Valley-Effekte und exzitonische Eigenschaften von zweidimensionalen Übergangsmetall-Dichalcogeniden



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Gerd Plechinger

aus Kelheim

im Jahr 2016

Promotionsgesuch eingereicht am 21.01.2016

Die Arbeit wurde angeleitet von: PD Dr. Tobias Korn

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Jaroslav Fabian
Erstgutachter:	PD Dr. Tobias Korn
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Sergey Ganichev
Weiterer Prüfer:	Prof. Dr. Christian Back

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis **i**

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **5**

2.1 Kristallstruktur 5
2.2 Elektronische Bandstrukturen von ÜMDs 7
2.3 Spin-Bahn-Kopplung in ÜMDs 10
2.4 Exzitonische Effekte in ÜMDs 13
2.5 ÜMD-Heterostrukturen 20
2.6 Gekoppelte Spin-Valley-Effekte 22
2.7 Einlagige ÜMDs in Magnetfeldern 28
2.8 Valley-Bahn-Kopplung 34
2.9 Valley-Dephasierung 35

3 Messmethoden und Versuchsaufbau **37**

3.1 Photolumineszenz-Spektroskopie 37
3.2 Raman-Spektroskopie 38
3.3 SHG-Erzeugung in dünnen ÜMDs 42
3.4 Zeitaufgelöste Kerr-Rotations-Spektroskopie 47

4 Experimentelle Aufbauten und Verfahren **51**

4.1 Probenherstellung 51
4.2 Tieftemperatur-PL- und Raman-Spektroskopie 58
4.3 PL-Spektroskopie in hohen Magnetfeldern 59
4.4 Zeitaufgelöste PL-Spektroskopie 61
4.5 SHG-Spektroskopie 63
4.6 Zeitaufgelöste Kerr-Rotations-Spektroskopie 63

5 Optische Charakterisierung von atomar dünnen ÜMDs **65**

5.1 Elementare optische Anregungen in MoS_2-Monolagen 65
5.2 Elementare optische Anregungen in WS_2-Monolagen 74
5.3 PL-Spektroskopie an freistehenden ÜMD-Flocken 81
5.4 Optische Charakterisierung von CVD-gewachsenem MoS_2 85
5.5 PL-Spektroskopie an ÜMD-Doppellagen 92

6 Zeitaufgelöste PL-Messungen an ÜMD-Monolagen 97
6.1 PL-Dynamik exzitonischer Anregungen in einlagigem WS_2 98
6.2 Leistungsabhängigkeit der PL-Dynamik 102
6.3 Valley-Dynamik in einlagigem WS_2 103

7 Optische Untersuchung künstlich gestapelter ÜMD-Monolagen 105
7.1 Künstliche MoS_2-Doppellagen 105
7.2 MoS_2/WS_2-Heterostrukturen 116

8 ÜMD-Monolagen unter dem Einfluss externer mechanischer und magnetischer Felder 123
8.1 Gezielte mechanische Verspannung von ÜMD-Monolagen 123
8.2 PL-Spektroskopie an WS_2 in hohen Magnetfeldern 130

9 Zeitaufgelöste Kerr-Rotations-Messungen an ÜMD-Monolagen 145
9.1 TRKR-Messungen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie . . 146
9.2 Valleydynamik exzitonischer Anregungen bei tiefen Temperaturen 152

10 Zusammenfassung und Ausblick 167

Literaturverzeichnis 173

Publikationsliste 199

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten Jahren entwickelte sich die Forschung an atomar dünnen van der Waals-Schichtkristallen immer mehr zu einem zentralen Thema in der Festkörperphysik. Der bekannteste Vertreter dieser Materialklasse ist zweifelsohne Graphen. Nach dem ersten weitestgehend unbeachteten Bericht über die erfolgreiche Herstellung von einlagigem Graphen im Jahre 1962 [Boe62] legte 2004 die erstmalige mechanische Exfoliation von Graphen von K. S. Novoselov, A. K. Geim et al. [Nov04] den Grundstein für ein neues Forschungsgebiet in der Festkörperphysik. Mit einer Schichtdicke von nur einer Atomlage stellen derartige Monolagen das äußerste Quantenlimit in zwei Dimensionen dar. Gleichzeitig hat sich herausgestellt, dass einlagiges Graphen mit 1,0 TPa einen extrem hohen Youngschen Modulus aufweist und somit zu den stärksten, jemals gemessenen Materialien zählt [Lee08]. Zudem absorbiert eine Monolage nur etwa 2% des eingestrahlten Lichts [Nai08] und ist somit quasi-transparent. Die Bandstruktur für einlagiges Graphen wurde theoretisch bereits im Jahre 1947 untersucht [Wal47]. Dabei stellt sich heraus, dass sich an bestimmten Symmetriepunkten in der hexagonalen Brillouinzone, den K Punkten, sogenannte Dirac-Kegel ausbilden, welche eine lineare Dispersionrelation aufweisen. Elektronen bewegen sich in Graphen somit so, als hätten sie keine Masse. Außerdem impliziert dies sehr hohe Elektronenbeweglichkeiten [Cas09].

Trotz dieser faszinierenden Eigenschaften fehlt dem Halbmetall Graphen eine fundamentale Bandlücke, was der Verwendung dieses Materials in optischen Anwendungen oder auch in Dünnfilm-Feldeffekt-Transistoren entgegensteht. Im Jahre 2005 berichteten Novoselov et al. neben der Verfeinerung des Exfoliationsprozesses für Graphen auch von der Herstellung von Monolagen anderer van der Waals-Schichtkristalle [Nov05], darunter MoS_2. Dieses prototypische Übergangsmetall-Dichalcogenid besitzt wie Graphen eine hexagonale Kristallstruktur, wobei jedoch

drei überwiegend kovalent gebundene statt einer isolierten Atomlage eine Monolage bilden [Dic23]. Es gehört zur Materialklasse der Halbleiter und besitzt somit im Gegensatz zu Graphen eine nicht-verschwindende Bandlücke. Wie auch im Falle von Graphit wurde Volumen-MoS_2 bereits vor Jahrzehnten sowohl theoretisch als auch experimentell im Hinblick auf dessen optische Eigenschaften untersucht [Eva65, Eva67, Mat73]. Dabei stellt sich heraus, das Volumen-MoS_2 ein indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,29 eV ist [Ber92].

Erst im Jahre 2009 erlangte auch einlagiges MoS_2 vermehrt Aufmerksamkeit durch die Vorhersage eines Übergangs von einer indirekten zu einer direkten Bandlücke im sichtbaren Bereich beim Ausdünnen des Materials bis auf eine Monolage [Leb09]. Experimentell bestätigt wurde diese Aussage ein Jahr später von Mak et al. [Mak10] und Splendiani et al. [Spl10], was in den darauffolgenden Jahren zu einem fast exponentiellen Anstieg in der Anzahl an Publikationen zu einlagigem MoS_2 und verwandeten halbleitenden ÜMDs wie zum Beispiel $MoSe_2$, WSe_2 und WS_2 führte.

Im Zuge dessen wurden sowohl grundlegende optische als auch elektronische Bauelemente aus molekular dünnen ÜMDs hergestellt, wie zum Beispiel Feldeffekt-Transistoren mit sehr hohem An-Aus-Verhältnis [Rad11], nicht-flüchtige Speicherzellen [Ber13c], p-n-Übergänge [Pos14, Fur14, Lee14] und sogar LEDs [Wit15a]. Diese Veröffentlichungen stellen wichtige Meilensteine auf dem Weg hin zur Realisierung extrem dünner, transparenter und biegsamer optoelektronischer Bauteile dar.

Doch auch im Hinblick auf physikalische Grundlagenforschung sind einlagige ÜMDs hochinteressant. So sind die optischen Spektren auf Grund des Einschlusses der Ladungsträger in zwei Dimensionen von den Signaturen exzitonischer Quasiteilchen dominiert. Solche Elektron-Loch-Paare besitzen derart hohe Bindungsenergien, dass sie sogar bei Raumtemperatur sehr stabil sind und auch in geladenem Zustand [Ros13], sowie in Form von exzitonischen Molekülen auftreten [You15, Ple15c]. Dies beflügelt Fantasien von eventuell möglichen Exziton-Bose-Einstein-Kondensaten bei Raumtemperatur [Bla62].

Die spezielle Kristallsymmetrie von ÜMD-Monolagen führt zu einer Kopplung des Spinfreiheitsgrades der Elektronen und Löcher an den sogenannten Valley-Pseudospin, welcher dem globalen Energieextremum der Valenz- und Leitungsbänder im reziproken Raum entspricht. Da sich das hexagonale Kristallgitter der ÜMDs wie auch in Graphen aus zwei Untergittern zusammensetzt, gibt es zwei derartige, nicht-äquivalente Valleys: K^+ und K^-, welche den Pseudospin-Werten +1 und -1 entsprechen. Ohne extern Symmetrien brechen zu müssen, ergeben sich

intrinsische valleyselektive Auswahlregeln für zirkularpolarisiertes Licht [Xia12]. Experimentell konnte eine Valleypolarisation in ÜMDs erstmals im Jahre 2012 nachgewiesen werden [Zen12, Mak12, Sal12]. Dies markiert den Startpunkt für die Forschung auf dem Gebiet der sogenannten Valleytronik, in dem der nicht die elektrische Ladung oder der Spin, sondern der Valley-Pseudospin als Informationsträger ausgenutzt wird [Beh12]. Während einige daraus resultierende grundlegende Phänomene wie der Valley-Hall-Effekt [Mak14] oder das Auftreten einer Valley-Kohärenz [Jon13] bereits beobachtet wurden, besteht bei vielen damit verbundenen Fragestellungen noch Forschungsbedarf. So herrscht beispielsweise Unklarheit über die Dynamik der Valleypolarisation bzw. -Kohärenz, oder auch darüber, wie sich der Valley-Pseudospin in durch Aufeinanderstapeln mehrerer Lagen hergestellten künstlichen van der Waals-Kristallen [Gei13] verhält oder manipulieren lässt.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe von optischer Spektroskopie die grundlegenden exzitonischen Anregungen in einlagigen und zweilagigen ÜMDs zu identifizieren und zu charakterisieren. Dabei wird neben statischen Photolumineszenz-Messungen auch die Dynamik der Photolumineszenz untersucht. In künstlich aufeinandergestapelten homo- und auch heterogenen Doppellagen soll vor allen Dingen auf die Änderungen in den optischen Spektren im Vergleich zu den isolierten Monolagen und auch natürlichen Bilagen eingegangen werden. Einen wichtigen Punkt stellen die Messungen zu den Valley-Effekten in einlagigen ÜMDs dar. Die energetische Entartung der beiden Valleys kann durch ein Magnetfeld aufgehoben werden. Daraus erhält man einen genaueren Einblick in die exzitonische Natur der optischen Anregungen. Für die Untersuchung der Dynamik der Exzitonen und auch der Valleypolarisation eignet sich die zeitaufgelöste Kerr-Rotationsspektroskopie hervorragend [Aws85, Bau94]. Dabei soll vor allem geklärt werden, ob eine Valleypolarisation in einlagigen ÜMDs eine ausreichend lange Lebensdauer aufweist, um für zukünftige Anwendungen relevant zu sein, und welche Faktoren diese beeinflussen.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut:

In Kapitel 2 werden die für das Verständnis der Dissertation wichtigsten theoretischen Grundlagen zusammengefasst, wie die Vorstellung der Bandstrukturen, Beschreibung der exzitonischen Quasiteilchen, die Herleitung der valleyselektiven optischen Auswahlregeln oder auch das Verhalten von Exzitonen in magnetischen Feldern.

Anschließend wird in Kapitel 3 auf die einzelnen Messmethoden näher eingegangen, darunter Photolumineszenzmessungen, Raman-Messungen, SHG-Erzeugung

und zeitaufgelöste Kerr-Rotationsspektroskopie.
In Kapitel 4 werden detailliert die Probenherstellung und die verschiedenen verwendeten Versuchsaufbauten beschrieben.
Kapitel 5 beschäftigt sich mit der optischen Charakterisierung von mechanisch exfoliiertem einlagigen und zweilagigen MoS_2 und WS_2. Damit verglichen werden auch künstlich gewachsene dünne MoS_2-Filme. Außerdem wird der Einfluss des Substrats auf die optischen Eigenschaften der Flocken thematisiert.
Die Untersuchung der Ladungsträgerdynamik in einlagigem WS_2 über zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen ist beherrschendes Thema in Kapitel 6.
In Kapitel 7 werden die optischen Experimente an künstlichen MoS_2-Doppellagen und an einer MoS_2/WS_2-Heterostruktur beschrieben.
Wie sich ÜMD-Monolagen unter dem Einfluss externer Felder verhalten, wird in Kapitel 8 behandelt. Dabei werden einerseits die Auswirkungen von mechanischen Verspannungen auf die optischen Eigenschaften von MoS_2-Monolagen beleuchtet, andererseits wird auch gezeigt, wie sich die energetische Entartung der Valleys in einlagigem WS_2 in hohen Magnetfeldern aufheben lässt.
Kapitel 9 beschäftigt sich mit der Valleydynamik in einlagigem MoS_2 und WS_2, gemessen mit Hilfe der zeitaufgelösten Kerr-Rotation. Es wird detailliert auf die verschiedenen Mechanismen eingegangen, welche zu einem Zerfall der Exzitonen- bzw. Valleypopulation führen.
Abschließend werden alle Ergebnisse in Kapitel 10 zusammengefasst und ein Ausblick für zukünftige Forschungsprojekte an dünnen ÜMDs gegeben.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Kristallstruktur

Die Materialfamilie der geschichteten Übergangsmetalldichalkogenide (ÜMDs) umfasst eine große Bandbreite an Materialtypen, unter anderem Metalle, Supraleiter oder Isolatoren. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf einem Teil der halbleitenden ÜMDs, bestehend aus dem Übergangsmetall Molybdän oder Wolfram und dem Chalkogen Schwefel oder Selen. Sie werden beschrieben durch die Summenformeln MoS_2, WS_2, $MoSe_2$ und WSe_2. Die Kristallstruktur ist für alle diese ÜMDs identisch und wurde erstmals von Linus Pauling im Jahre 1923 für das prototypische Material MoS_2 beschrieben [Dic23].
Eine einzelne Lage besteht aus einer Schicht hexagonal angeordneter Übergangsmetallatome, welche von zwei ebenfalls hexagonal angeordneten Chalkogen-Schichten umgeben ist. Die mittlere Schicht ist leicht verschoben, sodass jedes Übergangsmetallatom genau im Mittelpunkt des Prismas liegt, welches durch die umliegenden Chalkogenatome aufgespannt wird (vgl. Abb. 2.1(a)). Diese Anordnung bezeichnet man als trigonal-prismatisch. Das Übergangsmetallatom bindet dabei kovalent überwiegend über seine d-Orbitale an sechs Chalkogenatome, deren p-Orbitale zur Bindung dienen [Mat73]. Eine derartige Monolage gehört der Raumgruppe D_{3h} an und besitzt kein Inversionszentrum. Erlaubte Symmetrieoperationen sind unter anderem eine Spiegelung σ_h an der (001)-Ebene und eine 120°-Rotation C_3 um die z-Achse. Das Bravais-Gitter ist in Abb. 2.1(c) dargestellt. Die Basisvektoren in zwei Dimensionen lauten [Bro72]:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{1}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right), \quad \vec{a}_2 = \left(-\frac{1}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right). \tag{2.1}$$

Diese Vektoren bezeichnen, wie in Abb. 2.1(c) skizziert, die *zigzag*-Richtung. Verläuft eine Flockenkante in *zigzag*-Richtung, so finden sich am äußersten Rand

ausschließlich Atome einer einzigen Sorte, die dazwischen liegende, jeweils andere Atomart liegt etwas hinter der Kante zurückversetzt. In einem 30°-Winkel zu dieser Richtung findet man die *armchair*-Richtung; an derartigen Kanten befinden sich immer zwei benachbarte Atome auf gleicher Höhe.

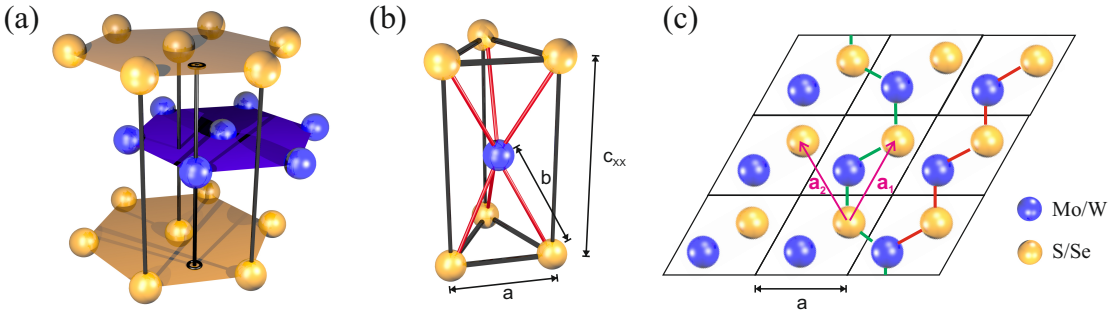


Abbildung 2.1: *(a) Schematische Darstellung der Atompositionen in einer ÜMD-Monolage. Die Kanten der trigonal-prismatischen primitiven Einheitszelle (gezeigt in (b)), sind dabei hervorgehoben, ebenso die Projektion eines Übergangsmetallatoms auf die Basisebenen der Chalkogen-Schichten. (c) Draufsicht auf ein zweidimensionales Bravaisgitter mit zweiatomiger Basis und Basisvektoren $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$. Übergangsmetallatome sind dabei blau, Chalkogenatome gelb kodiert. Jeweils eine zigzag- und eine armchair-Kante sind rot bzw. grün eingezeichnet.*

In bulk-ÜMD-Kristallen sind viele der oben beschriebenen Monolagen übereinander gestapelt, jeweils durch vergleichsweise schwache van der Waals-Kräfte aneinander gebunden. Dabei gibt es verschiedene Stapelfolgen: die vorherrschende Konfiguration ist die sogenannte 2H-Stapelfolge. Betrachtet man eine doppellagige Struktur, so liegen dort die Übergangsmetallatome der oberen Lage genau über den Chalkogenatomen der ersten Lage. Zudem ist die zweite Schicht um 60° verdreht [Jia14] (vgl. Abb. 2.2(a)). Das Inversionszentrum befindet sich genau zwischen zwei Lagen, die zugehörige Raumgruppe ist D_{3d}. Wiederholt man die beschriebene Stapelfolge mit mehreren Lagen, so erhält man 2H-gestapelte mehrlagige ÜMDs. Dies führt zur Einführung einer neuen Bemessungsgröße c, welche den Abstand zwischen zwei ÜMD-Monolagen angibt. Eine Übersicht über alle relevanten Kristallabmessungen für verschiedene ÜMDs ist in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Eine weitere Stapelvariante ist die 3R-Konfiguration. Hierbei befinden sich wie bei der 2H-Stapelfolge die Übergangsmetallatome einer Schicht an derselben Position in der Ebene wie die Chalkogenatome der benachbarten Lage. Allerdings sind die ÜMD-Monolagen nicht gegeneinander rotiert (vgl. Abb. 2.2(b)). Die 2H-Stapelfolge stellt jedoch die bei weitem am häufigsten vorkommende natürliche Konfiguration dar.

	MoS_2	WS_2	$MoSe_2$	WSe_2
a (Å)	3,160	3,153	3,288	3,282
b (Å)	2,42	2,40	2,52	2,53
c_{XX} (Å)	3,17	3,14	3,33	3,34
c (Å)	6,15	6,16	6,45	6,48

Tabelle 2.1: *Gitterkonstanten für verschiedene ÜMDs. Die Werte für MoS_2 wurden aus Ref. [Bro86], für $MoSe_2$ aus Ref. [Coe87] und für WS_2 und WSe_2 aus Ref. [Sch87] entnommen.*

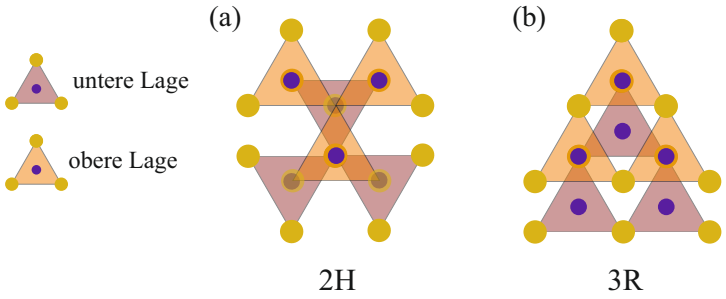


Abbildung 2.2: *Draufsicht auf trigonal-prismatische Einheitszellen in einer 2H-gestapelten (a) und einer 3R-gestapelten (b) Doppellage. Die Basisebene der unteren Lage ist dabei dunkel, die der oberen Lage hell. Übergangsmetallatome sind blau, Chalkogenatome gelb dargestellt.*

Geht man vom realen in den reziproken Raum über, so erhält man für die reziproken Basisvektoren [Bro72]:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(-1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right). \tag{2.2}$$

Die Brillouinzone besitzt ebenfalls eine hexagonale Symmetrie. Sie ist schematisch zusammen mit den wichtigsten Symmetriepunkten in Abb. 2.3(a) gezeigt. Von besonderer Bedeutung sind in den ÜMDs die K^+ und K^- Punkte. Sie befinden sich an den Kanten des hexagonalen Prismas, welches die erste Brillouinzone darstellt (vgl. 2.3(b)). Ihre genauen Positionen sind:

$$\vec{K}^+ = \frac{4\pi}{3a}(1, 0, 0), \quad \vec{K}^- = \frac{4\pi}{3a}(-1, 0, 0). \tag{2.3}$$

Dazu äquivalente Punkte lassen sich durch Rotation um 120° bzw. 240° in der (001)-Ebene finden.

2.2 Elektronische Bandstrukturen von ÜMDs

Um zentrale Aussagen über die optischen und elektrischen Eigenschaften von Halbleitern treffen zu können, ist ein Verständnis ihrer elektronischen Bandstruktur unabdingbar. Für Volumen-ÜMDs, allen voran MoS_2, wurden hierzu bereits

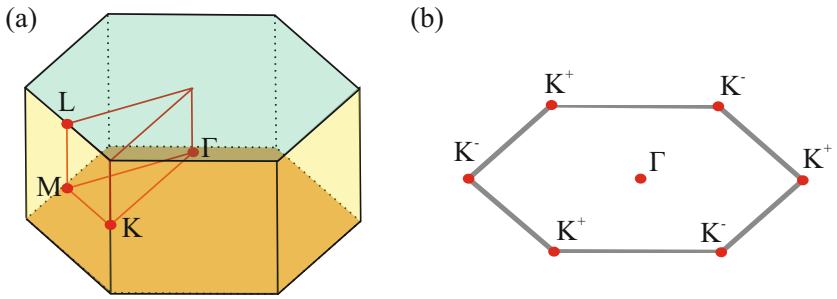


Abbildung 2.3: *(a) Erste Brillouinzone eines ÜMDs. Wichtige Symmetriepunkte sind rot markiert (Abbildung adaptiert aus [Ple12a]). (b) (001)-Ebene im reziproken Raum mit Lage von* Γ*,* K^+ *und* K^- *Punkten. Das Hexagon markiert die erste Brillouinzone.*

Anfang der 1970er Jahre Rechnungen durchgeführt. *Ab initio* Dichtefunktionaltheorie (DFT) liefert ein globales Valenzbandmaximum am Γ Punkt und ein globales Leitungsbandminimum auf halbem Wege zwischen Γ und K Punkt [Mat73, Hui71]. Dies entspricht einer indirekten Bandlücke von etwa 1,3 eV [Hui71], welche experimentell zu 1,29 eV bestimmt wurde [Ber92]. Die strahlende Rekombination eines Elektrons im Leitungsbandminimum und eines Lochs im Valenzbandmaximum ist in diesem Fall nur eingeschränkt möglich, da zusätzlich ein Phonon benötigt wird, um den nötigen Wellenvektorübertrag für einen senkrechten Übergang im k-Raum zu liefern. Eine direkte Bandlücke befindet sich am K Punkt, allerdings mit höherer Energie. Die Bulk-Bandstrukturen sind für alle hier betrachteten ÜMDs sehr ähnlich und weisen die oben genannten Charakteristika auf. Eine Übersicht über die experimentell über Transmissionsspektroskopie bestimmten Übergangsenergien an der direkten Bandlücke für verschiedene Volumen-ÜMDs wird in Ref. [Bea72] gegeben. Diese können jedoch nicht mit der elektronischen Bandlücke, welche dem reinen Energieunterschied der Bandkanten entspricht, gleichgesetzt werden, da zusätzlich noch exzitonische Effekte berücksichtigt werden müssen [Eva67] (siehe hierzu Abschnitt 2.4). Die Absorptionenergie liegt dabei für MoS_2 und WS_2 im sichtbaren, für $MoSe_2$ und WSe_2 im nahinfraroten Bereich.

Durch die Demonstration der Exfoliation von ÜMD-Monolagen [Nov05] wurde auch die theoretische Untersuchung der Bandstruktur von atomar dünnen ÜMDs erstmals relevant. Erste DFT-Rechnungen hierzu in der *local densitiy approximation* (LDA) und *generalized gradient approximation* (GGA) wurden von Lebègue et al. [Leb09], Splendiani et al. [Spl10], Mak et al. [Mak10], Kuc et al. [Kuc11] und Kadantsev et al. [Kad12] durchgeführt. Im Folgenden sei die Entwicklung der Bandstruktur von MoS_2 in Abhängigkeit der Lagenzahl aufgezeigt, wie in Ref. [Kuc11] beschrieben (vgl. Abb. 2.4). Dies ist wiederum ohne größere Anpassungen auf weitere ÜMDs übertragbar, eine detaillierte Diskussion und Darstellung

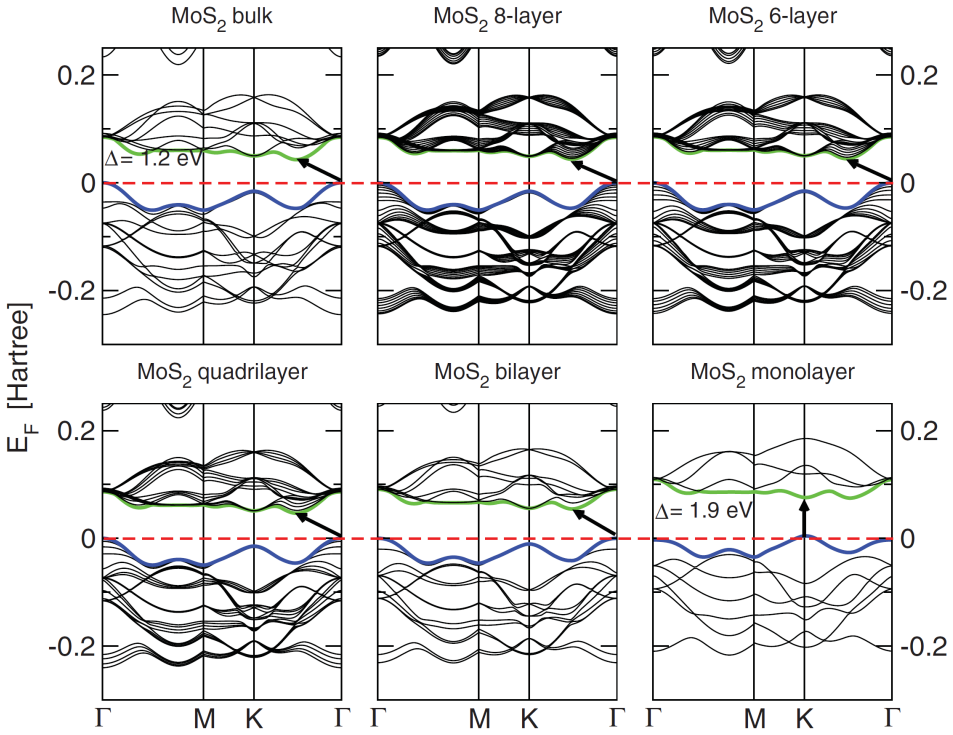


Abbildung 2.4: *Bandstrukturen von bulk, wenigen Lagen und einer Monolage MoS_2, errechnet im Rahmen der DFT. Leitungs- und Valenzband sind jeweils grün bzw. blau markiert, Pfeile geben die Position der Bandlücke im k-Raum an (übernommen aus [Kuc11]).*

der Bandstrukturen aller relevanten einlagigen ÜMDs findet sich in Ref. [Yun12]. Im Falle von Volumen-MoS_2 ergibt sich bekanntermaßen eine indirekte Bandlücke zwischen Γ Punkt und K Punkt. Diese bleibt auch für dünne, mehrlagige Kristalle bis hin zu zwei Lagen die kleinste Energiebarriere zwischen Valenzband und Leitungsband. Allerdings steigt die Energiedifferenz mit sinkender Lagenzahl stark an. Dies liegt daran, dass die Zustandsdichte am Γ Punkt von einer Linearkombination aus Molybdän-4d-Orbitalen und antibindenden Schwefel-p_z-Orbitalen dominiert wird. Die Involvierung aus der Kristallebene herausragender Schwefel-Orbitale impliziert eine hohe Sensitivität auf die Umgebung einer einzelnen Schicht, das bedeutet vor allem auf die Lagenzahl. Im Gegensatz dazu setzen sich die Zustände am K Punkt hauptsächlich aus stark an den in der Mitte der Monolage liegenden Molybdänatomen lokalisierten d-Orbitalen zusammen [Spl10, Kad12]. Folglich wird die Energie der direkten Bandlücke kaum durch die Lagenzahl beeinflusst. Dünnt man MoS_2 bis auf eine Schicht herunter, so liegt die indirekte Bandlücke bei höherer Energie als die direkte Bandlücke. Dies entspricht einem Übergang im Materialsystem von einem indirekten zu einem direkten Halbleiter. Jene Eigenschaft macht ÜMD-Monolagen vor allem für optische Anwendungen relevant. Für die direkte Bandlücke in MoS_2 ergibt sich nach

Ref. [Kuc11] ein theoretischer Wert von 1,9 eV. Dies stimmt sehr gut mit den experimentell gemessenen Photolumineszenzspektren überein [Spl10, Mak10], was jedoch nur ein erstaunlicher Zufall ist. Generell unterschätzen nämlich LDA- bzw. GGA-basierte Rechnungen die Größe der Bandlücke. Optisch zu beobachten ist diese elektronische Bandlücke nur, wenn Elektronen oder Löcher sich als quasifreie Teilchen innerhalb des Kristalls bewegen können. In ÜMDs sind hierfür die Ladungsträgerdichte und die dielektrische Abschirmung zu gering, vielmehr unterliegen Elektronen und Löcher einer sehr starken anziehenden Coulombwechselwirkung, was zur Bindung dieser Teilchen zu einem Exziton führt. Die Resonanzen in optischen Spektren sind somit exzitonischer Art und besitzen eine Energie, welche derjenigen der elektronischen Bandlücke abzüglich der Exzitonenbindungsenergie entspricht. Eine genauere Beschreibung dieser Effekte findet sich in Abschnitt 2.4.

Bei der sogenannten GW-Methode, welche auf der Vielteilchen-Störungstheorie beruht, werden nicht wie in der DFT die Grundzustandsenergien der einzelnen Elektronen im Kristall berechnet, sondern die Energien der angeregten Zustände, wie sie beispielsweise bei optischer Absorption auf Grund der Präsenz von Löchern im Valenzband auftreten. Dabei wird von der reinen Coulombwechselwirkung der Quasiteilchen zu einer durch die im Kristall vorhandenen Ladungsträger abgeschirmten Wechselwirkung übergegangen [Ary98]. Derartige Rechnungen liefern üblicherweise realistischere Bandlückenenergien und zeigen im Falle dünner ÜMDs weiterhin den Übergang von einem indirekten zu einem direkten Halbleiter bei Reduzierung der Lagenzahl bis auf eine Schicht [Che12]. Allerdings ergeben sich bedeutend größere Bandlücken als in DFT. Sie liegen bis zu 1 eV über den experimentell bestimmten Werten für die optische Bandlücke. Diese Diskrepanz kann wiederum mit einer außergewöhnlich hohen Exzitonenbindungsenergie erklärt werden.

2.3 Spin-Bahn-Kopplung in ÜMDs

Um die Bandstruktur von einlagigen ÜMDs vollständig beschreiben zu können, müssen auf Grund des großen Einflusses der Metall-d-Orbitale auf die elektronischen Zustände auch Spin-Bahn-Kopplungseffekte berücksichtigt werden. Ähnlich wie in Atomen können auch in kristallinen Festkörpern Spin- und Bahndrehimpuls der Elektronen aneinander koppeln. Unter Berücksichtigung relativistischer Effekte ergibt sich aus der Dirac-Gleichung [Dir28] ein Spin-Bahn-Störterm $\hat{H}_{SO}$, mit welchem die Schrödingergleichung [Sch26] erweitert werden muss:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \left(\nabla V(\mathbf{r}) \times \hat{\mathbf{p}}\right) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}, \tag{2.4}$$

mit dem gitterperiodischen Potential $V(\mathbf{r})$, Impulsoperator $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ und dem Vektor $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ bestehend aus den Paulimatrizen. Alternativ kann die Spin-Bahn-Kopplung auch durch ein intrinsisches Magnetfeld beschrieben werden, welches auf die Spin-behafteten Quasiteilchen im Kristall wirkt. Sie stellt die Grundlage für eine Reihe wichtiger physikalischer Effekte in der Festkörperphysik dar, wie zum Beispiel den Spin-Hall-Effekt [Kat04, Wun05] oder die Materialgruppe der topologischen Isolatoren [Has10]. Die Konsequenz der Spin-Bahn-Wechselwirkung für die elektronische Bandstruktur von Kristallen mit gebrochener Inversionssymmetrie ist eine Aufhebung der Kramerschen Entartung, wie von G. Dresselhaus für Zinkblende-Strukturen gezeigt [Dre55]. Auch in einlagigen ÜMDs fehlt das Inversionszentrum. In der Folge spalten Leitungs- und Valenzband an vielen Punkten in der Brillouinzone auf, so auch am K Punkt. Diese Aufspaltung skaliert dabei unter anderem mit der Ordnungszahl der beteiligten Atome und ist somit auf Grund der vergleichsweise schweren Atome Molybdän und Wolfram in den hier betrachteten ÜMDs sehr groß. Im Valenzband beläuft sich das Splitting auf mehrere hundert meV [Zhu11]. Das Leitungsbandminimum wird hauptsächlich d_{z^2}-Zuständen mit magnetischer Quantenzahl $m = 0$ aufgebaut. Dies bedeutet, dass der Bahndrehimpuls $\mathbf{L}$ für diese Orbitale in der Schichtebene liegt und damit orthogonal zum Spinvektor $\mathbf{S} = (0, 0, \hat{S}_z)$ ist. Damit gilt $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = 0$, Spin und Bahndrehimpuls können nicht aneinander koppeln und somit findet keine Spinaufspaltung des Leitungsbandes statt. Jedoch tragen zu einem kleinen Teil auch andere Atomorbitale mit $m \neq 0$ zur Zustandsdichte an der Leitungsbandkante bei. Dies sind zum einen Chalcogen-p-Orbitale und d_{xz} bzw. d_{yz} Übergangsmetallorbitale mit $m = \pm 1$ [Xu14]. Die relative Stärke dieser Beiträge untereinander steuert das Vorzeichen der Spinaufspaltung, welches unterschiedlich ist für Molybdän- und Wolframverbindungen [Kor15]. So liegt zum Beispiel am K^+ Punkt in WS_2 das Spin up-polarisierte Leitungsband höher als das Spin down-polarisierte Band. In MoS_2 verhält es sich genau entgegengesetzt. Die Spanne der Leitungsbandaufspaltungen reicht von wenigen meV bis hin zu 30 meV, je nach Material [Zhu11, Kor14a]. Eine Zusammenfassung der theoretischen Werte für die Spin-Bahn-Aufspaltungen in relevanten ÜMDs ist in Tabelle 2.2 zu finden.

In zweilagigen ÜMDs findet sich ebenfalls eine Valenzbandaufspaltung, welche in derselben Größenordnung wie für Monolagen rangiert. Da diese jedoch inversionssymmetrisch sind, liegt der Ursprung der Aufspaltung nicht in der Spin-Bahn-Kopplung, sondern in einer Interlagen-Wechselwirkung [Mak10, He14a]. Auch in

	MoS_2	WS_2	$MoSe_2$	WSe_2
$\Delta_{SO,v}$ (meV)	148	426	183	456
$\Delta_{SO,c}$ (meV)	3	-32	22	-37

Tabelle 2.2: *Spin-Bahn-Aufspaltung $\Delta_{SO,v}$ im Valenzband und $\Delta_{SO,c}$ im Leitungsband am K Punkt für verschiedene ÜMDs ($\Delta_{SO,v}$-Werte entnommen aus [Zhu11] und $\Delta_{SO,c}$-Werte übernommen aus [Kor15]).*

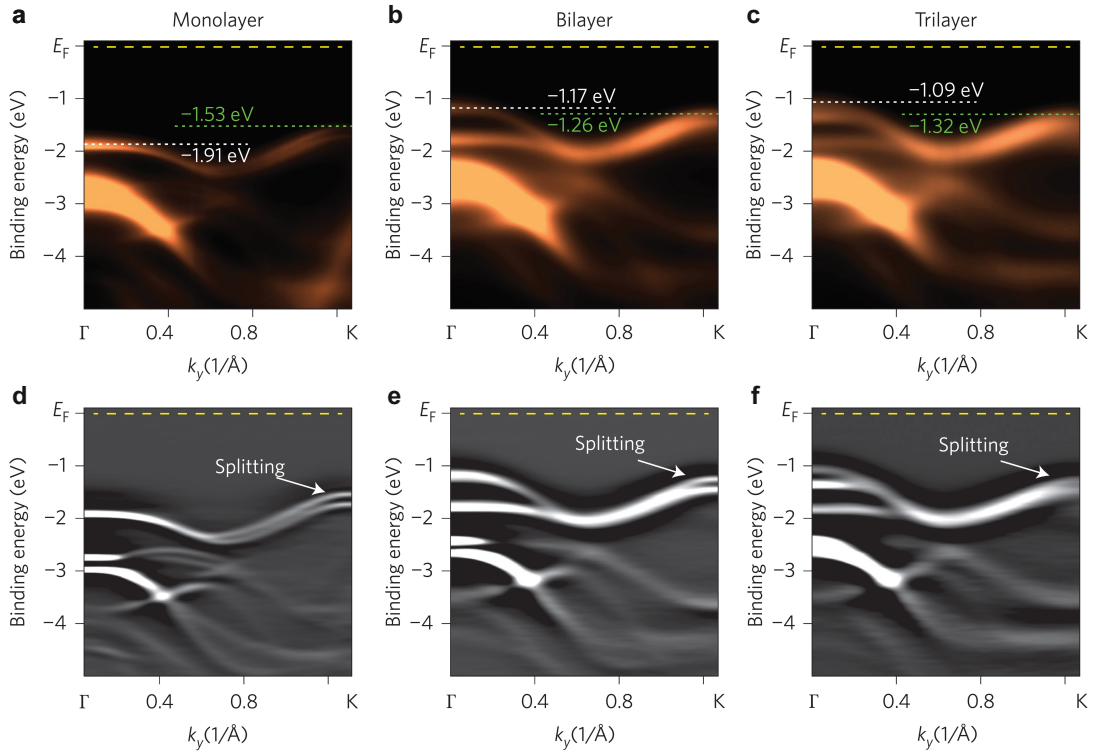


Abbildung 2.5: *(a-c) Winkelaufgelöste Photoelektronen-Spektren (ARPES) von ein-, zwei-, drei- und achtlagigem $MoSe_2$ entlang der Γ-K-Richtung. Gut zu beobachten ist die Entwicklung der Valenzbandmaxima an Γ (weiß) und K Punkt (grün) in Abhängigkeit von der Lagenzahl. (d-f) Zweite Ableitung der Spektren aus (a-c). Vor allem in einlagigem $MoSe_2$ ist dabei die durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung induzierte Valenzbandaufspaltung am K Punkt deutlich zu erkennen (Grafik übernommen und adaptiert aus [Zha13b]).*

ungeradzahligen mehrlagigen Proben ist dies der dominierende Effekt, die Einbeziehung von Spin-Bahn-Wechselwirkung in die theoretischen Rechnungen führt zu keinen großen Veränderungen [He14a]. In dreilagigen Proben zum Beispiel ergibt sich in der Theorie aus der Spin-Bahn-Kopplung eine zusätzliche, nur wenige meV große Aufspaltung der bereits durch die Interlagen-Wechselwirkung aufgespaltenen Valenzbänder [Zha13b].

Experimentell kann die Bandstruktur mit Hilfe von winkelaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie (engl. Angle-resolved photo electron spectroscopy (*ARPES*)) gemessen werden. Da jedoch in undotierten oder n-dotierten Proben nur maxi-

mal das oberste Valenzband vollständig mit Elektronen besetzt ist, ist nur die Dispersion der Valenzbänder mit dieser Methode zugänglich. Abbildung 2.5 zeigt ARPES-Messungen an $MoSe_2$ verschiedener Dicke. Dabei kann die energetische Position der Valenzbandmaxima in Abhängigkeit der Lagenzahl gut nachvollzogen werden, ebenso die energetische Aufspaltung des Valenzbandes am K Punkt.
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle für diese Arbeit relevanten einlagigen ÜMDs direkte Halbleiter mit einer Bandlücke am K Punkt in der Brillouinzone sind. Weiterhin sind Valenz- und Leitungsband an diesen Punkten auf Grund der Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalten.

2.4 Exzitonische Effekte in ÜMDs

2.4.1 Exzitonen in drei Dimensionen

Die nachfolgenden Ausführungen stützen sich in Teilen auf die Herleitungen in Ref. [Kli05].
Regt man in einem Halbleiter optisch Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband an, so lässt sich dies effektiv als ein Zweikörperproblem beschreiben. Die beteiligten Quasiteilchen sind dabei das angeregte Elektron sowie das im Valenzband zurückbleibende Loch. Im Falle schwacher dielektrischer Abschirmung können beide Teilchen aneinander binden und ein neues Quasiteilchen, ein sogenanntes Exziton bilden. Sind die Wellenfunktionen der beteiligten Quasiteilchen stark lokalisiert an einer Einheitszelle, wie zum Beispiel in NaCl oder auch in organischen Kristallen [Kli05], so spricht man von Frenkel-Exzitonen [Fre31]. In den konventionellen Halbleitern halten sich Elektronen und Löcher in einem größeren Bereich über viele Gitterperioden verteilt auf, die resultierenden Exzitonen werden Wannier-Exzitonen genannt. Das Elektron-Loch-Paar kann dabei in der effektiven-Massen-Näherung beschrieben werden. Um das gitterperiodische Kristallpotential in der Schrödingergleichung zu berücksichtigen, weicht man bei der Ladungsträgermasse von dem Wert freier Elektronen ab. Die Elektronen bzw. Löcher bewegen sich innerhalb der erlaubten Energiebänder mit einer effektiven Masse $m^*_{e,h}$, welche direkt proportional zum Inversen der Bandkrümmung ist. Sie wird beschrieben durch den effektiven-Massen-Tensor:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j}. \tag{2.5}$$

Auch die durch Coulomb-Wechselwirkung aneinandergebundenen Elektronen und Löcher in ÜMDs werden durch die effektive Masse charakterisiert. Die daraus

resultierenden Exzitonen lassen sich analog zum Wasserstoffatom beschreiben. Für den Hamiltonian gilt dabei [Kno63]:

$$\mathcal{H}_X = -\frac{\hbar^2 \nabla_{r_e}^2}{2\mu} - V_{eh}(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|), \tag{2.6}$$

mit dem Elektronen- bzw. Lochortsvektor $\mathbf{r}_e(\mathbf{r}_h)$, der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ und dem Wechselwirkungspotential V_{eh}. Dieses entspricht in einfachster Näherung dem Coulombpotential $V_{eh} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|)}$.
Die Energieeigenwerte des Exzitons in einem direkten Halbleiter mit nahezu parabolischen Bändern werden durch folgende Gleichung widergespiegelt:

$$E_X(n_B, \mathbf{K}) = E_g - Ry^* \frac{1}{n_B^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}}{2M}. \tag{2.7}$$

Es wird hierbei von der Darstellung in Form der Einteilchenmassen m_e^* und m_h^* und der Einteilchenwellenvektoren $\mathbf{k}_e$ und $\mathbf{k}_h$ übergegangen zu einer Darstellung der Bewegung des Massenzentrums mit $M = m_e^* + m_h^*$ und $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$. Die relative Bewegung von Elektron und Loch zueinander manifestiert sich in der Ausbildung diskreter Energieniveaus mit Quantenzahl n_B, welche sich um den Energiebetrag $Ry^* \frac{1}{n_B^2}$ unter der Energie der Bandlücke E_g befinden. Genau wie beim Wasserstoffatom symbolisiert Ry^* =13,6 eV$\frac{\mu}{m_0}\frac{1}{\epsilon^2}$ die exzitonische Rydberg-Energie oder auch Exzitonenbindungsenergie, mit der Elektronenruhemasse m_0 und Dielektrizitätskonstante ϵ. Die reduzierte Masse $\mu < m_0$ und die von eins verschiedene Dielektrizitätskonstante, welche im Falle von Exzitonen berücksichtigt werden müssen, sorgen dafür, dass die Bindungsenergie Ry^* üblicherweise deutlich kleiner ist als die sich für das Wasserstoffatom ergebenden 13,6 eV. Die Exzitonenwellenfunktion $\psi_X(\mathbf{K}, n_B, l, m)$ ergibt sich aus den Elektronen- und Lochwellenfunktionen $\psi_e(\mathbf{r}_e)$ und $\psi_h(\mathbf{r}_h)$ multipliziert mit einer Einhüllenden $\phi^{env}_{n_B,l,m}(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)$:

$$\psi_X(\mathbf{K}, n_B, l, m) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \psi_e(\mathbf{r}_e)\psi_h(\mathbf{r}_h)\phi^{env}_{n_B,l,m}(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|). \tag{2.8}$$

$\Omega^{-\frac{1}{2}}$ stellt einen Normierungsfaktor dar, $\mathbf{R} = (m_e^*\mathbf{r}_e + m_h^*\mathbf{r}_h) / (m_e^* + m_h^*)$ den Translationsvektor des Massenzentrums. Ähnlich zur Beschreibung einzelner Elektronen in einem periodischen Kristall durch das Blochtheorem [Blo29] setzt sich auch die Exzitonenwellenfunktion aus einer ebenen Welle und einem gitterperiodischen Anteil bestehend aus ψ_e und ψ_h zusammen. Die relative Bewegung von Elektron und Loch wird in Form der Einhüllenden $\phi^{env}_{n_B,l,m}(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|)$ berücksichtigt. Sie ist eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung 2.6. In Kugelkoordinaten ergibt sich:

$$\phi^{env}_{n_B,l,m}(r_e - r_h, \theta, \varphi) = R_{n_B}(r_e - r_h)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi), \tag{2.9}$$

mit dem Radialbeitrag $R_{n_B}(r_e - r_h)$, Azimutalbeitrag $\Theta_{l,m}(\theta)$ und Polarbeitrag $\Phi_m(\varphi)$. Für die Quantenzahlen $n_B = 1, l = 0$ und $m = 0$ ($1s$-Zustand) erhält man:

$$\phi^{env}_{1,0,0}(r_e - r_h) = R_{n_B}(r_e - r_h) \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-(r_e - r_h)/a_B}. \tag{2.10}$$

a_B stellt dabei den Bohrradius des $1s$-Zustandes des Exzitons dar:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}. \tag{2.11}$$

Für diesen Radius ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Elektronen maximal.

In GaAs wurde ein Bohrradius von a_B =11,8 nm und eine Exzitonenbindungsenergie von 4,9 meV bestimmt [Rid99]. In ÜMDs sind Elektronen und Löcher stärker aneinandergebunden. Dies resultiert in Bindungsenergien von 56 meV und einem Bohrradius von nur 1,28 nm in Volumen-MoS_2 [Got00].

Höhere exzitonische Energieniveaus mit einer Hauptquantenzahl $n > 1$ konnten bereits sehr früh spektroskopisch aufgelöst werden [Eva67]. Die energetischen Abstände der einzelnen Niveaus folgen dabei der in Analogie zum Wasserstoffatom hergeleiteten Relation in Gleichung 2.7.

2.4.2 Exzitonen in zwei Dimensionen

Beschränkt man die Bewegung von Elektronen und Löchern auf eine zweidimensionale Ebene, so ändert sich auch deren Wechselwirkung. Für die Energieniveaus gilt nun folgende Beziehung:

$$E^{2D}_X(n_B, \mathbf{K}) = E_g - Ry^* \frac{1}{\left(n_B - \frac{1}{2}\right)^2} + \frac{\hbar^2 \left(K_x^2 + K_y^2\right)^2}{2M}. \tag{2.12}$$

Dabei wurde n_B durch $n_B - \frac{1}{2}$ ersetzt, woraus sich eine Erhöhung der Bindungsenergie um den Faktor 4 ergibt. Desweiteren steigt beim Übergang von drei zu zwei Dimensionen die Oszillatorstärke an und der Bohrradius nimmt ab. Während in konventionellen Halbleiter-Quantentrögen endlicher Dicke eine Dimensionalität zwischen 3 und 2 im Modell angenommen wird, erreicht man in einlagigen ÜMDs mit nur drei Atomlagen das äußerste Quantenlimit. Dementsprechend ist das Dipolmoment des Exzitons in der Schichtebene orientiert, wie in Ref. [Sch13] für ein-, zwei- und dreilagiges MoS_2 gezeigt werden konnte. Weiterhin muss auch die veränderte dielektrische Umgebung berücksichtigt werden. Anders als in Volumenkristallen ragen die elektrischen Feldlinien des aus Elektron und Loch gebildeten Dipols aus der Probenebene heraus (vgl. Abb. 2.6). Diese Umgebung wird durch

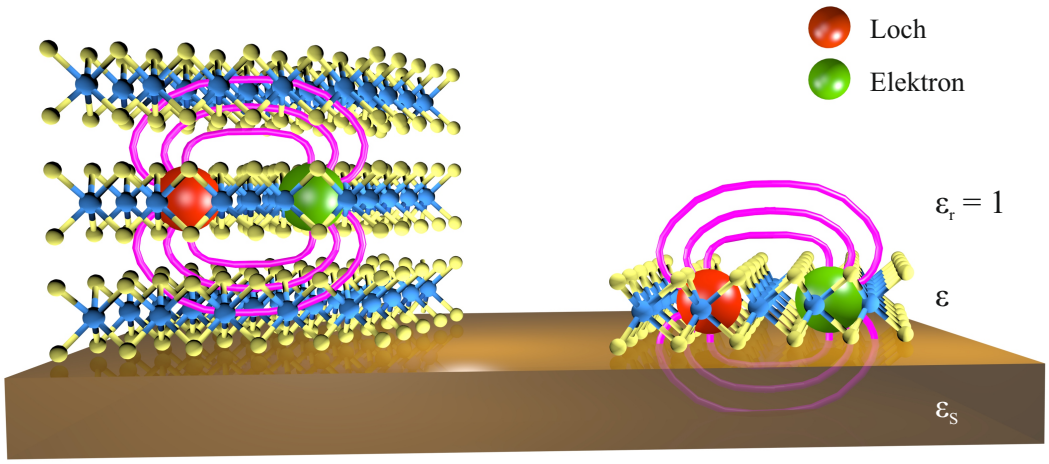


Abbildung 2.6: *Exzitonen in drei (links) und zwei Dimensionen (rechts). Im zweidimensionalen Fall ragen die auf Grund der Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch entstehenden und hier pink symbolisierten Feldlinien aus dem Kristall heraus, wo sie sowohl im Vakuum mit $\epsilon_r = 1$ als auch im Substrat mit Dielektrizitätskonstante ϵ_s verlaufen. Im dreidimensionalen Fall befinden sich die Feldlinien vollständig innerhalb des Kristalls mit homogener Dielektrizitätskonstante ϵ.*

eine andere Dielektrizitätskonstante beschrieben als im ÜMD. In der Literatur wird jener Effekt oft als *dielectric confinement* bezeichnet. Für eine korrekte Beschreibung muss man also von einer einfachen Coulombwechselwirkung mit dem Potential $V_{eh} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0(|\mathbf{r}_e-\mathbf{r}_h|)}$ zu einem modifizierten Potential mit verschiedenen dielektrischen Konstanten übergehen. Nimmt man an, dass sich, wie in Abbildung 2.6 skizziert, über der Monolage Vakuum mit relativer Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = 1$ und unter der Monolage das Substrat mit Dielektrizitätskonstante ϵ_S befindet, so kann man das Potential folgendermaßen, wie von Keldysh vorgeschlagen, beschreiben [Kel79, Ber13b, Poe15]:

$$V_{eh}^{2D}(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|) = -\frac{\pi e^2}{2r_0}\left[H_0\left(\frac{(1+\epsilon_S)(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|)}{2r_0}\right) - Y_0\left(\frac{(1+\epsilon_S)(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|)}{2r_0}\right)\right]. \tag{2.13}$$

H_0 und Y_0 sind die Struve- und Neumann-Funktion nullter Ordnung, ϵ_S die Dielektrizitätskonstante des Substrats. r_0 stellt die Abschirmlänge ohne Substrat dar. Für große Elektron-Loch-Abstände r verhält sich dieses Potential proportional zu $\frac{1}{r}$, für kleine r ergibt sich eine $\log(r)$ Abhängigkeit. In der Folge weicht das exzitonische Energiespektrum von dem eines Wasserstoffatoms ab, wie in mehreren Publikationen bereits experimentell gezeigt werden konnte [He14b, Che14, Wan15b]. In Abb. 2.7 sind die in Ref. [He14b] an WSe_2-Monolagen gemessenen Exzitonen-

niveaus mit den aus dem Wasserstoffmodell erwarteten verglichen.

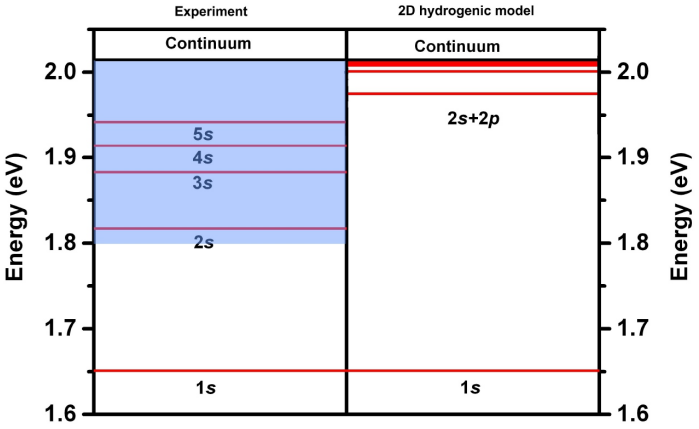


Abbildung 2.7: *Exzitonische Energieniveaus für einlagiges WSe_2, wie in Ref. [He14b] mit Hilfe von Absorption und Zwei-Photonen-PL gemessen (links). Die daraus erhaltenen Niveaus unterscheiden sich auf Grund des dielektrischen Confinements stark von den nach dem Wasserstoffmodell erwarteten Energielevels (rechts) (Abbildung übernommen aus [He14b]).*

Theoretisch ergeben sich mit dem Potential aus Gleichung 2.13 Exzitonenbindungsenergien von ∼0,5 eV, fast 50 mal so groß wie in Volumen-GaAs.
Die experimentelle Bestimmung der Exzitonenbindungsenergie in einlagigen Übergangsmetalldichalkogeniden hat sich als nicht-trivial herausgestellt, da in den optischen Spektren keine Signatur einer Rekombination ungebunder Elektron-Loch-Paare festgestellt werden kann, was zum einen an einem Transfer der Oszillatorstärke an die exzitonischen Resonanzen, zum anderen an der energetischen Überlagerung der Bandlückenenergie mit höherenergetischen Exzitonen liegen kann [He14b]. Erste Abschätzungen für die Bindungsenergien wurden mit Hilfe von Zwei-Photonen-Spektroskopie, Rastertunnelspektroskopie, Photoleitungsspektroskopie und auch durch Reflexionsmessungen erzielt und liegen im Bereich der theoretisch vorhergesagten Werte. Eine Zusammenfassung hierüber findet sich in Tabelle 2.3.

2.4.3 Trionen und Biexzitonen

Erweitert man die Analogie der Exzitonen zum Wasserstoffatom, so lässt sich auch über Entsprechungen im Festkörper zum geladenen Wasserstoffatom nachdenken. Diese sind tatsächlich in vielen Kristallen zu finden [Kaw77] und werden als Trionen bezeichnet. Sie bestehen aus zwei Elektronen und einem Loch oder auch zwei Löchern und einem Elektron. Im weiteren Verlauf gehen wir von negativ geladenen Trionen aus, da diese die am meisten verbreitete Spezies in den untersuchten

ÜMDs sind. Sie können sich bilden, wenn ein intrinsischer Überschuss an Elektronen vorhanden ist. Diese können dann an elektrisch neutrale Exzitonen binden. Beschrieben werden sie durch folgenden Hamiltonian [Ber13b]:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{X^-} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\nabla^2_{r_{e1}} + \nabla^2_{r_{e2}}\right) - \frac{\hbar^2}{2m_h^*}\nabla_{r_{e1}} \cdot \nabla_{r_{e2}} \\ -V_{eh}^{2D}(|\mathbf{r}_{e1} - \mathbf{r}_h|) - V_{eh}^{2D}(|\mathbf{r}_{e2} - \mathbf{r}_h|) + V_{ee}^{2D}(|\mathbf{r}_{e1} - \mathbf{r}_{e2}|).\end{aligned} \tag{2.14}$$

Ein Elektron ist dabei relativ nahe bei dem positiv geladenen Loch zu finden, mit einem Bohrradius, der etwa dem des neutralen Exzitons entspricht. Das zweite Elektron weist einen größeren Radius auf, um die Elektron-Elektron-Abstoßung V_{ee}^{2D} zu minimieren [Ber13b]. Energetisch liegen die Trionen bei etwas kleineren Werten als Exzitonen, da von der Bandlückenenergie nicht nur die Exzitonenbindungsenergie E_X^b, sondern auch die Trionenbindungsenergie $E_{X^-}^b$ abgezogen werden muss. In GaAs-Quantentrögen bewegt sich diese in der Größenordnung von $1-2\,\mathrm{meV}$ [Shi95, Fin95]. Auf Grund der vergleichsweise hohen Exzitonenbindungsenergien in einlagigen ÜMDs lassen sich dort auch große Trionenbindungsenergien erwarten. In der Tat wurden in gateabhängigen Photolumineszenz- und Absorbtionsmessungen Werte zwischen 18 meV [Mak13] und 25 meV [Küm15] in MoS_2, 30 meV in $MoSe_2$ [Ros13] und 30 meV in WSe_2 [Jon13, Wan14a] gemessen. Die Bestimmung der Trionenbindungsenergie für einlagiges WS_2 konnte erstmals im Rahmen dieser Arbeit erreicht werden und wird in Abschnitt 5.2.3 behandelt. $E_{X^-}^b$ liegt für alle hier betrachteten ÜMDs im Bereich der thermischen Energie bei Raumtemperatur, was die Stabilität der Trionen bei diesen hohen Temperaturen impliziert.

Ein weiterer möglicher exzitonischer Komplex ist ein sogenanntes Biexziton. Im Kristall können nicht nur künstliche Atome (Exzitonen) oder Ionen (Trionen) existieren, sondern sogar auch künstliche Moleküle. Ein Biexziton entspricht dabei dem Festkörperanalogon zum Wasserstoffmolekül [Lam58]. Im Hamiltonian müssen dabei vier Teilchen und deren Wechselwirkungen untereinander berücksichtigt werden [May15, Zha15a]:

$$\mathcal{H}_{XX} = -\sum_i \frac{\hbar^2\nabla_i^2}{2m_i^*} + \sum_{i<j} q_i q_j V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \tag{2.15}$$

mit der Teilchenladung q_i. Die Dispersionsrelation für dieses Quasiteilchen lautet [Kli05]:

$$E_{XX}(\mathbf{k}) = 2\left(E_g - E_X^b\right) - E_{XX}^b + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{4M}. \tag{2.16}$$

Es wird angenommen, dass die effektive Masse des Biexzitons gleich der doppelten Masse des Exzitons ist. Die Energie des Quasiteilchens beträgt die doppelte Exzitonenenergie abzüglich der Biexzitonenbindungsenergie E^b_{XX}. Theoretisch ergeben sich für einlagige ÜMDs Bindungsenergien von $18-24\,\mathrm{meV}$ [Zha15a, May15]. Experimentell beobachtbar sind Biexzitonen im Falle ihrer Dissoziation in zwei Exzitonen, wovon eines strahlend zerfällt. Die Energiebilanz lautet damit $E_{initial} - E_{final} = (2E_X - E^b_{XX}) - E_X = E_X - E^b_{XX}$. Dies entspricht einem Peak in den optischen Spektren, der um E^b_{XX} zum Exzitonenpeak rotverschoben ist. Eine weitere Möglichkeit, von Biexzitonen stammende Peaks im optischen Spektrum von anderen exzitonischen Anregungen zu unterscheiden bieten leistungsabhängige Messungen. Stellt man ein gekoppeltes Ratengleichungssystem für Exzitonen- und Biexzitonen auf, so ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit der Biexzitonendichte N_{XX} von der Exzitonendichte N_X: $N_{XX} \propto N_X^2$ [Kim94]. Im Experiment wurden Biexzitonenbindungsenergien von etwa 1 meV in GaAs Quantentrögen extrahiert. In einlagigen ÜMDs mit ihrer verstärkten Coulombwechselwirkung wurden ebenfalls Signaturen von Biexzitonen gefunden. Dabei werden Bindungsenergien von 60 meV in MoS_2 [Sie15] und 52 meV in WSe_2 [You15] angegeben. Die erstmalige Beobachtung von Biexzitonen in einlagigem WS_2 ist Bestandteil dieser Arbeit und wird in Abschnitt 5.2 vertieft. Dort wird auch die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment bei den Biexzitonenbindungsenergien diskutiert.

Abschließend lässt sich sagen, dass in einlagigen ÜMDs Exzitonen mit ihren hohen Bindungsenergien die optischen Spektren dominieren. Auch komplexere Quasiteilchen wie Trionen oder Biexzitonen sind äußerst stabil und noch bei vergleichsweise hohen Temperaturen zu beobachten. Ein genaueres Verständnis der exzitonischen Effekte ist demnach unabdingbar für eine angemessene Beschreibung der in dieser Arbeit präsentierten Messergebnisse. Eine Übersicht über alle relevanten Bindungsenergien findet sich in Tabelle 2.3.

	MoS_2	WS_2	$MoSe_2$	WSe_2
E^b_X (meV)	570 [Klo14]	320 [Che14], 830 [Han15]	550 [Uge14]	370 [He14b], 790 [Han15] 245 [Poe15]
$E^b_{X^-}$ (meV)	18 [Mak13], 25 [Küm15]	30 [Ple15c]	30 [Ros13]	30 [Jon13, Wan14a]
E^b_{XX} (meV)	60 [Sie15]	65 [Ple15c]		52 [You15]

Tabelle 2.3: *Experimentell bestimmte Werte für die Exzitonenbindungsenergie E^b_X, Trionenbindungsenergie $E^b_{X^-}$ und Biexzitonenbindungsenergie E^b_{XX} für einlagige ÜMDs.*

2.5 ÜMD-Heterostrukturen

Die Tatsache, dass mit relativ einfachen Mitteln Kristalle mit nur ein oder drei Atomlagen hergestellt werden können, eröffnet bislang ungeahnte Möglichkeiten. So können, wie von A. K. Geim und I. V. Grigorieva motiviert [Gei13], verschiedene Schichtmaterialien nach dem Lego-Prinzip aufeinandergestapelt werden. Dabei entstehen Heterostrukturen in nur zwei Dimensionen und mit atomar präzisen Grenzflächen. Unterschiede in den Gitterkonstanten zweier aufeinandergestapelter Monolagen sind dabei, im Gegensatz zu epitaktischem Wachstum, unkritisch. Auch die Kombination von Materialien mit unterschiedlichen Funktionalitäten, wie zum Beispiel Metallen, Isolatoren, Supraleitern und Halbleitern ist denkbar. Zur Produktion derartiger Heterostrukturen müssen benachbarte Lagen nur über vergleichsweise schwache van der Waals-Kräfte aneinander gekoppelt werden, eine kovalente Bindung ist hierfür nicht vonnöten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter anderem auch Heterostrukturen durch die Kombination zweier unterschiedlicher ÜMDs hergestellt und deren optische Eigenschaften untersucht. Deshalb ist eine gute Kenntnis der elektronischen Bandstruktur und möglicher exzitonischer Effekte an der Grenzfläche zweier verschiedener ÜMDs wichtig. Komsa et al. konnten mit Hilfe von DFT-Rechnungen zeigen, dass sich die Bandstruktur einer ÜMD-Heterostruktur in der Nähe des K Punktes nicht merklich von einer simplen Addition der Bandstrukturen beider Materialen unterscheidet [Kom13]. Grund hierfür sind wiederum die stark an den Übergangsmetallatomen lokalisierten orbitalen Zustände am K Punkt und die daraus folgende Insensitivität auf die Umgebung. Es bilden sich also keine neuartigen Kristalle mit abweichender Bandstruktur, vielmehr ist die energetische Anordnung der Bandkanten der beteiligten Materialien von Bedeutung. Beschrieben werden kann dies in erster Näherung durch die Anderson-Regel [Ihn10]. Demnach ordnen sich die Bandkanten gemäß ihrer Elektronenaffinität an. Die Elektronenaffinität χ ist dabei die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron, welches sich weit entfernt vom Kristall in Ruhe befindet, dem undotierten Halbleiter zuzuführen. Die Ruheenergie wird als Vakuumniveau $E_{vac.}$ bezeichnet und ist für alle Materialien gleich. Das Leitungsband eines Halbleiters liegt bei einer um χ niedrigeren Energie als das Vakuumniveau. Kombiniert man zwei Materialien A und B mit unterschiedlicher Elektronenaffinität χ_A und χ_B, so bildet sich ein Leitungsbandversatz $\Delta E_c = |\chi_A - \chi_B|$ aus. Auch für die Valenzbandkanten erhält man einen Versatz. Dieser hängt jedoch stark von den Bandlücken der beiden Halbleiter ab. Dabei unterscheidet man zwischen drei Arten von Heterostrukturen: Typ-I, Typ-II und Typ-III. Sie sind in Abb. 2.8 skizziert. Bei Typ-I-Heterostrukturen liegen Valenz-

bandmaximum und Leitungsbandminimum im selben Material. Anders verhält es sich im Typ-II: hier befinden sich die Bandextrema in verschiedenen Materialien. In Typ-III-Heterostrukturen liegt das Leitungsbandminimum eines Halbleiters energetisch sogar unter dem Valenzbandmaximum des zweiten Konstituenten.

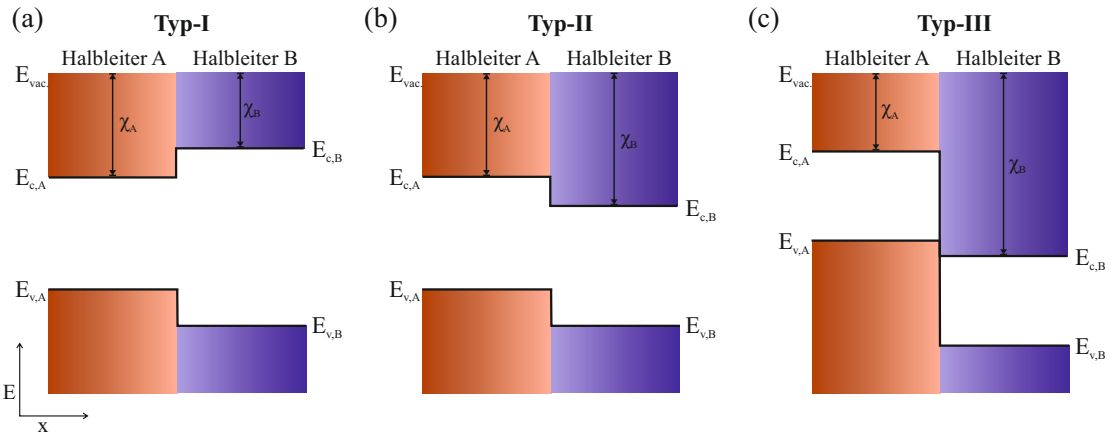


Abbildung 2.8: *Anordnung der Bandkanten in Halbleiter-Heterostrukturen. Unterschieden werden kann zwischen drei Typen: Typ-I (a), Typ-II (b) und Typ-III (c). Ausschlaggebend sind die Energie der Leitungsband- und Valenzbandkanten (E_c und E_v) und die Elektronenaffinität χ in den beteiligten Halbleitern A und B.*

Einen Überblick über die Elektronenaffinitäten von einlagigen ÜMDs liefern die Referenzen [Kom13] und [Lia13]. Daraus wird ersichtlich, dass die meisten ÜMD-Kombinationen Heterostrukturen vom Typ-II liefern. Dies bedeutet, dass sich Elektronen und Löcher an den Bandkanten in unterschiedlichen Materialien sammeln können. Bilden diese Ladungsträger Exzitonen, so spricht man von Interlagen-Exzitonen. Sie sind vor allem deshalb spektroskopisch interessant, da Elektron und Loch räumlich weit voneinander entfernt sind, was zu einer verringerten Coulombwechselwirkung führt. Anders als in Monolagen ist deren Dipolmoment senkrecht zur Schichtebene orientiert. Ihre Energie ergibt sich aus dem Versatz von Leitungs- und Valenzbandkanten abzüglich der Exzitonenbindungsenergie, welche wiederum stark von derjenigen in isolierten Monolagen abweichen kann. Beobachtet wurden Interlagenexzitonen bereits in MoS_2/WSe_2 [Fan14], $MoSe_2/WSe_2$ [Riv15] und in MoS_2/WS_2 Heterostrukturen [Ton14a, Hon14, Heo15]. Kürzlich wurden auch extrem langlebige Interlagenexzitonen in einer $MoSe_2/WSe_2$ Heterostruktur mit Valleylebensdauern (siehe Abschnitt 2.6) im Bereich von mehreren zehn ns gefunden [Riv16].

2.6 Gekoppelte Spin-Valley-Effekte

Ein Hauptgrund, warum einlagige ÜMDs in den Fokus der aktuellen Forschung geraten sind, sind die sogenannten gekoppelten Spin-Valley-Effekte. Dabei macht man sich zu Nutze, dass der Valleyindex als zusätzlicher Freiheitsgrad optisch separat adressiert und ausgelesen werden kann. Dieser Freiheitsgrad ist direkt mit dem Spinfreiheitsgrad der Ladungsträger gekoppelt. Bereits früher gab es einige Ansätze, den Valleyfreiheitsgrad in anderen Materialien wie beispielsweise Silizium in sogenannten Valleytronik-Anwendungen auszunutzen [Sha78, Kar11], das bahnbrechend Neue in einlagigen ÜMDs ist jedoch, dass K^+ und K^-, an welchen sich zudem eine direkte Bandlücke befindet, getrennt voneinander mit zirkular polarisiertem Licht anregen lassen, ohne dass zuvor extern eine Symmetrie gebrochen werden muss.

2.6.1 Symmetrien der Zustände an den Bandextrema ohne Spin-Bahn-Kopplung

Die spezielle Sensitivität der Valleys auf die Absorption von zirkular polarisierten Photonen ist bereits aus einfachen Symmetrieüberlegungen ersichtlich. Aus Bandstrukturrechnungen kann man die Beiträge der einzelnen Atomorbitale zu Valenz- und Leitungsbandextrema am K Punkt ableiten. Für die Zustände am Leitungsbandminimum $|\psi_c\rangle$ und an den Valenzbandmaxima $|\psi_v^\tau\rangle$ gilt in erster Näherung [Xia12]:

$$|\psi_c\rangle = |d_{z^2}\rangle\,, \qquad |\psi_v^\tau\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|d_{x^2-y^2}\rangle + i\tau\,|d_{xy}\rangle\right), \tag{2.17}$$

mit dem Valleyindex τ ($\tau = 1$ für K^+ und $\tau = -1$ für K^-). Die Kristallsymmetrie für einlagige ÜMDs ist D_{3h}, allerdings lässt sich diese an den Symmetriepunkten K^+ und K^- auf die Wellenvektorgruppe C_{3h} reduzieren [Xia12]. Die oben aufgeführten Funktionen dienen als deren Basisfunktionen. Unter einer Rotation um $\frac{2\pi}{3}$ in der Schichtebene, beschrieben durch den Operator C_3, transformieren die Bloch-Wellenfunktionen wie folgt [Liu15a]:

$$C_3\psi_m = \mathrm{e}^{-i\frac{2m\pi}{3}}\psi_m, \tag{2.18}$$

wobei $m = 0$ für $\psi_m = \psi_c$ und $m = 2\tau$ für $\psi_m = \psi_v^\tau$. m entspricht dabei der magnetischen Quantenzahl [Aiv15]. Aus den Eigenwerten der Wellenfunktionen unter Rotationen, wie z. B. C_3, oder der in-plane-Spiegelung σ_h lässt sich feststellen, gemäß welcher irreduzibler gruppentheoretischer Darstellung sie transformieren [Gla14]. Es ergibt sich:

$$\psi_c \in \Gamma_1, \qquad \psi_v^{+1} \in \Gamma_3, \qquad \psi_v^{-1} \in \Gamma_2. \tag{2.19}$$

Im Leitungsband werden also das K^+ und K^- Valley durch die gleiche Blochwellenfunktion U_1^τ beschrieben, im Valenzband wird das K^+ Valley durch Blochamplituden U_3^{+1} (entspricht einem Γ_3-Zustand) repräsentiert, im K^- Valley durch U_2^{-1} (entspricht einem Γ_2-Zustand).

2.6.2 Optische Auswahlregeln ohne Spin-Bahn-Kopplung

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie ein System mit den oben hergeleiteten Symmetrien auf ein externes elektromagnetisches Feld, realisiert durch den Einfall von Photonen mit Energie $\hbar\omega$, reagiert. Um die Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{i\to f}$ von einem Anfangszustand ψ_i in einen Endzustand ψ_f zu berechnen, kann man in erster Ordnung Störungstheorie auf Fermis Goldene Regel zurückgreifen:

$$W_{i\to f} \propto |\langle\psi_f|A|\psi_i\rangle|^2 \delta\left(E_f - E_i - \hbar\omega\right). \tag{2.20}$$

A stellt hierbei den Störoperator dar, E_i und E_f sind die Energien des Anfangs- und Endzustandes. Das Matrixelement $P_{if} = \langle\psi_f|A|\psi_i\rangle$, welches maßgeblich die Übergangswahrscheinlichkeit bestimmt, ist definiert als:

$$P_{if} = \langle\psi_f|\mathbf{a}\cdot\mathbf{p}|\psi_i\rangle, \tag{2.21}$$

mit dem Polarisationsvektor des Lichts $\mathbf{a}$ und dem Impulsoperator $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$. Für zirkular polarisiertes Licht, welches sich in z-Richtung ausbreitet gilt:

$$\mathbf{a}_{\sigma+} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \text{und} \quad \mathbf{a}_{\sigma-} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{i}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{2.22}$$

Durch Multiplikation mit dem Impulsoperator ergibt sich für das Matrixelement $P_{if}^{\sigma\pm}$ unter Einfall zirkular polarisierten Lichts:

$$P_{if}^{\sigma\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\langle\psi_f|\left(\hat{p}_x \pm i\hat{p}_y\right)|\psi_i\rangle, \tag{2.23}$$

mit den Einträgen des Impulsvektors $\hat{p}_x$ und $\hat{p}_y$. In der C_{3h}-Symmetrie transformiert $\hat{p}_x + i\hat{p}_y$ gemäß der Darstellung Γ_2 und $\hat{p}_x - i\hat{p}_y$ gemäß Γ_3. Für eine C_3-Rotation bedeutet dies [Liu15a]:

$$C_3\left(\hat{p}_x \pm i\hat{p}_y\right)C_3^{-1} = \mathrm{e}^{\mp i\frac{2\pi}{3}}\left(\hat{p}_x \pm i\hat{p}_y\right). \tag{2.24}$$

Damit lassen sich die optischen Auswahlregeln in einlagigen ÜMDs für zirkular polarisiertes Licht herleiten. Dazu betrachtet man zunächst das Matrixelement und fügt eine Einheitsmatrix $C_3 C_3^{-1}$ ein [Liu15a]:

$$\begin{aligned} \langle\psi_f| \left(\hat{p}_x \pm i\hat{p}_y\right) |\psi_i\rangle &= \langle\psi_f| C_3^{-1} C_3 \left(\hat{p}_x \pm i\hat{p}_y\right) C_3^{-1} C_3 |\psi_i\rangle \\ &= \langle C_3\psi_f| C_3 \left(\hat{p}_x \pm i\hat{p}_y\right) C_3^{-1} |C_3\psi_i\rangle \\ &= \mathrm{e}^{i\frac{2\pi}{3}(m_f - m_i \mp 1)} \langle\psi_f| \left(\hat{p}_x \pm i\hat{p}_y\right) |\psi_i\rangle \,. \end{aligned} \tag{2.25}$$

Diese Gleichung kann nur erfüllt werden, wenn $\mathrm{e}^{i\frac{2\pi}{3}(m_f - m_i \mp 1)} = 1$, das bedeutet $(m_f - m_i \mp 1 \text{ modulo } 3) = 0$. Für Übergänge vom Valenz- ins Leitungsband gilt $m_f = 0$ und $m_i = 2\tau$. Daraus folgt direkt, dass σ^+ polarisiertes Licht ausschließlich im K^+ Valley absorbiert wird, σ^- polarisiertes Licht im K^- Valley (vgl. Abb. 2.9). Somit können beide Valleys separat adressiert werden durch die richtige Wahl der Helizität der einfallenden Photonen.

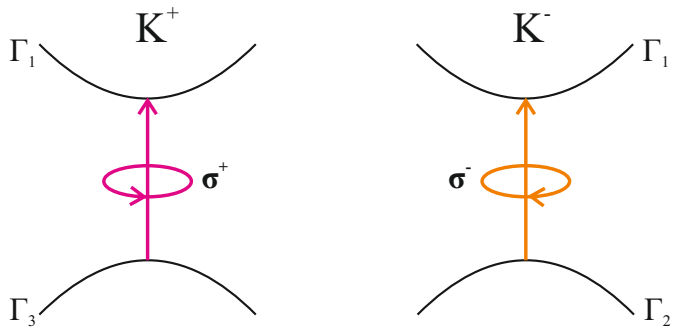


Abbildung 2.9: *Auswahlregeln für zirkular polarisiertes Licht in einlagigen ÜMDs ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung. Die Darstellungen gemäß der Gruppe C_{3h} sind neben den schematisch gezeichneten Leitungs- und Valenzbändern angetragen. Im K^+ Valley wird ausschließlich σ^+-polarisiertes Licht (violett) absorbiert, im K^- Valley nur σ^--polarisiertes Licht (orange).*

2.6.3 Symmetrien der Zustände an den Bandextrema unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung

Nachdem im vorhergegangenen Abschnitt die optischen Auswahlregeln ohne Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung hergeleitet wurden, sollen nun auch Spineffekte berücksichtigt werden. In ÜMD-Volumenkristallen gelten die Zeitumkehrsymmetrie $E_\uparrow(\mathbf{k}) = E_\downarrow(-\mathbf{k})$ und die Inversionssymmetrie $E_\uparrow(\mathbf{k}) = E_\uparrow(-\mathbf{k})$, wobei $E_{\uparrow,\downarrow}(\mathbf{k})$ die Energie des Zustandes in Spin up ($\uparrow$) bzw. Spin down-Konfiguration ($\downarrow$) darstellt. Die Kombination beider Symmetrien führt zur Kramerschen Entartung, sprich der energetischen Entartung verschiedener Spinzustände in einem

Valley: $E_\uparrow(\mathbf{k}) = E_\downarrow(\mathbf{k})$. Auf Grund der gebrochenen Inversionssymmetrie in einlagigen ÜMDs kann diese Entartung jedoch aufgehoben werden. So muss dort nur die Zeitumkehrsymmetrie berücksichtigt werden.

Mit Hilfe von einfachen Symmetrieargumenten lässt sich zeigen, dass die Spinpolarisation in einlagigen ÜMDs senkrecht zur Schichtebene ausgerichtet ist. Die Punktgruppe D_{3h} enthält die Untergruppen C_s und C_{3v}, welche die out-of-plane-Spiegelsymmetrie an der Übergangsmetallatomschicht (Spiegelung an der Ebene m, bezeichnet mit σ_h, vgl. Abb. 2.10) und die in-plane-Spiegelsymmetrien an Ebenen, welche die *armchair*-Richtungen beinhalten, einschließen. Die Spiegelsymmetrie σ_h besagt, dass auch alle Bloch-Zustände zu ihren Spiegelungen identisch sein müssen [Liu15a]. Der Spin-Vektor $\mathbf{S}$ ist ein Axialvektor[1], folglich erfahren Spin-Vektoren $\hat{S}_x$ und $\hat{S}_y$, welche parallel zur Ebene m ausgerichtet sind, einen Vorzeichenwechsel bei Spiegelung an der Ebene m. Senkrecht zu m stehende Spin-Vektoren $\hat{S}_z$ bleiben jedoch unverändert unter einer σ_h-Operation (siehe Abb. 2.10). In Folge dessen sind nur Spinpolarisationen parallel zu $\hat{S}_z$ möglich, sprich in $+z$ oder $-z$-Richtung. Die Zeitumkehrsymmetrie legt fest, dass die Spinpolarisation im K^+ und K^- Valley entgegengesetzt ausgerichtet ist und die Energien der Spin-aufgespaltenen Bänder vertauscht sind.

