

Ausbreitung und Dynamik
wechselwirkender Exzitonen
in zweidimensionalen van-der-Waals Kristallen



DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.)
DER FAKULTÄT FÜR PHYSIK
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von

Marvin Kulig
aus Herne

im Jahr 2021

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am: 22.01.2020

Die Arbeit wurde angeleitet von: Dr. Alexey Chernikov

Prüfungsausschuss: Vorsitzender:	Prof. Dr. Vladimir Braun
1. Gutachter:	Dr. Alexey Chernikov
2. Gutachter:	Prof. Dr. Christian Schüller
weiterer Prüfer:	Prof. Dr. Franz Gießibl

Datum Promotionskolloquium: 18.05.2021

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Fundamentale Eigenschaften von TMDCs	7
2.1	Kristallstruktur	7
2.2	Elektronische Bandstruktur	9
2.2.1	Reziprokes Gitter	9
2.2.2	Einführungen zur elektronischen Bandstruktur	10
2.2.3	Übergang von TMDCs zum direkten Halbleiter	11
2.2.4	Spin-Orbit-Aufspaltung und Spin-Valley-Kopplung	13
2.3	Exzitonen in TMDCs	15
2.3.1	Grundlagen	15
2.3.2	Energiezustände und Bindungsenergie	17
2.4	Optische Eigenschaften	21
2.4.1	Licht-Materie-Wechselwirkung	21
2.4.2	Helle und dunkle Exzitonen	22
2.4.3	Einfluss von realen Probendefekten	25
2.4.4	Auger-Rekombination in TMDC-Monolagen	26
3	Modelle zur Beschreibung der Ausbreitung von Exzitonen	29
3.1	Drift-Diffusion-Modell	30
3.2	Die Auger-Diffusions-Gleichung	33
3.2.1	Analytische Lösung	34
3.2.2	Numerische Lösung	36
3.3	Thermischer Drift durch Exziton-Phonon-Wechselwirkung	39
3.4	Diffusions-bedingte, nicht-strahlende Fallenrekombination von Exzitonen	41
4	Experiment und Auswertung	45
4.1	Spektroskopischer Messaufbau	46
4.2	Probenherstellung	48
4.2.1	Exfoliation von TMDC-Monolagen	48
4.2.2	Herstellung von hBN-verkapselten Monolagen	51

4.3	Proben-Charakterisierung	53
4.3.1	Photolumineszenz direkt exfolierter TMDC-Monolagen	53
4.3.2	Reflexionskontrast hBN-verkapselter Monolagen	55
4.4	Zeitlich- und räumlich aufgelöste PL-Mikroskopie	60
4.4.1	Experimentelle Durchführung	61
4.4.2	Auflösung und Kalibrierung	62
4.5	Anregungsdichte-abhängige Messreihen	68
4.6	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	72
4.7	Bestimmung der monomolekularen Zerfallszeit	74
4.8	Bestimmung des Auger-Koeffizienten	81
5	Ausbreitungsdynamik von Exzitonen in direkt exfolierten TMDC-Monolagen	85
5.1	Direkt exfolierte WS ₂ -Monolagen	86
5.2	Direkt exfolierte WSe ₂ -Monolagen	107
5.3	Direkt exfolierte MoSe ₂ -Monolagen	113
5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse direkt-exfolierter TMDC-Monolagen . . .	116
6	Einfluss einer homogenen Umgebung auf das Ausbreitungsverhalten	121
6.1	Verkapselte WS ₂ -Monolagen	122
6.2	Verkapselte WSe ₂ -Monolagen	135
6.3	Verkapselte MoSe ₂ -Monolagen	143
6.4	Zusammenfassung des Einflusses einer homogenen Umgebung	146
7	Zusammenfassung und Ausblick	149
	Literaturverzeichnis	154
	Liste eigener Veröffentlichungen	179

Kapitel 1

Einleitung

Die Forschung an zweidimensionalen Halbleiterstrukturen ist eine wichtige Säule des technologischen Fortschritts elektronischer und Licht erzeugender Bauteile wie LEDs, Quantenlaser und Dünnschicht-Feldeffekt-Transistoren, welche längst Einzug in den alltäglichen Gebrauch von elektronischen Geräten erhalten haben. Die Entwicklung epitaktischer Wachstumstechniken wie der Molekularstrahl-Epitaxie [1] und der Metall-organischen Gasphasenepitaxie [2, 3] zu Beginn der 1970er Jahre legte den Grundstein zur kontrollierten Herstellung von Heterostrukturen ultra-dünner Halbleiterschichten mit einzelnen Schichtdicken im Bereich weniger Nanometer, welche somit im Bereich der Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktion liegen. Die Konsequenz ist ein effektiver, energetischer Einschluss der Ladungsträger innerhalb der quasi-zweidimensionalen Schicht in Verbindung mit einer Quantisierung der energetischen Zustände, welche bereits 1974 in einer ultra-dünnen GaAs-Schicht experimentell nachgewiesen [4] und auf dessen Basis 1978 der erste bei Raumtemperatur betriebsfähige Quantentopf-Laser entwickelt wurde [5]. Die rasante Entwicklung der kontrollierten Herstellung immer komplexerer und kleinerer Halbleiterstrukturen bot infolgedessen eine Plattform zur Erforschung fundamentaler quantenphysikalischer Phänomene wie dem Verhalten eines zweidimensionalen Elektronengases, der Existenz exzitonischer Quasiteilchen bei Raumtemperatur [6] oder dem effektiven Ladungsträgertransport über resonantes Tunneln [7, 8] und ermöglichte außerdem die Entdeckung des Ganzzahligen- [9] und bald darauf die des Gebrochenezahligen Quanten-Hall-Effekts [10]. Gegen Ende der 1990er Jahre waren niederdimensionale Strukturen Forschungsgegenstand von zwei Drittel aller innerhalb der Halbleiterphysik aktiven Forschungsgruppen [11].

Zu Beginn des aktuellen Jahrtausends wurde die Forschung an zweidimensionalen Strukturen durch die bahnbrechende Entdeckung atomar dicker van-der-Waals-Kristalle um ein großes Feld erweitert. Bei van-der-Waals-Kristallen handelt es sich um geschichtete Festkörper mit starken, in der Regel kovalenten, atomaren Bindungen innerhalb der

Schichtebene und schwachen van-der-Waals-Bindungen zwischen den jeweiligen Schichten. Im Jahre 2004 gelang *Novoselov et al.* erstmalig die Isolation einzelner Graphen-Lagen aus einem Graphit-Volumenkristall durch mechanisches Ablösen als relativ einfach zu implementierende Herstellungstechnik [12]. Mit der räumlichen Ausbreitung eines einzelnen Atoms repräsentieren solche Monolagen die untere Grenze der vertikalen Ausdehnung möglicher zweidimensionaler Strukturen. Ein Jahr später demonstrierten *Novoselov et al.* die erfolgreiche Anwendbarkeit dieser Technik auf weitere van-der-Waals-Materialien [13]. Besonderes Interesse erweckte dabei die Herstellung von Monolagen innerhalb der Materialklasse der Übergangsmetall-Dichalkogenide (TMDCs, vom englischen **t**ransition **m**etal **d**ichalcogenides), welche in Form von Volumenkristallen als indirekte Halbleiter auftreten. Im Jahr 2010 demonstrierten *Mak et al.* [14] und *Splendiani et al.* [15] anhand von Photoluminenz-Messungen an Molybdändisulfid (MoS_2)-Monolagen einen Übergang zu einem direkten Halbleiter im Grenzfall atomar dünner Lagen. Die Identifizierung von TMDC-Monolagen als optisch aktiver direkter Halbleiter eröffnete einen ergiebigen Zugang zur Erforschung ihrer opto-elektronischer Eigenschaften mittels spektroskopischer und anderer optischer Messmethoden [16]. Wie sich herausstellte, werden die optischen Eigenschaften von TMDC-Monolagen durch die Formation und Rekombination von Coulomb-gebundenen Elektron-Loch-Paaren, sogenannten Exzitonen, dominiert [16]. Hierbei bewirkt die im Halbleiter herrschende Coulomb-Wechselwirkung eine räumliche Bindung optisch angeregter Elektron-Loch-Paare, wodurch das Exziton als elementares, angeregtes und ladungsneutrales Quasiteilchen betrachtet werden kann [17]. Die räumliche Einschränkung innerhalb der zweidimensionalen Monolagen in Kombination mit einer stark unterdrückten dielektrischen Abschirmung in der Umgebung der Monolage führt zu einer deutlichen Verstärkung der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektron und Loch in TMDC-Monolagen und somit zu einer für Halbleiter herausragend festen exzitonischen Bindung mit Bindungsenergien im Bereich von einigen 100 meV und bis zu 500 meV [16]. Das Ergebnis ist eine, sogar bei Raumtemperatur, bemerkenswerte thermodynamische Stabilität von Exzitonen in TMDC-Monolagen und eine hohe optische Absorption von bis zu 20% des eingestrahlt Lichts bei Raumtemperatur, je nach Wahl der Anregungswellenlänge [18]. TMDC-Monolagen bieten somit eine leicht zugängliche Plattform zur Erforschung physikalischer Quanteneffekte und anderer, neuartiger Phänomene in Halbleitern aufgrund des Einschlusses von Ladungsträgern in lateraler Richtung. Dies impliziert die ausgeprägte Analogie zwischen dem semiklassischen Konzept des Exzitons und dem des Wasserstoffatoms aus der klassischen Physik, insbesondere durch die Auflösung von Rydberg-artigen Serien bei angeregten exzitonischen Zuständen [19, 20], geladenen Exzitonen [21] sowie exzitonischen Verbindungen, sogenannter Biexzitonen [22–25]. Mit Rücksicht auf die zugrundeliegende elektronische Bandstruktur können Exzitonen in TMDCs anhand ihrer individuellen Spin- und Valley-Konfiguration angesprochen werden [26–28], was insbesondere den Begriff der *Valleytronik* in zweidimensionalen Materialien geprägt hat. Über die

Grundlagenforschung hinaus bieten atomar dünne TMDCs eine vielversprechende Plattform zur Umsetzung zukünftiger opto-elektronischer Konzepte und Bauteile [29–31].

