text{pp}}(t', \omega') dt' d\omega' \right\}, \quad (5.5)$$

kde $C_{\text{pp}}(t', \omega')$ je ideální signál z experimentu excitace a sondování a Φ_{pp} je hradlovací funkce v čase a frekvenci. Z vlastností Fourierovy transformace vyplývá, že hradlovací funkci nelze aproximovat $\Phi_{\text{pp}}(t-t', \omega-\omega') \neq \delta(t')\delta(\omega')$ δ -funkcí v čase a frekvenci zároveň. V důsledku toho dostáváme pro minimální časovou délku signálu podobné omezení jaké bychom dostali s využitím Heisenbergových relací neurčitosti.

Hradlovací funkce $\Phi_{\text{pp}}(t-t', \omega-\omega')$ je dána tvarem excitonové rezonance (4.3). Aby excitonová rezonance se světelným polem pulzu reagovala okamžitě, musela by být nekonečně široká ve frekvenci.

Na tuto problematiku lze intuitivně nahlédnout pomocí velmi zjednodušených úvah. Představme si světelný pulz jako klubko monochromatických vln. Spektrum ultrakrátkého laserového pulzu je mnohem širší než-li excitonová rezonance. Pouze ty monochromatické vlny, které frekvenčně spadají do šířky excitonové rezonance s ní budou interagovat. Tyto interagující vlny způsobí odezvu. Z vlastností Fourierovy transformace pro užší spektrum excitonové rezonance poté plyne, že v časovém rámci bude odezva trvat déle nežli laserový pulz.



Obrázek 5.11: Přechodné změny odrazivosti materiálu WSe₂ (černá křivka) změřené při špičkové intenzitě excitačního svazku $I_{\text{vzorek}} = (28,09 \pm 2,26) \text{ GW/cm}^2$ A.3.1, a proložené fitem 5.6 (červená křivka). Graf (a) byl měřen s $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^+$ polarizacemi svazků, graf (b) s $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^-$ polarizacemi svazků.

5.4.2 Fitování přechodné změny odrazivosti

Tvar spektra excitonové rezonance lze teoreticky popsat pomocí asymetrické Lorentzovy křivky [34, 35]. Tento tvar spektra jsme použili k výpočtu přechodné změny odrazivosti:

$$\Delta R \propto \sum_{i=1sA, 1sB} R_{0i} \left\{ \frac{2A_i}{(E - E_{0i})^2 + \Gamma_i^2} - \frac{[\Gamma_i + 2A_i(E - E_{0i})] 2(E - E_{0i})}{[(E - E_{0i})^2 + \Gamma_i^2]^2} \right\} + R_0. \quad (5.6)$$

Tato funkce sloužila k fitování naměřených spekter s cílem určit parametry E_{0i} poloha excitonového píku v energetickém spektru, A_i asymetrii excitonového píku, Γ_i šířka excitonového píku. Definice šířky je uvedena v [34]. R_{0i} byla škálovací konstanta, a R_0 byl konstantní posuv. Index i označoval excitonovou rezonanci $1sA$ resp. $1sB$.

Výsledek fitu přechodné změny odrazivosti pro monovrstvu WSe₂ je uveden červenou čarou v grafech (5.11.a) a (5.11.b). Z grafů (5.11.a) a (5.11.b) je vidět, že předpokládaná fitovaná závislost přesně neodpovídala tvaru přechodné změny odrazivosti. Zapříčinila to nejspíše závislost $1/R(-\infty, \hbar\omega)$ na energii fotonů, která je viditelná na obrázku (4.2.a). Excitonové píky v něm byly odlišným způsobem ovlivněny odrazivostí substrátu a vzorku. Změna odrazivosti substrátu se v energetické oblasti $1sA$ excitonu pohybovala okolo -70% , oproti tomu v oblasti $1sB$ excitonu byla změna odrazivosti pozadí pouhých pár procent. Fit 5.6 předpokládá, že změna odrazivosti pozadí je stejná pro oba excitonové píky. Vzájemná odlišnost změny odrazivosti pozadí v okolí excitonových píků ovlivnila fitovací parametry, zejména amplitudy jednotlivých píků R_{0i} . Složitější fitovací křivky nekonvergovaly. Závěrem bylo, že nebylo možné pomocí fitování přesně určovat energetický posuv excitonových píků.

5.4.3 Vyhodnocení energetického posuvu excitonových hladin

Přechodnou změnu odrazivosti $\Delta R(t, \hbar\omega)$ 5.4 lze upravit:

$$\begin{aligned} \Delta R &:= \frac{S(t, \hbar\omega) - S(-\infty, \hbar\omega)}{S(-\infty, \hbar\omega)} = \frac{\frac{S(t, \hbar\omega)}{S_{\text{probe}}} - \frac{S(-\infty, \hbar\omega)}{S_{\text{probe}}}}{\frac{S(-\infty, \hbar\omega)}{S_{\text{probe}}}} = \\ &= \frac{R(t, \hbar\omega) - R(-\infty, \hbar\omega)}{R(-\infty, \hbar\omega)} = \frac{R(-\infty, \hbar\omega - \Delta E) - R(-\infty, \hbar\omega)}{R(-\infty, \hbar\omega)} = \quad (5.7) \\ &\doteq - \frac{\Delta E}{R(-\infty, \hbar\omega)} \left. \frac{\partial R(-\infty, \hbar\omega')}{\partial \hbar\omega'} \right|_{\hbar\omega' = \hbar\omega - \Delta E/2}. \end{aligned}$$

S_{probe} je spektrum sondovacího svazku dopadajícího na vzorek. Tvar odrazivosti je píkovaná funkce. Za předpokladů, že se tvar spektra nezmění, ale pouze se pík posune v energii, a pokud se odrazivost vzorku v části spektra v okolí excitonového píku mění pomalu, pak její derivace (vyčíslená v $\hbar\omega - \Delta E/2$) má až na škálovací konstantu tvar shodný s přechodnou změnou odrazivosti uvedenu v dolní části obrázku (5.6). Diskuze nad platností předpokladů použitých při odvození ΔE lze najít v apendixu A.2.

Pro stanovení posuvu excitonové energie jsme se zaměřili na přechodnou změnu odrazivosti v čase současného dopadu excitačního a sondovacího pulzu $t = 0$ fs. Tvar přechodné změny odrazivosti v tomto čase pro monovrstvu WSe₂ je černou barvou uveden v grafech (5.11.a) pro kombinaci polarizací $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^+$, a v (5.11.b) pro kombinaci polarizací $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^-$.

Při zpracování dat jsme spočetli amplitudu signálu A přechodné změny odrazivosti (maximální - minimální hodnota ΔR). Pak jsme odečetli hodnotu energie, na které data mezi maximem a minimem přechodné změny odrazivosti protlenu, $E(\Delta R = 0)$. Pro excitonové píky tvaru symetrických lorentzových křivek by tato hodnota měla přibližně odpovídat $\Delta E/2$. Avšak pro malé posuvy ΔE , při nízkých špičkových intenzitách excitačního pulzu, ji nešlo jednoznačně odečíst z grafu kvůli datovému šumu.

Protože velikost přechodné změny odrazivosti je pro malé posuvy ΔE přímo úměrná amplitudě $\Delta R \propto A$, z rovnice 5.7 platí pro energetický posuv ΔE úměrnost:

$$\Delta E = C \cdot A \quad (5.8)$$

Z lineárního fitu:

$$E(\Delta R = 0) = \frac{C}{2} A + E_0, \quad (5.9)$$

j jsme získali konstantu úměrnosti C . E_0 je energie neposunuté excitonové hladiny. S konstantou úměrnosti C jsme poté spočetli energetické posuvy ΔE pro malá i velká posunutí.

5.5 Naměřené posuvy excitonových hladin a jejich srovnání s dvouhladinovým modelem

V této sekci uvádíme vypočtené posuvy excitonových hladin v závislosti na vzájemné točivosti excitačního a sondovacího svazku a v závislosti na špičkové intenzitě excitačního pulzu.

Závislosti jsou uvedeny v grafech 5.12, 5.13, 5.14 a 5.15. Data v grafech jsme proložili lineárními fity, ze kterých jsme obdrželi směrnice κ_{graf} změřených závislostí. Horním indexem ($++$), resp. ($+ -$) jsme si označili směrnice grafů pro souhlasné, resp. pro opačné točivosti kruhových polarizací excitačního a sondovacího pulzu.

Pokud zanedbáme Coulombickou interakci a uvažujeme dvouhladinový model, viz 2.2, měl by pro podíl směrnic závislostí v grafech přibližně platit vztah:

$$\frac{\kappa_{\text{graf}}^{++}}{\kappa_{\text{graf}}^{+-}} = \frac{\Delta E_{\text{OS}}}{\Delta E_{\text{BS}}} \approx \frac{\tilde{E}_g + \hbar\omega}{\tilde{E}_g - \hbar\omega}, \quad (5.10)$$

odvozený z 2.32. Za energii excitačního fotonu $\hbar\omega$ jsme brali centrální energii fotonů excitačního pulzu ($0,62 \pm 0,12$) eV. V nejistotě jsme zohlednili šířku spektra excitačního pulzu. \tilde{E}_g je energie excitonové hladiny, pro kterou jsme uvažovali hodnoty 4.2.

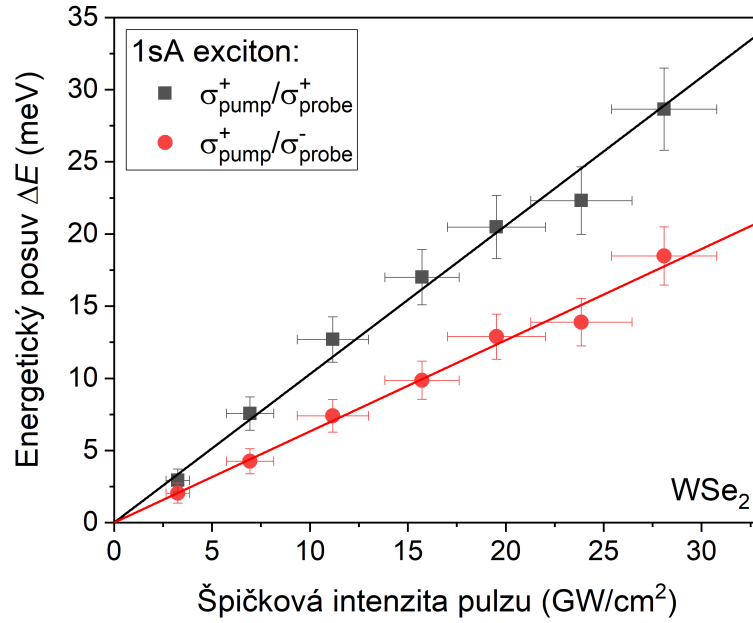
Poměry naměřených směrnic uvedené v tabulkách 5.1 a 5.2 se od teoretického poměru 5.10 mohou lišit hlavně kvůli absenci Coulombické interakce v teorii 2.2.

WSe ₂	$\kappa_{\text{graf}}^{++}/\kappa_{\text{graf}}^{+-}$	$(\tilde{E}_g + \hbar\omega)/(\tilde{E}_g - \hbar\omega)$
1sA	$(1,63 \pm 0,23)$	$(2,21 \pm 0,53)$
1sB	$(1,36 \pm 0,19)$	$(1,84 \pm 0,31)$

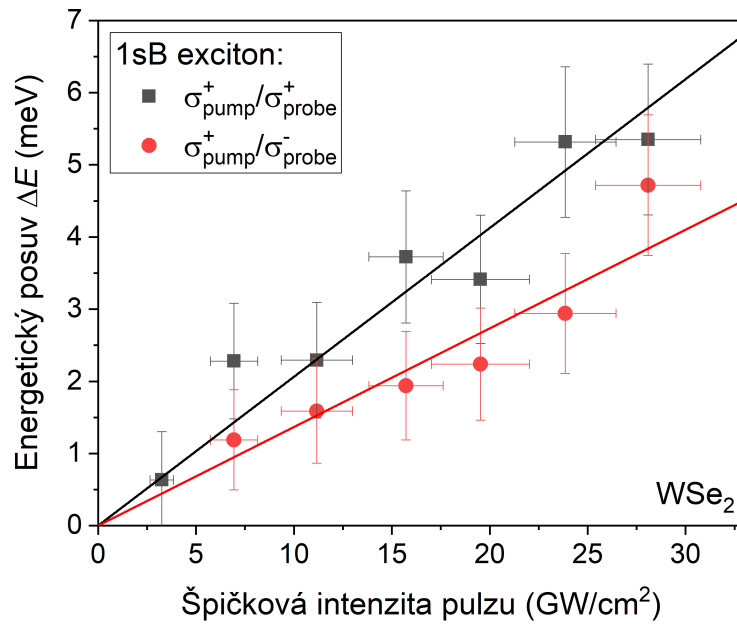
Tabulka 5.1: Srovnání poměru změřených směrnic posuvu excitonových hladin v monovrstvě WSe₂ s poměrem předpovězeným pomocí dvouhladinového modelu 2.2.