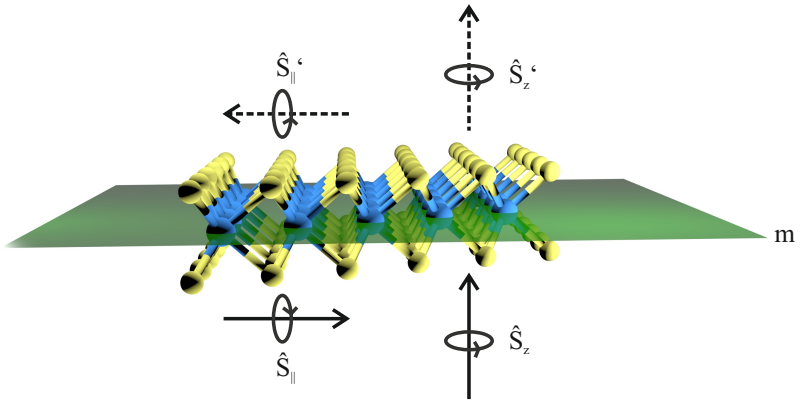


Abbildung 2.10: *Verhalten der in-plane- ($\hat{S}_\parallel$) und out-of-plane-Spinvektoren ($\hat{S}_z$) unter einer Spiegelung an der Ebene m, welche horizontal auf Höhe der Übergangsmetallatome liegt. Da Spinvektoren Axialvektoren sind, erfährt das Spiegelbild von $\hat{S}_\parallel$, $\hat{S}_\parallel{}'$, einen Vorzeichenwechsel, $\hat{S}_z$ hingegen bleibt unverändert.*

Einen tieferen Einblick in die genaue Struktur der Spinpolarisation erhält man, indem man die Schrödingergleichung unter Einbindung der Spin-Bahn-Kopplung mit einem periodischen Potential in Zylinderkoordinaten löst. Unter Berücksichtigung der out-of-plane Spinorientierung ergibt sich für eine C_{3v}-Symmetrie eine

[1]Per Definition ändern Axialvektoren, wie z. B. der Drehimpuls, unter einer Punktspiegelung ihr Vorzeichen nicht, Polarvektoren, wie z. B. der Ortsvektor, hingegen schon. Diese Betrachtungen können auch auf eine Spiegelung an einer Ebene übertragen werden.

Aufspaltung der Bänder $\Delta_{SO} = \beta(k_{\parallel}\cos(3\phi))$ [Zhu11]. β repräsentiert dabei die in-plane Asymmetrie des Potentialgradienten, $k_{\parallel}$ den in-plane k-Vektor. Für den Spinpolarisationsvektor $\mathbf{P}_{\pm}(\phi)$ im energetisch höheren (+) bzw. niedrigeren (-) spinaufgespaltenen Band gilt [Hen03, Zhu11]:

$$\mathbf{P}_{\pm}(\phi) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \mathrm{sgn}(\mp\cos(3\phi)) \end{pmatrix}, \tag{2.26}$$

mit dem Azimuthalwinkel ϕ. Hieraus wird auch sofort ersichtlich, dass die Spinpolarisation bei einer Drehung um 60° einen Vorzeichenwechsel erfährt. Dies entspricht einer antiparallelen Spinpolarisation der Bänder an K^+ und K^- Punkt, wie durch die Zeitumkehrsymmetrie festgelegt.

Die Spin-Bahn-Kopplung ist für Zustände mit $m = \pm 2$, wie sie im Valenzband an den K Punkten vorliegen, sehr effizient. Die Werte für die Aufspaltung liegen im Bereich von einigen hundert meV, wie schon in Abschnitt 2.3 besprochen. Für das Leitungsband an den K Punkten ergibt sich aus der Beimischung von p-artigen Zuständen ebenfalls eine Aufspaltung, welche jedoch maximal einige zehn meV beträgt. Die Anordnung der spinpolarisierten Bänder unterscheidet sich dabei für Molybdän- und Wolfram-haltige ÜMDs (siehe Abschnitt 2.3). Abbildung 2.11 zeigt die Bandkonfigurationen an K^+ und K^- Punkten in einlagigem MoS_2 und WS_2.

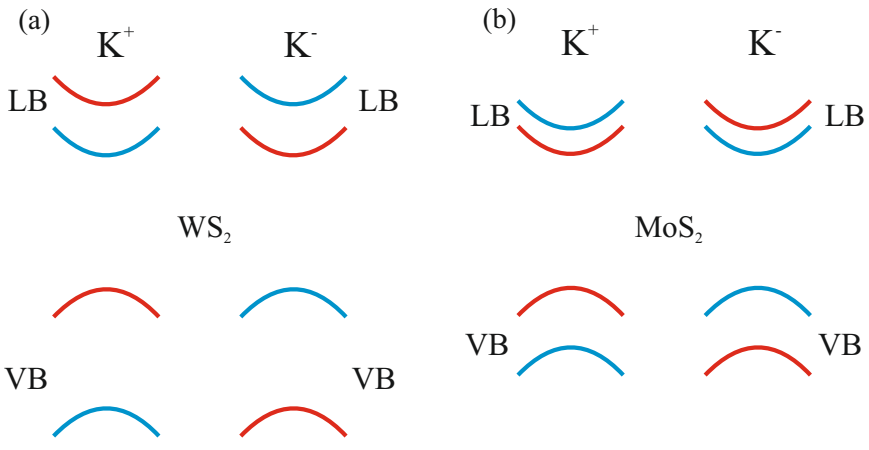


Abbildung 2.11: *Spinkonfiguration der durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltenen Leitungs- (LB) und Valenzbänder (VB) in WS_2 (a) und MoS_2 (b). Eine Spin up-Polarisation ist dabei durch die Farbe rot symbolisiert, eine Spin down-Polarisation ist blau markiert. Die Spinorientierung ist entgegengesetzt für K^+ und K^- Valley. Des Weiteren ist die Spinaufspaltung im Leitungsband für WS_2 und MoS_2 genau umgekehrt.*

2.6.4 Optische Auswahlregeln unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung

Wie bereits gezeigt werden in einlagigen ÜMDs die Leitungs- und Valenzbänder am K Punkt durch die Blochamplituden U_1^τ und U_3^{+1} bzw. U_2^{-1} beschrieben. Erweitert man dies nun um den Spinfreiheitsgrad, so müssen die Blochamplituden mit Spinoren χ_{S_z} multipliziert werden [Gla14]. Es ergeben sich Blochamplituden U_7^τ für Spin up-Leitungsbänder und U_8^τ für Spin down-Leitungsbänder. Das energetisch höher liegende spinaufgespaltene Valenzband wird durch U_{10}^{+1} im K^+ Valley und durch U_9^{-1} im K^- Valley widergegeben, wohingegen das energetisch niedriger liegende Valenzband aus U_{12}^{+1} im K^+ Valley und U_{11}^{-1} im K^- Valley zusammengesetzt ist. Die Indizes der Blochamplituden spiegeln direkt die Indizes der entsprechenden Darstellungen in der Gruppe C_{3h} wider.
Die optischen Auswahlregeln für zirkular polarisiertes Licht können wieder an Hand des Matrixelements $P_{if}^{\sigma\pm}$ hergeleitet werden. Mittels der Charaktertafel der Gruppe C_{3h} lassen sich die Eigenwerte der Blochamplituden unter C_3-Rotation angeben:

$$\begin{aligned} C_3 |U_7\rangle &= \mathrm{e}^{-i\frac{\pi}{3}} |U_7\rangle \\ C_3 |U_8\rangle &= \mathrm{e}^{i\frac{\pi}{3}} |U_8\rangle \\ C_3 |U_9^{-1}\rangle &= \mathrm{e}^{-i\frac{\pi}{3}} |U_9^{-1}\rangle \\ C_3 |U_{10}^{+1}\rangle &= \mathrm{e}^{i\frac{\pi}{3}} |U_{10}^{+1}\rangle \\ C_3 |U_{11}^{-1}\rangle &= -|U_{11}^{-1}\rangle \\ C_3 |U_{12}^{+1}\rangle &= -|U_{12}^{+1}\rangle \end{aligned} \tag{2.27}$$

Unter Einbeziehung von Gleichung 2.24 erhält man in Analogie zu Gleichung 2.26 folgende Identitäten:

$$\begin{aligned} \langle U_7^{+1}|C_3C_3^{-1}\left(\hat{p}_x + i\hat{p}_y\right)C_3C_3^{-1}|U_{10}^{+1}\rangle &= \langle U_7^{+1}|\left(\hat{p}_x + i\hat{p}_y\right)|U_{10}^{+1}\rangle \\ \langle U_8^{+1}|C_3C_3^{-1}\left(\hat{p}_x + i\hat{p}_y\right)C_3C_3^{-1}|U_{12}^{+1}\rangle &= \langle U_8^{+1}|\left(\hat{p}_x + i\hat{p}_y\right)|U_{12}^{+1}\rangle \\ \langle U_8^{-1}|C_3C_3^{-1}\left(\hat{p}_x - i\hat{p}_y\right)C_3C_3^{-1}|U_9^{-1}\rangle &= \langle U_8^{-1}|\left(\hat{p}_x - i\hat{p}_y\right)|U_9^{-1}\rangle \\ \langle U_7^{-1}|C_3C_3^{-1}\left(\hat{p}_x - i\hat{p}_y\right)C_3C_3^{-1}|U_{11}^{-1}\rangle &= \langle U_7^{-1}|\left(\hat{p}_x - i\hat{p}_y\right)|U_{11}^{-1}\rangle \end{aligned} \tag{2.28}$$

Alle anderen Matrixelemente verschwinden unter C_3-Rotation, das heißt, die entsprechenden Übergänge sind symmetrieverboten. Eine Skizze der Bandstruktur um die K Punkte herum mit erlaubten Übergängen ist in Abb. 2.12 zu finden.

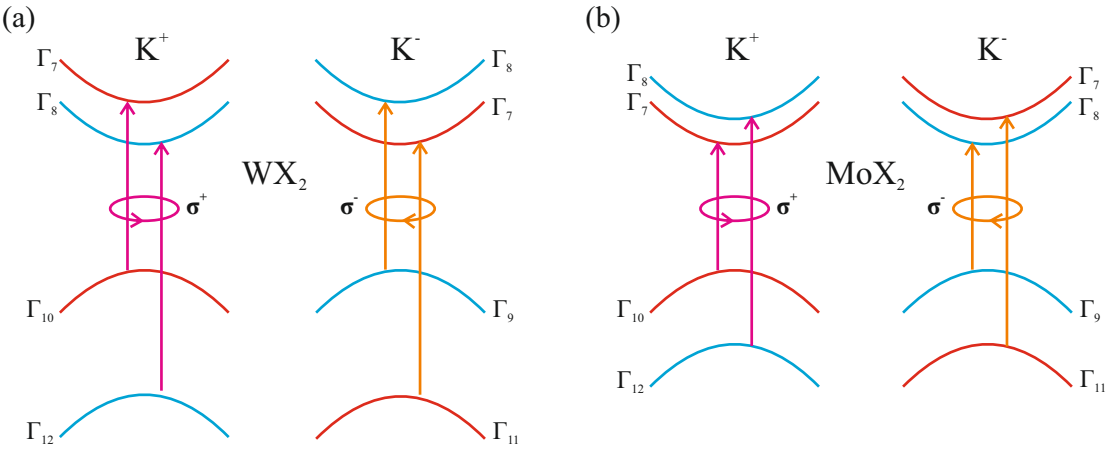


Abbildung 2.12: *Optische Auswahlregeln für zirkular polarisiertes Licht in wolframhaltigen (a) und molybdänhaltigen (b) einlagigen ÜMDs. Spin up-polarisierte Bänder sind rot markiert, spin down-polarisierte blau. In beiden Materialsystemen sind Übergänge im K^+ (K^-) Valley nur mit σ^+- (σ^--)polarisiertem Licht möglich, symbolisiert durch die Farbe violett (orange).*

Wie auch schon ohne Einbeziehung der Spin-Bahn-Wechselwirkung können Übergänge im K^+ Valley nur mit σ^+-polarisiertem Licht angeregt werden, wohingegen σ^--polarisiertes Licht ausschließlich an das K^- Valley koppelt. Hinzu kommt, dass nur Übergänge zwischen Bändern mit gleicher Spinkonfiguration möglich sind. Bei einer festen Anregungsenergie sind Spin- und Valleyfreiheitsgrad somit direkt miteinander gekoppelt, man spricht von der Spin-Valley-Kopplung. Dieses spannende Phänomen kann mit verschiedenen experimentellen Konzepten untersucht und ausgenutzt werden, wie zuerst von Xiao et al. [Xia12] vorgeschlagen. Beispiele hierfür sind photoinduzierter Hall-Effekt, Spin-Hall- und Valley-Hall-Effekt [Mak14]. Kürzlich konnte gezeigt werden, dass die oben hergeleiteten Auswahlregeln auch für Exzitonen gelten, welche aus den entsprechenden Elektron- und Lochzuständen gebildet werden [Ber15].

2.7 Einlagige ÜMDs in Magnetfeldern

Der Einsatz von Magnetfeldern erlaubt eine genauere Charakterisierung von Zuständen, welche an diese externen Felder koppeln. In einlagigen ÜMDs bieten spin- und valleypolarisierte Exzitonen eine hervorragende Ausgangsbasis hierfür. Im Folgenden soll der Einfluss eines Magnetfeldes auf die Energien der Exzitonen in diesen Materialsystemen diskutiert werden.

Betrachtet man ungebundene Elektronen in Halbleitern, so werden diese von einem Magnetfeld $\mathbf{B}$ im klassischen Bild auf Kreisbahnen gezwungen. Quantenmechanisch gesehen spalten die Energieniveaus der Elektronen in sogenannte

Landau-Niveaus E_L auf:

$$E_L = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c, \tag{2.29}$$

mit Zyklotronfrequenz $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$. In den in dieser Arbeit betrachteten Materialien konkurriert jedoch der Einfluss des externen Magnetfeldes, beschrieben durch die Energie $\hbar\omega_c$, mit demjenigen des internen elektrischen Feldes, welches verantwortlich ist für die starke Coulombbindung zwischen Elektronen und Löchern und charakterisiert wird durch die Exzitonenbindungsenergie E_X^b. Um die relative Stärke beider Effekte zu quantifizieren, definiert man den dimensionslosen Parameter γ [Miu08]:

$$\gamma = \frac{\hbar\omega_c}{2E_X^b}. \tag{2.30}$$

Ist $\gamma \gg 1$, so kann die Coulombwechselwirkung als kleine Störung zu dem in Landau-Niveaus quantisierten System behandelt werden. Im vorliegenden Fall sind die Exzitonenbindungsenergien allerdings mit einigen hundert meV vergleichsweise groß. Die Energie der Zyklotronbewegung $\hbar\omega_c$ beträgt mit m^* =0,46 m_0 für Elektronen in MoS_2 [Kor15] und dem maximalen in dieser Arbeit erreichten Magnetfeld von 30 T dagegen nur rund 8 meV. Somit stellt die Coulombwechselwirkung den dominierenden Effekt dar. Magnetfeldinduzierte Phänomene können in der Folge mit Hilfe der Störungstheorie behandelt werden [Miu08]. Dazu führt man das Vektorpotential $\mathbf{A}$ ein, wobei $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. Für den Hamiltonian eines Exzitons im Magnetfeld gilt dann [Miu08, Mac15]:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_X^\tau = \tfrac{\hbar^2}{2m_e^*}\left(-i\hbar\nabla_e + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_e)\right)^2 - \tfrac{\hbar^2}{2m_h^*}\left(-i\hbar\nabla_h - e\mathbf{A}(\mathbf{r}_h)\right)^2 \\ + V_{eh}^{2D}(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|) + \tfrac{1}{2}\tau g_X \mu_B B.\end{aligned} \tag{2.31}$$

τ ist dabei der Valleyindex (± 1 für $K^\pm$), g_X der g-Faktor der Exzitonen und $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ das Bohr'sche Magneton. Benutzt man die symmetrische Eichung $\mathbf{A} = B\left(-\frac{y}{2}, \frac{x}{2}, 0\right)$ und somit $\mathbf{B}\|z$, vereinfacht sich Gleichung 2.31 zu [Gip98]:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_X^\tau = -\tfrac{\hbar}{2\mu}\nabla^2_{(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|)} + \tfrac{\hbar eB}{2}\left(\tfrac{1}{m_e^*} - \tfrac{1}{m_h^*}\right) l_z + \tfrac{e^2B^2}{8\mu}(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|)^2 \\ + V_{eh}^{2D}(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|) + \tfrac{1}{2}\tau g_X \mu_B B,\end{aligned} \tag{2.32}$$

mit der z-Komponente des Bahndrehimpulses l_z und reduzierter Masse μ. Für den $1s$-Zustand des Exzitons ist $l_z = 0$, was bedeutet, dass der zweite Term in Gleichung 2.32 wegfällt. Mit Hilfe der Störungstheorie erster Ordnung kann eine Korrektur zur Exzitonenenergie auf Grund des dritten Terms im Hamiltonian angegeben werden [Miu08]:

$$\Delta E_X = \langle \psi_X^{1s} | \frac{e^2 B^2}{8\mu} (|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|)^2 | \psi_X^{1s} \rangle = \frac{e^2 r_{rms}^2}{8\mu} B^2 = a_{dia} B^2. \tag{2.33}$$

r_{rms} bezeichnet dabei das quadratische Mittel des Exzitonenradius. Es ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit der Energiekorrektur vom angelegten Magnetfeld. Diesen Effekt bezeichnet man als diamagnetischen Shift, seine Stärke wird beschrieben durch den Koeffizienten a_{dia}. Typische Werte hierfür sind zum Beispiel $2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{meVT}^{-2}$ in bulk-CdS [Kli05] oder $1{,}5{\cdot}10^{-2}\,\mathrm{meVT}^{-2}$ in InGaAs Quantenpunkten [Kut98]. Auch in Volumen-ÜMDs wurde in hohen magnetischen Feldern ein diamagnetischer Shift mit a_{dia} =$1{,}8{\cdot}10^{-4}\,\mathrm{meVT}^{-2}$ gemessen [Got00]. Im klassischen Bild entspricht dieser Shift einer Deformation der Elektronen- bzw. Lochbewegung im Magnetfeld auf Grund der Lorentzkraft. Dadurch kommt es zu einer Beimischung p-artiger Zustände zum s-artigen Grundzustand und somit zu einem endlichen magnetischen Moment [Kli05].

Der letzte Term in Gleichung 2.31 beruht auf dem intrinsischen magnetischen Moment der Exzitonen im Kristall. Generell gesprochen bricht ein externes Magnetfeld die Zeitumkehrsymmetrie. Für ÜMDs bedeutet dies, dass energetische Entartung der Valleys aufgehoben wird, das heißt, sie können nicht nur mit Hilfe von zirkular polarisiertem Licht separat adressiert werden, sondern auch durch die Wahl der richtigen Energie des eingestrahlten Lichts. Dazu muss zunächst die Bandstruktur einlagiger ÜMDs um die K Punkte herum und das Verhalten der beteiligten Bänder in einem externen Magnetfeld betrachtet werden. Wie in Abbildung 2.14 skizziert, verschieben sich die Bänder dabei energetisch auf Grund dreier verschiedener magnetischer Momente: (i) dem Spin-Moment, (ii) dem Bahn-Moment und (iii) dem Valley-Moment [Aiv15]. Beitrag (i) ist bekannt aus der Atom- und konventionellen Halbleiterphysik. Ist ein Zustand spinpolarisiert, so ändert sich seine Energie im Magnetfeld um $\Delta_S = 2 s_z \mu_B B$, mit $s_z = \pm\frac{1}{2}$ für Spin up (down). Da in einlagigen ÜMDs jedoch nur Übergänge zwischen Zuständen mit gleicher Spinorientierung erlaubt sind, ändert dieser Mechanismus nicht die Exzitonenenergie, weil Leitungs- und Valenzbandkanten gleichermaßen schieben. Von großer Bedeutung ist allerdings das Bahn-Moment (ii). Die Valenzbandzustände besitzen ein magnetisches Moment auf Grund ihrer orbitalen Zusammensetzung, quantifiziert durch die magnetische Quantenzahl m. Im K^+ Valley ist $m = +2$, im K^- Valley hingegen -2. Es ergibt sich eine magnetfeldabhängige Verschiebung des Valenzbandes um $\Delta_O = 2\tau\mu_B B$. Das Leitungsband hingegen weist $m = 0$ auf, weshalb das Bahn-Moment keinen Einfluss auf dessen Energie hat. Folglich erhält man aus dem orbitalen Beitrag (ii) eine energetische Aufspaltung der beiden Valleys von $4\mu_B B$.

Beitrag (iii), das Valley-Moment, rührt von der Eigenrotation der Bloch-Wellenpakete her [Aiv15]. Dieses Phänomen ist in magnetischen Bloch-Bändern, beschrieben durch $\psi_{mb}(\mathbf{r})$, zu finden, welche in einem externen Magnetfeld unter einer Translation mit

$$\tilde{T}(\mathbf{R}) = \exp\left(\frac{ie}{\hbar}\int_0^R d\mathbf{r}' \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}+\mathbf{r}')\right) \cdot \exp\left(\mathbf{R}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) \tag{2.34}$$

die Beziehungen

$$\begin{aligned} \tilde{T}_1(R_1)\psi_{mb}(\mathbf{r}) &= \mathrm{e}^{ik_1R_1}\psi_{mb}(\mathbf{r}) \\ \tilde{T}_1(R_2)\psi_{mb}(\mathbf{r}) &= \mathrm{e}^{ik_1R_2}\psi_{mb}(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{2.35}$$

erfüllen [Cha96]. R_1 und R_2 sind dabei Gittervektoren, welche eine magnetische Einheitszelle aufspannen. Die Wellenvektoren k_1 und k_2 sind nur dann gute Quantenzahlen, wenn in der durch $|\mathbf{R}_1 \times \mathbf{R}_2|$ aufgespannten Fläche eine ganzzahlige Anzahl an magnetischen Flussquanten enthalten ist [Tho82, Koh85]. Durch die beiden Gittervektoren wird somit eine magnetische Einheitszelle definiert, welche mehrere konventionelle Einheitszellen umfasst. Beitrag (iii) wird deshalb oft auch als interzellulärer Beitrag zum magnetischen Moment bezeichnet [Sri15b, Mac15]. Untersucht man die Dynamik von Bloch-Wellenpaketen in diesen magnetischen Bändern, so erhält man für die Geschwindigkeit $\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t}$ der Bloch-Elektronen [Cha95]:

$$\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\hbar \partial \mathbf{k}} - \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} \times \Omega(\mathbf{k}). \tag{2.36}$$

Der klassische Term $\frac{\partial E(\mathbf{k})}{\hbar \partial \mathbf{k}}$ erfährt dabei eine Korrektur um $\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} \times \Omega(\mathbf{k})$, mit der Berry-Krümmung $\Omega(\mathbf{k})$, welche zum Beispiel in Ferromagneten eine spontane Hall-Leitfähigkeit verursacht [Kar54]. Man erhält diese Korrektur mit Hilfe des zeitabhängigen Variationsprinzips im Lagrange-Formalismus [Gos06]. Ähnlich wie ein magnetisches Feld stellt die Berry-Krümmung die Rotation eines Vektorpotentials, des Berry-Potentials, dar: $\Omega(\mathbf{k}) = \nabla \times \mathcal{A}(\mathbf{k})$, mit $\mathcal{A}(\mathbf{k}) = i\,\langle u(\mathbf{k})|\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}}|u(\mathbf{k})\rangle$, wobei über die gesamte magnetische Einheitszelle intergriert werden muss. $u(\mathbf{k})$ ist der periodische Teil der Bloch-Wellenfunktion. Hieraus lässt sich somit die Berry-Krümmung für einlagige ÜMDs berechnen [Xia12]. Auf Grund der gebrochenen Inversionssymmetrie besitzt sie ein unterschiedliches Vorzeichen, je nachdem, welches Valley betrachtet wird [Yao08].

Ist $\Omega(\mathbf{k}) \neq 0$, so bedeutet dies, dass das Bloch-Wellenpaket beim Wellenvektor $\mathbf{k}$ um sich selbst rotiert. Der Rotationssinn ist dabei abhängig vom Vorzeichen der Berry-Krümmung [Cha96]. Ladungen, welche sich auf einer Kreisbahn bewegen,

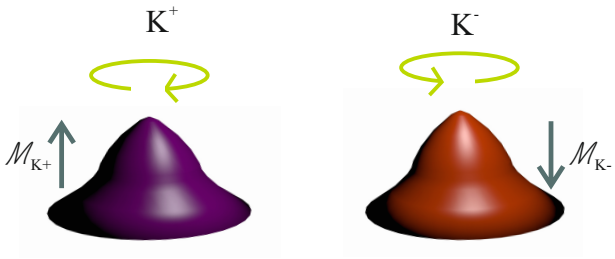


Abbildung 2.13: *Selbstrotation der Blochwellenpakete in K^+ und K^- Valley. Der Drehsinn hängt vom Valley ab, ebenso das daraus resultierende magnetische Moment $\mathcal{M}$.*

besitzen ihrerseits wieder ein magnetisches Moment $\mathcal{M}$ (vgl. Abb. 2.13). Dieses wurde zunächst für Graphen mit gebrochener Inversionssymmetrie berechnet [Xia07], ist jedoch ebenso für einlagige ÜMDs gültig [Xia12]. Im niederenergetischen Grenzfall beläuft sich dieses im Leitungsband auf:

$$\mathcal{M}_{LB} = \tau \mu_B \frac{m_0}{m_e^*}. \tag{2.37}$$

Gleiches kann man auch auf das Valenzband übertragen. Aus diesem Valley-abhängigen magnetischen Moment resultiert eine energetische Aufspaltung der Valleys Δ_V im externen Magnetfeld mit [Aiv15]:

$$\Delta_V = \tau \mu_B \left(\frac{m_0}{m_e^*} - \frac{m_0}{m_h^*} \right) B = \tau \mu_B \Delta\alpha B. \tag{2.38}$$

Da die Valley-Momente in Leitungs- und Valenzband die gleiche Orientierung besitzen, verschwindet Δ_V nur im Falle gleicher effektiver Elektronen- und Lochmassen. Die energetische Aufspaltung der Valleys ist konzeptionell vergleichbar mit einem Zeeman-Effekt auf Grund eines zusätzlichen Pseudospins. Daher spricht man oft auch vom Valley-Pseudospin $\upsilon = \pm\frac{1}{2}$ für $K^\pm$, welcher die Valley-Konfiguration in einlagigen ÜMDs beschreibt [Jon13, Xu14]. Um die endliche Ausdehnung eines Exzitons im k-Raum ($\sim \hbar/a_B$) zu berücksichtigen, kann das magnetische Valley-Moment über einen endlichen Bereich um die $K^\pm$ Punkte herum gemittelt werden [Sri15b]. Dies bedeutet, dass von den exakten effektiven Massen am K-Punkt in Gleichung 2.38 abgewichen werden muss und führt somit zu einer Modifikation der Größe $\Delta\alpha$.

Bahn- und Valley-Moment können auch gemeinsam berechnet werden. Sie ergeben sich in $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$-Theorie aus folgendem Ausdruck [Kor14a, Mac15, Xu14]:

$$\mathcal{M} = -\frac{\mu_B}{2m_0} \sum_{a \neq b} \frac{|P_{ba}^+|^2 - |P_{ba}^-|^2}{\epsilon_b - \epsilon_a}. \tag{2.39}$$

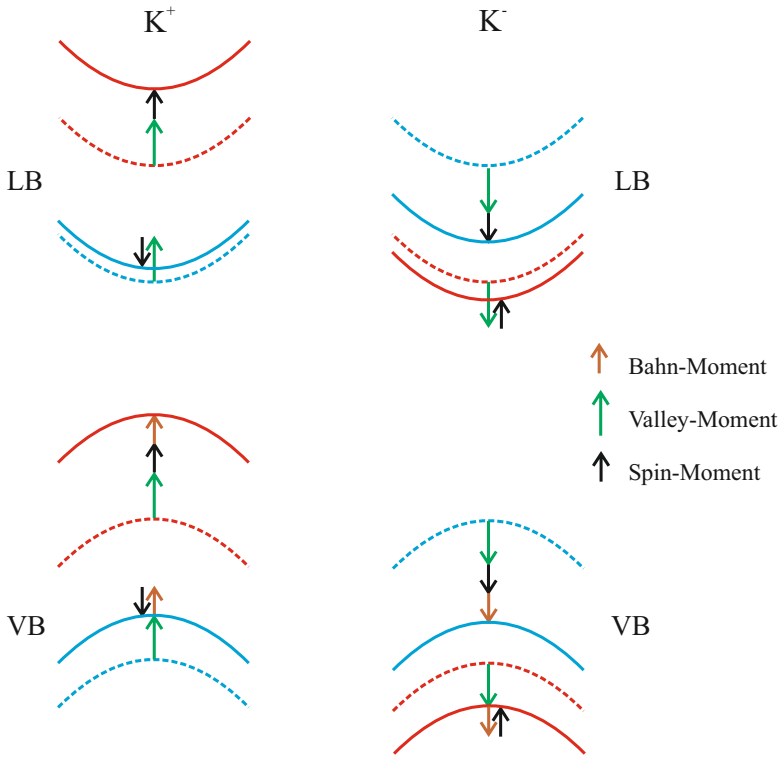


Abbildung 2.14: *Verschiebung der Bänder in Wolfram-haltigen ÜMDs in einem externen Magnetfeld. Betrachtet werden müssen dabei drei verschiedene magnetische Momente: das Bahn-Moment (braune Pfeile), das Valley-Moment (grüne Pfeile) und das Spin-Moment (schwarze Pfeile). Durch das Bahn-Moment und unterschiedliche Beiträge des Valley-Moments in Leitungs- und Valenzband kann die energetische Entartung von valleypolarisierten Exzitonen aufgehoben werden. Gestrichelt dargestellte Bänder bezeichnen die Energieniveaus ohne externes Magnetfeld ($B = 0$), durchgezogene Kurven die Bandkonfiguration für $B > 0$. Die Farbe rot (blau) indiziert Spin up- (Spin down)-Polarisation der Bänder (Abbildung der Referenz [Aiv15] nachempfunden).*

$P_{ba}^{\pm}$ sind dabei die Übergangsmatrixelemente von Band a nach Band b mit $\sigma^{\pm}$-polarisiertem Licht, $\epsilon_{a,b}$ die Energien der Bänder. Ausgehend von einem 4-Band-Hamiltonian erhält man in Übereinstimmung mit der zuvor aufgeführten getrennten Betrachtung von Bahn- und Spin-Moment für den g-Faktor des Exzitons [Wan15a]:

$$g_X = 4 - 2\Delta\alpha. \tag{2.40}$$

Dadurch wird die Aufhebung der Valley-Entartung in einem externen Magnetfeld gemäß Gleichung 2.32 beschrieben.

Experimentell wurden erst vor Kurzem erste Werte für die g-Faktoren von einlagigen ÜMDs bestimmt. Sie reichen von 3,8±0,2 [Mac15, Wan15a] bis hin zu 4,1 [Li14] in $MoSe_2$ und von 1,9±0,2 [Aiv15] über 3,7±0,2 [Wan15a] und 4 [Mit15a] bis hin zu 4,3 [Sri15b] in WSe_2. Im Rahmen dieser Doktorarbeit gelang es, erst-

malig g-Faktoren von etwa 4,3 für Exzitonen und Trionen in einlagigem WS_2 zu messen. Hierbei sei auf Abschnitt 8.2 verwiesen.

2.8 Valley-Bahn-Kopplung

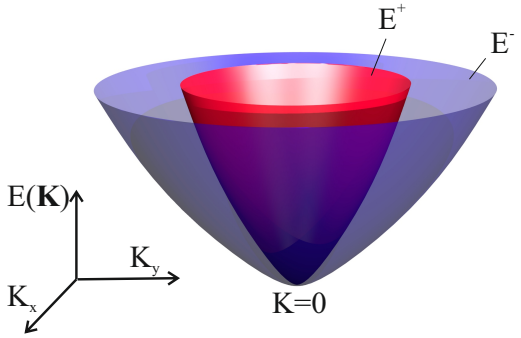


Abbildung 2.15: *Exzitonendispersion unter Einbeziehung der Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung. Die gewöhnliche parabolische Dispersion spaltet in zwei Äste E^+ und E^- auf.*

Im vorangegangen Abschnitt wurde der Valley-Pseudospin v eingeführt. Wie der gewöhnliche Spin kann auch v an den Bahndrehimpuls koppeln. Verantwortlich dafür ist die Intervalley-Austauschwechselwirkung zwischen Elektron und Loch, welche als effektives in-plane Zeeman-Feld wirkt. In der Folge kommt es zu einer energetischen Aufspaltung des Exzitonengrundzustandes in E_X^+ und E_X^- mit [Yu14a]:

$$E_X^{\pm}(\mathbf{K}) = E_X + \frac{\hbar \mathbf{K}^2}{2M} \pm j(K). \tag{2.41}$$

$j(K)$ stellt die Kopplungstärke der Valley-Bahn-Wechselwirkung dar und hat die Form:

$$j(K) \propto \frac{1}{a_B^2 E_g^2} K^2 V(K), \tag{2.42}$$

mit der Fouriertransformation der Coulombwechselwirkung $V(K)$. Die Exzitonendispersion besteht daher aus zwei Zweigen, welche bei $K = 0$ entartet sind. Photonen, welche vom oberen bzw. unteren Ast ausgesandt werden, haben einen Linearpolarisationsvektor, welcher parallel bzw. senkrecht zum Wellenvektor $\mathbf{K}$ orientiert ist [Yu14a]. In einem Magnetfeld kann die Entartung bei $K = 0$ aufgehoben werden. Gleichzeitig werden die Äste bei steigendem Magnetfeld mehr und mehr Valley-polarisiert [Aiv15].

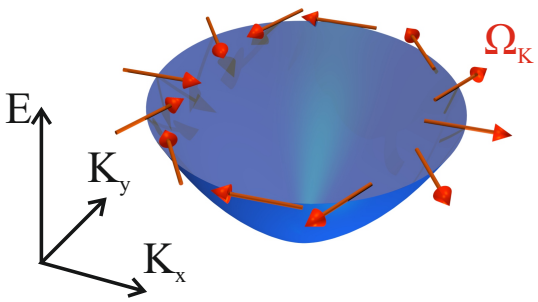


Abbildung 2.16: *Orientierung des durch Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung hervorgerufenen effektiven Magnetfeldes* $\mathbf{\Omega_K}$ *für verschiedene Exzitonen-Wellenvektoren* $\mathbf{K}$*. Der blaue Paraboloid gibt einen Schnitt durch die Exzitonendispersion an (Abbildung der Referenz [Gla15] nachempfunden).*

2.9 Valley-Dephasierung

Eine Elektronen-Spinpolarisation in einem konventionellen Halbleiter kann auf Grund verschiedener Mechanismen dephasieren bzw. relaxieren [Žut04]: in p-dotierten Halbleitern ist der Bir-Aranov-Pikus-Mechanismus [Bir75] von Bedeutung, in Halbleitern mit vergleichsweise kleiner Bandlücke und großer Spin-Bahn-Aufspaltung der Elliot-Yaffet-Mechanismus [Ell54]. Infolgedessen sind diese Mechanismen für einlagige ÜMDs nicht relevant. Da die Spins dort entlang der z-Achse quantisiert sind und somit in dieselbe Richtung zeigen wie das effektive Magnetfeld, welches sich aus der starken Spin-Bahn-Kopplung ergibt, präzedieren die Spins nicht um dieses effektive Magnetfeld und sind somit gegen eine Dephasierung auf Grund des D'yakonov-Perel'-Mechanismus [Dya72] geschützt. Dies wurde bereits in polarisationsaufgelösten PL-Messungen gezeigt [Zen12, Sal12]: selbst hohe externe Magnetfelder von 8,5 T in in-plane-Richtung reichen nicht aus, um eine Spinpräzession hervorzurufen und die gekoppelte Spin-Valley-Polarisation so zu zerstören.

Jedoch muss in einlagigen ÜMDs nicht der einzelne Elektronenspin, sondern vor allem der für die Exzitonen gültige Valley-Pseudospin v betrachtet werden. Auf Grund der Intervalley-Austauschwechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern spaltet die Exzitonendispersion für endliche $\mathbf{K}$-Vektoren in einen longitudinalen und einen transversalen Zweig auf, wie im vorangegangenen Abschnitt thematisiert. Der Hamiltonian für diese Austauschwechselwirkung lautet [Gla14]:

$$\mathcal{H}_{Exc.} = \frac{\hbar}{2}(\mathbf{\Omega_K} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}). \tag{2.43}$$

$\hat{\boldsymbol{\sigma}} = (\sigma_x, \sigma_y)$ ist hierbei aus den Pauli-Matrizen zusammengesetzt, $\mathbf{\Omega_K}$ bezeichnet die effektive Pseudospin-Präzessionsfrequenz und kann alternativ als ein effektives in-plane Magnetfeld angesehen werden, welches die Exzitonendispersion aufspaltet und um welches der Valley-Pseudospin präzediert. Die Pseudospins von Exzitonen mit unterschiedlichem $\mathbf{K}$ präzedieren dabei um unterschiedlich orientierte und unterschiedlich starke Felder $\mathbf{\Omega_K}$. Somit kommt es zu einem Zerfall der

Pseudospin-Polarisation. Vor allem unter Berücksichtigung von Streuprozessen im sogenannten *strong scattering regime*, wo gilt $\Omega_{k_T}\tau_{st} \ll 1$, mit dem thermischen Wellenvektor der Exzitonen k_T und Streuzeit τ_{st}, dephasieren die Pseudospins auf Grund des Dyakonov-Perel'-Mechanismus [Dya72]. Die Valleypolarisation zerfällt dabei exponentiell mit der Zeitkonstante τ_{zz}, eine Valleykohärenz, welche einer in-plane-Orientierung des Valley-Pseudospins und einer linearen Polarisation der Exzitonenabsorption bzw. -emission entspricht [Jon13], zerfällt mit $\tau_{xx} = \tau_{yy}$. Hierbei gilt folgende Beziehung [Mai93, Žut04, Gla14]:

$$\frac{1}{\tau_{zz}} = \frac{2}{\tau_{xx}} = \frac{2}{\tau_{yy}} = \langle \Omega_{\mathbf{K}}^2 \tau_p \rangle, \tag{2.44}$$

mit der Impulsstreuzeit τ_p. Für einlagige ÜMDs wurden τ_{zz} im Bereich von nur wenigen ps berechnet [Gla14, Yu14b]. Allerdings sinkt die Stärke des effektiven Magnetfelds $\mathbf{\Omega_K}$ mit abnehmendem Impuls der Exzitonen. Unter sehr schwacher resonanter Anregung könnten somit längere Valleylebensdauern erhalten werden. Zeitaufgelöste PL-Messungen mit vergleichsweise starker Anregung (18,5 kWcm^{-2}) und folglich schneller Depolarisation sind in dieser Arbeit in Abschnitt 6.3 zu finden. Da zeitaufgelöste Kerr-Messungen in der vorliegenden Dissertation mit Makrofokus, d. h. mit einer sehr großen Laserspotgröße von etwa 700 μm^2 durchgeführt wurden, ist die Anregungsdichte bei dieser Messmethode sehr gering, im Bereich von einigen zehn Wcm^{-2}. Damit erhält man Einblick in die Valleydynamik von Exzitonen mit kleinem Impuls und folglich schwächerer Dephasierung. Die Ergebnisse werden in Kapitel 9 präsentiert.

Kapitel 3

Messmethoden und Versuchsaufbau

3.1 Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) stellt ein äußerst nützliches Werkzeug zur optischen Charakterisierung von direkten Halbleitern dar. Dabei beobachtet man die Lumineszenz, sprich die optische Emission eines Materials nach vorheriger Anregung mit Photonen. Diese wird durch die Einstrahlung von monochromatischem Laserlicht erreicht. Ist dessen Energie größer als die der Bandlücke, so werden Elektron-Loch-Paare in der Probe erzeugt. Diese können durch Stöße mit Phononen thermisch zu den Bandkanten relaxieren und dort rekombinieren. Die dabei freigesetzte Energie wird in Form eines Photons emittiert. Befinden sich die Zustände im untersuchten Material im exzitonischen Regime, so findet ein Transfer der Oszillatorstärke an die Exzitonenresonanz statt [He14b]. Das bedeutet, dass die Probe Licht nicht mehr bei der fundamentalen Bandlücke absorbiert und emittiert, sondern bei einer Energie, welche der Bandlücke abzüglich der Exzitonenbindungsenergie entspricht. Betrachtet man Trionen oder Biexzitonen, so muss zusätzlich deren jeweilige Bindungsenergie abgezogen werden. Eine strahlende Rekombination von Exzitonen ist nur möglich, wenn sie sich im sogenannten Lichtkegel befinden. Dieser begründet sich auf der linearen Dispersion der Photonen. Auf Grund von Energie- und Impulserhaltung müssen Exzitonen mit höheren Energien erst in den relativ schmalen Lichtkegel relaxieren, bevor sie strahlend rekombinieren können. Diese Prozesse laufen beispielsweise in einlagigem MoS_2 auf einer Zeitskala um 100 ps herum ab [Kor11]. Das Lichtkegel-Argument bedeutet weiterhin, dass die Valley-Bahn-Kopplung keinen Einfluss auf PL-Messungen ohne äußere Felder hat, da die aufgespaltenen Exzitonenäste in der Umgebung von $K = 0$ entartet sind (siehe Abschnitt 2.8).

Da das Valenzband in ÜMD-Volumenkristallen durch Interlagen-Wechselwirkung

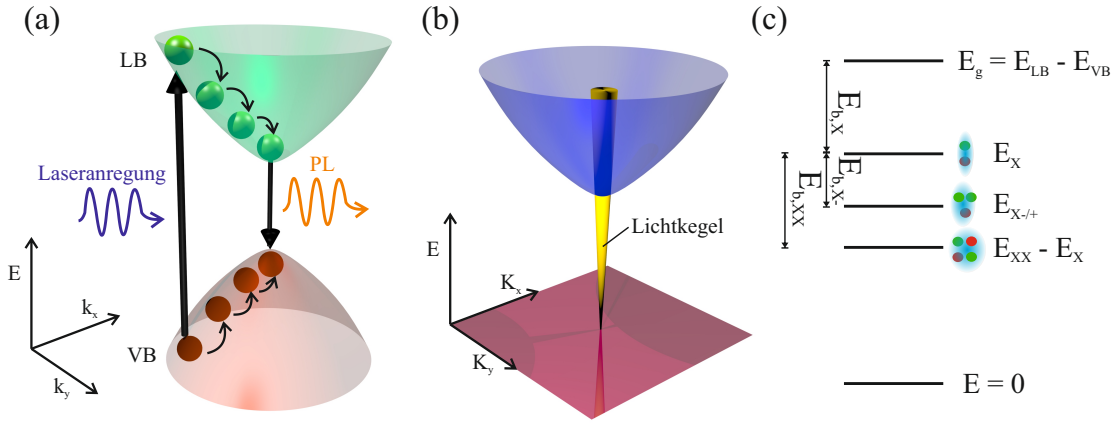


Abbildung 3.1: *(a) Prozesse bei einer Photolumineszenzmessung in gewöhnlichen direkten Halbleitern. Durch Einstrahlung von Photonen mit einer größeren Energie als der Bandlücke wird ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband angeregt und lässt dabei ein Loch im Valenzband zurück. Beide Quasiteilchen relaxieren thermisch zu den Bandextrema, wo sie strahlend rekombinieren können und ein Photon mit der Energiedifferenz der Bandkanten abstrahlen. (b) Parabolische Exzitonendisperion mit Lichtkegel. Nur Exzitonen, welche sich innerhalb dieses Kegels befinden, können strahlend rekombinieren. (c) Skizze der Energieniveaus in exzitonischen Systemen. Exzitonen sind bei einer Energie E_X, welche um die Bindungsenergie $E_{b,X}$ unter der Bandlückenenergie liegt, zu finden. Für Trionen ($E_{X-/+}$) und die optische Signatur von Biexzitonen ($E_{XX} - E_X$) müssen deren zusätzliche Bindungsenergien $E_{b,X-/+}$ und $E_{b,XX}$ abgezogen werden.*

aufgespalten ist [He14a], sind dort zwei verschiedene Exzitonen zu finden. Darüber berichteten zuerst Evans et al. im Jahre 1965 [Eva65], woher auch die Nomenklatur A und B für die entsprechenden Resonanzen stammt. Als A Exzitonen werden demnach solche bezeichnet, die aus Löchern im energetisch höher liegenden Valenzsubband gebildet werden, als B Exzitonen diejenigen mit Löchern aus dem energetisch niedrigeren Valenzsubband. Auch in einlagigen ÜMDs ist das Valenzband aufgespalten, hinzu kommt die Spinaufspaltung des Leitungsbandes. Da jedoch nur optische Übergänge zwischen Leitungs- und Valenzbändern mit gleichem Spin möglich sind, bleiben auch hier nur zwei mögliche exzitonische Resonanzen, an welche das Licht koppeln kann. In Analogie zu ÜMD-Volumenkristallen benennt man diese wiederum mit den Buchstaben A und B.

3.2 Raman-Spektroskopie

Eine weitere Möglichkeit, Materialien optisch zu charakterisieren bietet die Raman-Spektroskopie. Sie beruht auf der inelastischen Streuung von Photonen und liefert zum Beispiel Informationen zu Molekülschwingungen oder -rotationen, elektronischen Anregungen in Festkörpern wie Plasmonen, Spindichtewellen oder Intersub-

bandübergängen in Quantentrögen [Sch06, Sch14b] oder auch Gitterschwingungen in kristallinen Festkörpern [Lan28]. Die Raman-Spektroskopie wurde benannt nach C. V. Raman, welcher im Jahre 1928 die ersten derartigen Messungen an Flüssigkeiten publizierte [Ram28].

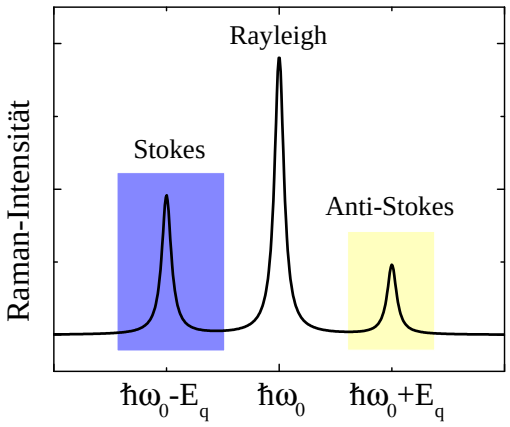


Abbildung 3.2: *Schematisches Ramanspektrum einer Anregung mit Energie E_q. Neben dem eleastisch gestreuten Rayleigh-Peak treten bei Energien $\hbar\omega_0 - E_q$ und $\hbar\omega_0 + E_q$ ein Stokes- und ein Anti-Stokes-Peak auf. Sie entstehen durch Erzeugung und Vernichtung von Anregungen in der Probe. Bei Raumtemperatur ist die Zahl der in der Probe vorhandenen Anregungen begrenzt, weshalb der Anti-Stokes-Peak üblicherweise eine kleinere Intensität aufweist als der Stokes-Peak.*

Treffen Photonen auf einen Kristall, so werden sie meistens elastisch gestreut. Dies bezeichnet man als Rayleigh-Streuung. In einigen Fällen können jedoch Quasiteilchen, wie in der vorliegenden Arbeit Phononen, erzeugt (Stokes-Prozess) oder vernichtet werden (Anti-Stokes-Prozess). Dabei müssen Energie- und Impulserhaltung gewährleistet sein [Sch06]:

$$\begin{aligned} \hbar\omega_i - \hbar\omega_s \pm E_q(\mathbf{k}) &= 0 \\ \hbar\mathbf{k}_i - \hbar\mathbf{k}_s \pm \hbar\mathbf{q} &= 0. \end{aligned} \tag{3.1}$$

ω_i und ω_s sind die Frequenzen des einfallenden bzw. gestreuten Lichts, $\mathbf{k}_i$ und $\mathbf{k}_s$ die entsprechenden Wellenvektoren. Die Phononen besitzen eine Energie $E_q(\mathbf{k})$ und einen Impuls $\hbar\mathbf{q}$. Trägt man die Intensität des gestreuten Lichts gegen dessen Energie an, so erhält man neben dem zentralen Rayleigh-Peak einen Stokes-Peak bei der Energie $\hbar\omega_i - E_q$ und einen Anti-Stokes-Peak bei $\hbar\omega_i + E_q$ (vgl. Abb. 3.2). Für gewöhnlich wird die Energie in relativen Wellenzahlen (cm^{-1}) bezogen auf die anregende Laserlinie angegeben und der Stokes-Peak mit positiven Vorzeichen dargestellt. An dieser Stelle soll nicht näher auf die Theorie der Raman-Streuung

eingegangen werden, da Raman-Experimente nicht im Vordergrund dieser Arbeit stehen. Stattdessen kann auf die Quelle [Hay78] verwiesen werden.

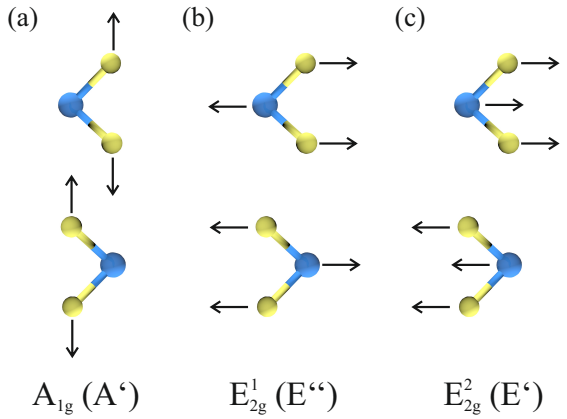


Abbildung 3.3: *Wichtige Ramanmoden in ÜMDs, verdeutlicht an Hand zweier Lagen. Chalkogenatome sind dabei gelb dargestellt, Übergangsmetallatome blau. Bei der A_{1g}-Mode (a) schwingen die Chalkogenatome innerhalb einer Lage gegenphasig in out-of-plane-Richtung. Die E^1_{2g}-Mode (b) hingegen stellt eine Schwingung innerhalb der Schichtebene dar, wobei sich Chalkogen- und Übergangsmetallatome in die entgegengesetzte Richtung bewegen. Die E^2_{2g}-Mode (c) wird durch eine Scherung zwischen zwei Lagen beschrieben. Die hier verwendeten Bezeichnungen gelten für Proben mit geradzahliger Lagenanzahl, diejenigen in Klammern für ungeradzahlige Lagenanzahl.*

Raman-Moden in ÜMDs

Volumen-ÜMDs mit einer 2H-Stapelkonfiguration werden durch die Punktgruppe D_{6h} beschrieben. Daraus folgen 18 mögliche Schwingungsmoden: $2A_{2u} + 2E_{1u} + 2B_{2g} + 2E_{2g} + A_{1g} + E_{1g} + B_{1g} + E_{2u}$ [Ver70]. Raman-aktiv sind dabei aber nur vier Schwingungen: eine A_{1g}-, eine E_{1g}- und zwei E_{2g}-Moden. Die E_{1g}-Schwingung kann nur mit Licht angeregt werden, dessen Feldvektor aus der Probenebene herauszeigt [Wie71], was im vorliegenden Versuchsaufbau jedoch nicht möglich ist. Die A_{1g}-Mode wird durch die gegenphasige Schwingung der Chalkogen-Atome aus der Ebene heraus dargestellt (vgl. Abb. 3.3(a)). Die Atome in zwei benachbarten Lagen bewegen sich dabei in die entgegengesetzte Richtung. Die E_{2g}-Moden sind Schwingungen, welche vollständig auf die Probenebene begrenzt sind. Bei der E^1_{2g}-Mode bewegen sich Chalkogen- und Übergangsmetallatome innerhalb einer Lage jeweils gegeneinander (Abb. 3.3(b)), bei der E^2_{2g}-Mode jedoch mit gleicher Phase, was zu einer Scherbewegung zwischen den Schichten führt (Abb. 3.3(c)). Deshalb nennt man diese Mode auch oft Schermode. Die entsprechenden Frequenzen der Moden sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

In dünnen Proben ist es entscheidend, ob eine gerade oder eine ungerade Anzahl an Lagen vorliegt. ÜMDs mit ungeraden Lagenanzahlen besitzen keine Inversionssymmetrie und gehören somit der Punktgruppe D_{3h} an. Die Raman-aktiven Moden werden dort mit A_1', E' und E'' bezeichnet und entsprechen den Schwingungen A_{1g}, E^1_{2g} und E^2_{2g}. Weniglagige ÜMDs mit gerader Lagenanzahl weisen eine D_{3d}-Symmetrie auf. Hier werden die Raman-Moden wie in bulk-ÜMDs benannt, mit Ausnahme der E^2_{2g}-Mode, welche mit E_g bezeichnet wird [Zha13c].

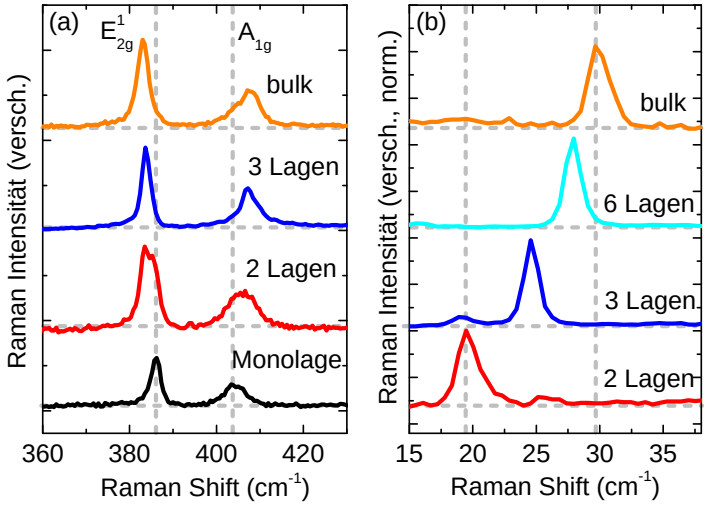


Abbildung 3.4: *(a) Ramanspektren der E^1_{2g}/E' und A_{1g}/A' Mode in MoS_2 in Abhängigkeit der Lagenzahl. Mit abnehmender Lagenzahl erfährt die E^1_{2g}/E' Mode eine Blauverschiebung, während hingegen die A_{1g}/A' Mode eine Rotverschiebung erfährt. (b) Ramanspektren der Schermode E^2_{2g}/E'' in MoS_2 für verschiedene Flockendicken. Mit geringer werdender Lagenzahl schiebt die Schermode hin zu kleineren Energien (Abbildung adaptiert aus [Kor14b]).*

Betrachtet man die Modenfrequenz in Abhängigkeit von der Lagenanzahl, so lässt sich für Proben mit weniger als zehn Lagen eine interessantes Verhalten feststellen. Die A_{1g}/A'-Mode schiebt mit sinkender Lagenanzahl zu kleineren Frequenzen, während hingegen die E^1_{2g}/E'-Mode zu höheren Frequenzen schiebt [Lee10] (vgl. Abb. 3.4(a)). Die Veränderung der A_{1g}/A'-Mode kann durch die Änderung der Federkonstante beim Hinzufügen oder Entfernen einer Lage in einem einfachen Oszillatormodell erklärt werden [MS11]. Ursachen für die Frequenzverschiebung der E^1_{2g}/E'-Mode können einerseits in veränderten Atomabständen in der obersten Schicht [Luo13] oder auch in der Wechselwirkung der Übergangsmetallatome mit übernächsten Nachbarn liegen[1]. Aus der Differenz beider Modenfrequenzen kann man somit die Lagenanzahl zuverlässig bestimmen. Diese Methode wird vor allem

[1]private Korrespondenz mit L. Wirtz und A. Molina-Sánchez, Université du Luxembourg, Luxemburg.

bei MoS_2, wo sich dieser Trend am deutlichsten im Raman-Spektrum abzeichnet, zur Charakterisierung verwendet [Lee10].

Auch die E^2_{2g}/E''-Mode weißt eine klare Lagenzahlabhängigkeit auf. Diese konnte im Rahmen der der vorliegenden Dissertation vorangegangenen Masterarbeit erstmals für MoS_2 nachgewiesen werden [Ple12b]. Dort ändert sich die Modenfrequenz von etwa $30\,\mathrm{cm}^{-1}$ in bulk auf $\sim 20\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei zwei Lagen (vgl. Abb. 3.4(b)). Diese relativ große Verschiebung eröffnet wiederum die Möglichkeit, die Lagenzahl mittels Ramanspektroskopie zu bestimmen. Die Rotverschiebung der E^2_{2g}/E''-Mode für abnehmende Lagenzahl lässt sich mit Hilfe eines Modells einer einfachen linearen Kette erklären [Tan12]. Die einzelnen Lagen stellen dabei Massepunkte dar, welche durch Federn aneinander gekoppelt sind. Eine derartige Abhängigkeit für die E^2_{2g}/E''-Mode wurde auch in anderen ÜMDs beobachtet, so zum Beispiel in WSe_2 [Zha13c], WS_2 und $MoSe_2$ [Che15a]. Da diese Schwingung die van der Waals-Wechselwirkung zwischen den Lagen als Rückstellkraft nutzt, ist ihre Frequenz zudem ein Maß für die Stärke der Interlagen-Kopplung.

Tabelle 3.1 listet die Modenfrequenzen aller hier besprochenen Ramanmoden für MoS_2, WS_2, $MoSe_2$ und WSe_2 auf.

	MoS_2	WS_2	$MoSe_2$	WSe_2
A_{1g} bulk (cm^{-1})	409 [Wie71]	421 [Sta85]	243,1 [Wie80]	253 [Mea77]
A' Monolage (cm^{-1})	403 [Lee10]	418 [Ber13a]	240,5 [Ton13b]	249 [Ton13b]
E^1_{2g} bulk (cm^{-1})	383 [Wie71]	352 [Sta85]	285 [Wie80]	250 [Mea77]
E' Monolage (cm^{-1})	384,5 [Lee10]	356 [Ber13a]	287,2 [Ton13b]	249 [Ton13b]
E^2_{2g} bulk (cm^{-1})	33,7 [Ver72]	-	26,9 [Wie80]	25 [Mea77]

Tabelle 3.1: *Frequenzen wichtiger Ramanmoden in verschiedenen ÜMDs.*

3.3 SHG-Erzeugung in dünnen ÜMDs

Einlagige ÜMDs eröffnen durch ihre gebrochene Inversionssymmetrie Möglichkeiten für nichtlineare optische Effekte in atomar dünnen Schichten. Besonders prominent ist hierbei die *second harmonic generation* (SHG), das heißt die Erzeugung der zweiten Harmonischen eines einfallenden Laserlichts [Kum13, Mal13, Li13]. Durch polarisationsaufgelöste SHG-Messungen können Kristallorientierungen bestimmt werden, was vor allem für künstlich gestapelte ÜMD-Strukturen eine willkommene zusätzliche Charakterisierungsmethode darstellt. Deshalb sollen im Folgenden kurz die theoretischen Grundlagen der SHG nach Referenz [Boy08] skizziert werden.

3.3.1 Modell des anharmonischen Oszillators

Um die Erzeugung höherer Harmonischer in einem Medium mit gebrochener Inversionssymmetrie zu beschreiben, kann man sich in erster Näherung auf die Betrachtung eines Elektrons beschränken, welches durch ein äußeres treibendes elektrisches Feld $E(t)$ zu Auslenkungen in einem durch den Atomkern vorgegebenen Potential $U(x)$ gezwungen wird. Besäße das Medium Inversionssymmetrie, so müsste gelten $U(x) = U(-x)$, was bei einer Taylorentwicklung ungerade Potenzen von x ausschließt. In einem nicht inversionssymmetrischen Material kann die Taylorentwicklung des Potentials jedoch die Form $U(x) = \frac{1}{2}m_e\omega_0^2x^2 + \frac{1}{3}m_e\Lambda x^3 + ...$ haben, mit der Resonanzfrequenz ω_0, Auslenkung x und Anharmonizität Λ. Die Bewegungsgleichung für das Elektron in diesem Potential lautet:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + 2\gamma_D\frac{\partial x}{\partial t} + \omega_0^2 x + \Lambda x^2 = -\frac{e}{m_e}E(t), \tag{3.2}$$

mit dem Dämpfungsparameter γ_D. Das elektrische Feld der eingestrahlten elektromagnetischen Welle habe die Form $E(t) = E_0\mathrm{e}^{-i\omega t} + \mathrm{c.c.}$. Unter der Annahme, dass die anharmonischen Effekte vergleichsweise schwach gegenüber den linearen Effekten sind, kann man die Lösung der Gleichung 3.2 in Potenzen entwickeln:

$$x = \lambda_a x^{(1)} + \lambda_a^2 x^{(2)} + \lambda_a^3 x^{(3)} + \cdots. \tag{3.3}$$

λ_a stellt dabei ein Maß für die Stärke der Störung des Systems durch das äußere elektrische Feld dar. Löst man Gleichung 3.2 mit $x(t) = \lambda_a x^{(1)}(t)$, so ergibt sich:

$$x^{(1)}(t) = x^{(1)}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega t} + \mathrm{c.c.} \quad \text{mit} \quad x^{(1)}(\omega) = \frac{e}{m_e}\frac{E_0}{D(\omega)}. \tag{3.4}$$

Hierbei ist $D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_d$. Um nun $x^{(2)}(t)$ zu erhalten, muss $x^{(1)}(t)$ quadriert werden. Damit ergeben sich Terme, welche eine Oszillation mit der Frequenz 2ω beschreiben:

$$x^{(2)}(t) = x^{(2)}(2\omega)\mathrm{e}^{-2i\omega t} \quad \text{mit} \quad x^{(2)}(2\omega) = \frac{-\Lambda(e/m_e)^2E_0^2}{D(2\omega)D^2(\omega)}. \tag{3.5}$$

Daraus ist leicht ersichtlich, dass die Anregungsfrequenz ω resonant zu ω_0 sein muss, um ein intensives SHG-Signal zu erhalten.
Verallgemeinert man die Betrachtung auf einen kristallinen Festkörper, so muss mit der Polarisation $P(\omega) = \epsilon_0\chi(\omega)E(\omega)$ gerechnet werden. $\chi(\omega)$ ist hierbei die Suszeptibilität. Für die Komponenten $P^{(j)}$ der Potenzentwicklung der Polarisation gilt:

$$P^{(j)}(\omega) = -Nex^{(j)}(\omega), \tag{3.6}$$

mit der Atomdichte N. SHG wird beschrieben durch die nicht-lineare Suszeptibilität $\chi^{(2)}$. Es gilt:

$$\chi^{(2)}(2\omega) = \frac{N(e^3/m_e^2)\Lambda}{\epsilon_0 D(2\omega)D^2(\omega)}. \tag{3.7}$$

Um nun von einer mit der doppelten Frequenz des einfallenden elektromagnetischen Feldes schwingenden Polarisation auf die Emission eines frequenzverdoppelten elektromagnetischen Feldes zu kommen, müssen die Maxwell-Gleichungen betrachtet werden. Spaltet man die Polarisation $P = P_L + P_{NL}$ in einen linearen (P_L) und einen nicht-linearen Anteil (P_{NL}) auf, so ergibt sich mit der dielektrischen Verschiebung $D = \epsilon_0 E + P$ aus den Maxwell-Gleichungen:

$$\Delta E - \frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2}\frac{\partial^2 P_{NL}^2}{\partial t^2}. \tag{3.8}$$

Der nicht-lineare Anteil der Polarisation wirkt hierbei als Quelle eines nichtlinearen elektromagnetischen Feldes.

3.3.2 SHG in ÜMDs

Geht man von einer Dimension in drei Dimensionen über, so verkomplizieren sich die nichtlinearen Polarisationskomponenten $P_i^{(2)}(\omega)$ folgendermaßen:

$$P_i^{(2)}(\omega) = \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega) E_j(\omega) E_k(\omega). \tag{3.9}$$

Dabei wird der Skalar $\chi^{(2)}$ zu einem 3x3x3-Tensor $\chi_{ijk}^{(2)}$. Häufig benutzt man auch die kontrahierte Schreibweise d_{il} mit der Konvention $d_{il} = \frac{1}{2}\chi_{ijk}^{(2)}$. Die Indizes i und j werden dabei nach Tabelle 3.2 zu einem Index l überführt.

jk	11	22	33	23,32	31,13	12,21
l	1	2	3	4	5	6

Tabelle 3.2: *Entsprechungen der jeweiligen Indizes beim Übergang zur kontrahierten Schreibweise der nichtlinearen Suszeptibilität.*

Mit dieser Darstellung lässt sich Gleichung 3.9 auch in Matrixschreibweise ausdrücken:

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)}(2\omega) \\ P_y^{(2)}(2\omega) \\ P_z^{(2)}(2\omega) \end{pmatrix} = 2\epsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix}. \tag{3.10}$$

Die spezielle Form des Suszeptibilitätstensors ist gegeben durch die Symmetrieklasse des betrachteten Kristalls. Verschiedene Symmetrien führen zu markanten Einschränkungen und zur Vereinfachung des Tensors. Volumen-ÜMDs und mehrlagige ÜMDs mit gerader Lagenanzahl gehören den Raumgruppen D_{6h} und D_{3d} an. Für diese Gruppen verschwinden alle Tensorelemente, da diese Systeme Inversionssymmetrie aufweisen. Für einlagige ÜMDs und mehrlagige ÜMDs mit ungerader Lagenanzahl, beschrieben durch die Raumgruppe D_{3h}, verschwinden nur vier Elemente des Suszeptibilitätstensors nicht. Sie haben untereinander folgende Beziehung [Boy08, Pop95, She03, Mal13]:

$$\chi^{(2)}_{xxx} = -\chi^{(2)}_{xyy} = -\chi^{(2)}_{yyx} = -\chi^{(2)}_{yxy} = \chi^{(2)}_{\ddot{U}MD}. \tag{3.11}$$

x entspricht dabei der *armchair*-Richtung, y der *zigzag*-Richtung, entlang derer die Spiegelsymmetrie gebrochen ist (vgl. Abb. 3.5(a)). In kontrahierter Schreibweise lauten die nicht-verschwindenden Tensorelemente:

$$d_{11} = -d_{12} = -d_{26}. \tag{3.12}$$

Damit lässt sich Gleichung 3.10 folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} P_x^{(2)}(2\omega) \\ P_y^{(2)}(2\omega) \\ P_z^{(2)}(2\omega) \end{pmatrix} &= 2\epsilon_0\chi^{(2)}_{\ddot{U}MD} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} = \\ &= 2\epsilon_0\chi^{(2)}_{\ddot{U}MD} \begin{pmatrix} E_x^2(\omega) - E_y^2(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{3.13}$$

Im Normalfall ist das einfallende Laserlicht nicht perfekt in der *armchair*- oder *zigzag*-Richtung polarisiert, sondern in einem beliebigen Winkel ϑ zur *armchair*-

Richtung. Nimmt man eine sich in z-Richtung ausbreitende einfallende elektromagnetische Welle, beschrieben in Polarkoordinaten durch

$$\mathbf{E}(\omega) = E_0(\omega) \begin{pmatrix} \cos(\vartheta) \\ \sin(\vartheta) \\ 0 \end{pmatrix}, \tag{3.14}$$

so lautet Gleichung 3.14:

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)}(2\omega) \\ P_y^{(2)}(2\omega) \\ P_z^{(2)}(2\omega) \end{pmatrix} = 2\epsilon_0 \chi^{(2)}_{\ddot{U}MD} E_0(\omega) \begin{pmatrix} \cos(2\vartheta) \\ -\sin(2\vartheta) \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{3.15}$$

Die Polarisationsrichtung der SHG ist also nicht parallel zur Polarisationsrichtung des einfallenden Laserlichts. Stattdessen rotiert der SHG-Polarisationsvektor um den doppelten Winkel zur *armchair*-Richtung und mit entgegengesetztem Drehsinn, verglichen mit $E(\omega)$. Die SHG-Intensität selbst ist jedoch unabhängig von ϑ.

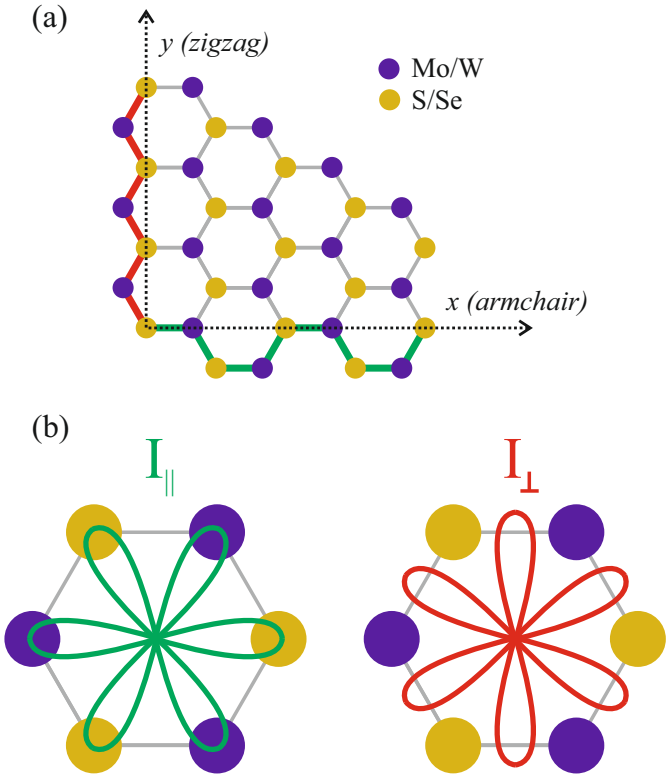


Abbildung 3.5: *(a) armchair- und zigzag-Richtungen in ÜMDs. (b) Polarplot der SHG-Intensitäten unter parallel ($I_\parallel$, links) und senkrecht zueinander polarisierter Anregung und Detektion ($I_\perp$, rechts). Die Orientierung relativ zum Kristall ist durch die Draufsicht auf eine hexagonale Zelle eines einlagigen ÜMDs visualisiert.*

Im Experiment kann die Richtungsabhängigkeit der SHG ausgenutzt werden, indem man ausschließlich die SHG-Intensität parallel bzw. senkrecht zur Polarisa-

tionsrichtung der einfallenden Welle detektiert ($I_{\parallel,\perp}$). Mit Hilfe der Proportionalitätsrelation $I_{\parallel,\perp} \propto E^2_{\parallel,\perp} \propto P^2_{\parallel,\perp}$ erhält man nach einigen Umformungen von Gleichung 3.15 [Zer73, Mal13]:

$$I_{\parallel} \propto \cos^2(3\vartheta), \qquad (3.16)$$
$$I_{\perp} \propto \sin^2(3\vartheta).$$

Dies bedeutet, dass durch winkelabhängige SHG-Messungen die Kristallorientierungen in ÜMDs bestimmt werden können. Bei einer Rotation der Anregungspolarisation um 360° ergeben sich 6 Maxima für $I_{\parallel}$ ($I_{\perp}$), wie schematisch in Abbildung 3.5(b) dargestellt. Da experimentell die SHG-Phase nicht bestimmt werden kann, ist eine Zuordnung der *armchair*-Richtung (*zigzag*-Richtung) nur mit einer Willkür von 60° möglich [Mal13].
Im Rahmen dieser Arbeit konnte die SHG vor allem dafür genutzt werden, die relative Orientierung der Kristallgitter zweier aufeinander gestapelter ÜMD-Monolagen zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 7.1 zusammengefasst.

3.4 Zeitaufgelöste Kerr-Rotations-Spektroskopie

Die zeitaufgelöste Kerr- oder Faraday-Rotations-Spektroskopie (TRKR/TRFR, von engl. *time-resolved Kerr/Faraday rotation*) ist eine weitverbreitete Methode, um die Spindynamik von Elektronen und Löchern in Halbleitern zu messen [Aws85, Bau94] und basiert auf dem magneto-optischen Faraday-Effekt [Far46]. In unserer Arbeitsgruppe wird diese Messtechnik seit Jahren genutzt, um Spinphänomene in herkömmlichen III-V-Halbleitern zu untersuchen [Kor10].
Geht man von einem linear polarisierten Laserpuls aus, welcher auf eine in Ausbreitungsrichtung des Pulses magnetisierte Probe trifft, so ändert sich die Polarisation des transmittierten (TRFR) bzw. reflektierten (TRKR) Laserlichts. Die Linearpolarisation des eintreffenden Lichtes kann durch eine Überlagerung aus links- und rechts-zirkular polarisiertem Licht beschrieben werden. Die Magnetisierung in der Probe sorgt dafür, dass der Brechungsindex von der Helizität der Photonen abhängt. Dadurch wird die Polarisationsachse des einfallenden Lichts nach Transmission durch oder Reflexion an der Probe gedreht. Weiterhin weisen die Laserpulse nun eine gewisse Elliptizität auf. Misst man den Drehwinkel der Polarisation, so kann man Rückschlüsse auf die Stärke der Magnetisierung ziehen. Diese Magnetisierung ist üblicherweise in einer Spinpolarisation der Ladungsträger in der Probe begründet und wird zuvor von einem zirkular polarisierten Pump-Puls initialisiert. Über die Änderung der zeitlichen Verzögerung zwischen Pump-

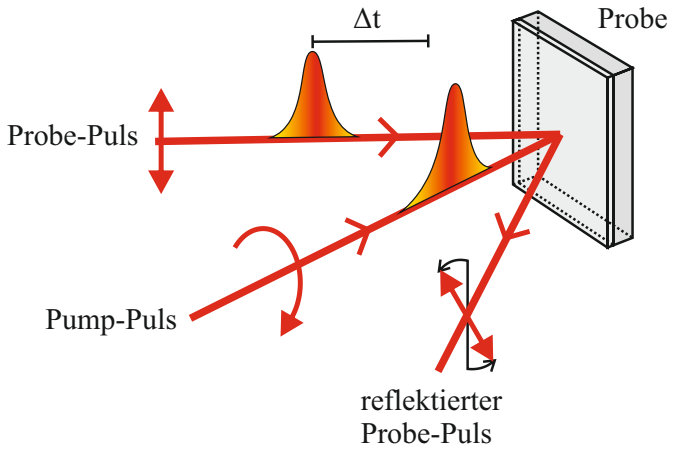


Abbildung 3.6: *Schematische Darstellung der zeitaufgelösten Kerr-Rotations-Spektroskopie. Ein zirkular polarisierter Pump-Puls erzeugt eine Magnetisierung in Strahlausbreitungsrichtung. Der zeitlich verzögerte Probe-Puls ist linear polarisiert. Auf Grund des magneto-optischen Kerr-Effekts ist der Probe-Puls nach der Reflexion leicht elliptisch polarisiert und seine Polarisationsachse verdreht.*

und linear polarisiertem Probe-Puls erhält man ein stroboskopisches Bild der zeitlichen Entwicklung der Spinpolarisation. Die eben beschriebenen Vorgänge sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Auf Grund der valley-selektiven Auswahlregeln für zirkular polarisiertes Licht in einlagigen ÜMDs kann die Magnetisierung auch aus einer Valleypolarisation in der Probe entstehen.

Der Kerr-Rotationswinkel, um den die Polarisation des Probe-Pulses gedreht wird, hängt von verschiedenen Parametern ab: der Zeit, der Anregungsleistung und auch der Anregungsenergie. Im Folgenden soll auf die Veränderung des Kerr-Winkels in der Nähe einer exzitonischen Resonanz eingegangen werden.

Bei der generellen Beschreibung von magneto-optischen Effekten in Pump-Probe-Experimenten muss zunächst unterschieden werden zwischen Faraday-Rotation, Kerr-Rotation und Elliptizität. Der Faraday-Effekt beschreibt die Rotation der Polarisation eines Probe-Pulses. Man spaltet die Polarisation hierzu in zwei orthogonale Projektionen auf die Achsen x' und y', welche um $\pm 45°$ zur Ausgangspolarisationsachse x verdreht sind, auf. Da der Laser in unserem Fall mit einer Repetitionsfrequenz von 80 MHz betrieben wird, muss man für das Faraday-Rotationssignal $\mathcal{F}$ über sehr viele dieser Pulse integrieren. Nimmt man an, dass die Ausbreitungsrichtung des einfallenden Strahls in z-Richtung verläuft, ergibt sich [Yug09]:

$$\mathcal{F} = \lim_{z \to +\infty} \int_0^{T_{exp}} [|E_{x'}^{(t)}(z,t)|^2 - |E_{y'}^{(t)}(z,t)|^2] dt. \tag{3.17}$$

$E_{x'}^{(t)}(z,t)$ und $E_{y'}^{(t)}(z,t)$ sind dabei die durch die Probe transmittierten elektrischen Felder in x'- bzw. y'-Richtung. T_{exp} ist die Messzeit, welche alle anderen in der

Messung relevanten Zeiten um Größenordnungen übersteigt. Für den Kerr-Effekt, dessen Stärke im Folgenden mit $\mathcal{K}$ bezeichnet wird, gilt dieselbe Beziehung, nur dass dort die von der Probe reflektierten und nicht die transmittierten Felder betrachtet werden. Eine weitere experimentelle Messmethode der Spinpolarisation ist die Messung der Elliptizität $\mathcal{E}$ des Probestrahls. Hierfür wird der Probestrahl mit Hilfe eines $\lambda/4$-Plättchens in zwei gegenläufig zirkular polarisierte Strahlen mit Polarisationen σ^+ und σ^- aufgeteilt. $\mathcal{E}$ ist dann wie folgt definiert [Yug09]:

$$\mathcal{E} = \lim_{z\to+\infty} \int_0^{T_{exp}} [|E_{\sigma^+}^{(t,r)}(z,t)|^2 - |E_{\sigma^-}^{(t,r)}(z,t)|^2]dt, \tag{3.18}$$

mit den transmittierten oder reflektierten elektrischen Feldern $E_{\sigma^\pm}^{(t,r)}(z,t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(E_x^{(t,r)}(z,t) \mp iE_y^{(t,r)}(z,t)\right)$ in $\sigma^\pm$-Polarisation.
Ausschlaggebend für die Detektion eines Faraday- bzw. Kerr-Signals ist ein Unterschied der Reflexionskoeffizienten $r_+(\omega)$ und $r_-(\omega)$ für σ^+ bzw. σ^--polarisiertes Licht. Das linear polarisierte Probelicht kann dabei als Überlagerung aus links- und rechtszirkular polarisiertem Licht gesehen werden, eine helizitätsabhängige Reflexion bzw. Transmission führt in der Folge zu einer Drehung der Polarisationsachse. Vereinfacht gilt dann für die Stärke der Elliptizität bzw. Faradayrotation [Zhu07]:

$$\mathcal{E} + i\mathcal{F} \propto r_+(\omega) - r_-(\omega) \tag{3.19}$$

Beim Kerr-Effekt treten zudem Interferenzeffekte auf zwischen Strahlen, die direkt an der Probenoberfläche und an der Grenzfläche zum Substrat reflektiert werden. Zhukov et al. konnten zeigen, dass die Berücksichtigung einer Deckschicht über einem Quantentrog nur zu einem zusätzlichen Phasenterm im Kerr-Winkel führt [Zhu07]. Der Einfachheit halber sollen diese Interferenzeffekte im Folgenden vernachlässigt werden. Demnach wird folgende Beziehung für $\mathcal{K}$ angenommen [Gla12]:

$$\mathcal{K} \propto \Im\{r_+(\omega) - r_-(\omega)\} \tag{3.20}$$

Wie aus obigen Gleichungen ersichtlich hängt der Reflexionskoeffizient stark von der Frequenz ω des eingestrahlten Laserlichts ab. In der Nähe einer exzitonischen Resonanz gilt [Zhu07]:

$$r(\omega) = \frac{i\Gamma_0}{\omega_0 - \omega - i\Gamma}. \tag{3.21}$$

Γ_0 und Γ sind hierbei die strahlende und die Gesamtdämpfungsrate, ω_0 die Exzitonen- bzw. Trionenfrequenz. Ist in der Probe eine Valleypolarisation vorhanden,

so ändert sich vor allem die Oszillatorstärke der exzitonischen Resonanz für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht. Der Ursprung liegt darin, dass Übergänge in einem der beiden Valleys teilweise geblockt sind, da in diesem Valley bereits Exzitonen angeregt sind (vgl. Abb. 3.7(a)). Die Oszillatorstärke ist direkt proportional zu Γ_0. Bezeichnet man die Zahl der angeregten K^+ (K^-) Exzitonen mit N_+ (N_-), so gilt für die helizitätsabhängige strahlende Dämpfungsrate [Gla12]:

$$\Gamma_{0,\pm} = \beta_X \Gamma_0 N_\pm. \tag{3.22}$$

β_X ist dabei ein Proportionalitätsfaktor.

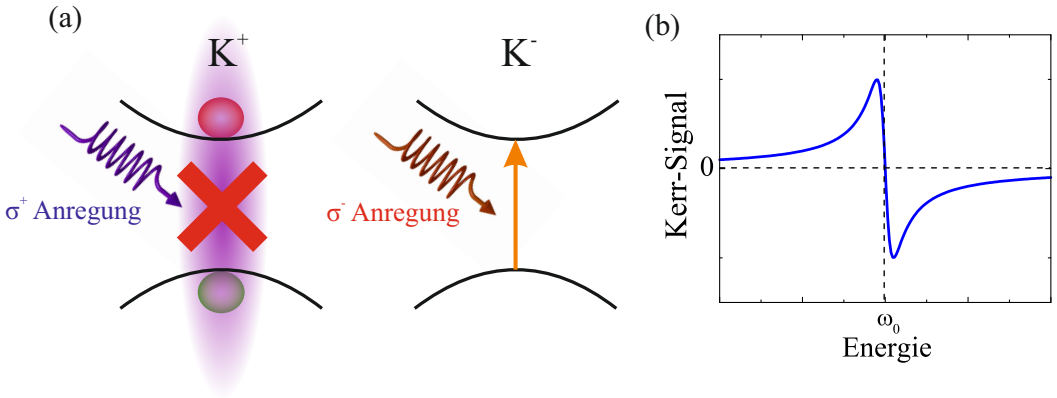


Abbildung 3.7: *(a) Skizze der für Faraday-/Kerr-Rotation wichtigen Prozesse bei Anregung einer valleypolarisierten Probe mit $\sigma^\pm$-polarisiertem Licht in Resonanz zu exzitonischen Übergängen. Sind beispielsweise bereits Exzitonen im K^+ Valley angeregt, wie hier skizziert, so kann ein σ^+-polarisiertes Photon nicht mehr absorbiert werden, ein σ^--Photon jedoch schon. Daraus ergibt sich der Unterschied in den Oszillatorstärken für σ^+ bzw. σ^--polarisiertes Licht. (b) Kerr-Signal in Abhängigkeit von der Energie des Probestrahls in der Nähe einer exzitonischen Resonanz. Bei der Resonanzfrequenz ω_0 verschwindet das Signal, in der näheren Umgebung verläuft das Signal antisymmetrisch.*

Für den Kerr-Winkel erhält man somit [Gla12]:

$$\mathcal{K} \propto \Im\left(\frac{i\beta_X\Gamma_0(N_+ - N_-)}{\omega_0 - \omega - i\Gamma}\right) = \frac{\beta_X\Gamma_0^X(N_+ - N_-)(\omega_0 - \omega)}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\Gamma)^2}. \tag{3.23}$$

Dies bedeutet für die Energieabhängigkeit des Kerr-Signals, dass genau bei der Resonanzenergie $\hbar\omega_0$ das Signal verschwindet. Um diesen Nulldurchgang herum verläuft $\mathcal{K}$ antisymmetrisch, das Vorzeichen der Amplitude wird vom Vorfaktor β_X festgelegt. Die entsprechende Kurve ist in Abbildung 3.7(b) gezeigt.