Im Rahmen der soeben beschriebenen exzitonischen Eigenschaften ist hinzuzufügen, dass sich die Exzitonen innerhalb der zweidimensionalen Ebene der atomar dicken TMDC-Monolage quasi-frei bewegen können. Analog zu den Erkenntnissen über die eingangs erwähnten Quantentopf-Strukturen der III-V-Halbleitergruppe [32–34] verspricht die Probengeometrie von TMDC-Monolagen unter anderem das Potential, das Ausbreitungsverhalten von Exzitonen zu untersuchen und darüber hinaus sogar exzitonische Ströme gezielt zu manipulieren. Dabei ist das Verständnis und die Kontrolle über die räumliche Freiheitsgrade unter Umgebungsbedingungen eine wichtige Grundlage zum Verständnis oben genannter, komplexerer Konzepte und ihrer möglichen, zukünftigen Umsetzung in elektro-optischen Bauteilen. Dennoch erhielt der Transport von Exzitonen in TMDC-Monolagen zu Beginn dieser Arbeit, abgesehen von wenigen anfänglichen Berichten über die Abschätzung einzelner Diffusionskoeffizienten [35–37] sowie einer Studie über Störstellen- und Phonon-Streuung im Kontext diffusiver Ausbreitung [38], noch relativ wenig Aufmerksamkeit in der Forschungsgemeinschaft, was zu einer ausgeprägten Motivation führte, die Physik hinter dem Ausbreitungsverhalten von Exzitonen in zweidimensionalen TMDC-Monolagen ausführlich zu beleuchten. In der Zwischenzeit entwickelte sich die Untersuchung der räumlichen Eigenschaften von Exzitonen in TMDC-Monolagen zu einem ergiebigen und dynamischen Forschungsfeld [39–47]. So konnten bereits Diffusionslängen von mehreren 100 Nanometern unter Umgebungsbedingungen festgestellt werden [35, 37–39, 46], auch in Gegenwart mechanischer Verspannungen und dielektrischer Gradienten [40, 43, 44]. Darüber hinaus wird über eine effektive Wechselwirkung zwischen Exzitonen und damit verbundener Beobachtung bzw. Vorhersage interessanter nicht-linearer Effekte berichtet [36, 41, 42, 45, 48]. Durch Stapelung von TMDC-Monolagen verschiedener Materialien zu Heterostrukturen konnten weitere komplexe Transporteigenschaften aufgedeckt werden. Dies impliziert die Demonstration nicht-trivialer Diffusion von Spin-Valley-polarisierten Exzitonen [49], der Diffusion sogenannter Interlagen-Exzitonen [50] sowie die externe Kontrolle über exzitonische Ströme [51]. Zweidimensionale TMDCs entwickeln sich somit zur einer vielversprechenden Plattform innerhalb der Festkörperphysik zur Erforschung des räumlichen Verhaltens von Quasipartikeln in komplexen, mehrkomponentigen Nanostrukturen.

Der Anspruch dieser Arbeit ist eine ausführliche Untersuchung des diffusiven Ausbreitungsverhaltens von Exzitonen in TMDC-Monolagen unter Berücksichtigung möglicher Dichte-aktivierter Vielteilcheneffekte. Als experimentelle Messmethode wird die räumlich und zeitlich aufgelöste Photolumineszenz-Mikroskopie (TRPL-Mikroskopie, vom englischen **t**ime **r**esolved **p**hotoluminescence) gewählt. Sie bietet über die zeitlich aufgelöste Darstellung der Photolumineszenz eine direkte Abbildung der Entwicklung der räumlichen

Verteilung photogenerierter Exzitonen mit einem Auflösungsvermögen in der Größenordnung weniger Picosekunden.

An dieser Stelle soll betont werden, dass der eigenständige Neuaufbau eines vollständig funktionsfähigen und kalibrierten TRPL-Messplatzes vom eingangs leeren optischen Tisch einen signifikanten Anteil der im Rahmen dieser Arbeit getätigten Anstrengungen ausmacht. Diese Anstrengungen stellen die Basis für eine saubere Durchführung der Messreihen und eine sichere Interpretation der erhaltenen Messergebnisse. Neben der Präsentation der Messergebnisse, wird deshalb ein weiterer Fokus dieser Arbeit auf die experimentelle Durchführung sowie die Auswertung der Messergebnisse gelegt. Die eigenständige Programmierung einer einfach zu bedienenden Applikation mithilfe der Software Matlab erlaubt dabei eine automatisierte und deshalb schnelle, aber gleichzeitig flexible Auswertung großer Mengen generierter TRPL-Messdaten. Die resultierenden Messergebnisse bieten einen umfassenden Einblick in die Diffusion und Rekombinationsdynamik photogenerierter Exzitonen in verschiedenen TMDC-Materialien unter Auflösung interessanter nicht-linearer Effekte in Abhängigkeit der injizierten Exzitonendichte. Die Präsentation der Messergebnisse wird anhand von zwei sich voneinander unterscheidenden im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Probensystemen aufgeteilt:

Der erste Teil befasst sich mit der Untersuchung sogenannter *direkt-exfolierter* Monolagen, welche direkt auf industriell verfügbare Silizium-Siliziumdioxid(SiO_2/Si)-Substrate transferiert werden. Die relativ einfache Herstellungsmethode in Verbindung mit einem hohen optischen Kontrast der Monolagen zum SiO_2/Si -Substrat bietet einen schnellen experimentellen Zugang zur Bestimmung exzitonischer Eigenschaften.

Hierbei ist jedoch zu betonen, dass die Eigenschaften von Exzitonen in TMDC-Monolagen aufgrund der großen Kontaktfläche zur unmittelbaren Umgebung der Monolagen entscheidend von der herrschenden Umgebungsunordnung geprägt werden [52]. Direkt-exfolierte Monolagen stellen deshalb bedingt durch mögliche Rauigkeiten des Substrats und Adsorbatbildung an der Kontaktfläche zur umgebenen Luft ein mikroskopisch schwer zu kalkulierendes Materialsystem dar, dessen Eigenschaften erwartungsgemäß stark von der umgebenen Unordnung abhängen.

Auf Basis einer erfolgreichen Anwendung bei Graphen [53] hat sich die Verkapselung einzelner TMDC-Monolagen zwischen zwei dünnen Schichten elektrisch isolierendem hexagonalen Bornitrids (hBN) in eine vielversprechende Technik zur Unterdrückung der Umgebungsunordnung entwickelt [20, 54–57]. Dies ermöglicht einen direkten Zugang vieler inhärenter Eigenschaften von TMDC-Monolagen, wie die Auflösung der strahlenden Verbreiterung optischer Übergänge, eine zuverlässige Identifizierung exzitonischer Verbindungen und deren Verhalten, sowie einer hohen elektronischen Beweglichkeit. Die somit offenkundigen Vorteile dieses Materialsystems in Verbindung mit großen Fortschritten bei der Herstellung verkapselter Monolagen motivieren eine ausführliche Untersuchung des exzitonischen Ausbreitungsverhaltens, jenseits anfänglicher Berichte über effektive Diffusion

in verkapselten WS_2 und WSe_2 -Monolagen [39, 46]. Die Anwendung räumlich aufgelöste TRPL-Mikroskopie verspricht dabei einen direkten Zugang zur Physik hoch beweglicher Exzitonen in atomar dünnen Halbleitermaterialien unter Eliminierung des Einflusses von Umgebungsinhomogenitäten. Die Präsentation der Messergebnisse stellt den zweiten Ergebnisteil dieser Arbeit.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Kapitel 2 bietet einen Überblick grundlegender Eigenschaften von TMDCs. Dies umfasst vor allem die Bandstruktur, die Eigenschaften der Exzitonen sowie die von ihnen dominierten optischen Eigenschaften von TMDC-Monolagen.

Das 3. Kapitel gibt eine kurze Erläuterung des Begriffs Diffusion und präsentiert anschließend 4 Modelle, welche als theoretische Grundlage zur Beschreibung der diffusiven Ausbreitung in TMDC-Monolagen dienen werden.