MoS ₂	$\kappa_{\text{graf}}^{++}/\kappa_{\text{graf}}^{+-}$	$(\tilde{E}_g + \hbar\omega)/(\tilde{E}_g - \hbar\omega)$
1sA	$(1,78 \pm 0,25)$	$(1,98 \pm 0,39)$
1sB	$(1,82 \pm 0,26)$	$(1,88 \pm 0,33)$

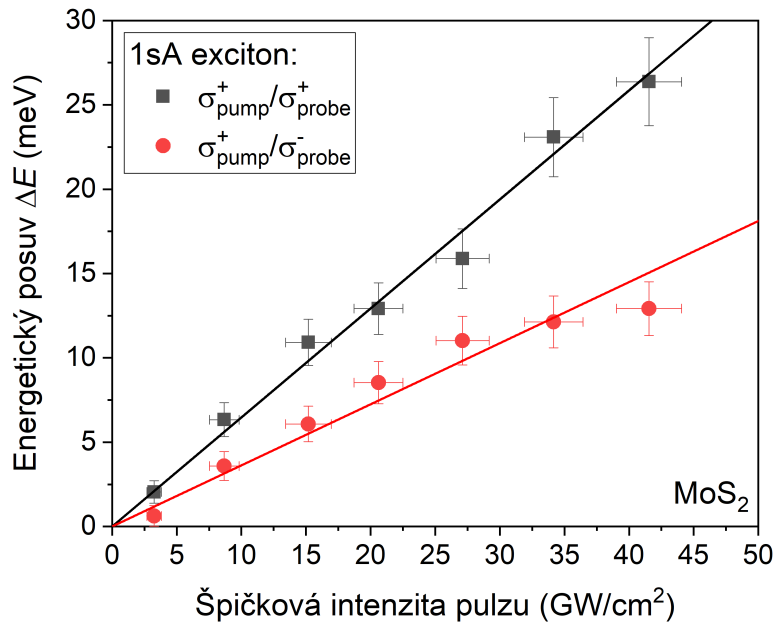
Tabulka 5.2: Srovnání poměru změřených směrnic posuvu excitonových hladin v monovrstvě MoS₂ s poměrem předpovězeným pomocí dvouhladinového modelu 2.2.



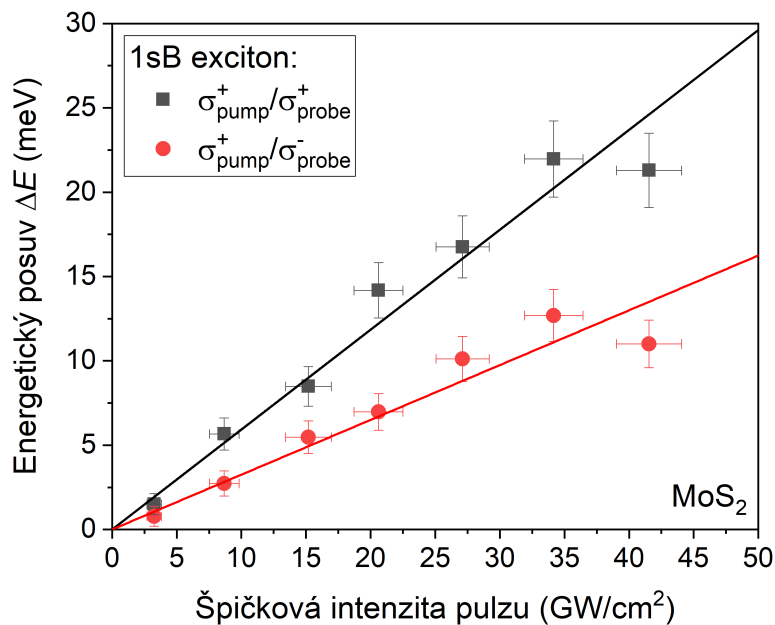
Obrázek 5.12: Posuv energetické hladiny 1sA excitonu v monovrstvě WSe_2 v závislosti na špičkové intenzitě excitačního pulzu. V grafu jsou vyneseny závislosti pro kombinace polarizací excitačního a sondovacího pulzu $\sigma_{\text{pump}}^+ / \sigma_{\text{probe}}^+$ (černá barva) a $\sigma_{\text{pump}}^+ / \sigma_{\text{probe}}^-$ (červená barva). Závislosti jsou proloženy lineárním fitem pro stanovení směrnice κ_{graf} .



Obrázek 5.13: Posuv energetické hladiny 1sB excitonu v monovrstvě WSe_2 v závislosti na špičkové intenzitě excitačního pulzu. V grafu jsou vyneseny závislosti pro kombinace polarizací excitačního a sondovacího pulzu $\sigma_{\text{pump}}^+ / \sigma_{\text{probe}}^+$ (černá barva) a $\sigma_{\text{pump}}^+ / \sigma_{\text{probe}}^-$ (červená barva). Závislosti jsou proloženy lineárním fitem pro stanovení směrnice κ_{graf} .



Obrázek 5.14: Posuv energetické hladiny 1sA excitonu v monovrstvě MoS₂ v závislosti na špičkové intenzitě excitačního pulzu. V grafu jsou vyneseny závislosti pro kombinace polarizací excitačního a sondovacího pulzu $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^+$ (černá barva) a $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^-$ (červená barva). Závislosti jsou proloženy lineárním fitem pro stanovení směrnice κ_{graf} .



Obrázek 5.15: Posuv energetické hladiny 1sB excitonu v monovrstvě MoS₂ v závislosti na špičkové intenzitě excitačního pulzu. V grafu jsou vyneseny závislosti pro kombinace polarizací excitačního a sondovacího pulzu $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^+$ (černá barva) a $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^-$ (červená barva). Závislosti jsou proloženy lineárním fitem pro stanovení směrnice κ_{graf} .

5.6 Srovnání naměřených posuvů excitonových hladin s teorií zohledňující Coulombovskou interakci a pásovou strukturu materiálů

V grafech (5.12), (5.13), (5.14) a (5.15) jsme stanovili směrnici posuvu excitonových hladin v závislosti na dopadající špičkové intenzitě excitačního pulzu. Směrnice κ_{graf} jsme převedli na stejné jednotky používané v 2.1 přepočtem:

$$\kappa_{\text{měřeno}} = \epsilon_0 c \kappa_{\text{graf}}. \quad (5.11)$$

K převodu jsme využili vzorec pro výpočet intenzity kruhově polarizovaného světla:

$$I = \epsilon_0 c n E_{\sigma\pm}^2, \quad (5.12)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua, c je rychlost světla a n je index lomu a $E_{\sigma\pm}$ je amplituda elektrického pole pulzu. Index lomu struktury složené ze křemíkového substrátu, oxidu křemíku, monovrstvy samotné a hBN 3.2 jsme nebyli schopni přesně určit. Uvažovali jsme index lomu $n \approx 1$ a očekávali, že vlivem nedokonalostí zmíněných v 5.4 bude chyba určení směrníc $\approx 10\%$.

V tabulce 5.3 je srovnání naměřených hodnot směrníc $\kappa_{\text{měřeno}}$ se směrnícemi předpovězenými teorií 2.3 pro monovrstvu WSe₂.

	WSe ₂	OS,1sA	BS,1sA	OS,1sB	BS,1sB
κ_{teorie} [eV · Å ² /V ²]		33,6	13,5	12,7	6,5
$\kappa_{\text{měřeno}}$ [eV · Å ² /V ²]		27,3 ± 2,7	16,8 ± 1,7	4,0 ± 0,4	2,9 ± 0,3

Tabulka 5.3: Srovnání změřených směrníc posuvu excitonových hladin $\kappa_{\text{měřeno}}$ s hodnotami předpovězenými teorií κ_{teorie} pro materiál WSe₂.

V tabulce 5.4 srovnáváme hodnoty změřených směrníc $\kappa_{\text{měřeno}}$ se směrnícemi spočtenými teorií 2.3 pro monovrstvu MoS₂.

	MoS ₂	OS,1sA	BS,1sA	OS,1sB	BS,1sB
κ_{teorie} [eV · Å ² /V ²]		17,7	8,1	13,1	6,4
$\kappa_{\text{měřeno}}$ [eV · Å ² /V ²]		17,2 ± 1,7	9,6 ± 1,6	15,7 ± 1,0	8,6 ± 0,9

Tabulka 5.4: Srovnání změřených směrníc posuvu excitonových hladin $\kappa_{\text{měřeno}}$ s hodnotami předpovězenými teorií κ_{teorie} pro materiál MoS₂.

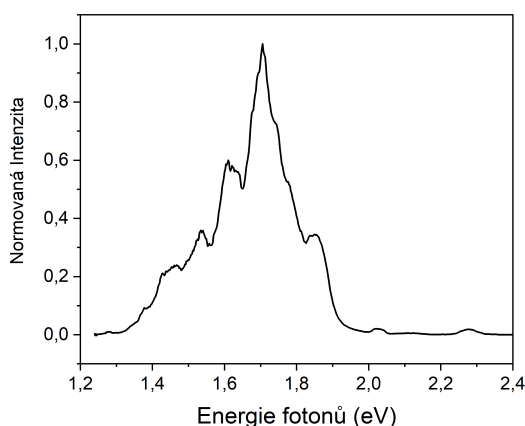
Z výsledků uvedených v tabulkách 5.3 a 5.4 vidíme, že bez jakýchkoliv fitovacích parametrů teoretický popis uvedený v kapitole 2.3 velice dobře souhlasí s naměřenými daty. Jediná větší odchylka nastává pro 1sB excitonovou hladinu WSe₂, kde jsme pozorovali pouze velice malý posun v porovnání s teorií. To může být způsobeno několika skutečnostmi, z nichž největší vliv má patrně kvalita vzorků připravených metodou exfoliace.

6. Dynamika excitonů a meziúdoľní rozptyľ v monovrstvě WSe₂

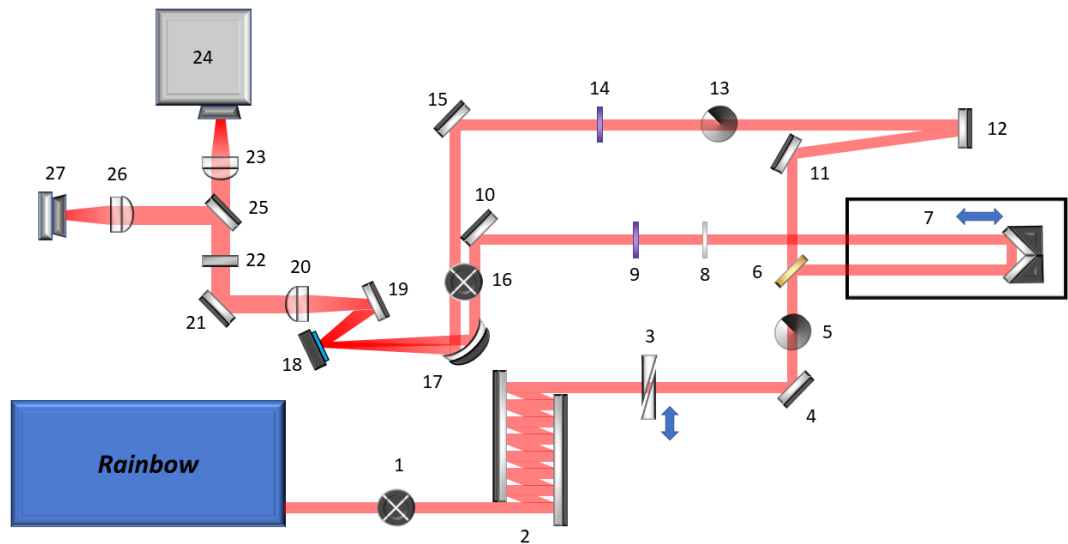
Dynamiku nosičů v monovrstvách WSe₂ jsme studovali pomocí metody excitace a sondování v závislosti na vzájemné točivosti kruhové polarizace excitačního a sondovacího svazku a v závislosti na špičkové intenzitě excitačního pulzu. Reálná populace excitonů byla generována pomocí ultrakrátkých laserových pulzů, jejichž spektrum obsahovalo fotony s energií v rezonanci s excitonovým přechodem. Sondování probíhalo stejným (degenerovaný režim) širokospektrálním pulzem, jehož spektrum bylo detekováno jako funkce zpoždění mezi oběma pulzy.

Zajímala nás ultrarychlá dynamika nosičů, proto jsme využili laserový oscilátor Rainbow 3.1.2, který generuje ultrakrátké pulzy. Spektrum laserového oscilátoru Rainbow je na obrázku (6.1), délka pulzů v místě vzorku byla 7 fs (měřeno pomocí autokorelace v tenkém krystalu BBO). Spektrum končí okolo vlnové délky zakázaného pásu v MoS₂. Po sestavení experimentálního uspořádání jsme bohužel nebyli schopni detekovat přechodné změny odrazivosti monovrstvy MoS₂ způsobené nosiči náboje. Spektrum použitých pulzů bylo příliš slabé ve spektrální oblasti zkoumané dynamiky.