Kapitel 4

Experimentelle Aufbauten und Verfahren

4.1 Probenherstellung

4.1.1 Mechanische Exfoliation

Im Jahre 2004 gelang es Novoselov et al. [Nov04] erstmals, einlagiges Graphen herzustellen. Ein Jahr später wurde über die Ausdünnung von verschiedenen anderen Schichtkristallen bis hinunter zu einer Monolage berichtet [Nov05]. Erreicht wurde dies durch die mechanische Spaltung der vielen nur durch die schwache van der Waals-Wechselwirkung zusammengehaltenen Schichten in einem Volumenkristall. Bei der Herstellung des Großteils der in dieser Arbeit verwendeten Proben wird nach demselben Prinzip vorgegangen. Die Ausgangsmaterialien stammen aus verschiedenen kommerziellen Quellen. Da MoS_2 als einziges der untersuchten Materialien in großen Mengen in der Natur vorkommt, wurde der zur Probenherstellung verwendete natürliche Ausgangskristall von einem Mineralienhändler gekauft. WS_2-, $MoSe_2$- und WSe_2-Kristalle wurden künstlich gewachsen und entweder von *"2D Semiconductors inc."* (Scottsdale (AZ), USA) oder der Firma *"hq graphene"* (Groningen, Niederlande) erworben.

Bei der *transparent tape lift-off*-Methode wird zunächst ein handelsübliches Klebeband (Scotch Magic Tape) auf den Ausgangskristall gepresst und wieder abgezogen. Dabei bleiben Teile des Materials am Klebeband hängen. Durch mehrmaliges Falten und Abziehen wird der Kristall weiter gespalten. Abschließend presst man das Scotch-Tape auf das gewünschte Substrat und zieht es wieder ab. Mit etwas Glück bleibt dann auf dem Substrat an zufälliger Position eine Flocke mit einem einlagigen Bereich zurück. Die Nachteile dieser Methode liegen auf der Hand: fehlende Kontrolle über die Position der Monolage, Klebstoffrückstände auf dem Substrat, mangelhafte Ausbeute und Flockengröße. Deshalb wurde im Laufe dieser Ar-

beit zu einer Variation der *transparent tape lift-off*-Methode übergegangen, einem sogenannten deterministischen Transfer, vorgeschlagen von Castellanos-Gomez et al. [CG14]. Die Technik konnte im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes bei A. Castellanos-Gomez an der TU Delft, Niederlande, erlernt und anschließend in Regensburg etabliert werden.

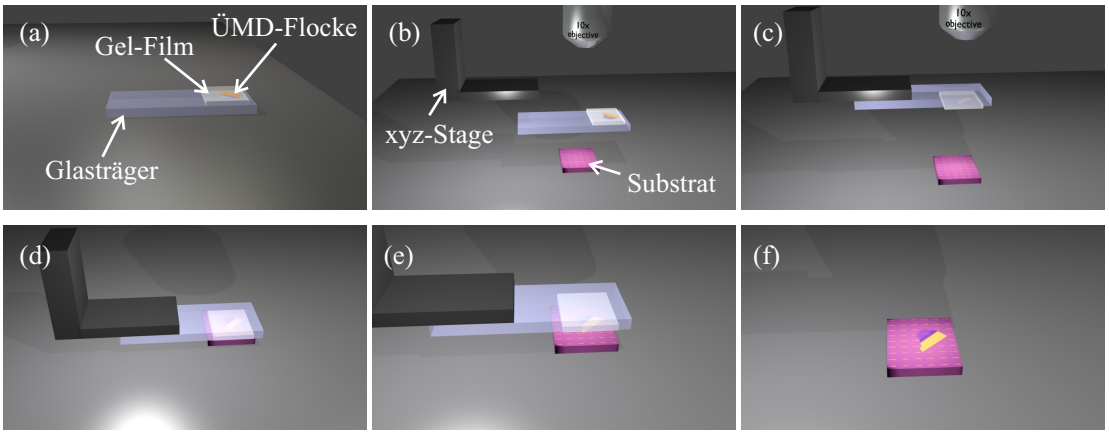


Abbildung 4.1: *Deterministischer Transfer von 2D-Materialien. Ausgehend von einem auf einem transparenten Glasträger befindlichen Gel-Film und einer darauf exfoliierten ÜMD-Flocke (a), wird der Objektträger umgedreht (b) und an einem xyz-Verschiebetisch (engl. stage) befestigt (c). Unter dem optischen Mikroskop senkt man anschließend den xyz-Verschiebetisch ab, bis der Gel-Film und die Flocke in direktem Kontakt mit dem darunterliegenden Substrat sind (d). Löst man den Gel-Film mit Hilfe des xyz-Verschiebetisches wieder langsam vom Substrat ab (e), so bleibt die ÜMD-Flocke auf dem Substrat haften (f).*

Nach dem ersten Abzug des Scotch-Tapes vom Ausgangskristall geht man über zu einem Klebestreifen mit geringerer Haftkraft, einem Nitto-Tape (Nitto Denko Co., SPV 224P). Mit diesem nimmt man etwas Material von dem Scotch-Tape auf und bringt es in Kontakt mit einem transparenten, viskoelastischen PDMS-Film (GelFilm® WF-20-X4 6 mil, hergestellt von der Firma Gel-Pak), welcher sich auf einem Objektträger aus Glas befindet. Nach dem Abziehen des Tapes bleiben wiederum ÜMD-Reste auf dem Gel-Film haften. Unter dem optischen Mikroskop können daraufhin dünne und einlagige ÜMD-Rückstände identifiziert werden. Der außerordentlich hohe optische Kontrast der ÜMDs ermöglicht das Auffinden atomar dünner Bereiche im Auflichtmikroskop. Hat man ein passende Flocke gefunden, so dreht man den Objektträger zusammen mit dem Gel-Film um und spannt ihn in eine xyz-Verschiebevorrichtung ein. Der Objektträger wird anschließend kontrolliert abgesenkt, bis der Gel-Film Kontakt hat mit dem darunterliegenden, auf einem Drehteller befestigten Endsubstrat. Dieser Prozess kann dank der Transparenz des Gel-Films unter dem optischen Mikroskop stattfinden. Somit hat man mit Hilfe der xyz-Verschiebeeinrichtung und des variablen Dreh-

tellers eine mikrometer-genaue Kontrolle über die Position auf dem Substrat, an die die ÜMD-Flocke transferiert wird. Zieht man den Gel-Film langsam wieder vom Substrat ab, so bleibt die Flocke in den meisten Fällen auf dem Endsubstrat haften. Das Funktionsprinzip des Transfers beruht auf der Viskoelastizität des Gel-Films. Auf kurzen Zeitskalen verhält sich der Film wie ein elastischer Festkörper, auf langen jedoch wie eine Flüssigkeit [Mei06]. Bei langsamem Abziehen befindet sich die ÜMD-Flocke somit nicht mehr auf einem festen Gel-Film, sondern in einer Flüssigkeit mit geringer Haftkraft. In der Folge bleibt die Flocke auf dem Substrat zurück. Eine Skizze der beschriebenen Transferschritte findet sich in Abbildung 4.1, während hingegen Abbildung 4.2 Lichtmikroskopaufnahmen einer WS_2-Flocke mit einlagigem Bereich vor und nach dem Transferprozess zeigt.

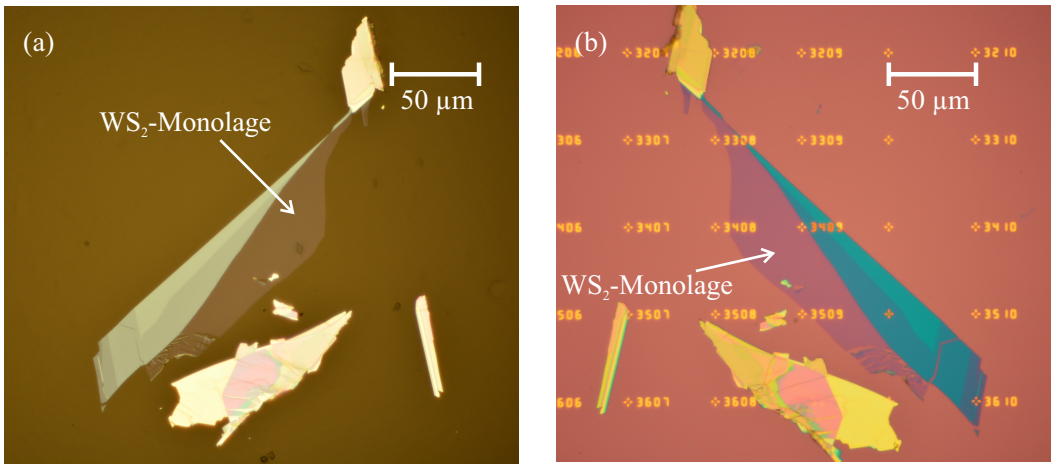


Abbildung 4.2: *(a) Lichtmikroskopaufnahme einer WS_2-Flocke auf dem Gel-Film. Der einlagige Bereich erscheint schwach gräulich. (b) Lichtmikroskopaufnahme der Flocke nach dem erfolgreichen Transfer auf einen Si/SiO_2-Chip mit Markern aus Gold.*

Der deterministische Transfer birgt einige Vorteile gegenüber der konventionellen *transparent tape lift-off*-Methode: Kontrolle über die Probenposition, keine Klebstoffrückstände auf dem Substrat, größere Flocken und auch die Möglichkeit, gezielt mehrere Flocken aufeinander zu stapeln. So lassen sich auch komplizierte Heterostrukturen oder Flocken auf vorstrukturierten Substraten herstellen. Einen Einblick in die zahlreichen neuen Möglichkeiten, die ein derartiger Transferprozess mit sich bringt, liefert der folgende Abschnitt, in dem die unterschiedlichen verwendeten Substrate näher beschrieben werden.

4.1.2 Verwendete Substrate

Standard-Substrate

Als Substrate wurden standardmäßig 4,5x4,5 mm große Stücke eines p^{++}-dotierten Silizium-Wafers mit einer 285 nm dicken Deckschicht aus SiO_2 verwendet (in Ausnahmefällen kamen auch Chips mit einer 300 nm dicken SiO_2-Deckschicht zur Anwendung). Zur besseren Orientierung wurde mit Hilfe von Photolithographie ein Koordinatensystem aus Gold auf den Chip aufgebracht. Die vierstelligen Zahlen haben laterale Ausmaße von etwa 5 μm. Auf Grund von Interferenzeffekten an den Grenzflächen der Deckschicht besitzen selbst einlagige ÜMD-Flocken einen hohen Kontrast im Lichtmikroskop [CG10], wie aus Abb. 4.2(b) ersichtlich. Zusammen mit dem aufgedampften Koordinatensystem führt dies zu einer erstaunlich guten Auffindbarkeit atomar dünner Proben unter dem Mikroskop.

Substrate mit elektrischen Kontakten aus Gold

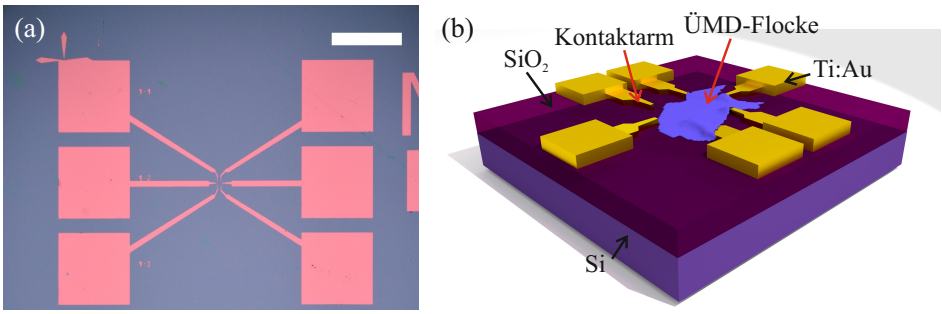


Abbildung 4.3: *(a) Lichtmikroskopbild eines Substrats mit Goldkontakten. Von einem großen Bondpad läuft jeweils ein nach innen hin schmäler werdender Kontaktarm. In die Mitte des Bauteils kann später eine ÜMD-Flocke gestempelt werden. Der weiße Skalierungsbalken entspricht 200 μm. (b) Skizze eines Substrats mit Goldkontakten und darüber transferierter ÜMD-Flocke.*

Für viele Experimente ist es von großem Nutzen, die zu untersuchende Probe elektrisch zu kontaktieren. Die oben beschriebene Transfermethode eröffnet die Möglichkeit, ÜMD-Flocken mit hoher Präzision auf Substrate mit bereits vorstrukturierten Kontakten zu stempeln. Hierfür werden p-dotierte Silizium-Chips mit einer 500 nm dicken Deckschicht aus SiO_2 zunächst mit ca. 40 nm PMMA belackt, woraufhin mit Elektronenstrahl-Lithographie im Rasterelektronenmikroskop die Strukturen der elektrischen Kontakte in den Lack geschrieben werden. Diesen entwickelt man anschließend in MIBK (Methyl-Isobutyl-Keton) und IPA (Isopropyl-Alkohol). Im nächsten Schritt wird der Chip mit 5 nm Titan und 20 nm Gold bedampft und ein Liftoff-Prozess in Aceton durchgeführt. Das Endergebnis sind mehrere große Kontakt-Pads, von denen jeweils ein dünner Kontaktarm

ausgeht, wie in Abbildung 4.3(a) gezeigt. Die Kontakte haben an ihren Enden eine Breite von $2 - 5\,\mu$m. Nach erfolgreichem Transfer einer ÜMD-Flocke auf diese Kontakte wird die isolierende Schutzschicht auf der Unterseite des Chips etwas abgekratzt und das Substrat mit elektrisch leitender Silberpaste in einen in der Arbeitsgruppe entworfenen Chipcarrier geklebt. Dieser Chipcarrier besteht aus einem runden Kupferplättchen, auf welches ein Ring mit elektrisch isolierten Kontakt-Pads aufgeklebt wurde. Das p-dotierte Silizium des Chips ist nach dessen Montage in den Chipcarrier leitend mit dem Kupferplättchen des Carriers verbunden und dient als Backgate. Im nächsten Schritt werden dünne Golddrähte von den Gold-Pads auf dem Substrat und dem Kupferplättchen auf die äußeren Kontakt-Pads des Chipcarriers gebondet. An diese werden wiederum dickere Golddrähte gelötet, welche dann mit den elektrischen Anschlüssen im Kryostaten verbunden werden können. Abbildung 4.4 zeigt eine Skizze von Chip und Chipcarrier.
Alle derartigen, in dieser Arbeit verwendeten Substrate wurden von Dr. Nicola Paradiso (AG Prof. Dr. Strunk, Universität Regensburg) prozessiert und hergestellt.

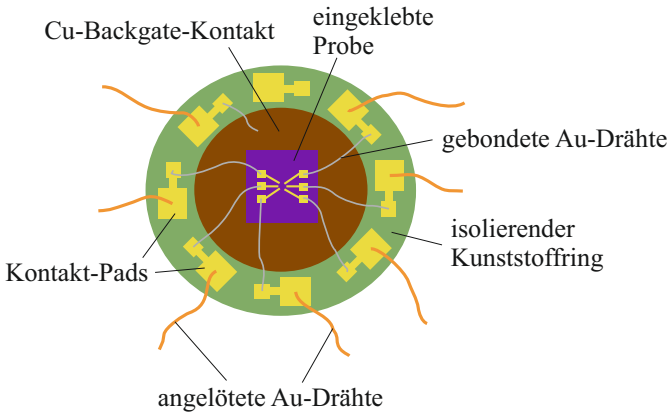


Abbildung 4.4: *Schematische Skizze des für Proben mit elektrischen Kontakten verwendeten Probenhalters. Die Probe selbst ist mit Silberpaste auf ein Kupferplättchen aufgeklebt. Von den Kontakt-Pads auf der Probe werden dünne Au-Drähte auf die sich auf einem Kunststoffring befindlichen größeren Pads gebondet. An diese wiederum können dickere Au-Drähte angelötet werden, welche dann mit den Pins im Kryostaten verbunden werden.*

Si/SiO_2-Substrate mit geätzten Löchern

Substrate mit Matrizen aus Löchern dienen in dieser Arbeit dazu, freistehende und vom Substrat entkoppelte ÜMD-Flocken zu untersuchen. Zu deren Herstellung bedeckt man einen Si/SiO_2-Chip mit einer etwas dickeren PMMA-Schicht als bei den weiter oben vorgestellten Prozessierungen. Mit Hilfe von Elektronenstrahl-Lithographie werden quadratische Strukturen mit Seitenlängen zwischen 2 und

7 μm in den Lack geschrieben, welcher im Anschluss wieder in MIBK und IPA entwickelt wird. In einer RIE-Apparatur (*reactive ion etching*) wird das SiO_2 mit CHF_3 und O_2 und das Silizium selbst mit SF_6 und CHF_3 geätzt. Daraufhin wird der Chip in Aceton, IPA und mit Sauerstoffplasma gereinigt, um Lackreste zu entfernen. Das Endergebnis sind Si/SiO_2-Substrate mit Feldern aus 2 bis 7 μm breiten und mehrere μm tiefen Löchern. Für die Herstellung dieser Proben ist Dr. Nicola Paradiso (AG Prof. Dr. Strunk, Universität Regensburg) verantwortlich.

4.1.3 CVD-Wachstum von MoS_2

Obwohl mit der Hilfe des Prozesses des deterministischen Transfers ÜMD-Flocken gezielt auf eine große Auswahl an verschiedenen Substraten gestempelt werden können, so ist doch die maximale Flockengröße für Monolagen begrenzt und der Herstellungsprozess sehr aufwändig und nicht automatisierbar. Dies ist ausreichend für grundlegende Experimente und prototypische Bauelemente. Für zukünftige praktische Anwendungen wäre es jedoch von großem Vorteil, von einem *top-down*-Prozess wie der mechanischen Exfoliation zu einem *bottom-up*-Prozess überzugehen. Ziel ist dabei, makroskopisch große und atomar dünne ÜMD-Filme zu synthetisieren, welche dann weiter strukturiert werden können. Möglich ist dies durch die Methode der *chemical vapor deposition* (CVD) [Lee12] oder *physical vapor deposition* (PVD) [Zha12], mit welchen großflächig einlagige ÜMD-Filme auf verschiedenen Substraten wie Kupfer [Kim11], Gold [Jar07, Gao15], oder auch SiO_2 [Lee12, Zha12, Zha14] hergestellt werden können. Desweiteren gibt es bereits erste Fortschritte in der Epitaxie von ÜMD-Monolagen [Zha13b, Dum15].
In der vorliegenden Arbeit wurden neben mechanisch exfoliierten Proben auch CVD-gewachsene MoS_2-Proben vermessen. Diese wurden von John Mann in der Gruppe von Prof. Ludwig Bartels, University of California Riverside, USA, wie in Ref. [Man13] beschrieben hergestellt. Dabei wird ein Silizium-Chip mit 300 nm SiO_2-Deckschicht umgedreht über einem mit MoO_3 gefüllten Aluminiumtiegel platziert und in die Mitte einer Quartzröhre eingeführt (vgl. Abbildung 4.5(a)). Der Mittelteil dieser Röhre befindet sich wiederum in einem Mellen TT12-Ofen und kann beheizt werden. Ein weiterer Tiegel, gefüllt mit Schwefel, wird im Randbereich der Röhre platziert. Zunächst wird die Quartzröhre mit Stickstoffgas gereinigt, bevor sie bei reduziertem Stickstoffdurchfluss aufgeheizt wird. Optimiert man die Position des Schwefeltiegels derart, dass der Schwefel in flüssiger Form vorliegt, wenn die Temperatur um den MoO_3-Tiegel etwa 880 K erreicht, so setzt die Sulfurisierung des MoO_3-Pulvers im Schwefeldampf ein. Der Ofen wird für drei Minuten weiter beheizt und danach abgeschaltet.

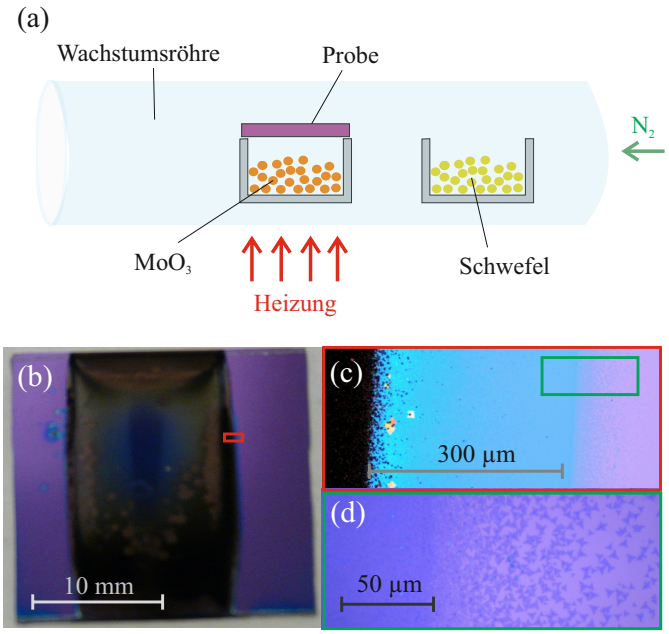


Abbildung 4.5: *(a) Skizze des Aufbaus zur CVD-Produktion einlagiger MoS_2-Filme. Innerhalb einer Quartzröhre wird das Substrat auf einem Tiegel mit MoO_3 platziert, zudem führt man einen Tiegel mit Schwefel-Pulver ein. Unter leichtem Stickstoffffluss wird der Bereich um den MoO_3-Tiegel herum auf ca. 900 K aufgeheizt und das Wachstum des MoS_2 setzt ein. (b) Lichtbild eines Si/SiO_2-Substrats nach CVD-Wachstum von MoS_2 auf selbigem. In der Mitte findet sich ein Streifen, welcher hauptsächlich aus dickem MoO_3 besteht (im Bild schwarz gefärbt). (c) Vergrößerung des in (b) rot markierten Bereichs. Zu erkennen ist ein 300 µm breiter einlagiger MoS_2-Film. (d) Vergrößerung des in (c) grün markierten Bereichs, in dem einzelne Inseln aus MoS_2 sichtbar sind (Abbildungen (b),(c) und (d) aus Ref. [Ple14] entnommen und angepasst).*

Auf dem Substrat findet sich nach diesem Prozess in der Mitte ein Streifen hauptsächlich aus dickem MoO_3 (schwarzer Bereich in Abb. 4.5(b)). An dessen Rändern jedoch können sich mehrere hundert Mikrometer breite Streifen aus einlagigem MoS_2 gebildet haben, wie in Abbildung 4.5(c) zu sehen. Der Film ist in Domänen mit lateralen Ausmaßen von $3 - 5\,\mu$m gegliedert [Man13]. Diese Unterteilung ist darin begründet, dass das Wachstum von einzelnen Kristallisationspunkten ausgeht und der Film erst nach und nach zusammenwächst. Schön zu erkennen ist dies an den äußeren Randbereichen des Films. Dort sind viele einzelne, trigonale und einlagige Flocken von bis zu $10\,\mu$m Durchmesser mit dem Kristallisationskeim in deren Mitte zu sehen (siehe Abb. 4.5(d)).

Die optische Charakterisierung dieser Proben wird in Abschnitt 5.4 beschrieben.

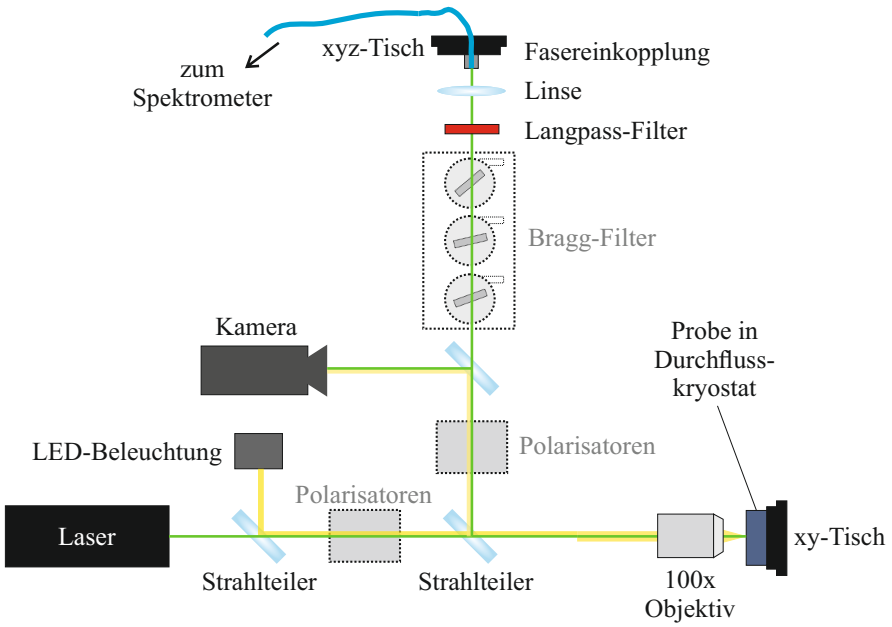


Abbildung 4.6: *Skizze des für Photolumineszenz- und Ramanmessungen verwendeten Versuchsaufbaus.*

4.2 Tieftemperatur-PL- und Raman-Spektroskopie

Um Photolumineszenzmessungen bei tiefen Temperaturen und gleichzeitig hoher Ortsauflösung durchzuführen, wurde der in Abbildung 4.6 skizzierte Versuchsaufbau verwendet. Das von einem diodengepumpten Dauerstrich-Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 532 nm oder 561 nm und einer maximalen Ausgangsleistung von 50 mW emittierte Licht wird mit Hilfe eines 100x-Objektivs (Nikon L Plan SLWD, 0,70 NA) auf die Probe fokussiert und weist dort einen Spotdurchmesser von ca. 1 μm auf. Die Probe selbst befindet sich auf dem Kaltfinger eines Durchflusskryostaten (CryoVac KONTI) und kann über den darunterliegenden xy-Verschiebetisch auf etwa 100 nm genau positioniert werden. Das von der Probe zurückgestreute Licht wird von einem Strahlteiler in Richtung eines optischen Faserbündels gelenkt und auf dessen Eingang mit Hilfe einer kurzbrennweitigen Linse fokussiert. Mit einem weiteren xyz-Tisch kann das Faserbündel so ausgerichtet werden, dass das gesamte, von der Probe reflektierte Licht aufgesammelt wird. Über den Lichtwellenleiter gelangt dieses zu einem Princeton Instruments Acton SP2750 Spektrometer, wo es über ein Gitter mit 150, 600 oder 1200 Strichen/mm spektral aufgefächert und von einem Peltier-gekühlten CCD-Chip detektiert wird. Um das Restlicht des Lasers zu blocken, benutzt man einen zur Anregungswellenlänge passenden, auf Interferenzeffekten basierenden Langpassfilter vor der Einkopplung in die Faser. Alternativ kann auch ein Ensemble aus drei Bragg-Filtern (OptiGrate RFS-532-OD3-11M(1) bzw. BNF-633-OD3-11M)

zur Anwendung kommen, um sogenannte THz-Ramanmessungen durchzuführen. Dieser Name leitet sich aus den kleinen Energien der Phononen ab, welche dabei betrachtet werden. Sie liegen im Bereich von $10 - 50\,\mathrm{cm}^{-1}$, was Frequenzen im THz-Bereich entspricht. Bei diesen Messungen können Moden wie zum Beispiel die Schermode untersucht werden, welche sich energetisch sehr nahe am Rayleigh-Peak befinden. Die Bragg-Filter sind aus mehreren Schichten mit periodisch variierendem Brechungsindex aufgebaut. Entspricht die Dicke dieser Schichten einem Viertel der Laserwellenlänge, wird das Laserlicht reflektiert, während hingegen das restliche Licht den Filter nahezu ungehindert passieren kann. Um die Filter genau an die Wellenlänge des Lasers anzupassen, müssen sie im richtigen Winkel zur Ausbreitungsrichtung des Strahls stehen. Die Kombination von drei derartigen Filtern erlaubt es, Moden bis hinunter zu etwa $10\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu messen. Um mit polarisiertem Licht anzuregen oder auch die Polarisation des rückgestreuten Lichts zu analysieren, können Linearpolarisatoren, $\lambda/4$- und $\lambda/2$-Plättchen an den in Abb. 4.6 bezeichneten Stellen eingebaut werden.

Da nicht mit makroskopisch großen Proben gearbeitet wird, ist eine μm-genaue Visualisierung des Laserspots auf der Probe vonnöten, um die richtige Messposition zu finden. Gewährleistet wird dies durch Einkopplung des Lichts einer LED in den Strahlengang und Einbau eines weiteren Strahlteilers, welcher das von der Probe durch das Objektiv reflektierte Licht auf eine Kamera projiziert.

Um PL- oder Ramankarten von Proben zu erstellen, können die Flocken schrittweise mit dem Laserspot abgerastert werden, wobei an jedem Punkt ein Spektrum aufgenommen wird. Mit Hilfe einer LabView-Software wird daraufhin jedes Einzelspektrum analysiert. Somit lassen sich verschiedenste Informationen wie Peakenergie, Intensität oder Linienbreite in Falschfarbenplots darstellen.

4.3 PL-Spektroskopie in hohen Magnetfeldern

Photolumineszenz-Messungen in hohen magnetischen Feldern wurden am *High Field Magnet Laboratory* (HFML) an der Radboud Universität Nijmegen (Niederlande) durchgeführt. Dort sind optische Experimente in Magnetfeldern von bis zu 30 T möglich, was eine Vielzahl von interessanten Anwendungen in der Grundlagenforschung eröffnet. Die Magnetfelder werden dabei durch stromdurchflossene und elektrisch voneinander isolierte Kupferspiralen generiert, deren Design auf Francis Bitter zurückgeht [Bit39] (vgl. Abb. 4.7(a)). Da zur Erzeugung derartig hoher Felder hohe Ströme im Bereich von bis zu 20 kA benötigt werden, muss die dadurch entstehende Abwärme effizient abgeführt werden. Deshalb werden mit

Hilfe eines aufwändigen Pumpensystems, wie in Abb. 4.7(b) zu sehen, an die 140 Liter Wasser pro Sekunde durch kleine Öffnungen in der Spirale gepumpt. Wird der Magnet bei maximalem Feld betrieben, so liegt sein Energieverbrauch bei etwa 18 MW.

In der Mitte der Magnetspule befindet sich eine Öffnung von 50 mm Durchmesser, in der der untere Teil eines Badkryostaten versenkt werden kann. Der optische Tisch mit allen Laserquellen, Polarisatoren, Filtern und dem Spektrometer steht im 1. Stock des Instituts. Der Aufbau ist relativ ähnlich zu dem im vorangegangenen Abschnitt beschrieben Setup. Zur Anregung mit zirkular und linear polarisiertem Licht benutzt man jedoch im Unterschied dazu einen Babinet-Soleil-Kompensator, das PL-Spektrum wird in einem 300 mm Spektrometer mit einem Gitter von 1200 Strichen/mm und einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten, auf Silizium basierenden CCD-Kamera aufgenommen.

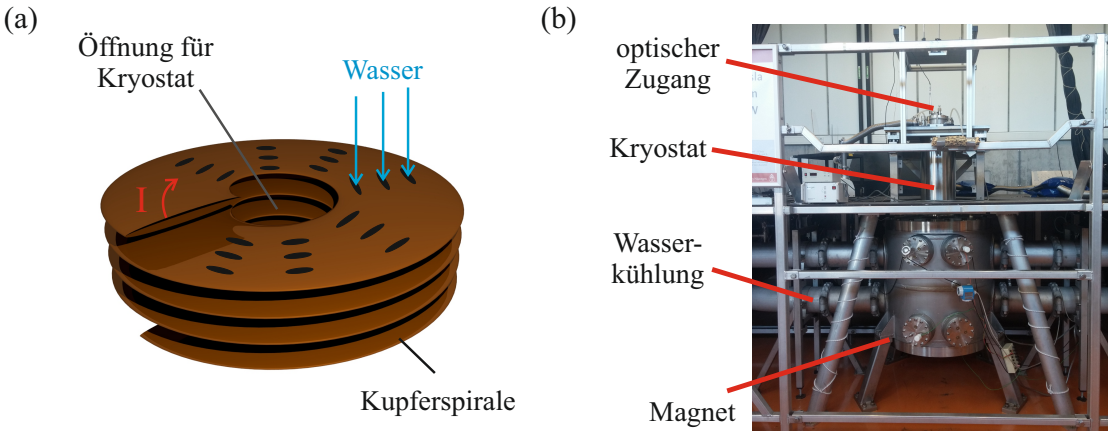


Abbildung 4.7: *(a) Aufbau eines Bitter-Magneten. Durch eine spiralförmige Kupferplatte fließt ein großer elektrischer Strom. Der Magnet wird durch Wasser gekühlt, welches durch vertikale Öffnungen in der Kupferspirale gepumpt wird. In der Mitte der Magnetspulen findet sich Platz für den Kryostaten. (b) Foto der Magnetzelle 1 am HFML in Nijmegen. Dort wurden alle hier beschriebenen Experimente in hohen Magnetfeldern durch geführt. Gut zu sehen sind der 30 T-Magnet selbst, an dem seitlich die Rohre zur Wasserkühlung angebracht sind. Weiterhin kann man den oberen Teil des Kryostaten und den vom darüberliegenden Stockwerk ausgehenden optischen Zugang erkennen.*

Auf die Probe gelangt das Laserlicht über ein Loch im Boden des Optiklabors. Bei einem Strahlweg von fast fünf Metern muss auf das Eintrittsfenster des Probenstabs einjustiert werden. Über ein 40x Objektiv innerhalb des Probenstabs wird der Laserstrahl auf die darunterliegende Probe auf einen Spotdurchmesser von ca. 4 μm fokussiert. Das rückgestreute Licht läuft wiederum zurück ins Optiklabor, wo es mit Hilfe eines nicht-polarisierenden Strahlteilers ins Spektrometer geleitet wird. Die Probe kann über drei in den Probenstab eingebaute Attocube

Piezo-Positionierer in alle drei Raumrichtungen bewegt werden. Jedoch steht kein Kamerasystem zur Visualisierung der Probenposition zur Verfügung. Stattdessen nutzt man den Rückreflex des leicht defokussierten Laserstrahls, um darin Marker auf der Probenoberfläche zu identifizieren.

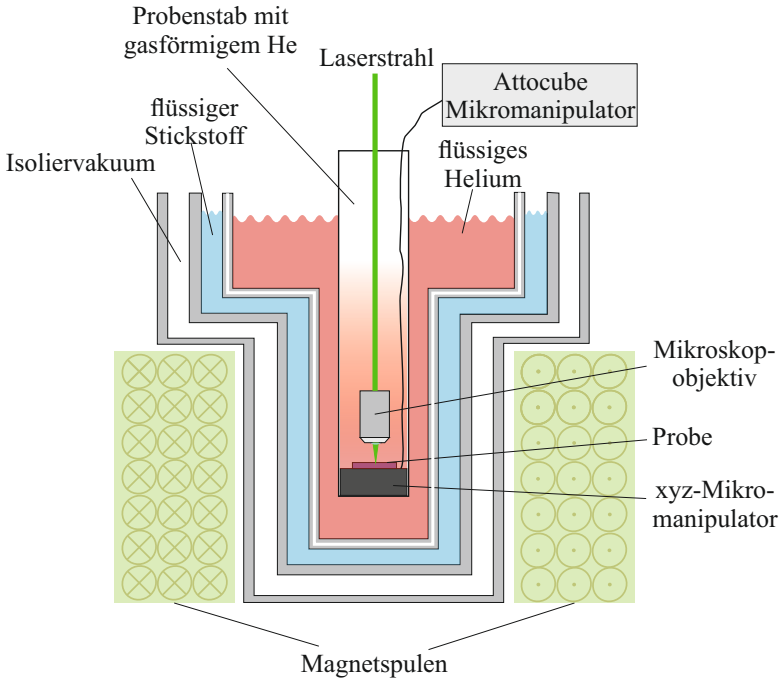


Abbildung 4.8: *Skizze des für Photolumineszenz-Messungen in hohen Magnetfeldern verwendeten Kryostatensystems.*

Gekühlt wird die Probe in einem Badkryostaten, wie in Abbildung 4.8 skizziert. Das Helium-Austauschgas im Probenstab sorgt für einen guten thermischen Kontakt zum flüssigen Helium in der inneren Kammer des Kryostaten. Weiter außen befindet sich, isoliert vom flüssigen Helium, eine Kammer mit flüssigem Stickstoff. Eine weitere evakuierte Schicht sorgt für thermische Isolation nach außen hin.

4.4 Zeitaufgelöste PL-Spektroskopie

Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Messungen wurden in einem zu dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Aufbau ähnlichen Setup durchgeführt. Als Laserquelle verwendet man einen FemtoFiberPro T-VIS Laser der Firma Toptica. Das aktive Medium sind Erbium-Ionen, eingebettet in eine optische Faser. Diese werden von Laserdioden gepumpt, ein sättigbarer Absorberspiegel sorgt für passives Modelocking und einen stabilen fs-Pulsbetrieb. Die Laserpulse durchlaufen daraufhin eine nichtlineare Faser, wobei sich ein Superkontinuum ausbildet, welches von 980 nm bis 1400 nm reicht. Zwei Prismenkompressoren sorgen für weiterhin kurze Pulse. Abschließend wird das Laserlicht mit Hilfe eines nichtlinearen Kristalls frequenzver-

doppelt. Über eine Mikrometerschraube kann der Winkel des Kristalls und damit die Laserwellenlänge zwischen 495 nm (2500 meV) und 700 nm (1770 meV) variiert werden. Es ergeben sich Pulse von $150-250$ fs Dauer (siehe Abb. 4.9(a)) bei einer Repetitionsrate von 80 MHz und einer spektralen Linienbreite von 6 meV.

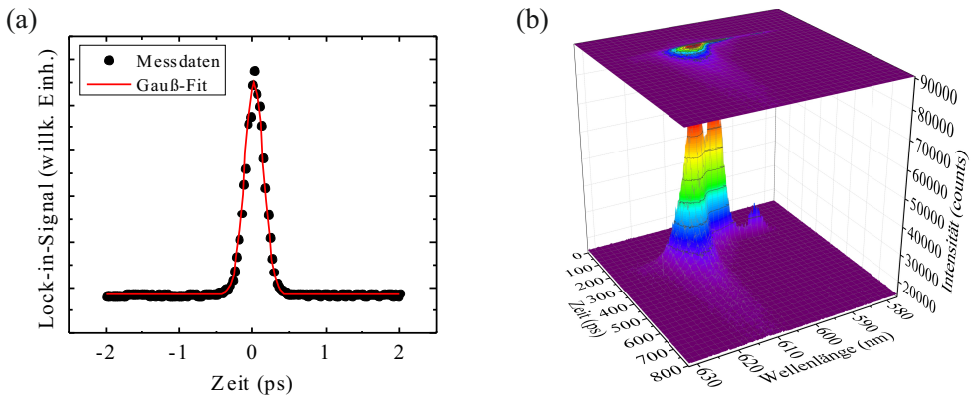


Abbildung 4.9: *(a) Autokorrelationsspektrum des FemtoFiberPro T-VIS-Lasers bei einer Wellenlänge von 640 nm. Aus der Halbwertsbreite des Gauß-Peaks lässt sich die Pulsdauer bestimmen. (b) Typisches Streak-Kamera-Bild, gezeigt an Hand eines zeitaufgelösten PL-Spektrums von einlagigem WS_2 bei einer Temperatur von 4 K. Die Wellenlänge wird in x-Richtung, die Zeit in y-Richtung und die Intensität in z-Richtung angetragen. Oben im Graph findet sich der zugehörige zweidimensionale Falschfarbenplot.*

Der Laserstrahl wird wie in Abschnitt 4.2 auf die sich in einem Durchfluss-Kryostaten befindliche Probe mit einem 100x-Objektiv fokussiert. Das von dort reflektierte Licht wird in ein kurzbrennweitiges Spektrometer mit einem Gitter von 300 Strichen/mm gelenkt. Das spektral aufgefächerte Licht fällt auf den horizontalen Eintrittsspalt einer Hamamatsu Streak-Kamera. Dort lösen die ankommenden Photonen Elektronen aus einer Photokathode aus, welche von einem äußeren elektrischen Feld in vertikaler Richtung abgelenkt werden. Die Ablenkspannung ist sinusförmig mit einer Periodendauer von 12,6 ns und wird elektrisch mit den Triggerpulsen des Lasers synchronisiert. Die Elektronen werden am Ende der Streak-Kamera wieder in Photonen umgewandelt und von einer CCD-Kamera detektiert. Man erhält dort eine Falschfarbenkarte, in der die x-Achse der Wellenlänge, die y-Achse der Zeit und die Farbkodierung der Intensität entspricht (vgl. Abb. 4.9(b)). Anschließend können bestimmte Bereiche der Karte ausgeschnitten und weiter im zeitlichen oder spektralen Profil analysiert werden. Die zeitliche Auflösung beträgt etwa 5 ps.

Für eine tiefergehende Beschreibung der Funktionsweise einer Streak-Kamera sei an dieser Stelle auf [Ple12a] verwiesen.

4.5 SHG-Spektroskopie

Für SHG-Spektroskopie wurde ein gepulster Titan-Saphir-Laser verwendet, da mit den emittierten fs-Pulsen die für die Frequenzverdopplung nötigen hohen Leistungen erzielt werden können. Der Laserstrahl wird wiederum in ein konfokales Mikroskop, ähnlich dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Versuchsaufbau, eingekoppelt. Detektiert wird das SHG-Licht entweder mit der dritten Stufe eines Acton Tri Vista Spektrometers oder einer Avalanche-Photodiode. Ein Kurzpassfilter, wahlweise in Kombination mit einem in das Mikroskop integrierten dichroitischen Strahlteiler sorgt für eine starke Abschwächung des Laserlichts in der Detektion. Polarisationsaufgelöste SHG-Scans sind von besonderem Interesse, da mit ihnen Informationen über die Kristallorientierungen von ÜMD-Flocken gewonnen werden können. Hierzu wird der Anregungslaser linear polarisiert und die Probe selbst mit Hilfe eines mechanischen Drehtellers rotiert, um die starke Polarisationsanisotropie der verwendeten Strahlteiler zu umgehen. In einem verbesserten Setup (siehe Ref. [Moo15b]) war es jedoch auch möglich, den Laserstrahl zuerst zirkular zu polarisieren und erst direkt vor dem Objektiv einen rotierbaren Linearpolarisator zu montieren. In beiden Fällen sind Anregungs- und Detektionspolarisation parallel zueinander.

4.6 Zeitaufgelöste Kerr-Rotations-Spektroskopie

Zeitaufgelöste Kerr-Rotations-Messungen sind Pump-Probe-Messungen und erfordern eine gepulste Laserquelle. Infolgedessen kommt, wie auch in den zeitaufgelösten PL-Messungen, der FemtoFiberPro-Laser zum Einsatz. Dessen Emission wird über einen Strahlteiler aufgeteilt in einen Probe- und einen Pump-Puls. Der Pumpstrahl wird mit Hilfe eines $\lambda/4$-Plättchens zirkular polarisiert und mittels einer achromatischen Linse mit 75 mm Brennweite auf die in einem Durchflusskryostaten befindliche Probe fokussiert. Der Spotdurchmesser beträgt etwa 30 μm. Der Probe-Puls läuft über eine mechanische Verschiebeschiene, wo er eine variable zeitliche Verzögerung von bis zu 900 ps in Relation zum entsprechenden Pump-Puls erfährt. Anschließend trifft der linear polarisierte Probestrahl auf den Außenbereich der Linse und wird ebenfalls auf die Probe fokussiert. Dabei muss darauf geachtet werden, dass Pump- und Probestrahl bestmöglich auf der ÜMD-Flocke überlappen. Nach seiner Reflektion an der Probe wird der Probestrahl auf eine optische Brücke geleitet. Diese besteht aus einer Linse und einem Wollaston-Prisma, welches die horizontalen und die vertikalen Polarisationskomponenten aufspaltet und räumlich voneinander trennt. Über ein davor befindliches $\lambda/2$-Plättchen

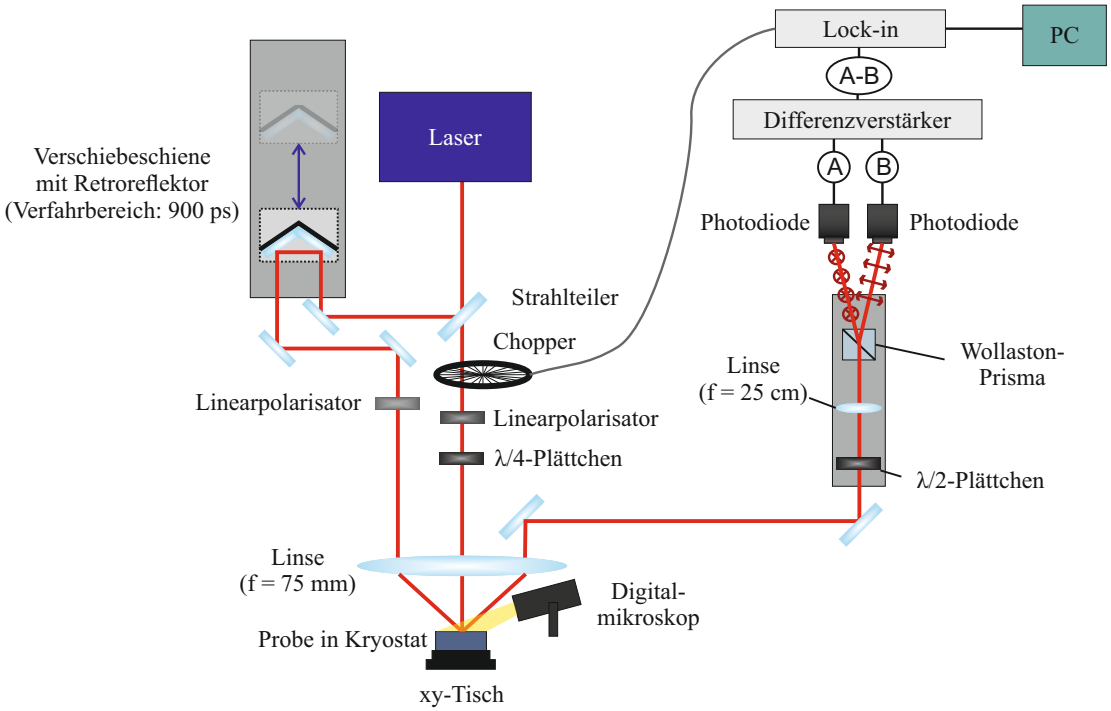


Abbildung 4.10: *Skizze des für zeitaufgelöste Kerr-Rotations-Messungen verwendeten Versuchsaufbaus.*

kann man beide Komponenten aufeinander abgleichen. Diese treffen auf zwei Photodioden, deren Differenzsignal verstärkt und dann mit einem Lock-in-Verstärker ausgelesen wird. Jener filtert Signale heraus, die mit der gleichen Frequenz moduliert sind wie der Pumpstrahl, der mechanisch von einem Chopperrad mit dieser Frequenz zerhackt wird. Somit detektiert man nur pumpinduzierte Veränderungen im Probestrahl. Das Lock-in-Signal ist direkt proportional zur Drehung der Polarisationsachse des Probe-Pulses.

Da Pump- und Probestrahl die gleiche Energie besitzen, können sie in der Detektion nicht spektral getrennt werden, sondern müssen räumlich separiert werden. Deshalb ist die Verwendung eines Mikroskopobjektivs auf Grund der relativ kleinen Eintrittspupille problematisch. Um trotzdem die Position der Laserspots auf der Probe zu visualisieren, wurde ein Digitalmikroskop seitlich über dem Kryostaten installiert.

Der verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.10 schematisch dargestellt.

Kapitel 5

Optische Charakterisierung von atomar dünnen ÜMDs

In diesem Kapitel sollen alle grundlegenden, im Photolumineszenzspektrum auftretenden Peaks für Mono- und Bilagen von mechanisch exfoliiertem MoS_2 und WS_2 diskutiert werden. Zudem sollen Unterschiede zwischen exfoliierten und CVD-gewachsenen MoS_2-Monolagen thematisiert werden. Zugang zu den spektralen Hauptmerkmalen erhält man über temperatur- und leistungsabhängige PL-Messungen. Legt man zudem eine elektrische Gatespannung an, so kann der Einfluss einer variablen Dotierung auf die Spektren der ÜMD-Flocken untersucht werden. Auch der Einfluss des Substrats auf die exzitonischen Anregungen ist von großer Bedeutung.

5.1 Elementare optische Anregungen in MoS_2-Monolagen

Auf Grund großer natürlicher MoS_2-Vorkommen und der daraus resultierenden einfachen Verfügbarkeit des Ausgangsmaterials begann auch die experimentelle Untersuchung von halbleitenden ÜMD-Monolagen mit diesem Material [Mak10, Spl10]. An Hand dieses ÜMDs können auch die grundlegenden exzitonischen Peaks im PL-Spektrum anschaulich demonstriert werden.

5.1.1 Temperatur- und Leistungsabhängigkeit der PL

Abbildung 5.1(a) zeigt PL-Spektren von mit Hilfe der gewöhnlichen Scotch-Tape-Methode exfoliiertem einlagigen MoS_2 bei Temperaturen zwischen 4 K und 295 K und einer Anregungsleistung von etwa 300 kW/cm^2. Drei Peaks, bezeichnet mit S, A und B, dominieren das Spektrum bei 4 K. A- und B-Peak stammen von

Exzitonen, welche sich aus Elektronen aus dem Leitungsband und Löchern aus dem energetisch auf Grund der Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Valenzband bilden. Übergänge aus dem höherenergetischen Valenzsubband ins Leitungsband bezeichnet man dabei mit A, diejenigen aus dem niederenergetischeren Valenzsubband mit B (vgl. Abb. 5.1(c)). A-Exzitonen haben eine Energie von etwa 1,9 eV bei tiefen Temperaturen. Etwa 150 meV darüber liegen die B-Exzitonen, was sich sehr gut mit theoretischen Werten für die Spin-Bahn-Aufspaltung in diesem Material deckt [Zhu11]. B-Exzitonen sind nur schwach in den PL-Spektren zu sehen, da sie energetisch höher liegen als A-Exzitonen und auf diesen Zustand relaxieren können [Kor14b]. Das dritte spektrale Feature hat seinen Ursprung in lokalisierten Exzitonen. So können freie Exzitonen an verschiedene Arten von Defekten oder Adsorbaten binden. Die zusätzliche Bindungsenergie sorgt für eine Rotverschiebung im Spektrum, die relativ hohe Linienbreite deutet auf eine große Heterogenität der für Exzitonen zur Verfügung stehenden Bindungsmöglichkeiten hin. Im Rahmen der der vorliegenden Dissertation vorangegangenen Masterarbeit konnte gezeigt werden, dass der S Peak fast vollständig unterdrückt werden kann durch mildes Annealing und Bedecken der Flocke mit einer Oxidschicht (Al_2O_3, HfO_2) [Ple12c]. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich der S Peak zu einem großen Teil aus an Oberflächenadsorbaten und an sonstigen, durch Molekülanlagerung aktivierten Defekten gebundenen Exzitonen zusammensetzt.

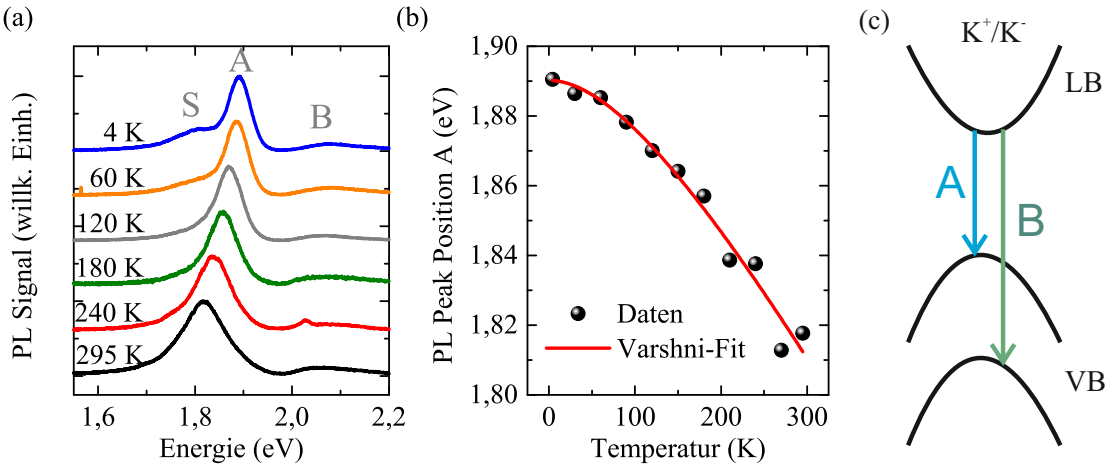


Abbildung 5.1: *(a) Entwicklung der PL-Spektren in einlagigem, mit Hilfe der Scotch-Tape-Methode exfoliiertem MoS_2 in Abhängigkeit von der Temperatur. (b) PL-Peak-Position des A-Exzitons als Funktion der Temperatur. Die rote Kurve symbolisiert einen Fit der experimentellen Daten mit der Varshni-Formel. (c) Skizze der Übergänge A und B vom Leitungs- ins Valenzband an der direkten Bandlücke (K^+/K^- Punkte) in einlagigen ÜMDs.*

Erhöht man die Temperatur der Probe, so verschwindet der S Peak bei Temperaturen ab etwa 120 K. A- und B-Exziton erfahren eine Rotverschiebung. Dies ist

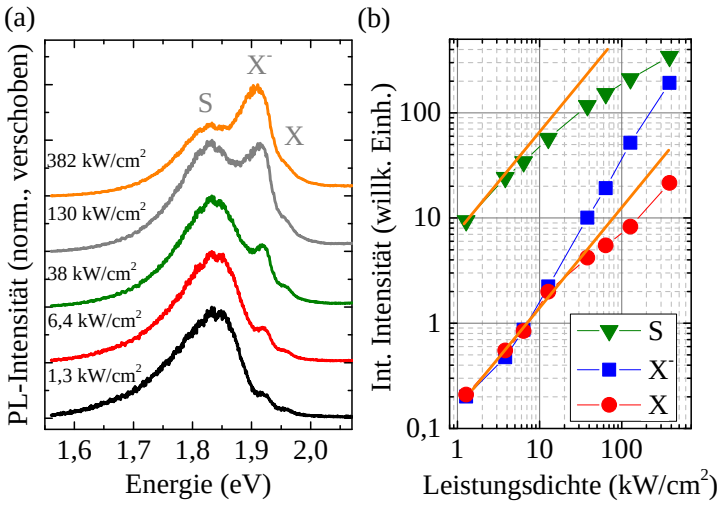


Abbildung 5.2: *PL-Spektren von einlagigem, mit Hilfe des deterministischen Transfers hergestelltem MoS_2 bei einer Temperatur von 4 K für verschiedene Anregungsleistungen. (b) Integrierte Intensität des S (grün), X^- (blau) und X Peaks (rot) als Funktion der Anregungsleistung. Die orange Linie zeigt ein lineares Verhalten an.*

ein wohlbekannter Effekt, welcher auf der thermischen Ausdehnung des Kristallgitters und der damit einhergehenden Änderung der Bandstruktur sowie der sich ändernden Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung beruht. Y. P. Varshni schlug in diesem Zusammenhang eine empirische Formel zur Temperaturabhängigkeit der Bandlücke in Halbleitern vor [Var67]:

$$E_g = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \tag{5.1}$$

mit der Gapenergie E_g, der Energie der Bandlücke bei 0 K, E_0, und den beiden Konstanten α und β. Wie in Abbildung 5.1(b) gezeigt, lassen sich mit dieser Gleichung die experimentell bestimmten Übergangsenergien des A-Exzitons bei verschiedenen Temperaturen sehr gut nachvollziehen. Dabei sticht heraus, dass, obwohl in der Varshni-Formel keine exzitonischen Effekte berücksichtigt werden, die hier gemessenen Werte damit reproduziert werden können. Somit scheint die Exzitonenbindungsenergie eine eher schwache Temperaturabhängigkeit zu besitzen. Aus dem Fit ergeben sich Werte von $E_0 = 1{,}89\,\text{eV}$, $\alpha = 4{,}81{\cdot}10^{-4}\,\text{eV/K}$ und $\beta = 243\,\text{K}$. Diese Werte sind vergleichbar mit den in Ref. [Kor11] publizierten.
Stellt man eine MoS_2-Monolage mit Hilfe des deterministischen Transfers her, so macht sich dies auch in einer Änderung der PL-Spektren bemerkbar. Abbildung 5.2(a) zeigt die entsprechenden Spektren bei einer Probentemperatur von 4 K. Hierbei soll die Betrachtung auf A- und S-Exzitonen beschränkt bleiben, da die Emission der B-Exzitonen spektral sehr breit und nur von geringer Intensität ist. Der A-Peak ist im Vergleich zu mit der Scotch-Tape-Methode hergestellten Proben um etwa 30 meV blauverschoben. Da die Flocke nur transferiert und nicht auf dem Substrat exfoliiert wurde, ist der Kontakt zum SiO_2 hier reduziert. Dies ist auch aus AFM-Messungen der Flockenhöhen ersichtlich: für mit Scotch-Tape

hergestellte Monolagen ergeben sich Stufenhöhen von Substrat auf einlagige Flocke von $8-10\,\text{Å}$, für transferierte hingegen von bis zu $50\,\text{Å}$ [Moo15b]. Der Grund hierfür ist vermutlich der vermehrte Einschluss von Molekülen zwischen SiO_2 und Flocke. Folglich ähnelt eine transferierte Flocke mehr einer freistehenden Flocke, da die Exzitonen mit einem Bohrradius von $1-3\,\text{nm}$ [Ber13b, Che14, Sti16] nahezu entkoppelt sind vom Substrat. Während freistehende ÜMD-Flocken auf Grund der im Vergleich zu durch ein Substrat unterstützten Flocken reduzierten effektiven Dielektrizitätskonstante ϵ_r eine erhöhte Exzitonenbindungsenergie aufweisen müssten (siehe Abschnitt 2.4.2), könnte eine reduzierte mechanische Verspannung [Sca12, Yun12, Ple15a] der transferierten Probe bei tiefen Temperaturen Ursache für die Blauverschiebung des A-Peaks sein. Eine derartige tensile Verzerrung des Kristallgitters wurde bereits in stark an das Substrat anhaftenden Flocken auf Grund der hohen Diskrepanz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{MoS_2} und α_{SiO_2} von ÜMD und SiO_2 beobachtet [Ple12c]. Genaue Werte hierfür sind α_{MoS_2} $=4{,}9{\cdot}10^{-6}\,\text{K}^{-1}$ [Mur79] und α_{SiO_2} $=0{,}24{\cdot}10^{-6}\,\text{K}^{-1}$ [Tso05]. Auch bei der mechanischen Exfoliation von Monolagen auf das Substrat kann es zu mechanischen Verspannungen kommen.

Auffallend in den Spektren von Abb. 5.2(a) ist außerdem eine hochenergetische Schulter innerhalb des A-Peaks. Sie liegt bei ca. $1960\,\text{meV}$, etwa $35\,\text{meV}$ überhalb des Peak-Maximums. Der Grund für eine derartige Doppelpeakstruktur ist die simultane Präsenz von geladenen und ungeladenen Exzitonen in der Probe. Wie von Buscema et al. gezeigt, hat das Substrat einen großen Einfluss auf die Dotierung der ÜMD-Monolagen [Bus14]. Auf SiO_2 sind ÜMD-Flocken eher n-dotiert [Rad11], folglich dominiert der Trionenpeak das PL-Spektrum [Ser13]. Ist die Flocke mehr vom Substrat entkoppelt, nimmt der Grad der Dotierung ab und es kann vermehrt zur Bildung neutraler Exzitonen kommen. Dies erklärt, warum die dazu korrespondierende hochenergetische Schulter nur in transferierten Flocken mit schlechtem Kontakt zum Substrat zu sehen ist. Im Folgenden wird jene Schulter als Exzitonenpeak (X) bezeichnet, der dominierende Trionenpeak mit X^-. Für eine Verifizierung dieser Zuordnung mit Hilfe gateabhängiger PL-Messungen sei auf Abschnitt 5.1.3 verwiesen.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen mit Scotch-Tape exfoliierten und transferierten Monolagen ist die hohe Intensität des S Peaks in Tieftemperatur-PL-Spektren, welcher bei niedrigen Anregungsleistungen das Spektrum klar dominiert. Tongay et al. haben den Ursprung der lokalisierten Exzitonen genauer untersucht und führen sie auf Chalkogen-Fehlstellen im Kristallgitter zurück, welche häufig in natürlichen Kristallen auftreten, aber auch durch Bestrahlung mit

α-Teilchen oder durch Annealing bei hohen Temperaturen ($\sim$ 500 K) künstlich hervorgerufen werden können [Ton13a]. An diese Fehlstellen physisorbieren Luftmoleküle wie N_2 oder O_2, was zur Bildung von zusätzlichen Zuständen innerhalb der Bandlücke führt. In der Folge kommt es auch zu einem Ladungstransfer: Elektronen oder Trionen aus dem ÜMD gehen über zu den physisorbierten Molekülen und ändern somit auch die Dotierung des ÜMDs. Binden Elektronen an die Adsorbate, so ist der Defektzustand gesättigt und optisch inaktiv, lokalisieren dort jedoch Trionen, so rekombinieren sie als S-Exzitonen. Dadurch, dass in transferierten Flocken auch mehr Moleküle zwischen Monolage und Substrat eingeschlossen sind, können sich mehr Luftmoleküle an die Chalkogen-Fehlstellen anlagern. Folglich kommt es zu einer Erhöhung des S Peaks und zu einer leicht reduzierten Dotierung im ÜMD.
Erhöht man die Anregungsleistung, so ändert sich auch die Form der PL-Spektren (vgl. Abb. 5.2(a)). Die integrierte Intensität des S Peaks verhält sich stark sublinear mit steigender Leistungsdichte, wie in Abbildung 5.2(b) gezeigt. Dies bedeutet, dass nach und nach Exzitonen an allen vorhandenen Fehlstellen lokalisiert sind und der zugehörige PL-Peak sättigt. Die entsprechende Leistungsdichte kann im vorliegenden Experiment nicht erreicht werden, eine Sättigung deutet sich jedoch klar an. Für kleine Anregungsleistungen verhalten sich die X und X^- Intensitäten in guter Näherung linear. Bei höheren Leistungsdichten steigt die Trionenintensität an, während diejenige der Exzitonen abfällt. Dies kann in einer laserinduzierten Exziton-Trion-Transformation [Tag15] begründet sein. Durch die intensive Lasereinstrahlung können Oberflächenadsorbate abladiert werden, wodurch wieder mehr freie Elektronen im ÜMD zur Verfügung stehen. Diese binden dann an ladungsneutrale Exzitonen und führen zu einem erhöhten Trion-zu-Exziton-Verhältnis.

5.1.2 Helizitätsaufgelöste PL-Spektroskopie

In einlagigem MoS_2 konnte bereits von mehreren Gruppen gezeigt werden, dass unter zirkular polarisierter Anregung bei tiefen Temperaturen eine Valleypolarisation in der Probe erzeugt werden kann [Mak12, Zen12, Sal12]. Um Intervalley-Streuung, welche eine vorhandene Polarisation wieder zerstören würde, möglichst weit zu unterdrücken, muss die Laserenergie so resonant als möglich zu den exzitonischen Übergängen sein [Kio12]. Deshalb wird im Folgenden ein Helium-Neon-Laser benutzt, dessen Emissionsenergie von 1,96 eV genau der X Peakenergie entspricht. In der Folge sind im PL-Spektrum nur der S Peak und der Trionenpeak zu sehen (vgl. Abb. 5.3(a)). Die asymmetrische Form des X^- Peaks rührt vom Einsatz

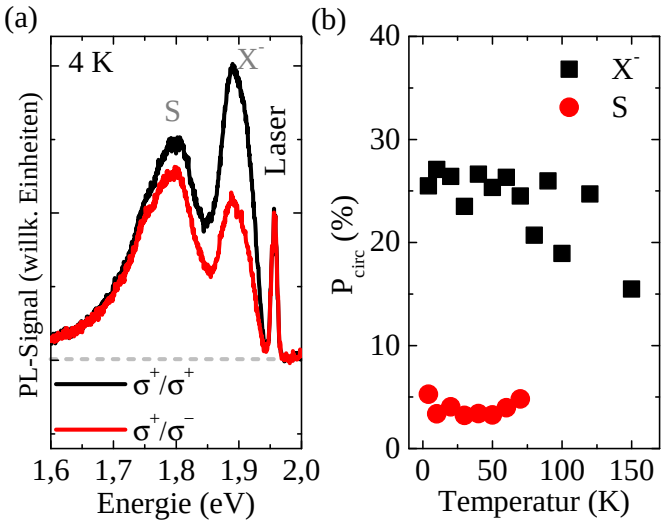


Abbildung 5.3: *(a) Helizitätsaufgelöste PL-Spektren an einlagigem MoS_2 unter nahresonanter Anregung bei einer Temperatur von 4 K. (b) Zirkularpolarisationsgrad P_{circ} von X^- und S Peak in Abhängigkeit der Temperatur (Grafik übernommen und adaptiert aus [Kor14b]).*

eines Langpassfilters her. Deshalb ist auch der vom Laser stammende Peak bei 1,96 eV stark abgeschwächt zu sehen. Regt man σ^+-polarisiert an und detektiert nur σ^+-polarisiertes Licht (schwarze Kurve in Abb. 5.3(a)), so sieht man, dass der X^- Peak deutlich höher ist als in der entgegengesetzten Konfiguration mit σ^--Detektion (rote Kurve in Abb. 5.3(a)). Dies entspricht einer Helizitätserhaltung und bedeutet somit die erfolgreiche Initialisierung einer Valleypolarisation in einlagigem MoS_2. Der Polarisationsgrad P_{circ} definiert sich über die detektierten PL-Intensitäten in σ^+ bzw. σ^- Polarisation, I_{σ^+} und I_{σ^-}:

$$P_{circ} = \frac{I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}}{I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}}. \tag{5.2}$$

In Abbildung 5.3(b) ist P_{circ} für den X^- und den S Peak gegen die Temperatur aufgetragen. Die Polarisation des S Peaks ist mit etwa 5% vernachlässigbar, die Trionen sind jedoch zu $25-30\%$ valleypolarisiert. In der Literatur wurden Polarisationsgrade von bis zu 100% berichtet [Mak12], im vorliegenden Experiment sind jedoch massive Polarisationsverluste durch nicht optimierte optische Elemente im Versuchsaufbau zu erwarten. Nichtsdestoweniger demonstriert dieses Experiment, dass die in dieser Arbeit verwendeten MoS_2-Flocken valleypolarisiert werden können und ist daher wichtige Grundlage für weitergehende Projekte (siehe Kapitel 9).

5.1.3 PL-Spektroskopie in Abhängigkeit einer elektrischen Gate - Spannung

Im vorangegangenen Kapitel wurden bereits Exzitonen und Trionen in den PL-Spektren von MoS_2-Monolagen beschrieben. An dieser Stelle nun sollen Experi-

mente vorgestellt werden, in denen gezielt die Dotierung der Flocke verändert wird, um die Bildung von Trionen zu begünstigen oder abzuschwächen[1]. Erreicht wird dies durch den Transfer einer MoS_2-Monolage auf ein mit Ti:Au-Kontakten vorstrukturiertes Substrat, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Über eine angelegte Backgate-Spannung V_{bg} hat man dann eine elektrostatische Kontrolle über den Ladungszustand der Probe.

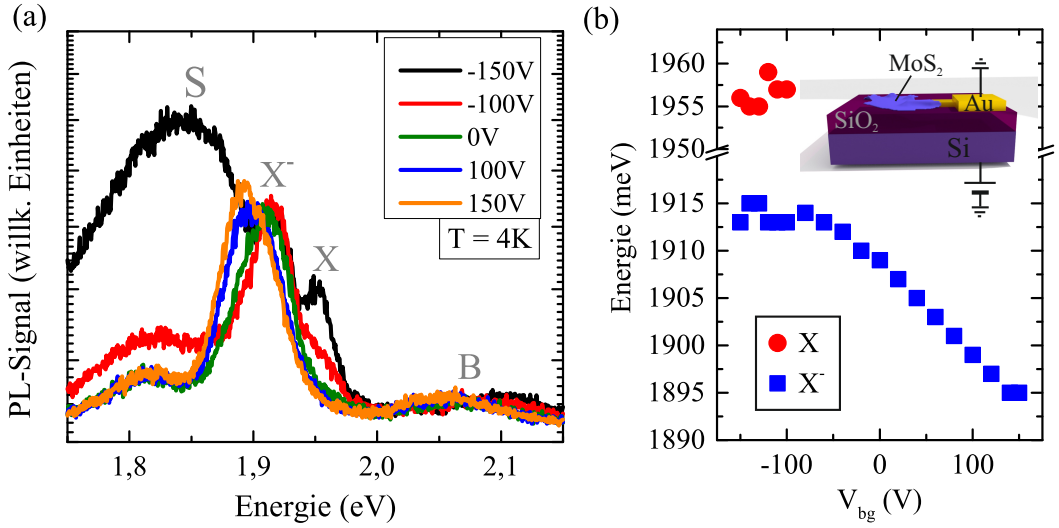


Abbildung 5.4: *(a) PL-Spektren von einlagigem MoS_2 bei einer Temperatur von 4 K für verschiedene angelegte Gatespannungen V_{bg}. (b) PL-Peak-Position des X Peaks (rot) und X^- Peaks (blau), aufgetragen gegen die angelegte Gatespannung. Der Einschub skizziert die Probengeometrie und die Spannungsrichtung.*

Abbildung 5.4(a) zeigt PL-Spektren einer derartigen Probe bei einer Temperatur von 4 K für verschiedene Gatespannungen. Bei positivem V_{bg} werden Elektronen aus den Ti:Au-Kontakten in die Flocke injiziert. Dementsprechend dominiert der X^--Peak mit einer Energie von etwa 1,9 eV klar das Spektrum. Gleichwohl ist der S Peak stark unterdrückt. Kümmell et al. erklären dies mit der Tatsache, dass die Flocke von außen mit Elektronen geflutet wird und diese dann an Schwefel-Fehlstellen binden [Küm15]. In der Folge können sich an diesen Stellen keine Trionen mehr anlagern und es kommt zu einer Verminderung der PL-Emission von lokalisierten Exzitonen. Legt man große negative Spannungen an, so werden Elektronen aus dem ÜMD abgesaugt und es kommt vermehrt zur strahlenden Rekombination von ladungsneutralen Exzitonen. Dies äußert sich im verstärkten Auftreten des X Peaks bei ca. 1,96 eV. Gleichzeitig wird der S Peak nicht mehr unterdrückt.

In Abbildung 5.4(b) wird die Peak-Energie von Exzitonen und Trionen, erhalten aus Gauß-Fits der experimentellen Daten, gegen die Gatespannung aufgetragen.

[1] Die hier präsentierten Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Julia Kraus im Rahmen ihrer Zulassungsarbeit erhalten.

Dabei erkennt man, dass der X Peak, solange gut beobachtbar, eine leichte Blauverschiebung mit steigendem V_{bg} erfährt, während hingegen der X^- Peak stark zu niedrigeren Energien schiebt. Dieses Verhalten lässt sich damit erklären, dass die Energie des Trions um einen Teil der kinetischen Energie des in ihm gebundenen zusätzlichen Elektrons abgesenkt ist [Che15b]. Bei der Bildung eines Trions aus einem Exziton und einem Elektron gilt folgende Energiebilanz:

$$E_X - E_{b,X^-} + E_{X^-}^{kin} = E_{ph}^{X^-} + E_{e^-}^{kin}, \tag{5.3}$$

mit der Exzitonenenergie E_X, der Trionenbindungsenergie E_{b,X^-}, der kinetischen Energie des Trions, $E_{X^-}^{kin}$ bzw. Elektrons $E_{e^-}^{kin}$ und der Energie der Photonen $E_{ph}^{X^-}$, die bei der Photolumineszenz emittiert werden. Unter der Annahme vernachlässigbarer Impulse für Photon und Exziton müssen Trion- und Elektronimpuls auf Grund der Impulserhaltung gleich groß sein. Die Massen für Elektronen und Löcher sind in ÜMDs relativ gleich [Kad12, Kor15], daher ist $E_{X^-}^{kin} \approx \frac{1}{3} E_{e^-}^{kin}$. Die kinetische Energie der Elektronen wird von der angelegten Gatespannung kontrolliert und kann mit der Fermi-Energie E_F gleichgesetzt werden. In Folge dessen gilt für $E_{ph}^{X^-}$:

$$E_{ph}^{X^-} = E_X - E_{b,X^-} + E_{X^-}^{kin} - E_{e^-}^{kin} = E_X - E_{b,X^-} - \frac{2}{3} E_F. \tag{5.4}$$

Mit steigender Gatespannung erniedrigt sich also die in PL-Messungen detektierte X^--Peak-Energie, wie im Experiment beobachtet.

Allgemein liegen die Peakenergien mit 1915 meV für X^- und 1955 meV für X, gemessen jeweils bei einer Gatespannung von -140 V, recht hoch im Vergleich zu weiteren publizierten Messungen. Mak et al. [Mak13] geben bei einer unter Berücksichtigung der unterschiedlichen SiO_2-Dicke vergleichbaren Gatespannung Werte von 1900 meV und 1932 meV an. Kümmell et al. erhalten etwa 1905 meV und 1935 meV [Küm15]. Dass diese Energien etwas unter den hier gemessenen liegen, lässt sich wiederum mit der unterschiedlichen Herstellungsmethode erklären: während in dieser Arbeit die Flocken auf Kontakte transferiert wurden, wurden in [Mak13] und [Küm15] die Gold-Kontakte auf zuvor mit der Scotch-Tape-Methode exfoliierte Flocken aufgedampft. Somit sind die Monolagen im vorliegenden Fall mehr vom Substrat entkoppelt.

Um Rückschlüsse auf die Trionenbindungsenergie E_{b,X^-} zu ziehen, muss man die Differenz der Exzitonen-Peakenergie E_X und der im PL-Spektrum detektierten Trionen-Peakenergie $E_{ph}^{X^-}$ betrachten. Nach Gleichung 5.4 gilt [Mak13, Che15b, Ple15c]:

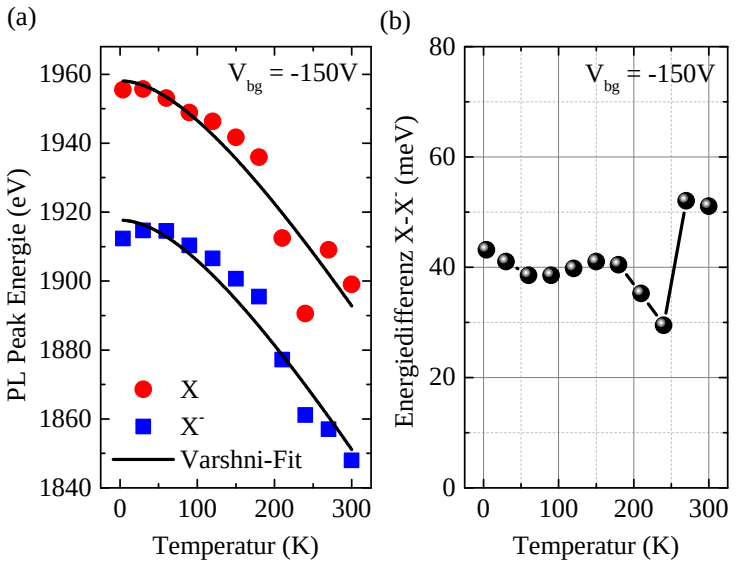


Abbildung 5.5: *(a) PL-Peakenergien für X und X^- bei einer Gatespannung von $-150\,V$ als Funktion der Temperatur. Die schwarzen Kurven bezeichnen Fits der experimentellen Daten mit der Varshni-Formel. (b) Energieseparation von X und X^- Peak in Abhängigkeit der Temperatur.*

$$E_X - E_{ph}^{X^-} = E_{b,X^-} + \frac{2}{3}E_F. \tag{5.5}$$

E_{b,X^-} ist experimentell somit nur am Ladungsneutralitätspunkt bestimmbar, denn dort ist $E_F = 0$. Wie klar in den Spektren von Abb. 5.4(a) zu sehen, ist der Trionen-Peak auch bei maximal negativem V_{bg} noch präsent. Dies bedeutet, dass die natürliche n-Dotierung der Monolage in der vorliegenden Probenstruktur nicht aufgehoben oder gar invertiert werden kann. Somit kann $E_F = 0$ im Experiment nicht erreicht werden, was zur Folge hat, dass ein genauer Wert für E_F nicht bestimmt werden kann und die minimale Energieseparation zwischen X und X^- Peak von 40 meV nur eine obere Grenze für E_{b,X^-} darstellt.

Mak et al. und Kümmell et al. messen unter zur vorliegenden Arbeit ähnlichen Bedingungen eine um $5 - 10$ meV geringere Energieseparation [Mak13, Küm15]. Gründe hierfür können in einer unterschiedlichen natürlichen Dotierung des Ausgangsmaterials liegen. Im Falle der Ladungsneutralität wird eine Trionenbindungsenergie von 18 meV erwartet [Mak13].

Erhöht man die Temperatur, so können die mittels Gauß-Fits bestimmten Peakenergien für X und X^- mit der Varshni-Formel (Gleichung 5.1) beschrieben werden, wie in Abbildung 5.5(a) für eine feste Gatespannung von -150 V dargestellt. Die Energiedifferenz zwischen Exziton- und Trion-Peak bleibt dabei bei bis 180 K konstant bei etwa 40 meV. Für die Abweichungen bei höheren Temperaturen sind auch die schlechte Signalqualität und große Linienbreiten der PL-Peaks verantwortlich, die den Fit-Prozess erschweren. Vernachlässigt man die Abhängigkeit der Fermi-Energie von der Temperatur, so deutet dies auf eine temperaturunabhängige Trionenbindungsenergie hin (vgl. Abb. 5.5(b)).

5.2 Elementare optische Anregungen in WS_2-Monolagen

Während über die Interpretation der PL-Spektren von einlagigem MoS_2, $MoSe_2$ und WSe_2 bei tiefen Temperaturen Einigkeit in der Fachgemeinde herrscht, gibt es nur wenige Publikationen zu diesem Thema im Materialsystem WS_2 [Mit13, Scr15]. Vor allem existiert kein Konsens über die Zuordnung des Exzitonen- und Trionenpeaks. Im folgenden Abschnitt werden PL-Messungen an einlagigem WS_2 in Abhängigkeit der Temperatur, der Anregungsleistung, einer Gatespannung und der Anregungspolarisation vorgestellt. Im Besonderen konnten dabei erstmals Exzitonen, Trionen und Biexzitonen klar im Spektrum identifiziert werden. Die Ergebnisse wurden in [Ple15c] veröffentlicht.

5.2.1 Temperatur- und Leistungsabhängigkeit der PL

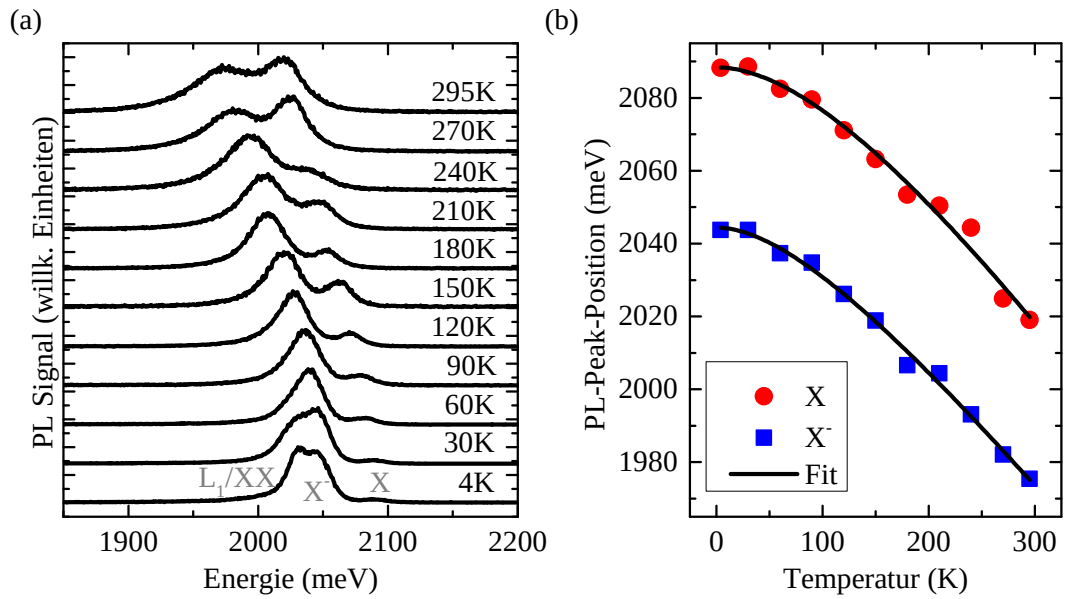


Abbildung 5.6: *(a) PL-Spektren von einlagigem WS_2 für verschiedene Temperaturen. Die Anregungsleistung beträgt 5 kW/cm². (b) PL-Peakenergien für X und X^- Peak als Funktion der Temperatur. Die experimentellen Daten können mit der Varshni-Formel gefittet werden, die Fits sind als schwarze Linien eingezeichnet (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple15c]).*

In Abbildung 5.6(a) sind PL-Spektren einer mit Hilfe des deterministischen Transfers hergestellten einlagigen WS_2-Flocke für verschiedene Temperaturen zu sehen. Um mögliche Aufheizungseffekte zu vermeiden, ist die Anregungsleistung dabei bei einem relativ niedrigen Wert von 5 kW/cm² fixiert. Bei 295 K setzt sich das Spektrum aus zwei Peaks bei 2018 meV und 1975 meV zusammen. Diese können in Übereinstimmung mit der Literatur [Pei14, Zhu15, Bel15] dem Exziton und dem

Trion zugeordnet werden. Bereits hier fällt auf, dass die Linienbreiten in WS_2 deutlich geringer sind als in MoS_2, und somit X und X^- Peak sogar bei Raumtemperatur klar getrennt werden können. Die Existenz des Trionenpeaks ohne angelegtes elektrisches Feld legt wiederum eine intrinsische Dotierung wie auch in anderen ÜMDs [Rad11] nahe. Kühlt man die Probe auf kryogene Temperaturen, verschieben sich beide Peaks hin zu höheren Energien (vgl. Abb. 5.6(b)). Diese Änderung lässt sich wieder mit Hilfe der Varshni-Gleichung (Gl. 5.1) beschreiben. Als Fitparameter ergeben sich $\alpha = 4{,}0{\cdot}10^{-4}\,\mathrm{eV/K}$, $\beta = 200\,\mathrm{K}$ und $E_g(0) = 2088\,\mathrm{meV}$ für den X Peak und $E_g(0) = 2045\,\mathrm{meV}$ für den X^- Peak. Dies ist vergleichbar mit den für MoS_2 erhaltenen Parametern (siehe Abschnitt 5.1.1). Das spektrale Gewicht verschiebt sich zu tieferen Temperaturen von X zu X^- Peak, was andeutet, dass die thermische Energie bei höheren Temperaturen groß genug ist, um zu einer teilweisen Dissoziation der Trionen zu führen.