Kapitel 4 präsentiert zunächst die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten experimentellen Techniken. Dies beinhaltet die Vorstellung des spektroskopischen Messplatzes, der Probenherstellung, der Probencharakterisierung sowie der TRPL-Mikroskopie als Kernmethode zur Auflösung exzitonischer Dynamiken in TRPL-Monolagen. Anschließend wird anhand erster experimenteller Daten erläutert, wie aus der Photolumineszenz ein Diffusionskoeffizient, eine monomolekulare Zerfallszeit sowie ein Auger-Koeffizient bestimmt werden kann.

Kapitel 5 präsentiert eine ausführliche Untersuchung des exzitonischen Ausbreitungsverhaltens in direkt-exfolierten TMDC-Monolagen mittels TRPL-Mikroskopie unter Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten durch Variation der injizierten Exzitonendichte. Ein Vergleich mit theoretischen Ansätzen ermöglicht eine Quantifizierung des exzitonischen Ausbreitungsverhaltens sowie eine Identifizierung der physikalischen Ursachen der beobachteten Effekte.

In Kapitel 6 werden die experimentellen Ergebnisse der in hBN verkapselten Proben dargestellt. Die TRPL-Mikroskopie bietet dabei einen direkten Zugang zur Auflösung des Einflusses einer homogenen Umgebung und somit unterdrückter Umgebungsunordnung auf die Beweglichkeit und die Zerfallsprozesse von Exzitonen.

In Kapitel 7 werden die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst und darauf aufbauend ein Ausblick auf mögliche zukünftige Vertiefungen der betrachteten Forschungsthematik gegeben.

Kapitel 2

Fundamentale Eigenschaften von TMDCs

Dieses Kapitel bietet einen Überblick der für das Verständnis dieser Arbeit hilfreichen, fundamentalen Eigenschaften von Übergangsmetalldichalkogeniden (TMDCs). In Abschnitt 2.1 wird zunächst die Kristallstruktur von TMDCs dargestellt. Darauf folgt die elektronische Bandstruktur mit besonderem Fokus auf die Entwicklung vom indirekten Halbleiter eines Volumenkristalls zum direkten Halbleiter im Grenzfall einzelner, isolierter TMDC-Monolagen. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen freien Elektron-Loch-Paaren bewirkt dabei die Formation räumlich gebundener Elektron-Loch-Paare, sogenannter Exzitonen, welche aufgrund des Einschlusses in den zwei Dimensionen der Monolage selbst unter atmosphärischen Bedingungen eine hohe thermodynamische Stabilität aufweisen. Ihre energetischen Zustände werden in Abschnitt 2.3 behandelt. Aufgrund ihrer stark ausgeprägten Licht-Materie-Kopplung dominieren Exzitonen die optischen Eigenschaften von TMDC-Monolagen, welche in Abschnitt 2.4 präsentiert werden, und bieten so einen vielversprechenden Zugang zur Erforschung von zweidimensionalem Transport optisch angeregter Ladungsträger.

2.1 Kristallstruktur

Übergangsmetalldichalkogenide (TMDCs) sind eine Materialklasse, die durch die stöchiometrische Formel MX_2 , wobei M für ein Übergangsmetall aus den Gruppen IV, V oder VI des Periodensystems und X für ein Chalkogen steht, beschrieben wird. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf TMDC-Materialen, bei denen das Übergangsmetall entweder Molybdän (Mo) oder Wolfram (W) aus Gruppe VI ist, während das Chalkogen entweder Schwefel (S) oder Selen (Se) entspricht. Bei den resultierenden vier Materialien, MoS_2 , MoSe_2 , WS_2

und WSe_2 , handelt es sich um Halbleiter und um die am ausführlichsten untersuchten Materialien der TMDC-Klasse [16]. Bei nachfolgender Erwähnung des Begriffs *TMDCs* werden deshalb lediglich die vier soeben erwähnten Materialien impliziert.

Die Kristallstruktur dieser TMDCs ist bereits seit vielen Jahrzehnten bekannt, nachdem bereits im Jahre 1923 zum ersten mal von Linus Pauling über die Struktur von MoS_2 berichtet wurde [58]. In Hinblick auf ihre kristalline Bindung gehören TMDCs zu den sogenannten van-der-Waals-Kristallen, die, wie beispielsweise auch Graphit, aus einzelnen, geschichteten, atomar dicken Lagen bestehen, die durch relativ schwache van-der-Waals-Kräfte aneinander gebunden sind. Innerhalb einer einzelnen Lage jedoch sind die Atome durch relativ starke, kovalente Kräfte gebunden und bilden dort ein hexagonales Kristallgitter [59–61]. Abbildung 2.1(a) zeigt die Draufsicht einer einzelnen Lage mit dem, soeben erwähnten, hexagonalen Kristallgitter. Der Gitterabstand zwischen Atomen gleicher Sorte beträgt ungefähr $3,1\text{--}3,3 \text{ \AA}$ [62]. Abbildung 2.1(b) zeigt die Seitenansicht von drei aufeinander gestapelten Lagen, wodurch zunächst ersichtlich wird, dass eine einzelne TMDC-Lage aus einer Lage Übergangsmetallatome besteht, die auf beiden Seiten von jeweils einer Lage Chalkogenatomen umgeben ist. Die Dicke einer einzelnen TMDC-Lage entspricht etwa 6 \AA [62]. Die Periodizität des Lagengitters kann durch die in Abbildung 2.1(c) schematisch dargestellte trigonal-prismatische Einheitszelle beschrieben werden, dessen laterale Ausdehnung durch die rote Raute in Abbildung 2.1(a) angedeutet wird. Die kovalente Bindung in lateraler Richtung wird darin durch die d-Orbitale des Übergangsmetallatoms mit den p-Orbitalen der sechs umgebenden Chalkogenatomen gewährleistet. Außerdem wird bei der Betrachtung der in Abbildung 2.1(c) dargestellten Einheitszelle ersichtlich, dass eine einzelne, isolierte Monolage kein Inversionszentrum besitzt [63, 64], mit weitreichenden Folgen für die elektronische Bandstruktur von TMDC-Monlagen, was im hierauf folgenden Abschnitt ausführlicher diskutiert wird. Die Kristallstruktur befindet sich somit in einer dreifachen Rotationssymmetrie, die durch die Punktgruppe D_{3h} beschrieben wird [65].

Die in Abbildung 2.1(b) dargestellte Stapelung der drei TMDC-Lagen entspricht dem sogenannten 2H-Stapeltyp, in welcher die meisten TMDC-Volumenkristalle vorgefunden werden können [66] und die letztlich auch als thermodynamisch stabilste Phase gilt [67]. Die benachbarten Lagen sind dabei um 60° zueinander gedreht. Wie anhand der rot gestrichelten Linie in Abbildung 2.1(b) angedeutet wird, befinden sich somit die Metallatome einer Lage genau auf einer senkrechten Linie mit den Chalkogenatomen der benachbarten Lagen. Diese Anordnung führt im Grenzfall unendlich vieler Lagen des Volumenkristalls sowie im Falle einer beliebigen, geraden Anzahl aufeinander geschichteter Lagen zu einem Inversionszentrum genau zwischen den beiden mittleren Lagen. Die Punktgruppe der zugehörigen sechsfachen Rotationssymmetrie lautet D_{6h} [62].

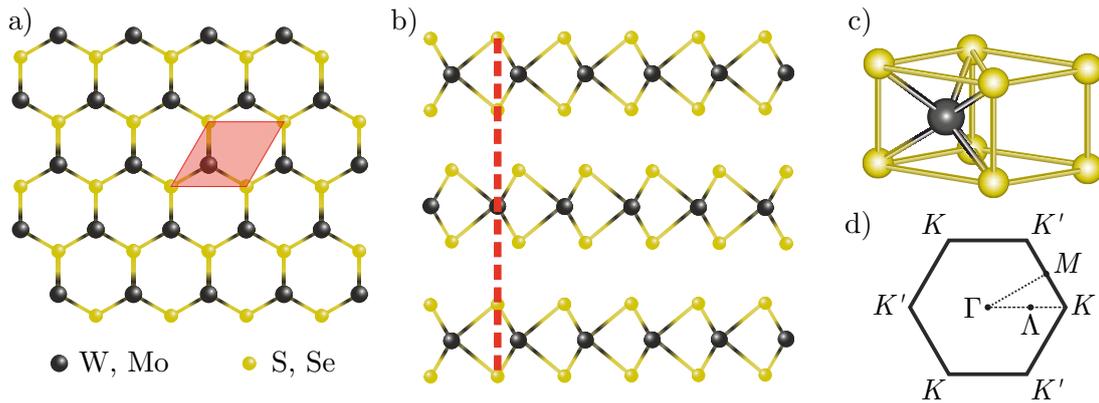


Abb. 2.1: (a) Draufsicht einer einzelnen TMDC-Lage, wobei Übergangsmetalle durch schwarze und Chalkogenatome durch gelbe Kugeln markiert sind. Die rot schattierte Raute deutet die laterale Ausdehnung der in (c) gezeigten Einheitszelle an. (b) Seitenansicht von drei TMDC-Lagen im 2H-Stapeltyp. Die rot gestrichelte Hilfslinie deutet auf die zugehörige, atomare Anordnung benachbarter Lagen. (c) Schematische Darstellung der trigonal-prismatischen Einheitszelle. (d) Hexagonale 1. Brillouinzone einer TMDC-Monolage, inklusive der Symmetriepunkte Γ , Λ , M sowie der jeweils drei K - bzw. K' -Punkte in den Ecken der Brillouinzone.