Chování nosičů jsme původně zamýšleli změřit i v závislosti na teplotě. Byli jsme však velmi limitováni rozměry monovrstev 3.2. Optický kryostat, který jsme k měření používali (Janis, close-cycle helium) bohužel při chlazení vzorku vykazoval silné oscilace polohy cold-fingeru (chlazený držák vzorku) s amplitudou několika desítek μm . Vzhledem k velikosti vzorků jednotlivých monovrstev, která je díky metodě přípravy pomocí exfoliace limitovaná na cca. 30 μm , nebylo možné měření při nízkých teplotách provést. Proto jsme se omezili na měření za pokojové teploty.



Obrázek 6.1: Spektrum laserového oscilátoru Rainbow, 3.1.2



Obrázek 6.2: Schématické znázornění experimentálního uspořádání excitace a sondování pro měření dynamiky excitonů. (1) periskop složený ze dvou stříbrných zrcátek ve vzdálenosti 50 mm, (2) čerpaná zrcadla s negativní GDD DCM7 (výrobce Venteon) (7 odrazů svazku), (3) hranoly z křemenného skla, (4), (10), (11), (12), (15), (19), (21) stříbrné zrcátko, (5) kontinuálně proměnný metalický neutrální optický filtr NDC-50C-2 (výrobce Thorlabs), (6) dělič svazků UFBS2080 (dělí výkon v poměru 20% – 80%, výrobce Thorlabs), (7) zpožďovací dráha osazená koutovým odražečem se stříbrným pokrytím, (8) křemenné sklo tloušťky 1 mm, (9) achromatická čtvrtvlnná destička 600 – 950 nm (výrobce Newport), (13) kontinuálně proměnný metalický neutrální optický filtr NDC-50C-2 (výrobce Thorlabs), (14) achromatická čtvrtvlnná destička 400 – 800 nm AQWP05M-600 (výrobce Thorlabs), (15) stříbrné zrcátko, (16) periskop složený ze dvou stříbrných zrcátek ve vzdálenosti 80 mm, (17) stříbrné parabolické zrcátko $f = 50$ mm, (18) vzorek umístěný na 3D posuvu, (20) achromatická čočka $f = 100$ mm, (22) odrazný ND filtr 2,0 (výrobce Thorlabs), (23) achromatická čočka $f = 300$ mm, (24) spektrograf Andor Shamrock 163 (výrobce Oxford Instruments plc), detekce kamerou Andor iDus 420 (výrobce Oxford Instruments plc), (25) sklopné stříbrné zrcátko, (26) achromatická čočka $f = 300$ mm, (27) CCD kamera DCU223M (výrobce Thorlabs).

6.1 Stavba experimentálního uspořádání

Experimentální uspořádání použité pro měření dynamiky nábojových nosičů je zobrazené v obrázku (6.2). Cílem bylo měřit změny odrazivosti v závislosti na časovém zpoždění pro různé kombinace kruhových polarizací excitačního a sondovacího pulzu a pro různé intenzity excitace. Během měření jsme měnili časové zpoždění mezi excitačním a sondovacím svazkem pomocí zpožďovací dráhy (7) a získali jsme tak časové rozlišení dynamiky.

Za laserový oscilátor Rainbow 3.1.2 jsme pro snadnější manipulaci se svazkem umístili periskop (1) složený ze dvou stříbrných zrcátek vzdálených od sebe 50 mm. Abychom dosáhli dobrého časového rozlišení, je zapotřebí využívat co nejkratší pulzy, které mají co nejlépe zkompenzovanou disperzi v místě vzorku. Během šíření experimentálním uspořádáním se různé části spektra šíří různou grupovou rychlostí, což vede k roztahování pulzů v čase. Všechny použité optické prvky, skrz které svazky procházely, měli disperzi podobnou SiO_2 . Pro kompenzaci disperze jsme použili čerpaná zrcadla DCM7 (výrobce Venteon) (2), která jsou navržena pro kompenzaci všech řádů disperze grupových rychlostí po šíření pulzu danou tloušťkou SiO_2 . Experimentálně jsme zjistili, že pro vykompenzování disperze bylo zapotřebí 7 odrazů na těchto zrcadlech. Zrcadla (2) mohou přidat pokaždé danou negativní disperzi při každém odrazu svazku na nich. Pro přesné doladění kompenzace jsme museli do experimentálního uspořádání přidat hranoly z křemenného skla (3), které prošlému pulzu přidávají kladnou hodnotu disperze grupových rychlostí v závislosti na jejich vzájemném posuvu. Za hranoly jsme si svazek odrazili do výhodnější pozice stříbrným zrcátkem (4). Intenzitu sondovacího svazku jsme ovlivňovali pomocí kontinuálně proměnného metalického neutrálního optického filtru NDC-50C-2 (5) (výrobce Thorlabs). Za filtrem jsme si svazek rozdělili na dva, prošlý excitační a odražený sondovací, děličem svazků UFBS2080 (6) (výrobce Thorlabs), 80% výkonu připadlo excitačnímu svazku a 20% výkonu zůstalo pro sondovací svazek.

Odražený sondovací svazek z děliče svazků (6) pokračoval na zpožďovací dráhu (7), na níž byl koutový odražeč se stříbrným pokrytím. Svazek za dráhou procházel sklíčkem z křemenného skla (8). Sklíčko (8) bylo svazku postaveno do dráhy, aby přírůstek disperze pulzu byl stejný pro sondovací svazek, který procházel čtvrtvlnnou destičkou (9) a zmíněným sklíčkem (8), tak i pro excitační pulz, který procházel čtvrtvlnnou destičkou (14) a odrazným filtrem (13). Za sklíčkem (8) v uspořádání následovala achromatická čtvrtvlnná destička 600 – 950 nm (výrobce Newport) pro kontrolu točivosti sondovacího svazku. Na konci větve se sondovacím svazkem bylo stříbrné zrcátko (10), které sondovací svazek odráželo rovnoběžně s excitačním svazkem.

Excitační svazek procházel děličem svazků (6). Následovaly dvě stříbrná zrcátka (11) a (12), která prodloužila délku excitační větve, tak aby byla srovnatelná s délkou té sondovací. Po odrazu na zrcátko (12) byl svazek do cesty postaven kontinuálně proměnný metalický neutrální optický filtr NDC-50C-2 (14) (výrobce Thorlabs) pro kontrolu špičkové intenzity excitačního svazku nezávisle na intenzitě sondovacího svazku. Za odrazným filtrem (14) jsme postavili stříbrné zrcátko (15) a excitační svazek poslali na periskop (16).

Oba rovnoběžné svazky dopadaly společně na periskop (16) složený ze dvou stříbrných zrcátek vzdálených 80 mm. Z něj pokračovaly na fokusační stříbrné

parabolické zrcátko (17) s ohniskovou vzdáleností $f = 50$ mm. Čtyři odrazy na stříbrných zrcátkách (17), (16) a (10) resp. (15) sloužily pro vykompenzování fázevého posuvu, který vzniká mezi s- a p-složkou polarizace kruhově polarizovaného světla při odrazu na metalickém zrcadle s úhlem dopadu 45° [38, 39, 40]. Parabolické zrcátko (17) nekolineárně fokusovalo oba svazky na vzorek na 3D posuvu (18). Nekolineární geometrie nám umožnila sbírat signál pouze ze sondovacího svazku, protože excitační svazek se odrážel pod jiným úhlem. Omezili jsme tak pozadí, které by do experimentu vnášelo spektrum excitačního pulzu.

Detekční část experimentálního uspořádání je principiálně totožná s uspořádáním pro měření posuvu excitonových hladin pomocí optických koherentních jevů (5.1). Lišily se pouze ohniskové vzdálenosti achromatických čoček. Čočka (20) měla ohniskovou vzdálenost $f = 100$ mm, pro čočky (23) a (26) ohnisková vzdálenost měřila $f = 300$ mm.

6.2 Postup při měření

Kvalitu polarizací excitačního a sondovacího svazku jsme prověřili stejným postupem popsaným v 5.2. Za čtvrtvlnné destičky (9) a (14) jsme umístili Glen-laser polarizátor a senzorem optického výkonu S401C (výrobce Thorlabs) jsme měřili výkon svazku prošlý polarizátorem v závislosti na otočení polarizátoru. Pro poměry kvalit polarizací 5.2 excitačního a sondovacího svazku jsme spočetli hodnoty:

$$\begin{aligned} Q_{excitační} &= 51,7; \\ Q_{sondovací} &= 38,4. \end{aligned} \tag{6.1}$$

Před měřením bylo nutné zkompenzovat disperze excitačních a sondovacích pulzů, které pulzy získají šířením se skrz optické elementy (2), (3), (5), (8), (9), (13) a (14) v experimentálním uspořádání (6.2). Nejjednodušší metodou pro optimální stlačení je měření účinnosti generace 2. harmonické frekvence v závislosti na disperzi grupového zpoždění GDD (z anglického Group Delay Dispersion) experimentálního uspořádání, kterým pulz prochází.

Na místo vzorku (18) jsme umístili ultratenký ($10 \mu\text{m}$) BBO (z anglického Beta Barium Borate) krystal v němž jsme generovali 2. harmonickou frekvenci. Nejdřív jsme optimalizovali výkon druhé harmonické pro každý svazek zvlášť. Jelikož generace 2. harmonické frekvence závisí na druhé mocnině špičkové intenzity pulzu, je tím účinnější, čím kratší jsou použité pulzy. Pomocí lock-in zesilovače jsme měřili výkon generované 2. harmonické frekvence a měnili počty odrazů na kompenzačních zrcátkách (2), otáčeli sklíčkem (8) a pohybovali hranoly (3) a snažili se získat co nejsilnější intenzitu součtové frekvence.

Poté jsme přistoupili k měření korelace mezi excitačními a sondovacími pulzy, pomocí generace součtové frekvence ve zmíněném BBO. Pohybem dráhy (7) lze účinnost generace měřit i v závislosti na vzájemném časovém zpoždění pulzů. Pro ideálně kompenzované pulzy měla tato autokorelační křivka šířku $FWHM \approx 10$ fs, což za předpokladu ideálních gaussovských pulzů odpovídá délce pulzů $\tau_{FWHM} \approx 7$ fs.

Postup práce byl obdobný s 5.2. Po lokalizaci vzorku na substátu pomocí mikroskopu, prvky (19-22) a (25-28) v obrázku (6.2), jsme posunuli vzorek (18) do

ohniska. Měřili jsme odražená spektra sondovacího svazku odraženého od vzorku spektrografem (24) v závislosti na kombinaci točivostí polarizací excitačního a sondovacího svazku, které jsme kontrolovali pomocí čtvrtvlnných destiček (14) a (9), a v závislosti na kontinuálním výkonu excitačního svazku W_{svazku} .

6.3 Výsledky měření

Postupovali jsme stejně jako v kapitole 5.3. Ze změřených spekter $S(t, \hbar\omega)$ jsme spočetli přechodnou změnu odrazivosti 5.7.

Příklady přechodných změn odrazivosti materiálu WSe_2 způsobených reálnými nosiči náboje jsou na obrázcích (6.3) pro shodné točivosti kruhové polarizace excitačního a sondovacího svazku, a (6.4) pro rozdílné polarizace svazků.

Nárůst odrazivosti vzorku v oblasti okolo 1,65 eV odpovídá saturaci absorpce způsobené reálnou populací 1sA excitonů. 1sB excitony jsme v přechodné změně odrazivosti nezpozorovali, jelikož je jejich spektrum mimo rozsah spektra excitačních i sondovacích pulzů.

Za nulové časové zpoždění jsme zvolili čas s maximem změny přechodné změny odrazivosti prvního měření. Excitační intenzitu dopadající na vzorek jsme určili postupem popsáním v A.3.2. Opět jsme provedli přechod od vlnových délek k energiím odražených fotonů, viz 5.3.