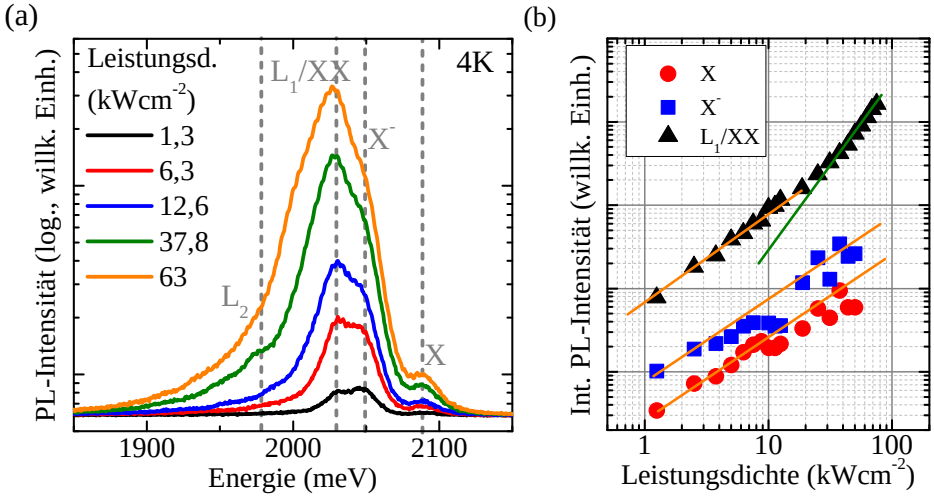


Abbildung 5.7: *(a) PL-Spektren von einlagigem WS_2 für verschiedene Anregungsleistungen bei einer Temperatur von 4 K. (b) Integrierte Intensitäten der PL-Peaks X, X^- und L_1/XX als Funktion der Leistungsdichte. Die orangen Linien symbolisieren einen linearen, die grüne Linie eine quadratischen Zusammenhang (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple15c]).*

Bei 30 K bildet sich eine niederenergetische Schulter an den Trionenpeak aus, welche bei 4 K sogar das Spektrum dominiert, wie in Abb. 5.6(a) zu erkennen. Diese wird im Folgenden mit L_1/XX bezeichnet und stammt von einer Superposition aus an Defekten lokalisierten Exzitonen (L_1) und Biexzitonen (XX). Um dies zu verifizieren, wurden PL-Messungen in Abhängigkeit der Anregungsleistung durchgeführt. Abbildung 5.7(a) zeigt PL-Spektren bei 4 K für verschiedene Leistungsdichten. Bei niedrigen Leistungen können der X^- und der L_1/XX Peak noch gut spektral voneinander getrennt werden und haben eine vergleichbare Intensität. Erhöht man jedoch die Leistungsdichte, so dominiert der L_1/XX Peak das

Spektrum klar. Zusätzlich tritt ein weiterer, niederenergetischer Peak L_2 bei etwa 1,98 eV auf. Er rührt wahrscheinlich wiederum von an Defekten gebundenen Exzitonen her, ähnlich wie in WSe_2, wo das Tieftemperaturspektrum auch mehrere klar definierte lokalisierte Zustände aufweist [Wan14a]. In Abbildung 5.7(b) ist die aus Gauß-Fits gewonnene integrierte Intensität der einzelnen PL-Peaks doppellogarithmisch gegen die Leistungsdichte aufgetragen. X und X^- verhalten sich in guter Näherung linear, wie durch die orange Linie angedeutet. Dagegen steigt die L_1/XX Intensität zunächst linear an, ab 25 kW/cm^{-2} jedoch superlinear. Vielmehr noch können die experimentellen Daten in diesem Leistungsbereich durch einen quadratischen Fit beschrieben werden. Eine derartige quadratische Abhängigkeit ist ein deutliches Charakteristikum einer Biexzitonenemission [Gou79]. Es ergibt sich aus einem gekoppelten Ratengleichungssystem für Exzitonen und Biexzitonen, wie in Ref. [Kim94] gezeigt. Das unterschiedliche Verhalten des L_1/XX Peaks für niedrige und hohe Anregungsleistungen deutet darauf hin, dass sich dieser Peak aus zwei Einzelbeiträgen zusammensetzt: bei niedrigen Leistungsdichten stammt die PL-Emission in diesem Spektralbereich hauptsächlich von lokalisierten Exzitonen (L_1), während bei hohen Leistungsdichten die Biexzitonenemission (XX) dominiert. Diese Behauptung kann durch polarisationsaufgelöste PL-Messungen bestätigt werden, welche im folgenden Abschnitt behandelt werden.

5.2.2 Polarisationsaufgelöste PL-Messungen

Um den Anregungslaser zirkular zu polarisieren und auch den Zirkularpolarisationsgrad der PL zu bestimmen, werden an den entsprechenden Stellen im experimentellen Aufbau $\lambda/4$-Plättchen und Linearpolarisatoren eingebaut. Außerdem muss ein Laser mit einer Emission bei 561 nm verwendet werden, um energetisch möglichst nahe an den optischen Resonanzen anregen zu können. Es ergeben sich die in Abbildung 5.8(a) gezeigten Spektren für Ko- (σ^+/σ^+) und Kontrazirkularpolarisation von Anregung und Detektion (σ^-/σ^+). Hierbei wurde wiederum die Anregungsleistung variiert. Bei niedriger Leistungsdichte sind L_1/XX, X^- und X Peak deutlich zu sehen, zusätzlich tritt um 1,93 eV ein spektral sehr breiter Peak auf. Dieser kann mit an Oberflächenadsorbaten gebundenen Exzitonen in Verbindung gebracht werden, wie sie auch in MoS_2 zu beobachten sind [Ple12c, Ton13a]. Er besitzt keinen Kontrast für ko- und kontrazirkular polarisierte PL-Spektren. Hingegen zeigen L_1/XX, X^- und X einen deutlichen Kontrast. Für höhere Anregungsleistungen weist der L_1/XX Peak eine ausgeprägte Rotverschiebung und einen drastischen Anstieg des Zirkularpolarisationsgrades P_{circ} auf. Dies wird in Abbildung 5.8(b) und (c) dargestellt und mit dem Verhalten der Exzitonen und

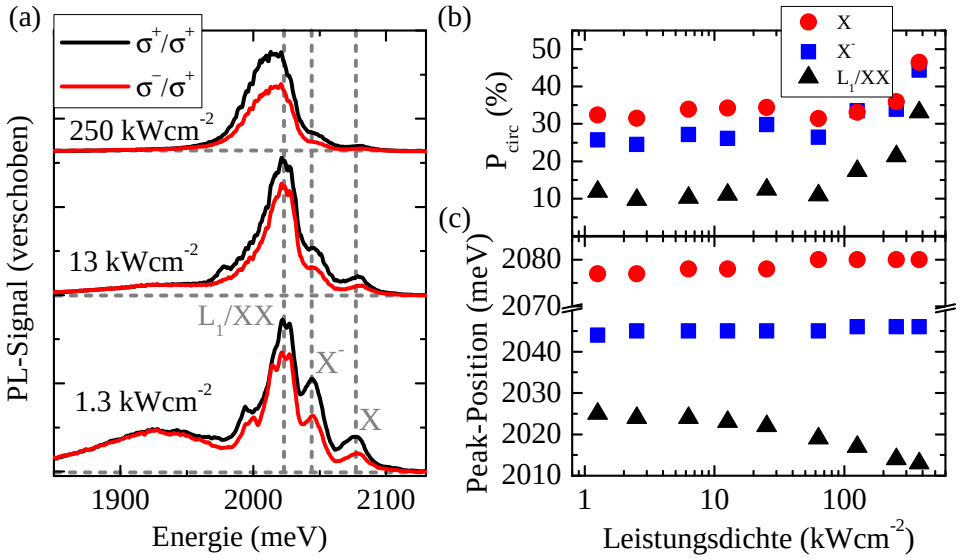


Abbildung 5.8: *(a) Helizitätsaufgelöste PL-Spektren von einlagigem WS_2 bei 4 K und Anregungsleistungen von 1,3 kW/cm², 13 kW/cm² und 250 kW/cm². (b) Zirkularpolarisationsgrad P_{circ} des X, X^- und L_1/XX Peaks in Abhängigkeit der Leistungsdichte. (c) PL-Peakenergien des X, X^- und L_1/XX Peaks als Funktion der Leistungsdichte (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple15c]).*

Trionen verglichen. Wie aus Abb. 5.8(b) ersichtlich, besitzen der X und X^- Peak jeweils einen hohen Polarisationsgrad von $25 - 35\%$. Der L_1/XX Peak ist bei niedrigen Anregungsleistung nur zu etwa 10% polarisiert, bei der höchsten untersuchten Leistungsdichte hat sich sein Polarisationsgrad jedoch verdreifacht und ist vergleichbar mit demjenigen des Exzitons und des Trions. Dies entspricht der Erwartung, da in einlagigen ÜMDs nur Exziton, Trion und Biexziton hochgradig valleypolarisiert sind [Mak12]. Lokalisierte Exzitonen weisen nur einen geringen Polarisationsgrad auf, wie für WSe_2-Monolagen berichtet [Wan14a].

Der L_1/XX Peak zeigt eine Rotverschiebung von etwa 10 meV im untersuchten Leistungsdichtebereich (siehe Abb. 5.8(c)). Daher kann angenommen werden, dass die defektbasierte Emission bei niedrigen Anregungsleistung höherenergetischer ist als die reine Biexzitonenemission bei höheren Leistungen. Eine lokale Erwärmung der Probe lässt sich als Grund für diese Rotverschiebung ausschließen, da sich ein solcher Effekt auch in den X und X^- Peakpositionen bemerkbar machen müsste. Deshalb kann die Energiedifferenz zwischen X und XX Peak von 65 meV als die Biexzitonenbindungsenergie $E_{b,XX}$ interpretiert werden. Da immer noch Uneinigkeit über die Größe der Exzitonenbindungsenergie $E_{b,X}$ in WS_2 herrscht, ergeben sich je nach Bindungsenergie unterschiedliche Werte für den Haynes-Faktor, welcher das Verhältnis der Bindungsenergien für Biexzitonen und Exzitonen $E_{b,XX}/E_{b,X}$ widerspiegelt [You15]. Für $E_{b,X} = 320$ meV [Che14] erhält

man einen Haynes-Faktor von 9%, für $E_{b,X} = 700\,\text{meV}$ [Han15] von 20%. Diese Werte sind vergleichbar mit denjenigen für GaAs-Quantentröge [Kli05].

Im Rahmen der hier präsentierten Ergebnisse konnte erstmals die Existenz von exzitonischen Molekülen in einlagigem WS_2 gezeigt werden. Zuvor wurde bereits von Biexzitonen in einlagigem MoS_2 [Sie15] und WSe_2 [You15] berichtet, allerdings ist deren Beobachtung nur unter sehr hohen Leistungsdichten, d. h. mit einer gepulsten Laserquelle möglich. Im Gegensatz dazu treten Biexzitonen in WS_2 auch bei Anregung mit einem Dauerstrichlaser bei vergleichsweise moderaten Ausgangsleistungen auf. Die Bindungsenergien liegen mit $40 - 60\,\text{meV}$ in MoS_2, $52\,\text{meV}$ in WSe_2 und $65\,\text{meV}$ in WS_2 für alle ÜMDs im selben Bereich.

Kurz nach Veröffentlichung der Ergebnisse in [Ple15c] erschienen zwei Publikationen, die Biexzitonen in ÜMD-Monolagen theoretisch beschreiben. Kylänpää et al. errechnen mittels DFT und Monte Carlo-Simulationen eine Biexzitonenbindungsenergie von $24\,\text{meV}$ [Kyl15], was um Einiges vom experimentellen Wert von $65\,\text{meV}$ abweicht, zumal da die mit dieser Methode berechneten Trionenbindungsenergien sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen. Die Diskrepanz für $E_{b,XX}$ könnte darauf zurückgeführt werden, dass in den Rechnungen die Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung nicht berücksichtigt wurde, welche bei Bindung zweier optisch dunkler Exzitonen auftreten würde, oder aber, dass Biexzitonen zusätzlich an Defekte oder Verunreinigungen binden, was ihre Energie weiter reduzieren würde. Zhang et al. erhalten eine Biexzitonenbindungsenergie von ebenfalls $24\,\text{meV}$, wiederum kleiner als die Trionenbindungsenergie [Zha15a]. Ein angeregter Zustand des Biexzitons, bestehend aus einem an ein negatives Trion in Triplett-Konfiguration zum Loch des Trions gebundenen zusätzlichen Loch hätte jedoch theoretisch eine Bindungsenergie von $67\,\text{meV}$, in exzellenter Übereinstimmung mit dem Experiment. Eine weitere alternative Erklärung für das Auftreten des XX Peaks liefert ein erst kürzlich erschienenes Manuskript von H. Dery [Der16]. Dort wird der XX Peak als Signatur einer Erzeugung von Intervalley-Plasmaanregungen bei hoher Elektronendichte interpretiert. Der entsprechende PL-Peak sollte demnach etwa $\sim 2\Delta_{SO,c}$ unter demjenigen der neutralen Exzitonen auftreten, mit der Leitungsbandaufspaltung $\Delta_{SO,c}$. Dies entspräche im Falle von WS_2 mit $\Delta_{SO,c} = -32\,\text{meV}$ [Kor15] sehr gut der gemessenen spektralen Position des XX Peaks. Sowohl die gemessene Rotverschiebung des XX Peaks als auch dessen superlinearer Intensitätsverlauf in leistungsabhängigen PL-Messungen könnten mit diesem Modell erklärt werden [Der16].

Welche dieser verschiedenen Interpretationen tatsächlich zutrifft, konnte bislang jedoch noch nicht experimentell bestimmt werden.

5.2.3 PL-Spektroskopie in Abhängigkeit einer elektrischen Gate - Spannung

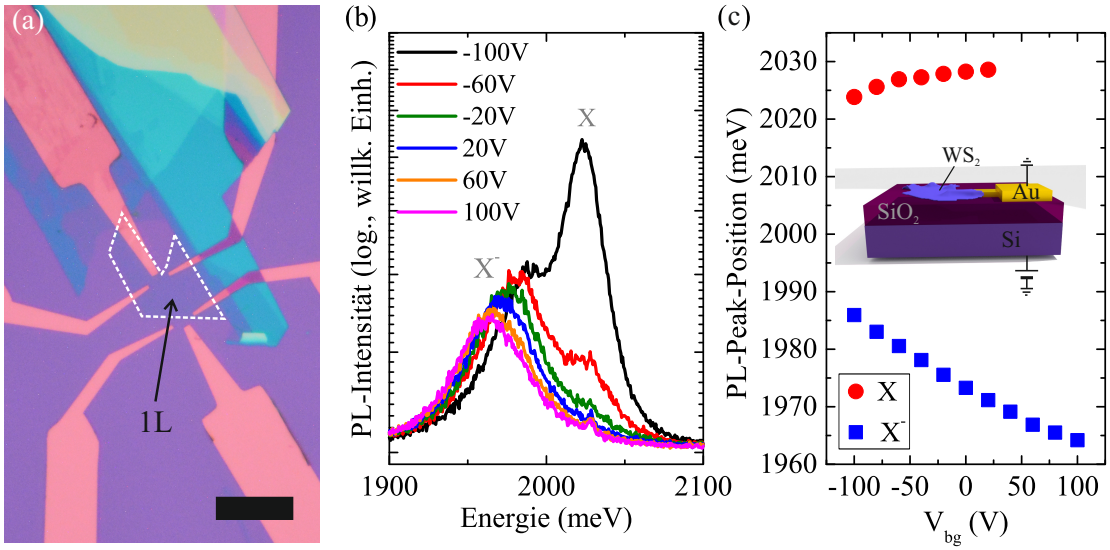


Abbildung 5.9: *(a) Lichtmikroskopaufnahme der auf Ti:Au-Kontakte transferierten WS_2-Flocke. Der einlagige Bereich ist weiß markiert. Der Skalierungsbalken am rechten unteren Bildrand entspricht 20 µm. (b) PL-Spektren von einlagigem WS_2 bei Raumtemperatur für verschiedene Gatespannungen. (c) PL-Peakenergien bei Raumtemperatur als Funktion der Gatespannung. Der Einschub skizziert die Probengeometrie und die Spannungsrichtung (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple15c]).*

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt der Biexzitonenpeak im PL-Spektrum von einlagigem WS_2 identifiziert werden konnte, sollen nun auch der X und X^- Peak unzweifelhaft dem Exziton und dem Trion zugeordnet werden, da darüber immer noch Uneinigkeit in der Fachliteratur herrscht. Im Tieftemperatur-PL-Spektrum bezeichnen vorangegangene Publikationen beispielsweise den L_1 und L_2 Peak [Mit13] oder den X^- und L_1 Peak [Scr15, Ye15] als Exzitonen- und Trionenpeak. Die dort untersuchten Proben wurden jedoch entweder auf Si_3N_4 transferiert oder mit Hilfe der Scotch-Tape-Methode direkt auf SiO_2 exfoliiert. Die Herstellung von vom SiO_2-Substrat größtenteils entkoppelten Flocken mittels deterministischen Transfers erhöht die Sichtbarkeit des X Peaks bei 2090 meV, welcher in den oben genannten Veröffentlichungen überhaupt nicht beobachtet wurde.

Über gateabhängige PL-Messungen[2] können X und X^- Peak jedoch eindeutig zugeordnet werden. Zunächst soll die PL-Emission einer auf Ti:Au-Kontakte gestempelten WS_2-Monolage untersucht werden (vgl. Abb. 5.9(a)). In Abbildung

[2]Die hier präsentierten Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Julia Kraus im Rahmen ihrer Zulassungsarbeit erhalten.

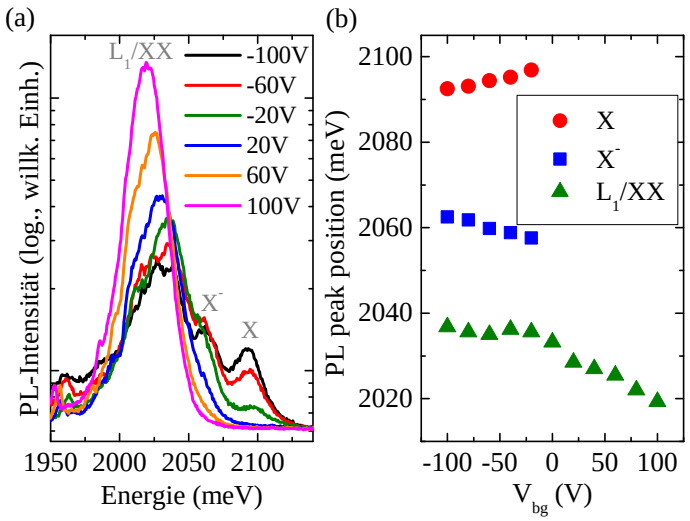


Abbildung 5.10: *(a) PL-Spektren von einlagigem WS_2 bei 4 K für verschiedene Gatespannungen von −100 V bis +100 V. (b) PL-Peakenergien für X, X^- und L_1/XX bei 4 K als Funktion der Gatespannung (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple15c]).*

5.9(b) sind Raumtemperatur-PL-Spektren für verschiedene Gatespannungen V_{bg} gezeigt. Bei hohen negativen V_{bg} dominiert der X Peak, wohingegen er für positive V_{bg} komplett unterdrückt ist. In diesem Bereich ist nur der X^- Peak zu sehen. Deshalb müssen die hier beobachteten Trionen negativ geladen sein, und die Probe somit n-dotiert sein, in Analogie zu MoS_2 [Rad11] und im Gegensatz zu WSe_2 [Lee14]. Die experimentellen Daten stimmen gut mit denjenigen aus Ref. [Zhu15] überein. An dieser Stelle sei erwähnt, dass der Gate-Effekt für WS_2-Flocken im Gegensatz zu MoS_2 zeitlich nicht stabil ist, was an einer teilweisen photoinduzierten Dotierung der Proben liegen könnte [Mit13].

Abbildung 5.10(a) zeigt gateabhängige PL-Spektren bei einer Probentemperatur von 4 K. Bei Reduzierung der Ladungsträgerdichte durch Anlegen einer negativen Gatespannung steigt die Intensität des X Peaks bei 2088 meV, wie für ladungsneutrale Exzitonen erwartet. Hingegen gewinnt der X^- Peak spektrales Gewicht für positivere V_{bg}. Die Dominanz des L_1/XX Peaks bei positivem V_{bg} wurde auch für das Materialsystem WSe_2 beobachtet [You15] und kann wie in MoS_2 damit erklärt werden, dass die Defektzustände nicht mit zusätzlichen, aus den Gate-Elektroden stammenden Elektronen abgesättigt werden und somit mehr exzitonische Quasiteilchen daran binden können. Die Defektzustände werden dadurch optisch aktiviert. Sowohl in den Messungen bei Raumtemperatur als auch bei 4 K erfährt der X Peak eine leichte Blauverschiebung, während der X^- Peak rotverschiebt, wie aus den Graphen in Abb. 5.9(c) und Abb. 5.10(b) ersichtlich. In der Folge ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Peakdifferenz $E_X - E_{X^-}$ von V_{bg}. Dies ist in Abbildung 5.11 für die bisher beschriebene Probe mit einer 500 nm Oxidschicht bei 4 K und 300 K, als auch zu Vergleichszwecken für eine Probe mit 90 nm dicker SiO_2-Schicht bei 4 K gezeigt. Die Backgatespannung wurde dabei in ein elektrisches Feld umgerechnet, um beide Messungen in Relation zueinander zu bringen.

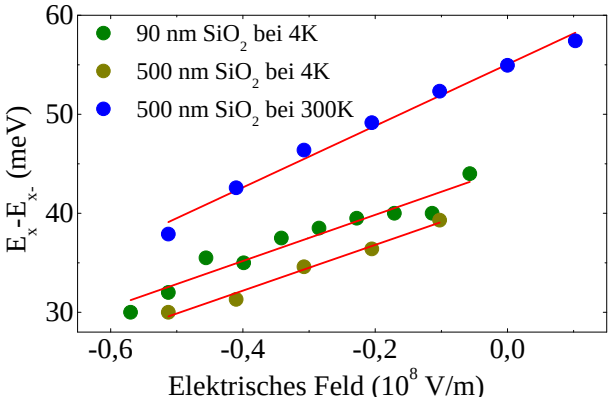


Abbildung 5.11: *Energieseparation $E_X - E_{X^-}$ als Funktion des angelegten elektrischen Feldes für eine Probe mit 500 nm dicker SiO_2-Schicht bei einer Temperatur von 4 K und 300 K, und für eine Probe mit 90 nm Oxid bei 4 K (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple15c]).*

Die Datenpunkte können jeweils mit einer linearen Funktion gefittet werden. In Analogie zu den Formulierungen aus Abschnitt 5.1.3 gilt [Mak13, Che15b]:

$$E_X - E_{X^-} = E_{b,X^-} + \frac{2}{3}E_F. \tag{5.6}$$

Die gemessene Energieseparation zwischen X und X^- Peak im PL-Spektrum liefert somit wiederum nur eine obere Grenze für die Trionenbindungsenergie E_{b,X^-}. Wie auch für MoS_2 (siehe Abschn. 5.1.3) kann der Ladungsneutralitätspunkt nicht erreicht werden. Es ergeben sich bei den größten negativen elektrischen Feldern maximale Trionenbindungsenergien von 30 meV für beide Probengeometrien bei 4 K und etwa 37 meV bei 300 K. Die Diskrepanz von E_{b,X^-} für verschiedene Temperaturen stammt höchstwahrscheinlich von der unterschiedlichen Umgebung der Probe: während die Raumtemperaturmessung an Luft durchgeführt wurde, war der Kryostat bei 4 K evakuiert. Dies führt zu einem unterschiedlichen Bedeckungsgrad mit Oberflächenadsorbaten, welche die Fermi-Energie verschieben.
Ein E_{b,X^-} von 30 meV für WS_2 entspricht genau den gemessenen Bindungsenergien in anderen ÜMDs wie $MoSe_2$ [Ros13, Sin14] oder WSe_2 [Jon13]. Auch die Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten von 34 meV [Zha15a] und 33 meV [Kyl15] ist sehr gut.

5.3 PL-Spektroskopie an freistehenden ÜMD-Flocken

Um den Einfluss des Substrats auf die optischen Eigenschaften einlagiger ÜMDs zu untersuchen, wurden MoS_2- und WS_2-Flocken auf Si/SiO_2-Substrate mit mehreren μm tiefen Löchern (siehe hierzu auch Abschnitt 4.1.2) transferiert, wie in Abbildung 5.12(a) bzw. (d) zu sehen. Bei Raumtemperatur wurden anschließend PL-Scans an beiden Materialien durchgeführt.
In Abbildung 5.12(b) ist ein Falschfarbenplot der Intensität des globalen Maximums im PL-Spektrum über die Fläche der in (a) gezeigten MoS_2-Flocke darge-

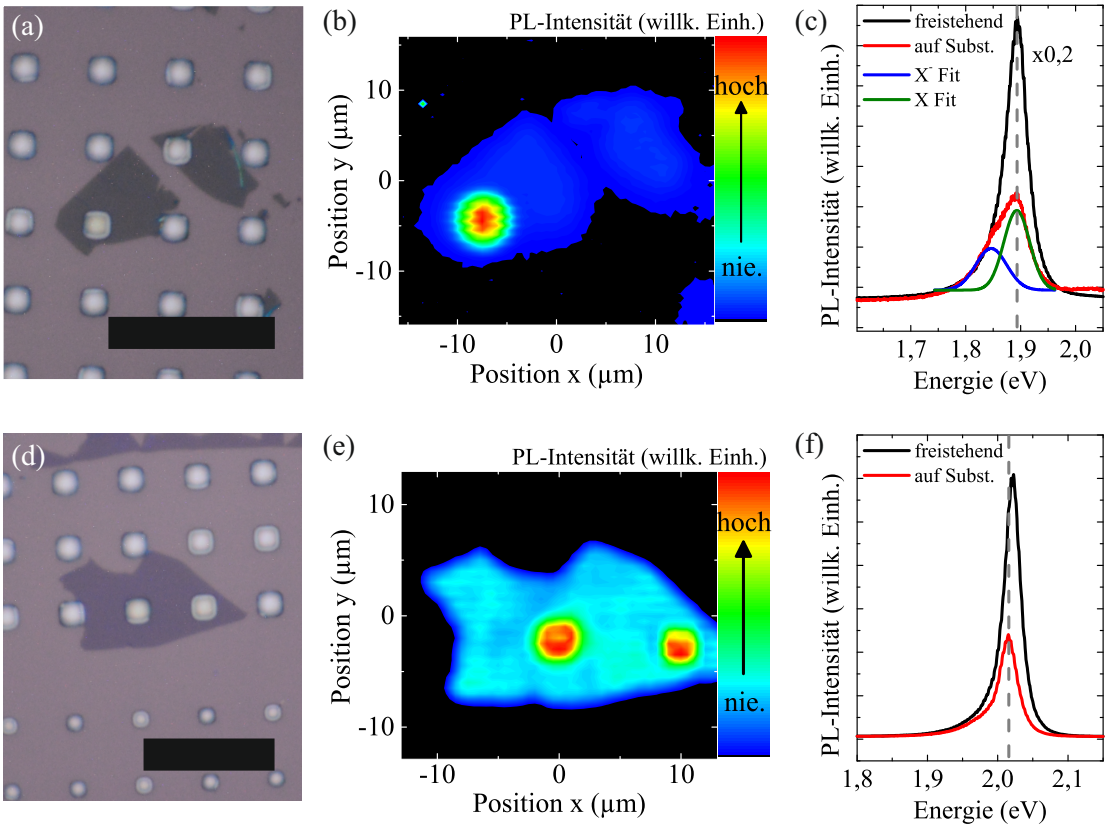


Abbildung 5.12: *(a) Lichtmikroskopaufnahme einer auf ein mit Löchern versehenes Substrat transferierten MoS_2-Flocke. Der Skalierungsbalken am rechten unteren Bildrand entspricht 20 µm. (b) Falschfarbenplot der PL-Intensität bei Raumtemperatur über die in (a) gezeigte Flocke. (c) PL-Spektren von freistehendem (schwarz, mit dem Faktor 0,2 multipliziert) und unterstütztem (rot) einlagigen MoS_2 bei Raumtemperatur. Die blaue und grüne Kurve symbolisieren jeweils einen Gauß-Fit für X und X^- Peak für die unterstützte MoS_2-Flocke. (d) Lichtmikroskopaufnahme einer auf ein mit Löchern versehenes Substrat transferierten WS_2-Flocke. Der Skalierungsbalken am rechten unteren Bildrand entspricht 20 µm. (e) Falschfarbenplot der PL-Intensität bei Raumtemperatur über die in (d) gezeigte Flocke. (f) PL-Spektren von freistehendem (schwarz) und unterstütztem (rot) einlagigen WS_2 bei Raumtemperatur.*

stellt. Dabei erkennt man eine stark erhöhte PL-Emission im Bereich des linken der zwei bedeckten Löcher (über dem rechten Loch scheint die Flocke gerissen zu sein, wie aus dem optischen Kontrast und der geringen PL-Intensität in diesem Gebiet ersichtlich ist). Quantitativ emittiert der freistehende Teil der Flocke um den Faktor 13 mehr als derjenige mit Kontakt zum Substrat. Des Weiteren verschiebt sich das spektrale Gewicht: während auf dem Substrat der PL-Peak aus einem Exzitonen- und einem relativ intensiven Trionenpeak zusammengesetzt ist, dominiert im freistehenden Fall ausschließlich der X Peak, in Übereinstimmung mit Ref. [Sch14a]. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 5.12(c) das rot dargestellte PL-Spektrum der unterstützten Flocke mit zwei Gauß-Peaks, zen-

triert bei 1892 meV und 1846 meV, korrespondierend zu X und X^-, gefittet. Die PL-Emission des freistehenden MoS_2 ist annähernd symmetrisch um 1890 meV zentriert, angedeutet durch die graue gestrichelte Linie. Dies bedeutet einen unterdrückten Trionenpeak und somit annähernd Ladungsneutralität in diesem Flockenbereich, begründet einerseits durch den Einfluss des Si/SiO_2 auf die Dotierung der Probe [Bus14], andererseits durch die Tatsache, dass sich dort Moleküle nicht nur an der Ober-, sondern auch an der Unterseite der Flocke an Fehlstellen im Kristall anlagern können. In der Folge werden auch mehr Elektronen von diesen Adsorbaten aus dem MoS_2 abgesaugt und verringern dadurch dessen Dotierung [Ton13a]. Das massive PL-Quenching auf dem Substrat wurde auch in [Bus14] beobachtet und auf Streuung mit optischen Oberflächenphononen im SiO_2 zurückgeführt [Lef03].

Auch für einlagiges WS_2 stellt man eine erhöhte PL-Intensität in den freistehenden Bereichen der Flocke fest (siehe Abb. 5.12(e)). Die Kopplung an das Substrat scheint für dieses Material jedoch allgemein etwas geringer zu sein als für MoS_2, da die PL für unterstützte Flocken nur um den Faktor 2,5 abgeschwächt ist und die spektrale Form nur sehr schwach vom Substrat abhängt. In Abbildung 5.12(f) ist außerdem zu erkennen, dass sowohl im freistehenden als auch im vom Substrat unterstützen Bereich der Exzitonenpeak bei 2020 meV dominiert und der X^- Peak nur eine verschwindend geringe Intensität aufweist.

Abschließend bleibt festzustellen, dass die beiden untersuchten Materialien MoS_2 und WS_2 als freistehende Flocken eine vergleichbare Quantenausbeute aufweisen und sich die zum Beispiel in [Ton13b] thematisierten materialabhängigen Intensitätsunterschiede in der PL-Effizienz größtenteils auf einen materialspezifischen Einfluss des SiO_2-Substrats zurückführen lassen.

Mehr Einblick in die Ursprünge der vom Substrat abhängenden Dotierung erhält man in Tieftemperatur-PL-Messungen. In Abbildung 5.13(a) sind PL-Spektren einer freistehenden und einer sich auf dem Substrat befindlichen MoS_2-Monolage miteinander verglichen. Man sieht, dass der S Peak in vom Substrat entkoppelten Flocken intensiver ist, gleichzeitig die Trionenemission fast gänzlich unterdrückt und die Exzitonenemission leicht reduziert ist. Da wie oben beschrieben bei einer freistehenden Flocke mehr Oberfläche zur Moleküladsorption zur Verfügung steht, lokalisieren dort auch mehr meist geladene Exzitonen und rekombinieren in der Folge als S Exzitonen. Die bei tiefen Temperaturen größtenteils absente PL-Verstärkung für freistehende Proben mag darin begründet sein, dass diese Messungen im Vakuum durchgeführt wurden und sich die Flocke auf Grund von Unter- oder Überdruck in der von ihr bedeckten Vertiefung wölbt und somit mechanisch

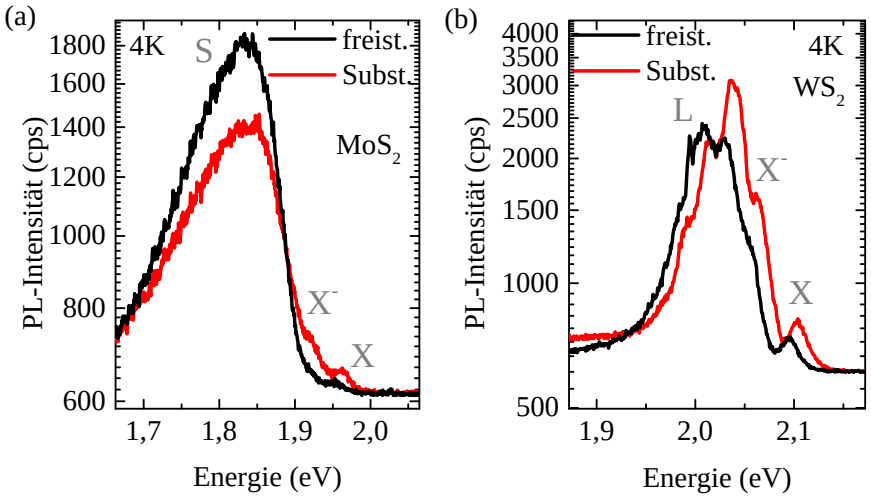


Abbildung 5.13: *PL-Spektren für freistehendes (schwarz) und untersütztes (rot) einlagiges MoS_2 (a) und WS_2 (b) bei einer Temperatur von 4 K.*

verspannt. Man erhält ein Verspannungsprofil der Monolage über die Vertiefung und damit auch unterschiedliche Übergangsenergien, je nach Verspannungsgrad [Sca12, Con13]. Optisch angeregte Exzitonen bewegen sich hin zu den Orten mit kleinster Bandlücke, also größter Verspannung, um dort zu rekombinieren, wie von Castellanos-Gomez et al. für gewölbte Falten in MoS_2-Monolagen berichtet [CG13] (siehe Abb. 5.14). Entsprechen diese Orte nicht dem Anregungslaserspot, so können diese Photonen auch schlechter detektiert werden, die beobachtete PL-Intensität sinkt. Im PL-Spektrum kommt es auf Grund der tensilen mechanischen Verspannung zu einer Rotverschiebung der Peaks [Sca12, Con13, He13]. Die Stärke dieser Verschiebung ist abhängig von der Position: so treten in MoS_2-Spektren Shifts von bis zu 10 meV und in WS_2 von bis zu 8 meV auf, was einer mittleren biaxialen Verspannung von 0,1% entsprechen würde [Ple15a]. Für eine genaue Vermessung des Verspannungsprofils via PL reicht die im verwendeten Versuchaufbau mögliche Ortsauflösung nicht aus.

Als alternative Erklärung für die beobachteten spektralen Rotverschiebungen in den freistehenden Flocken wäre auch eine nominell erhöhte Probentemperatur in diesen Bereichen auf Grund der relativ schlechten Wärmeleitfähigkeit der ÜMDs denkbar [Ple15a]. Aus temperaturabhängigen PL-Messungen sowohl an MoS_2 (vgl. Abschn. 5.1.1) als auch an WS_2 (vgl. Abschn. 5.2.1) kann man schließen, dass eine Verschiebung von etwa 10 meV einer Temperaturerhöhung von mehr als 100 K entspricht. Allerdings müsste bei solchen Temperaturen die Intensität der lokalisierten Exzitonenpeaks im PL-Spektrum stark reduziert sein im Vergleich zu 4 K, was jedoch nicht der Fall ist. Deshalb scheidet diese These als Erklärung für die energetischen Verschiebungen der PL-Peaks aus.

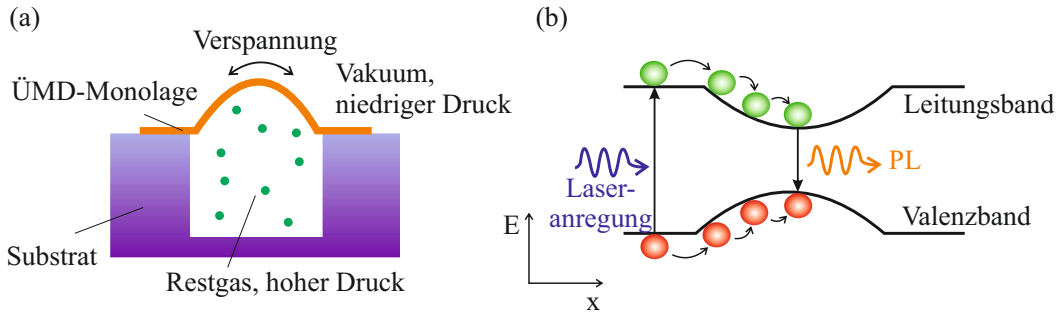


Abbildung 5.14: *(a) Skizze der mechanischen Verspannung einer ÜMD-Flocke auf Grund von Druckunterschieden unter und über der Flocke. (b) Verlauf von Valenz- und Leitungsband in einer Probe mit dem in (a) gezeigten Verspannungsprofil. Werden die Ladungsträger am Rand des unverspannten Bereichs angeregt, so relaxieren sie zu dem Punkt mit der größten Verspannung und gleichzeitig kleinster Bandlücke, wo sie in der Folge strahlend rekominieren.*

Betrachtet man die Tieftemperatur-PL-Spektren von WS_2 (Abb. 5.13(b)), so fällt dort einerseits die hohe Rotverschiebung des X und X^- Peaks in der freistehenden Flocke auf, andererseits auch die Verschiebung des spektralen Gewichts hin zum einem Bereich um 2 eV, welcher den lokalisierten Exzitonen zuzuordnen ist. Der Einfluss der Oberflächenadsorbate ist hier, wie aus den Raumtemperaturmessungen erwartet, kleiner als in MoS_2. Ansonsten lassen sich alle spektralen Veränderungen mit Hilfe des oben vorgestellten exzitonischen Trichtereffekts [CG13] aus der Verspannung der Flocke im Vakuum erklären.
Ein derartiger Effekt wurde von Feng et al. bereits theoretisch beschrieben [Fen12]. Im hier vorgestellten Probendesign ist es möglich, bei tiefen Temperaturen ein auf zwei Dimensionen limitiertes Verspannungsprofil zu kreieren. Feng et al. bezeichnen diese Geometrie als ein durch Verspannung konstruiertes künstliches Atom (’*strain-engineered artificial atom*’ [Fen12]), mit welchem es möglich sein könnte, breitbandig Photonen über eine gewisse Fläche im ÜMD zu absorbieren und die generierten Exzitonen im Zentrum der Struktur zu sammeln. Hierfür stellt die hier realisierte Probenstruktur ein Modellsystem dar, welches in Zukunft mit genauerer Ortsauflösung untersucht werden könnte, zum Beispiel mittels Nano-PL-Spektroskopie [Bao15].

5.4 Optische Charakterisierung von CVD-gewachsenem MoS_2

Mechanisch exfoliierte Flocken besitzen klare Limitierungen hinsichtlich ihrer Größe. Diese kann zwar durch Optimierungen des Exfoliationsprozesses verbessert werden, jedoch sind einlagige Proben mit lateralen Ausmaßen größer als 100 μm nur sehr selten realisierbar. Auch der deterministische Transfer bedarf einer in-

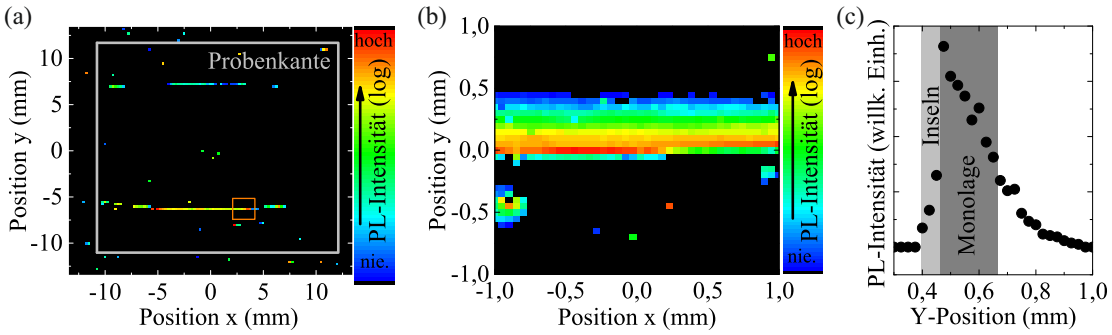


Abbildung 5.15: *(a) Falschfarbenplot der PL-Intensität der A Exzitonen als Funktion der Position auf der CVD-gewachsenen Probe bei Raumtemperatur. Der orange Kasten markiert den Scanbereich des in (b) gezeigten höher auflösenden Scans. (b) Falschfarbenplot der PL-Intensität der A Exzitonen bei 4 K als Funktion der Position. (c) Linienscan der PL-Intensität der A Exzitonen bei 4 K als Funktion der vertikalen Position (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple14]).*

dividuellen menschlichen Kontrolle und kann auf Grund der stark variierenden Flockengeometrien nicht automatisiert werden. Für zukünftige Anwendungen wären deshalb großflächige, einlagige ÜMD-Filme von großem Vorteil. Eine Methode, um derartige Proben zu herzustellen, ist die sogenannte *chemical vapor deposition* (CVD), beschrieben in Abschnitt 4.1.3. Die dabei entstehenden ÜMD-Filme können sich in ihren optischen Eigenschaften von exfoliierten Flocken unterscheiden, mit teilweise wichtigen Konsequenzen für deren Anwendbarkeit in zukünftigen Applikationen, beispielsweise im Hinblick auf ihre Quanteneffizienz. Im Folgenden sollen daher die PL- und Ramaneigenschaften von CVD-Filmen und exfoliierten Flocken direkt miteinander verglichen werden. Die Ergebnisse wurden in Ref. [Ple14] publiziert, deren Präsentation in dieser Arbeit folgt derjenigen in der Veröffentlichung.

Lichtmikroskopbilder der an der UC Riverside in der Arbeitsgruppe von Prof. Ludwig Bartels gewachsenen Probe sind in Abbildung 4.5(b), (c) und (d) zu finden. Abbildung 5.15(a) zeigt einen Falschfarbenplot der A Exzitonen-PL-Intensität bei Raumtemperatur über die gesamte Probe. Die Schrittweite des Scans beträgt 250 μm. Nennenswerte Photolumineszenz, wie sie ausschließlich in einlagigem MoS_2 erwartet wird [Spl10, Mak10], ist innerhalb zweier etwa 8 mm langer Streifen beobachtbar, welche in Richtung des während des Wachstums vorherrschenden Stickstoffflusses orientiert sind. Die Breite der lumineszierenden Bereiche ist aus diesem Scan auf Grund der geringen örtlichen Auflösung nicht ersichtlich. Deshalb wurde ein zweiter, besser auflösender PL-Scan mit 50 μm Schrittweite in der in Abb. 5.15(a) orange markierten Region durchgeführt (siehe Abb. 5.15(b)). Die Probentemperatur lag dabei bei 4 K. Aus diesem Scan lässt sich eine Breite des lumineszierenden Streifens von etwa 200 μm extrahieren, in Übereinstimmung

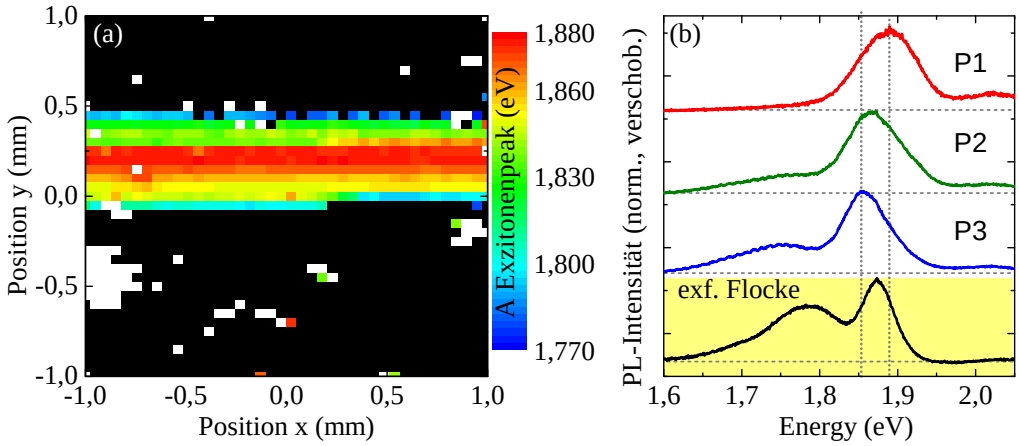


Abbildung 5.16: *(a) Falschfarbenplot der spektralen Position des A Exzitonenpeaks. Der Scan wurde dabei über dieselbe Fläche wie in Abb. 5.15(b) durchgeführt. (b) Normalisierte PL-Spektren für verschiedene Positionen innerhalb des in (a) gezeigten Scanbereichs und für mechanisch exfoliiertes einlagiges MoS_2 bei einer Temperatur von 4 K (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple14]).*

mit den Kontrastabstufungen der Lichtmikroskopbilder aus Abbildung 4.5. Die PL-Intensität steigt an der oberen Grenzfläche, welche dem Übergang einer mit zusätzlichem Material bedeckten Monolage zu einer unbedeckten Monolage entspricht, nur allmählich an. An der unteren Grenzfläche hingegen fällt die Intensität abrupt ab. Dort geht der kontinuierliche Film über in voneinander isolierte, einlagige Inseln und reines Substrat. Dieses Verhalten macht auch der höher auflösende Linienscan in Abbildung 4.5(c) deutlich. Die Fläche, die vergleichbar zu einer Monolage MoS_2 emittiert, ist somit um Größenordnungen größer als bei mechanisch exfoliierten Flocken.

Extrahiert man aus dem in Abb. 5.15(b) gezeigten PL-Scan die Peakenergien in der spektralen Umgebung des A Exzitons, so erhält man den in Abb. 5.16(a) dargestellten Falschfarbenplot. Deutlich zu erkennen sind Peakverschiebungen von mehr als 30 meV senkrecht zur langen Achse des lumineszierenden Streifens. Einzelne Spektren, gemessen an verschiedenen, 100 μm in y-Richtung voneinander entfernten Orten innerhalb des Scanbereichs von Abb. 5.16(a), sind in Abb. 5.16(b) zu sehen. Die vertikalen Linien in diesem Graphen visualisieren die minimale und die maximale PL-Peakposition. Der starke Gradient der PL-Peakpositionen deutet darauf hin, dass sich die Wachstumsbedingungen und damit einhergehende mikroskopische Eigenschaften des MoS_2 in y-Richtung verändert haben. Dabei können mehrere Effekte Ursprung der spektralen Verschiebungen sein. Zuallererst müssen mechanische Verspannungen berücksichtigt werden. Die MoS_2-Bandlücke verringert sich unter biaxialer tensiler Verspannung und erhöht sich unter biaxialer

kompressiver Verspannung mit einer Rate von 105 bis 190 meV pro Prozent Verspannung, wie theoretisch berechnet [Sca12, Fen12, Ple15a]. Lokal unterschiedliche Verspannungen können durch verschiedene Wachstumstemperaturen für einzelne Abschnitte des MoS_2-Films hervorgerufen werden, sobald der Ofen abgeschaltet wird. Ein Shift von 30 meV würde einer biaxialen Verspannung zwischen 0,15% und 0,3% entsprechen.

Weiterhin kann sich auch die Molybdän- und Schwefelkonzentration während des Wachstums ändern. Schwefelfehlstellen beeinflussen die Dotierung der Probe [Ton13a] und können durch unterschiedliche relative Stärke von X und X^- Peak zu einer veränderten spektralen Form und PL-Peakposition führen. Auf Grund der großen Linienbreite der PL des CVD-Films zwischen 60 und 80 meV ist eine direkte Dekomposition des PL-Peaks in einen geladenen und einen ungeladenen exzitonischen Teil schwer möglich. Dies deutet außerdem auf eine größere inhomogene Verbreiterung des A Exzitonenübergangs hin, auf Grund einer im Experiment nicht auflösbaren größeren räumlichen Unordnung verglichen mit der mechanisch exfoliierten Probe, welche eine Halbwertbreite von 37 meV aufweist.

Des Weiteren ist eine Ablagerung von amorphem Molybdän oder Schwefel auf der Filmoberfläche denkbar, was die dielektrische Umgebung des Films ändern würde. Dies wirkt sich wiederum auf die Exzitonenbindungsenergie mit dem Faktor ϵ^{-2} aus, wobei ϵ die Dielektrizitätskonstante gemittelt über die Umgebung darstellt. Eine Änderung von ϵ um 2% würde einen spektralen Shift des A Exzitons von 30 meV nach sich ziehen.

Betrachtet man den S Exzitonenpeak, so sieht man, dass dessen Intensität bei gleichbleibender Anregungsleistung in der CVD-gewachsenen Probe generell niedriger ist als in mechanisch exfoliierten Flocken. An vielen Stellen des CVD-Films ist er sogar gar nicht beobachtbar. Dies deutet auf einen Unterschied in der Dotierung dieser Proben hin [Ton13a] (siehe Abschnitt 5.1.1). Weiterhin konnte bereits gezeigt werden, dass sich der S Peak durch Abdecken der Flocke mit einer Oxidschicht unterdrücken lässt, indem die Anlagerung von Adsorbaten an die Oberfläche verhindert wird [Ple12c]. Im vorliegenden Fall ist vermutlich eine Bedeckung des CVD-Films mit zusätzlichem Material aus dem Wachstumsprozess für die Absenz des S Peaks verantwortlich.

Als nächstes soll die Temperaturabhängigkeit der PL thematisiert werden. Abbildung 5.17(a) zeigt PL-Spektren des MoS_2-Films für verschiedene Temperaturen. Die Spektren wurden dabei jeweils über einen 300 μm breiten Bereich gemittelt, um die oben beschriebenen lokalen Inhomogenitäten auszuschließen. Die PL-Peakposition des A Exzitons verschiebt von 4 K bis 300 K um 35 meV

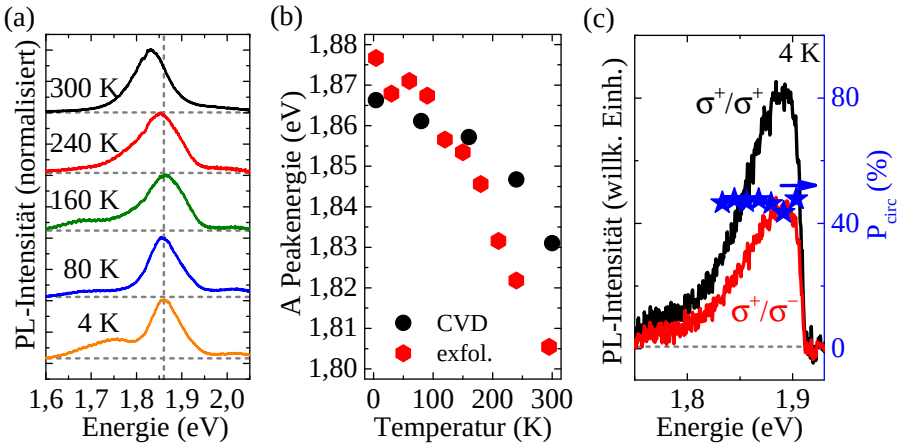


Abbildung 5.17: *(a) Normalisierte PL-Spektren des CVD-Films für verschiedene Temperaturen. (b) Peakenergien des A Exzitons als Funktion der Temperatur für CVD-gewachsenes (schwarz) und exfoliiertes MoS_2 (rot). (c) Polarisationsaufgelöste PL-Spektren der CVD-Probe bei einer Temperatur von 4 K, nahresonanter Anregung und ko- und kontrazirkular polarisierter Anregung und Detektion. Blau ist der Zirkularpolarisationsgrad P_{circ} als Funktion der Energie dargestellt (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple14]).*

zu niedrigeren Energien. In mechanisch exfoliierten Monolagen hingegen erfährt der A Peak eine Rotverschiebung von 72 meV im selben Temperaturbereich, welche mit einer thermisch bedingten Änderung der Gitterkonstante und veränderter Elektron-Phonon-Wechselwirkung erklärt werden kann [Var67]. Die kleinere Rotverschiebung im CVD-Film rührt daher, dass der MoS_2-Film sehr stark an das SiO_2-Substrat mit seinem geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten [Tso05] anhaftet und somit bei der Abkühlung tensiler mechanischer Verspannung ausgesetzt ist. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits in [Ple12c] beschrieben.

Ob sich auch CVD-gewachsene MoS_2-Filme für Valleytronic-Anwendungen eignen lässt sich mit Hilfe von helizitätsaufgelösten PL-Messungen herausfinden. Abbildung 5.17(c) zeigt zwei Tieftemperatur-PL-Spektren für ko- und kontrazirkular polarisierte Anregung und Detektion bei nahresonanter Anregung mit dem FemtoFiberPro Lasersystem (siehe Abschn. 4.4). Die Laserenergie wurde dabei auf 1,96 eV eingestellt. Für kozirkulare Anregung und Detektion stellt man eine höhere PL-Intensität als für den kontrazirkularen Fall fest. Dies entspricht einer Erhaltung der Zirkularpolarisation, deren Grad P_{circ} in Abb. 5.17(c) mit blauen Symbolen in Abhängigkeit der Energie dargestellt ist. Über den gesamten Energiebereich des A Exzitons liegt P_{circ} bei über 40%, vergleichbar mit mechanisch exfoliierten Flocken unter ähnlichen Messbedingungen (siehe Abschn. 5.1.2). Dies bedeutet, dass die speziellen Auswahlregeln, die sich für gekoppelte Spin- und Valleyfreiheitsgrade in einlagigem MoS_2 unter Anregung mit zirkular polarisier-

tem Licht ergeben, auch für CVD-gewachsene MoS_2-Filme gelten. Deshalb sind derartige Filme von großem Nutzen als großflächiges Modellsystem für die weitere Untersuchung der speziellen valleybasierten physikalischen Effekte [Xia12] in einlagigen ÜMDs.

Zuletzt sollen auch die Raman-Spektren des CVD-Films mit mechanisch exfoliiertem MoS_2 verglichen werden. Dabei soll einerseits untersucht werden, ob auch in CVD-gewachsenem MoS_2 die Frequenzdifferenz $\omega_{diff} = \omega_{A_{1g}/A'} - \omega_{E^1_{2g}/E'}$ wie in exfoliiertem Material [Lee10] zur Lagenzahlbestimmung verwendet werden kann (siehe Abschn. 3.2). Des Weiteren sind auch Änderungen der Frequenzen der einzelnen Moden von Interesse. So sind die Modenenergien beispielsweise sensitiv auf mechanische Verspannung: experimentell wurde eine Blauverschiebung beider Moden unter biaxialer kompressiver Verspannung berichtet [Hui13], während eine Rotverschiebung beider Moden unter biaxialer tensiler Verspannung berechnet wurde [Sca12]. Außerdem ändern sich Frequenz und Amplitude der betrachteten Moden bei Variation der Dotierung der Flocke [Cha12]. Eine steigende Ladungsträgerdichte führt zu einer Blauverschiebung der A_{1g}/A'-Mode, während hingegen die E^1_{2g}/E'-Mode unverändert bleibt. Gleichwohl ändert sich die relative Intensität beider Moden. Für niedrige Ladungsträgerdichte dominiert die A_{1g}/A'-Mode das Raman-Spektrum, für hohe Dichten die E^1_{2g}/E'-Mode.

Abbildung 5.18(a) zeigt Raman-Spektren, welche an verschiedenen Stellen Y1-Y4 des CVD-Films bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Zu Vergleichszwecken finden sich darunter jeweils ein Spektrum einer exfoliierten Flocke in bulk- und einlagiger Konfiguration. In Abbildung 5.18(b) sind die an denselben Stellen wie in (a) aufgenommenen PL-Spektren dargestellt. Y1 entspricht dem Bereich, in dem isolierte MoS_2-Inseln zu finden sind, während Y2-Y4 verschiedene Positionen auf dem durchgängigen Film bezeichnen. Alle Spektren in Abb. 5.18(a) wurden auf die Intensität der A_{1g}/A'-Mode normalisiert. In der CVD-gewachsenen Probe ist an allen Positionen die A'-Mode intensiver als die E'-Mode, während in mechanisch exfoliierten Flocken das Gegenteil gilt. Zudem sind die Linienbreiten für beide Raman-Moden im CVD-Material größer, die E'-Mode ist leicht asymmetrisch. Die Moden-Frequenzen im CVD-Film liegen zwischen den Werten für eine Monolage und eine bulk-Flocke einer mechanisch exfoliierten Probe. Beim Übergang von isolierten MoS_2-Inseln (Y1) zu einem kontinuierlichen Film mit maximaler PL-Ausbeute (Y2) steigt ω_{diff} um $0{,}5\,\mathrm{cm}^{-1}$ an. Bereiche mit geringerer PL-Intensität weisen eine höhere Frequenzdifferenz auf, welche bei Y4 mit $25\,\mathrm{cm}^{-1}$ sogar dem Wert für bulk-MoS_2 entspricht. In exfoliiertem MoS_2 beobachtet man einen drastischen Abfall der PL-Intensität und eine große Rotver-

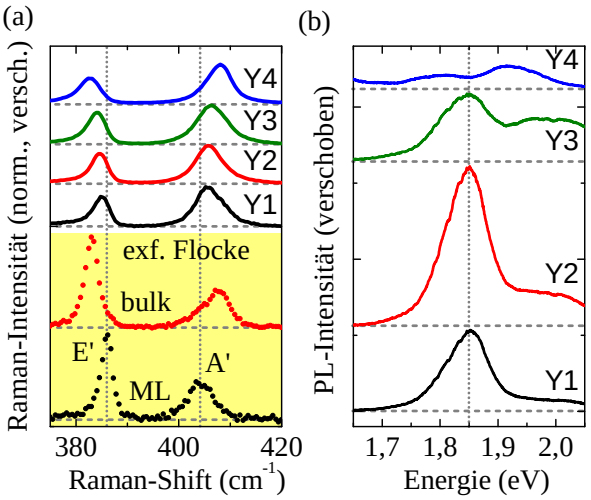


Abbildung 5.18: *(a) Raman-Spektren für verschiedene Positionen auf dem CVD-Film und auf einer exfoliierten einlagigen (ML) und bulk-Flocke. Alle Spektren sind auf die A′-Mode normalisiert. (b) PL-Spektren bei Raumtemperatur für die gleichen Positionen wie in (a) (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple14]).*

schiebung beim Übergang von einer Monolage zu einer Doppellage oder dickeren Flocken [Mak10]. Hingegen variiert die PL-Effizienz im CVD-Film graduell und zeigt an den hier betrachteten Positionen Y1-Y4 keine nennenswerte und unidirektionale spektrale Verschiebung. Auch mechanische Verspannung kann nicht die Ursache für die erhöhte Frequenzdifferenz in der CVD-Probe sein, da in diesem Fall beide Moden in dieselbe Richtung verschieben müssten [Hui13, Sca12]. In der Folge bleibt festzustellen, dass sich die spektrale Verschiebung der Raman-Moden in CVD-gewachsenem MoS_2 nicht auf Grund von Übergängen zwischen Bereichen mit definierter Lagenanzahl, wie Mono- oder Doppellagen, und einer damit einhergehenden Änderung des Charakters der Bandlücke von direkt zu indirekt ausbildet. Vielmehr scheint der einlagige Film teilweise von zusätzlichem Material bedeckt zu sein, welches die dielektrische Abschirmung ebenso wie die vibronischen Eigenschaften des Films beeinflusst, jedoch die Bandstruktur nicht drastisch ändert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die hier untersuchte CVD-gewachsene MoS_2-Probe alle wichtigen Eigenschaften der exfoliierten Flocken wie zum Beispiel eine direkte Bandlücke und valleyselektive Auswahlregeln bei nur mäßiger Degradation der PL-Emission, merkbar an Hand der erhöhten Linienbreite, aufweist. Gleichzeitig ist der einlagige CVD-Film um Größenordnungen größer als mechanisch exfoliierte Flocken und eignet sich somit hervorragend für die makroskopische Untersuchung der spannenden physikalischen Eigenschaften eines einlagigen ÜMDs.

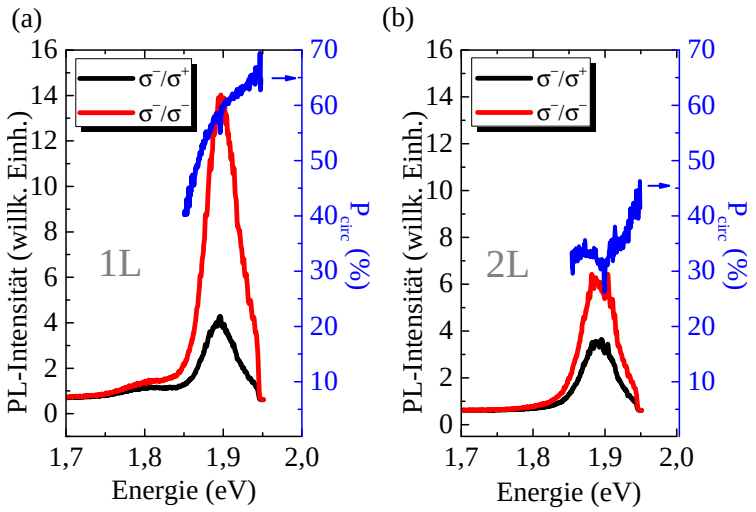


Abbildung 5.19: *(a) Helizitätsaufgelöste PL-Spektren von einlagigem MoS_2 bei 4 K. Blau eingezeichnet ist der Zirkularpolarisationsgrad P_{circ} (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple15b]). (b) Helizitätsaufgelöste PL-Spektren von zweilagigem MoS_2 bei 4 K. Die blaue Kurve symbolisiert wiederum P_{circ}.*

5.5 PL-Spektroskopie an ÜMD-Doppellagen

Einlagige ÜMDs haben vor allem deshalb Aufmerksamkeit in der Wissenschaftsgemeinde erlangt, da sie eine Änderung des Charakters der Bandlücke von indirekt zu direkt beim Übergang von zwei- und mehrlagigen Flocken zu einer Lage aufweisen. Außerdem sind gekoppelte Spin-Valley-Effekte nur in Monolagen und Flocken mit ungerader Lagenzahl und beispielsweise nicht in Doppellagen zu erwarten, da derartige 2H-gestapelte Bilagen Inversionssymmetrie besitzen. Im Folgenden sollen diese Thesen experimentell untersucht werden an Hand von PL-Spektroskopie an MoS_2- und WS_2-Doppellagen.

5.5.1 PL-Spektroskopie an MoS_2-Doppellagen

Abbildung 5.19 zeigt helizitätsaufgelöste PL-Spektren bei einer Temperatur von 4 K für einen einlagigen (a) und einen zweilagigen Bereich (b) einer mechanisch exfoliierten MoS_2-Flocke unter nahresonanter Anregung bei 1,96 eV. Für die Monolage besteht ein hoher Kontrast bei den PL-Intensitäten für ko- und kontrazirkular polarisierter Anregung und Detektion, was sich in einem hohen Zirkularpolarisationsgrad P_{circ} von etwa 60% äußert. Führt man dieses Experiment unter gleichen Anregungsbedingungen auf einem zweilagigen Bereich innerhalb der gleichen Flocke durch, so stellt man zunächst fest, dass die PL-Intensität nur auf etwa 45% des Monolagenwertes sinkt. Dies ist verwunderlich, da eigentlich ein Übergang zu einer indirekten Bandlücke erwartet würde, welche die direkte Photolumineszenz am K Punkt, wie sie hier beobachtet wird, drastisch unterdrücken würde. So haben zum Beispiel Mak et al. eine um 3 Größenordnungen kleinere Quanteneffizienz in zweilagigem MoS_2 gemessen als in der Monolage [Mak10]. Außerdem trat in ih-

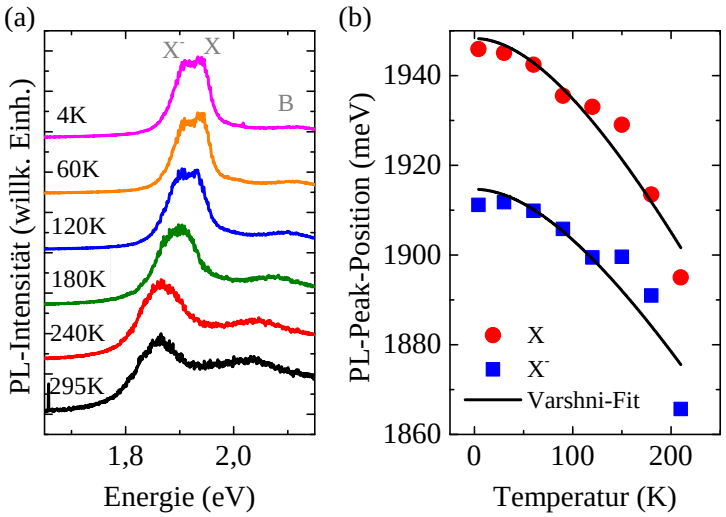


Abbildung 5.20: *(a) PL-Spektren von zweilagigem MoS_2 für verschiedene Temperaturen. (b) PL-Peakposition des X (rot) und X^- (blau) Peaks als Funktion der Temperatur. Die schwarzen Kurven stellen einen Fit der Daten mit der Varshni-Formel dar.*

ren Messungen der Peak eines indirekten Exzitons bei 1,59 eV auf, welcher in den hier vorgestellten Daten nicht existent ist. Grund für diese Diskrepanzen ist die Tatsache, dass in Ref. [Mak10] freistehende Proben untersucht wurden, sie hier jedoch zu einem gewissen Grad an das Substrat gekoppelt sind. Dieses hat somit einen Einfluss auf die Bandstruktur der Doppellagen, vor allem kann dadurch beispielsweise auch die Bindungsenergie des indirekten Exzitons verändert werden und so zu einer anderen optischen Übergangsenergie für diesen Peak führen. Die hier erhaltenen Intensitätsverhältnisse zwischen Mono- und Doppellagen sind vergleichbar mit Werten von unterstützten Bilagen aus der Literatur: so berichten Splendiani et al. und Conley et al. von einer Reduktion auf 30% beim Übergang von einer zu zwei Lagen [Spl10, Con13].

Außerdem ist die Inversionssymmetrie in zweilagigen Flocken zu einem gewissen Grad gebrochen, wie der endliche und mit einem P_{circ} von $30-40\%$ vergleichsweise hohe PL-Kontrast zwischen ko- und kontrazirkularer Anregung und Detektion zeigt (siehe Abb. 5.19(b)). Der Grad der erreichbaren Valleypolarisation ist damit in der Doppellage um den Faktor 2 kleiner als in der Monolage, in perfekt inversionssymmetrischen Bilagen erwartet man allerdings gar keine Helizitätserhaltung in der PL, da die valleyspezifischen Auswahlregeln nicht gelten sollten [Xia12]. Nicht verschwindende Zirkularpolarisation der Doppellagen-PL in unterstütztem MoS_2 wurden jedoch bereits beobachtet [Mak12, Zhu13]. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes ist es sogar möglich, den Grad der Symmetriebrechung und somit auch der Valleypolarisation zu kontrollieren [Wu13]. Der Einfluss des Substrats auf die Ladungsträgerdichte in ÜMD-Flocken wurde bereits in Abschnitt 5.3 diskutiert und stellt daher eine plausible Erklärung für den Ursprung der Symmetriebrechung in der vorliegenden Probe dar.

Regt man die MoS_2-Doppellage nicht-resonant an, so zeigt sich bei 4 K eine Dop-

pelpeakstruktur des A Exzitonenpeaks (siehe Abb. 5.20(a)), welche bei nahresonanter Anregung auf Grund eines entsprechenden Langpassfilters unterdrückt ist. Die Peaks bei 1945 meV und 1911 meV lassen sich in Übereinstimmung mit der Literatur [Küm15] als Exziton und Trion mit einer maximalen Trionenbindungsenergie von ca. 35 meV identifizieren. Im Vergleich zur Monolage sind die beiden Peaks um etwa $10 - 15$ meV rotverschoben, vermutlich bedingt durch eine leicht veränderte Bandstruktur [Kuc11] und eine Änderung der dielektrischen Umgebung [Ber13b]. Anders als in einlagigen Proben sind der X und X^- Peak nicht von einem dominanten S Peak überlagert, was maßgeblich zu einer besseren Analysierbarkeit dieser Spektren beiträgt. Die Absenz des S Peaks spiegelt das im Vergleich zur Monolage geringe Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis wieder. An Oberflächenadsorbaten gebundene Exzitonen haben in der Folge weniger spektrales Gewicht.

Erhöht man die Temperatur der Probe, so sind bis 120 K X und X^- getrennt voneinander erkennbar, bei höheren Temperaturen verschmelzen beide Peaks. Exziton und Trion erfahren eine Rotverschiebung von etwa 45 meV von 4 K bis 210 K (siehe Abb. 5.20(b)), vergleichbar mit einlagigem MoS_2. Deshalb können die experimentellen Daten auch mit der Varshni-Formel (Gleichung 5.1) bei ähnlichen Parametern wie für Monolagen gefittet werden, wie die schwarzen Kurven in Abbildung 5.20(b) zeigen.

Abschließend lässt sich sagen, dass MoS_2-Doppellagen bei tiefen Temperaturen klare, von Oberflächenadsorbaten ungestörte PL-Spektren mit nur unerheblich geringerer Effizienz als bei Monolagen liefern und zudem zu einem gewissen Grad auch valleyspezifische Auswahlregeln aufweisen. Somit eignen sich zweilagige MoS_2-Flocken vor allem dann zur Untersuchung der optischen Eigenschaften dünner ÜMDs oder gekoppelter Spin-Valley-Effekte, wenn lokalisierte Exzitonen die Messungen in einlagigen Proben massiv erschweren.

5.5.2 PL-Spektroskopie an WS_2-Doppellagen

Abbildung 5.21(a) zeigt PL-Spektren von zweilagigem WS_2 für verschiedene Temperaturen. Wie in MoS_2 liefert die Doppellage ausreichend hohes PL-Signal, etwa um den Faktor 4 geringer als in der Monolage. Bei Raumtemperatur setzt sich das Spektrum aus zwei Peaks zusammen: der A Peak bei etwa 1950 meV und der I Peak um 1785 meV. Einzelne Beiträge von geladenen und ungeladenen Exzitonen zum A Peak können auf Grund der großen Linienbreite nicht identifiziert werden. Während der Ursprung dieses Peaks in der Emission von Photonen an der direkten Bandlücke in einem Übergang vom K Punkt im Leitungsband zum

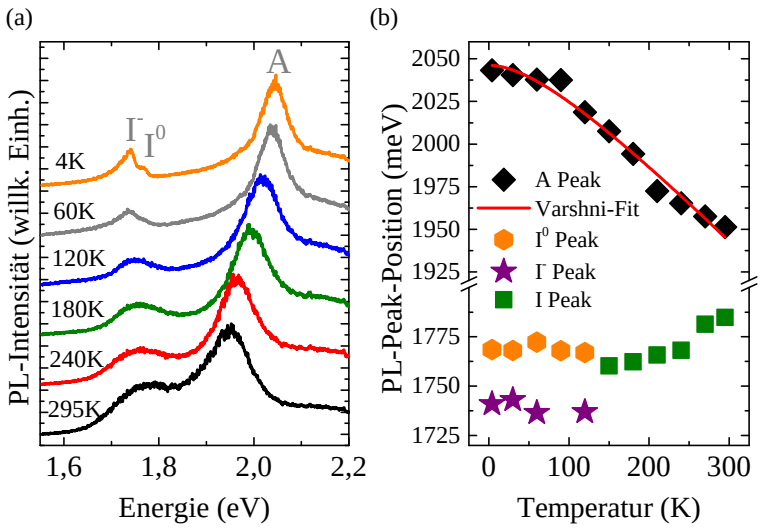


Abbildung 5.21: *(a) PL-Spektren von zweilagigem WS_2 für verschiedene Temperaturen. (b) PL-Peakposition des A (schwarz), I (grün), I^0 (orange) und I^- Peaks (lila) als Funktion der Temperatur. Die rote Kurve ist ein Fit der Daten mit der Varshni-Formel.*

K Punkt im Valenzband entspricht (K→K), stammt der I Peak von der strahlenden Rekombination indirekter Exzitonen [Zha13c]. Die Tatsache, dass der A Peak trotz seiner um fast 200 meV höheren optischen Übergangsenergie intensiver emittiert als der indirekte Peak mag einerseits an der hohen Überschussenergie der Ladungsträger bei der nicht-resonanten Anregung, andererseits an unterschiedlichen Exzitonenbindungsenergien für A und I Peak liegen. Während in Monolagen Exzitonenbindungsenergien für A Exzitonen zwischen 0,3 eV [Che14] und 0,8 eV [Han15] angegeben werden, dürften diese in Doppellagen durch die veränderte dielektrische Umgebung auf etwa 0,15 eV bis 0,3 eV absinken. Die Bindungsenergien der indirekten Exzitonen können 2 bis 3 mal so hoch sein, berücksichtigt man die unterschiedlichen effektiven reduzierten Massen an den den indirekten Übergängen entsprechenden Punkten im k-Raum [Zha13d]. Somit könnten der direkte und der indirekte Übergang energetisch sehr nahe beieinander liegen, addiert man die entsprechende Exzitonenbindungsenergie zu den optisch detektierten Übergangsenergien. Dies könnte die Koexistenz beider Peaks im Spektrum erklären.

Der genaue Ursprung des I Peaks wird ersichtlich, wenn man die Probe abkühlt. Die dazu korrespondierenden Spektren sind in Abbildung 5.21(a) gezeigt. Auch für tiefe Temperaturen bleibt die Linienbreite des A Peaks sehr groß, weshalb eine Entfaltung in X und X^- Peak nicht möglich ist. Hingegen zeigt interessanterweise der indirekte Peak für Temperaturen kleiner als 60 K eine Aufspaltung in zwei Peaks bei 1741 meV und 1768 meV. Diesen werden im Folgenden vorläufig die Bezeichnungen I^- und I^0 verliehen, da sie wahrscheinlich von der strahlenden Rekombination geladener und ungeladener indirekter Exzitonen stammen. Für eine genaue Bestimmung sind allerdings bisher noch ausstehende gateabhängige PL-Messungen an WS_2-Doppellagen notwendig. Jedoch wäre die beobachtete Peakseparation von 27 meV in der erwarteten Größenordnung der Trionenbin-

dungsenergie. In Abbildung 5.21(b) sind die PL-Peakpositionen für alle Peaks gegen die Temperatur aufgetragen. Der A Peak erfährt eine Rotverschiebung mit steigender Temperatur, welche wie in der Monolage mit der Varshni-Formel (Gl. 5.1) beschrieben werden kann. Bei tiefen Temperaturen bis 120 K können I^- und I^0 Peak getrennt voneinander gefittet werden. Die sich dabei ergebenden Peakpositionen bleiben in diesem Bereich konstant. Bei höheren Temperaturen verschmelzen beide Einzelpeaks zum I Peak. Deshalb wird dort die mittlere Peakposition des I Peaks angegeben. Im Gegensatz zum A Peak unterläuft der I Peak einer Blauverschiebung um etwa 25 meV. Zhao et al. konnten dieses Verhalten bei Probentemperaturen von 123 K bis 423 K ebenfalls beobachten und vergleichen es mit DFT-Rechnungen [Zha13d]. Demnach sinkt die Energie des indirekten Übergangs K$\rightarrow$ Γ mit steigender Temperatur, während diejenige des Übergangs $\Lambda \rightarrow \Gamma$ steigt. Der Λ Punkt liegt dabei auf halbem Weg zwischen Γ und K Punkt. Ausschlaggebend für diesen Shift ist die starke Abhängigkeit der indirekten Übergangsenergien von der Gitterkonstante c, das heißt dem Abstand der beiden Einzellagen, welcher mit kleiner werdender Temperatur abnimmt. Die Zustände an Γ und Λ Punkt werden unter anderem auch von Schwefel-p-Orbitalen gebildet und sind somit sehr sensitiv auf die Umgebung. Die beiden Lagen einer Doppellage sind bei tiefen Temperaturen sehr stark aneinander gekoppelt, während bei sehr hohen Temperaturen die Lagen so weit voneinander entfernt wären, dass sie sich wie zwei entkoppelte Monolagen verhalten würden. In diesem Falle würde auch ein Übergang von einem indirekten zu einem direkten Halbleiter erwartet werden.
Aus den experimentellen Daten geht hervor, dass das in den PL-Spektren beobachtete indirekte Exziton von einem $\Lambda \rightarrow \Gamma$-Übergang herrührt. Indirekte Exzitonen in ÜMDs sind vor allem auch hinsichtlich ihrer bislang unbekannten Bindungsenergien und Bohrradii sehr interessant. Durch die hier erstmals festgestellten schmalen Linienbreiten und die Aufspaltung in I^- und I^0 Peak bei tiefen Temperaturen eignen sich derartige Proben beispielsweise hervorragend zur Untersuchung ihrer Spin-Eigenschaften oder auch für Magneto-PL-Messungen, in denen mehr Information über ihre exzitonische Struktur gewonnen werden könnte.

Kapitel 6

Zeitaufgelöste PL-Messungen an ÜMD-Monolagen

Im vorangegangenen Kapitel wurde bereits gezeigt, dass in einlagigem MoS_2 und WS_2 erfolgreich eine Valleypolarisation initialisiert werden kann. Eine zentrale Frage ist dabei, wie lange eine solche Polarisation im Kristall leben kann. Anfängliche statische Experimente sagen sehr lange Valleylebensdauern im Bereich von Nanosekunden voraus [Mak12], da der Valleyindex auf Grund der hohen Spin-Bahn-Aufspaltung im Valenzband äußerst stabil sein sollte [Xia12]. Außerdem deutet darauf auch der hohe Polarisationsgrad in zeitintegrierten PL-Messungen hin [Sal12, Jon13], vorausgesetzt die photolumineszente Lebensdauer der Exzitonen und Trionen ist lang genug. Deshalb ist auch eine Kenntnis der PL-Dynamik in einlagigen ÜMDs von großem Interesse. Zum Materialsystem MoS_2 gibt es zu dieser Thematik bereits einige Veröffentlichungen. Es werden Lebensdauern von wenigen ps bei tiefen Temperaturen angegeben [Kor11], der Valleypolarisationsgrad bleibt im beobachtbaren Zeitfenster nahezu konstant [Lag14]. Ähnliche Werte wurden in WSe_2 [Wan14a] und $MoSe_2$ [Wan15c] gemessen, wo Exziton und Trion getrennt voneinander analysiert werden können. Dagegen sind für einlagiges WS_2 noch keine Daten bekannt.

Im Folgenden soll deshalb ausschließlich auf die PL- und Valleypolarisationsdynamik in WS_2-Monolagen eingegangen werden. Gemessen werden können diese Aspekte mittels zeitaufgelöster PL-Spektroskopie (TRPL), wie in Abschnitt 4.4 beschrieben.

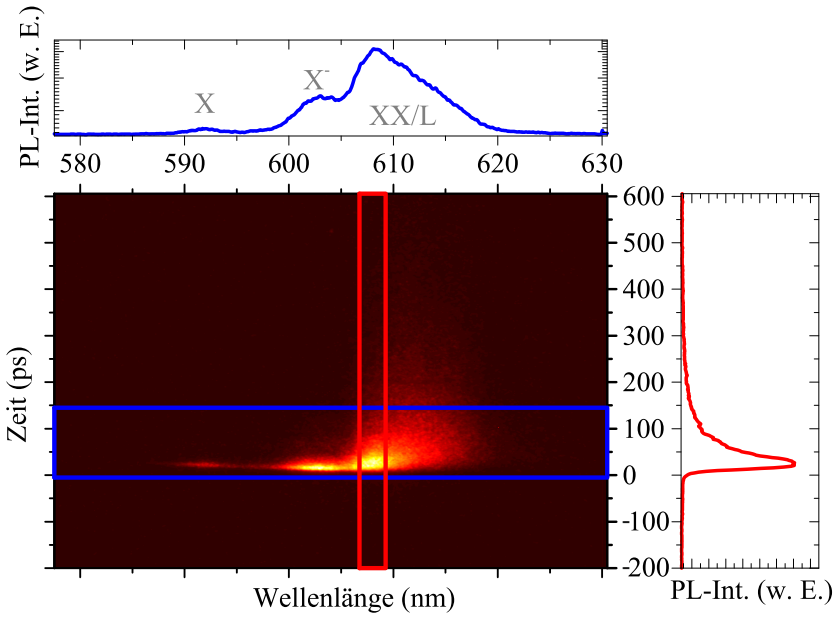


Abbildung 6.1: *Falschfarbenplot der PL-Intensität einer Monolage WS_2 bei 4 K als Funktion der Wellenlänge (x) und der Zeit (y). Die Helligkeit der Pixel skaliert dabei direkt mit der PL-Intensität. Der obere (rechte) kleine Graph stellt ein horizontales (vertikales) Profil dar, gemittelt über den im Falschfarbenplot blau (rot) eingerahmten Bereich.*

6.1 PL-Dynamik exzitonischer Anregungen in einlagigem WS_2

Abbildung 6.1 zeigt einen Falschfarbenplot der PL-Intensität einer einlagigen WS_2-Flocke in Abhängigkeit der Wellenlänge und der Zeit. Die Probe wurde dabei mit dem gepulsten fs-Laser bei einer Temperatur von 4 K mit einer Energie von 2200 meV und einer Leistungsdichte von 38 $kWcm^{-2}$ angeregt. Aus dem Plot können zur besseren Auswertung horizontale und vertikale Profile extrahiert werden. So gibt der blaue Kasten im Falschfarbenplot beispielsweise den Bereich an, über den integriert wird, um das in derselben Abbildung oben gezeigte Wellenlängenprofil zu erhalten. Dieselbe Prozedur wird auch für zeitliche Profile angewandt, wie im rechten Nebengraphen gezeigt. Der Mittelungsbereich ist dabei im Falschfarbenplot rot umrandet. Für alle folgenden TRPL-Kurven wird über etwa 5 meV um die entsprechende Resonanz gemittelt.