2.2 Elektronische Bandstruktur

Sowohl die optischen Eigenschaften von Halbleitern als auch die damit verknüpften Eigenschaften ihrer Ladungsträger lassen sich durch die Betrachtung der zugrundeliegenden elektronischen Bandstruktur erklären. Die Basis hierfür liefert das reziproke Gitter, welches die Periodizität des Kristallgitters im sogenannten Impulsraum darstellt und in Abschnitt 2.2.1 für TMDCs beschrieben wird. Abschnitt 2.2.2 beinhaltet allgemeine Erläuterungen hinsichtlich der Bandstruktur in Halbleitern, welche zum weiteren Verständnis der elektro-optischen Eigenschaften von TMDCs hilfreich sind. Abschnitt 2.2.3 illustriert die Bandstruktur von TMDCs mit besonderem Fokus auf den Übergang zum direkten Halbleiter im Grenzfalle einer Monolage. In Abschnitt 2.2.4 wird schließlich der Einfluss der Spin-Orbit-Wechselwirkung auf die Bandstruktur von TMDC-Monolagen beschrieben.

2.2.1 Reziprokes Gitter

Mittels Fourier-Transformation kann die, im vorangehenden Abschnitt besprochene, periodische Geometrie im Realraum des Halbleiters in den sogenannten reziproken Raum überführt werden. Die Raum-definierende Koordinate ist dabei der Wellenvektor \mathbf{k} . Da der Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ eines Teilchens über das Plancksche Wirkungsquantum \hbar direkt mit dem Wellenvektor verknüpft ist, wird der reziproke Raum häufig auch als *Impulsraum* bezeichnet. Die resultierende Periodizität des Kristallgitters im Impulsraum wird vollständig durch die sogenannte 1. Brillouinzone charakterisiert. Die Brillouinzone von zweidimen-

sionalen TMDC-Monolagen ist in Abbildung 2.1(d) dargestellt und lässt ebenfalls eine hexagonale Form erkennen. Mit eingezeichnet sind die für die Beschreibung der elektronischen Bandstruktur relevanten Symmetrie-Punkte, wie die K -Punkte an den Ecken der Brillouinzone, dem Γ -Punkte im Zentrum der Brillouinzone und den Λ -Punkten auf 0,55-facher Distanz zwischen Γ und K . Die Geometrie der Brillouinzone lässt zunächst eine Sechsfach-Symmetrie mit dem Γ -Punkt als Rotationszentrum erkennen. Das fehlende Inversionszentrum einer einzelnen Monolage führt jedoch, unter Berücksichtigung der Zeitumkehrsymmetrie, zu einer Unterscheidung von sich gegenüberliegenden Punkten in der Brillouinzone durch den sogenannten Valley-Index $\tau_V = \pm 1$ und somit zu einer Reduktion auf eine Dreifach-Symmetrie. Je nach zugehörigem Valley-Index wird die Bezeichnung der betroffenen Symmetriepunkte häufig mit einem „+“ oder einem „-“ versehen, im Falle der K -Punkte also gemäß K^+ bzw. K^- . Da eine genaue Zuordnung der Valley-Indizes im Rahmen dieser Arbeit nicht notwendig sein wird, wird der dem K -Punkt in der Brillouinzone gegenüberliegende Punkt mit K' bezeichnet.

2.2.2 Einführungen zur elektronischen Bandstruktur

Bei der elektronischen Bandstruktur handelt es sich um die energetische Dispersion $E(\mathbf{k})$ entlang für die Beschreibung der optischen und elektronischen Eigenschaften des Halbleiters relevanter Strecken im Impulsraum. Solch eine Strecke impliziert in der Regel die zuvor besprochenen Symmetriepunkte der Brillouinzone und ist in Abbildung 2.1(d) schematisch eingezeichnet.

Die Bandstruktur kann als Konsequenz der Überlagerung der atomaren Orbitale des Halbleiterkristalls verstanden und mithilfe von theoretischen Modellen, wie Dichtefunktionaltheorie [68, 69], dem Tight-Binding-Verfahren [70] oder der $k \cdot p$ -Störungstheorie [71] berechnet werden. Experimentell ist sie im besonderen Maße über die sogenannte Winkel-aufgelöste Photoelektronen-Spektroskopie (ARPES, vom englischen **angle resolved photo-electron spectroscopy**) zugänglich [72, 73].

Von besonderem Interesse ist die Dispersion des Valenzbandes, also dem höchsten mit Elektronen besetzten Energieband, und die des Leitungsbandes, dem energetisch nächsthöheren Band. Im Falle eines Halbleiters sind am Temperaturnullpunkt alle elektronischen Zustände im Valenzband besetzt, die Leitungsbandzustände hingegen sämtlich unbesetzt. Valenz- und Leitungsband weisen an einigen Stellen im Impulsraum lokale Maxima bzw. Minima auf, die in der Fachliteratur auch als *Valleys* (englisch für *Täler*) bezeichnet werden. Zwischen dem absoluten Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum existiert die sogenannte energetische Bandlücke E_G , einem energetischen Bereich, in dem keine elektronischen Zustände erlaubt sind und bei Halbleitern eine Ausdehnung von bis zu 3 eV aufweist. Um im Halbleiter leitfähige Elektronen zu generieren, müssen letztere deshalb

unter Aufbringung einer Energie, die größer ist als die Bandlücke, in das Leitungsband überführt werden.

Im Falle eines *direkten* Halbleiters befinden sich das globale Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum an der selben Stelle im Impulsraum. Aufgrund des im Vergleich zur Ausbreitung einer typischen Brillouinzone vernachlässigbaren Impulses von Photonen und ihrer somit quasi-senkrechten Dispersion lassen sich im Falle direkter Halbleiter leitfähige Ladungsträger sehr effizient über die optische Anregung durch Photonen mit einer Energie von $E_{\text{Photon}} \geq E_G$ generieren. Das in das Leitungsband gehobene Elektron hinterlässt dabei einen leeren Zustand im Valenzband, ein sogenanntes *Loch*, welches sich wie ein positiv geladenes Teilchen verhält und somit ebenfalls zur Leitfähigkeit des Halbleiters beiträgt. Die Elektron- und Lochzustände lassen sich mithilfe von Blochfunktionen gemäß $|e\rangle = |s_e, \tau_e, \mathbf{k}_e\rangle$ bzw. $|h\rangle = |s_h, \tau_h, \mathbf{k}_h\rangle$ beschreiben, wobei $s_{e,h}$ dem Spinzustand, $\tau_{e,h}$ dem Valley-Index und $\mathbf{k}_{e,h}$ dem Wellenvektor des jeweiligen Ladungsträgers entspricht [74]. Letztere sind dabei aufgrund von Spin-, Energie- und Impulserhaltung bei der photonischen Erzeugung miteinander verknüpft. So gilt grundsätzlich $s_e = -s_h$, $\tau_e = -\tau_h$ und $\mathbf{k}_e = \mathbf{q}_{\parallel} - \mathbf{k}_h$, wobei \mathbf{q}_{\parallel} der Projektion des Wellenvektors des Photons innerhalb der Monolagen-Ebene entspricht. Aufgrund dieser Verknüpfung wird bei der Betrachtung des Leitungsbandelektrons und des zugehörigen Lochs im Valenzband von einem *Elektron-Loch-Paar* gesprochen.

Davon abgesehen können sich Elektron und Loch jedoch unabhängig von einander quasi-frei durch den Kristall bewegen. Der Verlauf der Bandstruktur in der unmittelbaren Umgebung eines lokalen Valenzbandmaximums und Leitungsbandminimums lässt sich in der Regel durch eine Parabel-förmige Dispersion $E \sim \mathbf{k}^2$ annähern. In diesem Fall kann die Bewegung von Elektron und Loch durch die sogenannte *Effektive-Massen-Näherung* beschrieben werden, wodurch dem Elektron bzw. dem Loch eine effektive Masse m_e^* bzw. m_h^* zugeordnet werden kann. Demnach verhält sich das jeweilige Teilchen im periodischen Potential des Kristalls wie ein identisches Teilchen mit der Masse $m = m^*$ im Vakuum. Der Betrag und das Vorzeichen von m_e^* bzw. m_h^* richtet sich nach dem inversen Wert der Krümmung der parabolischen Dispersion in der direkten Umgebung der jeweiligen Leitungsband- bzw. Valenzbandextrema.