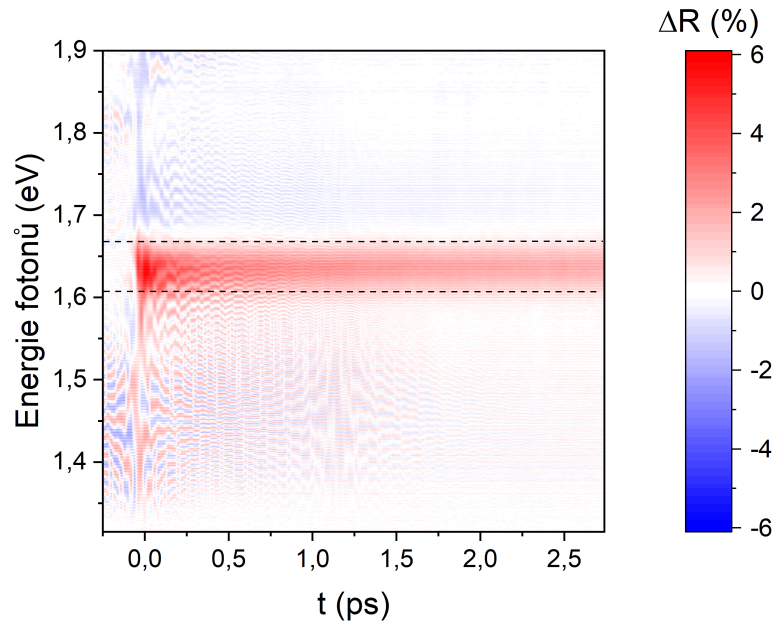
Rovněž jsme experimentálně ověřili, že závislost přechodné změny odrazivosti na kombinaci kruhových polarizací excitačních a sondovacích pulzů není jen artefakt měřicí soustavy, a že se chová konzistentně se změnou kombinace polarizací svazků. V grafech (6.3) a (6.4) jsme čárkovanými čarami označili spektrální oblast, která nás zajímala. Přes zkoumanou oblast jsme přechodnou změnu odrazivosti přeintegrovali. Křivky vzniklé tímto integrováním srovnáváme v grafu (6.5.a) pro $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^+$, $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^-$ kombinace polarizací resp. v (6.5.b) pro $\sigma_{\text{pump}}^-/\sigma_{\text{probe}}^-$, $\sigma_{\text{pump}}^-/\sigma_{\text{probe}}^+$ kombinace polarizací.

Změny přechodné odrazivosti pro souhlasné kruhové polarizace $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^+$, $\sigma_{\text{pump}}^-/\sigma_{\text{probe}}^-$ jsou stejné. Opačné polarizace $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^-$ a $\sigma_{\text{pump}}^-/\sigma_{\text{probe}}^+$ vykazují taktéž stejné změny odrazivosti. Dále jsme se tedy mohli omezit na měření s kombinacemi polarizací $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^+$ a $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^-$.

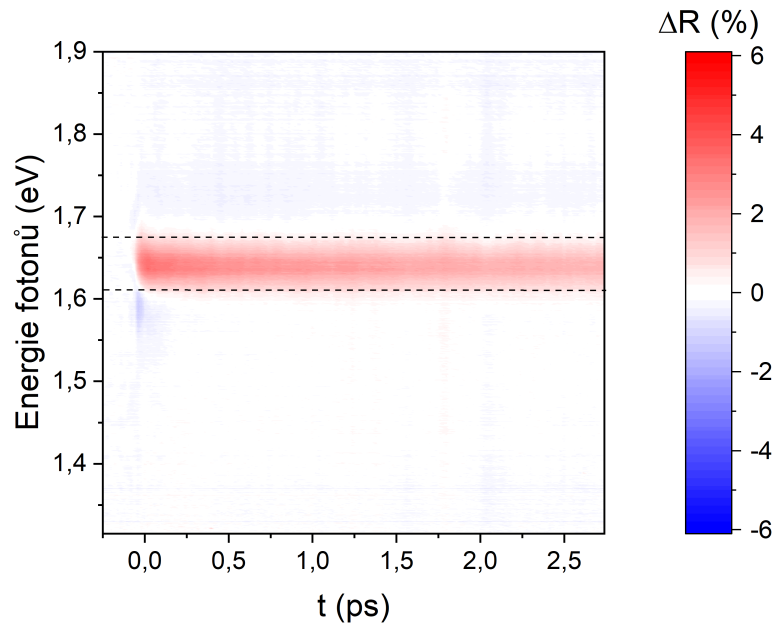
6.4 Zpracování výsledků

Pro zpracování dat jsme použili sadu dat průměrovanou přes 20 měřících cyklů zpoždovací dráhy (7). Průměrování přes cykly potlačilo šum experimentálního uspořádání způsobený fluktuacemi výkonu laseru.

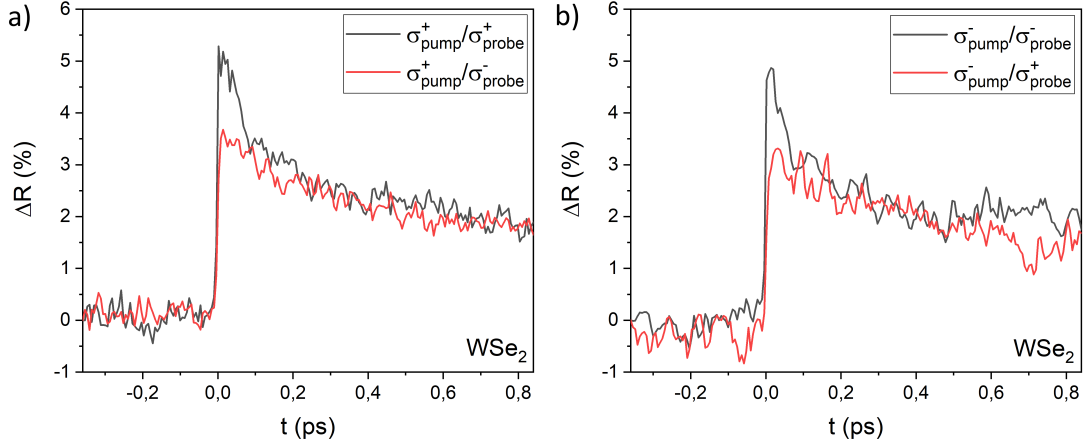
V grafu (6.3) je patrný koherentní hřeben zákmitů, který mohl mít vliv na měřenou charakteristiku. V článku [42] je vysvětlen původ koherentního zákmitu. Koherentní zákmit vzniká v důsledku indukované časově závislé intenzitní mřížky, kterou na vzorku vytváří interference excitačního pulzu se sondovacím pulzem. Na indukované mřížce poté difraguje sondovací svazek. Důsledkem je, že intenzita odraženého sondovacího svazku je modulovaná časově proměnnou mřížkou vytvořenou interferencí polí excitačního a sondovacího pulzu. Účinnost interference mezi pulzy, a tedy i účinnost difrakce na interferenční mřížce, závisí rovněž na vzájemné polarizaci excitačního a sondovacího pulzu. Opačné polarizované



Obrázek 6.3: Přechodná změna odrazivosti monovrstvy WSe_2 v závislosti na vzájemném časovém zpoždění sondovacího pulzu vůči excitačnímu měřené při $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^+$ polarizaci pulzů. Závislost byla měřena za špičkové excitační intenzity $I_{\text{vzorek}} = (3,05 \pm 0,02) \text{ GW/cm}^2$.



Obrázek 6.4: Přechodná změna odrazivosti monovrstvy WSe_2 v závislosti na vzájemném časovém zpoždění sondovacího pulzu vůči excitačnímu měřené při $\sigma_{\text{pump}}^+/\sigma_{\text{probe}}^-$ polarizaci pulzů. Závislost byla měřena za špičkové excitační intenzity $I_{\text{vzorek}} = (3,05 \pm 0,02) \text{ GW/cm}^2$.



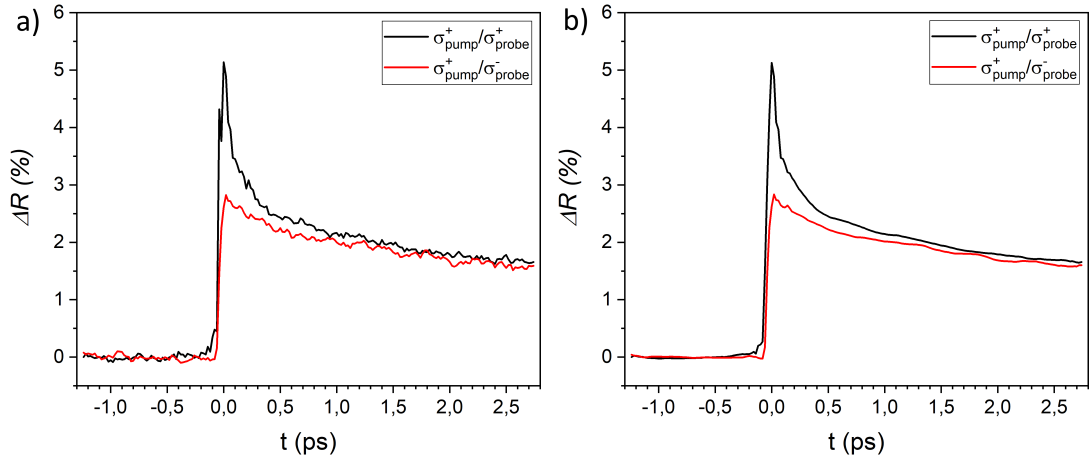
Obrázek 6.5: Srovnání všech 4 možných kombinací kruhových polarizací excitačního a sondovacího svazku při měření dynamiky reálných nosičů WSe₂. Závislosti byly měřeny při špičkové excitační intenzitě $I_{\text{vzorek}} = (2,02 \pm 0,01) \text{ GW/cm}^2$. Za nulové časové zpoždění jsme zvolili čas s maximem změny přechodné odrazivosti. Závislosti se shodnými polarizacemi excitačního svazku jsou označeny $\sigma_{\text{pump}}^+ / \sigma_{\text{probe}}^+$, $\sigma_{\text{pump}}^- / \sigma_{\text{probe}}^-$, s opačnými polarizacemi svazků jsou označeny $\sigma_{\text{pump}}^+ / \sigma_{\text{probe}}^-$ a $\sigma_{\text{pump}}^- / \sigma_{\text{probe}}^+$.

pulzy spolu neinterferují. Z tohoto důvodu nepozorujeme hřeben zákmitů v grafu (6.4).

Koherentní hřeben zákmitů lze odstranit experimentálně [42] zvětšením úhlu mezi excitačním a sondovacím svazkem a tím zamezit splnění mřížkové rovnice ve směru detekce sondovacího svazku.

Pokud nemůžeme odstranit hřeben experimentálně, lze jej odfiltrovat při zpracování dat. V grafu (6.3) jsme vyznačili zkoumanou energetickou oblast, ve které jsme pozorovali dynamiku reálných nosičů náboje. Interference ve spektrální části jsme odfiltrovali tak, že jsme přeintegrovali přechodnou změnu odrazivosti přes šířku zkoumaného spektra 1,606 – 1,668 eV. Tvar interferencí se měnil časovým zpožděním a zároveň i s energií odražených fotonů netriviálním způsobem. V oblasti okolo 1,5 eV v grafu (6.3) je vidět čistý tvar interferencí nepřekrytý odezvou materiálu, který je navíc ovlivněný vzorkováním zpoždovací dráhou. Amplitudy interferenčního hřebene jsou symetrické kolem 0% přechodné změny odrazivosti. Přeintegrujeme-li přes zkoumanou energetickou oblast, měli bychom vliv interferencí na tvar signálu zredukovat. Při průměrování dat přes časový úsek delší než jedna interferenční perioda bychom, ze symetričnosti interferenčních amplitud, měli vliv interferencí dále potlačit. Abychom nezhoršili časové rozlišení získaných výsledků, průměrování přes čas jsme provedli pomocí interpolace sousedních hodnot.

V grafech (6.6.a) a (6.6.b) ukazujeme srovnání tvarů křivek přechodných změn odrazivosti, které jsme získali pouze integrací přes zmíněné energetické spektrum (6.6.a), a integrací přes energetické spektrum a následnou interpolací (6.6.b).



Obrázek 6.6: Srovnání surových dat (a), s interpolačně vyhlazenými daty (b)

6.5 Vliv špičkové intenzity excitace na velikost přechodné změny odrazivosti

Zkoumali jsme vliv špičkové intenzity excitace na velikost změny přechodné odrazivosti v nulovém vzájemném časovém zpoždění excitačního a sondovacího pulzu. Z grafů (6.6.a) a (6.6.b) je vidět, že pro stanovení amplitudy přechodné změny odrazivosti v nulovém vzájemném časovém zpoždění pulzů není interpolační vyhlazování nutné. Křivky v grafech se od sebe liší o $\approx 2,5\%$, které zohledníme v chybě stanovené amplitudy.

Amplituda přechodné změny odrazivosti v $t = 0$ v závislosti na špičkové intenzitě excitačního pulzu je zobrazena v grafu (6.7).