Wie schon aus Abbildung 6.1 ersichtlich, nimmt die Lebensdauer von X Peak hin zu den lokalisierten Exzitonen mit steigender Wellenlänge zu. Deutlich wird dies aus den in Abbildung 6.2 gezeigten und für die verschiedenen exzitonischen Peaks extrahierten Zeitprofilen. Bei der Anregung mit dem Laser um 0 ps herum steigt zunächst die PL-Intensität innerhalb der Antwortzeit der Streak-Kamera an, um danach über einen deutlich längeren Zeitraum kontinuierlich abzunehmen. Für neutrale Exzitonen (siehe Abb. 6.2(a)) kann die zeitliche Abnahme der PL-

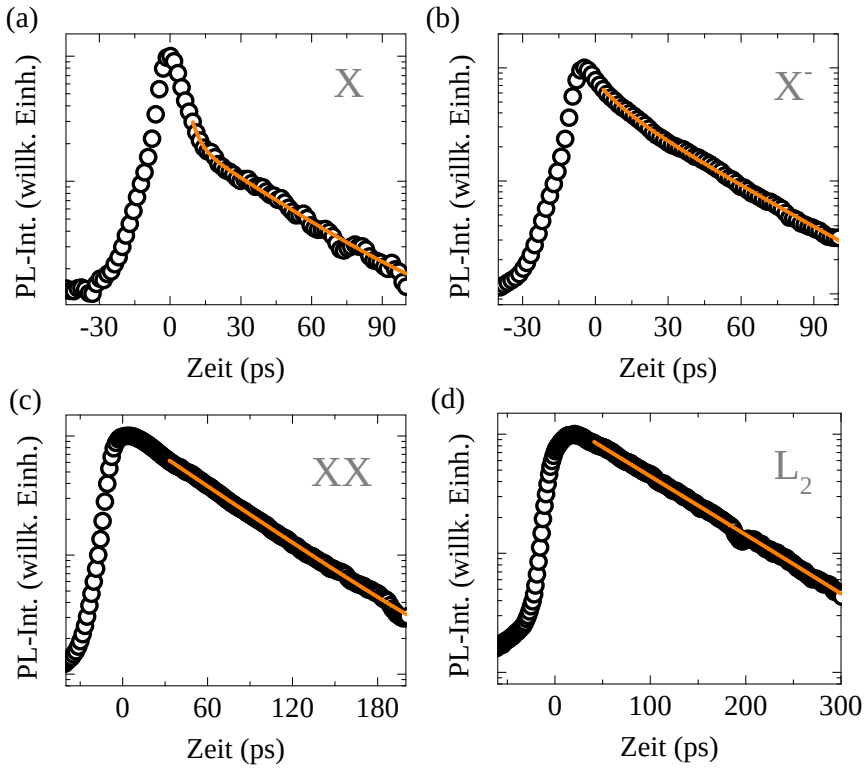


Abbildung 6.2: *TRPL-Kurven für einlagiges WS_2 bei 4 K in einfach logarithmischer Darstellung für Exzitonen (a), Trionen (b), Biexzitonen (c) und lokalisierte Exzitonen (d). Die orangen Kurven stellen im Falle von (a) und (b) einen biexponentiellen, im Falle von (c) und (d) einen monoexponentiellen Fit der experimentellen Daten dar. Zu beachten sind auch die im Vergleich zu (a) und (b) betrachteten längeren Zeitfenster in (c) und (d).*

Intensität mit einem biexponentiellen Zerfall $I(t) = A_1 \cdot \exp(-\frac{t_1}{t}) + A_2 \cdot \exp(-\frac{t_2}{t})$ modelliert werden, wobei $I(t)$ die zeitabhängige PL-Intensität, A_1 und A_2 die Amplituden und t_1 bzw. t_2 die Zerfallszeiten bezeichnen. Der Fit der Messdaten liefert $t_1 = (3,1 \pm 0,5)\,\mathrm{ps}$ und $t_2 = (34 \pm 1)\,\mathrm{ps}$. Eine Thermalisierung der mit Überschussenergie angeregten Exzitonen ist aus den Daten weder ersichtlich noch erwartet, da dieser Prozess auf der Zeitskala von mehreren hundert fs stattfinden sollte [Dan15, Nie14]. Das Trion ist, in qualitativem Unterschied zu Trionen in GaAs-Quantentrögen [San00], insgesamt etwas langlebiger als das Exziton (vgl. Abb. 6.2(b)), ähnlich wie auch in WSe_2 [Wan14a] und $MoSe_2$ [Wan15c]. Die Kurve lässt sich wiederum mit einem biexponentiellen Zerfall mit Zeitkonstanten $t_1 = (5,2 \pm 0,5)\,\mathrm{ps}$ und $t_2 = (34 \pm 1)\,\mathrm{ps}$ wiedergeben, in Übereinstimmung mit den Exzitonenlebensdauern. Der Unterschied im zeitlichen Profil von X und X^- liegt im Verhältnis der Amplituden des biexponentiellen Zerfalls: dominiert für das Exziton klar A_1, so gewinnt A_2 im Falle von Trionen an Bedeutung.

Die Zeiten t_1 sind vergleichbar mit der sehr kurzen PL-Lebensdauer in anderen ÜMD-Monolagen [Kor11, Wan14a, Wan15c] und liegen - unter Berücksichtigung

der limitierten zeitlichen Auflösung des Streak-Kamera-Setups - im Bereich der für ÜMDs erwarteten strahlenden Rekombinationszeiten [Wan16, Moo15a]. In MoS_2 und $MoSe_2$ rekombiniert die gesamte Exzitonenpopulation innerhalb weniger ps, Trionen zerfallen monoexponentiell mit einer Zeitkonstante von 12 ps [Wan15c]. Hingegen wurde in WSe_2 kürzlich auch ein biexponentieller Zerfall des PL-Signals für X und X^- Peak berichtet [Mit15b]. Die im vorliegenden Experiment für WS_2 bestimmte Zeit $t_2 = (34 \pm 1)$ ps ist vergleichbar zu der in WSe_2 gemessenen von (45 ± 5) ps [Mit15b]. Dort wird diese Zeit mit einem Transfer von Exzitonen aus einem dunklen Reservoir optisch inaktiver Defektzustände in Verbindung gebracht. Begründet wird dies mit einer Sättigung der Amplitude des langen Zerfalls bei hohen Leistungen. Auch im WS_2 zeigt sich dieser Trend, hierbei sei jedoch auf den folgenden Abschnitt über leistungsabhängige TRPL-Messungen verwiesen.
Biexzitonen in einlagigem WS_2 zerfallen monoexponentiell mit einer Zeitkonstante von (54 ± 2) ps (vgl. Abb. 6.2(c)). Dieser Wert liegt in derselben Größenordnung wie die Lebensdauer für Biexzitonen in WSe_2 [You15]. Im Vergleich zum Exziton erhöhte Lebensdauern für Biexzitonen wurden zum Beispiel auch in (Zn,Cd)Se/ZnSe-Quantentrögen beobachtet [Spi97]. Basierend auf einem Modell von Kim et al. [Kim94] und You et al. [You15] hängen die Lebensdauern von Exziton und Biexziton direkt zusammen. Die Bildungswahrscheinlichkeit für Biexzitonen hängt dabei quadratisch von der Exzitonenzahl N_X ab. Das Modell von Kim et al. [Kim94] und You et al. [You15] muss im vorliegenden Fall erweitert werden um den Ladungsträgertransfer und Rücktransfer in ein bzw. von einem dunklen Reservoir mit dunkler Exzitonenzahl N_{DR} und Raten γ_{DR} bzw. γ_{RT}, sowie um die nicht-strahlende Rekombination der dunklen Exzitonen mit Rate Γ_{DE} (die Implementierung einer Rekombination über Exziton-Exziton-Annihilation, welche quadratisch von N_{DR} abhängt, führt zu keiner guten Reproduktion der experimentellen Daten). Die Exzitonen bzw. Biexzitonen werden anfänglich mit einer Gauß-förmigen Generationsfunktion $G'(t)$ ($G(t)$) gebildet. Damit ergibt sich folgendes gekoppeltes Ratengleichungssystem zur Beschreibung der Exzitonen und Biexzitonendynamik:

$$\frac{\partial N_X}{\partial t} = G(t) - \Gamma_X N_X + \Gamma_{XX} N_{XX} - 2\beta N_X^2 + \gamma_{RT} N_{DR} - \gamma_{DR} N_X, \tag{6.1}$$

$$\frac{\partial N_{XX}}{\partial t} = G'(t) - \Gamma_{XX} N_{XX} + \beta N_X^2, \tag{6.2}$$

$$\frac{\partial N_{DR}}{\partial t} = \gamma_{DR} N_X - \gamma_{RT} N_{DR} - \Gamma_{DE} N_{DR}, \tag{6.3}$$

mit der Biexzitonendichte N_{XX}, der Biexzitonen-Bildungsrate β und den Zerfallsraten Γ_X und Γ_{XX} für Exzitonen und Biexzitonen, welche strahlende und

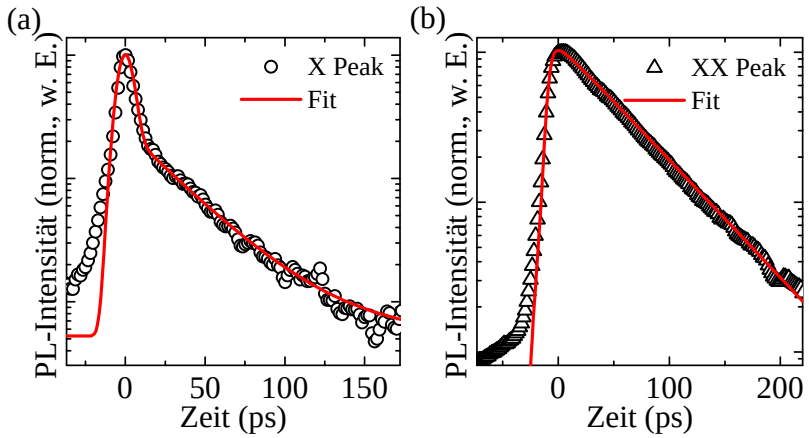


Abbildung 6.3: *TRPL-Kurven für einlagiges WS_2 bei 4 K für Exzitonen (a) und Biexzitonen (b). Die roten Kurven stellen einen Fit der experimentellen Daten basierend auf einem Ratengleichungsmodell nach Gleichungen 6.1, 6.2 und 6.3 dar.*

nicht-strahlende Komponenten einschließen. Hiermit können die experimentellen TRPL-Kurven für den X und den XX Peak sehr gut modelliert werden, wie in Abbildung 6.3 gezeigt. Die simulierten Kurven wurden normiert, um mit den normierten experimentellen Kurven vergleichbar zu sein. Alle Parameter blieben für beide Fits unverändert. Mit den Werten $\Gamma_X = 4\,\mathrm{ps}^{-1}$, Γ_{XX} =0,0181 ps^{-1}, Γ_{DE} =0,018 ps^{-1}, β =0,32 ps^{-1}, γ_{DR} =7,5 ps^{-1} und γ_{RT} =0,035 ps^{-1} ergibt sich die beste Übereinstimmung von Modell und Experiment. Die Lebensdauer Γ_X^{-1} der Exzitonen liegt mit 250 fs im Bereich der strahlenden Rekombinationszeit anderer ÜMD-Monolagen [Poe15, Moo15a]. Biexzitonen weisen eine Zerfallskonstante von $\Gamma_{XX}^{-1} = 55\,\mathrm{ps}$ auf, was sehr gut mit der aus einem monoexponentiellen Fit der Daten erhaltenen Lebensdauer übereinstimmt. Der extrem schnelle Transfer der Exzitonen in das dunkle Reservoir ($\sim$ 130 fs) und der viel langsamere, auf einer Zeitskala von mehreren zehn ps ablaufende Rücktransfer hieraus deuten darauf hin, dass die dunklen Zustände energetisch günstiger als die hellen sind. Ähnliche Beobachtungen wurden kürzlich in zeitintegrierten temperaturabhängigen PL-Messungen an WSe_2-Monolagen gemacht [Aro15, Wit15b, Hua16] und mit der negativen Spinaufspaltung im Leitungsband für Wolfram-haltige ÜMDs in Verbindung gebracht [Kor15]. Dabei ist die PL-Intensität der Exzitonen und Trionen bei höheren Temperaturen deutlich erhöht auf Grund des Anstiegs des Fermi-Niveaus hin zur Energie der hellen Zustände und der damit verbundenen Abschwächung des Zerfalls heller Exzitonen bzw. Trionen in dunkle Zustände.

Lokalisierte Exzitonen besitzen, wie auch in WSe_2-Monolagen [Wan14a], die höchste Lebensdauer aller Anregungen im WS_2. Extrahiert man das Zeitprofil in der Energieregion um den L_2 Peak herum, wie in Abb. 6.2(d) gezeigt, so kann man

die erhaltene Kurve mit einem einfachen exponentiellen Zerfall mit einer Zeitkonstante von (88 ± 3) ps fitten.
Alle aus TRPL-Messungen bei 4 K und einer Anregungsleistung von 5,3 kWcm^{-2} erhaltenen Lebensdauern sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

	X	X^-	XX	L_2
t_1 (ps)	$(3,1 \pm 0,5)$	$(5,2 \pm 0,5)$	(54 ± 2)	(88 ± 3)
t_2 (ps)	(34 ± 1)	(34 ± 1)	-	-

Tabelle 6.1: *Lebensdauern für Exzitonen (X), Trionen (X^-), Biexzitonen (XX) und lokalisierte Exzitonen (L_2) in einlagigem WS_2, bestimmt aus mono- und biexponentiellen Fits der TRPL-Kurven bei 4 K und einer Leistungsdichte von 5,3 kWcm^{-2}.*

6.2 Leistungsabhängigkeit der PL-Dynamik

Abbildung 6.4(a) zeigt TRPL-Kurven des Trions für verschiedene Anregungsleistungen. Die entsprechenden Exzitonen-Zerfallskurven weisen dieselben Charakteristika auf (hier nicht gezeigt). Auffallend ist dabei, dass die Exzitonen bzw. Trionen bei höherer Leistung scheinbar kürzer leben. Dies manifestiert sich auch in einer Abnahme der Amplitude A_2 des langlebigeren Zerfalls in diesem Leistungsbereich. Interpretiert werden kann jenes Verhalten folgendermaßen: im ersten Schritt werden Exzitonen bzw. Trionen angeregt, welche in der Folge entweder strahlend rekombinieren oder auf defektbasierte Zustände relaxieren. Die langlebige Komponente des biexponentiellen Zerfalls rührt dann von einem Rücktransfer aus diesem optisch dunklen Reservoir her [Mit15b]. Bei hohen Leistungsdichten werden diese Defektzustände abgesättigt, folglich sinkt auch die entsprechende Amplitude A_2, betrachtet man wie hier normierte Kurven (siehe Einschub in Abb. 6.4(a)). Die vergleichsweise geringen Werte von A_2 bei niedrigen Leistungen deuten darauf hin, dass die Exzitonen bzw. Trionen eine gewisse Energie benötigen, um in die optisch dunklen Zustände streuen zu können.
Die Lebensdauern bleiben für Trionen und lokalisierte Exzitonen über den gesamten untersuchten Leistungsbereich relativ konstant (vgl. Abb. 6.4(b)). Exzitonen zerfallen meist innerhalb weniger ps, die langlebige Komponente kommt nur bei Leistungen zwischen 5,3 kWcm^{-2} und 9,3 kWcm^{-2} zum Tragen, dort wo auch bei Trionen die entsprechende Amplitude A_2 am intensivsten ist. Interessanterweise nimmt die XX/L_1 Lebensdauer von etwa $120 - 180$ ps für geringe Leistungen bis 2 kW/cm^{-2} auf etwa 55 ps bei höheren Leistungsdichten ab, begleitet von einer leichten spektralen Rotverschiebung des Peaks. Bereits in statischen PL-

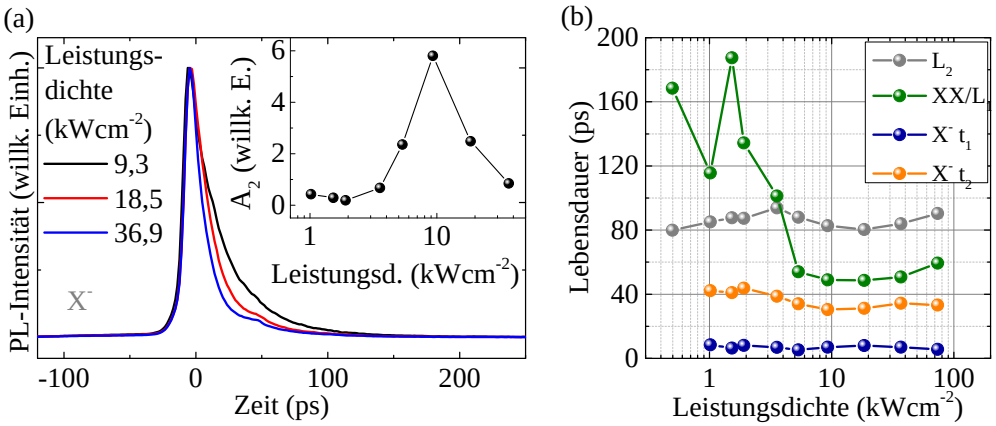


Abbildung 6.4: *(a) TRPL-Kurven von Trionen bei 4 K für verschiedene Leistungsdichten. Der eingebettete Graph zeigt die Amplitude A_2 der langlebigen Komponente des biexponentiellen Zerfalls als Funktion der Leistungsdichte. (b) Lebensdauern des L_2, des XX/L_1 und der zwei Komponenten des X^- Peaks als Funktion der Anregungsleistungsdichte. Die Lebensdauern ergeben sich aus exponentiellen Fits der entsprechenden TRPL-Kurven.*

Messungen wurde festgestellt, dass der XX/L_1 Peak aus einer spektralen Überlagerung von lokaliserten Exzitonen (L_1), dominant bei niedrigen Leistungen, und Biexzitonen (XX), welche das Spektrum bei hohen Anregungsdichten bestimmen, besteht [Ple15c]. Infolgedessen können Lebensdauern von $120 - 180$ ps der L_1 Emission und Zeitkonstanten um 55 ps der XX Emission zugeordnet werden. Die im Vergleich zu Ref. [Ple15c] leicht geringeren nötigen Leistungsdichten zur Erzeugung von Biexzitonen ergeben sich aus der gepulsten Anregung in TRPL-Experimenten.

6.3 Valley-Dynamik in einlagigem WS_2

Wie in Abschnitt 5.2.2 bereits gezeigt, lässt sich in WS_2 eine Valleypolarisation generieren. Hier soll nun untersucht werden, ob deren Dynamik mit Hilfe von TRPL auflösbar ist. Abbildung 6.5(a) zeigt TRPL-Kurven des X^- Peaks, welche mit ko- und kontrazirkular polarisierter Anregung und Detektion bei 4 K und einer Leistungsdichte von 18,5 $\mathrm{kWcm^{-2}}$ aufgenommen wurden. Gleich bei der Anregung baut sich eine hohe Zirkularpolarisation von etwa 50% auf, wie aus Abbildung 6.5(b) ersichtlich. Danach sinkt P_{circ} innerhalb weniger zehn ps auf fast 0%. Dieses Verhalten kann durch einen monoexponentiellen Zerfall mit einer Zeitkonstante τ_{circ} von (11 ± 1) ps beschrieben werden. Exzitonen verhalten sich sehr ähnlich, allerdings ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis dort deutlich schlechter (hier nicht gezeigt).

Eine Erklärung für die vergleichsweise schnelle Valleydepolarisierung stellt die De-

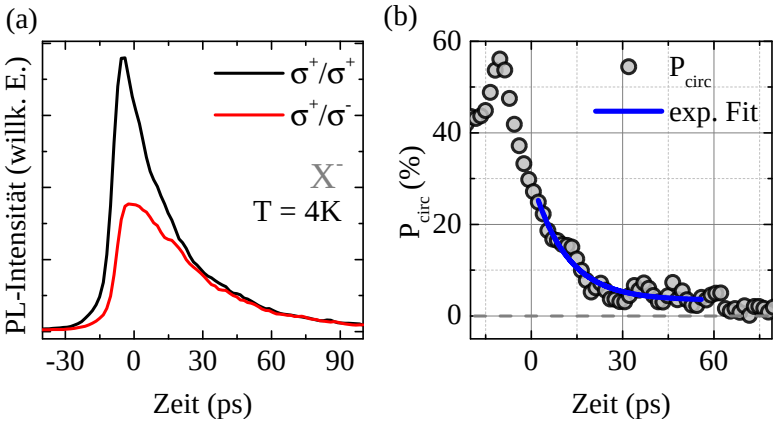


Abbildung 6.5: *(a) Helizitätsaufgelöste TRPL-Kurven des X^- Peaks bei 4 K. (b) Aus (a) erhaltener P_{circ} als Funktion der Zeit. Die blaue Kurve stellt einen monoexponentiellen Fit der Daten dar.*

phasierung eines valleypolarisierten Ensembles auf Grund des D'yakonov-Perel'-Mechanismus dar (vgl. Abschnitt 2.9). In einlagigen ÜMDs kann die langreichweitige Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung zu einer Mischung der beiden Valley-Zustände führen [Yu14b, Gla14]. Der Valleyindex präzediert dabei um ein durch die Austauschwechselwirkung hervorgerufenes effektives Magnetfeld $\mathbf{\Omega_K}$. Die Präzessionsfrequenz ω_p ist proportional zum Impuls der Exzitonen: $\omega_p \propto \hbar\mathbf{K}$ [Yu14b]. Regt man das System somit mit hoher Leistungsdichte an, so haben die Exzitonen eine breite Verteilung an kinetischen Energien und ihre Valleyindizes präzedieren um viele verschiedene $\mathbf{\Omega_K}$. Dies bedeutet eine schnellere Dephasierung des Ensembles als bei niedrigeren Anregungsleistungen. Ein derartiges Verhalten wurde bereits in leistungsabhängigen TRPL-Messungen in WSe_2 beobachtet [Mit15b]. Um möglichst langlebige Valleypolarisationen zu erhalten, müssen die Exzitonen also möglichst "kalt" sein, das bedeutet eine geringe mittlere kinetische Energie haben. Die im TRPL-Experiment verfügbaren Anregungsleistungen im Bereich $kWcm^{-2}$ sind hierfür zu hoch, auch die hochenergetische nicht-resonante Anregung ist nicht förderlich. In TRKR-Messungen mit Makrofokus und Leistungsdichten von mehreren zehn Wcm^{-2} hingegen sind die messbaren Valleylebensdauern hauptsächlich von der strahlenden Rekombination begrenzt, was eine hohe Stabilität des Valleyindexes bei niedrigen Dichten impliziert. Für die Beschreibung dieser Messungen sei auf Kapitel 9 verwiesen.

Kapitel 7

Optische Untersuchung künstlich gestapelter ÜMD-Monolagen

Nachdem in den beiden vorangegangenen Kapiteln einzelne ÜMD-Monolagen mit Hilfe von statischer und zeitaufgelöster PL charakterisiert wurden, sollen in diesem Kapitel Systeme aus zwei künstlich aufeinandergestapelten Lagen untersucht werden. Da zwei Schichten nur über die schwache van der Waals-Wechselwirkung aneinander koppeln, ist es möglich, künstliche Kristallstapel herzustellen und deren neuartige optische Eigenschaften zu charakterisieren. Wichtige Parameter sind dabei einerseits die Wahl der zu kombinierenden Materialen, anderseits eröffnet sich auch die für konventionelle Materialsysteme unrealisierbare Möglichkeit, den Stapelwinkel zwischen zwei ÜMD-Monolagen frei zu wählen.
In diesem Kapitel werden zunächst homogene künstliche MoS_2-Stapel näher untersucht, gefolgt von MoS_2/WS_2-Heterostrukturen.

7.1 Künstliche MoS_2-Doppellagen

Wie in Abschnitt 5.5 thematisiert, hat die Interlagenwechselwirkung einen großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der ÜMDs. So ist sie beispielsweise auch verantwortlich für den Übergang von einer indirekten zu einer direkten Bandlücke in dünnen ÜMDs [Leb09, Spl10, Mak10]. Im Folgenden soll mittels Raman-, SHG- und PL-Spektroskopie untersucht werden, wie stark zwei MoS_2-Monolagen aneinander gekoppelt sind, wenn man die atomar dünnen Schichten künstlich aufeinander stapelt, und ob Effekte wie zum Beispiel die Valleypolarisation dort weiterhin beobachtbar sind. Die hier präsentierten Ergebnisse wurden in [Ple15b] veröffentlicht. Die Beschreibung ist der Veröffentlichung nachempfunden.

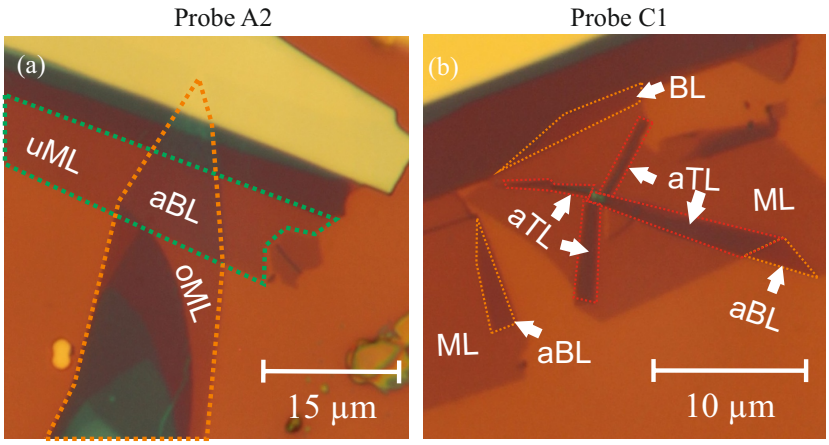


Abbildung 7.1: *Lichtmikroskopbilder der Proben A2 (a) und C1 (b). Die Umrisse der beiden aufeinander gestapelten Monolagen in (a) sind durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet. oML (uML) bezeichnet dabei die obere (untere) Monolage, aBL die künstliche Bilage. In (b) sind die 2H-gestapelte natürliche Bilage (BL) und die durch Faltungen entstandenen aBLs und künstlichen Trilagen markiert (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple15b]).*

7.1.1 Raman-Spektroskopie

Abbildung 7.1 zeigt Lichtmikroskopbilder der Proben A2 (a) und C1 (b). Probe A2 besteht aus einer MoS_2-Flocke mit einlagigem Bereich (uML), auf welche mit Hilfe des deterministischen Transfers eine weitere MoS_2-Flocke gestempelt wurde. Man findet somit eine künstliche Bilage (aBL), sowie einen mit einer Monolage überdeckten paarlagigen Bereich auf dieser Probe. Bei der Exfoliation der Probe C2 auf den Gelfilm entstanden zufällig Falten innerhalb der Monolage, welche auch nach dem Transfer auf das Si/SiO_2-Substrat weiterhin intakt blieben. An den Rändern einfach zurückgeklappte Monolagen stellen künstliche Doppellagen (aBL) dar, während die im Innenbereich der Monolage entstandenen Falten als künstliche Trilagen (aTL) betrachtet werden können. Auf C1 befindet sich außerdem noch eine natürliche 2H-gestapelte Bilage (BL).

Zunächst sollen beide Proben mit Hilfe von Raman-Spektroskopie charakterisiert werden. In Abbildung 7.2(a) und (d) sind Falschfarbenkarten der Raman-Intensität der A_{1g}/A' Mode zu sehen. Beide Plots geben die Topographie der jeweiligen Flocke deutlich wieder. aBL- und aTL-Bereiche weisen eine höhere Raman-Intensität als die einlagigen Regionen auf. In Probe A2 erkennt man außerdem eine reduzierte Intensität in einem vierlagigen Bereich welcher von einer zusätzlichen Monolage bedeckt ist. Auf Grund von Interferenzeffekten ist eine maximale Raman-Intensität für 4 Lagen zu erwarten [Li12], die Bedeckung mit einer weiteren MoS_2-Schicht hat eine Reduktion der Intensität zur Folge. In Probe C1 haben die oberen beiden Falten vergleichsweise geringe Breiten, welche im Bereich der

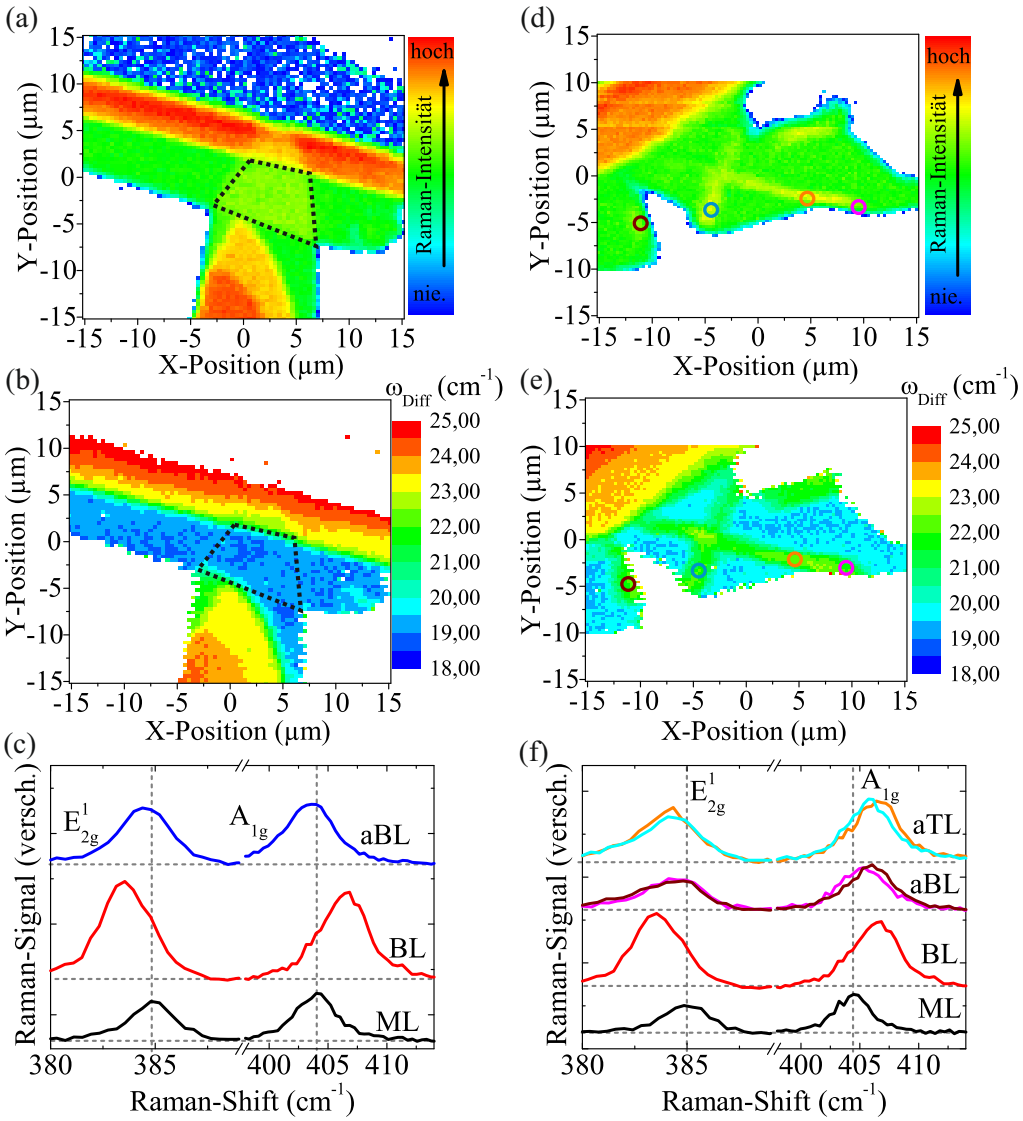


Abbildung 7.2: *(a) Falschfarbenplot der A_{1g} Raman-Intensität in Probe A2. (b) Falschfarbenplot der Frequenz ω_{diff} der Differenz der Raman-Moden $A_{1g} - E^1_{2g}$ in Probe A2. Die schwarz gepunktete Umrandung in (a) und (b) gibt den aBL-Bereich an. (c) Raman-Spektren der ML und aBL-Bereiche. Zum Vergleich ist auch ein BL-Spektrum, gemessen auf Probe C1, gezeigt. (d) Falschfarbenplot der A_{1g} Raman-Intensität in Probe C1. (e) Falschfarbenplot der Frequenz ω_{diff} der Differenz der Raman-Moden $A_{1g} - E^1_{2g}$ in Probe C1. Die mit farbigen Kreisen markierten Bereiche in (d) und (e) zeigen die Messpositionen für die entsprechenden in (f) in den jeweiligen Farben dargestellten Raman-Spektren. (f) Raman-Spektren der ML, BL, aBL und aTL Bereiche in Probe C1 (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple15b]).*

Laserspotgröße liegen. Infolgedessen sind sie auf Grund von räumlichen Mittelungseffekten im Falschfarbenplot weniger gut zu erkennen als die unteren beiden aTLs.

Betrachtet man die Frequenzdifferenzen $A_{1g}/A' - E^1_{2g}/E'$ (ω_{diff}), dargestellt in den Falschfarbenkarten in Abbildung 7.2(b) und (e), so fallen große Unterschie-

de zwischen beiden Proben auf: während in Probe A2 die aBL-Region dasselbe ω_{diff} aufweist wie die Monolage, haben in Probe C1 alle aBL- und aTL-Bereiche eine höhere Frequenzdifferenz als die Monolage, weshalb in der entsprechenden Falschfarbenkarte die Topographie der Flocke widergespiegelt ist. Ein direkter Vergleich der Ramanspektren für einzelne Messpunkte auf beiden Proben findet sich in Abbildung 7.2(c) und (f). Bei Probe A2 ist, verglichen mit der Monolage, eine leichte Rotverschiebung beider Moden um weniger als $0{,}5\,\mathrm{cm}^{-1}$ für aBL zu erkennen. Dies steht in deutlichem Kontrast zur natürlichen Doppellage (rotes Spektrum in Abb. 7.2(c) und (f)), wo die A_{1g} Mode um $2{,}5\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu höheren und die E^1_{2g} um $1\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu niedrigeren Wellenzahlen schiebt. Es deutet auf eine merklich reduzierte Interlagenkopplung in der aBL-Region von Probe A2 hin. Die dort beobachtete Rotverschiebung lässt sich vermutlich auf eine veränderte dielektrische Abschirmung in der aBL zurückführen, welche weniger sensitiv auf die kristallographische Orientierung der beiden aufeinander gestapelten Monolagen ist als beispielsweise die van der Waals-Kräfte. Im Probe C1 verschieben A_{1g} und E^1_{2g} in aBL- und aTL-Regionen analog zur 2H-gestapelten BL, jedoch sind die Shifts weniger ausgeprägt, was auf eine zur BL leicht reduzierte aber gleichwohl stärkere Interlagenkopplung als in Probe A2 hindeutet.

Aus Abbildung 7.2(f) geht hervor, dass die A_{1g} Mode sensitiver auf die Interlagenkopplung ist als die E^1_{2g} Mode. Dies ist ersichtlich aus den Variationen der A_{1g} Modenpositionen für Messpositionen auf mit unterschiedlichem Winkel gestapelten aBLs und aTLs bei gleichzeitiger Invarianz der E^1_{2g} Mode.

Die an Hand der hochenergetischen A- und E-Ramanmoden gewonnenen Erkenntnisse decken sich qualitativ mit weiteren, aus CVD-gewachsenem MoS_2 produzierten Stapeln erhaltenen [Van14, Liu14, Hua14]. Jedoch ist ein Vergleich von mechanisch exfoliierten und CVD-gewachsenen Proben nur eingeschränkt möglich, wie in Abschnitt 5.4 und Ref. [Ple14] beschrieben.

Weitere Informationen über die Stärke der Interlagenkopplung können auch aus der Betrachtung niederenergetischer Ramanmoden erhalten werden. Derartige Messungen erlauben die Beobachtung von Scher- und Atmungsschwingungen zwischen benachbarten Lagen. Auf Grund der van der Waals-Wechselwirkung besitzen sie eine sehr geringe Frequenz. In Monolagen sind diese Moden abwesend, in mehrlagigen Proben hängt ihre Frequenz stark von der Lagenzahl ab [Tan12, Ple12b, Zha13a, Zha13c]. Im vorliegenden Versuchsaufbau werden die Raman-Moden in gekreuzter Polarisation detektiert, um das Laserlicht im Spektrum zu unterdrücken und um Moden bis minimal $15\,\mathrm{cm}^{-1}$ messen zu können. Auf Grund der Raman-Auswahlregeln sind in gekreuzter Polarisation nur Scher-

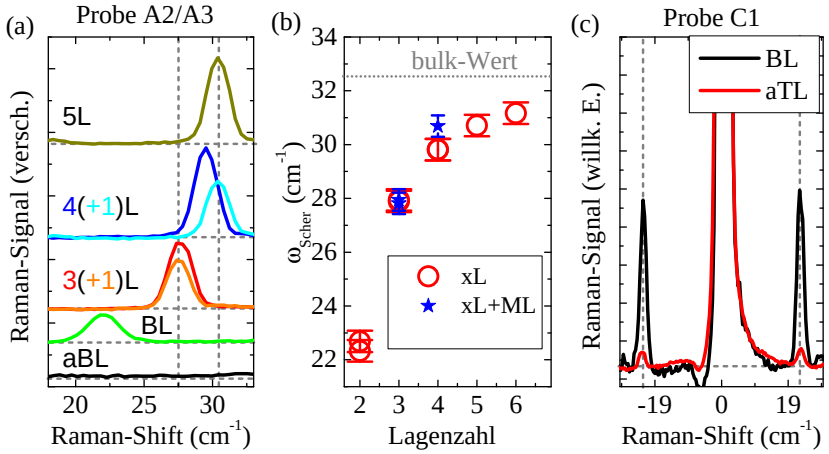


Abbildung 7.3: *(a) Niederfrequente Raman-Spektren, gemessen an verschiedenen Positionen auf Proben A2 und A3. Die orange (3(+1)L) und hellblaue (4(+1)L) Kurve bezeichnen Messungen auf einem 3- bzw. 4-lagigen Bereich, welcher von einer zusätzlichen Monolage bedeckt ist. (b) Frequenz der Schermode als Funktion der Lagenzahl. Kreise symbolisieren dabei Messungen auf natürlich gestapelten Proben, Sterne Messungen auf paarlagigen Bereichen mit zusätzlicher Monolage. (c) Raman-Spektren einer BL- und einer aTL-Region auf Probe C1 (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple15b]).*

schwingungen E^2_{2g}/E'' zu beobachten, von welchen nur die hochenergetischste eine zur Detektion ausreichende Intensität aufweist. Die Moden-Position verschiebt mit steigender Lagenzahl hin zu höheren Frequenzen. Abbildung 7.3 fasst die Ergebnisse der niederfrequenten Ramanspektroskopie zusammen: in den Proben A2 und A3 (Probenbild hier nicht gezeigt) verhält sich die Schermode für paarlagige Bereiche wie erwartet. Die Moden-Positionen stimmen mit den in der Literatur berichteten überein [Ple12b, Zha13a]. Der aBL-Bereich zeigt jedoch keine Schermode. In von einer zusätzlichen Monolage bedeckten mehrlagigen Bereichen nimmt meist die Raman-Intensität leicht ab, die Frequenz bleibt jedoch unverändert. Einzige Ausnahme ist ein Messspot auf einer bedeckten vierlagigen Probe (hellblaues Spektrum in Abb. 7.3(a)), wo die Interlagenkopplung so stark zu sein scheint, dass die Modenfrequenz derjenigen einer fünflagigen Flocke entspricht, deren Intensität jedoch im Vergleich dazu gemindert ist.

In Probe C1 tritt die E^2_{2g}/E'' Mode in aBL- und fast allen aTL-Regionen ebenfalls nicht auf. In einem kleinen Bereich der linken oberen Doppelfalte (vgl. Abb. 7.1(b)) jedoch kann ein schwaches Signal mit einer zu einer 2H-gestapelten Bilage korrespondierenden Frequenz gefunden werden (rotes Spektrum in Abb. 7.3(c)). Da die betrachtete Falte größer als der Laserspot ist, zeugt dies von einer erhöhten Interlagenkopplung in nur einem Teil der aTL.

Die Messungen an niederenergetischen Ramanmoden zeigen, dass die Schermode

E_{2g}^2/E'' stark sensitiv auf die Interlagenkopplung ist, und sich dadurch nicht dazu eignet, den Grad einer teilweisen Entkopplung zweier Lagen zu messen.

7.1.2 SHG-Mikroskopie

Wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, können mit Hilfe von SHG-Mikroskopie die kristallographischen Orientierungen einzelner Monolagen bestimmt werden[1]. Sind Anregungs- und Detektionspolarisation parallel zueinander orientiert, so gilt für die SHG-Intensität $I_{\parallel} \propto \cos^2(3\vartheta)$, wobei ϑ den Winkel zwischen einfallender Polarisation und armchair-Richtung bezeichnet. In 2H-gestapelten Doppellagen sind auf Grund der Inversionssymmetrie keine zweiten Harmonischen zu erwarten. In künstlich gestapelten Bilagen variiert das SHG-Signal wegen Interferenzeffekten jedoch in Abhängigkeit vom Stapelwinkel. Für die Gesamtintensität der SHG $I_{ges,SHG}$ gilt [Hsu14]:

$$I_{ges,SHG}(\vartheta) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}\cos(3\phi), \tag{7.1}$$

mit den Gesamtintensitäten für die einzelnen isolierten Monolagen I_1 und I_2, und dem Stapelwinkel ϕ.

Abbildung 7.4(a) zeigt eine Falschfarbenkarte der gesamten SHG-Intensität von Probe A2 unter zirkular polarisierter Anregung. In der aBL-Region ergibt sich im Mittel eine 3-fach höhere SHG-Intensität als in den einzelnen Monolagen, die SHG-Felder der beteiligten Schichten interferieren also teilweise konstruktiv. Unter der Annahme $I_1 = I_2$ ergibt sich ein Stapelwinkel $\phi \approx 20°$.

Eine genauere Bestimmung von ϕ ist mit Hilfe von SHG-Messungen mit paralleler linearer Anregung und Detektion möglich. Hierfür wird die Probe selbst in Schritten von 5° rotiert und jeweils ein SHG-Spektrum aufgenommen. In Abbildung 7.4(c) ist $I_{\parallel}$ für obere und untere Monolage und auch für aBL in Probe A2 in einem Polarplot gezeigt. Fittet man die Daten mit der Funktion $I_{\parallel} = C \cdot \cos^2(3\vartheta + \vartheta_0)$, so ergeben sich armchair-Orientierungen von 35° für die untere und 21° für die obere Monolage. Daraus folgt ein Stapelwinkel von 14°. Im Einklang dazu beobachtet man in der aBL-Region ein SHG-Maximum bei 28°, also genau in der Mitte zwischen den Maxima beider Monolagen.

In Abbildung 7.4(b) ist ein Falschfarbenplot der gesamten SHG-Intensität der Probe C1 unter zirkular polarisierter Anregung gezeigt. $I_{ges,SHG}$ ist für alle aBL-Bereiche unterschiedlich, jedoch immer höher als in der Monolage. Aus Gleichung 7.1 ergeben sich Stapelwinkel von 24°, 25° und 34°. Auch in den aTL-Regionen

[1] Die im vorliegenden Abschnitt beschriebenen Versuche wurden in Zusammenarbeit mit Fabian Mooshammer im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.

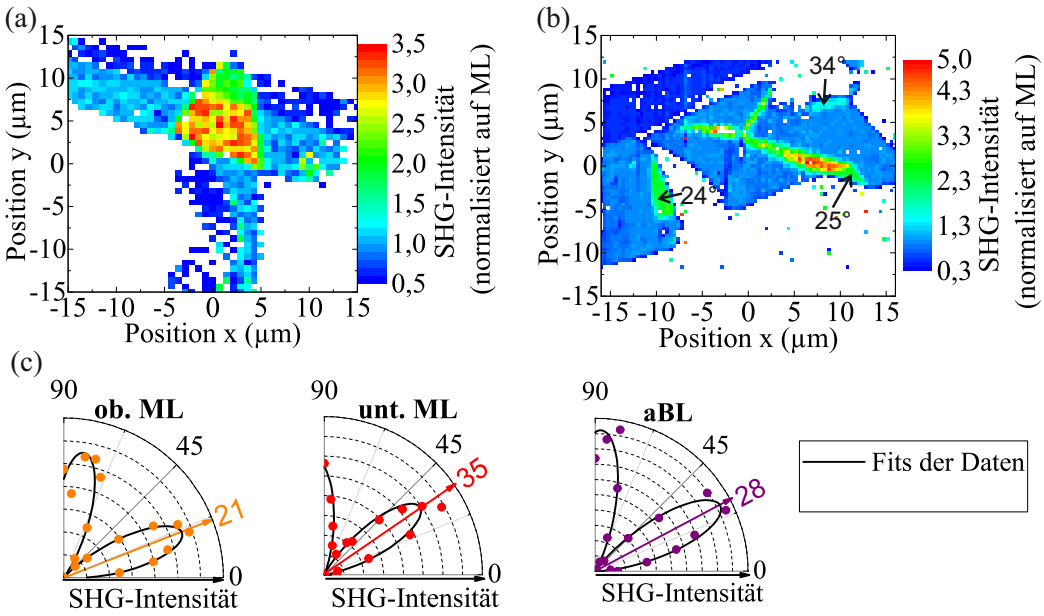


Abbildung 7.4: *(a) Falschfarbenplot der gesamten SHG-Intensität in Probe A2 unter zirkular polarisierter Anregung. (b) Falschfarbenplot der gesamten SHG-Intensität in Probe C1 unter zirkular polarisierter Anregung. (c) Polarplots der SHG-Intensität $I_{\parallel}$ unter paralleler linear polarisierter Anregung und Detektion für untere und obere Monolage und die aBL-Region in Probe A2. Die schwarzen Kurven stellen Fits der Daten dar (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple15b]).*

ist die SHG-Intensität erhöht. Da diese jedoch aus drei und nicht zwei aufeinanderliegenden Lagen bestehen, kann deren Stapelwinkel nicht über Gleichung 7.1 bestimmt werden. Auch winkelaufgelöste SHG-Messungen an den einzelnen beteiligten Lagen sind nicht möglich.

7.1.3 PL-Spektroskopie

Nachdem mittels Raman-Spektroskopie bereits erste Aussagen über der Stärke der Interlagenkopplung in den betrachteten Stapelungen getroffen und über SHG-Mikroskopie die Stapelwinkel der aBL-Bereiche bestimmt werden konnten, sollen nun die Auswirkungen der Kopplung zweier oder dreier MoS_2-Monolagen auf die Photolumineszenzeigenschaften untersucht werden. Abbildungen 7.5(a) und (b) zeigen einen Falschfarbenplot der PL-Intensität und ausgewählte Einzelspektren, welche auf Probe A2 bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Es fällt auf, dass die untere und die obere Monolage unterschiedliche PL-Intensitäten aufweisen (rotes und schwarzes Spektrum in Abb. 7.5(b)), wobei die untere ML doppelt so intensiv ist wie die obere. Solche Variationen können auf Grund des natürlichen Ursprungs des MoS_2-Ausgangskristalls auftreten. Interessanterweise zeigt die aBL-Region eine mit der unteren ML vergleichbare PL-Intensität. Jedoch unterscheidet sich die Peakform von den Monolagen: es tritt eine breite niederenergetische Schul-

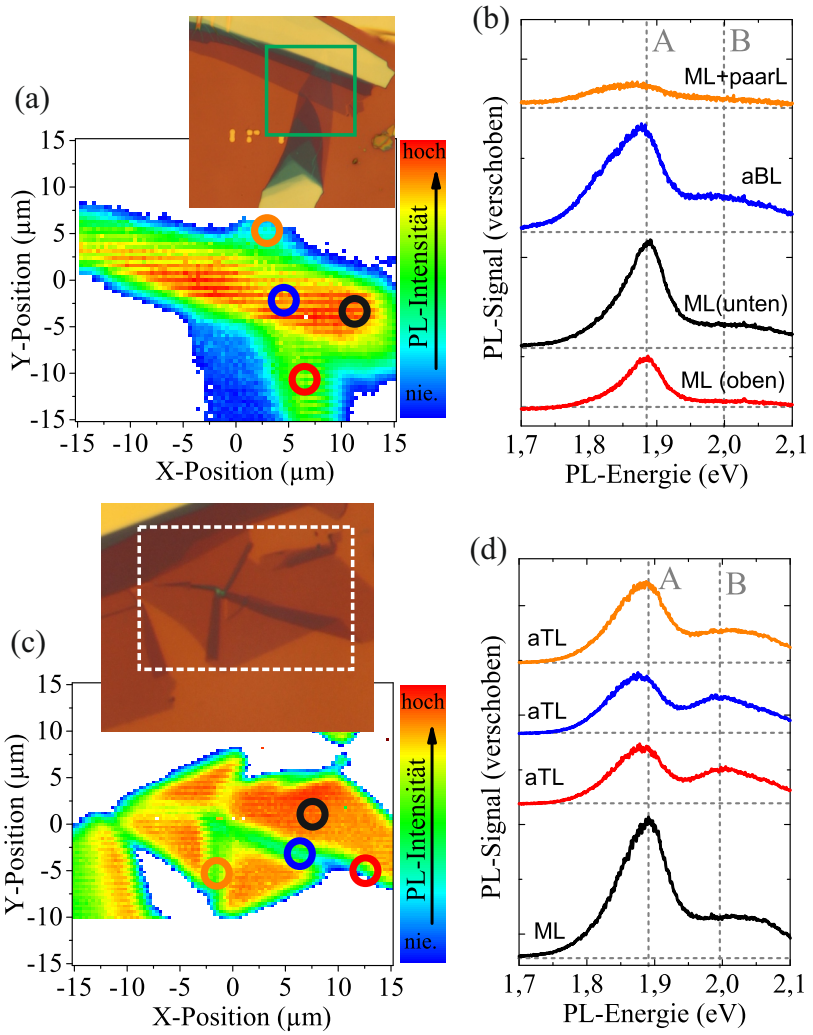


Abbildung 7.5: *(a) Falschfarbenplot der integrierten PL-Intensität in der im Inset grün markierten Region in Probe A2 bei Raumtemperatur. (b) Raumtemperatur-PL-Spektren, aufgenommen an unterschiedlichen, in (a) mit der entsprechenden Farbe markierten Positionen auf Probe A2. (c) Falschfarbenplot der integrierten PL-Intensität in der im Inset weiß umrandeten Scanregion bei Raumtemperatur. (d) Raumtemperatur-PL-Spektren, aufgenommen an den in (c) farblich markierten Positionen (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple15b]).*

ter auf und der Peak ist um 10 meV rotverschoben. Dies alles steht in Kontrast zu 2H-gestapelten Bilagen (siehe Abschnitt 5.5), wo eine teils starke Unterdrückung der A Exzitonenemission [Jia14, Van14, Hua14] und vereinzelt auch das Auftreten des der natürlichen Bilage inhärenten niederenergetischen indirekten Peaks beobachtet wird [Jia14, Van14]. Daraus lässt sich folgern, dass die konstituierenden Monolagen in der aBL-Region in Probe A2 elektronisch voneinander entkoppelt sind und ihren Charakter einer direkten Bandlücke bewahren. Eine derartige Entkopplung entsteht vermutlich auf Grund von zwischen den Lagen eingeschlossenen Adsorbaten, welche die Interlagendistanz erhöhen [Hai12].

Probe C1 verhält sich sehr ähnlich, wie in Abbildung 7.5(c) und (d) dargestellt. Die

PL aus den aBL- und aTL-Regionen ist ebenfalls um 10 meV rotverschoben und weist die oben beschriebene asymmetrische Peakform auf (vgl. Abb. 7.5(d)). Im Unterschied zu Probe A2 ist die PL-Intensität in diesen Bereichen im Vergleich zur ML deutlich reduziert. Um diese Variationen der PL-Intensität in künstlich gestapelten Systemen erklären zu können, müssen resonante Energietransfer-Prozesse (RET) berücksichtigt werden. Ein solcher Vorgang repräsentiert einen zusätzlichen Zerfallskanal für die Exzitonen, welche entweder strahlend (unter PL-Emission) oder nicht-strahlend zerfallen können, oder eben auch ihre Energie über RET an die benachbarte Lage abgeben können. Bei einer Quantenausbeute in MoS_2-Monolagen von unter 1% [Mak10] kann davon ausgegangen werden, dass beinahe die gesamte durch RET transferierte Energie über nicht-strahlende Prozesse verloren geht. Somit stellt der RET einen zusätzlichen nicht-strahlenden Zerfallskanal dar und führt zu einer Reduzierung der PL-Intensität. Derartige Prozesse wurden bereits intensiv in Graphen untersucht [GS11, Gau13, Aja14]. Auf Grund des großen in-plane Dipolmoments [Sch13] von Exzitonen in MoS_2 können RET-Prozesse zwischen zwei Monolagen sehr effektiv sein. Gleichzeitig hängt die Stärke der Wechselwirkung vom Abstand d zwischen der Donator- und Akzeptorlage ab. In MoS_2 wurde eine $d^{-2,5}$-Abhängigkeit gefunden [Pri14].

Diese Abstandsabhängigkeit erklärt auch die qualitativen Unterschiede in der PL-Intensität zwischen den beiden hier betrachteten Proben: bereits die Raman-Spektren deuten durch ihre größeren spektralen Verschiebungen in Probe C1 auf eine kleinere Interlagendistanz dort hin. Auch die PL ist hier mehr unterdrückt als in Probe A2, wie aus einer höheren RET-Rate erwartet. Die veränderte spektrale Position und Linienform in aBL- und aTL-Regionen lässt sich ebenfalls mit Hilfe des RET erklären: die PL-Emission der einlagigen Flocken ist inhomogen verbreitert [Moo15a] und im Vergleich zur Absorption Stokes-verschoben zu niedrigeren Energien. Deshalb entvölkert der RET hauptsächlich Zustände, die dem hochenergetischen Teil der PL-Emission entsprechen. In der Folge erscheint die PL in aBLs und aTLs rotverschoben und mit einer breiten niederenergetischen Schulter wegen einer Unterdrückung des höherenergetischen Teils der PL.

Bei tiefen Temperaturen scheint der RET-Mechanismus effektiv unterdrückt zu sein. Wie aus den bei 4 K aufgenommenen Spektren in Abbildung 7.6(a) und (d) hervorgeht, ist die PL-Intensität in aBL- und aTL-Bereichen weniger reduziert im Vergleich zur Monolage als bei Raumtemperatur. Auch die Linienform ist weniger stark verändert. Dies lässt sich an Hand der Ladungsträgerdynamik erklären: während bei tiefen Temperaturen die PL-Lebensdauer nur wenige ps beträgt, entwickelt sich bei höheren Temperaturen auf Grund von Exziton-Phonon-

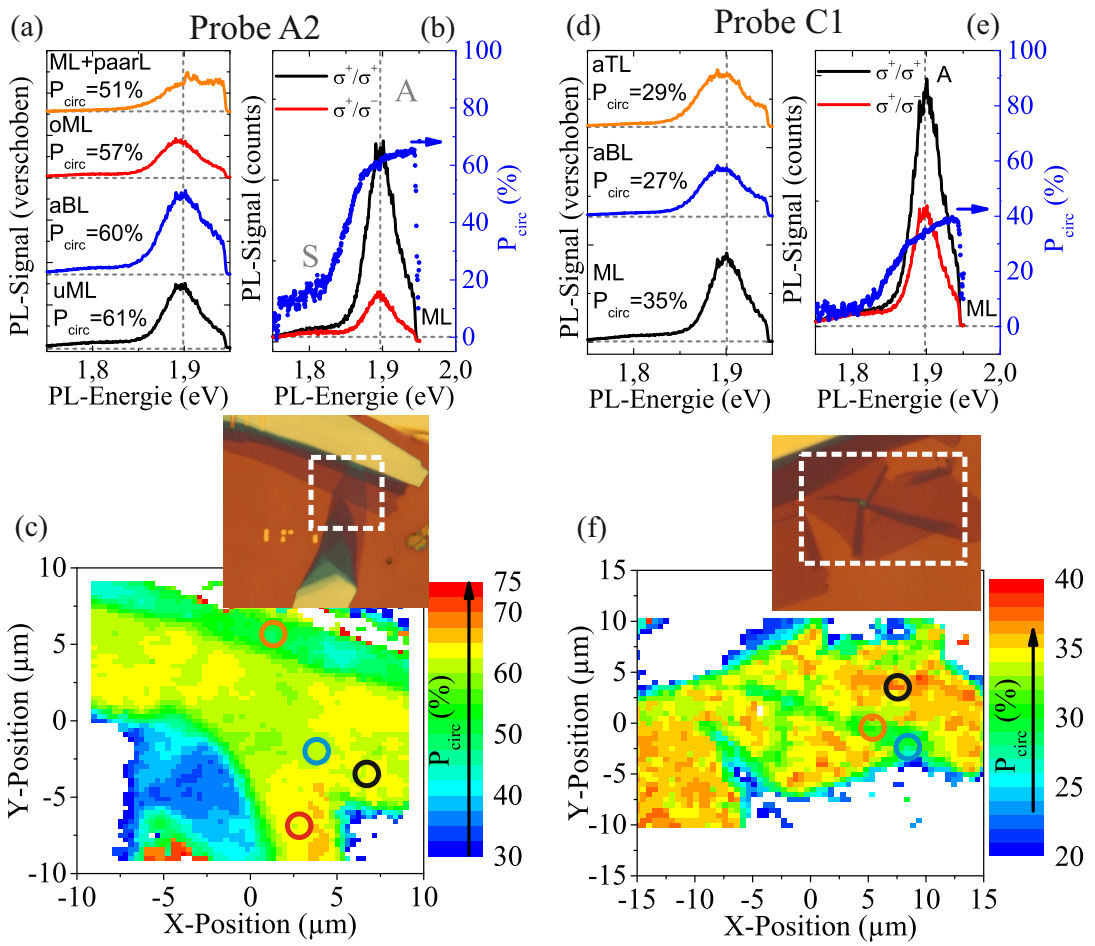


Abbildung 7.6: *(a) PL-Spektren auf unterer und oberer Monolage, aBL-Region und auf einem von einer Monolage bedeckten paarlagigen Bereich in Probe A2 bei einer Temperatur von 4 K. (b) Helizitätsaufgelöste PL-Spektren der uML-Region und der dazu korrespondierende Zirkularpolarisationsgrad P_{circ}. (c) Falschfarbenkarte des spektral gemittelten P_{circ} in Probe A2. Die farbigen Kreise indizieren die Messpositionen für die in (a) gezeigten Spektren. Der im Mikroskopbild weiß markierte Bereich gibt den Scanbereich in (c) an. (d) PL-Spektren auf ML-, aBL- und aTL-Bereich in Probe C1 bei einer Temperatur von 4 K. (e) Helizitätsaufgelöste PL-Spektren der ML-Region und der dazu korrespondierende P_{circ}. (c) Falschfarbenkarte des spektral gemittelten P_{circ} in Probe C1. Die farbigen Kreise indizieren die Messpositionen für die in (d) gezeigten Spektren. Der im Mikroskopbild weiß markierte Bereich gibt den Scanbereich in (f) an (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple15b]).*

Wechselwirkung eine langlebigere Komponente [Kor11, Lag14]. Bei niedriger Temperatur ist die strahlende Rekombinationsrate erhöht, die RET-Rate bleibt hingegen in etwa gleich, da sich der Interlagenabstand vergleichsweise wenig ändert [Van14]. Infolgedessen verliert der RET-Mechanismus an Relevanz, PL-Intensität und Linienform werden nur noch schwach davon beeinflusst.

Eine wichtiger Punkt bei der Untersuchung gestapelter ÜMD-Strukturen ist die Frage, welchen Einfluss die Stapelung einzelner Monolagen auf die Valleypolarisa-

tion hat. Wie aus Abbildung 7.6(a),(b),(d) und (e) ersichtlich, variiert der Zirkularpolarisationsgrad P_{circ} stark von Flocke zu Flocke, mit $\approx 60\%$ in Probe A2 und nur 35% in Probe C1. Solch starke Abweichung stammen vermutlich von unterschiedlichen Defektkonzentrationen in den einzelnen Proben, da Impulsstreuung die Valley-Dephasierung beeinflussen kann [Gla14, Wan14b]. Erstaunlicherweise weist die aBL in Probe A2 denselben P_{circ} auf wie die beteiligten einzelnen Monolagen, wie man auch in der Falschfarbenkarte in Abbildung 7.6(c) erkennen kann. In Probe C1 jedoch zeigen alle aBL- und aTL-Regionen einen um etwa 7% reduzierten Zirkularpolarisationsgrad, unabhängig von deren mit Raman- und SHG-Mikroskopie bestimmten unterschiedlichen Stapelwinkeln. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Interlagenkopplung nicht für die Abnahme von P_{circ} verantwortlich ist. Vielmehr könnte die erhöhte effektive Defektdichte in den Stapelstrukturen dafür ausschlaggebend sein: so stellt eine ionisierte Störstelle in einer Monolage auch ein Streuzentrum in der benachbarten Lage dar, da das Streufeld das Kristallpotential auch dort lokal beeinflusst. In einfachen Falten verdoppelt sich somit die Dichte an Streuzentren, welche zu einer Depolarisation führen können. In Probe A2 ist die Distanz zwischen den beiden Monolagen größer, der Einfluss ionisierter Defekte einer Lage auf die Nachbarlage ist deshalb geringer. Außerdem zeigt der von Haus aus höhere Polarisationsgrad in Probe A2, dass die Defektkonzentration dort deutlich niedriger als in Probe C1 ist. Dies erklärt die unterschiedlichen Valleypolarisationsgrade in beiden Proben und deren aBL- und aTL-Bereichen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Stärke der Interlagenkopplung in künstlichen Stapeln von MoS_2-Monolagen mit Hilfe von Raman-Spektroskopie qualitativ bestimmen lässt. SHG-Mikroskopie eignet sich hervorragend dazu, die Stapelwinkel dieser Strukturen zu extrahieren. Über PL-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen lassen sich Aussagen über die Interlagendistanz und relative Stärke des hier für künstliche MoS_2-Stapel eingeführten RET-Prozesses treffen. In den hier untersuchten Proben sind die Lagen nur teilweise aneinander gekoppelt. Raman-Moden und RET-Effekte zeigen sich sehr sensitiv auf die schwache Interlagenkopplung, während der Valleypolarisationsgrad davon nicht beeinträchtigt wird. Auf Basis dieser Ergebnisse können zukünftige Stapelstrukturen im Hinblick auf PL-Ausbeute oder gekoppelte Spin-Valley-Effekte optimiert werden. So könnte beispielsweise der Nachteil der niedrigen Quantenausbeute in ÜMD-Monolagen [Mak10] durch Stapeln von mehreren, voneinander entkoppelten Monolagen unter Beibehaltung des direkten Charakters der Bandlücke und ohne Aufbau einer Inversionssymmetrie umgangen werden.

7.2 MoS_2/WS_2-Heterostrukturen

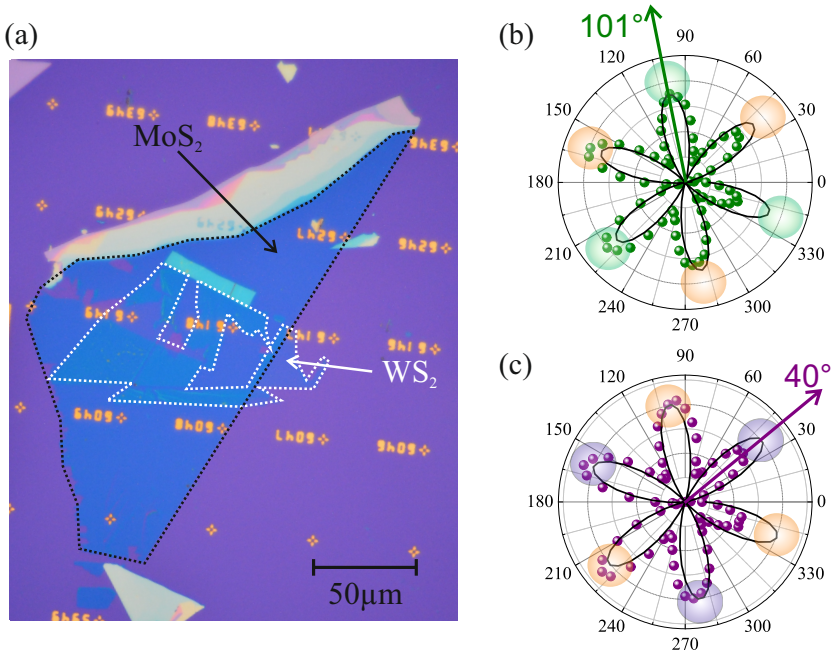


Abbildung 7.7: *(a) Lichtmikroskopbild einer mit einlagigem MoS_2 (schwarz umrandet) bedeckten WS_2-Monolage (weiß umrandet). (b) SHG-Intensität auf dem WS_2-Teil der in (a) gezeigten Heterostruktur $I_{\parallel,WS_2}$ als Funktion des Polarisationswinkels. (c) SHG-Intensität auf dem MoS_2-Teil der in (a) gezeigten Heterostruktur $I_{\parallel,MoS_2}$ als Funktion des Polarisationswinkels. Die schwarzen Kurven in (b) und (c) sind Fits der Daten. Die in Wasserzeichen skizzierten Atome geben die Kristallorientierungen an.*

Nachdem bereits gezeigt wurde, wie sich das Stapeln von Monolagen gleichen Materials auf deren optische Eigenschaften auswirkt, sollen nun zwei verschiedene Materialien miteinander kombiniert werden und die Eigenschaften des so entstandenen neuartigen Kristalls untersucht werden. Hierfür wurde zunächst eine Monolage WS_2 exfoliiert und auf einen Si/SiO_2-Chip transferiert. Im darauffolgenden Schritt wurde diese Flocke mit einer MoS_2-Monolage großflächig abgedeckt und für drei Stunden bei 250°C im Vakuum annealt, um den Kontakt zwischen beiden Flocken zu verbessern [Ton14a, Lui15]. Ein Lichtmikroskopbild der so entstandenen Heterostruktur ist in Abbildung 7.7(a) zu sehen. Da die Kanten der Flocken häufig kristallographischen Ursprungs sind, wurde bei der Herstellung der Struktur darauf geachtet, die ausgeprägtesten Kanten beider Materialien möglichst in einem relativen Winkel von 60° zueinander zu orientieren, um die natürliche 2H-Stapelung nachzuempfinden. Polarisationsaufgelöste SHG-Messungen zeigen, dass das Intensitätsmaximum der SHG in der WS_2-Monolage einen relativen Winkel von 41° bzw. 101° und in der MoS_2-Monolage von 40° bzw. 100° zur Laserausgangspolarisation aufweist (vgl. Abb. 7.7(b) und (c)). Um festzustellen, welche

der beiden Orientierungen der *armchair*-Richtung entspricht, wurden polarisationsunabhängige SHG-Scans der Probe durchgeführt (hier nicht gezeigt). Hierbei wurde festgestellt, dass die SHG-Intensität in der Heterostruktur-Region stark unterdrückt ist. Nach Gleichung 7.1 folgt daraus, dass beide Monolagen annähernd 2H-gestapelt sind. Aus den zuvor bestimmten Winkeln ergibt sich daher ein Stapelwinkel von 61°.

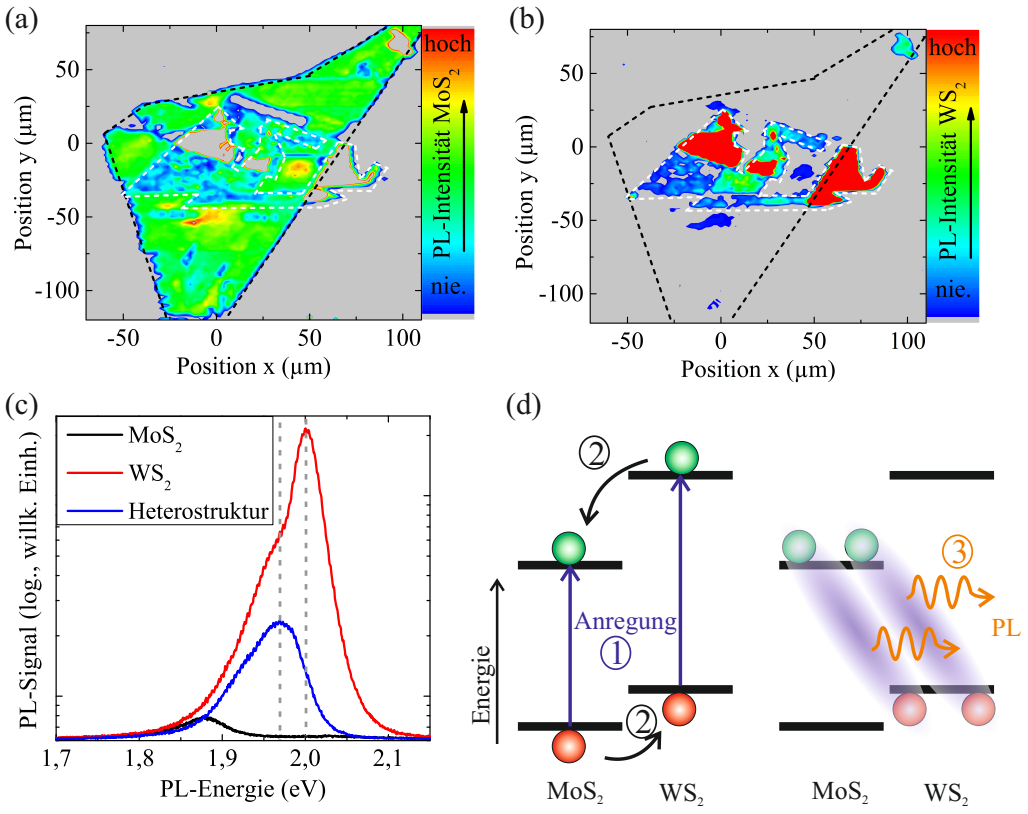


Abbildung 7.8: *(a) Falschfarbenkarte der PL-Intensität in MoS_2 bei Raumtemperatur. (b) Falschfarbenkarte der PL-Intensität in WS_2 bei Raumtemperatur. Die Umrisse der MoS_2- (WS_2-) Flocke sind durch die schwarzen (weißen) gestrichelten Linien in (a) und (b) angedeutet. (c) Raumtemperatur-PL-Spektren von MoS_2, WS_2 und der Heterostruktur. (d) Skizze der Bandextrema in einer Typ-II-Heterostruktur und Prozesse, welche zur Bildung von Interlagen-Exzitonen führen: in Schritt 1 werden Ladungsträger in beiden Materialien angeregt, in Schritt zwei bewegen sich Elektronen ins MoS_2 und Löcher ins WS_2, und Schritt 3 bezeichnet die PL-Emission von gebundenen Interlagen-Exzitonen.*

Der Einfluss der jeweils anderen Lage auf die PL der konstituierenden Monolagen ist sehr groß, wie aus den bei Raumtemperatur aufgenommenen Falschfarbenkarten in Abbildung 7.8 ersichtlich. Sowohl die PL-Intensität des MoS_2 A Peaks (Abb. 7.8(a)) als auch diejenige des WS_2 A Peaks (vgl. Abb. 7.8(b)) sind in den meisten Bereichen der Heterostruktur stark unterdrückt. Stattdessen ist ein zusätzlicher Peak bei einer Energie von 1,97 eV zu sehen. In Abbildung 7.8(c)

sind Raumtemperatur-PL-Spektren für verschiedene Messpositionen auf der Probe dargestellt. Die WS_2-Monolage zeigt die höchste Intensität, ihr Spektrum besteht gut sichtbar aus zwei verschiedenen exzitonischen Peaks, dem X Peak bei gut 2 eV und dem X^- Peak bei knapp 1,98 eV. In einlagigem MoS_2 ist ein breiter und vergleichsweise schwacher Peak bei 1,88 eV zu sehen. In der Heterostruktur tritt nur ein einziger Peak bei 1,97 eV mit einer flach abfallenden niederenergetischen Flanke auf, welcher im Folgenden mit ILX bezeichnet werden soll. Dessen Intensität ist um den Faktor 9 geringer als die der WS_2-PL, jedoch immer noch deutlich höher als in reinem MoS_2.

Ein derartiger Peak wurde bereits in CVD-gewachsenen MoS_2/WS_2-Heterostrukturen beobachtet [Ton14a]. Entsprechend ihrer Elektronenaffinitäten ordnen sich die Bandkanten beider Materialien an der Grenzfläche in einer Typ-II-Konfiguration an [Kom13, Lia13]. Dies bedeutet, dass sich für Elektronen die energetisch günstigsten Zustände in MoS_2 befinden, für Löcher jedoch in WS_2 [Kos13]. Infolgedessen kommt es zu einer Ladungsträgerseparation über die Grenzfläche, wie schematisch in Abbildung 7.8(d) skizziert. Tongay et al. ordnen den ILX Peak auf Grund seiner spektralen Position einem positiv geladenen Trion im WS_2 zu [Ton14a]. Auch im vorliegenden Fall liegen X^- Peak (1,98 eV) und ILX Peak (1,97 eV) sehr nahe beieinander. Da positiv und negativ geladenes Exziton eine vergleichbare Bindungsenergie besitzen sollten [Ros13, Jon13], könnte der ILX Peak durchaus als X^+ Peak interpretiert werden, welcher sich durch den massiven und innerhalb von ca. 50 fs nach Anregung vonstatten gehenden Löchertransfer aus dem MoS_2 ausbildet [Hon14]. Ob im Gegenzug in MoS_2 vermehrt negativ geladene Exzitonen rekombinieren kann auf Grund der hohen Linienbreiten im Heterostruktur-Bereich nicht ermittelt werden. Nicht geklärt ist mit dieser Hypothese der Einbruch der PL-Intensität an der Grenzfläche.

Alternativ können auch RET-Prozesse wie in künstlichen MoS_2-Bilagen [Ple15b] als PL-Quencher in Frage kommen. So befände sich das WS_2 A Exziton in schwacher Resonanz mit dem MoS_2 B Exziton bei 2,03 eV [Kor14b] und könnte seine Energie an die Nachbarlage abgeben. In der Folge bliebe der X^- Peak und dessen niederenergetische Flanke in der PL erhalten, da sie keine Resonanzbedingungen erfüllen.

Die wahrscheinlichste Erklärung für das Auftreten des ILX Peaks ist jedoch die Ausbildung von Interlagen-Exzitonen (vgl. Abb. 7.8(d)). Wegen der Anordnung der Bandkanten an der Typ-II-Grenzfläche sammeln sich Elektronen im MoS_2 und Löcher im WS_2. Da diese Ladungsträgerseparation innerhalb von 50 fs geschieht [Hon14], dissoziieren die nur schwach gebundenen Elektronen und Löcher sofort

nach der Anregung und bilden danach räumlich getrennte Exzitonen mit dem Elektron im MoS_2 und dem Loch im WS_2. Derartige Interlagen-Exzitonen wurden bereits in $MoSe_2/WSe_2$-Heterostrukturen beobachtet [Riv15]. Hong et al. proklamieren auch in MoS_2/WS_2-Heterostrukturen einen solchen Peak, jedoch bei einer Energie von etwa 1,5 eV [Hon14]. Die dort verwendeten Heterostrukturen wurden allerdings heteroepitaktisch gewachsen und weisen vermutlich eine viel stärkere Interlagen-Kopplung als in mechanisch gestapelten Proben auf. Dies ändert vor allem die Exzitonenbindungsenergie. Je weiter die beiden Lagen voneinander entfernt sind, desto schwächer sind Elektron und Loch im ILX aneinander gebunden. Dies könnte auch erklären, warum der ILX Peak im vorliegenden Fall genau zwischen den MoS_2 und den WS_2 Peaks liegt und nicht bei niedrigeren Energien. Tongay et al. beobachten wie Hong et al. zusätzlich einen Peak bei etwa 1,5 eV und bringen diesen auf Grund seiner Abhängigkeit von der Interlagen-Distanz in Verbindung mit einem sowohl im Ortsraum als auch im reziproken Raum indirekten Übergang $\Gamma \rightarrow$ K [Ton14a].

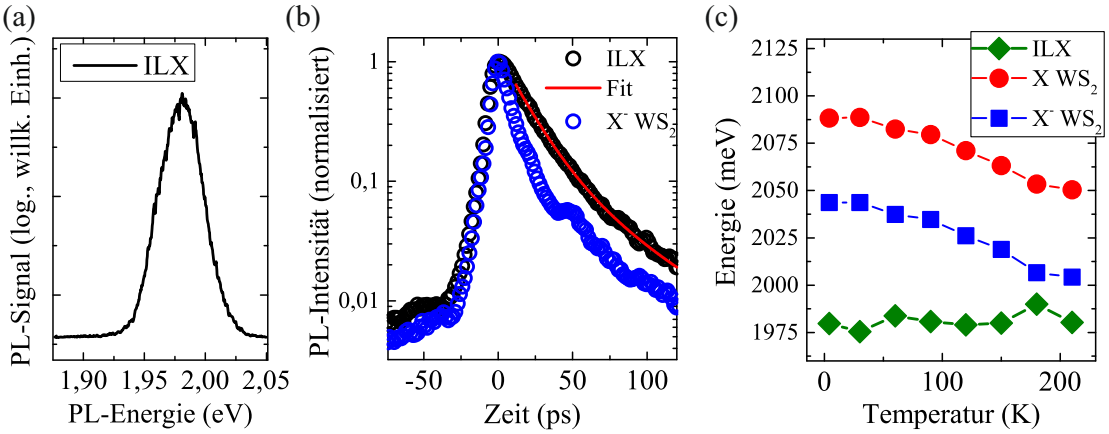


Abbildung 7.9: *(a) PL-Spektrum der MoS_2/WS_2-Heterostruktur bei einer Temperatur von 4 K. (b) TRPL-Spektren für L_2 (grün) und X^- Peak in einlagigem WS_2 (blau) und für den ILX Peak in der MoS_2/WS_2-Heterostruktur (schwarz) bei 4 K. Die rote Kurve stellt einen biexponentiellen Fit der ILX-Daten dar. (c) PL-Peakenergie des X und X^- Peaks in WS_2 und des ILX Peaks in der MoS_2/WS_2-Heterostruktur als Funktion der Temperatur.*

Mehr Aufschluss über den Ursprung des ILX Peaks geben zeitaufgelöste und zeitintegrierte PL-Messungen bei tiefen Temperaturen, gezeigt in Abbildung 7.9. Würde ein RET-Prozess zu der beobachteten spektralen Form der PL-Emission im Heterostruktur-Bereich führen, so müsste der niederenergetische Teil des WS_2-Spektrums, welcher nicht von RET-Prozessen gequencht wird und auch an der Grenzfläche zu beobachten ist, dieselbe Dynamik sowohl in der Heterostruktur als auch in der Monolage aufweisen. Bei einer Temperatur von 4 K tritt der ILX Peak wiederum mit einem Maximum bei 1,98 eV auf (vgl. Abb. 7.9(a)). Bei dieser

Energie sind in der Monolage lokalisierte Exzitonen mit Lebensdauern von um die 100 ps zu finden (siehe Kapitel 6). Im Gegensatz dazu zeigt der ILX Peak einen biexponentiellen Zerfall mit Zeitkonstanten $t_1 = (17 \pm 2)$ ps und $t_2 = (51 \pm 3)$ ps (siehe Abb. 7.9(b)), stammt somit also nicht von der strahlenden Rekombination von lokalisierten Exzitonen im WS_2. Negativ geladene Exzitonen zerfallen etwas schneller in einlagigem WS_2 (siehe blaue Kurve in Abb. 7.9(a)). Zur PL-Dynamik von positiv geladenen Exzitonen gibt es noch keine Berichte, womit die Interpretation des ILX Peaks als X^+ Peak möglich wäre. Allerdings müsste dabei der ILX Peak eine für Exzitonen typische Temperaturabhängigkeit zeigen. Die Entwicklung der PL-Peakenergie als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 7.9(c) zu sehen. Im Gegensatz zum X und X^- Peak in WS_2 erfährt der ILX Peak keine Rotverschiebung mit steigender Temperatur, sondern bleibt konstant bei etwa 1,98 eV. Interpretiert man den ILX Peak als Interlagen-Exzitonen, so deutet dies darauf hin, dass entweder deren Bindungsenergie sehr sensitiv auf die Interlagen-Distanz ist und so eine temperaturbedingte Verkleinerung der Bandlücke kompensiert, oder dass das ILX aus Zuständen am Γ und am Λ Punkt gebildet wird, welche sehr stark mit der Interlagen-Distanz variieren [Ton14a]. Abgesehen davon, dass sich Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum in unterschiedlichen Materialien befinden, entspricht diese kaum vorhandene Temperaturabhängigkeit derjenigen von indirekten $\Lambda \rightarrow \Gamma$ Exzitonen in MoS_2 und WS_2 [Zha13d]. Ein ähnliches Schema für MoS_2/WS_2-Heterostrukturen wurde von Kosmider et al. vorgeschlagen [Kos13].

Im Gegensatz zu Interlagen-Exzitonen in $MoSe_2/WSe_2$-Heterostrukturen, wo in TRPL Lebensdauern von 1,8 ns gemessen wurden [Riv15], ist die ILX-Lebensdauer vergleichsweise kurz. Auf Grund der großen räumlichen Trennung der Ladungsträger würde man ein geringeres optisches Dipolmoment erwarten. Die Tatsache, dass der ILX Peak nicht der energetisch niedrigste aller beteiligten Materialien ist, könnte einen zusätzlichen Zerfallskanal ILX $\rightarrow X_{MoS_2}$ implizieren, welcher die Lebensdauer des ILX drastisch reduziert. Ebenso kommen lokale Unterschiede der Interlagenkopplung über die gesamte Grenzfläche und mögliche mechanische Verspannungen hinzu, welche als Exzitonenfallen wirken könnten [CG13]. Derartige Phänome können durch den Einschluss von Molekülen zwischen den beiden Lagen hervorgerufen werden [Hai12].