2.2.3 Übergang von TMDCs zum direkten Halbleiter

Die ersten erfolgreichen Bestrebungen die elektronische Bandstruktur von dreidimensionalen TMDCs zu berechnen, reichen bis in die 1970er-Jahre zurück. Die Berechnungen bestätigten TMDCs als indirekten Halbleiter mit einem globalen Valenzbandmaximum am Γ -Punkt und dem Leitungsbandminimum am Q -Punkt [75–77], dem Analogon des

Volumenkristalls zum Λ -Punkt der zweidimensionalen Monolage. Da letztere bis zur erfolgreichen Exfoliation von Graphen im Jahre 2004 [12] als thermodynamisch instabil galten, dauerte es bis ins Jahr 2009 bis TMDC-Monolagen erstmalig als direkte Halbleiter vorhergesagt wurden [78], was anschließend von einer Vielzahl weiterer Arbeiten experimentell und rechnerisch verifiziert werden konnte [14, 15, 68, 79–81]. Abbildung 2.2 zeigt die Entwicklung der Bandstruktur des Volumenkristalls als indirekter Halbleiter in einen direkten Halbleiter im Grenzfalle einer einzelnen, isolierten Monolage für die beiden exemplarischen Materialien MoS₂ und WS₂. Die Reduktion der Lagenanzahl führt demnach zu einer Anhebung des indirekten Γ - Q -Bandübergangs, während der direkte K - K -Übergang praktisch konstant bleibt, sodass schließlich im Grenzfalle der atomar dicken Monolage der K - K -Übergang einen kleineren Energiebetrag aufweist als der Γ - Λ -Bandübergang [68]. Die Ursache hierfür lässt sich in den orbitalen Beiträgen der atomaren Wellenfunktionen zur Bandstruktur der betrachteten Zustände finden. Während diese Beiträge in der Regel aus einer Mixtur einer Vielzahl verschiedener atomarer Orbitale bestehen, sind sie in den Symmetriepunkten der Brillouinzone hingegen definierter. So dominieren im Γ -Punkt des Valenzbandes die Beiträge der p_z -Orbitale der Chalkogen-Atome, im Q - bzw. Λ -Punkt

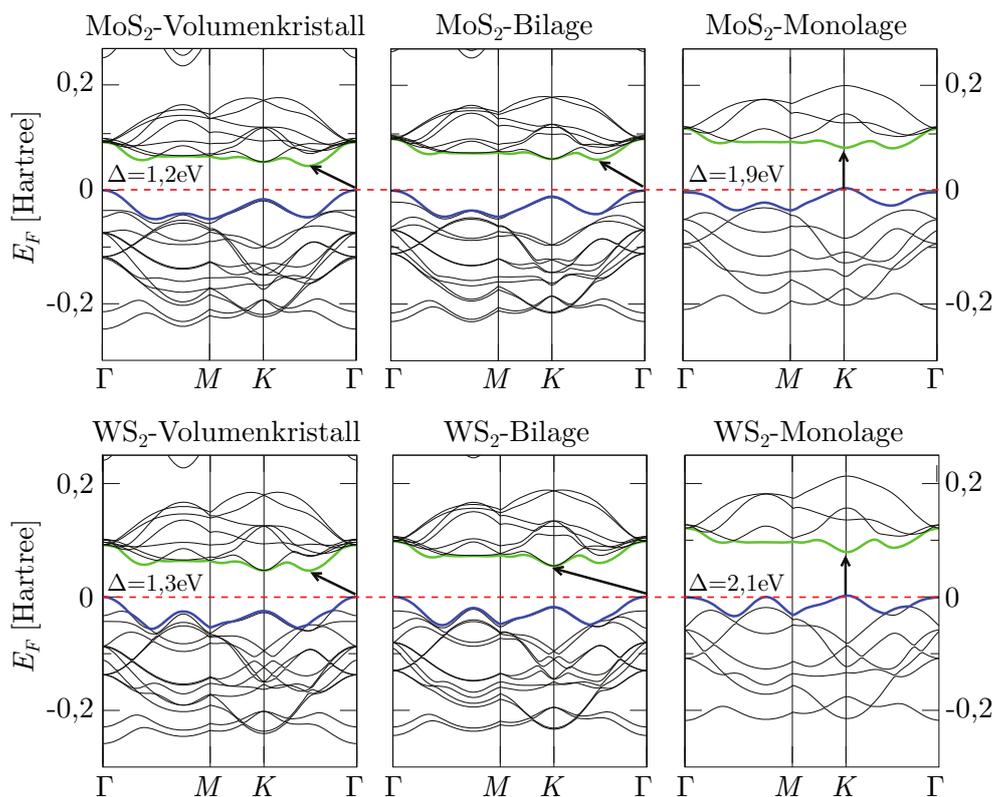


Abb. 2.2: Mittels DFT berechnete elektronische Bandstruktur von MoS₂ und WS₂ als Volumenmaterial, Doppellage und Monolage. Das höchstliegende Valenzband und das niedrigstliegende Leitungsband ist blau bzw. grün markiert. Die Pfeile verbinden die Positionen im Impulsraum mit der kleinsten Bandlücke der jeweiligen Bandkonfiguration. Der Betrag der Bandlücke ist für die Fälle des Volumenmaterials und der Monolage durch Δ angegeben. Abbildung verändert nach Ref. 68.

des Leitungsbandes liefern die p_x und p_y -Orbitale einen wichtigen Beitrag. Diese Orbitale befinden sich sämtlich an der Grenzfläche der Monolage und können deshalb sehr effizient mit den orbitalen Beiträgen benachbarter Monolagen in eine energetisch günstigere Hybridisierung übergehen. Die Isolation einer einzelnen Monolage führt demnach zu einer Erhöhung der Bandenergie an besagten Punkten im Impulsraum. Die K -Zustände hingegen werden größtenteils durch die hybridisierten und stark innerhalb der Monolagenebene lokalisierten $d_{x^2-y^2} \pm id_{xy}$ -Orbitale der Übergangsmetall-Atome bestimmt und verhalten sich somit annähernd unabhängig von der Anzahl angrenzender Lagen [68, 71, 82].

2.2.4 Spin-Orbit-Aufspaltung und Spin-Valley-Kopplung

Der Beitrag der d -Orbitale der Übergangsmetall-Atome zu den elektronischen Zuständen des K -Valleys beinhaltet weitere, sehr interessante Konsequenzen für die dortige Bandstruktur und die damit eng verknüpften, optischen Eigenschaften von TMDC-Monolagen. Die relativ hohe Massen der Übergangsmetall-Atome und die damit verbundenen hohen Ordnungszahlen von $Z = 42$ eines Molybden- und $Z = 72$ eines Wolfram-Atoms führen zu einer hohen Spin-Orbit-Wechselwirkung [27, 82, 83]. In Kombination mit dem vorliegenden Fall eines Kristalls mit fehlender Inversionssymmetrie bedeutet dies eine Aufhebung der sogenannten Kramer-Entartung, $E_{\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{\downarrow}(\mathbf{k})$, und somit zu einer energetischen Auftrennung von Valenz- und Leitungsband im K -Valley in jeweils zwei für die Spinzustände \uparrow und \downarrow charakteristischen Bänder [27, 84]. Die resultierende energetische Spin-Orbit-Aufspaltung Δ^{SOC} skaliert, gemäß der aus der Atomphysik bekannten Näherung, mit $\propto Z^4$ und erreicht deshalb Werte von mehr als 400 meV in WX_2 - und etwa 200 meV in MoX_2 -Monolagen [73, 82, 85, 86].

Abbildung 2.3(a) zeigt die unter Berücksichtigung von Spin-Orbit-Wechselwirkung berechnete Bandstruktur von WS_2 , als exemplarisches TMDC-Material. Aufgrund unterschiedlicher Beiträge der d -Orbitale der Übergangsmetall-Atome in Valenz- und Leitungsband des K -Valleys beträgt die Spin-Orbit-Aufspaltung des Valenzbandes im Falle von WS_2 $\Delta_{\text{VB}}^{\text{SOC}} \approx 430$ meV [87], während für das Leitungsband eine Größenordnung von $\Delta_{\text{LB}}^{\text{SOC}} \approx 30$ meV berechnet wurde [70, 71].