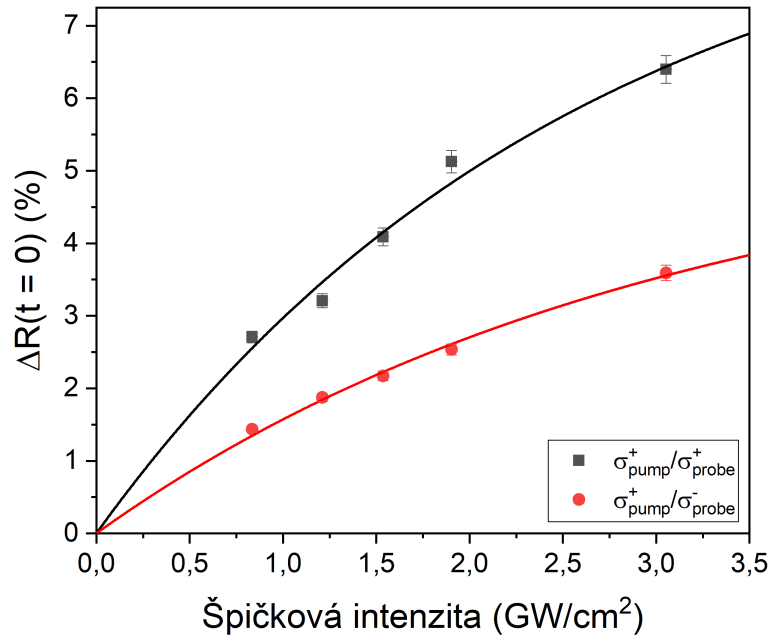
Hodnoty v grafu (6.7) nerostou se špičkovou intenzitou excitačního pulzu lineárně, resp. při nulové špičkové intenzitě excitačního pulzu neprochází lineární fit dat nulovou hodnotou. Zřejmě jsme se pohybovali v nelineárním režimu a v datech pozorujeme saturaci. Závislosti v grafu (6.7) jsme proložili fitem saturační funkce:

$$S(I_{\text{vzorek}}) = C [1 - \exp(-sI_{\text{vzorek}})], \quad (6.2)$$

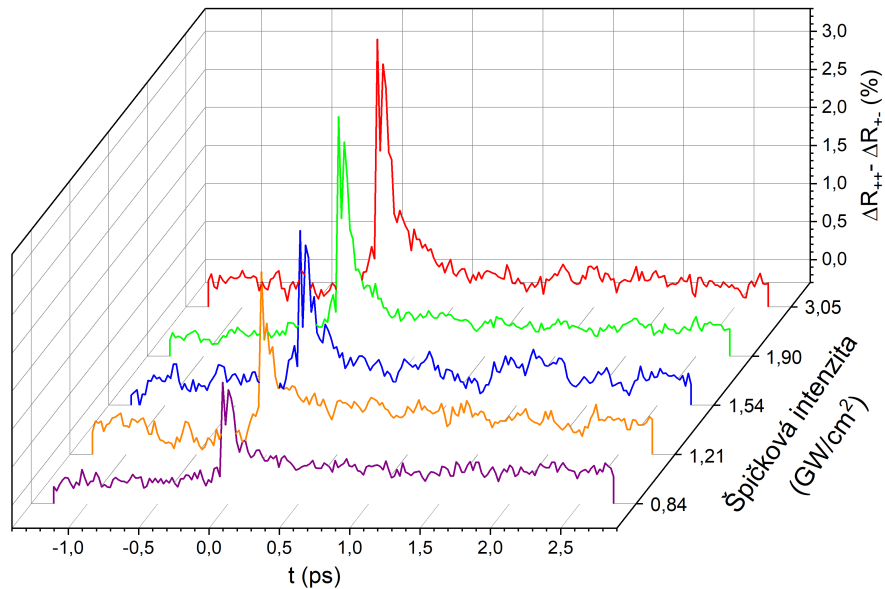
kde C a s jsou fitovací parametry.

6.6 Relaxace údolní polarizace v monovrstvě WSe₂

Údolní polarizací nazýváme nerovnovážnou populaci nosičů v různých údolích pásové struktury. Tato polarizace se v měřeních projeví různou amplitudou přechodné změny odrazivosti pro pravo- a levotočivě polarizovaný sondovací pulz. Spočetli jsme ji tak, že v grafu (6.6.a) jsme od sebe odečetli křivky přechodné změny odrazivosti $\Delta R_{++} - \Delta R_{+-}$ pro souhlasné a opačné polarizace. Spočtené údolní polarizace v závislosti na vzájemném časovém zpoždění pulzů a špičkové intenzitě excitačního svazku jsme vynesli do grafu 6.8.



Obrázek 6.7: Srovnání maximálních změn přechodné odrazivosti monovrstvy WSe₂ v závislosti na špičkové intenzitě excitačního pulzu pro souhlasné a pro opačné točivosti kruhové polarizace excitačního a sondovacího svazku. Černé čtverečky jsou velikosti amplitud $\Delta R(t = 0)$ pro souhlasné polarizace, červené body jsou velikosti amplitud pro opačné polarizace.



Obrázek 6.8: Srovnání úrodních polarizací $\Delta R_{++} - \Delta R_{+-}$ vzorku WSe₂ v závislosti na vzájemném časovém zpoždění pulzů t a v závislosti na špičkové intenzitě excitačního pulzu. $\Delta R_{++} - \Delta R_{+-}$ je rozdíl přechodné změny odrazivosti při souhlasných točivostech polarizace excitačního a sondovacího pulzu a přechodné změny odrazivosti při opačné vzájemné točivosti polarizace pulzů.

Zmiňme se o faktu, že pro obě kombinace kruhových polarizací excitačního a sondovacího pulzu jsme viděli signál odpovídající saturaci absorpce v důsledku reálné populace excitonů. Zatímco pro souhlasné polarizace bychom tento signál očekávali, pro rozdílné polarizace by se v ideálním případě měly excitony generovat v údolí K^+ a my bychom měli sondovat v údolí K^- (1.3), což by mělo vést k nulové přechodné změně odrazivosti. Nicméně, jak měření (díky šířce spektra neexcitujeme excitony pouze v energetickém minimu [43]), tak kvalita vzorků (defekty, interakce se substrátem,...) ovlivňovaly měřené signály a způsobovaly nenulovou přechodnou změnu odrazivosti i pro opačné točivosti kruhových polarizací pulzů, viz (6.6.a). I přes tyto nedostatky jsme ovšem pozorovali rozdíl mezi signály pro stejné a opačné točivosti $\Delta R_{++} - \Delta R_{+-}$.

Autoři článku [43] nenulovou změnu přechodné odrazivosti materiálu MoS_2 pro opačné kruhové polarizace pulzů přisuzují generování nosičů náboje nad hladinami údolí se sejmoutou degenerací. Nosiče náboje se generují do vyšších hladin, kde jsou stavy nosičů degenerované. Vyexcitované vyšší energetické stavy poté velice rychle relaxují do energetických stavů obou údolí zároveň. Proto jsme změřili i přechodnou změnu odrazivosti pro K^- údolí při osvitě sondovacím svazkem s opačnou polarizací.

Rychlý pokles přechodné změny odrazivosti $\Delta R(t)$ při souhlasné polarizaci excitačního a sondovacího svazku v grafu (6.6.a) byl nejspíše způsoben defekty v materiálu WSe_2 . Přechodná změna odrazivosti je přímo úměrná populaci nosičů [44], v grafu (6.6.a) tudíž pozorujeme rychlý úbytek nosičů náboje v řádu stovek femtosekund.

Studiem defektů v tomto materiálu se zabývá například článek [45]. Autoři materiál studovali pomocí tunelovací elektronové mikroskopie a transmisní elektronové mikroskopie a měření doplňují výpočty z prvních principů. Uvádějí, že při výrobě monovrstev TMD mechanickou exfoliací se v monovrstvě vyskytuje množství defektů. Nejčastějšími z defektů vzniklých při mechanické exfoliaci jsou vakance selenu Se_{vac} . Ve vrstvě se mohou vyskytovat i vakance wolframu W_{vac} nebo antiside-defekt selenu Se_{w} v závislosti na způsobu přípravy objemového krystalu.

V článku [46] autoři z prvních principů spočítali časy zachycení nábojových nosičů na pastech a rekombinační časy pro nosiče chycené do těchto pastí. Nosiče náboje zachycené na pastových hladinách defektů rekombinují nezářivým přechodem. Pro výpočty autoři použili numerické metody aplikované na monovrstvu o rozměrech 5×5 elementárních cel s jediným defektem. Zejména pro defekt Se_{w} antiside spočetli rychlou časovou konstantu pro záchyt nábojového nosiče $\tau_{\text{záchyt}} \approx 300$ fs. Kvalita a tvar vzorků velmi ovlivňují změřené hodnoty rekombinačních časů. Ideální vzorky by měly být co možná největší a nejhomogenější, takové však nelze reprodukovatelně vytvořit mechanickou exfoliací.

Ze závislostí v grafu 6.8 lze získat relaxační časy údolní polarizace, které jsme určili fitováním experimentálních dat. Fitovací funkce vypadají rozdílně podle toho, jaký relaxační proces je dominantní. Měření relaxačních časů nosičů náboje byla již na tomto materiálu prováděna [47, 48] na pikosekundových škálách. My jsme studovali relaxace na defektech v řádu jednotek až stovek femtosekund.

Závislosti v grafu 6.8 nešlo nafitovat pouze jedním exponenciálním úbytkem. Dynamika byla složitější, vyskytovaly se v ní i jiné procesy než jen rychlý záchyt nosičů náboje na hladinách defektů. Závislosti jsme se rozhodli fitovat dvěma

exponenciálními funkcemi:

$$\Delta R_{++} - \Delta R_{+-} = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right). \quad (6.3)$$

Z fitů 6.3 jsme obdrželi dva časy ztráty údolní polarizace. Delší z časů τ_1 se s vzrůstající špičkovou intenzitou excitačního pulzu zkracuje, viz tabulka 6.1. To naznačuje, že ke ztrátě údolní polarizace přispívají i další procesy, které mají odlišné tvary relaxačních křivek. Těmito procesy může být rozptýl mezi údolími vlivem fononů, jejichž množství roste s teplotou vzorku, která roste s rostoucí špičkovou intenzitou excitačního pulzu. Dalším procesem by mohla být exciton-excitonová rekombinace, kterou se zabývá článek [48].

I_{vzorek} (GW/cm ²)	τ_1 (fs)
$(0,83 \pm 0,01)$	(8600 ± 640)
$(1,21 \pm 0,01)$	(6600 ± 250)
$(1,54 \pm 0,01)$	(6300 ± 250)
$(1,90 \pm 0,02)$	(5300 ± 130)
$(3,05 \pm 0,02)$	(5000 ± 100)

Tabulka 6.1: Závislost času doznívání τ_1 údolní polarizace v materiálu WSe₂ na špičkové intenzitě excitačního pulzu I_{vzorek}

Zkracování τ_1 vypovídá i o tom, že jsme se pohybovali v nelineárním režimu, což bylo v souladu s pozorovanou saturací velikosti přechodné změny odrazivosti (6.7).

Kratší s časů τ_2 se se zvyšující se špičkovou intenzitou neměnil. Lze jej tedy zřejmě interpretovat jako časovou konstantu záchytů nosičů náboje na defektech monovrstvy. Přibližný čas záchytu jsme určili průměrem ze změřencých τ_2 . Získali jsme hodnotu:

$$\tau_2 = (116 \pm 7) \text{ fs}. \quad (6.4)$$

Závěr

Zaměřili jsme se na studium monovrstev přechodných metalických dichalkogenidů, protože vykazují zvláštní optické a optoelektronické vlastnosti. V pásové struktuře materiálů existují dvě degenerovaná údolí, která se liší optickými přechody. Díky tomu by mohlo být v budoucnu možné tyto materiály využít v novém typu elektroniky založené na údolní polarizaci. Údolní polarizace je nerovnoměrné rozložení excitonů v těchto dvou údolích, které může posloužit pro uchování a přenos informace.

Vzorky byly připraveny mechanickou exfoliací z objemového krystalu přechodného metalického dichalkogenidu spolupracovníky z centra CEITEC v Brně. Exfoliované monovrstvy byly nanесeny na křemíkový substrát. Abychom ověřili, že studujeme vlastnosti monovrstev přechodných metalických dichalkogenidů, podrobili jsme vzorky měření luminiscence. Pomocí fotoluminiscenčního skenovacího mikroskopu jsme pořídili spektrálně a časově rozlišené luminiscenční mapy. Mapy nám umožnily zobrazit morfologii vzorků a ověřit, že monovrstvy mají odlišné optické vlastnosti oproti okolnímu substrátu.

Abychom mohli studovat dynamiku excitonů na jejich přirozených časových škálách, aplikovali jsme na monovrstvy ultrakrátké optické pulzy a pomocí metod časově rozlišené spektroskopie jsme zkoumali jejich dynamiku. Změřili jsme diferenciální reflektivity monovrstev a určili jsme z nich polohu excitonových hladin. Následně jsme studovali sejmutí degenerace excitonových hladin v jednotlivých údolích pomocí optických koherentních jevů. Optické koherentní jevy jsou jeden z možných způsobů, jak kontrolovat informace v elektronických součástkách založených údolní polarizaci v těchto materiálech. Experimentálně změřené chování excitonových hladin dobře odpovídalo našim teoretickým předpovědím.

Pro elektronické aplikace je výhodná dlouhá doba zachování údolní polarizace. Metodami časově rozlišené spektroskopie jsme zkoumali dynamiku rychlé ztráty údolní polarizace a meziúdolního rozptylu. Zjistili jsme, že defekty zanesené do monovrstev při jejich přípravě značně urychlují ztrátu údolní polarizace.