Räumlich indirekte Exzitonen wurden bereits intensiv in GaAs-Quantentrögen [But02] und zweilagigem Graphen [Su08] im Hinblick auf ihre Eignung zur Ausbildung eines exzitonischen Bose-Einstein-Kondensats [Bla62] untersucht. Der durch die räumliche Trennung der Ladungsträger erhöhte Bohrradius und damit große

Ausdehnung der Exzitonenwellenfunktion würde die Realisation dieses exotischen Zustands in der kondensierten Materie begünstigen. Auch für Photovoltaik-Anwendungen ist eine Ladungsträgerseparation unabdingbare Voraussetzung [Fur14]. Die Präsenz von Interlagen-Exzitonen in MoS_2/WS_2-Heterostrukturen zeigt, dass diese Separation durch die Typ-II-Anordnung der Bandkanten sehr effizient ist und deutet das enorme Potential an, welches ÜMD-Heterostrukturen sowohl für zukünftige praktische Anwendungen als auch für das Verständnis elementarer physikalischer Effekte haben.

Kapitel 8

ÜMD-Monolagen unter dem Einfluss externer mechanischer und magnetischer Felder

In den vorangegangenen Kapiteln wurden unter anderem einlagige ÜMD-Flocken auf ihre elementaren optischen Anregungen hin mit Hilfe von PL-, Raman- und TRPL-Spektroskopie charakterisiert. Hier nun sollen diese exzitonischen Resonanzen externen Feldern ausgesetzt werden und deren Verhalten in diesen Feldern näher untersucht werden. Im Folgenden werden MoS_2-Monolagen gezielt mechanisch verspannt, wobei sich die optische Übergangsenergie um bis zu 60 meV verschiebt. Somit ist es möglich, atomar dünne ÜMDs mit einer Vielfalt an verschiedenen Übergangsenergien im sichtbaren und nahinfraroten Bereich zu designen. Im darauffolgenden Abschnitt wird beschrieben, wie ein großes externes Magnetfeld die energetische Entartung der Valleys aufheben kann und sich so neue Perspektiven und Einsichten in die Welt der Valleytronik eröffnen.

8.1 Gezielte mechanische Verspannung von ÜMD-Monolagen

Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse wurden in [Ple15a] veröffentlicht. Die Beschreibung ist an die Publikation angelehnt.

Auf Grund ihres zweidimensionalen Charakters, ihrer großen Verformbarkeit [CG12] und der Tatsache, dass sie auch ohne Einkapselung stabil sind, liegt der Gedanke nahe, ÜMD-Monolagen mechanisch zu verspannen. Theoretische DFT-Rechnungen zeigen, dass eine künstliche Dehnung oder Kompression der ÜMD-Kristalle großen Einfluss auf die Größe der Bandlücke und deren Charakter hat

[Sca12, Joh12, GA13]. Die Monolagen können entweder unidirektional entlang einer bestimmten Richtung oder auch biaxial, d. h. in alle Richtungen der Flockenebene gleichmäßig verspannt werden. Dabei zeigt sich, dass biaxiale Verspannung die Bandlücke weit mehr beeinflusst als uniaxiale Verspannung [Yue12, Yun12]. Experimentell lässt sich eine unidirektionale Dehnung der ÜMD-Flocken relativ einfach realisieren, indem die Monolagen auf ein biegbares Substrat exfoliiert werden [Con13, Zhu13, He13]. Biaxiale tensile und uniaxiale kompressive Verspannung sind bedeutend schwerer zu realisieren. Die verfügbare Literatur beschränkt sich auf mehrlagige MoS_2-Flocken [Hui13].

An dieser Stelle soll nun ein einfaches Verfahren zur Erzeugung biaxialer tensiler Verspannung in einlagigem MoS_2 unter Ausnutzung der großen Diskrepanz zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des MoS_2 und eines PDMS-Substrates demonstriert werden. Hierfür wurden MoS_2-Flocken auf ein Gelfilm-PDMS-Substrat exfoliiert und direkt darauf vermessen. Als Referenz wurden die Versuche auch auf einer auf SiO_2 exfoliierten MoS_2-Monolage durchgeführt. Wie bereits gezeigt, kann sich die Flocke dort thermisch relativ ungehindert ausdehnen und zusammenziehen auf Grund der geringen Haftung auf dem SiO_2 [Ple12c].

8.1.1 Globale biaxiale und tensile Verspannung

Für temperaturabhängige PL-Messungen wurden die Proben auf den Heizer des Durchflusskryostaten in einer Niederdruck-Helium-Atmosphäre aufgebracht. Abbildung 8.1(a) zeigt PL-Spektren der MoS_2/PDMS-Probe für verschiedene Temperaturen. Der A Exzitonenpeak weist eine deutliche Rotverschiebung mit steigender Temperatur auf, was einer Reduktion der Bandlückenenergie entspricht. Vergleicht man die Peakverschiebungen mit den auf SiO_2-Substraten gemessenen, so fällt auf, dass die Verschiebung für die MoS_2/PDMS-Proben deutlich größer ist (vgl. Abb. 8.1(b)). Es können Peakverschiebungen von bis zu 60 meV generiert werden. In den Referenzproben kann davon ausgegangen werden, dass der Peakshift allein von der thermischen Ausdehnung der MoS_2-Flocke verursacht wird, da der thermische Ausdehnungskoeffizient des SiO_2 sehr viel kleiner ist als derjenige des MoS_2 [Mur79, Tso05] und die Haftung der Flocke auf dem Substrat relativ gering ist. Auf dem PDMS-Substrat scheint die ÜMD-Flocke jedoch sehr stark anzuhaften, da die große Peakverschiebung in mehreren aufeinanderfolgenden Heizzyklen reproduziert werden kann und ein Abrutschen des verspannten MoS_2 auf dem PDMS somit ausgeschlossen werden kann. Vergleicht man die temperaturinduzierten Energieverschiebungen auf beiden Substraten, so lässt sich bestimmen, dass etwa 40% der auf dem PDMS-Substrat beobachteten Bandlückenänderung

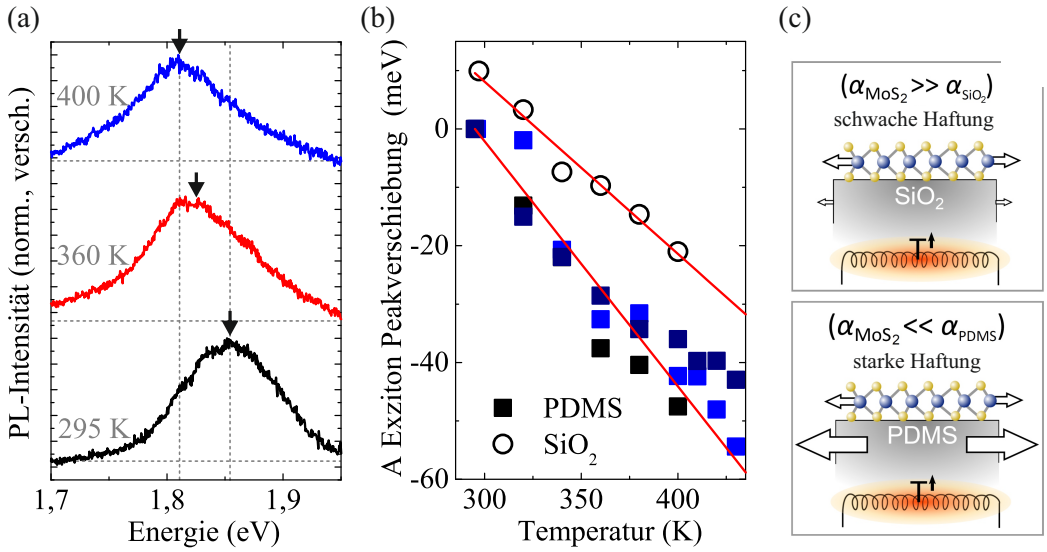


Abbildung 8.1: *(a) PL-Spektren von MoS_2 auf PDMS für verschiedene Temperaturen. Die schwarzen Pfeile geben die A Exziton Peakpositionen an. (b) A Exziton Peakverschiebung als Funktion der Temperatur für MoS_2-Flocken auf SiO_2 (schwarze Kreise) und drei verschiedene Proben auf PDMS, symbolisiert durch Rechtecke in drei unterschiedlichen Farben. Zur besseren Sichtbarkeit wurden die SiO_2-Daten um 10 meV verschoben. Die roten Kurven entsprechen linearen Fits der Daten. (c) Schematische Skizze des temperaturabhängigen Experiments. Eine stärkere Haftung an das Substrat und ein höherer thermischer Ausdehnungskoeffizient desselbigen bewirken eine größere biaxiale Verspannung bei Erwärmung des Substrats (Abbildungen entnommen und adaptiert aus [Ple15a]).*

von einer biaxialen Verspannung auf Grund der unterschiedlich starken thermischen Ausdehnung von PDMS und MoS_2 herrühren. Abbildung 8.1(c) zeigt eine schematische Skizze der für dieses Experiment wichtigen Prozesse.

8.1.2 Lokale biaxiale und tensile Verspannung

Biaxiale tensile Verspannung kann nicht nur global über die Substrat-Temperatur, sondern auch lokal in ÜMD-Flocken induziert werden. Hierzu nutzt man fokussierte Laserstrahlung, welche teilweise in der MoS_2-Monolage absorbiert wird. Etwas von dieser Leistung wird an das darunterliegende Substrat abgegeben, was zu einer lokalisierten thermischen Ausdehnung des PDMS führt (vgl. Abb. 8.2(a)). Direkte Aufheizung des SiO_2 und des PDMS kann hierbei vernachlässigt werden, weil deren Absorption gegenüber dem MoS_2 vernachlässigbar gering ist. Wie in Abbildung 8.2(b) zu sehen, erfährt der A Exzitonenpeak eine deutliche Rotverschiebung mit steigender Leistungsdichte. Die Linienbreite der PL für eine bestimmte Leistungsdichte ist vergleichbar mit der Linienbreite unter globaler tensiler Verspannung bei gleicher Peakverschiebung. Dies deutet darauf hin, dass die thermische Ausdehnung des Substrats nahezu homogen über die beleuchtete Fläche ist. Wäre

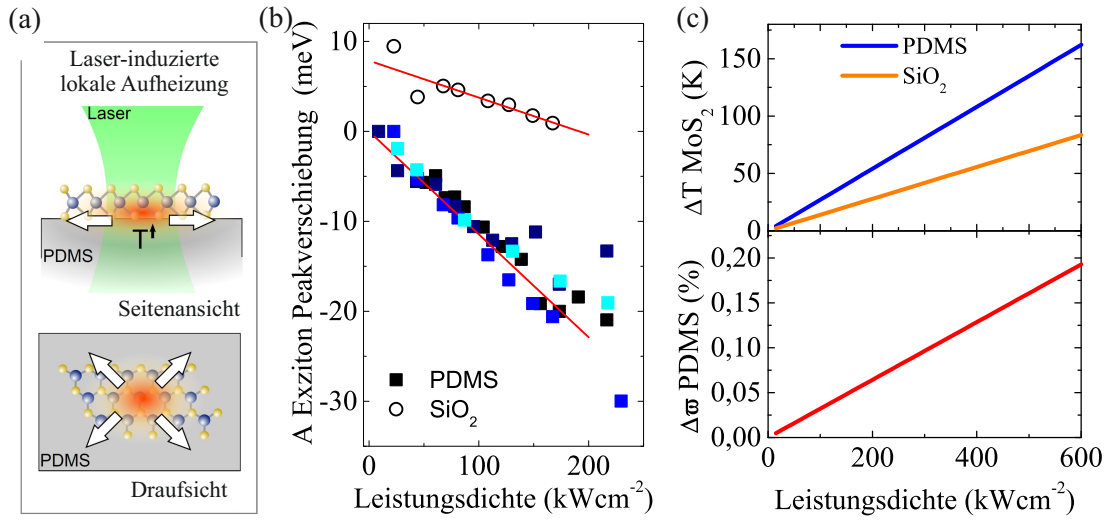


Abbildung 8.2: *(a) Schematische Skizze der leistungsabhängigen Experimente. Durch die fokussierte Lasereinstrahlung kommt es zu einer Erwärmung des Substrats, was wiederum biaxiale mechanische Verspannung zur Folge hat. (b) A Exziton Peakverschiebung als Funktion der eingestrahlten Leistungsdichte für MoS_2-Flocken auf SiO_2 (schwarze Kreise) und drei verschiedene Proben auf PDMS, symbolisiert durch Rechtecke in drei unterschiedlichen Farben. Zur besseren Sichtbarkeit wurden die SiO_2-Daten um 10 meV verschoben. Die roten Kurven stellen lineare Fits der Daten dar. (c) Oberer Graph: Temperaturänderung der MoS_2-Flocken auf PDMS und SiO_2 in Abhängigkeit von der Leistungsdichte. Unterer Graph: geschätzte, durch das PDMS-Substrat verursachte Verspannung der MoS_2-Flocke $\Delta\varpi$ als Funktion der Leistungsdichte (Abbildungen entnommen und adaptiert aus [Ple15a]).*

dies nicht der Fall, so müsste der PL-Peak deutlich breiter sein.

Die laserinduzierte Peakverschiebung in PDMS-unterstützten Proben ist ungefähr 3 mal größer als in den Referenzproben und nimmt Werte bis 30 meV in dieser Messserie an (vgl. Abb. 8.2(b)). Die über globale temperaturabhängige Verspannungen erhaltenen Rotverschiebungen ermöglichen eine Kalibrierung des durch lokale laserinduzierte Aufheizung verursachten Temperaturanstiegs. Auf dem PDMS-Substrat steigt die Temperatur um 54 K bei einer Leistungsdichte von 200 $\mathrm{kWcm^{-2}}$ an. Bei gleicher Laserleistung erreicht man auf dem SiO_2-Substrat nur einen Temperaturanstieg von 28 K (vgl. Abb. 8.2(c)). Die optische Absorption von MoS_2 auf PDMS beträgt nur etwa 2% [Fan13], auf SiO_2-Substraten ist sie bedingt durch Mehrfachreflexionen und Interferenzeffekte um eine Größenordnung höher [Ton13b]. Da SiO_2 und PDMS eine vergleichbare Wärmekapazität pro Volumen besitzen, muss der größere Temperaturanstieg auf dem PDMS-Substrat von dessen kleiner thermischen Leitfähigkeit (0,15 W/mK [Mar99] gegenüber 1,3 W/mK in SiO_2 [Del03]) herrühren, was die eingebrachte Wärme auf ein kleines Volumen konzentrieren würde.

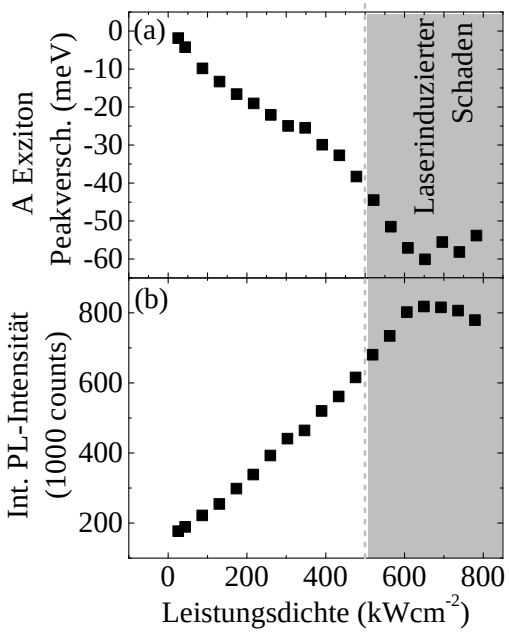


Abbildung 8.3: *(a) Leistungsabhängige A Exziton Peakverschiebung für hohe eingestrahlte Leistungsdichten. (b) Integrierte PL-Intensität als Funktion der Leistungsdichte. Der grau markierte Bereich gibt Leistungsdichten an, bei welchen die Flocke irreversibel beschädigt wird (Abbildungen entnommen und adaptiert aus [Ple15a]).*

Um die Grenzen der durch fokussierte Lasereinstrahlung induzierten Rotverschiebung auszutesten, wurde eine zweite Messreihe mit deutlich höheren Anregungsleistungen durchgeführt. Abbildung 8.3 zeigt die A Exziton Peakverschiebung (a) und die integrierte PL-Intensität (b) in Abhängigkeit von der Leistungsdichte. Es können Energieverschiebungen von maximal 60 meV erreicht werden, bevor eine Sättigung auftritt. Bei einer konstanten Belichtungszeit von 20 s steigt die PL-Intensität linear an bis zu einer Leistungsdichte von etwa 600 $\mathrm{kWcm^{-2}}$, wie für eine unbeschädigte Flocke erwartet. Erhöht man die Anregungsleistung weiter, so bleibt die PL-Intensität erst konstant, bevor sie schließlich wieder etwas abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass die Probe bei diesen hohen Leistungen an der Stelle des Laserfokus zerstört wird, wie durch anschließende Lichtmikroskopie bestätigt. Es bleibt zu erwähnen, dass die kritische Leistungsdichte für MoS_2-Flocken auf PDMS bedeutend geringer ist als auf SiO_2-Substraten, obwohl die optische Absorption auf letzteren höher ist. Dies macht deutlich, dass das SiO_2 eine bei weitem effektivere Wärmesenke darstellt.

Die biaxiale Verspannung, welche auf die MoS_2-Flocke ausgeübt wird, kann mit Hilfe von in der Gruppe von Prof. Dr. Thomas Heine an der Jacobs University in Bremen durchgeführten DFT-Rechnungen quantifiziert werden. Mehrere Publikationen haben sich bereits mit dem Einfluss von mechanischer Verspannung auf die Bandlücke von MoS_2 beschäftigt und zeigen, dass die direkte Bandlücke um etwa 100 meV pro Prozent Verspannung kleiner wird, während die indirekte Bandlücke sogar eine noch größere Änderung erfährt [Joh12, Yue12, Yun12, Sca12, GA13]. Obwohl DFT-Rechnungen die Bandlücke in ÜMDs generell um $\sim$ 1 eV unter-

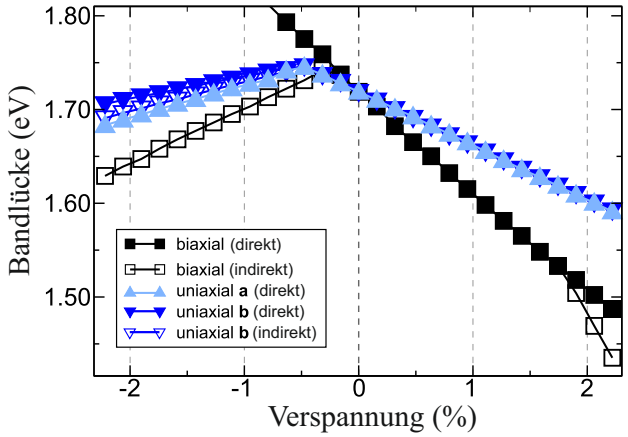


Abbildung 8.4: *Theoretisch berechnete Änderung der Bandlücke in Abhängigkeit der mechanischen Verspannung. Rechteckige ausgefüllte (offene) Symbole bezeichnen dabei die direkte (indirekte) Bandlücke unter biaxialer Verspannung, während dreieckige Symbole uniaxiale Verspannung entlang der zigzag- (**a**) und armchair-Richtung (**b**) darstellen. (Abbildung entnommen und adaptiert aus [Ple15a]).*

schätzen [Che12], eignen sie sich sehr wohl zur Bestimmung relativer Energieverschiebungen der Bänder. Da, wie weitere DFT-Rechnungen zeigen [Dol13], das SiO_2-Substrat die elektronischen Zustände im MoS_2 nicht verändert und auch die elektronische Kopplung an das PDMS vernachlässigbar ist [Bus14], beschränken sich die Simulationen auf eine isolierte MoS_2-Monolage. Abbildung 8.4 zeigt die berechneten Werte sowohl für die direkte als auch für die indirekte Bandlücke für Verspannungen von -2,2% bis +2,2%. Die Bandlücke ändert sich weitestgehend linear mit der Verspannung, bei einer uniaxialen Verspannung entlang der *armchair*- oder *zigzag*-Richtung von ∼0,5% gibt es jedoch eine Diskontinuität. Außerdem geht aus den Rechnungen hervor, dass einlagiges MoS_2 schon bei relativ schwacher Kompression zu einem indirekten Halbleiter wird. Unter biaxialer Verspannung weist die direkte Bandlücke eine Verschiebung von 105 meV pro Prozent auf.

Aus diesen Simulationen kann geschlossen werden, dass innerhalb der experimentell verfügbaren Leistungsdichten tensile biaxiale Verspannungen ϖ von bis zu 0,2% in der MoS_2/PDMS-Probe erreicht werden. Dabei wird berücksichtigt, dass nur 40% der beobachteten Peakverschiebung auf eine aktive Verspannung der Flocke durch das Substrat zurückgehen. 0,2% Verspannung scheint ein vergleichsweise niedriger Wert zu sein, führt man sich den großen Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von MoS_2 und PDMS vor Augen (α_{MoS_2} =4,9·10^{-6} K^{-1} [Mur79] gegenüber α_{PDMS} =300·10^{-6} K^{-1} [Bow99]). Allerdings besitzen die beiden Materialien auch sehr verschiedene Elastizitätsmodule: während es in MoS_2 mit 270 − 330 GPa vergleichbar mit demjenigen in Graphen ist [CG12], liegt der Wert im PDMS nur bei 0,8 GPa [Arm99]. Daher könnte die Monolage obgleich ihres geringen Volumens die laterale thermische Ausdehnung des PDMS-Substrats begrenzen.

8.1.3 Uniaxiale kompressive Verspannung

In den zuvor beschriebenen Versuchen war die mechanische Verspannung immer auch von einer Temperaturänderung der Probe selbst begleitet. Um beide Effekte voneinander zu entkoppeln, wird mit einem Heizlaser der mehrlagige Teil einer MoS_2-Flocke erhitzt. Im paarlagigen Material ist die Absorption höher als in der Monolage, daher kann mehr Energie an das darunterliegende PDMS-Substrat abgegeben werden. Dieses dehnt sich thermisch bedingt aus, die Auswirkungen dieser Expansion auf eine dem mehrlagigen MoS_2 angeschlossenen Monolage werden mit Hilfe eines zweiten, vergleichsweise schwachen Probe-Lasers mit einer Leistungsdichte von $26\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ untersucht. Die beiden Laserspots sind dabei etwa $10\,\mu\mathrm{m}$ weit voneinander entfernt. Eine Versuchsskizze findet sich in Abbildung 8.5(b).

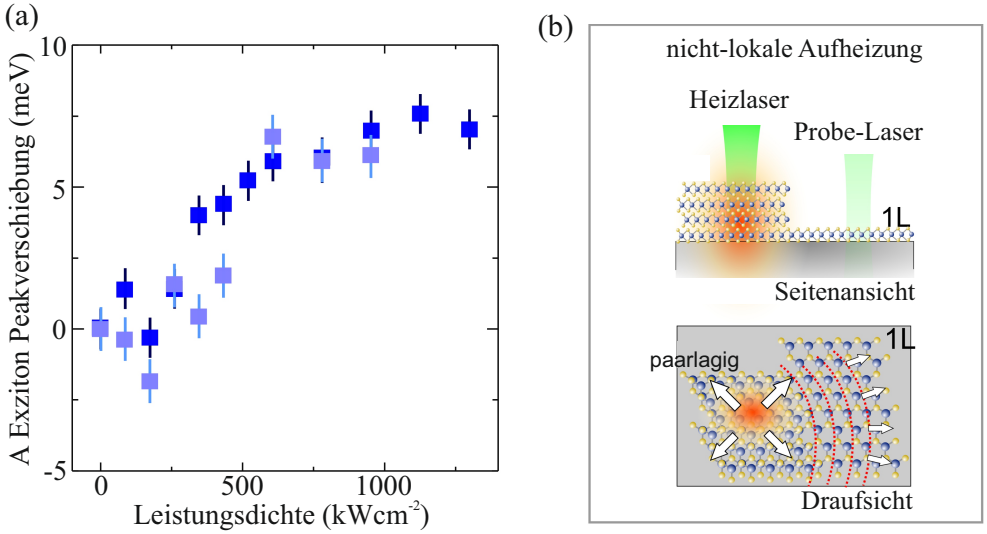


Abbildung 8.5: *(a) A Exziton Peakverschiebung als Funktion der Leistungsdichte des Heizlasers in dem in (b) gezeigten Messschema. Hell- und dunkelblaue Datenpunkte stammen dabei aus verschiedenen Messserien. (b) Schematische Skizze des Experiments zur Generierung uniaxialer kompressiver Verspannung: ein Heizlaser wird auf eine paarlagige MoS_2-Flocke fokussiert, welche das Laserlicht stark absorbiert. In der Folge kommt es zur Ausbildung eines speziellen Verspannungsprofils des Substrats. Dessen Auswirkung auf die an die paarlagige Flocke angeschlossene Monolage wird mit einem vergleichsweise schwachen Probe-Laser untersucht (Abbildungen entnommen und adaptiert aus [Ple15a]).*

Betrachtet man die A Exziton PL-Peakverschiebung in der Monolage in Abhängigkeit von der eingestrahlten Leistungsdichte des Heizlasers, so stellt man eine ausgeprägte Blauverschiebung des Peaks fest (etwa 7 meV für eine Leistungsdichte von $1000\,\mathrm{kWcm^{-2}}$), wie in Abbildung 8.5(a) gezeigt. Fokussiert man den Heizlaser hingegen nicht auf die paarlagige MoS_2-Flocke, sondern direkt auf das PDMS-Substrat, so tritt diese Verschiebung nicht auf. Aus den DFT-Rechnungen ist ersichtlich, dass eine Blauverschiebung der Exzitonenresonanz nur unter kom-

pressiver Verspannung entstehen kann. Im Experiment kommt diese Kompression dadurch zu Stande, dass die thermische Expansion des PDMS-Substrats unter der aufgeheizten paarlagigen MoS_2-Flocke wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit des PDMS auf ein kleines Volumen begrenzt ist. In der Folge wird das Substrat um dieses Volumen herum komprimiert. In diesem Bereich befindet sich auch die einlagige MoS_2-Flocke und erfährt infolgedessen eine nahezu uniaxiale kompressive Verspannung (siehe Abb. 8.5(b)). Vergleicht man die Blauverschiebung des PL-Peaks mit den oben vorgestellten DFT-Rechnungen, so entspricht diese einer Kompression von etwa 0,12%.

Die hier präsentierte Technik zur Erzeugung lokaler Verspannung stellt eine vielversprechende Methode zur Untersuchung von Dehnungs- oder Kompressionseffekten und deren Auswirkungen auf die PL-Spektren dar, vor allem in Systemen, deren optische Eigenschaften durch zu hohe Ladungsträgerdichten stark beeinflusst würden. Prinzipiell ließen sich hiermit auch komplexe lokale Verspannungsmuster durch gezielte Strukturierung von Energieabsorbern auf dem PDMS-Substrat generieren.

Die Versuche an mechanisch verspanntem MoS_2 haben gezeigt, dass die Energien der exzitonischen Resonanzen in ÜMD-Monolagen sowohl global als auch lokal in einem großen Energiebereich angepasst werden können. Die gezielte Verwirklichung von Flocken mit verschiedenen Verspannungengraden eröffnet viele Möglichkeiten, so zum Beispiel die Herstellung von ÜMD-Monolagen mit maßgeschneiderten optischen Eigenschaften. Mit den verfügbaren Materialien und den experimentell realisierbaren Verspannungen kann ein großer Bereich des sichtbaren und nahinfraroten Spektrums abgedeckt werden, was vor allem für Photovoltaik-Anwendungen von besonderem Interesse ist [Fen12].

8.2 PL-Spektroskopie an WS_2 in hohen Magnetfeldern

In diesem Abschnitt werden PL-Messungen an einlagigem WS_2 in Magnetfeldern bis zu 30 T präsentiert. Die Versuche wurden am *High Field Magnet Laboratory* an der Radboud Universität Nijmegen, Niederlande, durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden derzeit in einem Manuskript zusammengefasst [Ple16a], welches zeitnah veröffentlicht werden soll. Die Beschreibung in dieser Arbeit folgt Ref. [Ple16a].

Externe Magnetfelder haben einen großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften einlagiger ÜMDs. So bricht ein Magnetfeld beispielsweise die Zeitumkehrsymmetrie, was eine Aufhebung der energetischen Entartung von K^+ und K^- Valley

zur Folge hat. Auf Grund der auftretenden Energieverschiebungen kommt es zu magnetfeldinduzierten Valleypolarisationseffekten. Beobachtet wurde dies bereits in $MoSe_2$- [Li14, Mac15, Wan15a] und WSe_2-Monolagen [Sri15b, Aiv15, Wan15a, Mit15a]. Für Disulfide erschien erst während der Analyse der hier vorgestellten Daten eine erste Publikation, die grobe Anhaltspunkte für das Verhalten von einlagigem MoS_2 und WS_2 in hohen Magnetfeldern liefert [Sti16]. Die Untersuchung dünner ÜMDs in Magnetfeldern erlaubt tiefere Einsichten in die exzitonische Struktur und die genauen Zusammenhänge bei der Ausbildung einer Valleypolarisation. Ein grundlegendes Verständnis dieser Effekte ebnet den Weg hin zu deren praktischer Anwendbarkeit.

8.2.1 Singulett-Triplett-Aufspaltung des Trions

Zunächst sollen die PL-Spektren der für die Magneto-PL-Messungen verwendeten WS_2-Monolagen diskutiert werden. Das Ausgangsmaterial wurde, im Gegensatz zu den in Abschnitt 5.2 charakterisierten Proben, nicht von *2D Semiconductors Inc.*, sondern von *hq graphene* erworben.

Abbildung 8.6(a) zeigt ein PL-Spektrum dieser Probe bei einer Temperatur von 4 K, aufgenommen am HFML in Nijmegen. Die Hauptmerkmale des Spektrums stimmen sehr gut mit den in Regensburg gemessenen überein (siehe Abschnitt

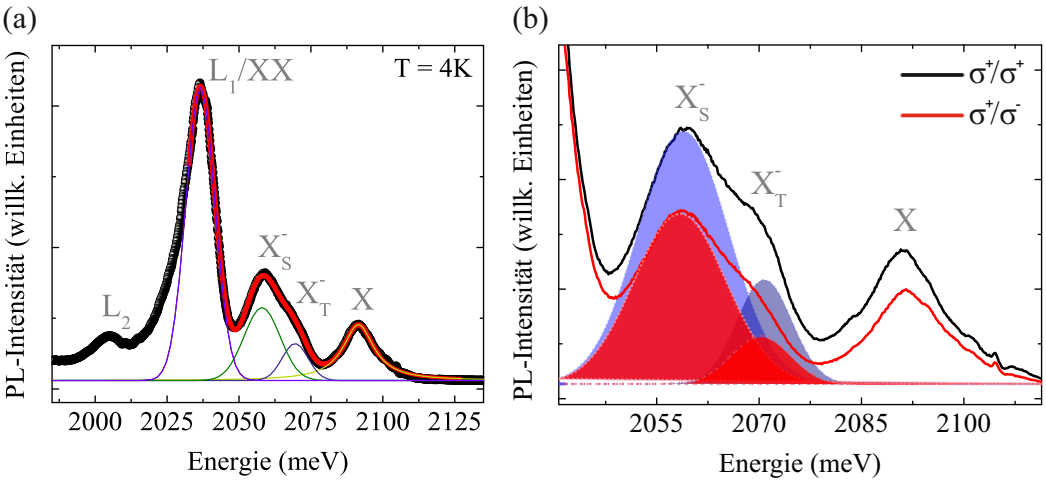


Abbildung 8.6: *(a) PL-Spektrum einer Monolage WS_2 bei einer Temperatur von 4 K. Die farbigen Kurven repräsentieren Gauß- bzw. Lorentz-Fits der Daten, welche in Summe (rote Kurve) das gemessene Spektrum gut reproduzieren. (b) Helizitätsaufgelöste PL-Spektren unter gleichen Messbedingungen wie in (a). Die gestrichelten Linien stellen Fits des X_S^- und X_T^- Peaks dar. Blau markierte Fits entsprechen dabei ko-, und rot markierte Fits kontrazirkular polarisierter Anregung und Detektion. (Abbildungen entnommen und adaptiert aus [Ple16b]).*

5.2). So findet man bei 2092 meV einen ausgeprägten Exzitonenpeak, etwa 30 meV darunter den X^- Peak, bei noch niedrigeren Energien die lokalisierten Exzitonen, wie den L_1/XX Peak bei 2036 meV und den L_2 Peak bei 2005 meV. Auffallend ist die gute Qualität des Spektrums, bei dem X, X^- und L_1 klar voneinander getrennt betrachtet werden können. Dies zeugt einerseits von der hohen Güte des Ausgangsmaterials, ist allerdings auch bedingt durch das mit 1200 Strichen/mm sehr hochauflösende Spektrometer in Verbindung mit einer durch das Helium-Austauschgas im Kryostaten stabilisierten Temperatur von 4,2 K. In dem in Regensburg verwendeten Durchflusskryostaten erfolgt die Kühlung der Probe nur über den thermischen Kontakt zwischen Substrat und Kaltfinger, was teilweise höhere Probentemperaturen verursachen kann, als am Sensor im Kaltfinger gemessen.

Interessanterweise ist die Peakform des Trions in Abbildung 8.6 asymmetrisch und weist eine hochenergetische Schulter auf. Das PL-Spektrum kann in diesem Energiebereich sehr gut mit einer Überlagerung aus zwei Gauß-Peaks, zentriert bei 2058 meV und 2069 meV, reproduziert werden. Der Ursprung der Aufspaltung des X^- Peaks liegt in der starken Intervalley-Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung. Das X^- Trion besteht aus einem Exziton, an das ein zusätzliches Elektron bindet. Dieses befindet sich entweder im selben Valley wie die zum Exziton gebundenen Ladungsträger (Intravalley-Trion), oder aber im entgegengesetzten (Intervalley-Trion), wie in Abbildung 8.7 dargestellt. In WS_2 können aus Symmetriegründen nur Übergänge vom oberen Valenzsubband in das obere Spin-aufgespaltene Leitungsband stattfinden [Gla14, Kor15], das bedeutet, eines der Elektronen ist im oberen Leitungssubband im gleichen Valley wie das fehlende Elektron im Valenzband zu finden. Das zweite Elektron sitzt dagegen im unteren Leitungssubband, weil dies um ca. 30 meV energetisch günstiger liegt [Kor15]. Somit weisen Intervalley-Trionen eine parallele und Intravalley-Trionen eine antiparallele Spinkonfiguration der beiden Elektronen auf. Infolgedessen bezeichnet man sie als Triplet- (X_T^-) respektive Singulett-Trionen (X_S^-).

Yu et al. konnten zeigen, dass Valley-Pseudospin und Bahndrehimpuls effektiv aneinander koppeln können auf Grund der starken Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung [Yu14a], vgl. Abschnitt 2.8. Dadurch spaltet sich die Exzitonendispersion in zwei Zweige auf, welche bei $K = 0$ entartet sind. Im Falle von geladenen Exzitonen muss zusätzlich auch noch die Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung des zweiten Elektrons berücksichtigt werden, sofern sich dieses in dem zum im Valenzband fehlenden Elektron entgegengesetzten Valley befindet und damit die gleiche Spinausrichtung hat wie das erste Elektron, also für Triplett-Trionen. In

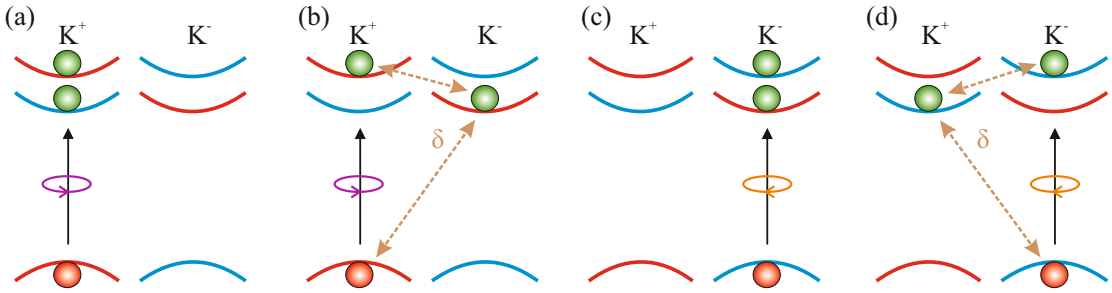


Abbildung 8.7: *In einlagigem WS_2 vorkommende Trionenkonfigurationen. (a) und (b) zeigen Intra- und Intervalley-Trionen, welche mit σ^+-polarisiertem Licht angeregt werden können, während (c) und (d) die entsprechenden in σ^--Polarisation aktiven Trionen darstellen. Die zusätzliche Intervalley-Austauschwechselwirkung für Intervalley-Trionen wird mit δ bezeichnet. Es werden nur Anregungen aus dem oberen Valenzsubband betrachtet. Spin-up-Bänder sind rot, Spin-down-Bänder blau markiert.*

der Folge wird die Entartung der Trionendispersion bei $K = 0$ aufgehoben. Beide Zweige sind um die Energie δ voneinander getrennt. Mit dem Valleyindex τ_z und der Spinorientierung des Überschusselektrons $\hat{s}_z$ ($+1$ für Spin up und -1 für Spin down) ergibt sich für die Trionendispersion [Yu14a, Aiv15]:

$$E^{t,s}_{X^-}(\mathbf{K}) = E_{X^-} + \frac{\hbar \mathbf{K}^2}{2M} + \tau_z \hat{s}_z j(K) + \frac{\delta}{2}(\tau_z \hat{s}_z + 1). \tag{8.1}$$

Dabei stellt $j(K)$ die in Abschnitt 2.8 vorgestellte impulsabhängige Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung dar. Triplett-Trionen besitzen somit höhere Energien als Singulett-Trionen und haben eine steilere Dispersion (vgl. Abbildung 8.8). Yu et al. geben eine grobe Abschätzung für das Materialsystem WSe_2 ab und erhalten $\delta = 6\,\text{meV}$ [Yu14a]. Kürzlich wurde erstmals in einlagigem WSe_2 ein Singulett-Triplett-Splitting von 7 meV gemessen [Jon16]. Im hier beschriebenen Experiment an WS_2 liegt δ bei 11 meV, also in guter Übereinstimmung mit der Theorie und leicht höher als in WSe_2. An dieser Stelle sei auch auf die in Kapitel 9.1.1 beschriebenen zeitaufgelösten Kerr-Rotationsmessungen verwiesen, bei welchen ebenfalls eine Singulett-Triplett-Aufspaltung von 9 meV in WS_2 gemessen werden konnte.

Helizitätsaufgelöste PL-Messungen geben weiteren Aufschluss über die unterschiedliche Dispersion der beiden Trionenzweige. Abbildung 8.6(b) zeigt PL-Spektren in σ^+/σ^+ (schwarz) und σ^+/σ^- (rot) polarisierter Anregung bzw. Detektion. Die blau unterlegten Kurven stellen dabei Gauss-Fits des Doubletts in kozirkularer Polarisation, die rot unterlegten in kontrazirkularer Polarisation dar. Daraus wird ersichtlich, dass der X^-_T Peak eine höhere Valleypolarisation aufweist als der X^-_S Peak. Die Werte hierfür sind $P_{circ,X^-_T} = 37\%$ und $P_{circ,X^-_S} = 20\%$. Die höhere Polarisation des X^-_T Peaks lässt sich mit der steileren Dispersion dieses Zweigs

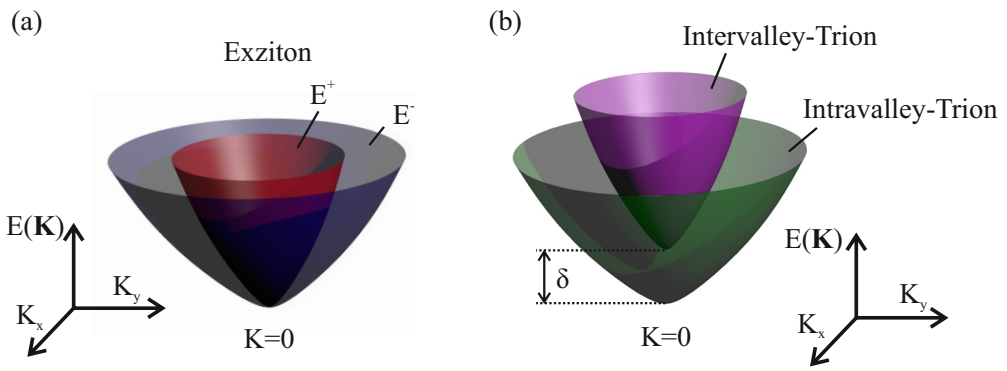


Abbildung 8.8: *(a) Durch Valley-Bahn-Kopplung aufgespaltene Exzitonendispersion. (b) Dispersion für Inter- und Intravalley-Trionen. Durch die Intervalley-Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung ist die Trionendispersion schon bei $K = 0$ um den Energiebetrag δ aufgespalten. Intervalley-Trionen besitzen dabei die steilere Dispersion.*

erklären (vgl. Abbildung 8.8): dort ist nämlich auch die Geschwindigkeitsverteilung bei gegebener Temperatur schmaler. Die Stärke der Intervalley-Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung, welche für die Valleydepolarisation verantwortlich ist [Gla14, Wan14b], steigt mit wachsendem k-Vektor an [Yu14a]. Bei gleicher thermischer Energie haben Intervalley-Trionen im Mittel kleinere k-Vektoren als Intravalley-Trionen. Somit depolarisiert diese Trionenspezies langsamer und weist einen höheren Valleypolarisationsgrad auf, wie im Experiment beobachtet.

8.2.2 Zeeman-Aufspaltung

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt das Tieftemperatur-PL-Spektrum von einlagigem WS_2 ohne angelegtes äußeres Feld diskutiert wurde, soll nun der Einfluss eines bis zu 30 T starken, in z-Richtung orientierten Magnetfeldes auf die PL untersucht werden. Abbildung 8.9 zeigt die unter linear polarisierter Anregung und zirkular-polarisierter Detektion erhaltenen Tieftemperatur-Spektren für verschiedene Magnetfelder. Zunächst soll der Fokus dabei auf dem X Peak liegen. Dessen Linienform kann mit einem Lorentzpeak reproduziert werden. In σ^+ polarisierter Detektion beobachtet man eine Rotverschiebung des Peaks mit zunehmendem Magnetfeld, während man in σ^- polarisierter Detektion eine Blauverschiebung erkennen kann. Da in σ^+ (σ^-) Detektion ausschließlich das K^+ (K^-) Valley verfolgt werden kann, bedeutet dies, dass die Energie der Exzitonen im K^+ Valley mit dem Magnetfeld ansteigt und diejenige der Exzitonen im K^- Valley sinkt. Die Ursachen für diese Verschiebung wurden bereits in Kapitel 2.7 behandelt. Verantwortlich dafür sind zwei Effekte: das orbitale magnetische Moment und

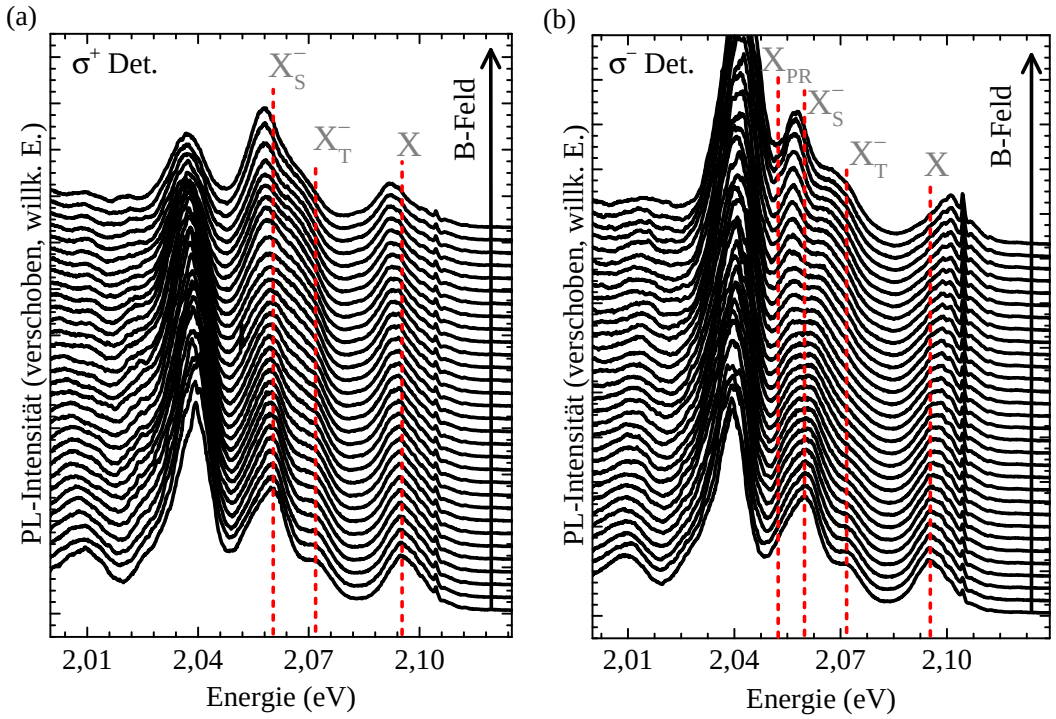


Abbildung 8.9: *Tieftemperatur-PL-Spektren von einlagigem WS_2 für Magnetfelder zwischen 0 T (unterstes Spektrum) und 30 T (oberstes Spektrum) unter linear polarisierter Anregung und σ^+- (a) bzw. σ^--polarisierter Detektion (b). Die roten gestrichelten Linien geben die spektrale Position der X, X_S^-, X_T^- und X_{PR} Peaks ohne angelegtes Magnetfeld an (Abbildungen entnommen und adaptiert aus [Ple16a]).*

das magnetische Valley-Moment. Dementsprechend ergibt sich für die Zeeman-Aufspaltung $\Delta E_{Zeeman,X}$ der beiden Valleys [Wan15a]:

$$\Delta E_{Zeeman,X} = (4 - 2\Delta\alpha)\,\mu_B B = g_X \mu_B B, \tag{8.2}$$

mit dem Bohr'schen Magneton μ_B und dem Exzitonen-g-Faktor g_X. Würde man nur das orbitale magnetische Moment berücksichtigen, ergäbe sich ein g-Faktor von 4. Abweichungen von diesem Wert sind im Valley-Moment begründet. Die experimentellen Werte für $\Delta E_{Zeeman,X} = E^X_{\sigma^-} - E^X_{\sigma^+}$ sind in Abbildung 8.10 als rote Symbole in Abhängigkeit des Magnetfelds gezeigt. Die Datenpunkte weisen ein klar definiertes lineares Verhalten auf, wie durch die schwarz eingezeichnete Fitgerade verdeutlicht. Die Aufspaltung erreicht einen Maximalwert von 7,5 meV bei 30 T. Aus der Steigung der Fitgeraden kann ein g-Faktor von 4,25 extrahiert werden[1], also etwas höher als 4. Somit ergibt sich ein $\Delta\alpha$ von $-0{,}13$. Dieser Wert kann jedoch nicht mit theoretischen Rechnungen korreliert werden. Nimmt man

[1]Ein positiver g-Faktor ergibt sich aus der Tatsache, dass zu dessen Berechnung die Zeeman-Aufspaltung über $E^X_{\sigma-} - E^X_{\sigma+}$ definiert wurde. In der Literatur findet sich hier oft auch ein negativer g-Faktor, welcher aus der Konvention $\Delta E_{Zeeman,X} = E^X_{\sigma+} - E^X_{\sigma-}$ resultiert.

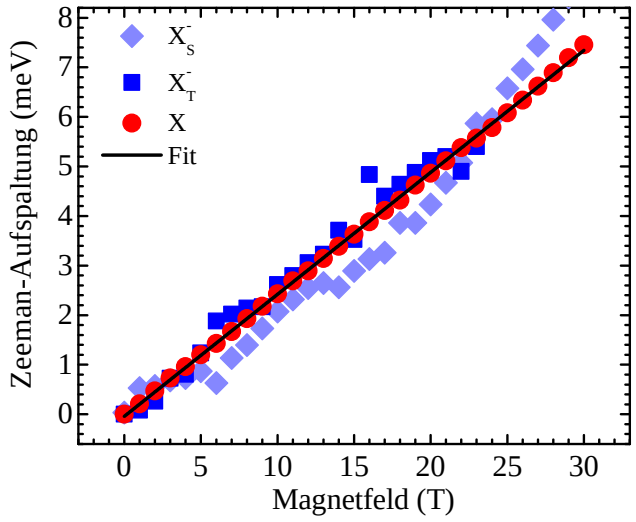


Abbildung 8.10: *Zeeman-Aufspaltungen des X (rot), X_T^- (dunkelblau) und X_S^- (hellblau) Peaks als Funktion des Magnetfelds. Die schwarze Kurve repräsentiert einen linearen Fit der Exzitonen-Daten (Abbildungen entnommen und adaptiert aus [Ple16a]).*

beispielsweise $m_c^* = 0{,}26\,m_0$ und $m_v^* = 0{,}35\,m_0$ an, wie in Ref. [Kor15] mit Hilfe der k·p-Theorie berechnet, so würde daraus ein $\Delta\alpha = \left(\frac{m_0}{m_e^*} - \frac{m_0}{m_h^*}\right)$ von 0,99 folgen. Srivastava et al. erhalten in einlagigem WSe_2 einen ähnlich hohen g-Faktor von 4,37 [Sri15b]. Dieser Wert kann dort unter Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung des Exzitons im Impulsraum modelliert werden. Die magnetischen Valley-Momente können, ausgehend von einer 3-Band tight-binding-Bandstruktur, für die gesamte Brillouinzone in Abhängigkeit des k-Vektors berechnet werden. Um das experimentell beobachtete magnetische Moment reproduzieren zu können, führen Srivastava et al. eine zusätzliche Gewichtungsfunktion $\sim \hbar/a_B$ ein, womit die Impulsverteilung der Exzitonen mit einbezogen wird. Dadurch wird über mehrere verschiedene magnetische Momente integriert und es kommt zu einer Anpassung des g-Faktors.

Ähnliche Rechnungen wurden auch von Tobias Frank, AG Prof. Dr. Jaroslav Fabian (Universität Regensburg), durchgeführt. Dabei ergibt sich jedoch unter allen realistischen Parametern ein positives $\Delta\alpha$, d. h. $g_X < 4$. Auch eine durch mechanische Verspannung in der Monolage hervorgerufene Änderung der Gitterkonstante resultiert in einem positiven $\Delta\alpha$. Bei diesen Rechnungen wurde eine DFT-Bandstruktur interpoliert, um ein tight-binding-Modell zu erhalten, mit Hilfe dessen dann die magnetischen Momente nach Ref. [Cha96] berechnet wurden. Würde man jedoch versuchen, diese direkt aus der DFT-Bandstruktur zu extrahieren, so könnten sich deutlich andere Werte ergeben. Die Arbeiten hierzu sind derzeit noch im Gange.

Beide Trionenpeaks X_S^- und X_T^- können mit Gauß-Funktionen gefittet werden. Da der X_T^- Peak nur als Schulter zu erkennen ist und seine Intensität im K^- Valley mit steigendem Magnetfeld stark abnimmt, können die Peakpositionen in dieser

Detektionspolarisation bei Magnetfeldern größer 5 T nur extrapoliert werden. Dies scheint jedoch gerechtfertigt, da die Spektren durch die entsprechenden Fits sehr gut wiedergegeben werden. In Abbildung 8.10 ist die Zeeman-Aufspaltung des X_S^- (hellblaue Symbole) und des X_T^- Peaks (dunkelblaue Symbole) als Funktion des Magnetfelds gezeigt. Man kann eine gute Übereinstimmung des Singulett- und Triplett-Trionen g-Faktors mit dem Exzitonen-g-Faktor feststellen. Im Folgenden soll kurz skizziert werden, wie sich die Energieniveaus für X_S^- und X_T^- als Funktion des Magnetfelds ändern. Unter Berücksichtigung des durch den Spin der Ladungsträger verursachten magnetischen Moments ist die Verschiebung des Leitungsbandes gegeben durch $\Delta E_c = (\tau\alpha_c + \hat{s}_z)\,\mu_B B$. Die Valley-Aufspaltung der energetisch niedrigeren Leitungssubbänder beläuft sich demnach auf $2(\alpha_c - 1)\mu_B B = g'\mu_B B$. Für das Splitting Σ zwischen Singulett- und Triplett-Niveau in einem Magnetfeld folgt daraus [Aiv15]:

$$\Sigma = \delta - \tau g'\mu_B B. \tag{8.3}$$

In PL-Messungen ist diese Aufspaltung jedoch nicht nachvollziehbar, da dort nur Peaks bei einer Energie zu beobachten sind, welche der Differenz aus den Energien des Ausgangszustands $E_{Ausg.}$ und des Endzustands E_{End} entspricht [Mac15]. Der Ausgangszustand entspricht dem Trion, während der Endzustand von dem nach der strahlenden Rekombination zurückbleibenden zusätzlichen Elektron im Leitungsband gebildet wird. Die Gesamtbilanz lautet somit:

$$\begin{aligned} E_{PL}^{X^-} &= E_{Ausg.} - E_{End} \\ = E_c - E_v - E_b^{X^-} &+ \frac{\delta}{2}\tau_z\hat{s}_z - \frac{1}{2}\tau_z g_X\mu_B B \\ +E_c - \frac{1}{2}\hat{s}_z g'\mu_B B &- \left(E_c - \frac{1}{2}\hat{s}_z g'\mu_B B\right) \\ &= \hbar\omega + \frac{\delta}{2}\tau_z\hat{s}_z - \frac{1}{2}\tau_z g_X\mu_B B. \end{aligned} \tag{8.4}$$

Der Ausdruck $E_c - E_v - E_b^{X^-}$ wurde dabei durch die Energie des Photons $\hbar\omega$, welches bei der strahlenden Rekombination des Trions entsteht, ersetzt. Der einzig verbleibende magnetfeldabhängige Term in Gleichung 8.4, $-\frac{1}{2}\tau_z g_X\mu_B B$, beschreibt die Zeeman-Verschiebung des Exzitons. Infolgedessen sollten sich die PL-Peaks beider Trionenspezies exakt so wie der PL-Peak des Exzitons verhalten. Das Experiment bestätigt diese Erwartung sehr gut.

Betrachtet man die in Abbildung 8.9 dargestellten PL-Spektren genauer, so fällt auf, dass unter σ^--polarisierter Detektion ein weiterer Peak unterhalb des Trionen-Doubletts bei hohen Feldern herauswächst. Seine Energie kann auf etwa 2053 meV

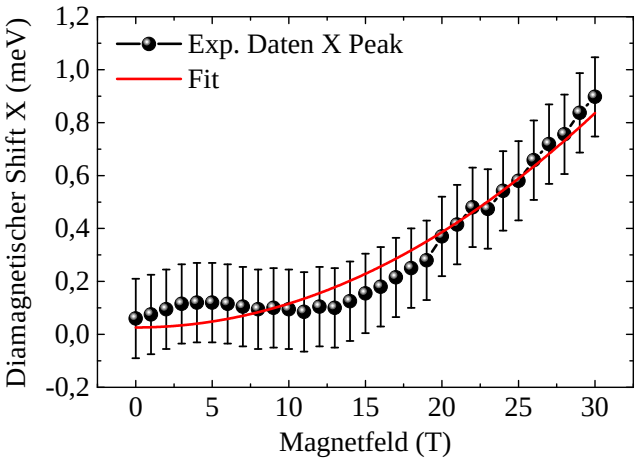


Abbildung 8.11: *Diamagnetische Verschiebung des Exzitonenpeaks als Funktion des Magnetfelds. Die rote Kurve stellt einen quadratischen Fit der Daten dar (Abbildungen übernommen und adaptiert aus [Ple16a]).*

ohne angelegtes Magnetfeld zurückgeführt werden. Er befindet sich somit 43 meV unterhalb des X Peaks, was genau mit der Energie der 2LA(M)-Raman-Mode zusammenfällt [Ber13a]. Daher kann dieser Peak als eine Phonon-Replik der Exzitonen interpretiert werden und wird konsequenterweise mit X_{PR} bezeichnet. Da der X_{PR} fast ausschließlich unter σ^--polarisierter Detektion auftritt, kann keine Zeeman-Aufspaltung extrahiert werden. Dessen energetische Verschiebung folgt jedoch derjenigen der Exzitonen, soweit der Peak beobachtbar ist, was auf einen identischen g-Faktor hindeutet.

8.2.3 Diamagnetische Verschiebung

Neben der valleyabhängigen Verschiebung der Exzitonenresonanzen weist auch die über beide Detektionshelizitäten gemittelte PL-Energie eine Abhängigkeit vom Magnetfeld auf. Abbildung 8.11 zeigt die gemittelte energetische Verschiebung ΔE_X^{dia} des X Peaks als Funktion des Magnetfelds. Der Shift ist vergleichsweise klein und führt somit die Notwendigkeit derartig hoher Magnetfelder vor Augen, um eine solche kleine diamagnetische Verschiebung angesichts der PL-Linienbreiten von ~ 12 meV überhaupt beobachten zu können. Die experimentellen Daten können mit einer quadratischen Funktion gefittet werden. Beschrieben werden kann dieses Verhalten nach Gleichung 2.33:

$$\Delta E_X^{dia} = \frac{e^2 r_{rms}^2}{8\mu} B^2 = a_{dia} B^2. \tag{8.5}$$

Aus dem Fit ergibt sich ein Koeffizient a_{dia} von $9{\cdot}10^{-4}\,\mathrm{meVT^{-2}}$. Dieser liegt in derselben Größenordnung wie in der kürzlich veröffentlichten Referenz [Sti16]. Bei bekanntem a_{dia} kann mit Hilfe von Gleichung 2.33 auch das quadratische Mittel für den Exzitonenradius r_{rms} bestimmt werden. Hierfür werden die effektiven Massen $m_c^* = 0{,}26\, m_0$ und $m_v^* = 0{,}35\, m_0$ aus Ref. [Kor15] verwendet. Es ergibt sich ein r_{rms}

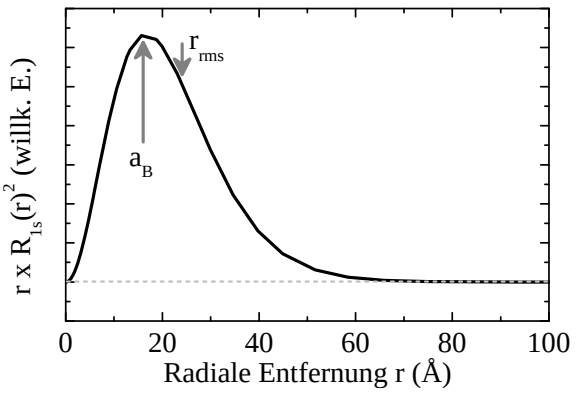


Abbildung 8.12: *Berechnete radiale Elektronenverteilung des 1s-Exzitons nach einem zweidimensionalen Exzitonenmodell als Funktion der radialen Entfernung r. Der Bohrradius a_B und das quadratische Mittel des Exzitonenradius r_{rms} sind im Graphen markiert.*

von 25 Å. Mit Hilfe eines theoretischen Exzitonenmodells lässt sich dieser Wert auch berechnen[2]. Hierzu wird das von Chernikov et al. in Ref. [Che14] verwendete Modell benutzt. Dabei geht man von folgendem vereinfachten Coulombpotential aus [Kel79, Ber13b, Che14]:

$$V_{eh}^{2D}(r) = -\frac{\pi e^2}{2r_0}\left[H_0\left(\frac{r}{r_0}\right) - Y_0\left(\frac{r}{r_0}\right)\right], \tag{8.6}$$

mit den Struve- und Neumann-Funktionen nullter Ordnung H_0 und Y_0 und Abschirmlänge r_0. Die lokale dielektrische Abschirmung wird indirekt über ein im Vergleich zu einer freistehenden Flocke ($r_0 = 38\,\text{Å}$) vergrößertes r_0 von 75 Å berücksichtigt. Löst man die Schrödingergleichung des Exzitons (vgl. Abschn. 2.4) mit oben aufgeführtem Potential $V_{eh}^{2D}(r)$, m_c^* =0,26 m_0 und m_v^* =0,35 m_0 so erhält man eine Exzitonenbindungsenergie von 312 meV und die in Abbildung 8.12 dargestellte radiale Elektronenverteilung für den 1s-Zustand. Das Maximum dieser Verteilungsfunktion entspricht dabei dem Exzitonen-Bohrradius und beträgt 16 Å. Das quadratische Mittel für den Exzitonenradius liegt jedoch bei 25 Å, was exakt dem aus der diamagnetischen Verschiebung bestimmten Wert entspricht. Infolgedessen liefern theoretisches Exzitonenmodell und Experiment identische Messgrößen, was darauf hindeutet, dass dieses sich gut zur Beschreibung der exzitonischen Eigenschaften von WS_2-Monolagen eignet.

8.2.4 Magnetfeld-induzierte Valleypolarisation

Nachdem im vorangehenden Abschnitt der Einfluss eines Magnetfeldes auf die PL-Peakenergien untersucht wurde, sollen nun die Auswirkungen des Magnetfeldes auf die Intensitäten der PL-Peaks näher beleuchtet werden. Die Anregungspolarisation ist dabei wieder linear, die Detektionspolarisation entweder σ^+ oder σ^-, um exzitonische Anregungen im K^+ bzw. K^- Valley zu betrachten.

[2]Die hier präsentierten Rechnungen wurden in Zusammenarbeit mit Philipp Steinleitner, AG Huber, Universität Regensburg, durchgeführt.

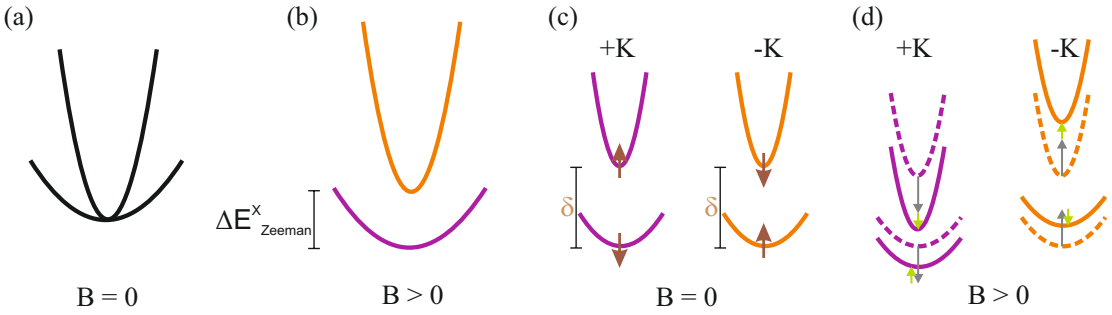


Abbildung 8.13: *(a) Skizze der Exzitonendispersion ohne angelegtes Magnetfeld. Die schwarze Farbe deutet an, dass keiner der Äste valleypolarisiert ist. (b) Exzitonendispersion in positivem, in z-Richtung orientiertem Magnetfeld. Die Entartung der beiden Zweige bei $K = 0$ wird aufgehoben, zudem werden die Äste mit steigendem Magnetfeld zunehmend valleypolarisiert, repräsentiert durch die Farbe orange für K^- Zustände und lila für K^+ Zustände. (c) Trionendispersion ohne angelegtes Magnetfeld. Die braunen Pfeile geben die Spinorientierung des zusätzlichen Elektrons an. Intervalley-Trionen besetzen den oberen Zweig, Intravalley-Trionen den unteren Zweig. Sie sind um die Energiedifferenz δ voneinander getrennt. (d) Trionendispersion im Magnetfeld. Gestrichelte Linien geben die Energieniveaus ohne angelegtes Feld an. Die Niveaus werden auf Grund des Zeeman-Shifts des Exzitons (graue Pfeile) und des Spin-Moments des zusätzlichen Elektrons (hellgrüne Pfeile) verschoben (Abbildungen übernommen und adaptiert aus [Ple16a]).*

Vergleicht man die integrierte Intensität des Exzitonenpeaks bei festem Magnetfeld für die beiden verschiedenen Detektionshelizitäten (vgl. Abb. 8.9), so fällt auf, dass das Valley, welches mit wachsendem Magnetfeld seine Energie erhöht, polarisiert wird, und nicht andersherum, wie in $MoSe_2$ beobachtet [Mac15, Li14, Wan15a]. In WSe_2-Monolagen konnte bislang noch keine magnetfeld-induzierte Valleypolarisation bei jedoch vergleichsweise niedrigen Magnetfeldern festgestellt werden [Wan15a, Sri15b, Aiv15]. Ein derartiges Verhalten widerspricht der Intuition, da man erwarten würde, dass das Valley mit der niedrigeren Energie bevorzugt besetzt wird. Die Erklärung liefert wieder die in Abschnitt 2.8 eingeführte Valley-Bahn-aufgespaltene Exzitonendispersion. Die beiden Zweige sind bei $K = 0$ ohne angelegtes Magnetfeld entartet (vgl. Abb. 8.13(a)). Ein endliches B-Feld hebt allerdings diese Entartung auf. Zusätzlich werden die Zweige mit steigendem Magnetfeld mehr und mehr valleypolarisiert [Aiv15], siehe Abbildung 8.13(b). Auf Grund der steileren Dispersion und damit schmaleren Geschwindigkeitsverteilung erfolgt die strahlende Rekombination hauptsächlich aus dem energetisch höheren Dispersionsast. Dort benötigen die Exzitonen bei gegebener thermischer Energie weniger Impulsübertrag, um in den Lichtkegel zu streuen. Ein derartiger, mit der Steilheit der Dispersion verbundener Mechanismus läuft der simplen thermischen Population des energetisch günstigsten Dispersionszweigs zuwider. In $MoSe_2$ dominiert der letztgenannte Effekt die magnetfeld-induzierte

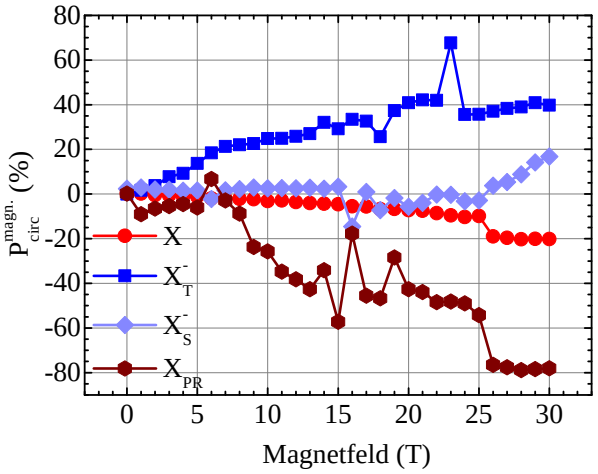


Abbildung 8.14: *Magnetfeld-induzierte Valleypolarisation $P_{circ}^{magn.}$ für X (rot), X_T^- (dunkelblau), X_S^- (hellblau) und X_{PR} Peak (weinrot) als Funktion des angelegten Magnetfelds. Bei einer Feldstärke von 25 T kann eine Diskontinuität beobachtet werden, welche vermutlich auf eine leicht veränderte Probenposition oder -temperatur zurückgeführt werden kann.*

Valleypolarisation [Wan15a]. Dort emittiert das niederenergetischste Valley am meisten. In WS_2 hingegen scheint die Dispersion des oberen Astes so steil zu sein, dass selbst eine energetische Separation der beiden Zweige von bis zu 7,5 meV die Emission aus dem höherenergetischen Valley nicht merklich reduziert. Im Gegenteil weist das Exziton eine mit dem Magnetfeld ansteigende negative Valleypolarisation $P_{circ}^{magn.} = (I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}) / (I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-})$ auf, mit der integrierten PL-Intensität $I_{\sigma^\pm}$ in $\sigma^\pm$ Detektion, wie in Abbildung 8.14 gezeigt. Bei maximalem Feld erreicht $P_{circ}^{magn.}$ sogar Werte von -10 bis -20%, was darauf hindeutet, dass der energetisch höhere Dispersionszweig eine im Vergleich zu anderen ÜMDs extrem steile Dispersion aufweist.

Im Falle von Trionen ist die Entartung der Dispersionszweige bereits ohne Magnetfeld aufgehoben (vgl. Abb. 8.13(c)). Für $B > 0$ verschieben sich die Äste energetisch auf Grund des Zeeman-Shifts der Exzitonen und des magnetischen Spin-Moments des zusätzlichen Elektrons [Aiv15], siehe Abbildung 8.13(d). Diese beiden Beiträge addieren sich für Triplett-Trionen, was zu einer relativ großen Verschiebung dieser Niveaus im Magnetfeld führt. Bei Singulett-Trionen müssen die beiden Beiträge voneinander subtrahiert werden, was vergleichsweise kleine Shifts impliziert.

Die experimentellen Daten spiegeln dieses Modell gut wider. So zeigt der X_T^- Peak eine mit dem Magnetfeld wachsende positive Valleypolarisation (vgl. Abb. 8.14). Dies bedeutet, dass die Polarisation ausschließlich durch die energetisch begünstigte Population der K^+ Triplett-Trionen zu Stande kommt. $P_{circ}^{magn.}$ steigt näherungsweise linear mit dem B-Feld an, maximal können etwa 40% erreicht werden. Für den X_S^- Peak kann keine signifikante Valleypolarisation beobachtet werden. Grund hierfür könnte sein, dass im K^+ Valley, welches eigentlich seine Energie im Magnetfeld erniedrigt, der Triplett-Zweig näher an den Singlulett-Zweig heranrückt. Dadurch ist die wegen der steilen Dispersion extrem effektive Rekom-

bination von K^+ Triplett-Trionen energetisch nicht mehr ganz so ungünstig, die Emissionsrate für Singulett-Trionen sinkt dementsprechend. Im K^- Valley findet der entgegengesetzte Prozess statt. Die Änderung der Singulett-Emissionsraten und die energetische Verschiebung der Niveaus in den einzelnen Valleys sind gegenläufig. Somit scheinen sich beide Effekte in Summe aufzuheben, was zu einer verschwindend geringen Valleypolarisation des X_S^- Peak führt.
Der X_{PR} Peak zeigt eine relativ hohe negative Valleypolarisation (vgl. Abb. 8.14). Das Vorzeichen von $P_{circ}^{magn.}$ ist dasselbe wie für die Exzitonen, wie erwartet für eine Phonon-Replik. Die höheren absoluten Werte für die Polarisation kommen vermutlich von der langsameren Dynamik für den X_{PR} Peak, verglichen mit dem X Peak. Da die Exzitonen mit einer Überschuss-Energie von etwa 100 meV angeregt werden, relaxieren sie zunächst in Richtung des Energieminimums, wobei gleichzeitig der Impuls minimiert wird. Je kleiner der Impuls der Exzitonen, desto kleiner ist auch die Intervalley-Streuung [Yu14b] und desto größer der Valleypolarisationsgrad. Ist die strahlende Lebensdauer für den X_{PR} Peak länger, so haben die Phonon-Replika im Schnitt einen geringeren Impuls. Dadurch wären auch Valleypolarisationsgrade von bis zu -80% möglich, wie sie im Experiment beobachtet werden.

8.2.5 Valleypolarisationseffekte unter zirkularpolarisierter Anregung

Auf Grund der valleyselektiven Auswahlregeln in einlagigen ÜMDs kann eine Valleypolarisation nicht nur durch ein Magnetfeld hervorgerufen werden, sondern mit zirkularpolarisiertem Licht auch direkt angeregt werden. Im Folgenden werden Experimente beschrieben, in denen die WS_2-Monolage mit σ^+ bzw. σ^--polarisierten Photonen mit einer Energie von 2210 meV bestrahlt wird und die PL-Spektren wiederum helizitätsaufgelöst detektiert werden. Dabei liegt der Fokus auf dem X Peak. In Analogie zu den in Abschnitt 5.2.2 präsentierten Ergebnissen kann ohne angelegtes Magnetfeld ein P_{circ} von gut 25% für die Exzitonen injiziert werden. Betrachtet man P_{circ} in einem Magnetfeld, so erhält man exemplarisch die in Abbildung 8.15(a) und (b) dargestellten PL-Spektren. Mit zunehmendem B-Feld sinkt der Valleypolarisationsgrad unter σ^+-polarisierter Anregung, während er unter σ^--polarisierter Anregung steigt (vgl. Abb. 8.15(c)). Ein sehr ähnliches Verhalten wurde auch in WSe_2 beobachtet und theoretisch erklärt [Aiv15]. Die hier folgenden Ausführungen vollziehen das Modell aus Ref. [Aiv15] nach und sind in Abbildung 8.15(d) schematisch skizziert.
Bei Bestrahlung der Probe mit zirkularpolarisiertem Licht werden Exzitonen entweder mit einer valleyerhaltenden Rate γ_1 oder mit einer Valley-Flip-Rate γ_2

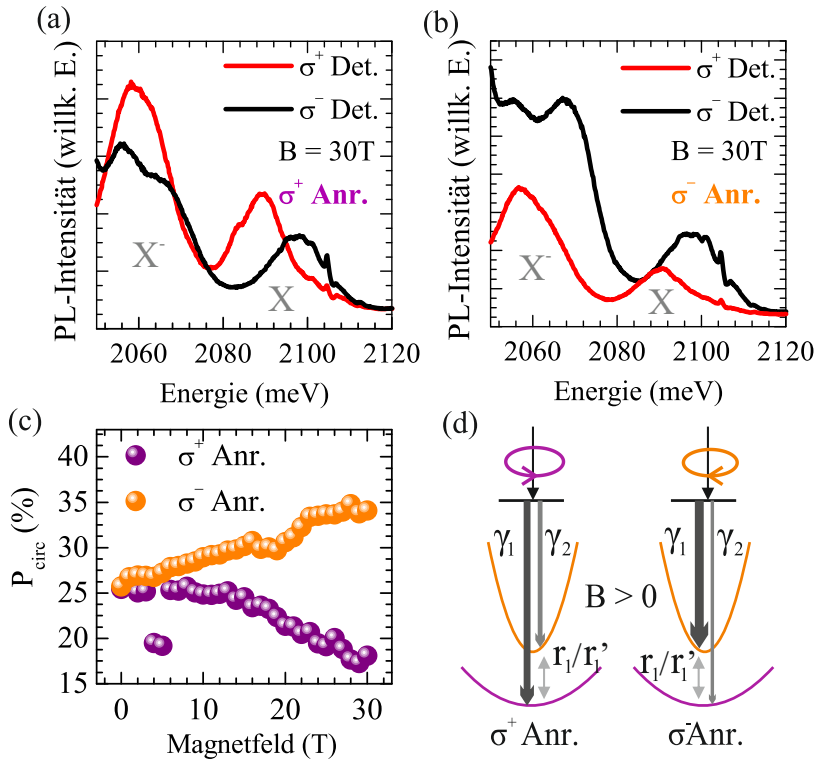


Abbildung 8.15: *(a)-(b) PL-Spektren bei 30 T in σ^+ (rote Kurve) und σ^- Detektion (schwarze Kurve) unter σ^+-polarisierter (a) und σ^--polarisierter Anregung (b). (c) Valleypolarisation P_{circ} für Exzitonen als Funktion des Magnetfelds für σ^+-polarisierte (lila) und σ^--polarisierte Anregung (orange). (d) Schema des Ratengleichungsmodells für die Exzitonen-Valleypolarisation in einem positiven Magnetfeld. Lila (orange) Farbe kennzeichnet das K^+ (K^-) Valley, γ_1 ist die valleyerhaltende und γ_2 die Valley-Flip-Rate. r_1 (r_1') stellt die Valley-Relaxations-Rate zwischen beiden Exzitonenzweigen dar. Die Dicke der Pfeile spiegelt die Effizienz der verschiedenen Raten wider (Abbildungen übernommen und adaptiert aus [Ple16a].)*

gebildet. Für gewöhnlich gilt die Bedingung $\gamma_1 > \gamma_2$. Zugleich ist jedoch die Bildung von optisch hellen Exzitonen im energetisch höherliegenden Exzitonenzweig auf Grund der steileren Dispersion begünstigt, unabhängig von der eingestrahlten Helizität. Daher ist in einem positiven Magnetfeld γ_2 im K^+ Valley erhöht und γ_1 im K^- Valley, das bedeutet, das Verhältnis $\xi = \gamma_1/\gamma_2$ ist für σ^+-polarisierte Anregung kleiner als für σ^--polarisierte Anregung. Für die Exzitonpopulationen $N_\pm$ im K^+ bzw. K^- Valley gilt folgende Ratengleichung [Aiv15]:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}N_+ &= \gamma_1 - \Gamma N_+ - r_1 N_+ + r_1' N_- \\ \frac{d}{dt}N_- &= \gamma_2 - \Gamma N_- + r_1 N_+ - r_1' N_-. \end{aligned} \tag{8.7}$$

Dabei ist Γ die Rekombinationsrate der Exzitonen und r_1' (r_1) die Relaxationsrate vom oberen (unteren) in den unteren (oberen) Dispersionzweig. Die stationäre

Lösung von Gleichung 8.7 mit der Annahme $r_1' - r_1 \ll \Gamma$ [Aiv15] liefert für den Valleypolarisationsgrad $P_{circ} = \pm (N_+ - N_-) / (N_+ + N_-)$ für $\sigma^{\pm}$-polarisierte Anregung [Aiv15]:

$$P_{circ} \approx \frac{\Gamma}{\Gamma + r_1' + r_1} \cdot \frac{\xi - 1}{\xi + 1}. \tag{8.8}$$

Wenn die Aufspaltung der Exzitonenzweige durch das Magnetfeld vergrößert wird, so steigt ξ für σ^--polarisierte Anregung und sinkt für σ^+-polarisierte Anregung. In einem endlichen positiven Magnetfeld ist somit auch P_{circ} für σ^--polarisierte Anregung höher als für σ^+-polarisierte Anregung. Mit diesem Modell können die experimentellen Daten für die vom Magnetfeld und der Anregungshelizität abhängigen Valleypolarisationsgrade der Exzitonen in WS_2-Monolagen qualitativ sehr gut nachvollzogen werden.

Für den X_S^- und den X_T^- Peak kann keine Abhängigkeit von P_{circ} von der Anregungshelizität bei endlichem Magnetfeld festgestellt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass hier erstmals in einlagigem WS_2 Singulett- und Triplett-Trionen getrennt voneinander in den PL-Spektren beobachtet werden konnten. Außerdem wurde eine Phonon-Replik des Exzitons identifiziert. Bei Anlegen eines Magnetfeldes können aus den entsprechenden Spektren die g-Faktoren für Exzitonen und beide Trionspezies extrahiert werden. Es ergibt sich ein Wert von 4,25 für alle diese Anregungen. Magnetfeld-induzierte Valleypolarisationseffekte spiegeln die Aufspaltung der Exzitonendispersion in zwei Zweige mit unterschiedlicher Steilheit wider. So emittiert, im Gegensatz zu anderen bisher vermessenen ÜMDs, das im Magnetfeld energetisch höher liegende Valley effektiver als das energetisch günstigere. Mit diesem Modell können auch rein durch das Magnetfeld induzierte Polarisationseffekte der Trionen nachvollzogen werden. Bei zirkularpolarisierter Anregung verhält sich der Valleypolarisationsgrad für Exzitonen unterschiedlich für σ^+- und σ^--polarisierte Anregung, was mit einem Ratengleichungssystem, etabliert von Aivazian et al. [Aiv15], modelliert werden kann.

Kapitel 9

Zeitaufgelöste Kerr-Rotations-Messungen an ÜMD-Monolagen

Die zeitaufgelöste Kerr-Rotation stellt eine effektive Methode zur Messung der Spin- und Valleydynamik dar. In der Nähe der exzitonischen Resonanzen liefert diese Technik wertvolle Informationen über die Spinpolarisation dieser Quasiteilchen, wie beispielsweise in den Referenzen [Zhu07, Kor10, Fok10, Gla12] für klassische Halbleitersysteme gezeigt. Auch in einlagigen ÜMDs wurde die Valleydynamik mit verschiedenen Pump-Probe-Techniken untersucht, da zeitaufgelöste PL-Messungen auf Grund ihrer geringen zeitlichen Auflösung und der schnellen strahlenden Rekombination der Exzitonen in ÜMDs hierfür eher ungünstig erscheinen [Lag14, Wan14a, Wan15c]. Zeit- und helizitätsaufgelöste Pump-Probe-Messungen an CVD-gewachsenem MoS_2 und WS_2 zeigen Lebensdauern von nur wenigen ps bei Temperaturen von 77 K [Wan13, Mai14a, Mai14b]. Auch in zeitaufgelösten Kerr-Rotationsmessungen an mechanisch exfoliiertem MoS_2 bei 77 K [Dal15] und WSe_2 bei 4 K [Zhu14, Yan15a] zerfällt das Signal innerhalb weniger ps. Erst kürzlich wurden jedoch in stark dotierten CVD-gewachsenen Proben bei tiefen Temperaturen Valleylebensdauern von residenten Ladungsträgern im ns-Bereich gemessen [Yan15b, Hsu15].

Hier nun sollen großflächige mechanisch exfoliierte und nicht künstlich dotierte WS_2- und MoS_2-Monolagen bei einer Temperatur von 4 K auf ihre Valleydynamik hin untersucht werden. Dabei wird zunächst die Anregungsenergie von Pump- und Probestrahl variiert, um im Kerr-Signal Anzeichen für exzitonische Resonanzen zu detektieren, wie theoretisch bereits in Kapitel 3.4 eingeführt. Somit lassen sich geeignete Anregungsenergien für Exzitonen und Trionen finden, mit denen diese valleypolarisiert werden können und sich deren Valleydynamik getrennt vonein-

ander untersuchen lässt, was in den bereits existierenden Pump-Probe-Studien zur Valleydynamik an einlagigen ÜMDs nicht möglich war. Betrachtet wurden dabei sowohl A als auch B Exzitonen, da auf Grund der starken Spin-Bahn-Wechselwirkung große Unterschiede in der Dynamik von beiden Exzitonen erwartet werden.

Die hier für WS_2 präsentierten Ergebnisse wurden in einem Manuskript zusammengefasst, welches bereits eingereicht wurde und sich derzeit im Review-Prozess befindet [Ple16b]. Die Beschreibung und Interpretation der Daten in diesem Kapitel orientiert sich an Ref. [Ple16b].