Abbildung 2.3(b) zeigt eine schematische Darstellung des in (a) markierten Ausschnitts aus dem K -Valley, sowohl für WX_2 als auch für MoX_2 . Hieraus wird ersichtlich, dass im Falle von MoX_2 unterschiedliche effektive Massen der beiden Spin-aufgetrennten Leitungsbander zu einem Kreuzen der beiden Bänder im Impulsraum führt, sodass die Spin-Orbit-Aufspaltung des Leitungsbandes am K -Punkt in Mo-basierten TMDCs schließlich ein umgekehrtes Vorzeichen besitzt [70, 71]. Unter Berücksichtigung von Spinerhaltung bei einem optischen Übergang eines Leitungsbandelektrons in das obere Spin-aufgetrennte Valenzband unter Emission eines Photons, ist in MoX_2 demnach der energetisch niedrigere

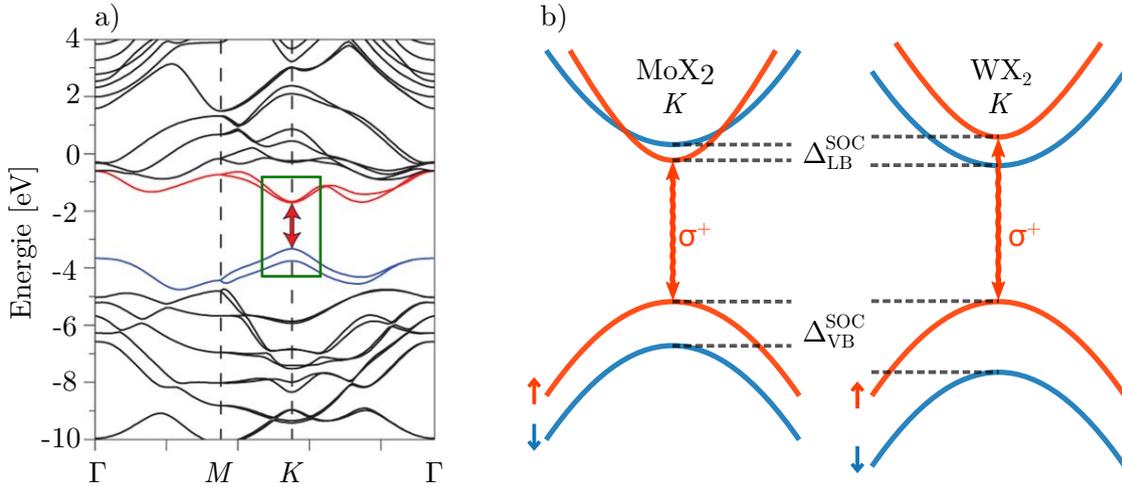


Abb. 2.3: (a) Ab initio berechnete elektronische Bandstruktur einer WS_2 -Monolage unter Berücksichtigung von Spin-Orbit-Wechselwirkung. Die relevanten Valenz- und Leitungsbänder sind in blauer bzw. roter Farbe markiert. Der rote Pfeil deutet den direkten Bandübergang im K -Punkt an. Verändert aus Ref. 90 (b) Vergrößerte, schematische Darstellung des durch das grüne Rechteck in (a) markierten Bereichs in unmittelbarer Umgebung des direkten Bandübergangs im K -Punkt sowohl für Molybden-basierte (linke Hälfte) als auch für Wolfram-basierte (rechte Hälfte) TMDC-Monolagen. $\Delta_{\text{VB}}^{\text{SOC}}$ und $\Delta_{\text{LB}}^{\text{SOC}}$ beschreiben den Betrag der energetischen Spin-Orbit Auftrennung im Valenzband bzw. Leitungsband zwischen Bändern verschiedener Spinkonfiguration. Letztere sind durch ihre charakteristische Farbe (rot bzw. blau) gekennzeichnet. Die roten Pfeile deuten den energetisch niedrigsten optischen Übergang an. Aufgrund der herrschenden Spin-Valley-Kopplung kann dieser im K -Punkt gezielt durch rechts-drehend zirkular polarisierte (σ^+), im K' -Punkt hingegen durch links-drehend zirkular polarisierte (σ^-) Photonen adressiert werden.

Übergang der erlaubte, bei WX_2 hingegen der höhere. Dieser Umstand konnte insbesondere durch die Auflösung von dunklen Zuständen [88] im planaren Magnetfeld sowie durch z-polarisierte Detektion [89] bestätigt werden.

Die soeben beschriebene Spin-Orbit-Aufspaltung in TMDC-Monolagen führt in Kombination mit der Zeitumkehrsymmetrie zu einem weiteren, interessanten Kopplungseffekt, der sogenannten *Spin-Valley-Kopplung*. Aus der Forderung $E_{\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{\downarrow}(\mathbf{k})$ der Zeitumkehrsymmetrie lässt sich nicht nur eine energetische Entartung zwischen den K -Valleys und den in der Brillouinzone gegenüberliegenden K' -Valleys (siehe Abbildung 2.1 auf S. 9) ableiten, sondern auch ein umgekehrtes Vorzeichen in Hinblick auf die Spin-Orbit-Aufspaltung. Dies resultiert in einer strengen Kopplung des Valley-Indizes τ_V mit dem Spinindex s eines Bandes. Wie anhand der roten Pfeile bereits in Abbildung 2.3(b) angedeutet, lassen sich so über die resonante Anregung mit rechts-drehenden (σ^+) bzw. links-drehenden (σ^-) zirkular polarisiertem Licht gezielt elektronische Zustände im K -Valley bzw. im K' -Valley adressieren [26–28, 64, 83, 91]. Die Polarisationslebenszeit entsprechend angeregter Elektron-Loch-Paare befindet sich aufgrund einer effektiven Austauschwechselwirkung in der Größenordnung weniger Picosekunden [92–94].

2.3 Exzitonen in TMDCs

Im vorangehenden Abschnitt wurde die Dispersion von Elektron-Loch-Paaren anhand der Bandstruktur innerhalb der Einteilchen-Näherung erläutert. Für eine genauere Beschreibung, insbesondere der optischen Eigenschaften von TMDC-Monolagen, ist jedoch eine Miteinbeziehung der zwischen dem Elektron und dem Loch eines Elektron-Loch-Paares herrschenden Coulomb-Wechselwirkung essentiell. Letztere führt durch ihre attraktive Wirkung zu einer räumlichen Korrelation der beteiligten Ladungsträger. Das resultierende Quasiteilchen wird *Exziton* genannt [17, 95].

2.3.1 Grundlagen

Je nach Ausmaß der räumlichen Ausdehnung eines Exzitons und zugehöriger Bindungsenergie, lassen sich Exzitonen grundsätzlich in zwei Grenzfälle einteilen.

Sogenannte *Frenkel-Exzitonen* sind im Realraum stark lokalisiert und weisen eine Ausdehnung in der Größenordnung der Gitterkonstante auf, bei gleichzeitig relativ hoher Bindungsenergien in der Größenordnung von 0,1–1 eV. Frenkel-Exzitonen lassen sich in Materialien mit niedriger dielektrischer Konstante, wie beispielsweise molekularen Kristallen finden. Auf der anderen Seite lassen sich sogenannte *Wannier-Mott-Exzitonen* eher in Materialien finden, wo eine hohe dielektrische Abschirmung herrscht, beispielsweise in anorganischen Halbleitern wie GaAs [96, 97]. Mit einer Bindungsenergie in einer Größenordnung von 0,01–0,1 eV [98, 99] und einer räumlichen Ausdehnung über viele Gitterzellen, handelt es sich hierbei um ein schwach gebundenes Quasiteilchen, welches sich quasi-frei durch den Kristall bewegen kann. Aus diesem Grunde lässt sich für Wannier-Mott-Exzitonen, wie bei den freien Elektron-Loch-Paaren, oftmals eine Effektive-Massen-Näherung anwenden, sodass sich dessen Energiezustände mithilfe eines modifizierten Wasserstoff-Modells beschreiben lassen. Wie nachfolgend noch ausführlicher diskutiert wird, handelt es sich bei den Exzitonen in TMDC-Monolagen um eine Kombination beider Exzitonarten, da sich Bindungsenergien in Höhe von mehreren 100 meV bestimmen lassen und sich gleichzeitig eine räumliche Ausdehnung über mehrere Gitterzellen sowie ein Auftreten von energetischen Zuständen, die einer Rydberg-Serie ähneln, finden lassen. Die meisten exzitonischen Eigenschaften lassen sich dabei jedoch durch das Wannier-Mott-Bild erklären [16].

Abbildung 2.4(a) zeigt eine schematische Darstellung eines Exzitons innerhalb der Monolagen-Ebene mit einer räumlichen Ausdehnung über mehrere Gitterabstände. Wie in Abbildung 2.4(b) anhand der parabolischen Dispersion eines direkten Halbleiters illustriert wird, führt die Coulomb-Wechselwirkung im Einteilchenbild zu einer Differenz zwi-

schen der Zustandsenergie eines Exzitons und der eines freien Elektron-Loch-Paares um den Betrag der Bindungsenergie E_B . In Hinblick auf die strahlende Rekombination eines Exzitons entspricht die Energie der optischen Bandlücke deshalb nicht mehr der energetischen Bandlücke E_G freier Ladungsträger, sondern es gilt $E_G = E_{opt} - E_B$. Hierbei ist zu betonen, dass die von der Coulomb-Wechselwirkung ausgehenden repulsiven Kräfte zwischen den Elektronen zusätzlich zu einer energetischen Anhebung der Zustände um den Betrag der sogenannten Selbstenergie führt. Da letztere bei TMDC-Monolagen einen annähernd gleichen Betrag aufweist wie der durch attraktive Coulomb-Wechselwirkung entstehenden Bindungsenergie, bleibt der Wert der optischen Bandlücke E_{opt} von der Coulomb-Wechselwirkung weitestgehend unberührt. [16]

Die Darstellung eines exzitonsischen Zustandes im Einteilchenbild aus Abbildung 2.4(b) dient lediglich der besseren Veranschaulichung, da es sich, streng genommen, um einen Zweiteilchenzustand mit eigener Dispersion handelt. Durch die räumliche Bindung des Elektron-Loch-Paares lässt sich ein exzitonsischer Wellenvektor $\mathbf{K}_X = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$ definieren, der wiederum den Impuls des Massenschwerpunktes des Elektron-Loch-Paares beschreibt. Im Falle einer resonanten Anregung eines Exzitons über ein Photon mit $E_{\text{Photon}} = E_{opt}$ gilt aufgrund von Impulserhaltung $\mathbf{K}_X = \mathbf{q}_{\parallel}$, mit \mathbf{q}_{\parallel} als Projektion des Wellenvektors des Photons innerhalb der Monolagenebene. Ebenso lässt sich für ein Exziton eine effektive Masse $M_X = m_e^* + m_h^*$ definieren, womit sich seine Bewegung im periodischen Potential der TMDC-Monolage beschreiben lässt.