Data získaná v rámci této práce plánujeme publikovat ve dvou článcích, které již byly zaslány k recenznímu řízení.

Seznam použité literatury

- [1] T. Mueller and E. Malic. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *Ann. Phys.*, 2, 2018.
- [2] A. Eftekhari. Tungsten dichalcogenides (WS_2 , WSe_2 , and WTe_2): materials chemistry and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(35):18299–18325, 2017.
- [3] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.Y. Chim, G. Galli, and F. Wang. Emerging photoluminescence in monolayer MoS_2 . *Nano Letters*, 10(4):1271–1275, 2010.
- [4] R.S. Sundaram, M. Engel, A. Lombardo, R. Krupke, A. C. Ferrari, Ph. Avouris, and M. Steiner. Electroluminescence in Single Layer MoS_2 . *Nano Letters*, 13(4):1416–1421, 2013.
- [5] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, and A. Kis. Ultra-sensitive photodetectors based on monolayer MoS_2 . *Nature Nanotechnology*, 8(7):497–501, 2013.
- [6] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis. Single-layer MoS_2 transistors. *Nature Nanotechnology*, 6(3):147–150, 2011.
- [7] L. Lingfei, S. Lei, L. Xiaowei, G. Anyuan, W. Hao, Z. Binjie, H. Guozhi, S. Khurram, Y. Linwei, M. Feng, S. Yi, X. Yang, and W. Xiaomu. Room-temperature valleytronic transistor. *Nature Nanotechnology*, 15(9):743–749, 2020.
- [8] Y. Tong, L. Yonzhuo, L. Junze, S. Hongzhi, R. Junwen, N. Cun-Zheng, and L. Dehui. Interlayer-exciton based nonvolatile valleytronic memory. <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/2103/2103.15020.pdf>, 2021.
- [9] Editorial. Interlayer excitons and how to trap them. *Nature Materials*, 19(6):579–579, 2020.
- [10] I.A. Moise. *International Tables for Crystallography for Space-group Symmetry*. 6th edition. Wiley, 13.2.2017.
- [11] A. Kumar and P.K. Ahluwalia. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors. *Eur. Phys. J. B*, 85:186, 2012.
- [12] Ossila Ltd. Obrázek monovrstvy přechodového metalického dichalkogenu. <https://www.ossila.com/products/tungsten-diselenide>, 2022.
- [13] Publication repository of the Max Planck Society. Obrázek pásové struktury přechodového metalického dichalkogenu. <https://pure.mpg.de>, 2022.

- [14] Diana Y. Qiu, Felipe H. da Jornada, and Steven G. Louie. Optical spectrum of MoS_2 : Many-body effects and diversity of exciton states. *Phys. Rev. Lett.*, 111:216805, 2013.
- [15] A.O. Slobodeniuk, P. Koutenský, M. Bartoš, F. Trojánek, P. Malý, T. Novotný, and M.F Kozák. Large, valley-exclusive bloch-siegert shift in monolayer WSe_2 . *zasláno k recenznímu řízení*, 2022.
- [16] J. Wierzbowski, J. Klein, F. Sigger, Ch. Straubinger, M. Kremser, T. Taniguchi, K. Watanabe, U. Wurstbauer, A. Holleitner, M. Kaniber, K. Müller, and J. Finley. Direct exciton emission from atomically thin transition metal dichalcogenide heterostructures near the lifetime limit. *Scientific Reports*, 7, 2017.
- [17] Z. Li, T. Wang, C. Jin, Z. Lu, Z. Lian, Y. Meng, M. Blei, S. Gao, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Ren, S. Tongay, L. Yang, D. Smirnov, T. Cao, and S. Shi. Emerging photoluminescence from the dark-exciton phonon replica in monolayer WSe_2 . *Nature Communications*, 10(1):2469, 2019.
- [18] L. Xiaoli, Q. Xiaofen, W. Longlong, S. Yafang, and Z. Weifeng. Layer-number dependent reflection spectra of WS_2 and WSe_2 flakes on SiO_2/Si substrate. 10621:144 – 153, 2018.
- [19] E. Regan, D. Wang, C. Jin, M. Utama, B. Gao, X. Wei, S. Zhao, W. Zhao, Z. Zhang, K. Yumigeta, M. Blei, J. Carlström, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, M. Crommie, A. Zettl, and F. Wang. Mott and generalized Wigner crystal states in WSe_2/WS_2 moiré superlattices. *Nature*, 579:359–363, 2020.
- [20] J.S. Edbert, L. Chun Hung, L. Yi-Hsien, F. Liang, K. Jing, and G. Nuh. Large, valley-exclusive bloch-siegert shift in monolayer WS_2 . *Science*, 355(6329):1066–1069, 2017.
- [21] J. Stark. Beobachtungen über den Effekt des Elektrischen Feldes auf Spektrallinien. I. Quereffekt. *Ann. Phys.*, 348, 1914.
- [22] P. S Epstein. Zur Theorie des Starkeffektes. *Annalen der Physik*, 50(2):489–548, 1916.
- [23] K. Schwarzschild. Sitzungsberichten der Kgl. Preuss. Akad. d. Wiss., 1916.
- [24] W. Pauli. Über dass Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 36:336, 1926.
- [25] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, 385:437–490, 1926.
- [26] L. Allen and J.H. Eberly. *Optical Resonance and Two-Level Atoms*. Dover Publications, 1987.
- [27] F. Bloch and A. Siegert. Magnetic resonance for nonrotating fields. *Phys. Rev.*, 57:522–527, 1940.

- [28] J. Zamastil and J. Benda. *Kvantová mechanika a elektrodynamika*. Karolinum, 16.09.2021.
- [29] A. Kormányos, G. Burkard, M. Gmitra, J. Fabian, V. Zólyomi, N. D. Drummond, and V. Fal'ko. $k \cdot p$ theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *2D Materials*, 2(2):022001, 2015.
- [30] S. Fang, S. Carr, M. A. Cazalilla, and E. Kaxiras. Electronic structure theory of strained two-dimensional materials with hexagonal symmetry. *Phys. Rev. B*, 98:075106, 2018.
- [31] X. Blase, A.I. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen. Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems. *Phys. Rev. B*, 51:6868–6875, 1995.
- [32] F. Paleari, T. Galvani, A. Hakim, F. Ducastelle, A. Molina-Sánchez, and L. Wirtz. Excitons in few-layer hexagonal boron nitride: Davydov splitting and surface localization. *2D Materials*, 5, 2018.
- [33] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, Ch. Kloc, O. Gordan, D. R. T. Zahn, S. Michaelis de Vasconcellos, and R. Bratschitsch. Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS_2 , MoSe_2 , and WSe_2 . *Opt. Express*, 21(4):4908–4916, 2013.
- [34] Y. Toyozawa. Interband effect of lattice vibrations in the exciton absorption spectra. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25:59–71, 1964.
- [35] A. Jolk and C.F. Klingshirn. Linear and nonlinear excitonic absorption and photoluminescence spectra in Cu_2O : Line shape analysis and exciton drift. *Physica Status Solidi b*, 206:841–850, 1998.
- [36] PicoQuant. Efektivita detekce hybridního fotonásobiče pma hybrid 40. <https://www.picoquant.com/products/category/photon-counting-detectors/pma-hybrid-series-hybrid-photomultiplier-detector-assembly>, 2022.
- [37] M. Kozák, P. Peterka, J. Dostál, F. Trojánek, and P. Malý. Generation of few-cycle laser pulses at $2 \mu\text{m}$ with passively stabilized carrier-envelope phase characterized by f-3f interferometry. *Optics Laser Technology*, 144:107394, 2021.
- [38] P. Malý. *Optika*. Karolinum, 2008.
- [39] E. Hecht. *Optics, Addison Wesley*. 4th edition. San Francisco, 2002.
- [40] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. 7th edition. Cambridge University Press, 2003.
- [41] E. Palacino-González, M. F. Gelin, and W. Domcke. Analysis of transient-absorption pump-probe signals of nonadiabatic dissipative systems: “ideal” and “real” spectra. *The Journal of Chemical Physics*, 150(20):204102, 2019.

- [42] C. W. Luo, Y. T. Wang, F. W. Chen, H. C. Shih, and T. Kobayashi. Eliminate coherence spike in reflection-type pump-probe measurements. *Opt. Express*, 17(14):11321–11327, 2009.
- [43] W. Qinsheng, G. Shaofeng, L. Xiao, Q. Jun, J. Yanxin, F. Ji, and S. Dong. Valley carrier dynamics in monolayer molybdenum disulfide from helicity-resolved ultrafast pump-probe spectroscopy. *ACS Nano*, 7(12):11087–11093, 2013.
- [44] R. Boyd. *Nonlinear Optics*. 3th edition. Wiley, 28.3.2008.
- [45] Y. J. Zheng, Y. Chen, Y. L. Huang, P. K. Gogoi, L. Ming-Yang, L. Lain-Jong, P. E. Trevisanutto, W. Qixing, S. J. Pennycook, A. T. S. Wee, and S. Y. Quek. Point defects and localized excitons in 2d wse2. *ACS Nano*, 13(5):6050–6059, 2019.
- [46] L. Lesheng and E. A. Carter. Defect-mediated charge-carrier trapping and nonradiative recombination in wse2 monolayers. *Journal of the American Chemical Society*, 141(26):10451–10461, 2019.
- [47] Y. Tengfei, Y. Siyuan, L. Dian, and C. Xiaodong. Long valley relaxation time of free carriers in monolayer WSe₂. *Phys. Rev. B*, 95:241406, 2017.
- [48] S. Dezheng, Y. Rao, G. A. Reider, Ch. Gugang, Y. Yumeng, L. Brézin, A. R. Harutyunyan, and T. F. Heinz. Observation of rapid exciton–exciton annihilation in monolayer molybdenum disulfide. *Nano Letters*, 14(10):5625–5629, 2014.

Seznam obrázků

1.1	Jedna monovrstva dichalkogenů přechodných kovů.	5
1.2	Srovnání pásové struktury objemového krystalu WSe_2 s pásovou strukturou jedné monovrstvy WSe_2	5
1.3	Schématické znázornění výběrových pravidel v údolích.	6
3.1	Snímek monovrstvy WSe_2 na křemíkovém substrátu.	20
3.2	Snímek monovrstvy MoS_2 na křemíkovém substrátu.	20
4.1	Fotoluminiscence monovrstev TMD.	21
4.2	Diferenciální odrazivost monovrstev WSe_2 (a) a MoS_2 (b).	22
4.3	Diferenciální odrazivost monovrstev WSe_2 (a) a MoS_2 (b).	23
4.4	Účinnost detekce detekce fotonásobiče	23
4.5	Obrázek monovrstvy WSe_2	24
4.6	Obrázek monovrstvy MoS_2	24
4.7	Mikroskopický snímek luminiscence monovrstvy MoS_2	25
4.8	Mapa doby dozívání luminiscence v okolí vzorku MoS_2	25
5.1	Schématické znázornění experimentálního uspořádání excitace a sondování pro měření energetického posuvu excitonových hladin.	28
5.2	Spektrum sondovacího superkontinua odražené od substrátu.	28
5.3	Přechodná změna odrazivosti monovrstvy WSe_2 v závislosti na vzájemném časovém zpoždění pulzů.	32
5.4	Přechodná změna odrazivosti monovrstvy WSe_2 v závislosti na vzájemném časovém zpoždění pulzů.	32
5.5	Srovnání všech 4 možných kombinací kruhových polarizací excitačního a sondovacího svazku při měření dynamiky excitonových hladin monovrstev TMD.	33
5.6	Ilustrace demonstrující vznik pozorovaného zákmitu v přechodné změně odrazivosti v důsledku energetického posuvu excitonové rezonance.	34
5.7	Srovnání tvaru přechodných změn odrazivosti monovrstvy WSe_2 při souhlasných kruhových polarizacích excitačního a sondovacího pulzu a při opačných polarizacích.	35
5.8	Srovnání tvaru přechodných změn odrazivosti monovrstvy MoS_2 při souhlasných kruhových polarizacích excitačního a sondovacího pulzu a při opačných polarizacích.	35
5.9	Časové průběhy maxima přechodné změny odrazivosti monovrstvy WSe_2	36
5.10	Časové průběhy maxima přechodné změny odrazivosti monovrstvy MoS_2	36
5.11	Nafitované přechodné změny odrazivosti materiálu WSe_2	38
5.12	Posuv energetické hladiny 1sA excitonu v monovrstvě WSe_2 v závislosti na špičkové intenzitě excitačního pulzu.	41
5.13	Posuv energetické hladiny 1sB excitonu v monovrstvě WSe_2 v závislosti na špičkové intenzitě excitačního pulzu.	41