9.1 TRKR-Messungen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie

9.1.1 Energieabhängige TRKR-Messungen an WS_2

Zunächst soll der Fokus auf den Messungen an WS_2-Monolagen bei einer Temperatur von 4 K liegen. Abbildung 9.1(a) zeigt im oberen Graphen einen Falschfarbenplot, in dem der Kerr-Winkel θ_{KR} als Funktion der Anregungsenergie und des Zeitversatzes zwischen Pump- und Probepuls farbkodiert dargestellt wird. Die Laserenergie wird dabei zwischen 2010 meV und 2120 meV in Schritten von 5 meV variiert. In diesem Energiebereich liegen, wie aus Tieftemperatur-PL-Messungen ersichtlich (siehe Abschnitt 5.2), die Emissionsenergien für Exzitonen und Trionen. In der Tat erhält man in der Nähe der in PL bestimmten Energien des X und X^- Peaks einen nicht verschwindenden Kerr-Winkel für Zeiten $t > 0$ ps. Einen genaueren Einblick in die Energieabhängigkeit von θ_{KR} erhält man, wenn man das horizontale Profil des Falschfarbenplots bei einem Zeitversatz von 1 ps zwischen Pump- und Probepuls, gezeigt in der unteren Hälfte von Abb. 9.1(a), betrachtet. Während bei 2060 meV ein breites Maximum von θ_{KR} zu beobachten ist, steigt der Kerr-Winkel unter 2090 meV erst stark an, bei 2090 meV verschwindet das Signal, während schließlich für höhere Energien die Amplitude negativ ist und allmählich wieder verschwindet. Diese Energieabhängigkeit des Kerr-Winkels kann mit dem in Abschnitt 3.4 eingeführten und auf mehreren Drude-Lorentz-Oszillatoren basierenden Modell nachvollzogen werden. Für eine durch einen Lorentz-Oszillator beschriebene Exzitonen- oder Trionenresonanz mit Frequenz ω_0 hat θ_{KR} die Form

$$\theta_{KR}(\omega) = \frac{\beta(N_+ - N_-)(\omega_0 - \omega)}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\Gamma)^2}, \tag{9.1}$$

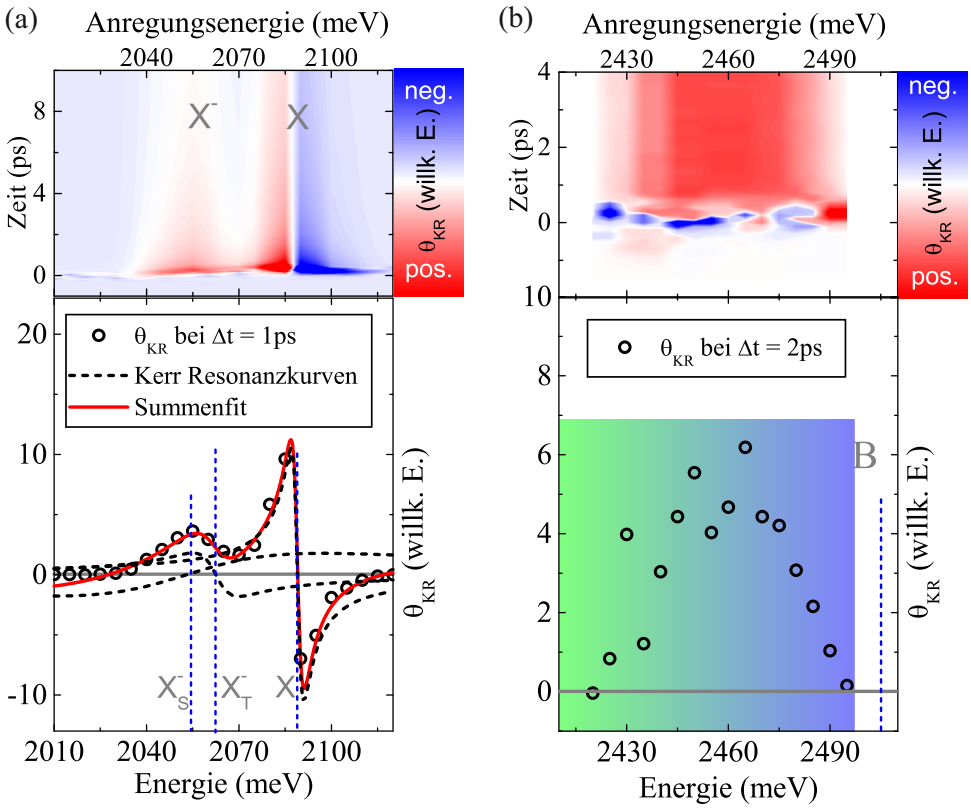


Abbildung 9.1: *(a) Kerr-Winkel θ_{KR} in Abhängigkeit von der Anregungsenergie in der Nähe der A Exzitonenresonanz und der Zeit, gemessen an einer einlagigen WS_2-Flocke bei einer Temperatur von 4 K. Der untere Graph zeigt ein horizontales Profil bei einem zeitlichen Versatz von Pump- und Probestrahl Δt von 1 ps. Die schwarzen gestrichelten Linien geben Fits der Daten mit einem auf Drude-Lorentz-Oszillatoren basierenden Modell wieder, die rote Kurve stellt die Summe der drei Einzelkurven dar. Die blau gestrichelten Linien deuten die Resonanzpositionen für X, X_S^- und X_T^- an. (b) Kerr-Winkel θ_{KR} in Abhängigkeit von der Anregungsenergie in der Nähe der B Exzitonenresonanz und der Zeit. Im unteren Graphen ist ein horizontales Profil für $\Delta t = 2\,ps$ gezeigt. Der farbig markierte Bereich gibt die mit dem Laser einstellbare Anregungsenergie an, die blaue gestrichelte Linie die erwartete Resonanzenergie des B Exzitons (Abbildungen entnommen und adaptiert aus [Ple16b]).*

mit dem Proportionalitätsfaktor β, der Valleypolarisation $(N_+ - N_-)$ und der Dämpfungsrate Γ. Daraus folgt ein Nulldurchgang des Signals bei der Resonanzenergie, ebenso wurde für GaAs-basierte Heterostrukturen festgestellt, dass das Vorzeichen von β für Exzitonen und Singulett-Trionen entgegengesetzt ist [Gla12]. Die experimentellen Daten lassen sich sehr gut mit einem Fit reproduzieren, welcher sich aus der Summe dreier Resonanzfunktionen nach Gleichung 9.1 zusammensetzt. Man erhält Resonanzenergien ω_0^X von 2089 meV, $\omega_0^{T,t}$ von 2062 meV und $\omega_0^{T,s}$ von 2053 meV. $\omega_0^{T,t}$ und $\omega_0^{T,s}$ bezeichnen dabei die Energie von Triplett-Trionen (X_T^-) und Singulett-Trionen (X_S^-). Wie von den einzelnen Resonanzkurven (schwarze gestrichelte Linien) im unteren Teil von Abb. 9.1(a) angedeutet,

besitzen die beiden Trionenresonanzen ein unterschiedliches Vorzeichen des Proportionalitätsfaktors β. Dies resultiert in einem breiten Maximum von θ_{KR} um 2060 meV herum und der Abwesenheit von Nulldurchgängen des Summensignals bei den X_S^- und X_T^- Resonanzenergien, da sich die Kurven für die einzelnen Peaks spektral überlagern. Aus dem Fit der Energieabhängigkeit des Kerr-Winkels erhält man eine Singulett-Triplett-Aufspaltung von 9 meV, welche sehr gut mit dem in PL-Messungen bestimmten Wert von 11 meV übereinstimmt (siehe Abschnitt 8.2.1). Auch die absoluten Resonanzenergien sind für beide Messmethoden sehr ähnlich.

Im Gegensatz zu den Trionen zeigt der Kerr-Winkel bei der Exzitonenresonanz einen ausgeprägten Nulldurchgang. Der relative Anteil des Trionensignals in der näheren Umgebung des X Peaks ist vernachlässigbar, da sich die Signale von X_S^- und X_T^- in diesem Bereich gegenseitig fast aufheben. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Vorfaktor β aus Gleichung 9.1 für X und X_S^- ein entgegengesetztes Vorzeichen besitzt, in Analogie zu konventionellen spinpolarisierten Halbleitern [Gla12]. Die Vorfaktoren β für X und X_T^- weisen hingegen dasselbe Vorzeichen auf.

Um nicht nur die Dynamik von A Exzitonen sondern auch von B Exzitonen untersuchen zu können, wurden zusätzlich TRKR-Messungen im Energiebereich von 2410 meV bis 2495 meV durchgeführt. Zhu et al. konnten in Transmission eine Absorptionsenergie von 2505 meV für B Exzitonen messen [Zhu15]. Dies liegt außerhalb des hier experimentell zugänglichen Energiebereichs. Jedoch erhält man schon bei geringeren Energien als 2505 meV einen nicht verschwindenden Kerr-Winkel, wie im Falschfarbenplot im oberen Teil von Abbildung 9.1(b) gezeigt. θ_{KR} ist dabei immer positiv mit einem Maximum bei etwa 2460 meV. Bei 2495 meV geht das Signal auf null zurück, was nahelegt, dass in diesem Bereich der Nulldurchgang des Kerr-Winkels und damit die Resonanzenergie des B Exzitons liegt. Das beobachtbare breite Maximum von θ_{KR} entspricht somit dem positiven Ausschlag des Kerr-Signals. Die Maximalwerte für θ_{KR} sind für B Exzitonen mehr als zwei Größenordnungen kleiner als für das A Exziton, was auf eine kleinere Oszillatorstärke des B Exzitonenübergangs hindeutet. Bestätigt wird diese Annahme durch die Abwesenheit eines ausgeprägten B Exzitonenpeaks in Tieftemperatur-PL-Spektren von einlagigem WS_2 (siehe Abschnitt 9.2.3).

9.1.2 Energieabhängige TRKR-Messungen an MoS_2

In Analogie zu den zuvor für WS_2-Monolagen präsentierten Messungen, soll nun die Energieabhängigkeit des Kerr-Winkels bei einer Temperatur von 4 K in ein-

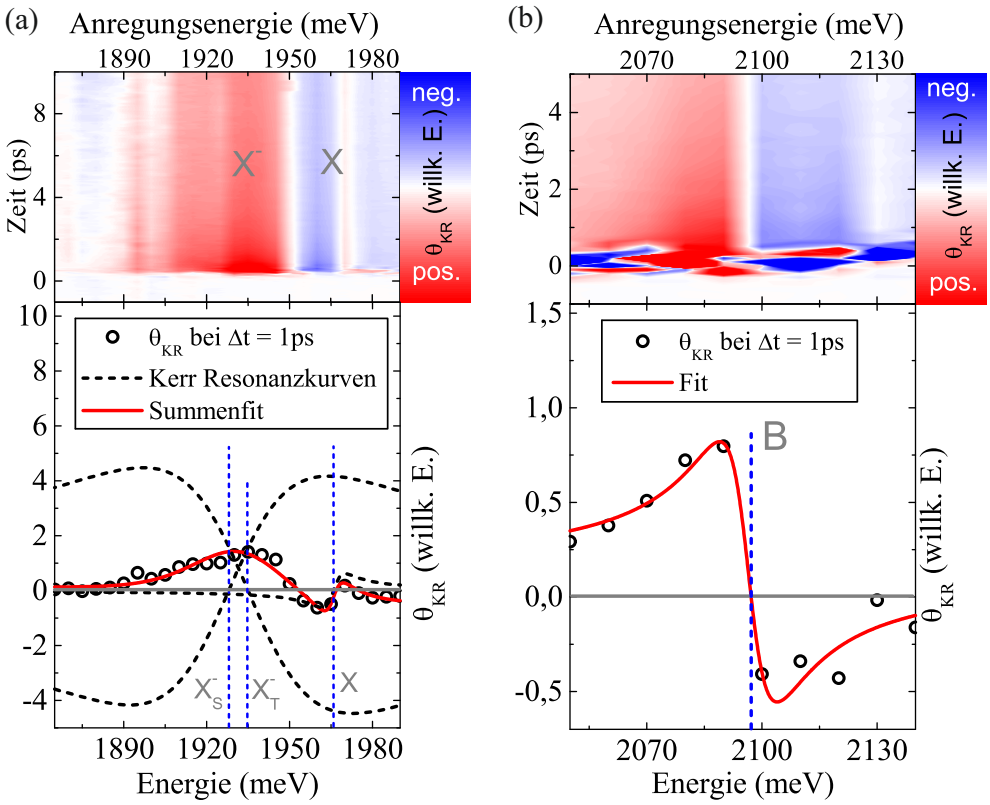


Abbildung 9.2: *(a) Kerr-Winkel θ_{KR} in Abhängigkeit von der Anregungsenergie in der Nähe der A Exzitonenresonanz und der Zeit, gemessen an einer einlagigen MoS_2-Flocke bei einer Temperatur von 4 K. Der untere Graph zeigt ein horizontales Profil bei einem zeitlichen Versatz von Pump- und Probestrahl Δt von 1 ps. Die schwarzen gestrichelten Linien geben Fits der Daten mit einem auf Drude-Lorentz-Oszillatoren basierenden Modell wieder, die rote Kurve stellt die Summe der drei Einzelkurven dar. Die blau gestrichelten Linien deuten die Resonanzpositionen für X, X_S^- und X_T^- an. (b) Kerr-Winkel θ_{KR} in Abhängigkeit von der Anregungsenergie in der Nähe der B Exzitonenresonanz und der Zeit. Im unteren Graphen ist ein horizontales Profil für $\Delta t = 1$ ps gezeigt. Die rote Kurve repräsentiert einen Fit der Daten basierend auf Drude-Lorentz-Oszillatoren, die blaue gestrichelte Linie die Resonanzenergie des B Exzitons.*

lagigem MoS_2 untersucht werden. Die Spinaufspaltung des Leitungsbands ist in diesem Material im Gegensatz zu WS_2 positiv, was zu fundamentalen Unterschieden in den TRKR-Kurven für beide ÜMDs führen könnte. Abbildung 9.2(a) zeigt im oberen Teil einen Falschfarbenplot von θ_{KR} als Funktion der Anregungsenergie und des Zeitversatzes zwischen Pump- und Probepuls in der näheren Umgebung des A Exzitons, im unteren Teil ist ein horizontales Profil des oberen Plots bei einer Zeit $t = 1$ ps dargestellt. Im Gegensatz zu WS_2 kann man keinen stark ausgeprägten Nulldurchgang bei der Exzitonenresonanz ausmachen. Die experimentellen Daten können jedoch wiederum mit der Summe dreier auf Gleichung 9.1 basierender Funktionen gefittet werden. Dominiert wird die Kurve durch zwei Resonanzen bei 1928 meV und 1935 meV, deren Vorfaktor β ein

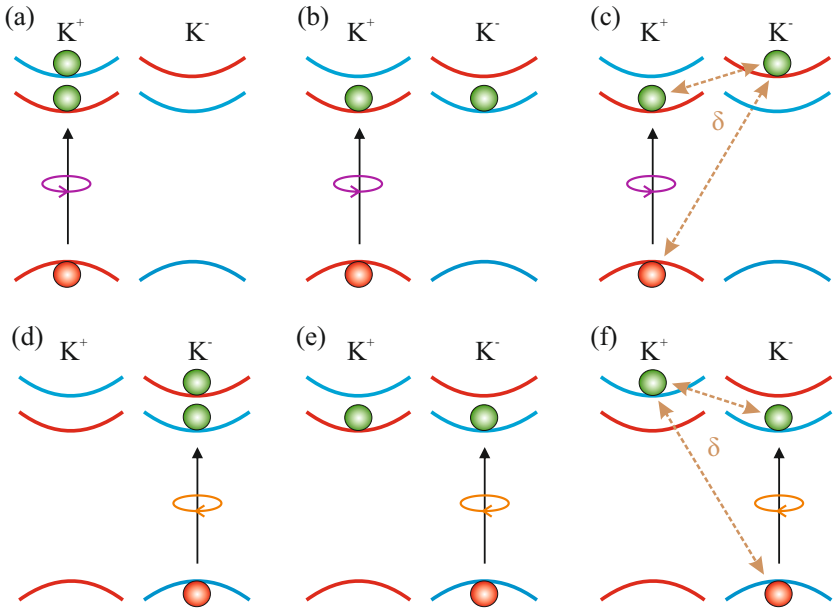


Abbildung 9.3: *In einlagigem MoS_2 vorkommende Trionenkonfigurationen. (a)-(c) zeigen Intra- und Intervalley-Trionen, welche mit σ^+-polarisiertem Licht angeregt werden können, während (d)-(f) die entsprechenden in σ^--Polarisation aktiven Trionen darstellen. Die zusätzliche Intervalley-Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung wird mit δ bezeichnet. Sie muss für Triplett-Trionen, dargestellt in (c) und (f), berücksichtigt werden, da die beiden Elektronen dort die gleiche Spinorientierung aufweisen. Es werden nur Anregungen aus dem oberen Valenzsubband betrachtet. Spin-up-Bänder sind rot, Spin-down-Bänder blau markiert.*

entgegengesetztes Vorzeichen besitzt. Die Abwesenheit eines klaren Nulldurchgangs bei der aus PL-Messungen bekannten Trionenenergie (etwa 1,92 eV, siehe Abschnitt 5.1.3), lässt darauf schließen, dass auch hier wie in WS_2 Singulett- und Triplett-Trionen ein Kerr-Signal mit unterschiedlichem Vorzeichen aufweisen und somit ein breites, positives Maximum von θ_{KR} im entsprechenden Energiebereich hervorrufen. Im Unterschied zu WS_2 befinden sich in MoS_2 auf Grund der positiven Spinaufspaltung im Leitungsband die Elektronen, welche das Exziton bilden, im energetisch niedrigeren Leitungsband (vgl. Abb. 9.3). Befindet sich das zur Bildung von Trionen benötigte zusätzliche Elektron im gleichen Valley wie das Exziton, so weisen die Elektronen in einem derartigen Trion auf Grund der Pauli-Abstoßung eine Singulett-Spinkonfiguration auf. Intervalley-Trionen hingegen können sowohl in Singulett- als auch in Triplett-Konfiguration vorliegen, je nachdem, ob das zusätzliche Elektron das energetisch niedrigere oder höhere Leitungssubband besetzt. Für die Triplett-Trionen muss die Intervalley-Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung berücksichtigt werden [Yu14a], was zu einer leichten Anhebung der Energie dieses Zustandes führt. Der Fit der θ_{KR}-Abhängigkeit liefert ein $\omega_0^{T,s}$ von 1928 meV und ein $\omega_0^{T,t}$ von 1935 meV, wobei $\omega_0^{T,s}$ hier die Re-

sonanzenergie sowohl der Intravalley- als auch der Intervalley-Singulett-Trionen bezeichnet. Die daraus extrahierte Trionenaufspaltung ist mit 7 meV etwas kleiner als in WS_2 [Ple16b] und stimmt gut mit derjenigen im Materialsystem WSe_2 überein [Jon16]. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass, vermutlich auf Grund der zu großen Linienbreiten, in PL bisher noch keine Feinstruktur des Trions in MoS_2 beobachtet werden konnte.

Bei 1966 meV, 38 meV über dem X_S^- Peak, kann man im unteren Teil von Abbildung 9.2(a) eine weitere Resonanz erkennen. Die relativ gute Übereinstimmung der Resonanzenergie mit der in PL-Messungen bestimmten Energie des X Peaks (siehe Abschnitt 5.1.3) lässt darauf schließen, dass es sich hierbei um die Exzitonenresonanz handelt. Die Amplitude des X Peaks ist bedeutend kleiner als diejenigen der X^- Peaks, was auf eine vergleichsweise starke Dotierung der Flocke schließen lässt, wie auch aus Tieftemperatur-PL-Messungen ersichtlich (vgl. Abschnitt 5.1.3). Allgemein sind die hier in Absorption gemessenen Resonanzenergien um etwa 10 meV zu höheren Energien verschoben im Vergleich zu den PL-Spektren. Dies kann sowohl durch Materialunterschiede von Flocke zu Flocke bedingt sein als auch einen intrinsischen Effekt darstellen.

Betrachtet man die Energieabhängigkeit von θ_{KR} in der Nähe des B Exzitons (Abb. 9.2(b)), so lässt sich eine einzelne Resonanz bei 2097 meV erkennen. Ein horizontales Profil bei $t = 1$ ps ist im unteren Teil von Abbildung 9.2(b) gezeigt und kann mit nur einem einzigen Oszillator nach Gleichung 9.1 modelliert werden. Der energetische Abstand zwischen A und B Exziton in einer MoS_2-Monolage kann damit zu etwa 130 meV bestimmt werden, was relativ gut den theoretisch errechneten Wert von 148 meV [Zhu11] wiedergibt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit Hilfe eines auf Drude-Lorentz-Oszillatoren basierenden Modells die Resonanzenergien für A Exzitonen und Trionen und auch für B Exzitonen in den Materialsystemen WS_2 und MoS_2 bestimmt werden konnten. Damit lassen sich spektrale Überlappungen im Kerr-Signal für die einzelnen Resonanzen identifizieren und geeignete Anregungsenergien für das Studium der Valleydynamik verschiedener Quasiteilchen wählen. Zudem kann auch mit dieser Messmethode sowohl die Existenz als auch die energetische Aufspaltung von Singulett- und Triplett-Trionen nachgewiesen werden. Insbesondere in MoS_2 ist dies auf Grund der großen Linienbreiten der Peaks in anderen Messmethoden wie beispielsweise PL nicht möglich.

9.2 Valleydynamik exzitonischer Anregungen bei tiefen Temperaturen

In diesem Abschnitt soll die Dynamik der Valleypolarisation zunächst für ladungsneutrale Exzitonen in WS_2 und MoS_2 bei einer Temperatur von 4 K untersucht werden. Diese Resonanzen weisen, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, nur einen relativ geringen spektralen Überlapp mit den Trionenresonanzen auf und können daher weitestgehend isoliert angeregt und in ihrem zeitlichen Profil analysiert werden. Neben ladungsneutralen Exzitonen soll auch die Valleydynamik von Trionen untersucht werden. Abschließend werden die Unterschiede in der Valleydynamik zwischen A und B Exzitonen beschrieben.

9.2.1 Dynamik von valleypolarisierten A Exzitonen in WS_2

In Abbildung 9.4(a) sind die TRKR-Kurven an einlagigem WS_2 für verschiedene Anregungshelizitäten zu sehen. Die Anregungsenergie beträgt dabei 2089 meV, dort, wo das Kerr-Signal für das ladungsneutrale A Exziton maximal ist und sich die Beiträge von X_S^- und X_T^- gerade aufheben. Ändert man die Helizität des Pumpstrahls, so dreht sich das Vorzeichen von θ_{KR} um. Somit steht ein positives Signal für eine höhere Population des K^+ Valleys, während ein negatives Signal eine bevorzugte Besetzung des K^- Valleys indiziert. Für alle weiteren hier gezeigten TRKR-Kurven werden die Messungen mit σ^+- und σ^--polarisierter Anregung nacheinander ausgeführt und dann die Kurven voneinander abgezogen. Dies stellt sicher, dass jegliches zeitaufgelöste Signal, welches nicht auf die Anregungshelizität sensitiv ist, herausfällt.

Um die aus den TRKR-Messungen extrahierte Valleydynamik verstehen zu können, muss vor allen Dingen auch die Rekombination der gesamten Exzitonenpopulation berücksichtigt werden. Der Kerr-Winkel θ_{KR} gibt die Dichte von polarisierten Exzitonen bzw. Trionen innerhalb einer durch den Laserspot festgelegten Fläche an. Insofern führt auch die Abnahme der Exzitonendichte auf Grund der Ladungsträgerrekombination zu einer Reduzierung des Kerr-Signals. Da die strahlende Rekombination in einlagigen ÜMDs innerhalb weniger hundert fs [Poe15] bzw. weniger ps [Rob16] (siehe auch Kapitel 6) vonstatten geht, stellt sie einen dominierenden Beitrag zum TRKR-Signal dar. Der reine Valleypolarisationsgrad muss also nicht in gleichem Maße wie das Kerr-Signal abnehmen.

Um Aufschluss über den Einfluss der Ladungsträgerrekombination auf das TRKR-Signal zu bekommen, werden in Abbildung 9.4(b) die TRKR-Kurve und die differentielle Reflektivität ΔR (dies bedeutet Pump-Probe-Spektroskopie mit ortho-

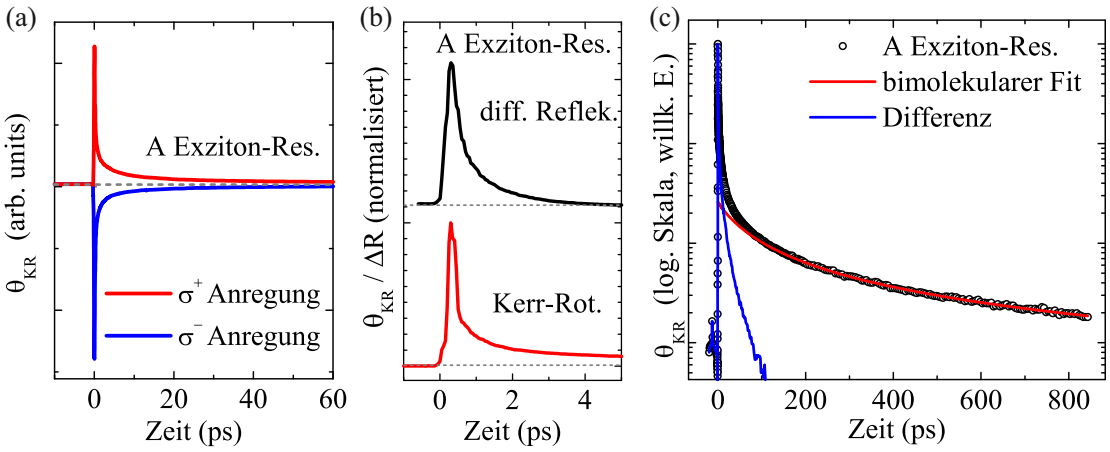


Abbildung 9.4: *(a) TRKR-Kurven für die A Exzitonenresonanz in einlagigem WS_2 bei einer Temperatur von 4 K und einer Anregungsenergie von 2089 meV in Abhängigkeit der Helizität des Pumppulses. (b) Differentielle Reflektivität (schwarz) und Differenz der beiden in (a) gezeigten TRKR-Kurven (rot), gezeigt für die ersten 5 ps. (c) Differenz der beiden in (a) gezeigten Kurven in einfach logarithmischer Darstellung. Die rote Kurve stellt einen bimolekularen Fit der Daten basierend auf Exziton-Exziton-Annihilation dar, die blaue Kurve die Differenz aus experimentellen Daten und bimolekularem Fit (Abbildung entnommen und adaptiert aus [Ple16b]).*

gonal zueinander linear polarisierten Pump- und Probepulsen) unter identischen Anregungsbedingungen auf der ps-Zeitskala direkt miteinander verglichen. Klar zu erkennen ist ein sehr schneller, partieller Zerfall des Signals innerhalb rund 200 fs, sowohl in TRKR als auch differentieller Reflektvität. Dieser Wert stimmt gut mit der strahlenden Lebensdauer in einlagigem WSe_2 überein [Poe15], welche zu 150 fs gemessen wurde.

Diese schnelle strahlende Rekombination ist nur möglich für Exzitonen mit ausreichend kleinem Wellenvektor $\mathbf{K}$, da die Emission eines Photons bei der Annihilation des Elektron-Loch-Paars nur innerhalb des im k-Raum relativ schmalen Lichtkegels möglich ist (vgl. Abschnitt 3.1). Während die Exzitonen resonant bei $\mathbf{K} = 0$ angeregt werden, führen Exziton-Exziton- und Exziton-Phonon-Streuprozesse sehr schnell zu einer Neuverteilung im Phasenraum und zur Besetzung von Zuständen mit größerem $\mathbf{K}$.

Nach dem anfänglichen schnellen Zerfall zeigen TRKR- und ΔR-Kurven unterschiedliches Verhalten: die Dynamik der differentiellen Reflektivität kann durch einen biexponentiellen Zerfall beschrieben werden, bestehend aus der 200 fs Komponente und einer langsameren mit einer Zeitkonstante von gut einer ps, welche mit Streuung der Exzitonen zu Zuständen mit größerem Wellenvektor in Verbindung gebracht werden kann. Im Gegensatz dazu besitzt die TRKR-Kurve eine komplexere Zeitabhängigkeit, welche nur mit einem dreifach exponentiellen Fit

nachvollzogen werden kann. Dafür müssen mehrere verschiedene Effekte berücksichtigt werden: neben der schnellen strahlenden Rekombination können die Exzitonen beispielsweise auch ein durch die intrinsische Hintergrunddotierung zur Verfügung gestelltes zusätzliches Elektron einfangen und somit ein Trion bilden. Wie aus Abbildung 9.1(a) ersichtlich weisen sowohl X_S^- als auch X_T^- einen endlichen Kerr-Winkel auf, wenn sie an der Exzitonenresonanz angeregt und geprobt werden. Die Amplitude ist dabei in beiden Fällen kleiner als für die X Resonanz, zudem besitzt θ_{KR} ein entgegengesetztes Vorzeichen für X_S^- und X_T^-. Folglich führt die Bildung von Trionen zu einer Verringerung des Kerr-Signals der ladungsneutralen Exzitonen. Kürzlich wurde gezeigt, dass in einlagigem $MoSe_2$ die Trionenbildung nach resonanter Injektion von Exzitonen innerhalb von etwa 2 ps vollzogen wird [Sin16]. Für WS_2 können ähnliche Werte erwartet werden, was die Trionenbildung zu einem relevanten Prozess für den Zerfall des Kerr-Signals macht.

Zusätzlich muss auch die besondere Spinaufspaltung der Bänder in WS_2 berücksichtigt werden. Dabei wird durch einen A exzitonischen Übergang das energetisch höher liegende Leitungsband angesprochen, bedingt durch die optischen Auswahlregeln und die negative Spinaufspaltung in diesem Material [Kor15]. Für die angeregten Elektronen ist es energetisch vorteilhaft, über einen Spin-Flip-Prozess im selben Valley oder einen Spin-erhaltenden Intervalley-Streuprozess auf das untere Leitungsband zu relaxieren. Die daraus resultierenden Exzitonen können auf Grund der optischen Auswahlregeln nicht mehr strahlend rekombinieren und stellen sogenannte dunkle Exzitonen dar. Experimentell konnte die Existenz derartiger dunkler Zustände vor Kurzem in WSe_2, welches eine ähnliche Leitungsbandaufspaltung aufweist [Kor15], über temperaturabhängige PL-Messungen nachgewiesen werden [Zha15b, Wit15b, Aro15]. Für das neutrale Exziton steigt die PL-Ausbeute mit der Temperatur, was auf eine schnelle Relaxation vom oberen in den unteren Leitungsbandzustand nach der nicht-resonanten Anregung und einen thermisch aktivierten Transfer in den oberen Leitungsbandzustand hindeutet.

Dunkle Exzitonen können nur nicht-strahlend rekombinieren. Auch durch den Einfang von zusätzlichen Elektronen können nur Trionen gebildet werden, bei welchen die Elektronen thermisch bedingt im energetisch niedrigeren Leitungsband liegen. Eine schnelle strahlende Rekombination dieser dunklen Trionen ist somit nicht erlaubt. Betrachtet man die TRKR-Kurve bei späteren Zeiten, so finden sich dort auch Anzeichen für dunkle Exzitonen. Auf Grund des sehr guten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses dieser Kerr-Rotationsexperimente kann das Signal zeitlich über mehr als drei Größenordnungen hinweg verfolgt werden. In Abbildung 9.4(c)

ist das Kerr-Signal einfach logarithmisch über einen langen Zeitraum von 800 ps gezeigt. Anfangs zerfällt das Signal auf Grund der zuvor beschriebenen Mechanismen sehr schnell, ab etwa 150 ps jedoch kann der verbliebende Signalverlauf sehr gut durch eine bimolekulare Fitfunktion (rote Kurve) beschrieben werden. Dieser Fit beruht auf einem durch Exziton-Exziton-Wechselwirkung hervorgerufenen Zerfall [Poe15, Kum14] und ist typisch für Auger-Rekombination [Mei22, Aug23]. Er folgt der Ratengleichung [Poe15, Kum14]:

$$\frac{\partial N_X}{\partial t} = -\frac{\gamma_{Auger}}{2} N_X^2, \tag{9.2}$$

mit der Exzitonenzahl N_X und der Auger-Zerfallskonstante γ_{Auger}. Die Differenz (blaue Kurve) zwischen den experimentellen Daten und diesem bimolekularen Fit wird für $t > 150$ ps vernachlässigbar klein, was bedeutet, dass alle zuvor diskutierten schnellen Prozesse bereits inaktiv sind. Während der ersten 150 ps wird somit eine Population an dunklen Exzitonen aufgebaut, welche in TRKR-Messungen jedoch auf Grund der valleyselektiven Blockade der Absorption des Probepulses durch die valleypolarisierten Löcher im oberen Valenzsubband weiterhin sichtbar ist. Der Zerfall dieser Population geschieht über die von der Exziton-Exziton-Wechselwirkung angetriebenen Auger-Rekombination, welche beispielsweise auch in WSe_2 [Poe15] und $MoSe_2$ [Kum14] sehr effizient ist.

9.2.2 Dynamik von valleypolarisierten Trionen in WS_2

In Abbildung 9.5 ist ein direkter Vergleich der TRKR-Kurven mit einer Anregungsenergie in Resonanz zum A Exziton und zum Singulett- bzw. Triplett-Trion für die ersten ps gezeigt. Um X_S^- und X_T^- getrennt voneinander zu untersuchen, wurde hierbei mit einer Energie angeregt, bei welcher die jeweils andere Resonanz ihren Nulldurchgang im Kerr-Signal erfährt (vgl. Abb. 9.1(a)). Bei der Betrachtung der TRKR-Kurven von Exzitonen und Trionen fällt auf, dass beide Trionenzustände eine größere langlebige Komponente aufweisen. Dies entspricht der Erwartung, da die zuvor für Exzitonen als schneller Zerfallskanal eingeführte Trionenbildung nicht auftritt, wenn X_S^- und X_T^- resonant angeregt und untersucht werden. Jedoch können auch für die in Trionen gebundenen Elektronen auf Grund der Energieminimierung sowohl Spin-Flip-Übergänge innerhalb des Valleys (vorrangig für Triplett-Trionen) als auch Spin-erhaltende Intervalleyübergänge (vorrangig für Singulett-Trionen) vom oberen ins untere Leitungssubband stattfinden. Dabei ist die länger-lebige Komponente für Triplett-Trionen ausgeprägter als für Singulett-Trionen, was eine höhere Rate für Intervalleyübergänge und somit einen schnelleren Zerfall für Singulett-Trionen impliziert. Für beide Trionenspezies resul-

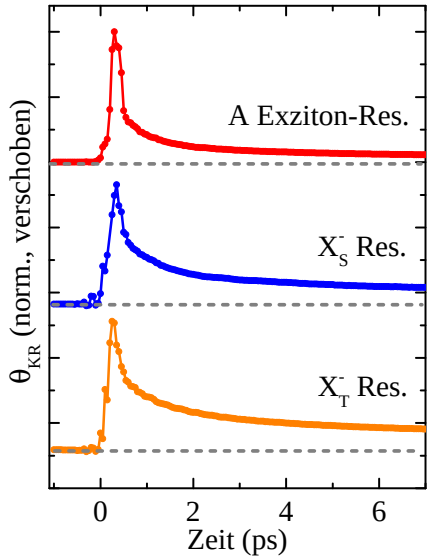


Abbildung 9.5: *TRKR-Kurven von einlagigem WS_2 bei einer Temperatur von 4 K für eine Anregungsenergie von 2089 meV in Resonanz zum ladungsneutralen A Exziton (rote Kurve), 2062 meV in Resonanz zum X_S^- Peak (blaue Kurve) und 2055 meV in Resonanz zum X_T^- Peak (orange Kurve) (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple16b]).*

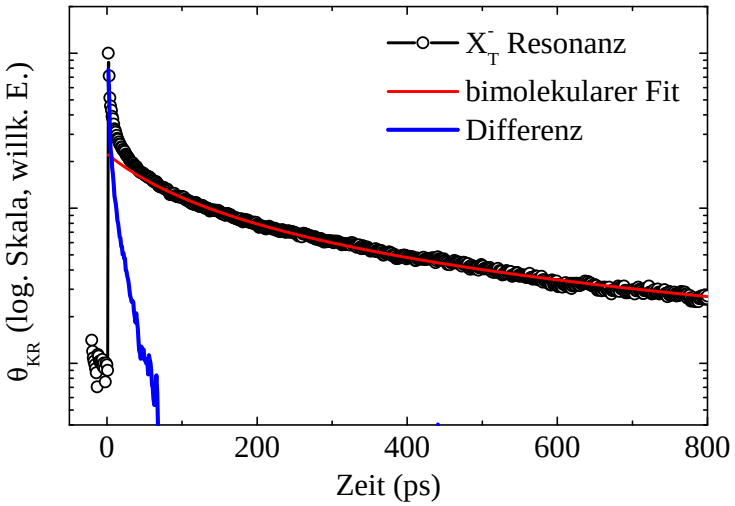


Abbildung 9.6: *TRKR-Kurven des X_T^- Peaks bei 4 K und einer Anregungsenergie von 2053 meV. Die rote Kurve stellt einen bimolekularen Fit der Daten basierend auf Exziton-Exziton-Annihilation dar, die blaue Kurve die Differenz aus experimentellen Daten und bimolekularem Fit.*

tieren die eben beschriebenen Übergänge im Leitungsband in der Bildung eines optisch dunklen Intervalley-Singulett-Trions. Diese zerfallen schließlich auf sehr langer Zeitskala (> 150 ps) über Auger-Prozesse. Wie für die ladungsneutralen A Exzitonen kann dieses Verhalten mit einem bimolekularen Zerfall gefittet werden, wie in Abbildung 9.6 gezeigt.

9.2.3 Dynamik von valleypolarisierten B Exzitonen in WS_2

In Abschnitt 9.1.1 wurde bereits thematisiert, dass nicht nur A Exzitonen und Trionen ein messbares TRKR-Signal liefern, sondern auch B Exzitonen. Um deren Valleydynamik zu untersuchen, wurde die Laserenergie auf 2460 meV eingestellt, was dem Maximum des Kerr-Signals für B Exzitonen im experimentell realisierba-

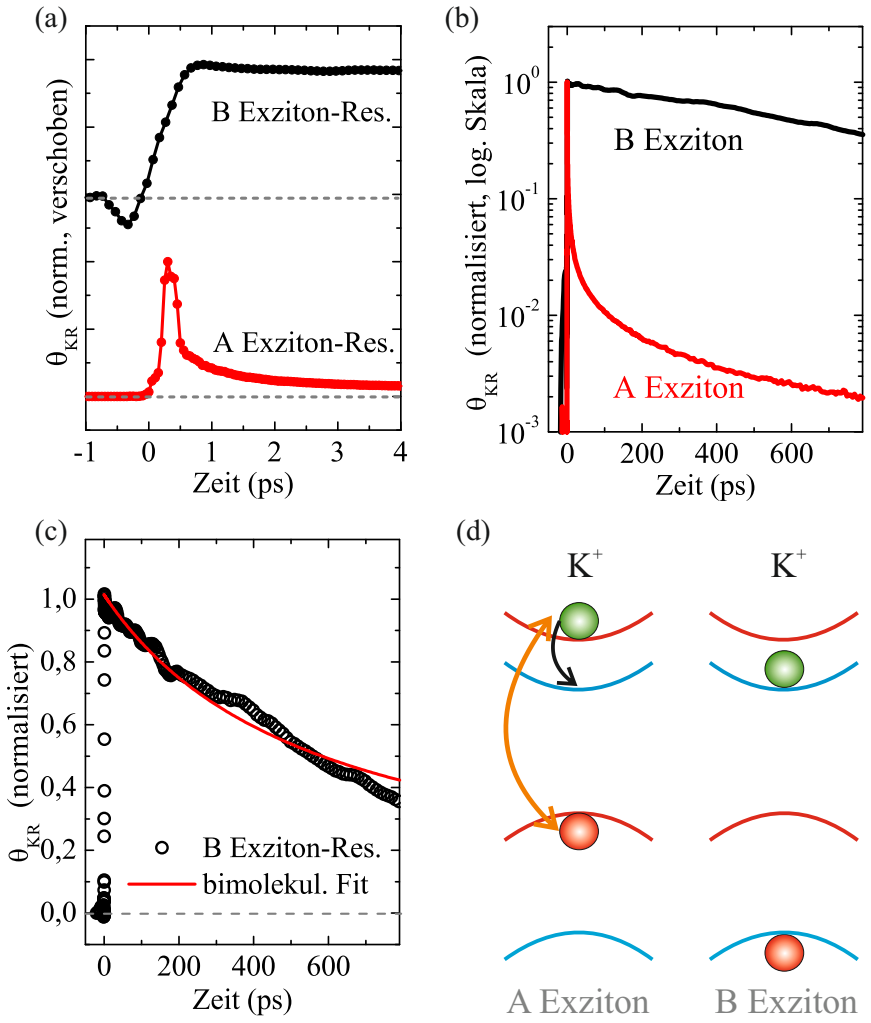


Abbildung 9.7: *(a) TRKR-Kurven von einlagigem WS_2 bei einer Temperatur von 4 K für eine Anregungsenergie von 2460 meV in Resonanz zum B Exziton (schwarze Kurve) und 2089 meV in Resonanz zum ladungsneutralen A Exziton (rote Kurve), geplottet über die ersten 4 ps. (b) TRKR-Kurven für A und B Exzitonen für Zeiten bis 800 ps. (c) TRKR-Kurve für die B Exzitoneneresonanz (offene Symbole) mit bimolekularem Fit der Daten (rote Kurve). (d) Schematische Darstellung der A und B Exzitonenkonfiguration für WS_2 im K^+ Valley. Die schwarzen und orangen Pfeile stellen Intravalley-Spin-Flip-Prozesse und strahlende Rekombination des Exzitons dar, welche zu einem schnellen Zerfall des Kerr-Signals für A Exzitonen führen (Grafik übernommen und adaptiert aus [Ple16b]).*

ren Energiebereich darstellt (vgl. Abb. 9.1(b)). Vergleicht man die TRKR-Kurven von A und B Exzitonen für die ersten ps (Abbildung 9.7(a)), so fallen sogleich markante Unterschiede zwischen beiden Anregungen auf. Das B Exziton zeigt keine komplexe, schnelle Dephasierung wie die A Exzitonen, sondern eine einfache Stufenfunktion. Dies deutet darauf hin, dass die für das A Exziton diskutierten, schnellen Zerfallsprozesse für das B Exziton nicht relevant sind. Zum einen liegt dies daran, dass sich das Elektron bei einem B exzitonischen Übergang im energetisch niedrigeren Leitungssubband befindet und es somit keinen energiemini-

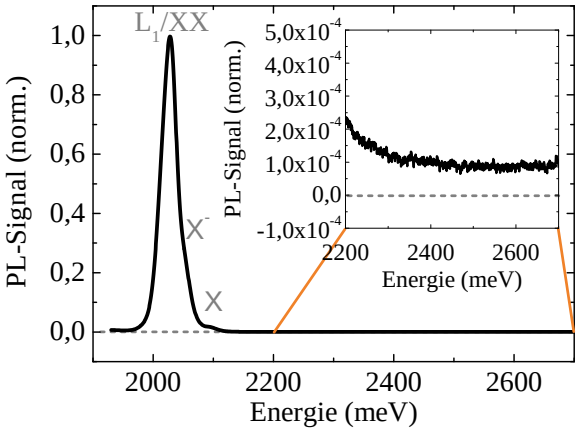


Abbildung 9.8: *PL-Spektrum von einlagigem WS_2 bei einer Temperatur von 4 K und einer Anregungsenergie von 3,5 eV. Zu sehen sind der L_1/XX Peak, der X^- Peak und der X Peak. Das Inset zeigt einen Zoom in die Region, in der das B Exziton seine Resonanz hat (Grafik entnommen und adaptiert aus [Ple16b]).*

mierenden Anreiz für Übergänge auf das höhere Leitungssubband gibt (vgl. Abb. 9.7(d)). Zum Anderen gibt es im Kerr-Signal auch keinen Anhaltspunkt für eine schnelle strahlende Ladungsträgerrekombination, wie sie für A Exzitonen beobachtet wurde. Diese Beobachtung wird von der gänzlichen Abwesenheit eines B Exzitonenpeaks in den PL-Spektren, sogar unter intensiver gepulster UV-Anregung, untermauert. In Abbildung 9.8 ist ein PL-Spektrum einer einlagigen WS_2-Flocke bei einer Temperatur von 4 K zu sehen. Die Anregungsenergie beträgt dabei etwa 3,5 eV und liegt somit deutlich über der erwarteten B Exzitonen-Resonanzenergie von 2,5 eV [Zhu15]. Während der L_1/XX Peak das Spektrum dominiert und X^- und X als schwache hochenergetische Schultern zu erkennen sind, kann in dem Energiebereich, in dem in TRKR-Messungen die B Exzitonenresonanz identifiziert wurde, keine Signatur eines Emissionspeaks gefunden werden, wie das Inset in Abbildung 9.8 verdeutlicht.

Die unterschiedliche Dynamik von A und B Exzitonen kann vor allem bei größeren Zeitverzögerungen zwischen Pump- und Probepuls gut nachvollzogen werden, wie in Abbildung 9.7(b) gezeigt. Während das Kerr-Signal für das A Exziton innerhalb der ersten 100 ps um mehr als zwei Größenordnungen auf Grund von strahlender Rekombination, Trionenbildung und Generierung dunkler Exzitonen abnimmt, wird θ_{KR} für das B Exziton im gleichen Zeitintervall nur um etwa 15% reduziert. Außerdem kann für alle betrachteten Zeiten bei der B Exzitonenresonanz kein Übergang von einer schnellen zu einer langsamen Dynamik festgestellt werden, was darauf hindeutet, dass der Zerfall des Kerr-Signals für diese Anregungen von einem einzelnen Mechanismus bestimmt wird.

In Abbildung 9.7(c) ist die B Exzitonen-TRKR-Kurve in linearer Skalierung zu sehen. Ein bimolekularer Fit reproduziert die experimentellen Daten angemessen, was darauf hindeutet, dass der Zerfall auf Auger-Rekombination beruht. Eine der-

artige Dynamik kann sowohl von optisch hellen als auch dunklen Exzitonen ausgehen. Dunkle Exzitonen könnten entstehen, wenn das im B Exziton gebundene Loch vom unteren in das obere Valenzband relaxiert, entweder in einem Intravalley Spin-Flip-Prozess oder in einem Spin-erhaltenden Intervalley-Streuprozess. Die so gebildeten dunklen Exzitonen können wiederum nur nicht-strahlend über Auger-Prozesse rekombinieren. Die vorangehenden Übergänge zwischen den Valenzsubbändern müssten jedoch zu einer teilweisen Reduzierung des Kerr-Signals führen, ähnlich wie bei den bereits diskutierten Leitungssubband-Übergängen für die A Exzitonen. Die dadurch entstehende komplexe Dynamik ist jedoch nicht in den TRKR-Kurven beobachtbar. Daher müssten die dunklen Exzitonen auf kleineren Zeitskalen als mit der experimentellen Zeitauflösung zugänglich gebildet werden.

Zusammenfassend zeigen die oben beschriebenen Ergebnisse, dass die Valleypolarisation der B Exzitonen in WS_2 gut geschützt ist gegen Spin-Flip- und Intervalley-Streuprozesse auf Grund der negativen Spinaufspaltung im Leitungsband. B Exzitonen sind somit höchst relevant für Valleytronik-Anwendungen und stellen intrinsische Zustände mit sehr langen Lebensdauern im Bereich von 1 ns dar. Jedoch kann deren Valleypolarisation im Gegensatz zu A Exzitonen nicht direkt über PL-Messungen ausgelesen werden.

9.2.4 Dynamik von valleypolarisierten A Exzitonen und Trionen in MoS_2

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben hat die spezielle Form der Spinaufspaltung des Leitungsbandes großen Einfluss auf die Ladungsträger- bzw. Valleydynamik. Dies führt unter anderem zur Ausbildung von dunklen Exzitonen respektive Trionen, welche die TRKR-Kurven für große Zeitverzögerungen ($>$ 150 ps) bestimmen. Außerdem resultieren die durch die negative Spinaufspaltung favorisierten Intersubbandübergänge im Leitungsband in eine schnelle Depolarisierung der A Exzitonen in WS_2. Daher ist es von großem Interesse, auch ÜMDs mit entgegengesetzter Spinaufspaltung im Leitungsband zu untersuchen. MoS_2-Monolagen liefern hierfür ein passendes Modellsystem.

Abbildung 9.9(a) zeigt TRKR-Kurven, welche bei 4 K mit einer Anregungsenergie von 1960 meV nahe der ladungsneutralen A Exzitonenresonanz und von 1940 meV, um das Singulett-Trion zu proben, aufgenommen wurden. Diese Energie befindet sich in der Nähe des Nulldurchgangs des Kerr-Signals der X_T^- Resonanz (vgl. Abb. 9.2(a)), womit der Beitrag des Triplett-Trions zum X_S^- Signal vernachlässigbar ist. Außerdem sind in Abbildung 9.9(a) in grauer Farbe auch TRKR-Kurven gezeigt,

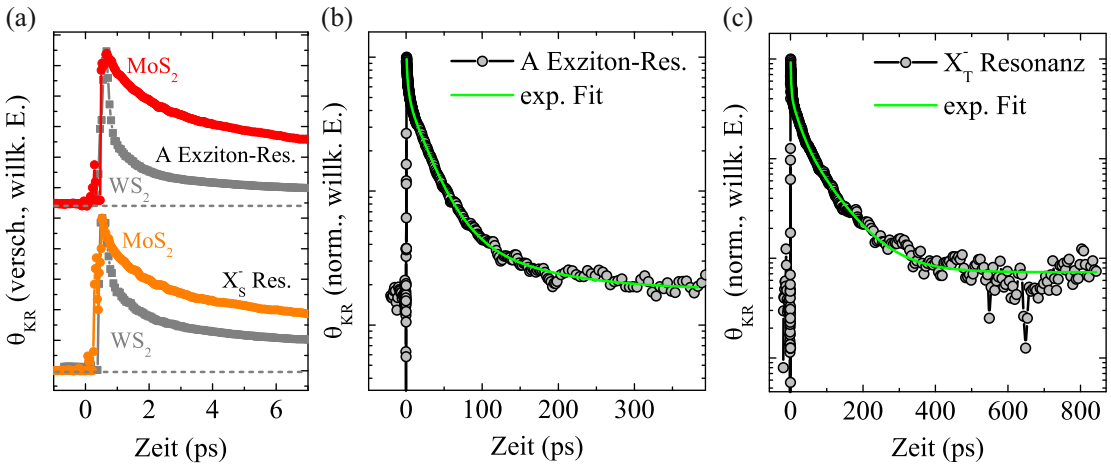


Abbildung 9.9: *(a) TRKR-Kurven von einlagigem MoS_2 bei einer Temperatur von 4 K für verschiedene Anregungsenergien von 1960 meV in Resonanz zum ladungsneutralen A Exziton (rote Kurve) und von 1940 meV in Resonanz zum Singulett-Trion (orange Kurve), geplottet für die ersten ps. Zum Vergleich ist jeweils auch die der X und X_S^- Resonanz entsprechende Kurve für das Materialsystem WS_2 in grauer Farbe gezeigt. (b) Logarithmische Darstellung der zum A Exziton resonanten TRKR-Kurve. Die grüne Kurve stellt einen vierfach exponentiellen Fit der experimentellen Daten dar. (c) Logarithmische Darstellung der zum X_S^- Peak resonanten TRKR-Kurve. Die grüne Kurve symbolisiert wiederum einen vierfach exponentiellen Fit der Daten.*

welche für A Exzitonen und Singulett-Trionen mit den entsprechenden Anregungsenergien in einlagigem WS_2 aufgenommen wurden. Der direkte Vergleich zwischen MoS_2- und WS_2-Kurven offenbart, dass das Signal in MoS_2 sowohl für die X als auch für die X_S^- Resonanz innerhalb der ersten paar ps deutlich weniger stark abfällt als in WS_2. Zum einen liegt dies daran, dass der anfängliche sehr schnelle Zerfall, welcher der strahlenden Ladungsträgerrekombination zugeordnet wird, in MoS_2 mit ca. 400 fs (X_S^- Peak) bzw. 700 fs (X Peak) doppelt bzw. dreimal so lange dauert wie in WS_2 (200 fs, siehe Abschnitt 9.2.1). Dies spiegelt die geringere Oszillatorstärke und somit auch geringere PL-Intensität von MoS_2 wieder, was auf einen Substrat-induzierten Effekt zurückgehen kann (siehe Abschnitt 5.3). Die nach der langsameren strahlenden Rekombination im Phasenraum neu verteilten Exzitonen können wiederum ein zusätzliches Elektron einfangen und Trionen bilden, was zu einer weiteren Reduktion des Kerr-Signals führt. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Beiträge der beiden Trionenresonanzen zum TRKR-Signal, welches in Resonanz zum ladungsneutralen Exziton aufgenommen wird, nicht vernachlässigbar sind und das Kerr-Signal des X Peaks somit weniger stark abfällt. Dies steht in Kontrast zu WS_2, wo sich die Beiträge der Trionen zum Kerr-Signal an der Exzitonenresonanz gerade aufheben.

Die Bildung von stabilen dunklen Exzitonen aus A Exzitonen ist in MoS_2 energe-

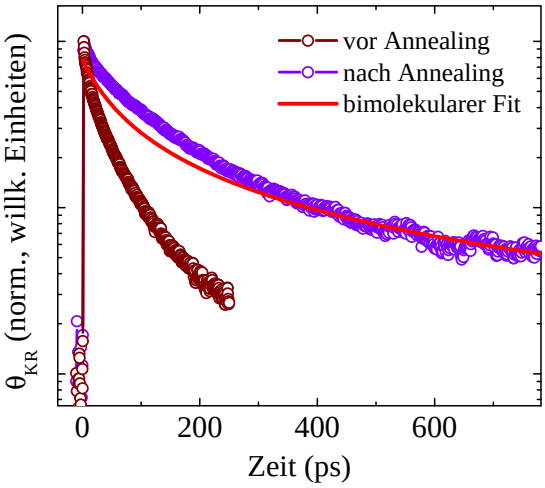


Abbildung 9.10: *TRKR-Kurven von Triplett-Trionen in einlagigem MoS_2 bei einer Temperatur von 4 K und einer Anregungsenergie von 1937 meV vor (weinrote Kurve) und nach Annealing der Flocke (violette Kurve). Die rote Kurve stellt einen bimolekularen Fit des langlebigen Teils der TRKR-Daten nach Annealing dar.*

tisch nicht begünstigt, da die Elektronen hierfür in einem Intravalley-Spin-Flip-Prozess oder einem Intervalley-Streuprozess unter Beibehaltung der Spinausrichtung auf das energetisch höhere Leitungssubband wechseln müssen. Allerdings ist die Spinaufspaltung mit 3 meV vergleichsweise klein, wodurch die Bildung von dunklen Exzitonen auch thermisch aktiviert werden könnte. In diesem Falle können diese Exzitonen nicht-strahlend rekombinieren, entweder über eine energetisch begünstigte Relaxation in das helle Reservoir, oder aber auch über einen defektbasierten Rekombinationsmechanismus, zum Beispiel durch die Bindung der Exzitonen bzw. Trionen an die durch die Physisorption von N_2 oder O_2 an Chalkogenfehlstellen hervorgerufenen Defektzustände [Ton13a]. Die Relevanz dieses Zerfallskanals äußert sich in der Tatsache, dass auch bei Zeiten > 150 ps in den TRKR-Kurven sowohl für Exzitonen als auch für Trionen keine Anzeichen eines bimolekularen Zerfalls erkennbar sind[1]. In der Folge verschwindet das Kerr-Signal für $t > 300$ ps vollständig. Die entsprechenden experimentellen Daten sind in Abbildung 9.9(b) und (c) gezeigt. Dort ist auch ein vierfach exponentieller Fit der Daten zu sehen, welcher die experimentelle TRKR-Kurve ohne Zuhilfenahme eines zusätzlich bimolekularen Fits sehr gut reproduziert.

Der effektive Zerfallskanal der Exzitonen bzw. Trionendichte über durch Oberflächenadsorbate verursachte Defektzustände kann jedoch auch unterdrückt werden. Dafür wurde eine MoS_2-Monolage für etwa eine Stunde bei 350° C im Vakuum annealt. Abbildung 9.10 zeigt TRKR-Kurven des Triplett-Trions vor und nach dem Annealingprozess. Dabei fällt auf, dass das TRKR-Signal nach dem Annealing zu allen Zeiten einen im Vergleich zur unbehandelten Probe höheren Wert aufweist, was sich vor allen Dingen in einem gut messbaren Signal über den ge-

[1]Der Versuch, die Daten über einen bimolekularen Fit zu reproduzieren, führt zu einem als unphysikalisch anzusehenden Vorzeichenwechsel in der Fitfunktion.

samten verfügbaren Zeitverzögerungsbereich äußert. Bei $t = 200\,\text{ps}$ beispielsweise zeigt die Probe nach Annealing ein um fast eine Größenordnung höheres Signal. Die langlebige TRKR-Komponente der annealten Probe kann gut mit einem bimolekularen Zerfall modelliert werden, wie in Abbildung 9.10 gezeigt. Für die unbehandelte Probe ist dies nicht möglich. Transiente Reflexionsmessungen (hier nicht gezeigt) weisen ebenfalls eine zusätzliche langlebige Komponente nach dem Annealingprozess auf, die Zeitkonstanten sind dabei sehr ähnlich zu den in den TRKR-Messungen bestimmten.
In PL-Messungen konnte bereits nachgewiesen werden, dass sich durch Annealing erfolgreich Oberflächenadsorbate von MoS_2-Monolagen entfernen lassen [Ple12c]. Infolgedessen wäre auch die Defektzustandsdichte reduziert, was dazu führt, dass die nicht-strahlende Rekombination über diesen Kanal an Effizienz verliert. Sowohl dunkle als auch helle Exzitonen und geladene Quasiteilchen außerhalb des Lichtkegels leben länger und zerfallen stattdessen vorzugsweise über Auger-Rekombination, welche dann bei größeren Zeitverzögerungen das TRKR-Signal dominiert.

9.2.5 Dynamik von valleypolarisierten B Exzitonen in MoS_2

Das Vorzeichen der Spinaufspaltung der Bänder hat sehr großen Einfluss auf die Exzitonendynamik in WS_2 (siehe Abschnitt 9.2.3). Dieses Splitting weist im Leitungsband für MoS_2 ein entgegengesetztes Vorzeichen auf. A Exzitonen bestehen somit aus Löchern im oberen Valenzsubband und Elektronen aus dem unteren Leitungssubband, wobei B Exzitonen aus Löchern im unteren Valenzsubband und Elektronen im oberen Leitungssubband gebildet werden. Somit stellen A Exzitonen die energetisch stabilste exzitonische Konfiguration da, was sich auch in den entsprechenden TRKR-Kurven widerspiegelt.
Hierfür wurde eine unbehandelte MoS_2-Monolage einmal mit 1960 meV und einmal mit 2090 meV angeregt, um die Valleydynamik der A bzw. B Exzitonen aufzulösen (vgl. Abschnitt 9.1.2). Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 9.11(a) dargestellt. Dabei fällt auf, dass das Kerr-Signal für A Exzitonen auf Grund der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Zerfallsmechanismen innerhalb der ersten 100 ps um etwa eine Größenordnung abnimmt. Für B Exzitonen ist dies jedoch bereits nach nur 20 ps der Fall. Danach zerfallen die Signale weiter, bis sie ab etwa 400 ps nahe des Nullwertes stagnieren. Die anfängliche schnellere Signalabnahme für B Exzitonen kann auf die spezielle Form der Spinaufspaltung der Bänder in MoS_2 zurückgeführt werden, wie sie in Abbildung 9.11(b) skizziert ist. Für in B Exzitonen gebundene Elektronen ist es energetisch günstig, vom oberen in das untere Leitungssubband überzugehen. In diesem Falle würden wiederum

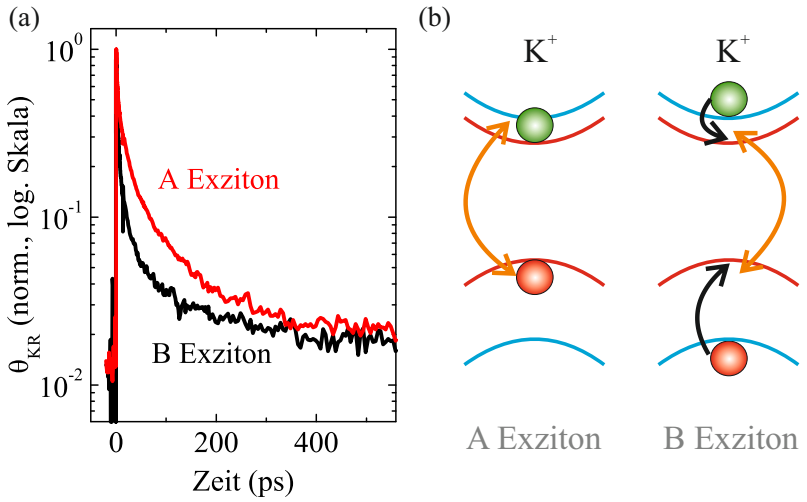


Abbildung 9.11: *(a) TRKR-Kurven von einlagigem MoS_2 bei einer Temperatur von 4 K für eine Anregungsenergie von 2090 meV in Resonanz zum B Exziton (schwarze Kurve) und 1960 meV in Resonanz zum ladungsneutralen A Exziton (rote Kurve). (b) Schematische Darstellung der A und B Exzitonenkonfiguration für MoS_2 im K^+ Valley, rote Farbe bezeichnet dabei Spin-up-Bänder, blaue Farbe Spin-down-Bänder. Die schwarzen und orangen Pfeile stellen Intravalley-Spin-Flip-Prozesse und Rekombination des Exzitons dar. Für B Exzitonen existiert auf Grund der Intravalley-Spin-Flip-Prozesse ein weiterer Zerfallskanal, welcher zu einer schnelleren Abnahme des TRKR-Signals für B Exzitonen führt.*

dunkle Exzitonen entstehen. Wie die vollständige Abwesenheit einer Signatur für einen bimolekularen Zerfall in den TRKR-Kurven zeigt, rekombinieren diese Exzitonen nicht über Auger-Prozesse, sondern beispielsweise über Defektzustände, wie für das A Exziton beschrieben. Eine weitere Möglichkeit stellen Übergänge der in B Exzitonen gebundenen Löcher vom unteren in das obere Valenzsubband dar, was wiederum in einer Energieminimierung resultiert. Bei gleichzeitigen Spin-Flip-Übergängen innerhalb des Leitungsbandes bilden sich aus den B Exzitonen A Exzitonen. Diese besitzen eine unterschiedliche Resonanzenergie, was zu einer Reduzierung des Kerr-Signals für die B Exzitonen führt. Ein derartiger Zerfallskanal vom B Exzitonenniveau hin zum A Exzitonenniveau wurde bereits in zeitintegrierten PL-Messungen identifiziert [Kor14b, Ple12a]. Dabei können bei nichtresonanter, hochenergetischer Anregung (2,3 eV) sowohl A als auch B Exzitonen in den PL-Spektren beobachtet werden. Durch intensive Lasereinstrahlung kann der Zerfallskanal von B zu A Exzitonen gesättigt werden, die relative PL-Intensität des B Exzitonenpeaks steigt. In den TRKR-Messungen können auf Grund des Makrofokusses die zur Sättigung notwendigen Leistungsdichten jedoch nicht erreicht werden, was eine zeitaufgelöste Untersuchung dieses Sättigungseffekts unmöglich macht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass B Exzitonen in MoS_2 bedingt durch die

spezielle Form der Spinaufspaltung der Bänder instabiler sind als A Exzitonen. Diese wiederum zeigen nur kurze Lebensdauern, da sie effizient strahlend oder nicht-strahlend über Defektzustände rekombinieren können. Auch die sehr geringe Spinaufspaltung des Leitungsbands mag zur thermisch aktivierten vermehrten Bildung von dunklen Exzitonen beitragen, welche nicht-strahlend rekombinieren.

Im Vergleich zu WS_2 zeigen A Exzitonen in MoS_2 etwas längere Valley- bzw. Ladungsträgerlebensdauern, weisen jedoch in unbehandelter Form keine langlebige (> 150 ps) bimolekulare Zerfallskomponente auf. Während B Exzitonen in MoS_2 innerhalb weniger zehn ps zu schnell rekombinierenden dunklen Exzitonen oder A Exzitonen zerfallen, stellen B Exzitonen in WS_2 extrem langlebige Zustände mit Lebensdauern im Bereich von 1 ns dar, welche über langsam ablaufende Auger-Prozesse rekombinieren. Allerdings können diese nicht optisch über PL-Messungen ausgelesen werden.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass Spin-Flip- bzw. Spin-erhaltende Intervalleyübergänge im Leitungsband zu einer schnellen Depolarisierung bzw. Depopulation der optisch hellen Exzitonen führen. Gleichzeitig kann auch eine nur sehr kleine Spinaufspaltung des Leitungsbandes, wie in MoS_2 von etwa 3 meV [Kor15], zu einer schnelleren Dynamik und Bildung von dunklen Exzitonen führen. Langlebige und gleichzeitig helle Exzitonen sollten demzufolge in ÜMDs zu finden sein, welche eine positive und möglichst große Spinaufspaltung des Leitungsbandes aufweisen. Ein positives Splitting wurde theoretisch nur für Molybdän-haltige ÜMDs vorausgesagt [Kor15], wobei die Leitungsbandaufspaltung in $MoSe_2$ mit 22 meV und $MoTe_2$ mit 36 meV ähnlich groß ist wie in WS_2. An dieser Stelle sei erwähnt, dass sich die optische Valleypolarisation in $MoSe_2$ als schwierig erwiesen hat und nur unter sehr resonanter Anregung möglich ist [Wan15b, Wan15c, Kio16]. Nichtsdestoweniger stellen diese Materialien auf der Grundlage der aus den hier vorgestellten Tieftemperatur-TRKR-Messungen an MoS_2- und WS_2-Monolagen erhaltenen Erkenntnisse aussichtsreiche Kandidaten für die Beobachtung von langen (Valley-)Lebensdauern für helle A Exzitonen dar und sollten im Fokus zukünftiger Untersuchungen der Valleydynamik liegen.

Eine direkte Extraktion einer Valleydepolarisierungszeit bzw. einer Valleylebensdauer über TRKR-Messungen ist in einlagigen ÜMDs jedoch auf Grund der komplexen Ladungsträgerdynamik nicht möglich. Neben der Valleydephasierung führen zahlreiche andere Prozesse wie strahlende Rekombination, Trionenbildung, Spin-Flip-Prozesse und Bildung von dunklen Exzitonen zu einer Änderung des Kerr-Signals und können nicht voneinander getrennt werden. Allgemein zeigt jedoch die Präsenz eines messbaren TRKR-Signals bei Zeitverzögerungen von meh-

reren hundert ps zwischen Pump- und Probepuls, dass die Valleypolarisation über den gesamten Messzeitraum weitestgehend aufrecht erhalten bleibt und die Signalreduzierung hauptsächlich von der schnellen Ladungsträgerdynamik herrührt. Dies scheint zunächst im Widerspruch mit den in Abschnitt 6.3 beschriebenen Ergebnissen zu stehen. Dort wurde in zeitaufgelösten PL-Messungen eine Valleylebensdauer von 11 ps für WS_2 gemessen. Jedoch war dabei die Anregungsdichte um fast drei Größenordnungen höher als in den TRKR-Messungen und zudem nichtresonant. Infolgedessen muss bei der Interpretation der TRPL-Ergebnisse zusätzlich die D'yakonov-Perel'-artige Valleydephasierung auf Grund der langreichweitigen Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung [Yu14b, Gla14] berücksichtigt werden, da diese für Exzitonen mit höherer kinetischer Energie an Relevanz gewinnt. In den hier vorgestellten TRKR-Messungen jedoch sind die Anregungsdichten vergleichweise klein, außerdem werden die Exzitonen hier quasi-resonant angeregt, was dazu führt, dass die Exzitonen einen relativ geringen Schwerpunktsimpuls $\hbar\mathbf{K}$ besitzen und die $\mathbf{K}$-abhängige, auf der Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung basierende Valleydephasierung somit vernachlässigbar klein ist.

Kapitel 10

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten experimentell sowohl grundlegende exzitonische Eigenschaften als auch Valleypolarisations-Effekte in ein- bzw. zweilagigen ÜMDs und ÜMD-Heterostrukturen näher beleuchtet werden.

Hierfür wurden in MoS_2- und WS_2-Monolagen über Photolumineszenzmessungen zunächst die Signaturen von ladungsneutralen, geladenen und lokalisierten Exzitonen in den optischen Spektren für verschiedene Probentemperaturen identifiziert. In Gate-abhängigen PL-Messungen ließen sich die Peaks klar voneinander unterscheiden. Es konnte eine obere Grenze für die Trionenbindungsenergie von 40 meV im Falle von MoS_2 und 30 meV im Falle von WS_2 extrahiert werden. Es zeigt sich, dass beide Materialien natürlich n-dotiert sind. Über die Untersuchung der Abhängigkeit der PL-Intensität von der eingestrahlten Laserleistung war es möglich, erstmals Biexzitonen in einlagigem WS_2 zu beobachten. Diese besitzen eine Bindungsenergie von etwa 65 meV. Helizitätsaufgelöste PL-Messungen bei tiefen Temperaturen zeigten, dass in beiden Materialien alle nicht-lokalisierten exzitonischen Quasiteilchen optisch zu einem gewissen Grad valleypolarisiert werden können, eine Grundvoraussetzung für die in den darauffolgenden Kapiteln beschriebene Untersuchung der Eigenschaften des Valley-Pseudospins in ÜMDs. Anschließend wurden auch freistehende MoS_2- und WS_2-Monolagen über PL vermessen. Bei Raumtemperatur wurde deutlich, dass vor allem in MoS_2 die Photoluminsezenz stark vom Substrat unterdrückt wird. Desweiteren hat jenes auch großen Einfluss auf die Dotierung der Flocke. Bei tiefen Temperaturen sind in freistehendem MoS_2 vermehrt an Oberflächenadsorbaten lokalisierte Exzitonen zu beobachten, außerdem sinkt die PL-Intensität der nicht-lokalisierten Exzitonen in beiden Materialien auf Grund eines exzitonischen Trichtereffekts, welcher sich aus einer mechanischen Verspannung der Monolage ergibt.

Da sich mechanisch exfoliierte Flocken hinsichtlich ihrer maximal erreichbaren Größe, ihres zufälligen Herstellungsprozesses und ihrer zufälligen Form eher weniger für zukünftige praktische Anwendungen eignen, wurden auch großflächige CVD-gewachsene MoS_2-Filme optisch charakterisiert. Temperaturabhängige PL-Messungen zeigten eine Inhomogenität des Films auf einer Sub-Mikrometerskala, vermutlich bedingt durch Domänengrenzen und beim Wachstum entstehende Ablagerungen auf der Oberfläche des MoS_2. Weiterhin ist der Film stark an das Substrat gekoppelt, was sich in einer temperaturabhängigen mechanischen Verspannung des ÜMD-Kristalls äußert. In helizitätsaufgelösten PL-Messungen konnte auch im CVD-gewachsenen MoS_2-Film eine Valleypolarisation nachgewiesen werden. Raman-Spektroskopie eignet sich auf Grund starker lokaler Variationen der Modenpositionen nicht zur Bestimmung der Lagenzahl in dünnen CVD-Proben.

Abschließend wurden mechanisch exfoliierte, von einem Substrat unterstützte MoS_2- und WS_2-Doppellagen näher untersucht. Eine MoS_2-Bilage zeigt demnach in den PL-Spektren weiterhin eine nur leicht rotverschobene direkte optische Bandlücke, bei tiefen Temperaturen können Exzitonen- und Trionenpeak bei Abwesenheit eines von lokalisierten Exzitonen stammenden Peaks klar getrennt werden. WS_2-Bilagen hingegen weisen neben der direkten optischen Bandlücke auch einen niederenergetischen indirekten Peak im PL-Spektrum auf, welcher bei tiefen Temperaturen wiederum eine Substruktur zeigt.

Die oben beschriebenen Erkenntnisse liefern wertvolle Informationen für darauf aufbauende Experimente. So wurden beispielsweise die Resonanzenergien aller relevanten, in MoS_2 und WS_2 vorkommenden exzitonischen Quasiteilchen genau bestimmt, der Einfluss des Substrats thematisiert und Valley-Effekte für diese Materialien nachgewiesen.

Aus zeitaufgelösten PL-Messungen an einlagigem WS_2 bei tiefen Temperaturen wurden sehr kurze strahlende Lebensdauern (wenige ps) für Exzitonen und Trionen extrahiert und in leistungsabhängigen Messungen Hinweise auf ein Reservoir dunkler Exzitonen erhalten. Aus diesem Reservoir findet ein Rücktransfer in das optisch aktive Reservoir auf einer Zeitskala von etwa 30 ps statt. Die TRPL-Kurven von Exzitonen und Biexzitonen können mit einem gemeinsamen Ratengleichungssystem beschrieben werden, resultierend in Biexzitonenlebensdauern von etwa 60 ps. Helizitätsaufgelöste TRPL-Messungen deuten Valleylebensdauern von nur etwa 10 ps für Exzitonen und Trionen an. Allerdings wurden diese Messungen unter vergleichweise hohen Anregungsleistungen und somit schneller Dephasierung der Pseudospin-Polarisation auf Grund der Intervalley-Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung durchgeführt.

Nach der ausführlichen Charakterisierung einlagiger ÜMDs und deren natürlicher Bilagen wurden im nächsten Schritt zwei MoS_2-Monolagen künstlich aufeinandergestapelt und durch Faltungen entstehende künstliche Bi- und Trilagen untersucht. In Raman-Messungen stellte sich die A_{1g}/A' Mode als sensitiv auf die Interlagenkopplung heraus. Die E^2_{2g}/E'' Mode hingegen tritt nur bei sehr starker van der Waals-Kopplung auf. Über SHG-Mikroskopie lässt sich der Stapelwinkel einer künstlichen Bilage bestimmen. Dabei wichen alle betrachteten künstlichen Doppellagen in ihrer Stapelung stark von der natürlichen 2H-Konfiguration ab, was eine vergleichsweise schwache Interlagen-Wechselwirkung impliziert. In temperaturabhängigen PL-Messungen wurden Hinweise auf einen resonanten Energietransfer zwischen den einzelnen Lagen gefunden, ebenso wurde eine weiterhin hohe Valleypolarisation in den künstlichen Stapeln beobachtet.

In 2H-gestapelten MoS_2/WS_2-Heterostrukturen kommt es zu einer starken Unterdrückung der PL-Emission der einzelnen beteiligten Monolagen. Stattdessen wurde das Auftreten eines neuartigen, vermutlich von einem räumlich indirekten Exziton stammenden Peaks beobachtet, bei dem sich Elektronen und Löcher in verschiedenen Materialien befinden.

Im darauffolgenden Kapitel wurde der Einfluss externer mechanischer und magnetischer Felder auf ÜMD-Monolagen thematisiert. MoS_2-Monolagen wurden dabei sowohl global als auch lokal biaxialer tensiler Verspannung unterworfen. Diese Experimente basieren auf der Diskrepanz zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ÜMD-Flocke und PDMS-Substrat. Die PL-Emission kann dabei um bis zu 60 meV rotverschoben werden, was nach DFT-Rechnungen einer biaxialen Verspannung von maximal 0,2% entspricht. Im nächsten Abschnitt wurde der Einfluss hoher magnetischer Felder von bis zu 30 T auf die PL-Spektren von einlagigem WS_2 untersucht. Bereits ohne angelegtes Magnetfeld war es möglich, eine Feinstruktur des Trionenpeaks aufzulösen. Die Singulett- und Triplett-Konfigurationen des Trions, welche sich aus der Valley-Bahn-Kopplung ergeben, sind dabei um etwa 10 meV in ihrer PL-Emission getrennt. In Magneto-PL-Messungen wurde die energetische Entartung der Valleys aufgehoben. Die g-Faktoren der Exzitonen und Trionen wurden zu einem Wert von 4,25 bestimmt. Die gemessene diamagnetische Verschiebung des Exzitonenpeaks passt hervorragend zu einem im Hinblick auf das räumliche und dielektrische Confinement modifizierten theoretischen Exzitonenmodell. Die durch das Magnetfeld induzierte Valleypolarisation unterscheidet sich stark für verschiedene exzitonische Quasiteilchen und kann unter Berücksichtigung der Valley-Bahn-Kopplung und der verschiedenen vorliegenden Spinkonfigurationen qualitativ gut nachvollzogen werden.

Zu guter Letzt wurde die Dynamik der Valleypolarisation in MoS_2- und WS_2-Monolagen bei tiefen Temperaturen mit Hilfe von zeitaufgelöster Kerr-Rotation untersucht. Hierfür wurde zunächst die Anregungsenergie variiert und aus der Größe des Kerr-Winkels über ein auf Drude-Lorentzoszillatoren basierendes Modell auf die Resonanzenergien der Exzitonen und Singulett- bzw. Triplett-Trionen geschlossen. Die daraus erhaltenen Energien stimmen in sehr guter Näherung mit den aus PL-Messungen erhaltenen Resonanzenergien überein und ermöglichen die selektive Valleypolarisation einzelner exzitonischer Quasiteilchen. Zudem wurde auch ein Kerr-Signal für B Exzitonen detektiert, das heißt für Exzitonen, welche Löcher aus dem durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung abgespaltenen und energetisch niedrigeren Valenzsubband enthalten. Die zeitliche Entwicklung des Kerr-Signals für A Exzitonen und Trionen wird dabei in beiden Materialien bestimmt von einer schnellen (sub-ps) strahlenden Rekombination, von Exziton-Trion-Übergängen und vor allem vom Vorzeichen und der Größe der Spinaufspaltung im Leitungsband. Dies äußert sich in WS_2-Monolagen in der Bildung von dunklen Exzitonen, welche ausschließlich über Auger-Prozesse rekombinieren. Auch in MoS_2-Monolagen kann es auf Grund der sehr kleinen Spinaufspaltung im Leitungsband zur Bildung dunkler Exzitonen kommen. Diese können allerdings vergleichsweise schnell über mit Oberflächenadsorbaten verbundene Defekte nicht-strahlend rekombinieren. Insgesamt konnten auf Grund der Komplexität des Kerr-Signals keine konkreten Valleylebensdauern für die einzelnen Exzitonen extrahiert werden. Stattdessen werden die Kerr-Kurven von den kurzlebigen Ladungsträger-Rekombinationsprozessen dominiert, welche nach Möglichkeit in zukünftigen Experimenten unterdrückt werden sollten, um eine Valleypolarisation über einen langen Zeitraum aufrecht zu erhalten. Mit B Exzitonen in WS_2 konnte ein derartiger langlebiger, wenngleich dunkler Zustand mit Lebensdauern im Bereich von einer Nanosekunde erstmals identifiziert werden.

Die oben zusammengefassten Ergebnisse beleuchten zunächst einige grundlegende Aspekte rein wissenschaftlichen Interesses. So konnten diverse exzitonische Quasiteilchen in einlagigen ÜMDs näher untersucht werden, unter anderem auch Biexzitonen, über deren genauen physikalischen Ursprung derzeit heftig diskutiert wird [Zha15a, Kyl15, He16, Der16]. In Magneto-PL-Messungen wurden weitere Einblicke in die exzitonischen Eigenschaften gewonnen. So ließ sich der Exzitonenradius in einlagigem WS_2 und damit die Exzitonenbindungsenergie bestimmen. Hier wäre es von großem Interesse, darauf aufbauend auch intraexzitonische Übergänge zu treiben, wie für WSe_2 in Ref. [Poe15] beschrieben. Magnetfelder eignen sich außerdem dazu, die einzelnen Valleys energetisch zu verschieben. Hier wä-

re es interessant, die Auswirkungen eines hohen externen Magnetfelds auf die Valleydynamik zu untersuchen. Das komplexe Zusammenspiel von orbitalen Beiträgen, Spin- und Valleyfreiheitsgrad führt zur Ausbildung einer mannigfaltigen exzitonischen Feinstruktur, worauf in dieser Arbeit auch Hinweise in Form einer Singulett-Triplett-Aufspaltung der Trionenresonanz und der Präsenz optisch inaktiver, dunkler Exzitonen gefunden wurden.

Die im Rahmen dieser Dissertation erarbeiteten Ergebnisse tragen außerdem zur Klärung einiger grundlegender Fragestellungen im Hinblick auf die Realisierung zukünftiger optoelektronischer und Valleytronik-Anwendungen aus molekular dünnen ÜMDs bei. So könnten beispielsweise durch mechanische Verspannung die optischen Übergangsenergien dieser Materialien verändert werden, um somit einen großen Teil des sichtbaren und nahinfraroten Spektrums abzudecken. Dies ist für Photovoltaik-Anwendungen ebenso von Bedeutung wie die Realisation einer räumlichen Ladungstrennung, welche in MoS_2/WS_2 Heterostrukturen beobachtet wurde. Außerdem wurde gezeigt, dass für lange Valley- und Ladungsträgerlebensdauern sowohl das Vorzeichen als auch die Größe der Spin-Bahn-Aufspaltung im Leitungsband ausschlaggebend ist. Zukünftige Studien könnten sich hierbei vor allem mit den Materialien $MoSe_2$ und $MoTe_2$ beschäftigen, welche beide eine große positive Leitungsbandaufspaltung aufweisen [Kor15, Lez15]. Kürzlich wurden auch extrem langlebige Interlagen-Exzitonen in $MoSe_2/WSe_2$-Heterostrukturen entdeckt [Riv15]. Diese räumlich indirekten Exzitonen weisen Valleylebensdauern von mehreren zehn Nanosekunden auf [Riv16] und eignen sich somit hervorragend für weitere tiefgehendere Studien. Für Aufsehen sorgte kürzlich außerdem ein Bericht über eine extrem gesteigerte Quantenausbeute nahe 100% in einlagigem MoS_2 durch vorherige chemische Behandlung der Flocke [Ama15]. Dies ist von enormer technologischer und auch wissenschaftlicher Relevanz. Die zu Grunde liegenden Mechanismen sind jedoch bislang unverstanden, auch Valley-Effekte in derartigen Monolagen wurden noch nicht untersucht. Die Entdeckung von Einzelphotonenemittern in einlagigen ÜMDs [Ton15, Kop15, Sri15a, He15] und die erfolgreiche Implementierung dieser Materialien in optische Mikroresonatoren [Liu15b, Duf15] ist im Hinblick auf eine mögliche Quanteninformationstechnologie mit ÜMDs richtungsweisend.

Während 'klassische' ÜMD-Monolagen wie MoS_2, WS_2, $MoSe_2$ oder WSe_2 weiterhin ein äußerst stabiles Modellsystem und eine Spielwiese für die Erforschung elementarer exzitonischer Eigenschaften und neuartiger gekoppelter Spin-Valley-Effekte darstellen, existiert noch eine Vielzahl bislang nur am Rande beachteter geschichteter ÜMDs, welche nichtsdestoweniger interessante physikalische Eigen-

schaften in ihrer einlagigen Form aufweisen, wie beispielsweise ReS_2, das eine starke räumliche Anisotropie in der Schichtebene zeigt [Ton14b, Nag16]. Die optische Spektroskopie an zweidimensionalen ÜMDs verspricht somit auch in den kommenden Jahren ein dynamisches, kompetitives und sehr spannendes Forschungsfeld zu bleiben.