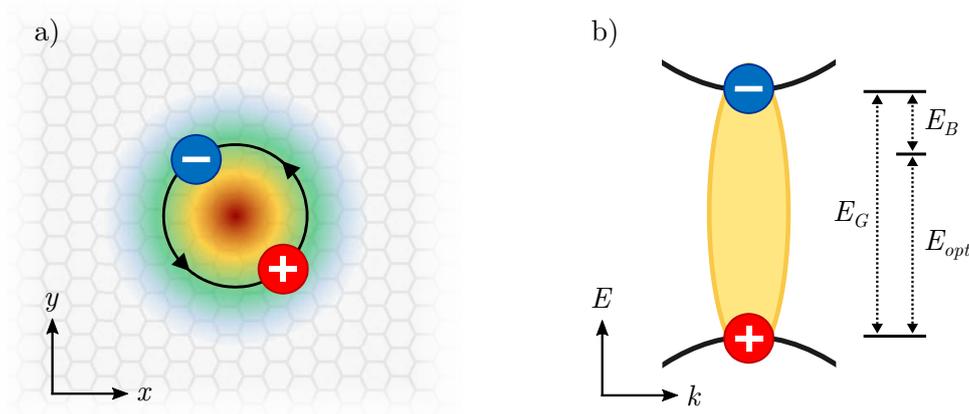


Abb. 2.4: (a) Schematische Illustrations eines Wannier-Mott-Exzitons im Ortsraum, mit einer farblich angedeuteten lokalen Aufenthaltswahrscheinlichkeit über mehrere Einheitszellen. Bearbeitet aus Ref. 16. (b) Schematische Darstellung eines Exzitons im Impulsraum eines direkten Halbleiters im elektronischen Einteilchenbild. Die optische Bandlücke E_{opt} ergibt sich aus der Subtraktion der Bindungsenergie E_B von der Bandlücke freier Elektron-Loch-Paare E_G .

2.3.2 Energiezustände und Bindungsenergie

Mithilfe einer Vielzahl verschiedener experimenteller Techniken, wie Linearer Reflexionspektroskopie [19], Rastertunnelspektroskopie [100] oder Magneto-Reflexionsspektroskopie [101] konnten bereits hohe Bindungsenergien von Exzitonen in Monolagen typischer TMDC-Materialien wie WS_2 [19, 101, 102], WSe_2 [103, 104], MoS_2 [105, 106], und MoSe_2 [100, 107] nachgewiesen werden. Die experimentell bestimmten Werte von E_B reichen von ungefähr 300 meV bis zu 800 meV und decken sich damit mit den Ergebnissen einer großen Bandbreite theoretischer Berechnungen [85, 108–112]. Während solch hohe Bindungsenergien zunächst Frenkel-artige Exzitonen vermuten lassen, wurde jedoch gezeigt, dass Exzitonen in TMDC-Monolagen eine räumliche Ausdehnung von mehreren Nanometern aufweisen [19, 20, 101, 113], bei einem typischen Exziton-Bohr-Radius von $a_B \sim 1 \text{ nm}$ [113–115]. Die Anwendbarkeit des Wannier-Mott-Bildes zur Beschreibung von Exzitonen in TMDC-Monolagen manifestierte sich nicht zuletzt durch die Anwendbarkeit der Effektiven-Massen-Näherung und der damit verbundenen Beobachtung von optischen Resonanzzuständen, die auf eine Wasserstoffmodell-ähnliche, energetische Anordnung von exzitonischen Zuständen schließen lässt [19, 103, 116]. Letztere werden dabei, analog zum Wasserstoffatom, durch ihre prinzipielle Quantenzahl $n \in \mathbb{N}$ und magnetische Quantenzahl $m \in \mathbb{Z}$, mit $|m| < n$, charakterisiert. Für $m = 0, \pm 1, \pm 2$ wird dabei für gewöhnlich die bereits vom Wasserstoffatom bekannte Notation s, p, d verwendet. Zwecks einfacher Kommunikation wird der exzitonische Grundzustand für $m = 0$ nachfolgend mit $1s$, die angeregten Zustände entsprechend mit $2s, 3s$, usf. bezeichnet. Nachfolgend wird zunächst der vereinfachte Spezialfall von Exzitonen in einer homogenen Umgebung diskutiert, welcher mithilfe des Wasserstoff-Modells eine analytische und anschauliche Beschreibung exzitonischer Energiezustände erlaubt. Darauf aufbauend wird anschließend die tatsächlich vorliegende Situation einer Monolage im Kontext ihrer dielektrischen Umgebung beleuchtet.

2.3.2.1 Exzitonische Zustände in einer homogenen Umgebung

Eine vereinfachte, energetische Beschreibung von Wannier-Mott-Exzitonen durch solch ein Modell lässt sich, unter Berücksichtigung der effektiven Elektron- und Lochmassen, m_e^* bzw. m_h^* , durch eine einfache Schrödingergleichung für zwei Ladungsträger, die sich im Abstand r zueinander im Coulomb-Potential $V(\mathbf{r})$ befinden, erreichen [17]. Da die Bindungsenergie vor allem durch n gegeben wird und, wie noch ausführlicher beleuchtet wird, das optische Spektrum von TMDC-Monolagen von den s -Zuständen dominiert wird,

lässt sich die Zweiteilchen-Schrödingergleichung für $m = 0$ gemäß

$$\left(\hat{H}_{eff} - E_G\right) \varphi_n(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) - E_G\right] \varphi_n(\mathbf{r}) = E_n \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

verwenden. Hierbei ist \hat{H}_{eff} der effektive Hamilton-Operator, φ_n die einhüllende Wellenfunktion der exzitonischen Wellenfunktion, \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ die reduzierte Exzitonmasse, $\nabla_{\mathbf{r}}$ der Nabla-Operator für die \mathbf{r} -Koordinate und E_n die energetischen Eigenzustände der betrachteten Exzitonen. Die zweidimensionale Lösung von Gleichung 2.1 unter Verwendung des klassischen Coulomb-Potenzials

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2.2)$$

liefert die Exzitonenergie

$$E_X(n, \mathbf{K}_X) = E_G - \underbrace{\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2} \frac{1}{\left(n - \frac{1}{2}\right)^2}}_{E_B} + \underbrace{\frac{\hbar^2 \mathbf{K}_X^2}{2(m_e^* + m_h^*)}}_{\text{Dispersion}}, \quad (2.3)$$

wobei ϵ_0 der Permittivität des Vakuums, ϵ_r der relativen Permittivität der in diesem Fall angenommenen homogenen Umgebung und \mathbf{K}_X dem Wellenvektor des Massenschwerpunkts des Exzitons entspricht [17]. Anhand von Gleichung 2.3 lassen sich bereits zwei Ursachen für die in TMDC-Monolagen beobachteten hohen Bindungsenergien ableiten. Zum einen führt der räumliche Einschluss von Exzitonen in zwei Dimensionen bereits zu einer Erhöhung von E_B um einen Faktor von 4 im Vergleich zum Volumenmaterial [17]. Desweiteren tragen die relativ großen effektiven Massen von Elektronen und Löchern, m_e^* und m_h^* , die am K-Punkt einen Wert in der Größenordnung von $0,5 m_0$ [70] erreichen, direkt zur Erhöhung von E_B bei. Der Wert der energetischen Bandlücke der freien Elektron-Loch-Paare, E_G , ist abhängig vom betrachteten Bandübergang. Wie in Abbildung 2.3(a) (S. 14) zu erkennen war, stehen im K-Punkt grundsätzlich mehrere Energiebänder zur Verfügung. Die einem Bandübergang zugehörigen Exzitonen werden entsprechend nach aufsteigender Exzitonenergie E_X als *A, B, C, ...-Exzitonen* bezeichnet. A- und B-Exziton sind dabei energetisch durch den Betrag der Spin-Orbit-Aufspaltung Δ^{SOC} voneinander getrennt. Die nachfolgenden Ausführungen konzentrieren sich auf die A-Exzitonen.