5.14	Posuv energetické hladiny 1sA excitonu v monovrstvě MoS ₂ v závislosti na špičkové intenzitě excitačního pulzu.	42
5.15	Posuv energetické hladiny 1sB excitonu v monovrstvě MoS ₂ v závislosti na špičkové intenzitě excitačního pulzu.	42
6.1	Spektrum laserového oscilátoru Rainbow.	44
6.2	Schématické znázornění experimentálního uspořádání excitace a sondování pro měření dynamiky excitonů.	45
6.3	Přechodná změna odrazivosti monovrstvy WSe ₂ v závislosti na vzájemném časovém zpoždění sondovacího pulzu vůči excitačnímu, měřená při jejich opačné kruhové polarizaci.	49
6.4	Přechodná změna odrazivosti monovrstvy WSe ₂ v závislosti na vzájemném časovém zpoždění sondovacího pulzu vůči excitačnímu, měřená při jejich opačné kruhové polarizaci.	49
6.5	Srovnání všech 4 možných kombinací kruhových polarizací excitačního a sondovacího svazku při měření dynamiky reálných nosičů WSe ₂	50
6.6	Srovnání surových dat (a) s interpolačně vyhlazenými daty (b)	51
6.7	Srovnání maximálních přechodných změn odrazivosti monovrstvy WSe ₂ v závislosti na špičkové intenzitě excitačního pulzu.	52
6.8	Srovnání údolních polarizací vzorku WSe ₂ v závislosti na vzájemném časovém zpoždění pulzů a v závislosti na špičkové intenzitě excitačního pulzu.	52
A.1	Přechodná změna odrazivosti křemenného sklíčka.	65
A.2	Přechodná změna odrazivosti křemenného sklíčka s kompenzovaným grupovým zpožděním.	65
A.3	Stanovení pološířky svazku v ohniscích pomocí žiletkové metody.	69

Seznam tabulek

2.1	Teoretické hodnoty směrnice posuvu excitonových energií v závislosti na kvadrátu pole excitačního svazku. Hodnoty směrnice energetického posuvu κ byly stanoveny pomocí rovnice 2.40. Převzato z [15].	18
4.1	Srovnání změřené fotoluminiscence monovrstev TMD s články [33] a [3]	21
5.1	Srovnání poměru změřených směrnice posuvu excitonových hladin v monovrstvě WSe ₂ s poměrem předpovězeným pomocí dvouhladinového modelu 2.2.	40
5.2	Srovnání poměru změřených směrnice posuvu excitonových hladin v monovrstvě MoS ₂ s poměrem předpovězeným pomocí dvouhladinového modelu 2.2.	40
5.3	Srovnání změřených směrnice posuvu excitonových hladin $\kappa_{\text{měřeno}}$ s hodnotami předpovězenými teorií κ_{teorie} pro materiál WSe ₂	43
5.4	Srovnání změřených směrnice posuvu excitonových hladin $\kappa_{\text{měřeno}}$ s hodnotami předpovězenými teorií κ_{teorie} pro materiál MoS ₂	43
6.1	Závislost času doznívání τ_1 údolní polarizace v materiálu WSe ₂ na špičkové intenzitě excitačního pulzu I_{vzorek}	54

Seznam použitých zkratek

BBO - beta bariium borát

DFG - Generace rozdílové frekvence

FWHM - Plná šířka v polovině maxima

hBN - hexagonální nitrid boru

PMA - Fotonásobič

TCSPC - Časově korelované sčítání jednotlivých fotonů

TMD - Přechnodné metalické dichalkogenidy

A. Přílohy

A.1 Kompenzace časového posuvu jednotlivých složek spektra sondovacího svazku

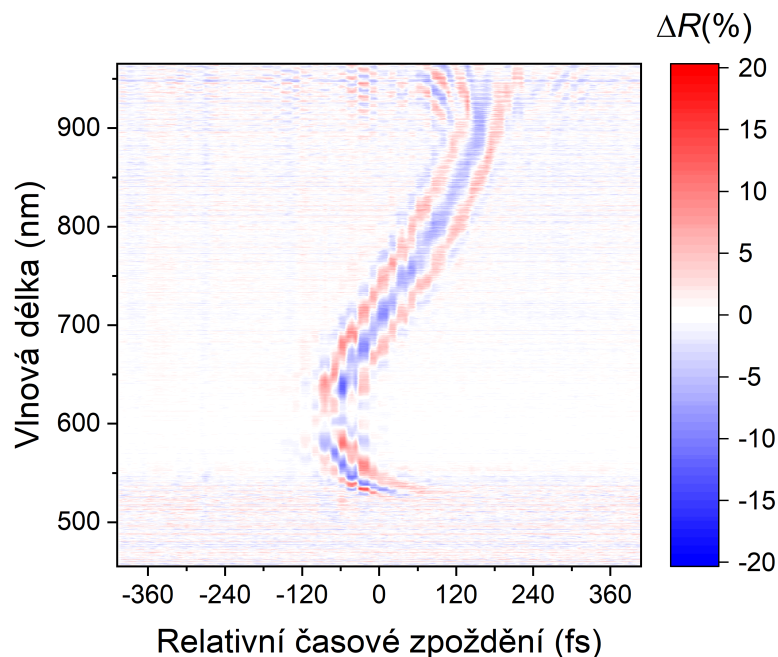
Širokospektrální pulz kontinua používaný jako sondovací svazek neměl zkompenzované všechny řády disperze, tedy pulz nebyl ideálně stlačený. Pro dosažení lepšího časového rozlišení našich experimentů bylo disperzi nutné zkompenzovat. Pro široké spektrum (5.2) není triviální zkompenzovat všechny vyšší řády disperze pomocí optických elementů.

Zvolili jsme alternativní postup kompenzace. Změřili jsme čas příchodu jednotlivých spektrálních komponent superkontinua vzhledem ke stlačenému excitačnímu pulzu s délkou $\tau_{\text{FWHM}} \approx 38$ fs. Tento postup je platný pokud délka excitačního pulzu mnohem kratší než délka sondovacího pulzu. Pro měření jsme použili nerezonantní nelinearitu v tenkém křemenném sklíčku ≈ 150 μm . Měření bylo provedeno v experimentálním uspořádání uvedeném na obrázku (5.1). Z měření jsme získali tvar přechodné změny odrazivosti 5.7 sklíčka, jež je znázorněn na obrázku (A.1).

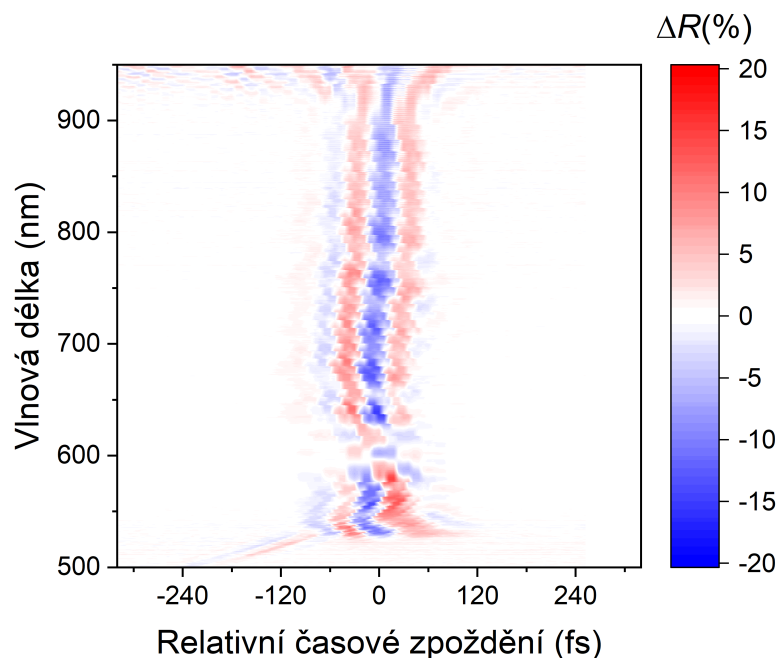
Závislost času maxima přechodné změny odrazivosti na vlnové délce v obrázku (A.1) jsme nafitovali polynomem. Získaný tvar polynomu jsme dále používali pro posun jednotlivých časových závislostí pro různé vlnové délky ve vzájemném časovém zpoždění pulzů t . Ze sady spekter naměřených v časových zpožděních t jsme sestavili matici. Vzájemně jsme posouvali řady této matice v čase t podle předpisu daného fitem polynomu. Tímto postupem jsme zkompenzovali vliv disperze sondovacího pulzu na měření. Příklad kompenzace disperze pro měření s křemenným sklíčkem je uveden na obrázku (A.2).

Před měřením se širokospektrálním kontinuem jsme závislosti měřili se stlačenými pulzy $\tau_{\text{FWHM}}^{\text{probe}} \approx 6$ fs ve viditelném spektru. Změřená časová dynamika přechodné změny odrazivosti byla naprosto totožná s dynamikou (5.3). Z těchto předchozích měření vyplývá, že kompenzace disperze postupem popsáním v této sekci neměla vliv na časové průběhy přechodné změny odrazivosti.

Širokospektrální kontinuum jsme použili, protože sondovací spektrum krátkých pulzů nedosahovalo do oblasti 1sB-excitonů.



Obrázek A.1: Přechodná změna odrazivosti křemenného sklíčka s tloušťkou $\approx 150 \mu\text{m}$. Pro měření byla použita experimentální sestava vyzobrazená na obrázku (5.1). Závislost přechodové změny odrazivosti sklíčka byla sestavena z jednotlivých spekter měřených za různého relativního zpoždění excitačního pulzu vůči sondovacímu pulzu.



Obrázek A.2: Přechodná změna odrazivosti křemenného sklíčka s kompenzovaným grupovým zpožděním různých spektrálních komponent sondovacího pulzu. Pomocí fitu obrázku (A.1) polynomem jsme zkalibrovali přechodné změny odrazivosti křemenného skla a tuto kalibraci použili ke kompenzaci grupových zpoždění ve všech měřeních excitace a sondování.

A.2 Diskuse nad platností odvození excitonového posuvu ΔE

Při odvození tvaru přechodné změny odrazivosti:

$$\begin{aligned} \Delta R &:= \frac{S(t, \hbar\omega) - S(-\infty, \hbar\omega)}{S(-\infty, \hbar\omega)} = \frac{\frac{S(t, \hbar\omega)}{S_{\text{probe}}} - \frac{S(-\infty, \hbar\omega)}{S_{\text{probe}}}}{\frac{S(-\infty, \hbar\omega)}{S_{\text{probe}}}} = \\ &= \frac{R(t, \hbar\omega) - R(-\infty, \hbar\omega)}{R(-\infty, \hbar\omega)} = \frac{R(-\infty, \hbar\omega - \Delta E) - R(-\infty, \hbar\omega)}{R(-\infty, \hbar\omega)} = \\ &= - \frac{\Delta E}{R(-\infty, \hbar\omega)} \left. \frac{\partial R(-\infty, \hbar\omega')}{\partial \hbar\omega'} \right|_{\hbar\omega' = \hbar\omega - \Delta E/2}, \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

jsme ve druhém řádku předpokládali, že odrazivost excitonu v čase t je tvarově stejná jako v čase $-\infty$ a jen se posune v energiích o malou hodnotu ΔE směrem k vyšším hodnotám. Měřená odrazivost se dá rozdělit na dva hlavní příspěvky $R(t, \hbar\omega) = R_{\text{substrát}} + R_{\text{excitonový pík v } -\infty}$ od pozadí substrátu a od excitonového píku. Předpokládali jsme, že odrazivost substrátu $R_{\text{substrát}}$ se takřka nezmění, protože energetický posuv ΔE je dostatečně malý vzhledem k tvaru pozadí odrazivosti od substrátu. V poslední rovnosti jsme využili definici numerické derivace.

Posuvy excitonových píků by teoreticky měly být vidět i v diferenciální odrazivosti:

$$\delta R = \frac{S_{\text{vzorek}}(\hbar\omega)}{S_{\text{probe}}(\hbar\omega)}, \quad (\text{A.2})$$

viz měření 4.2. Avšak tato měření probíhala tak, že nejprve jsme změřili spektrum sondovacího svazku $S_{\text{probe}}(\hbar\omega)$ mimo monovrstvu a poté jsme pořídili spektrum $S_{\text{vzorek}}(\hbar\omega)$. Nebylo možné zaručit, že bychom při každém měření změřili spektra na stejných místech mimo monovrstvu a na ní. Při měření přechodné změny odrazivosti jsme vzorkem pohybovat nemuseli.

Problémem při vyhodnocení dat přechodné změny odrazivosti bylo, že odrazivost před dopadem excitačního pulzu $R(-\infty, \hbar\omega)$ byla závislá na energii. Nejprve se věnujme vlivu odrazivosti pozadí od substrátu. Uvažujeme následující předpoklady:

- 1) Zajímala nás odrazivost pouze v oblasti excitonového píku.
- 2) Odrazivost pozadí se v oblasti excitonového píku mění jen velmi zvolna.
- 3) Vzhledem k velikosti změny odrazivosti pozadí je velikost změny odrazivosti způsobená excitonovým píkem zanedbatelná.