Literaturverzeichnis

[Aiv15] G. Aivazian, Z. Gong, A. M. Jones, R.-L. Chu, J. Yan, D. G. Mandrus, C. Zhang, D. Cobden, W. Yao, und X. Xu, *Magnetic control of valley pseudospin in monolayer WSe_2*, Nature Physics **11**, 148 (2015). [zitiert auf Seite 22, 30, 31, 32, 33, 34, 131, 133, 137, 140, 141, 142, 143, 144]

[Aja14] O. A. Ajayi, N. C. Anderson, M. Cotlet, N. Petrone, T. Gu, A. Wolcott, F. Gesuele, J. Hone, J. S. Owen, und C. W. Wong, *Time-resolved energy transfer from single chloride-terminated nanocrystals to graphene*, Applied Physics Letters **104**, 171101 (2014). [zitiert auf Seite 113]

[Ama15] M. Amani, D.-H. Lien, D. Kiriya, J. Xiao, A. Azcatl, J. Noh, S. R. Madhvapathy, R. Addou, S. Kc, M. Dubey, K. Cho, R. M. Wallace, S.-C. Lee, J.-H. He, J. W. Ager, X. Zhang, E. Yablonovitch, und A. Javey, *Near-unity photoluminescence quantum yield in MoS_2*, Science **350**, 1065 (2015). [zitiert auf Seite 171]

[Arm99] D. Armani, C. Liu, und N. Aluru, *Re-configurable fluid circuits by PDMS elastomer micromachining*, in *Twelfth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, S. 222–227 (1999). [zitiert auf Seite 128]

[Aro15] A. Arora, M. Koperski, K. Nogajewski, J. Marcus, C. Faugeras, und M. Potemski, *Excitonic resonances in thin films of WSe_2: from monolayer to bulk material*, Nanoscale **7**, 10421 (2015). [zitiert auf Seite 101, 154]

[Ary98] F. Aryasetiawan und O. Gunnarsson, *The GW method*, Rep. Prog. Phys. **61**, 237 (1998). [zitiert auf Seite 10]

[Aug23] P. Auger, *Sur les rayons β secondaires produits dans un gaz par des rayons X*, Compte rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences **177**, 169 (1923). [zitiert auf Seite 155]

[Aws85] D. D. Awschalom, J.-M. Halbout, S. von Molnar, T. Siegrist, und F. Holtzberg, *Dynamic spin organization in dilute magnetic systems*, Physical Review Letters **55**, 1128 (1985). [zitiert auf Seite 3, 47]

[Bao15] W. Bao, N. J. Borys, C. Ko, J. Suh, W. Fan, A. Thron, Y. Zhang, A. Buyanin, J. Zhang, S. Cabrini, P. D. Ashby, A. Weber-Bargioni, S. Tongay, S. Aloni, D. F. Ogletree, J. Wu, M. B. Salmeron, und P. J. Schuck, *Visualizing nanoscale excitonic relaxation properties of disordered edges and grain boundaries in monolayer molybdenum disulfide*, Nature Communications **6**, 7993 (2015). [zitiert auf Seite 85]

[Bau94] J. Baumberg, D. Awschalom, N. Samarth, H. Luo, und J. Furdyna, *Spin beats and dynamical magnetization in quantum structures*, Physical Review Letters **72**, 717 (1994). [zitiert auf Seite 3, 47]

[Bea72] A. R. Beal, J. C. Knights, und W. Y. Liang, *Transmission spectra of some transition metal dichalcogenides. II. Group VIA: trigonal prismatic coordination*, Journal of Physics C: Solid State Physics **5**, 3540 (1972). [zitiert auf Seite 8]

[Beh12] K. Behnia, *Condensed-matter physics: Polarized light boosts valleytronics*, Nature Nanotechnology **7**, 488 (2012). [zitiert auf Seite 3]

[Bel15] M. Z. Bellus, F. Ceballos, H.-Y. Chiu, und H. Zhao, *Tightly Bound Trions in Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures*, ACS Nano **9**, 6459 (2015). [zitiert auf Seite 74]

[Ber92] H. Bergmann, B. Czeska, I. Haas, B. Mohsin, und K.-H. Wandner, *Compounds with S (Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry - 8th edition / Mo. Molybdän. Molybdenum (System-Nr. 53))*, Springer, Berlin (1992). [zitiert auf Seite 2, 8]

[Ber13a] A. Berkdemir, H. R. Gutiérrez, A. R. Botello-Méndez, N. Perea-López, A. L. Elías, C.-I. Chia, B. Wang, V. H. Crespi, F. López-Urías, J.-C. Charlier, H. Terrones, und M. Terrones, *Identification of individual and few layers of WS_2 using Raman spectroscopy*, Scientific reports **3**, 1755 (2013). [zitiert auf Seite 42, 138]

[Ber13b] T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, und D. R. Reichman, *Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides*, Physical Review B **88**, 045318 (2013). [zitiert auf Seite 16, 18, 68, 94, 139]

[Ber13c] S. Bertolazzi, D. Krasnozhon, und A. Kis, *Nonvolatile memory cells based on MoS_2/graphene heterostructures*, ACS nano **7**, 3246 (2013). [zitiert auf Seite 2]

[Ber15] T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, und D. R. Reichman, *Bright and dark singlet excitons via linear and two-photon spectroscopy in monolayer transition metal dichalcogenides*, Physical Review B **92**, 085413 (2015). [zitiert auf Seite 28]

[Bir75] G. L. Bir, A. G. Aranov, und G. E. Pikus, *Spin relaxation of electrons due to scattering by holes*, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **69**, 1382 (1975). [zitiert auf Seite 35]

[Bit39] F. Bitter, *The design of powerful electromagnets part IV. The new magnet laboratory at M. I. T.*, Review of Scientific Instruments **10**, 373 (1939). [zitiert auf Seite 59]

[Bla62] J. M. Blatt, K. W. Böer, und W. Brandt, *Bose-einstein condensation of excitons*, Physical Review **126**, 1691 (1962). [zitiert auf Seite 2, 120]

[Blo29] F. Bloch, *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*, Zeitschrift für Physik **52**, 555 (1929). [zitiert auf Seite 14]

[Boe62] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, und U. Hofmann, *Dünnste Kohlenstoff-Folien*, Zeitschrift für Naturforschung **17b**, 150 (1962). [zitiert auf Seite 1]

[Bow99] N. Bowden, W. T. S. Huck, K. E. Paul, und G. M. Whitesides, *The controlled formation of ordered, sinusoidal structures by plasma oxidation of an elastomeric polymer*, Applied Physics Letters **75**, 2557 (1999). [zitiert auf Seite 128]

[Boy08] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Elsevier, Amsterdam (2008). [zitiert auf Seite 42, 45]

[Bro72] R. A. Bromley, R. B. Murray, und A. D. Yoffe, *The band structures of some transition metal dichalcogenides. III. Group VIA: trigonal prism materials*, Journal of Physics C: Solid State Physics **5**, 759 (1972). [zitiert auf Seite 5, 7]

[Bro86] K. Bronsema, J. De Boer, und F. Jellinek, *On the structure of molybdenum diselenide and disulfide*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **540**, 15 (1986). [zitiert auf Seite 7]

[Bus14] M. Buscema, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, und A. Castellanos-Gomez, *The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS_2*, Nano Research **7**, 561 (2014). [zitiert auf Seite 68, 83, 128]

[But02] L. V. Butov, C. W. Lai, A. L. Ivanov, A. C. Gossard, und D. S. Chemla, *Towards Bose-Einstein condensation of excitons in potential traps.*, Nature **417**, 47 (2002). [zitiert auf Seite 120]

[Cas09] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, und A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, Reviews of Modern Physics **81**, 109 (2009). [zitiert auf Seite 1]

[CG10] A. Castellanos-Gomez, N. Agraït, und G. Rubio-Bollinger, *Optical identification of atomically thin dichalcogenide crystals*, Applied Physics Letters **96**, 213116 (2010). [zitiert auf Seite 54]

[CG12] A. Castellanos-Gomez, M. Poot, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, N. Agraït, und G. Rubio-Bollinger, *Mechanical properties of freely suspended semiconducting graphene-like layers based on MoS_2*, Nanoscale Research Letters **7**, 233 (2012). [zitiert auf Seite 123, 128]

[CG13] A. Castellanos-Gomez, R. Rolda, E. Cappelluti, M. Buscema, F. Guinea, H. S. J. van der Zant, und G. A. Steele, *Local Strain Engineering in Atomically Thin MoS_2*, Nano Letters **13**, 5361 (2013). [zitiert auf Seite 84, 85, 120]

[CG14] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. S. J. van der Zant, und G. A. Steele, *Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping*, 2D Materials **1**, 011002 (2014). [zitiert auf Seite 52]

[Cha95] M.-C. Chang und Q. Niu, *Berry Phase, Hyperorbits, and the Hofstadter Spectrum*, Physical Review Letters **75**, 1348 (1995). [zitiert auf Seite 31]

[Cha96] M.-C. Chang und Q. Niu, *Berry phase, hyperorbits, and the Hofstadter spectrum: Semiclassical dynamics in magnetic Bloch bands*, Physical Review B **53**, 7010 (1996). [zitiert auf Seite 31, 136]

[Cha12] B. Chakraborty, A. Bera, D. V. S. Muthu, S. Bhowmick, U. V. Waghmare, und A. K. Sood, *Symmetry-dependent phonon renormalization in monolayer MoS_2 transistor*, Physical Review B **85**, 161403(R) (2012). [zitiert auf Seite 90]

[Che12] T. Cheiwchanchamnangij und W. R. L. Lambrecht, *Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS_2*, Physical Review B **85**, 205302 (2012). [zitiert auf Seite 10, 128]

[Che14] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, und T. F. Heinz, *Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS_2*, Physical Review Letters **113**, 076802 (2014). [zitiert auf Seite 16, 19, 68, 77, 95, 139]

[Che15a] S.-Y. Chen, C. Zheng, M. S. Fuhrer, und J. Yan, *Helicity-Resolved Raman Scattering of MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, and WSe_2 Atomic Layers*, Nano Letters **15**, 2526 (2015). [zitiert auf Seite 42]

[Che15b] A. Chernikov, A. M. van der Zande, H. M. Hill, A. F. Rigosi, A. Velauthapillai, J. Hone, und T. F. Heinz, *Electrical Tuning of Exciton Binding Energies in Monolayer WS_2*, Physical Review Letters **115**, 126802 (2015). [zitiert auf Seite 72, 81]

[Coe87] R. Coehoorn, C. Haas, und R. A. De Groot, *Electronic structure of $MoSe_2$, MoS_2, and WSe_2. II. The nature of the optical band gaps*, Physical Review B **35**, 6203 (1987). [zitiert auf Seite 7]

[Con13] H. J. Conley, B. Wang, J. I. Ziegler, R. F. Haglund, S. T. Pantelides, und K. I. Bolotin, *Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS_2*, Nano Letters **13**, 3626 (2013). [zitiert auf Seite 84, 93, 124]

[Dal15] S. Dal Conte, F. Bottegoni, E. A. A. Pogna, D. De Fazio, S. Ambrogio, I. Bargigia, C. D'Andrea, A. Lombardo, M. Bruna, F. Ciccacci, A. C. Ferrari, G. Cerullo, und M. Finazzi, *Ultrafast valley relaxation dynamics in monolayer MoS_2 probed by nonequilibrium optical techniques*, Physical Review B **92**, 235425 (2015). [zitiert auf Seite 145]

[Dan15] M. Danovich, I. Aleiner, N. D. Drummond, und V. Fal'ko, *Fast relaxation of photo-excited carriers in 2D transition metal dichalcogenides*, arXiv1510.06288 (2015). [zitiert auf Seite 99]

[Del03] A. Delan, R. M., S. Schulz, und T. Gessner, *Thermal conductivity of ultra low-k dielectrics*, Microelectronic Engineering **70**, 280 (2003). [zitiert auf Seite 126]

[Der16] H. Dery, *Theory of intervalley Coulomb interactions in monolayer transition-metal dichalcogenides*, arXiv:1604.00068 (2016). [zitiert auf Seite 78, 170]

[Dic23] R. G. Dickinson und L. Pauling, *The crystal structure of molybdenite*, Journal of the American Chemical Society **45**, 1466 (1923). [zitiert auf Seite 2, 5]

[Dir28] P. Dirac, *The Quantum Theory of the Electron*, Proceedings of the Royal Society of London, Series A **117**, 610 (1928). [zitiert auf Seite 10]

[Dol13] K. Dolui, I. Rungger, und S. Sanvito, *Origin of the n-type and p-type conductivity of MoS_2 monolayers on a SiO_2 substrate*, Physical Review B **87**, 165402 (2013). [zitiert auf Seite 128]

[Dre55] G. Dresselhaus, *Spin-Orbit Coupling Effects in Zinc Blende Structures*, Physical Review **100**, 580 (1955). [zitiert auf Seite 11]

[Duf15] S. Dufferwiel, S. Schwarz, F. Withers, A. A. P. Trichet, F. Li, M. Sich, O. Del Pozo-Zamudio, C. Clark, A. Nalitov, D. D. Solnyshkov, G. Malpuech, K. S. Novoselov, J. M. Smith, M. S. Skolnick, D. N. Krizhanovskii, und A. I. Tartakovskii, *Exciton-polaritons in van der Waals heterostructures embedded in tunable microcavities*, Nature Communications **6**, 8579 (2015). [zitiert auf Seite 171]

[Dum15] D. Dumcenco, D. Ovchinnikov, K. Marinov, P. Lazić, M. Gibertini, N. Marzari, O. L. Sanchez, Y.-C. Kung, D. Krasnozhon, M.-W. Chen, S. Bertolazzi, P. Gillet, A. Fontcuberta i Morral, A. Radenovic, und A. Kis, *Large-Area Epitaxial Monolayer MoS_2*, ACS Nano **9**, 4611 (2015). [zitiert auf Seite 56]

[Dya72] M. I. Dyakonov und V. I. Perel, *Spin relaxation of conduction electrons in noncentrosymmetric semiconductors*, Soviet Physics Solid State **13**, 3023 (1972). [zitiert auf Seite 35, 36]

[Ell54] R. J. Elliott, *Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors*, Physics Review **96**, 266 (1954). [zitiert auf Seite 35]

[Eva65] B. L. Evans und P. A. Young, *Optical Absorbtion and Dispersion in Molybdenum Disulphide*, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **284**, 402 (1965). [zitiert auf Seite 2, 38]

[Eva67] B. L. Evans und P. A. Young, *Exciton spectra in thin crystals: the diamagnetic shift*, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **298**, 74 (1967). [zitiert auf Seite 2, 8, 15]

[Fan13] H. Fang, H. A. Bechtel, E. Plis, M. C. Martin, S. Krishna, E. Yablonovitch, und A. Javey, *Quantum of optical absorption in two-dimensional semiconductors*, Proceedings of the National Academy of Sciences **110**, 11688 (2013). [zitiert auf Seite 126]

[Fan14] H. Fang, C. Battaglia, C. Carraro, S. Nemsak, B. Ozdol, J. S. Kang, H. A. Bechtel, S. B. Desai, F. Kronast, A. A. Unal, G. Conti, C. Conlon, G. K. Palsson, M. C. Martin, A. M. Minor, C. S. Fadley, E. Yablonovitch, R. Maboudian, und A. Javey, *Strong interlayer coupling in van der Waals heterostructures built from single-layer chalcogenides*, Proceedings of the National Academy of Sciences **111**, 6198 (2014). [zitiert auf Seite 21]

[Far46] M. Faraday, *Experimental researches in electricity. Nineteenth Series*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. **136**, 1 (1846). [zitiert auf Seite 47]

[Fen12] J. Feng, X. Qian, C. Huang, und J. Li, *Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel*, Nature Photonics **6**, 866 (2012). [zitiert auf Seite 85, 88, 130]

[Fin95] G. Finkelstein, H. Shtrikman, und I. Bar-Joseph, *Optical Spectroscopy of a Two-Dimensional Electron Gas near the Metal-Insulator Transition*, Physical Review Letters **74**, 976 (1995). [zitiert auf Seite 18]

[Fok10] L. V. Fokina, I. A. Yugova, D. R. Yakovlev, M. M. Glazov, I. A. Akimov, A. Greilich, D. Reuter, A. D. Wieck, und M. Bayer, *Spin dynamics of electrons and holes in InGaAs/GaAs quantum wells at millikelvin temperatures*, Physical Review B **81**, 195304 (2010). [zitiert auf Seite 145]

[Fre31] J. Frenkel, *On the transformation of light into heat in solids. II*, Physical Review **37**, 1276 (1931). [zitiert auf Seite 13]

[Fur14] M. M. Furchi, A. Pospischil, F. Libisch, J. Burgdörfer, und T. Mueller, *Photovoltaic effect in an electrically tunable van der Waals heterojunction*, Nano Letters **14**, 4785 (2014). [zitiert auf Seite 2, 121]

[GA13] M. Ghorbani-Asl, S. Borini, A. Kuc, und T. Heine, *Strain-dependent modulation of conductivity in single-layer transition-metal dichalcogenides*, Physical Review B **87**, 235434 (2013). [zitiert auf Seite 124, 127]

[Gao15] Y. Gao, Z. Liu, D.-M. Sun, L. Huang, L.-P. Ma, L.-C. Yin, T. Ma, Z. Zhang, X.-L. Ma, L.-M. Peng, H.-M. Cheng, und W. Ren, *Large-area synthesis of high-quality and uniform monolayer WS_2 on reusable Au foils*, Nature Communications **6**, 8569 (2015). [zitiert auf Seite 56]

[Gau13] L. Gaudreau, K. J. Tielrooij, G. E. D. K. Prawiroatmodjo, J. Osmond, F. J. G. D. Abajo, und F. H. L. Koppens, *Universal Distance-Scaling of Nonradiative Energy Transfer to Graphene*, Nano Letters **13**, 2030 (2013). [zitiert auf Seite 113]

[Gei13] A. K. Geim und I. V. Grigorieva, *Van der Waals heterostructures.*, Nature **499**, 419 (2013). [zitiert auf Seite 3, 20]

[Gip98] N. A. Gippius, A. L. Yablonskii, A. B. Dzyubenko, S. G. Tikhodeev, L. V. Kulik, V. D. Kulakovskii, und A. Forchel, *Excitons in near-surface quantum wells in magnetic fields: Experiment and theory*, Journal of Applied Physics **83** (1998). [zitiert auf Seite 29]

[Gla12] M. M. Glazov, *Coherent spin dynamics of electrons and excitons in nanostructures (a review)*, Physics of the Solid State **54**, 1 (2012). [zitiert auf Seite 49, 50, 145, 147, 148]

[Gla14] M. M. Glazov, T. Amand, X. Marie, D. Lagarde, L. Bouet, und B. Urbaszek, *Exciton fine structure and spin decoherence in monolayers of transition metal dichalcogenides*, Physical Review B **89**, 201302(R) (2014). [zitiert auf Seite 22, 27, 35, 36, 104, 115, 132, 134, 165]

[Gla15] M. M. Glazov, E. L. Ivchenko, G. Wang, T. Amand, X. Marie, B. Urbaszek, und B. L. Liu, *Spin and valley dynamics of excitons in transition metal dichalcogenide monolayers*, Physica Status Solidi B **252**, 2349 (2015). [zitiert auf Seite 35]

[Gos06] P. Gosselin, F. Ménas, a. Bérard, und H. Mohrbach, *Semiclassical dynamics of electrons in magnetic Bloch bands: A Hamiltonian approach*, Europhysics Letters (EPL) **76**, 651 (2006). [zitiert auf Seite 31]

[Got00] T. Goto, Y. Kato, K. Uchida, und N. Miura, *Exciton absorption spectra of MoS_2 crystals in high magnetic fields up to 150 T*, Journal of Physics: Condensed Matter **12**, 6719 (2000). [zitiert auf Seite 15, 30]

[Gou79] P. L. Gourley und J. P. Wolfe, *Thermodynamics of excitonic molecules in silicon*, Physical Review B **20**, 3319 (1979). [zitiert auf Seite 76]

[GS11] G. Gómez-Santos und T. Stauber, *Fluorescence quenching in graphene: A fundamental ruler and evidence for transverse plasmons*, Physical Review B **84**, 165438 (2011). [zitiert auf Seite 113]

[Hai12] S. J. Haigh, A. Gholinia, R. Jalil, S. Romani, L. Britnell, D. C. Elias, K. S. Novoselov, L. A. Ponomarenko, A. K. Geim, und R. Gorbachev, *Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices*, Nature Materials **11**, 764 (2012). [zitiert auf Seite 112, 120]

[Han15] A. Hanbicki, M. Currie, G. Kioseoglou, A. Friedman, und B. Jonker, *Measurement of high exciton binding energy in the monolayer transition-metal dichalcogenides WS_2 and WSe_2*, Solid State Communications **203**, 16 (2015). [zitiert auf Seite 19, 78, 95]

[Has10] M. Z. Hasan und C. L. Kane, *Colloquium: Topological insulators*, Reviews of Modern Physics **82**, 3045 (2010). [zitiert auf Seite 11]

[Hay78] W. Hayes und R. Loundon, *Scattering of light by crystals*, Wiley, New York (1978). [zitiert auf Seite 40]

[He13] K. He, C. Poole, K. F. Mak, und J. Shan, *Experimental demonstration of continuous electronic structure tuning via strain in atomically thin MoS_2*, Nano Letters **13**, 2931 (2013). [zitiert auf Seite 84, 124]

[He14a] J. He, K. Hummer, und C. Franchini, *Stacking effects on the electronic and optical properties of bilayer transition metal dichalcogenides MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, and WSe_2*, Physical Review B **89**, 075409 (2014). [zitiert auf Seite 11, 12, 38]

[He14b] K. He, N. Kumar, L. Zhao, Z. Wang, K. F. Mak, H. Zhao, und J. Shan, *Tightly bound excitons in WSe_2*, Physical Review Letters **113**, 026803 (2014). [zitiert auf Seite 16, 17, 19, 37]

[He15] Y.-M. He, G. Clark, J. R. Schaibley, Y. He, M.-C. Chen, Y.-J. Wei, X. Ding, Q. Zhang, W. Yao, X. Xu, C.-Y. Lu, und J.-W. Pan, *Single quantum emitters in monolayer semiconductors*, Nature Nanotechnology **10**, 497 (2015). [zitiert auf Seite 171]

[He16] Z. He, Y. Rong, J. Smith, und J. H. Warner, *Biexciton Formation in Bilayer Tungsten Disulfide*, ACS Nano **10**, 2176 (2016). [zitiert auf Seite 170]

[Hen03] J. Henk, A. Ernst, und P. Bruno, *Spin polarization of the L-gap surface states on Au(111)*, Physical Review B **68**, 165416 (2003). [zitiert auf Seite 26]

[Heo15] H. Heo, J. H. Sung, S. Cha, B.-G. Jang, J.-Y. Kim, G. Jin, D. Lee, J.-H. Ahn, M.-J. Lee, J. H. Shim, H. Choi, und M.-H. Jo, *Interlayer orientation-dependent light absorption and emission in monolayer semiconductor stacks*, Nature Communications **6**, 7372 (2015). [zitiert auf Seite 21]

[Hon14] X. Hong, J. Kim, S.-F. Shi, Y. Zhang, C. Jin, Y. Sun, S. Tongay, J. Wu, Y. Zhang, und F. Wang, *Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS_2/WS_2 heterostructures*, Nature Nanotechnology **9**, 682 (2014). [zitiert auf Seite 21, 118, 119]

[Hsu14] W.-T. Hsu, Z.-A. Zhao, L.-J. Li, C.-H. Chen, M.-H. Chiu, und P.-S. Chang, *Second Harmonic Generation from Artificially Stacked Transition Metal Dichalcogenide Twisted Bilayers*, ACS Nano **8**, 1 (2014). [zitiert auf Seite 110]

[Hsu15] W.-T. Hsu, Y.-L. Chen, C.-H. Chen, P.-S. Liu, T.-H. Hou, L.-J. Li, und W.-H. Chang, *Optically initialized robust valley-polarized holes in monolayer WSe_2*, Nature Communications **6**, 8963 (2015). [zitiert auf Seite 145]

[Hua14] S. Huang, X. Ling, L. Liang, J. Kong, H. Terrones, V. Meunier, und M. S. Dresselhaus, *Probing the Interlayer Coupling of Twisted Bilayer MoS_2 Using Photoluminescence Spectroscopy*, Nano Letters **14**, 5500 (2014). [zitiert auf Seite 108, 112]

[Hua16] J. Huang, T. B. Hoang, und M. H. Mikkelsen, *Probing the origin of excitonic states in monolayer WSe_2*, Scientific Reports **6**, 22414 (2016). [zitiert auf Seite 101]

[Hui71] R. Huisman, R. de Jonge, C. Haas, und F. Jellinek, *Trigonal-prismatic coordination in solid compounds of transition metals*, Journal of Solid State Chemistry **3**, 56 (1971). [zitiert auf Seite 8]

[Hui13] Y. Y. Hui, X. Liu, W. Jie, N. Y. Chan, J. Hao, Y. T. Hsu, L. J. Li, W. Guo, und S. P. Lau, *Exceptional tunability of band energy in a compressively strained trilayer MoS_2 sheet*, ACS Nano **7**, 7126 (2013). [zitiert auf Seite 90, 91, 124]

[Ihn10] T. Ihn, *Semiconductor Nanostructures*, Oxford University Press, Oxford (2010). [zitiert auf Seite 20]

[Jar07] T. F. Jaramillo, K. P. Jørgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch, und I. Chorkendorff, *Identification of active edge sites for electrochemical H_2 evolution from MoS_2 nanocatalysts*, Science **317**, 100 (2007). [zitiert auf Seite 56]

[Jia14] T. Jiang, H. Liu, D. Huang, S. Zhang, Y. Li, X. Gong, Y.-R. Shen, W.-T. Liu, und S. Wu, *Valley and band structure engineering of folded MoS_2 bilayers*, Nature Nanotechnology **9**, 825 (2014). [zitiert auf Seite 6, 112]

[Joh12] P. Johari und V. B. Shenoy, *Tuning the Electronic Properties of Semi- conducting Transition Metal Dichalcogenides by Applying Mechanical Strains*, ACS Nano **6**, 5449 (2012). [zitiert auf Seite 124, 127]

[Jon13] A. M. Jones, H. Yu, N. J. Ghimire, S. Wu, G. Aivazian, J. S. Ross, B. Zhao, J. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, W. Yao, und X. Xu, *Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer WSe_2*, Nature Nanotechnology **8**, 634 (2013). [zitiert auf Seite 3, 18, 19, 32, 36, 81, 97, 118]

[Jon16] A. M. Jones, H. Yu, J. R. Schaibley, J. Yan, D. G. Mandrus, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Dery, W. Yao, und X. Xu, *Excitonic luminescence upconversion in a two-dimensional semiconductor*, Nature Physics **12**, 323 (2016). [zitiert auf Seite 133, 151]

[Kad12] E. S. Kadantsev und P. Hawrylak, *Electronic structure of a single MoS_2 monolayer*, Solid State Communications **152**, 909 (2012). [zitiert auf Seite 8, 9, 72]

[Kar54] R. Karplus und J. M. Luttinger, *Hall effect in ferromagnetics*, Physical Review **95**, 1154 (1954). [zitiert auf Seite 31]

[Kar11] J. Karch, S. Tarasenko, E. Ivchenko, J. Kamann, P. Olbrich, M. Utz, Z. Kvon, und S. Ganichev, *Photoexcitation of valley-orbit currents in (111)-oriented silicon metal-oxide-semiconductor field-effect transistors*, Physical Review B **83**, 121312 (2011). [zitiert auf Seite 22]

[Kat04] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Goassard, und D. D. Awschalom, *Observation of the Spin Hall effect in Semiconductors*, Science **306**, 1910 (2004). [zitiert auf Seite 11]

[Kaw77] T. Kawabata, K. Muro, und S. Narita, *Observation of cyclotron resonance absorbtions due to excitonic ion and excitonic molecule ion in silicon*, Solid State Communications **23**, 267 (1977). [zitiert auf Seite 17]

[Kel79] L. V. Keldysh, *Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films*, JETP Letters **29**, 658 (1979). [zitiert auf Seite 16, 139]

[Kim94] J. C. Kim, D. R. Wake, und J. P. Wolfe, *Thermodynamics of biexcitons in a GaAs quantum well*, Physical Review B **50**, 15099 (1994). [zitiert auf Seite 19, 76, 100]

[Kim11] D. Kim, D. Sun, W. Lu, Z. Cheng, Y. Zhu, D. Le, T. S. Rahman, und L. Bartels, *Toward the Growth of an Aligned Single-Layer MoS_2 Film*, Langmuir **27**, 11650 (2011). [zitiert auf Seite 56]

[Kio12] G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, M. Currie, A. L. Friedman, D. Gunlycke, und B. T. Jonker, *Valley polarization and intervalley scattering in monolayer MoS_2*, Applied Physics Letters **101**, 221907 (2012). [zitiert auf Seite 69]

[Kio16] G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, M. Currie, A. L. Friedman, und B. T. Jonker, *Optical polarization and intervalley scattering in single layers of MoS_2 and $MoSe_2$*, arXiv1602.00640 (2016). [zitiert auf Seite 164]

[Kli05] C. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2. Aufl. (2005). [zitiert auf Seite 13, 18, 30, 78]

[Klo14] A. R. Klots, A. K. M. Newaz, B. Wang, D. Prasai, H. Krzyzanowska, J. Lin, D. Caudel, N. J. Ghimire, J. Yan, B. L. Ivanov, K. A. Velizhanin, A. Burger, D. G. Mandrus, N. H. Tolk, S. T. Pantelides, und K. I. Bolotin, *Probing excitonic states in suspended two-dimensional semiconductors by photocurrent spectroscopy*, Scientific Reports **4**, 6608 (2014). [zitiert auf Seite 19]

[Kno63] R. S. Knox, *Theory of Excitons*, Academic Press, New York (1963). [zitiert auf Seite 14]

[Koh85] M. Kohmoto, *Topological invariant and the quantization of the Hall conductance*, Annals of Physics **160**, 343 (1985). [zitiert auf Seite 31]

[Kom13] H. P. Komsa und A. V. Krasheninnikov, *Electronic structures and optical properties of realistic transition metal dichalcogenide heterostructures from first principles*, Physical Review B **88**, 085318 (2013). [zitiert auf Seite 20, 21, 118]

[Kop15] M. Koperski, K. Nogajewski, A. Arora, V. Cherkez, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, J. Marcus, P. Kossacki, und M. Potemski, *Single photon emitters in exfoliated WSe_2 structures*, Nature Nanotechnology **10**, 503 (2015). [zitiert auf Seite 171]

[Kor10] T. Korn, *Time-resolved studies of electron and hole spin dynamics in modulation-doped GaAs/AlGaAs quantum wells*, Physics Reports **494**, 415 (2010). [zitiert auf Seite 47, 145]

[Kor11] T. Korn, S. Heydrich, M. Hirmer, J. Schmutzler, und C. Schüller, *Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS_2*, Applied Physics Letters **99**, 2011 (2011). [zitiert auf Seite 37, 67, 97, 99, 114]

[Kor14a] A. Kormányos, V. Zólyomi, N. D. Drummond, und G. Burkard, *Spin-orbit coupling, quantum dots, and qubits in monolayer transition metal dichalcogenides*, Physical Review X **4**, 011034 (2014). [zitiert auf Seite 11, 32]

[Kor14b] T. Korn, G. Plechinger, S. Heydrich, F. X. Schrettenbrunner, J. Eroms, D. Weiss, und C. Schüller, *Optical Characterization, Low-Temperature Photoluminescence, and Photocarrier Dynamics in MoS_2*, in Z. M. Wang, Hg., *MoS_2 - Materials, Physics, and Devices*, Springer, Berlin (2014). [zitiert auf Seite 41, 66, 70, 118, 163]

[Kor15] A. Kormányos, G. Burkard, M. Gmitra, J. Fabian, V. Zólyomi, N. D. Drummond, und V. Fal'ko, *$K \cdot P$ Theory for Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Semiconductors*, 2D Materials **2**, 022001 (2015). [zitiert auf Seite 11, 12, 29, 72, 78, 101, 132, 136, 138, 154, 164, 171]

[Kos13] K. Kosmider und J. Fernández-Rossier, *Electronic properties of the MoS_2-WS_2 heterojunction*, Physical Review B **87**, 075451 (2013). [zitiert auf Seite 118, 120]

[Kuc11] A. Kuc, N. Zibouche, und T. Heine, *Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS_2*, Physical Review B **83**, 245213 (2011). [zitiert auf Seite 8, 9, 10, 94]

[Kum13] N. Kumar, S. Najmaei, Q. Cui, F. Ceballos, P. M. Ajayan, J. Lou, und H. Zhao, *Second harmonic microscopy of monolayer MoS_2*, Physical Review B **87**, 161403(R) (2013). [zitiert auf Seite 42]

[Kum14] N. Kumar, Q. Cui, F. Ceballos, D. He, Y. Wang, und H. Zhao, *Exciton-exciton annihilation in $MoSe_2$ monolayers*, Physical Review B **89**, 125427 (2014). [zitiert auf Seite 155]

[Küm15] T. Kümmell, W. Quitsch, S. Matthis, T. Litwin, und G. Bacher, *Gate control of carrier distribution in k-space in MoS_2 monolayer and bilayer crystals*, Physical Review B **91**, 125305 (2015). [zitiert auf Seite 18, 19, 71, 72, 73, 94]

[Kut98] A. Kuther, M. Bayer, A. Forchel, A. Gorbunov, V. Timofeev, F. Schäfer, und J. Reithmaier, *Zeeman splitting of excitons and biexcitons in single $In_{0.60}Ga_{0.40}As/GaAs$ self-assembled quantum dots*, Physical Review B **58**, R7508 (1998). [zitiert auf Seite 30]

[Kyl15] I. Kylänpää und H. P. Komsa, *Binding energies of exciton complexes in transition metal dichalcogenide monolayers and effect of dielectric environment*, Physical Review B **92**, 205418 (2015). [zitiert auf Seite 78, 81, 170]

[Lag14] D. Lagarde, L. Bouet, X. Marie, C. R. Zhu, B. L. Liu, T. Amand, P. H. Tan, und B. Urbaszek, *Carrier and polarization dynamics in monolayer MoS_2*, Physical Review Letters **112**, 047401 (2014). [zitiert auf Seite 97, 114, 145]

[Lam58] M. A. Lampert, *Mobile and immobile effective-mass-particle complexes in nonmetallic solids*, Physical Review Letters **1**, 450 (1958). [zitiert auf Seite 18]

[Lan28] G. Landsberg und L. Mandelstam, *Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen*, Naturwissenschaften **16**, 557 (1928). [zitiert auf Seite 39]

[Leb09] S. Lebègue und O. Eriksson, *Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory*, Physical Review B **79**, 4 (2009). [zitiert auf Seite 2, 8, 105]

[Lee08] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, und J. Hone, *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*, Science **321**, 385 (2008). [zitiert auf Seite 1]

[Lee10] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, und S. Ryu, *Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS_2*, ACS Nano **4**, 2695 (2010). [zitiert auf Seite 41, 42, 90]

[Lee12] Y.-H. Lee, X.-Q. Zhang, W. Zhang, M.-T. Chang, C.-T. Lin, K.-D. Chang, Y.-C. Yu, J. T.-W. Wang, C.-S. Chang, L.-J. Li, und T.-W. Lin, *Synthesis of large-area MoS_2 atomic layers with chemical vapor deposition*, Advanced Materials **24**, 2320 (2012). [zitiert auf Seite 56]

[Lee14] C.-H. Lee, G.-H. Lee, A. M. van der Zande, W. Chen, Y. Li, M. Han, X. Cui, G. Arefe, C. Nuckolls, T. F. Heinz, J. Guo, J. Hone, und P. Kim, *Atomically thin p-n junctions with van der Waals heterointerfaces*, Nature Nanotechnology **9**, 676 (2014). [zitiert auf Seite 2, 80]

[Lef03] J. Lefebvre, Y. Homma, und P. Finnie, *Bright band gap photoluminescence from unprocessed single-walled carbon nanotubes*, Physical Review Letters **90**, 217401 (2003). [zitiert auf Seite 83]

[Lez15] I. G. Lezama, A. Arora, A. Ubaldini, C. Barreteau, E. Giannini, M. Potemski, und A. F. Morpurgo, *Indirect-to-Direct Band Gap Crossover in Few-Layer $MoTe_2$*, Nano Letters **15**, 2336 (2015). [zitiert auf Seite 171]

[Li12] S. L. Li, H. Miyazaki, H. Song, H. Kuramochi, S. Nakaharai, und K. Tsukagoshi, *Quantitative raman spectrum and reliable thickness identification for atomic layers on insulating substrates*, ACS Nano **6**, 7381 (2012). [zitiert auf Seite 106]

[Li13] Y. Li, Y. Rao, K. F. Mak, Y. You, S. Wang, C. R. Dean, und T. F. Heinz, *Probing Symmetry Properties of Few-Layer MoS_2 and h-BN by Optical Second-Harmonic Generation*, Nano Letters **13**, 3329 (2013). [zitiert auf Seite 42]

[Li14] Y. Li, J. Ludwig, T. Low, A. Chernikov, X. Cui, G. Arefe, Y. D. Kim, A. M. van der Zande, A. Rigosi, H. M. Hill, S. H. Kim, J. Hone, Z. Li, D. Smirnov, und T. F. Heinz, *Valley Splitting and Polarization by the Zeeman Effect in Monolayer $MoSe_2$*, Physical Review Letters **113**, 266804 (2014). [zitiert auf Seite 33, 131, 140]

[Lia13] Y. Liang, S. Huang, R. Soklaski, und L. Yang, *Quasiparticle band-edge energy and band offsets of monolayer of molybdenum and tungsten chalcogenides*, Applied Physics Letters **103**, 042106 (2013). [zitiert auf Seite 21, 118]

[Liu14] K. Liu, L. Zhang, T. Cao, C. Jin, D. Qiu, Q. Zhou, A. Zettl, P. Yang, S. G. Louie, und F. Wang, *Evolution of interlayer coupling in twisted molybdenum disulfide bilayers*, Nature Communications **5**, 4966 (2014). [zitiert auf Seite 108]

[Liu15a] G.-B. Liu, D. Xiao, Y. Yao, X. Xu, und W. Yao, *Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-VIB transition metal dichalcogenides*, Chem. Soc. Rev. **44**, 2643 (2015). [zitiert auf Seite 22, 23, 24, 25]

[Liu15b] X. Liu, T. Galfsky, Z. Sun, F. Xia, und E.-c. Lin, *Strong light-matter coupling in two-dimensional atomic crystals*, Nature Photonics **9**, 30 (2015). [zitiert auf Seite 171]

[Lui15] C. H. Lui, Z. Ye, C. Ji, K. C. Chiu, C. T. Chou, T. I. Andersen, C. Means-Shively, H. Anderson, J. M. Wu, T. Kidd, Y. H. Lee, und R. He, *Observation of interlayer phonon modes in van der Waals heterostructures*, Physical Review B **91**, 165403 (2015). [zitiert auf Seite 116]

[Luo13] X. Luo, Y. Zhao, J. Zhang, Q. Xiong, und S. Y. Quek, *Anomalous frequency trends in MoS_2 thin films attributed to surface effects*, Physical Review B **88**, 075320 (2013). [zitiert auf Seite 41]

[Mac15] D. MacNeill, C. Heikes, K. F. Mak, Z. Anderson, A. Kormányos, V. Zólyomi, J. Park, und D. C. Ralph, *Breaking of Valley Degeneracy by Magnetic Field in Monolayer $MoSe_2$*, Physical Review Letters **114**, 037401 (2015). [zitiert auf Seite 29, 31, 32, 33, 131, 137, 140]

[Mai93] M. Maialle, E. de Andrada e Silva, und L. Sham, *Exciton spin dynamics in quantum wells*, Physical Review B **47**, 15776 (1993). [zitiert auf Seite 36]

[Mai14a] C. Mai, A. Barrette, Y. Yu, Y. G. Semenov, K. W. Kim, L. Cao, und K. Gundogdu, *Many-body effects in valleytronics: Direct measurement of valley lifetimes in single-layer MoS_2*, Nano Letters **14**, 202 (2014). [zitiert auf Seite 145]

[Mai14b] C. Mai, Y. G. Semenov, A. Barrette, Y. Yu, Z. Jin, L. Cao, K. W. Kim, und K. Gundogdu, *Exciton valley relaxation in a single layer of WS_2 measured by ultrafast spectroscopy*, Physical Review B **90**, 041414 (2014). [zitiert auf Seite 145]

[Mak10] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, und T. F. Heinz, *Atomically thin MoS_2: A new direct-gap semiconductor*, Physical Review Letters **105**, 136805 (2010). [zitiert auf Seite 2, 8, 10, 11, 65, 86, 91, 92, 93, 105, 113, 115]

[Mak12] K. F. Mak, K. He, J. Shan, und T. F. Heinz, *Control of valley polarization in monolayer MoS_2 by optical helicity*, Nature Nanotechnology **7**, 494 (2012). [zitiert auf Seite 3, 69, 70, 77, 93, 97]

[Mak13] K. F. Mak, K. He, C. Lee, G. H. Lee, J. Hone, T. F. Heinz, und J. Shan, *Tightly bound trions in monolayer MoS_2*, Nature Materials **12**, 207 (2013). [zitiert auf Seite 18, 19, 72, 73, 81]

[Mak14] K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park, und P. L. McEuen, *The valley Hall effect in MoS_2 transistors*, Science **344**, 1489 (2014). [zitiert auf Seite 3, 28]

[Mal13] L. M. Malard, T. V. Alencar, A. P. M. Barboza, K. F. Mak, und A. M. De Paula, *Observation of intense second harmonic generation from MoS_2 atomic crystals*, Physical Review B **87**, 201401 (2013). [zitiert auf Seite 42, 45, 47]

[Man13] J. Mann, D. Sun, Q. Ma, J. R. Chen, E. Preciado, T. Ohta, B. Diaconescu, K. Yamaguchi, T. Tran, M. Wurch, K. Magnone, T. F. Heinz, G. L. Kellogg, R. Kawakami, und L. Bartels, *Facile growth of monolayer MoS_2 film areas on SiO_2*, European Physical Journal B **86**, 2 (2013). [zitiert auf Seite 56, 57]

[Mar99] J. E. Mark, *Polymer data handbook*, Oxford University Press, New York (1999). [zitiert auf Seite 126]

[Mat73] L. F. Mattheiss, *Energy Bands for 2H-$NbSe_2$ and 2H-MoS_2*, Physical Review Letters **30**, 784 (1973). [zitiert auf Seite 2, 5, 8]

[May15] M. Z. Mayers, T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, und D. R. Reichman, *Binding energies and spatial structures of small carrier complexes in monolayer transition metal dichalcogenides via diffusion Monte Carlo*, Physical Review B **92**, 161404(R) (2015). [zitiert auf Seite 18, 19]

[Mea77] D. G. Mead und J. C. Irwin, *Long wavelength optic phonons in WSe_2*, Canadian Journal of Physics **55**, 379 (1977). [zitiert auf Seite 42]

[Mei22] L. Meitner, *Über die Entstehung der β-Strahl-Spektren radioaktiver Substanzen*, Zeitschrift für Physik **9**, 131 (1922). [zitiert auf Seite 155]

[Mei06] M. A. Meitl, Z.-T. Zhu, V. Kumar, K. J. Lee, X. Feng, Y. Y. Huang, I. Adesida, R. G. Nuzzo, und J. A. Rogers, *Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp*, Nature Materials **5**, 33 (2006). [zitiert auf Seite 53]

[Mit13] A. A. Mitioglu, P. Plochocka, J. N. Jadczak, W. Escoffier, G. L. J. A. Rikken, L. Kulyuk, und D. K. Maude, *Optical manipulation of the exciton charge state in single-layer tungsten disulfide*, Physical Review B **88**, 245403 (2013). [zitiert auf Seite 74, 79, 80]

[Mit15a] A. Mitioglu, P. P. Plochocka-Maude, A. Granados del Aguila, P. C. M. Christianen, G. Deligeorgis, S. Anghel, L. Kulyuk, und D. K. Maude, *Optical investigation of monolayer and bulk tungsten diselenide (WSe_2) in high magnetic fields*, Nano Letters **15**, 4387 (2015). [zitiert auf Seite 33, 131]

[Mit15b] A. A. Mitioglu, L. Klopotowski, D. K. Maude, G. Deligeorgis, S. Anghel, L. Kulyuk, und P. Plochocka, *Intervalley scattering of excitons and trions in monolayer WSe_2 under strong excitation*, arXiv:1507.00496 (2015). [zitiert auf Seite 100, 102, 104]

[Miu08] N. Miura, *Physics of Semiconductors in High Magnetic Fields*, Oxford University Press, Oxford (2008). [zitiert auf Seite 29]

[Moo15a] G. Moody, C. Kavir Dass, K. Hao, C.-H. Chen, L.-J. Li, A. Singh, K. Tran, G. Clark, X. Xu, G. Berghäuser, E. Malic, A. Knorr, und X. Li, *Intrinsic homogeneous linewidth and broadening mechanisms of excitons in monolayer transition metal dichalcogenides*, Nature Communications **6**, 8315 (2015). [zitiert auf Seite 100, 101, 113]

[Moo15b] F. Mooshammer, *Twist-induced tuning of interlayer coupling in MoS_2/WSe_2 heterostructures*, Masterarbeit, Universität Regensburg (2015). [zitiert auf Seite 63, 68]

[MS11] A. Molina-Sánchez und L. Wirtz, *Phonons in single-layer and few-layer MoS_2 and WS_2*, Physical Review B **84**, 155413 (2011). [zitiert auf Seite 41]

[Mur79] R. Murray und B. Evans, *The thermal expansion of 2 H -MoS_2 and 2 H -WSe_2 between 10 and 320 K*, Journal of Applied Crystallography **12**, 312 (1979). [zitiert auf Seite 68, 124, 128]

[Nag16] P. Nagler, G. Plechinger, C. Schüller, und T. Korn, *Observation of anisotropic interlayer Raman modes in few-layer ReS_2*, Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters **10**, 185 (2016). [zitiert auf Seite 172]

[Nai08] R. R. Nair, A. N. Grigorenko, P. Blake, K. S. Novoselov, T. J. Booth, N. M. R. Peres, T. Stauber, und A. K. Geim, *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*, Science **320**, 1308 (2008). [zitiert auf Seite 1]

[Nie14] Z. Nie, R. Long, L. Sun, C. C. Huang, J. Zhang, Q. Xiong, D. W. Hewak, Z. Shen, O. V. Prezhdo, und Z. H. Loh, *Ultrafast carrier thermalization and cooling dynamics in few-layer MoS_2*, ACS Nano **8**, 10931 (2014). [zitiert auf Seite 99]

[Nov04] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, und A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306**, 666 (2004). [zitiert auf Seite 1, 51]

[Nov05] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, und A. K. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*, Proceedings of the National Academy of Sciences **102**, 10451 (2005). [zitiert auf Seite 1, 8, 51]

[Pei14] N. Peimyoo, W. Yang, J. Shang, X. Shen, Y. Wang, und T. Yu, *Chemically Driven Tunable Light Emission of Charged and Neutral Excitons in Monolayer WS_2*, ACS Nano **8**, 11320 (2014). [zitiert auf Seite 74]

[Ple12a] G. Plechinger, *Photolumineszenz- und Ramanspektroskopie an ein- und mehrlagigem MoS_2*, Masterarbeit, Universität Regensburg (2012). [zitiert auf Seite 8, 62, 163]

[Ple12b] G. Plechinger, S. Heydrich, J. Eroms, D. Weiss, C. Schüller, und T. Korn, *Raman spectroscopy of the interlayer shear mode in few-layer MoS_2 flakes*, Applied Physics Letters **101**, 101906 (2012). [zitiert auf Seite 42, 108, 109]

[Ple12c] G. Plechinger, F. X. Schrettenbrunner, J. Eroms, D. Weiss, C. Schüller, und T. Korn, *Low-temperature photoluminescence of oxide-covered single-layer MoS_2*, Physica Status Solidi - Rapid Research Letters **6**, 126 (2012). [zitiert auf Seite 66, 68, 76, 88, 89, 124, 162]

[Ple14] G. Plechinger, J. Mann, E. Preciado, D. Barroso, A. Nguyen, J. Eroms, C. Schüller, L. Bartels, und T. Korn, *A direct comparison of CVD-grown and exfoliated MoS_2 using optical spectroscopy*, Semicond. Sci. Technol. **29**, 064008 (2014). [zitiert auf Seite 57, 86, 87, 89, 91, 108]

[Ple15a] G. Plechinger, A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, H. S. J. van der Zant, G. A. Steele, A. Kuc, T. Heine, C. Schüller, und T. Korn, *Control of biaxial strain in single-layer molybdenite using local thermal expansion of the substrate*, 2D Materials **2**, 015006 (2015). [zitiert auf Seite 68, 84, 88, 123, 125, 126, 127, 128, 129]

[Ple15b] G. Plechinger, F. Mooshammer, A. Castellanos-Gomez, G. A. Steele, C. Schüller, und T. Korn, *Optical spectroscopy of interlayer coupling in artificially stacked MoS_2 layers*, 2D Materials **2**, 034016 (2015). [zitiert auf Seite 92, 105, 106, 107, 109, 111, 112, 114, 118]

[Ple15c] G. Plechinger, P. Nagler, J. Kraus, N. Paradiso, C. Strunk, C. Schüller, und T. Korn, *Identification of excitons, trions and biexcitons in single-layer WS_2*, Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters **9**, 457 (2015). [zitiert auf Seite 2, 19, 72, 74, 75, 77, 78, 79, 80, 81, 103]

[Ple16a] G. Plechinger, P. Nagler, A. Arora, A. Granados, P. C. M. Christianen, R. Bratschitsch, C. Schüller, und T. Korn, *Low-temperature magneto-PL measurements in singlelayer WS_2*, in Vorbereitung (2016). [zitiert auf Seite 130, 135, 136, 138, 140, 143]

[Ple16b] G. Plechinger, P. Nagler, A. Arora, R. Schmidt, A. Granados del Águila, P. C. M. Christianen, R. Bratschitsch, C. Schüller, und T. Korn, *Trion fine structure and coupled spin-valley dynamics in monolayer WS_2*, eingereicht (2016). [zitiert auf Seite 131, 146, 147, 151, 153, 156, 157, 158]

[Poe15] C. Poellmann, P. Steinleitner, U. Leierseder, P. Nagler, G. Plechinger, M. Porer, R. Bratschitsch, C. Schüller, T. Korn, und R. Huber, *Resonant internal quantum transitions and femtosecond radiative decay of excitons in monolayer WSe_2*, Nature Materials **14**, 889 (2015). [zitiert auf Seite 16, 19, 101, 152, 153, 155, 170]

[Pop95] S. V. Popov, Y. P. Svirko, und N. I. Zheludev, *Susceptibility tensors for nonlinear optics*, Institute of Physics Publ., Bristol (1995). [zitiert auf Seite 45]

[Pos14] A. Pospischil, M. M. Furchi, und T. Mueller, *Solar-energy conversion and light emission in an atomic monolayer p-n diode*, Nature Nanotechnology **9**, 257 (2014). [zitiert auf Seite 2]

[Pri14] F. Prins, A. J. Goodman, und W. a. Tisdale, *Reduced Dielectric Screening and Enhanced Energy Transfer in Single- and Few-Layer MoS_2*, Nano Letters **14**, 6087 (2014). [zitiert auf Seite 113]

[Rad11] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, und A. Kis, *Single-layer MoS_2 transistors*, Nature Nanotechnology **6**, 147 (2011). [zitiert auf Seite 2, 68, 75, 80]

[Ram28] C. V. Raman und K. S. Krishnan, *A new type of secondary radiation*, Nature **121**, 501 (1928). [zitiert auf Seite 39]

[Rid99] B. K. Ridley, *Quantum Processes in Semiconductors*, Oxford University Press (1999). [zitiert auf Seite 15]

[Riv15] P. Rivera, J. R. Schaibley, A. M. Jones, J. S. Ross, S. Wu, G. Aivazian, P. Klement, K. Seyler, G. Clark, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus, W. Yao, und X. Xu, *Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer $MoSe_2$-WSe_2 heterostructures*, Nature Communications **6**, 6242 (2015). [zitiert auf Seite 21, 119, 120, 171]

[Riv16] P. Rivera, K. L. Seyler, H. Yu, J. R. Schaibley, J. Yan, D. G. Mandrus, W. Yao, und X. Xu, *Valley-polarized exciton dynamics in a 2D semiconductor heterostructure*, Science **351**, 688 (2016). [zitiert auf Seite 21, 171]

[Rob16] C. Robert, D. Lagarde, F. Cadiz, G. Wang, B. Lassagne, T. Amand, A. Balocchi, P. Renucci, S. Tongay, B. Urbaszek, und X. Marie, *Exciton Radiative Lifetime in Transition Metal Dichalcogenide Monolayers*, arXiv:1603.00277 (2016). [zitiert auf Seite 152]

[Ros13] J. S. Ross, S. Wu, H. Yu, N. J. Ghimire, A. M. Jones, G. Aivazian, J. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, W. Yao, und X. Xu, *Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor*, Nature Communications **4**, 1474 (2013). [zitiert auf Seite 2, 18, 19, 81, 118]

[Sal12] G. Sallen, L. Bouet, X. Marie, G. Wang, C. R. Zhu, W. P. Han, Y. Lu, P. H. Tan, T. Amand, B. L. Liu, und B. Urbaszek, *Robust optical emission polarization in MoS_2 monolayers through selective valley excitation*, Physical Review B **86**, 081301(R) (2012). [zitiert auf Seite 3, 35, 69, 97]

[San00] D. Sanvitto, R. a. Hogg, A. J. Shields, D. M. Whittaker, M. Y. Simmons, D. A. Ritchie, und M. Pepper, *Rapid radiative decay of charged excitons*, Physical Review B **62**, 13294 (2000). [zitiert auf Seite 99]

[Sca12] E. Scalise, M. Houssa, G. Pourtois, V. Afanas'ev, und A. Stesmans, *Strain-induced semiconductor to metal transition in the two-dimensional honeycomb structure of MoS_2*, Nano Research **5**, 43 (2012). [zitiert auf Seite 68, 84, 88, 90, 91, 124, 127]

[Sch26] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem*, Annalen der Physik **79**, 361, 489, 734 (1926). [zitiert auf Seite 10]

[Sch87] W. Schutte, J. De Boer, und F. Jellinek, *Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide*, Journal of Solid State Chemistry **70**, 207 (1987). [zitiert auf Seite 7]

[Sch06] C. Schüller, *Inelastic Light Scattering of Semiconductor Nanostructures*, Bd. 219, Springer-Verlag, Berlin (2006). [zitiert auf Seite 39]

[Sch13] J. A. Schuller, S. Karaveli, T. Schiros, K. He, S. Yang, I. Kymissis, J. Shan, und R. Zia, *Orientation of luminescent excitons in layered nanomaterials*, Nature Nanotechnology **8**, 271 (2013). [zitiert auf Seite 15, 113]

[Sch14a] N. Scheuschner, O. Ochedowski, A. M. Kaulitz, R. Gillen, M. Schleberger, und J. Maultzsch, *Photoluminescence of freestanding single- and few-layer MoS_2*, Physical Review B **89**, 125406 (2014). [zitiert auf Seite 82]

[Sch14b] C. Schönhuber, M. P. Walser, G. Salis, C. Reichl, W. Wegscheider, T. Korn, und C. Schüller, *Inelastic light-scattering from spin-density excitations in the regime of the persistent spin helix in a GaAs-AlGaAs quantum well*, Physical Review B **89**, 085406 (2014). [zitiert auf Seite 39]

[Scr15] T. Scrace, Y. Tsai, B. Barman, L. Schweidenback, A. Petrou, G. Kioseoglou, I. Ozfidan, M. Korkusinski, und P. Hawrylak, *Magnetoluminescence and valley polarized state of a two-dimensional electron gas in WS_2 monolayers*, Nature Nanotechnology **10**, 603 (2015). [zitiert auf Seite 74, 79]

[Ser13] D. Sercombe, S. Schwarz, O. Del Pozo-Zamudio, F. Liu, B. J. Robinson, E. A. Chekhovich, I. I. Tartakovskii, O. Kolosov, und A. I. Tartakovskii, *Optical investigation of the natural electron doping in thin MoS_2 films deposited on dielectric substrates.*, Scientific reports **3**, 3489 (2013). [zitiert auf Seite 68]

[Sha78] L. J. Sham, S. J. Allen, A. Kamgar, und D. C. Tsui, *Valley-Valley Splitting in Inversion Layers on a High-Index Surface of Silicon*, Physical Review Letters **40**, 472 (1978). [zitiert auf Seite 22]

[She03] Y. R. Shen, *The principles of nonlinear optics*, Wiley, Hoboken (2003). [zitiert auf Seite 45]

[Shi95] A. J. Shields, M. Pepper, M. Y. Simmons, und D. A. Ritchie, *Spin-triplet negatively charged excitons in GaAs quantum wells*, Physical Review B **52**, 7841 (1995). [zitiert auf Seite 18]

[Sie15] E. J. Sie, A. J. Frenzel, Y.-H. Lee, J. Kong, und N. Gedik, *Intervalley biexcitons and many-body effects in monolayer MoS_2*, Physical Review B **92**, 125417 (2015). [zitiert auf Seite 19, 78]

[Sin14] A. Singh, G. Moody, S. Wu, Y. Wu, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus, X. Xu, und X. Li, *Coherent electronic coupling in atomically thin $MoSe_2$*, Physical Review Letters **112**, 216804 (2014). [zitiert auf Seite 81]

[Sin16] A. Singh, G. Moody, K. Tran, M. E. Scott, V. Overbeck, G. Berghäuser, J. Schaibley, E. J. Seifert, D. Pleskot, N. M. Gabor, J. Yan, D. G. Mandrus, M. Richter, E. Malic, X. Xu, und X. Li, *Trion formation dynamics in monolayer transition metal dichalcogenides*, Physical Review B **93**, 041401 (2016). [zitiert auf Seite 154]

[Spi97] R. Spiegel, G. Bacher, A. Forchel, B. Jobst, D. Hommel, und G. Landwehr, *Polarization-dependent formation of biexcitons in (Zn,Cd)Se/ZnSe quantum wells*, Physical Review B **55**, 9866 (1997). [zitiert auf Seite 100]

[Spl10] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, und F. Wang, *Emerging photoluminescence in monolayer MoS_2*, Nano Letters **10**, 1271 (2010). [zitiert auf Seite 2, 8, 9, 10, 65, 86, 93, 105]

[Sri15a] A. Srivastava, M. Sidler, A. V. Allain, D. S. Lembke, A. Kis, und A. Imamoğlu, *Optically active quantum dots in monolayer WSe_2*, Nature Nanotechnology **10**, 491 (2015). [zitiert auf Seite 171]

[Sri15b] A. Srivastava, M. Sidler, A. V. Allain, D. S. Lembke, A. Kis, und A. Imamoğlu, *Valley Zeeman effect in elementary optical excitations of monolayer WSe_2*, Nature Physics **11**, 141 (2015). [zitiert auf Seite 31, 32, 33, 131, 136, 140]

[Sta85] A. M. Stacy und D. Hodul, *Raman spectra of IVB and VIB transition metal disulfides using laser energies near the absorption edges*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **46**, 405 (1985). [zitiert auf Seite 42]

[Sti16] A. V. Stier, K. M. McCreary, B. T. Jonker, J. Kono, und S. a. Crooker, *Exciton Diamagnetic Shifts and Valley Zeeman Effects in Monolayer WS_2 and MoS_2 to 65 Tesla*, Nature Communications **7**, 10643 (2016). [zitiert auf Seite 68, 131, 138]

[Su08] J.-J. Su und A. H. MacDonald, *How to make a bilayer exciton condensate flow*, Nature Physics **4**, 799 (2008). [zitiert auf Seite 120]

[Tag15] H. Taghinejad, M. Taghinejad, A. Tarasov, M.-Y. Tsai, und A. Adibi, *Nonlinear Raman Shift Induced by Exciton-to-Trion Transformation in Suspended Trilayer MoS_2*, arXiv:1502.00593 (2015). [zitiert auf Seite 69]

[Tan12] P. H. Tan, W. P. Han, W. J. Zhao, Z. H. Wu, K. Chang, H. Wang, Y. F. Wang, N. Bonini, N. Marzari, N. Pugno, G. Savini, A. Lombardo, und A. C. Ferrari, *The shear mode of multilayer graphene*, Nature Materials **11**, 294 (2012). [zitiert auf Seite 42, 108]

[Tho82] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, und M. Den Nijs, *Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential*, Physical Review Letters **49**, 405 (1982). [zitiert auf Seite 31]

[Ton13a] S. Tongay, J. Suh, C. Ataca, W. Fan, A. Luce, J. S. Kang, J. Liu, C. Ko, R. Raghunathanan, J. Zhou, F. Ogletree, J. Li, J. C. Grossman, und J. Wu, *Defects activated photoluminescence in two-dimensional semiconductors: interplay between bound, charged, and free excitons*, Scientific reports **3**, 2657 (2013). [zitiert auf Seite 69, 76, 83, 88, 161]

[Ton13b] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D. R. T. Zahn, S. M. de Vasconcellos, und R. Bratschitsch, *Photoluminsecence emission and Raman response of monolayer MoS_2, $MoSe_2$ and WSe_2*, Optics Express **21**, 4908 (2013). [zitiert auf Seite 42, 83, 126]

[Ton14a] S. Tongay, W. Fan, J. Kang, J. Park, U. Koldemir, J. Suh, D. S. Narang, K. Liu, J. Ji, J. Li, R. Sinclair, und J. Wu, *Tuning interlayer coupling in large-area heterostructures with CVD-grown MoS_2 and WS_2 monolayers*, Nano Letters **14**, 3185 (2014). [zitiert auf Seite 21, 116, 118, 119, 120]

[Ton14b] S. Tongay, H. Sahin, C. Ko, A. Luce, W. Fan, K. Liu, J. Zhou, Y.-S. Huang, C.-H. Ho, J. Yan, D. F. Ogletree, S. Aloni, J. Ji, S. Li, J. Li, F. M. Peeters, und J. Wu, *Monolayer behaviour in bulk ReS_2 due to electronic and vibrational decoupling*, Nature Communications **5**, 3252 (2014). [zitiert auf Seite 172]

[Ton15] P. Tonndorf, R. Schmidt, R. Schneider, J. Kern, M. Buscema, G. A. Steele, A. Castellanos-Gomez, H. S. J. van der Zant, S. Michaelis de Vasconcellos, und R. Bratschitsch, *Single-photon emission from localized excitons in an atomically thin semiconductor*, Optica **4**, 347 (2015). [zitiert auf Seite 171]

[Tso05] C. Tsou, Y. S. Huang, und H. C. Chang, *On the Determination of Thermal Expansion Coefficient of Thermal Oxide*, Sensors and Materials **17**, 441 (2005). [zitiert auf Seite 68, 89, 124]

[Uge14] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S.-F. Shi, F. H. da Jornada, Y. Zhang, D. Y. Qiu, W. Ruan, S.-K. Mo, Z. Hussain, Z.-X. Shen, F. Wang, S. G. Louie, und M. F. Crommie, *Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor*, Nature Materials **13**, 1091 (2014). [zitiert auf Seite 19]

[Van14] A. M. Van Der Zande, J. Kunstmann, A. Chernikov, D. A. Chenet, Y. You, X. Zhang, P. Y. Huang, T. C. Berkelbach, L. Wang, F. Zhang, M. S. Hybertsen, D. A. Muller, D. R. Reichman, T. F. Heinz, und J. C. Hone, *Tailoring the electronic structure in bilayer molybdenum disulfide via interlayer twist*, Nano Letters **14**, 3869 (2014). [zitiert auf Seite 108, 112, 114]

[Var67] Y. Varshni, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, Physica **34**, 149 (1967). [zitiert auf Seite 67, 89]

[Ver70] J. L. Verble und T. J. Wieting, *Lattice mode degeneracy in MoS_2 and other layer compounds*, Physical Review Letters **25**, 362 (1970). [zitiert auf Seite 40]

[Ver72] J. L. Verble und T. J. Wietling, *Rigid-layer lattice vibrations and van der Waals bonding in hexagonal MoS_2*, Solid State Communications **11**, 941 (1972). [zitiert auf Seite 42]

[Wal47] P. R. Wallace, *The band theory of graphite*, Physical Review **71**, 622 (1947). [zitiert auf Seite 1]

[Wan13] Q. Wang, S. Ge, X. Li, J. Qiu, Y. Ji, J. Feng, und D. Sun, *Valley carrier dynamics in monolayer molybdenum disulphide from helicity resolved ultrafast pump-probe spectroscopy*, ACS Nano **7**, 11087 (2013). [zitiert auf Seite 145]

[Wan14a] G. Wang, L. Bouet, D. Lagarde, M. Vidal, A. Balocchi, T. Amand, X. Marie, und B. Urbaszek, *Valley dynamics probed through charged and neutral exciton emission in monolayer WSe_2*, Physical Review B **90**, 075413 (2014). [zitiert auf Seite 18, 19, 76, 77, 97, 99, 101, 145]

[Wan14b] L. Wang und M. W. Wu, *Intrinsic electron spin relaxation due to the D'yakonov-Perel' mechanism in monolayer MoS_2*, Physics Letters A **378**, 1336 (2014). [zitiert auf Seite 115, 134]

[Wan15a] G. Wang, L. Bouet, M. M. Glazov, T. Amand, E. L. Ivchenko, E. Palleau, X. Marie, und B. Urbaszek, *Magneto-optics in transition metal diselenide monolayers*, 2D Materials **2**, 034002 (2015). [zitiert auf Seite 33, 131, 135, 140, 141]

[Wan15b] G. Wang, I. C. Gerber, L. Bouet, D. Lagarde, A. Balocchi, M. Vidal, T. Amand, X. Marie, und B. Urbaszek, *Exciton states in monolayer $MoSe_2$: impact on interband transitions*, 2D Materials **2**, 045005 (2015). [zitiert auf Seite 16, 164]

[Wan15c] G. Wang, E. Palleau, T. Amand, S. Tongay, X. Marie, und B. Urbaszek, *Polarization and time-resolved photoluminescence spectroscopy of excitons in $MoSe_2$ monolayers*, Applied Physics Letters **106**, 112101 (2015). [zitiert auf Seite 97, 99, 100, 145, 164]

[Wan16] H. Wang, C. Zhang, W. Chan, C. Manolatou, S. Tiwari, und F. Rana, *Radiative lifetimes of excitons and trions in monolayers of the metal dichalcogenide MoS_2*, Physical Review B **93**, 045407 (2016). [zitiert auf Seite 100]

[Wie71] T. J. Wieting und J. L. Verble, *Infrared and Raman studies of long-wavelength optical phonons in hexagonal MoS_2*, Physical Review B **3**, 4286 (1971). [zitiert auf Seite 40, 42]

[Wie80] T. J. Wieting, A. Grisel, und F. Lévy, *Interlayer Bonding and Localized Charge in $MoSe_2$ and α-$MoTe_2$*, Physica B **99**, 337 (1980). [zitiert auf Seite 42]

[Wit15a] F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A. P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. J. Haigh, A. K. Geim, A. I. Tartakovskii, und K. S. Novoselov, *Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures*, Nature Materials **14**, 301 (2015). [zitiert auf Seite 2]

[Wit15b] F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, S. Schwarz, S. Dufferwiel, P. M. Walker, T. Godde, A. P. Rooney, A. Gholinia, C. R. Woods, P. Blake, S. J. Haigh, K. Watanabe, T. Taniguchi, I. L. Aleiner, A. K. Geim, V. I. Fal'Ko, A. I. Tartakovskii, und K. S. Novoselov, *WSe_2 Light-Emitting Tunneling Transistors with Enhanced Brightness at Room Temperature*, Nano Letters **15**, 8223 (2015). [zitiert auf Seite 101, 154]

[Wu13] S. F. Wu, J. S. Ross, G. B. Liu, G. Aivazian, A. Jones, Z. Y. Fei, W. G. Zhu, D. Xiao, W. Yao, D. Cobden, und X. D. Xu, *Electrical tuning of valley magnetic moment through symmetry control in bilayer MoS_2*, Nature Physics **9**, 149 (2013). [zitiert auf Seite 93]

[Wun05] J. Wunderlich, B. Kaestner, J. Sinova, und T. Jungwirth, *Experimental Observation of the Spin-Hall Effect in a Two-Dimensional Spin-Orbit Cou-*

pled Semiconductor System, Physical Review Letters **94**, 047204 (2005). [zitiert auf Seite 11]

[Xia07] D. Xiao, W. Yao, und Q. Niu, *Valley-Contrasting Physics in Graphene: Magnetic Moment and Topological Transport*, Physical Review Letters **99**, 236809 (2007). [zitiert auf Seite 32]

[Xia12] D. Xiao, G. B. Liu, W. Feng, X. Xu, und W. Yao, *Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS_2 and other group-VI dichalcogenides*, Physical Review Letters **108**, 196802 (2012). [zitiert auf Seite 3, 22, 28, 31, 32, 90, 93, 97]

[Xu14] X. Xu, W. Yao, D. Xiao, und T. F. Heinz, *Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides*, Nature Physics **10**, 343 (2014). [zitiert auf Seite 11, 32]

[Yan15a] T. Yan, X. Qiao, P. Tan, und X. Zhang, *Exciton valley dynamics in monolayer WSe_2 probed by ultrafast Kerr rotation*, arXiv1507.04599 (2015). [zitiert auf Seite 145]

[Yan15b] L. Yang, N. A. Sinitsyn, W. Chen, J. Yuan, J. Zhang, J. Lou, und S. A. Crooker, *Long-lived nanosecond spin relaxation and spin coherence of electrons in monolayer MoS_2 and WS_2*, Nature Physics **11**, 830 (2015). [zitiert auf Seite 145]

[Yao08] W. Yao, D. Xiao, und Q. Niu, *Valley-dependent optoelectronics from inversion symmetry breaking*, Physical Review B **77**, 235406 (2008). [zitiert auf Seite 31]

[Ye15] Y. Ye, Z. J. Wong, X. Lu, H. Zhu, X. Chen, Y. Wang, und X. Zhang, *Monolayer Excitonic Laser*, Nature Photonics **9**, 733 (2015). [zitiert auf Seite 79]

[You15] Y. You, X.-X. Zhang, T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, und T. F. Heinz, *Observation of biexcitons in monolayer WSe_2*, Nature Physics **11**, 477 (2015). [zitiert auf Seite 2, 19, 77, 78, 80, 100]

[Yu14a] H. Yu, G.-B. Liu, P. Gong, X. Xu, und W. Yao, *Dirac cones and Dirac saddle points of bright excitons in monolayer transition metal dichalcogenides*, Nature Communications **5**, 3876 (2014). [zitiert auf Seite 34, 132, 133, 134, 150]

[Yu14b] T. Yu und M. W. Wu, *Valley depolarization due to intervalley and intravalley electron-hole exchange interactions in monolayer MoS_2*, Physical Review B **89**, 205303 (2014). [zitiert auf Seite 36, 104, 142, 165]

[Yue12] Q. Yue, J. Kang, Z. Shao, X. Zhang, S. Chang, G. Wang, S. Qin, und J. Li, *Mechanical and electronic properties of monolayer MoS_2 under elastic strain*, Physics Letters A **376**, 1166 (2012). [zitiert auf Seite 124, 127]

[Yug09] I. A. Yugova, M. M. Glazov, E. L. Ivchenko, und A. L. Efros, *Pump-Probe Faraday Rotation and Ellipticity in an Ensemble of Singly Charged Quantum Dots*, Physical Review B **80**, 104436 (2009). [zitiert auf Seite 48, 49]

[Yun12] W. S. Yun, S. Han, S. C. Hong, I. G. Kim, und J. Lee, *Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX_2 semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te)*, Physical Review B **85**, 033305 (2012). [zitiert auf Seite 9, 68, 124, 127]

[Zen12] H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao, und X. Cui, *Valley polarization in MoS_2 monolayers by optical pumping*, Nature Nanotechnology **7**, 490 (2012). [zitiert auf Seite 3, 35, 69]

[Zer73] F. Zernike und J. E. Midwinter, *Applied nonlinear optics*, Wiley, New York (1973). [zitiert auf Seite 47]

[Zha12] Y. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P. M. Ajayan, und J. Lou, *Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS_2 Atomic Layers on a SiO_2 Substrate*, Small **8**, 966 (2012). [zitiert auf Seite 56]

[Zha13a] X. Zhang, W. P. Han, J. B. Wu, S. Milana, Y. Lu, Q. Q. Li, A. C. Ferrari, und P. H. Tan, *Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS_2*, Physical Review B **87**, 115413 (2013). [zitiert auf Seite 108, 109]

[Zha13b] Y. Zhang, T.-R. Chang, B. Zhou, Y.-T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, R. Moore, Y. Chen, H. Lin, H.-T. Jeng, S.-K. Mo, Z. Hussain, A. Bansil, und Z.-X. Shen, *Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial $MoSe_2$*, Nature Nanotechnology **9**, 111 (2013). [zitiert auf Seite 12, 56]

[Zha13c] W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P. H. Tan, und G. Eda, *Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS_2 and WSe_2*, ACS Nano **7**, 791 (2013). [zitiert auf Seite 41, 42, 95, 108]

[Zha13d] W. Zhao, R. M. Ribeiro, M. Toh, A. Carvalho, C. Kloc, A. H. Castro Neto, und G. Eda, *Origin of indirect optical transitions in few-layer MoS_2, WS_2, and WSe_2*, Nano Letters **13**, 5627 (2013). [zitiert auf Seite 95, 96, 120]

[Zha14] W. Zhang, C.-P. Chuu, J.-K. Huang, C.-H. Chen, M.-L. Tsai, Y.-H. Chang, C.-T. Liang, Y.-Z. Chen, Y.-L. Chueh, J.-H. He, M.-Y. Chou, und L.-J. Li, *Ultrahigh-Gain Photodetectors Based on Atomically Thin Graphene-MoS_2 Heterostructures*, Scientific Reports **4**, 3826 (2014). [zitiert auf Seite 56]

[Zha15a] D. K. Zhang, D. W. Kidd, und K. Varga, *Excited Biexcitons in Transition Metal Dichalcogenides*, Nano Letters **15**, 7002 (2015). [zitiert auf Seite 18, 19, 78, 81, 170]

[Zha15b] X. X. Zhang, Y. You, S. Y. F. Zhao, und T. F. Heinz, *Experimental Evidence for Dark Excitons in Monolayer WSe_2*, Physical Review Letters **115**, 257403 (2015). [zitiert auf Seite 154]

[Zhu07] E. A. Zhukov, D. R. Yakovlev, M. Bayer, M. M. Glazov, E. L. Ivchenko, G. Karczewski, T. Wojtowicz, und J. Kossut, *Spin coherence of a two-dimensional electron gas induced by resonant excitation of trions and excitons in CdTe*, Physical Review B **76**, 205310 (2007). [zitiert auf Seite 49, 145]

[Zhu11] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, und U. Schwingenschlögl, *Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors*, Physical Review B **84**, 153402 (2011). [zitiert auf Seite 11, 12, 26, 66, 151]

[Zhu13] C. R. Zhu, G. Wang, B. L. Liu, X. Marie, X. F. Qiao, X. Zhang, X. X. Wu, H. Fan, P. H. Tan, T. Amand, und B. Urbaszek, *Strain tuning of optical emission energy and polarization in monolayer and bilayer MoS_2*, Physical Review B **88**, 1 (2013). [zitiert auf Seite 93, 124]

[Zhu14] C. R. Zhu, K. Zhang, M. Glazov, B. Urbaszek, T. Amand, Z. W. Ji, B. L. Liu, und X. Marie, *Exciton valley dynamics probed by Kerr rotation in WSe_2 monolayers*, Physical Review B **90**, 161302 (2014). [zitiert auf Seite 145]

[Zhu15] B. Zhu, X. Chen, und X. Cui, *Exciton Binding Energy of Monolayer WS_2*, Scientific Reports **5**, 9218 (2015). [zitiert auf Seite 74, 80, 148, 158]

[Žut04] I. Žutić, J. Fabian, und S. D. Sarma, *Spintronics: Fundamentals and applications*, Reviews of Modern Physics **76**, 323 (2004). [zitiert auf Seite 35, 36]

Publikationsliste

1. G. Plechinger, F.-X. Schrettenbrunner, J. Eroms, D. Weiss, C. Schüller, und T. Korn, *Low-temperature photoluminescence of oxide-covered single-layer MoS_2*, Physica Status Solidi Rapid Research Letters **6**(3), 126 (2012)

2. G. Plechinger, S. Heydrich, J. Eroms, D. Weiss, C. Schüller, und T. Korn, *Raman spectroscopy of the interlayer shear mode in few-layer MoS_2 flakes*, Applied Physics Letters **101**, 101906 (2012)

3. T. Korn, G. Plechinger, S. Heydrich, F.-X. Schrettenbrunner, J. Eroms, D. Weiss, und C. Schüller, *Optical Characterization, Low-Temperature Photoluminescence, and Photocarrier Dynamics in MoS_2*, in: *MoS_2 - Materials, Physics, and Devices*, Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology 21, Z. M. Wang (Hrsg.), Springer, Berlin (2014)

4. G. Plechinger, J. Mann, E. Preciado, D. Barroso, A. Nguyen, J. Eroms, C. Schüller, L. Bartels, und T. Korn, *A direct comparison of CVD-grown and exfoliated MoS_2 using optical spectroscopy*, Semiconductor Science and Technology **29**, 064008 (2014)

5. G. Plechinger, A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, H. S. J. van der Zant, G. A. Steele, A. Kuc, T. Heine, C. Schüller, und T. Korn, *Control of biaxial strain in single-layer molybdenite using local thermal expansion of the substrate*, 2D Materials **2**(1), 015006 (2015)

6. G. Plechinger, P. Nagler, J. Kraus, N. Paradiso, C. Strunk, C. Schüller, und T. Korn, *Identification of excitons, trions and biexcitons in single-layer WS_2*, Physica Status Solidi Rapid Research Letters **9**(8), 457 (2015)

7. C. Poellmann, P. Steinleitner, U. Leierseder, P. Nagler, G. Plechinger, M. Porer, R. Bratschitsch, C. Schüller, T. Korn, und R. Huber, *Resonant internal quantum transitions and femtosecond radiative decay of excitons in monolayer WSe_2*, Nature Materials **14**, 889 (2015)

8. G. Plechinger, F. Mooshammer, A. Castellanos-Gomez, G. A. Steele, C. Schüller, und T. Korn, *Optical spectroscopy of interlayer coupling in artificially stacked MoS_2 layers*, 2D Materials **2**(3), 034016 (2015)

9. P. Nagler, G. Plechinger, C. Schüller, und T. Korn, *Observation of anisotropic interlayer Raman modes in few-layer ReS_2*, Physica Status Solidi Rapid Research Letters **10**(2), 185 (2016)

10. R. Schmidt, A. Arora, G. Plechinger, P. Nagler, A. Granados del Águila, M. V. Ballottin, P. C. M. Christianen, S. Michaelis de Vasconcellos, C. Schüller, T. Korn, und R. Bratschitsch, *Magnetic-field-induced rotation of polarized light emission from monolayer WS_2*, eingereicht (2016)

11. G. Plechinger, P. Nagler, A. Arora, R. Schmidt, A. Granados del Águila, P. C. M. Christianen, R. Bratschitsch, C. Schüller, und T. Korn, *Trion fine structure and coupled spin-valley dynamics in monolayer WS_2*, eingereicht (2016)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich gerne bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich persönlich während der letzten Jahre begleitet haben. Ein besonderer Dank geht hierbei an *PD Dr. Tobias Korn* für die Möglichkeit, über ein derart spannendes und dynamisches Thema promovieren zu können, das in mich gesetzte Vertrauen, die Genehmigung zahlreicher Konferenz- und Forschungsaufenthalte im In- und Ausland, die tatkräftige Unterstützung im Labor und ein offenes Ohr für Belange jeglicher Art.

Weiterhin möchte ich mich bei *Prof. Dr. Christian Schüller* bedanken für die nette Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und viele interessante fachliche und nicht-fachliche Diskussionen und bei *Prof. Dr. Sergey Ganichev*, *Prof. Dr. Jaroslav Fabian* und *Prof. Dr. Christian Back* für die Bereitschaft, meine Arbeit zu begutachten.

Im Laufe meiner Promotion hatte ich auch das Vergnügen, mit vielen anderen Wissenschaftlern und Kollegen zusammenarbeiten zu dürfen. Mein Dank geht hierbei an *Philipp Nagler*, für die vielen wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Gespräche, tolle gemeinsame Auslandsmissionen und die gute Zusammenarbeit, *Andres Castellanos-Gomez* (IMDEA, Madrid) für die nette Einladung an die TU Delft und die Einführung in den Probentransferprozess, ohne den diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre, *Nicola Paradiso* und *Martin Drienovsky* für die stets zeitnah erfolgte und hervorragende Probenpräparation und Substratherstellung, *Tobias Frank*, dem es gelang, den Magneto-PL-Messungen ein theoretisches Modell zu Grunde zu legen, *Dr. Ashish Arora* (Universität Münster) und *Dr. Andrés Granados del Águila* (Nanyang Technological University, Singapur), zusammen mit *Philipp Nagler* für die lustigen und verrückten Messsessions am HFML in Nijmegen zu jeder Tages- und Nachtzeit und After-Work-Frühstücke im Rozenhof, *Prof. Dr. Rudolf Bratschitsch* (Universität Münster) für die gute Zusammenarbeit und die Einladung nach Münster, *Dr. Hans-Christian Schaefer* (Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück) für die Unterstützung im Rahmen meines

Promotionsstipendiums während der ersten paar Monate und schließlich *John Mann* (UC Riverside) und *Prof. Ludwig Bartels* (UC Riverside), welche uns ihre CVD-gewachsenen Proben zur Verfügung stellten.
Desweiteren möchte ich mich bedanken bei *Max Gmelch*, *Fabian Mooshammer*, *Eugen Ruff* und *Julia Kraus*, deren Bachelor- bzw. Zulassungsarbeiten ich betreuen durfte und deren Ergebnisse mit in diese Dissertation eingeflossen sind.
Ein großer Dank geht auch an meine Kollegen *Sven Gelfert*, *Christoph Schönhuber*, *Markus Schwemmer*, *Christian Gradl* und die ganze AG Schüller für die nette Arbeitsatmosphäre, action-geladene Mittagspausen und diverse gemeinsame Aktivitäten außerhalb der Universität.
Vielen Dank auch an *Alex*, *Helena* und *Sabine* für die Unterstützung während des Studiums und die vielen Mensa-Ausflüge.
Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die moralische Unterstützung meiner außeruniversitären Freunde, allen voran natürlich *Meli*. Aber auch *Michi*, *Flo*, *Hauni* und alle *Raddas* und *Reinhardts* waren immer für ein Gespräch und eine musikalische Ablenkung zu haben.