Na diferenciální odrazivosti vzorků (4.2.a) a (4.2.b) ukážeme, že naše předpoklady byly splněny. Bod 1) byl cíl našeho měření. Bod 3) byl dobře splněn, excitonové píky byly jen malé lokální změny v odrazivosti. U bodu 2) nastal problém. V případě monovrstvy WSe₂ jsme mohli říci, že v oblasti píku, byla závislost změřené odrazivosti téměř konstantní. Pro monovrstvu MoS₂ předpoklad pomalé

změny dobře platil pro 1sA exciton, pro 1sB se odrazivost v oblasti píku měnila srovnatelně se změnou píku. Poměrně rychlá změna se podepsala v asymetrii píku v čase t . Nicméně tento nedostatek nebyl závažný.

Z celé složité závislosti excitonového peaku na energii nás zajímalo jen okolí místa kde závislost v obrázku (5.6) překmitla přes nulovou hodnotu. Tuto hodnotu jsme byli i přes dříve zmíněné limity schopni stanovit přesně. Neboť pokud byl rozdíl ve vzorci 5.7 $R(t, \hbar\omega) - R(-\infty, \hbar\omega) \approx 0$, tak podělením $R(-\infty, \hbar\omega) \neq 0$ se nulová hodnota nezměnila. Vzhledem ke způsobu měření spektra pomocí zaznamenávání počtů fotonů a integrování přes časový úsek byl předpoklad $R(-\infty, \hbar\omega) \neq 0$ splněn vždy.

Při odvození ΔE jsme předpokládali, že oba píky excitonu (bez excitačního pulzu a s ním) měly tvar stejných symetrických Lorenzových křivek. Z měření diferenciálních odrazivostí (4.3) však víme, že píky byly asymetrické. Pro malá posunutí v energii $\Delta E < 35$ meV a pro i značně velké asymetrie píku $\approx 0,5$ byla ovšem chyba určení ΔE menší než 1 meV. Usoudili jsme tak na základě zpracování ilustrativních křivek podobných (5.6).

A.3 Výpočet intenzity dopadající na vzorek

A.3.1 Experimentální uspořádání pro měření posuvů excitonových hladin

Výkon excitačního svazku měřený senzorem optického výkonu S401C (výrobce Thorlabs) (viz. postup měření 5.2) jsme museli přepočítat na intenzitu, která dopadala na vzorek.

Nejprve jsme museli určit velikost stopy excitačního svazku na vzorku. Stopu na vzorku jsme stanovili pomocí žiletkové metody (anglicky knife edge). Během měření se stopa excitačního svazku na vzorku neměnila, po dokončení měření jsme odebrali vzorek (21) (v obrázku 5.1) na 3D posuvu. Na místo vzorku jsme dali předmět s rovnou ostrou hranou, nejčastěji se používá žiletka. Žiletku jsme umístili do ohniska svazku a posouvali s ní směrem do svazku a svazek jsme tak clonili, řezali.

Metoda předpokládá, že svazek má symetrický gaussovský profil. Tento předpoklad byl v našem uspořádání dobře splněn. Pokud je intenzitní profil symetrického gaussovského tvaru v jednom směru, \mathbf{x} , z části stíněn rovnou hranou, lze napsat vzorec pro propuštěnou intenzitu svazku za hranou:

$$W = W_0 + \frac{A}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\sqrt{2} \frac{x - x_0}{w} \right) \right]. \quad (\text{A.3})$$

Vzorec vznikl přeintegrováním intenzity přes prostor:

$$\begin{aligned} W &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_x^{\infty} I(x,y) dx dy \approx \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_x^{\infty} \exp \left(-2 \frac{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}{w^2} \right) dx \right] dy = \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}} w \left[1 - \operatorname{erf} \left(\sqrt{2} \frac{x - x_0}{w} \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

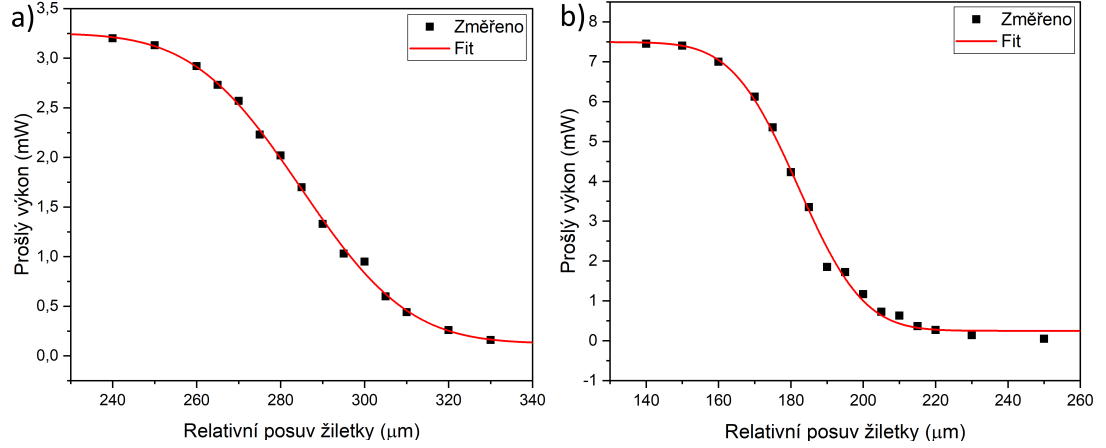
Vzorcem A.3 jsme nafitovali změřené hodnoty prošlé intenzity za hranou žiletky v závislosti na relativním posuvu $x - x_0$ hrany žiletky směrem do ohniska. Z fitu jsme určili pološířku svazku w . A byla amplituda fitu a konstanta W_0 sloužila k zohlednění pozadí při měření prošlé intenzity.

Během měření jsme použili dvě velikosti ohniska. Druhé menší ohnisko nám dovoľovalo dosáhnout vyšších intenzit, avšak při nich se vzorek začal poškozovat. V grafech (A.3.a), (A.3.b) jsou vyznačeny změřené hodnoty prošlého výkonu excitačního svazku za hranou žiletky v závislosti na relativním posuvu $x - x_0$.

Daty v grafech (A.3.a), (A.3.b) je proložěn fit funkce A.3. Z fitu jsme obdrželi dvě hodnoty pološířek svazků v ohnisku $w_i, i = 1, 2$:

$$\begin{aligned} w_1 &= (40,3 \pm 1,8) \mu\text{m}, \\ w_2 &= (28,6 \pm 1,8) \mu\text{m}. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

V chybě pološířek svazků A.5 jsme zohlednili nepřesnost fitů (A.3.a), (A.3.b) a kolísání měřeného výkonu. Intenzita svazku $I_{\text{kontinuální}}$ symetrického gaussovského



Obrázek A.3: Stanovení pološířky svazku v ohniscích pomocí žiletkové metody. a) určení pološířky většího z ohnisek, b) určení pološířky menšího z ohnisek.

tvaru lze spočítat z celkového výkonu svazku W_{svazek} a pološířky jeho stopy w_i . V kontinuálním režimu laseru pro $I_{\text{kontinuální}}$ platí:

$$I_{\text{kontinuální}} = \frac{2W_{\text{svazek}}}{\pi w_i^2}. \quad (\text{A.6})$$

Experimenty jsme prováděli v pulzním režimu laseru. Bylo zapotřebí časovou závislost pulzů zohlednit, a nevystačili jsme si tak pouze se vzorcem A.6. Pro gaussovský tvar pulzu v časové doméně lze celkovou energii v pulzu E_{pulzu} získat jeho integrací přes čas t :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_0 \exp\left[-4\ln(2) \frac{t^2}{\tau_{\text{FWHM}}^2}\right] dt = \frac{E_{\text{pulzu}}}{S}, \quad (\text{A.7})$$

kde τ_{FWHM} je plná délka pulzů polovině maxima a S je stopa svazku. Použité pulzy měly délku $\tau_{\text{FWHM}} \approx 38$ fs. Ze vztahu A.7 plyne pro intenzitu I_0 :

$$I_0 = \sqrt{\frac{4\ln(2)}{\pi}} \frac{E_{\text{pulzu}}}{\tau_{\text{FWHM}} S}. \quad (\text{A.8})$$

Pulzy DFG ale nebyly ideálně gaussovské. V hlavním peaku pulzu, který měl gaussovský tvar, se vyskytovalo přibližně 80% celkové energie přenášené pulzem. Vliv postraních „křídel“ pulzu nebudeme uvažovat.

Opakovací frekvence f svazuje E_{pulzu}/S s $I_{\text{kontinuální}}$ vztahem:

$$\frac{I_{\text{kontinuální}}}{f} = \frac{E_{\text{pulzu}}}{S}. \quad (\text{A.9})$$

Křemíkové substráty, na nichž byly umístěné naše vzorky byly pokryty 90 nm vrstvičkou SiO_2 , viz. 3.2. V tenké vrstvičce oxidu křemíku docházelo k interferenci světla svazku. Interference v SiO_2 mohla intenzitu excitačního svazku v místě vzorku zvýšit nebo snížit. Z výpočtů v programu Lumerical FDTD (Finite difference time domain) provedenými RNDr. Martinem Kozákem PhD. jsme zjistili, že vlivem interferencí byla intenzita dopadající na vzorek pouze 35% z celkové hodnoty špičkové intenzity ve vakuu (bez přítomnosti vzorku).

Opakovací frekvence laseru Pharos 3.1.1 byla $f = 25$ kHz. Spojením A.5, A.6, A.8, A.9 a zmíněných úvah, jsme přepočítali změřený výkon svazku W_{svazku} na intenzitu dopadající na vzorek I_{vzorek} :

$$I_{\text{vzorek}} = \frac{2W_{\text{svazku}}}{\pi w_i^2} \sqrt{\frac{4 \ln(2)}{\pi}} \frac{1}{\tau_{\text{FWHM}}} \frac{0,8 \cdot 0,35}{f}. \quad (\text{A.10})$$

A.3.2 Experimentální uspořádání pro měření dynamiky excitonů a meziúdolního rozptylu v monovrstvě WSe₂

Abychom stanovili špičkovou intenzitu excitačního pulzu dopadajícího na vzorek (18) při měřeních s laserem Rainbow, viz obrázek (6.2), měřili jsme kontinuální výkon excitačního svazku W_{svazku} pomocí senzoru optického výkonu S401C (výrobce Thorlabs) mezi stříbrným zrcátkem (15) a periskopem (16).

Oproti A.3.1 jsme v experimentálním uspořádání (6.2) pracovali se zářením okolo centrální vlnové délky 800 nm. Mohli jsme použít mikroskopický objektiv, který máme optimalizovaný na tyto vlnové délky. Pro měření s vlnovými délkami 2000 nm excitačního pulzu v předcházejícím uspořádání (5.1) žádný optimalizovaný objektiv nemáme.

Pořídili jsme snímek ohniska pomocí CCD kamery DCU223C (výrobce Thorlabs) opatřené mikroskopickým objektivem. Za pomoci dříve změřené kalibrace objektivu 10pixel/ μm jsme určili velikost ohniska z porízeného snímku. V programu OriginPro 2019 jsme snímek ohniska nafitovali 2D Gaussovou křivkou:

$$W(x, y) = A_1 \exp \left[-2 \left(\frac{(x - x_0) \cos(\theta) + (y - y_0) \sin(\theta)}{w_1} \right)^2 \right] + \quad (\text{A.11}) \\ + A_1 \exp \left[-2 \left(\frac{(x_0 - x) \sin(\theta) + (y - y_0) \cos(\theta)}{w_2} \right)^2 \right] + A_0.$$

Fitem jsme obdrželi dvě pološířky w_1 a w_2 ohniska eliptického tvaru. S uvážením kalibrace objektivu jsme změřili hodnoty:

$$w_1 = (11,0 \pm 0,3) \mu\text{m}, \quad (\text{A.12}) \\ w_2 = (8,9 \pm 0,3) \mu\text{m}.$$

Kontinuální intenzitu $I_{\text{kontinuální}}$ jsme spočetli pomocí vztahu:

$$I_{\text{kontinuální}} = \frac{2W_{\text{svazku}}}{\pi w_1 w_2}. \quad (\text{A.13})$$

Vzorci A.7, A.8 a A.9 zmíněné v sekci A.3.1 jsou aplikovatelné i pro pulzy laserového oscilátoru Rainbow 3.1.2. V experimentu jsme používali téměř ideálně stlačené gaussovské pulzy s délkou $\tau_{\text{FWHM}} = 7fs$. Opakovací frekvence laserového oscilátoru byla $f = 75$ MHz.

Použitím vzorců A.8, A.9, A.13 a pološířek A.12 jsme převedli změřený výkon svazku W_{svazku} na špičkovou intenzitu dopadající na vzorek I_{vzorek} , pro níž ze zmíněných vztahů plyne:

$$I_{\text{vzorek}} = \frac{2W_{\text{svazku}}}{\pi w_1 w_2} \sqrt{\frac{4 \ln(2)}{\pi}} \frac{1}{\tau_{\text{FWHM}}} \frac{0,35}{f}. \quad (\text{A.14})$$