2.3.2.2 Einfluss der dielektrischen Umgebung auf exzitonische Zustände in TMDC-Monolagen

Für eine korrekte Beschreibung der energetischen Zustände von Exzitonen in TMDC-Monolagen ist es wichtig die reale dielektrische Umgebung der Monolage zu berücksichtigen. Im Falle eines Volumenmaterials führt dessen Polarisierbarkeit, also die Fähigkeit externe, elektrische Felder auszugleichen, zu einer dielektrischen Abschirmung der zwischen den Ladungsträgern herrschenden Coulomb-Kräfte, was wiederum zu einer Abschwächung der exzitonischen Bindungsenergie führt. Die Polarisierbarkeit eines Materials wird durch seine relative Permittivität ε_r quantifiziert, welche bei TMDCs einen relativ hohen Wert von etwa 15 aufweist [117]. Wie in Abbildung 2.5(a) anhand des $1s$ -Zustandes ($n = 1$) schematisch dargestellt wird, verlaufen bei einer zweidimensionalen Monolage, die wegen der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch eines Exzitons bestehenden elektrischen Feldlinien, zu einem Großteil außerhalb der Monolage. Im Falle einer typischen Probengeometrie besteht die direkte Umgebung der Monolage auf der einen Seite aus dem Substrat ($\varepsilon_r \approx 4$ [118]) und auf der anderen Seite aus Luft oder Vakuum ($\varepsilon_r \approx 1$). Die schwächere dielektrische Abschirmung der außerhalb der Monolage verlaufenden Feldlinien führt folglich zu einer weiteren Erhöhung der Bindungsenergie. Dieser Umstand könnte in Gleichung 2.3 prinzipiell durch eine für das untersuchte Materialsystem spezifische Anpassung von ε_r berücksichtigt werden.

Experimentelle Untersuchungen von angeregten Exzitonenzuständen ($n > 1$) zeigen jedoch hinsichtlich ihrer energetischen Positionen signifikante Abweichungen vom einfachen Wasserstoffmodell unter Verwendung des klassischen Coulombpotentials aus Gleichung 2.2 [19, 103, 105, 116]. Die Ursache dafür lässt sich aus einem Vergleich der schematischen Darstellung des $1s$ -Zustandes aus Abbildung 2.5(a) mit der des $2s$ -Zustandes in Abbildung 2.5(b) rekonstruieren. Hierbei ist zu erkennen, dass durch den höheren Ladungsträgerabstand im angeregten Zustand effektiv mehr elektrische Feldlinien außerhalb der TMDC-Monolage verlaufen, weshalb die relative Abschwächung der dielektrischen Abschirmung für angeregte Zustände zunimmt. Die Idee des Materialsystem-spezifischen ε_r aus dem Wasserstoffmodell lässt sich konsequenterweise nicht aufrecht erhalten, da ε_r stattdessen eine Abhängigkeit vom Anregungszustands-spezifischen Ladungsträgerabstand erfährt. Um die zuvor beschriebenen Umgebungseffekte näherungsweise zu berücksichtigen, lässt sich das Coulomb-Potential $V(\mathbf{r})$ aus Gleichung 2.1 durch ein für die Beschreibung dünner Materialfilme entwickeltes Potential [119, 120]

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = -\frac{\pi e^2}{(1 + \varepsilon_u) r_0} \left[H_0 \left(\frac{\mathbf{r}}{r_0} \right) - Y_0 \left(\frac{\mathbf{r}}{r_0} \right) \right] \quad (2.4)$$

ersetzen. Hierbei sind H_0 und Y_0 die Struve- und Neumann-Funktionen, r_0 die effekti-

ve Abschirmungslänge und ε_u die effektive Permittivität der Monolagen-Umgebung. Abbildung 2.5(c) zeigt die aus Weißlicht-Reflexionsmessungen an einer WS₂-Monolage gewonnenen energetischen Exzitonenzustände (blau gefüllte Kreise) in Abhängigkeit ihrer Quantenzahl n [19]. Erkennbar ist eine deutliche Unterschätzung der Bindungsenergie von angeregten Exzitonenzuständen durch das einfache Wasserstoffmodell (rote Linie). Das mithilfe des Potentials aus Gleichung 2.4 modifizierte Modell (rote Dreiecke) hingegen liefert, bei einer Wahl der effektiven Abschirmungslänge von $r_0 = 75 \text{ \AA}$, Ergebnisse, die sich sehr gut mit den experimentellen Beobachtungen decken. Für die resultierende Abstandsabhängigkeit der Bindungsenergie gilt demnach nur bei großen Ladungsträgerabständen $1/r$, entsprechend dem einfachen Wasserstoffmodell, während sie sich bei kleinen Ladungsträgerabständen wie $\log(r)$ verhält [19, 103, 111, 121].

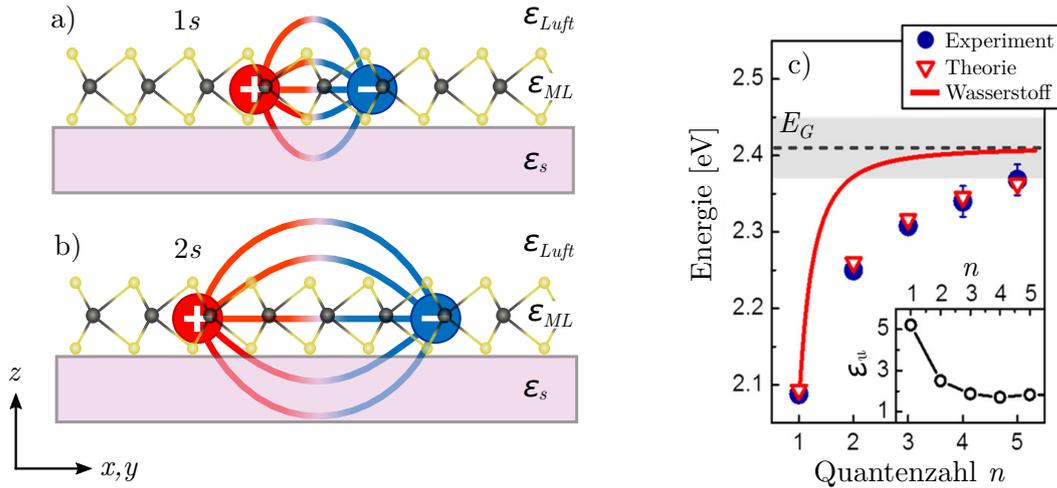


Abb. 2.5: (a) Schematische Darstellung eines 1s-Exzitons in einer von einem Substrat und Luft begrenzter TMDC-Monolage. Ein gewisser Anteil der elektrischen Feldlinien verläuft außerhalb der Monolage, wo die relative Permittivität ε_s bzw. ε_{Luft} deutlich kleiner als die der Monolage (ε_{ML}) ist. (b) Wie (a) für den 2s-Zustand. (c) Aus Weißlicht-Reflexionsmessungen gewonnene energetische Position der s -Zustände (blaue Kreise) in Abhängigkeit ihrer prinzipiellen Quantenzahl n , im Vergleich mit theoretischen Berechnungen unter Verwendung des Dünnschichtpotentials aus Gleichung 2.4 (rote Dreiecke) und des Coulomb-Potentials des einfachen Wasserstoffmodells (rote Linie). Mit eingezeichnet ist die abgeschätzte energetische Position der Bandlücke, E_G . Der Einschub zeigt die gemäß Gleichung 2.3 berechnete effektive Umgebungspermittivität ε_u in Abhängigkeit von n . Verändert nach Ref. 16.

2.4 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften von TMDC-Monolagen sind, aufgrund der für einen direkten Halbleiter typischerweise sehr ausgeprägten Licht-Materie-Wechselwirkung, von besonderem Interesse. Auf dieser Grundlage bietet die optische Spektroskopie einen vielversprechenden experimentellen Ansatz zur Untersuchung des Verhaltens von Ladungsträgern in TMDC-Monolagen.

Deren lineare optische Antwort verdeutlicht, dass die Lichtkopplung in TMDC-Monolagen, insbesondere bei Raumtemperatur, vom $1s$ -Grundzustand des A-Exzitons der K - und K' -Valleys dominiert wird, während bei niedrigen Temperaturen auch Resonanzen der angeregten ns -Zustände sichtbar werden. Die Absorption einer einzigen Monolage kann sich dabei, abhängig vom betrachteten spektralen Bereich, auf bis zu 20% des eingestrahnten Lichts belaufen [18]. Auch Messungen der Photolumineszenz (PL) von TMDC-Monolagen zeigen eine dominierende Emission von Photonen über strahlende Rekombination von A-Exzitonen. Aufgrund der sehr schnellen Formation von Exzitonen auf einer Sub-Picosekunden-Skala [122–124], ist die dabei beobachtete PL-Dynamik auf längeren Zeitskalen weitestgehend unabhängig von der Frage, ob die Exzitonen resonant angeregt wurden oder ob mittels einer höheren Photonenenergie als der Betrag der optischen Bandlücke zunächst freie Elektron-Loch-Paare generiert wurden, welche anschließend in exzitonische Zustände relaxieren [107, 125, 126]

2.4.1 Licht-Materie-Wechselwirkung

Im Allgemeinen hängt die optische Aktivität von Exzitonen, also ihre Fähigkeit Photonen zu absorbieren oder emittieren, gemäß Fermis goldener Regel zu einem großen Anteil von der Form exzitonischen Wellenfunktion ab. Im Impulsraum kann letztere gemäß [74, 127]

$$\Psi_X^* = \sum_{e,h} \varphi_{n,m}^*(\mathbf{K}_X) |e; h\rangle \quad (2.5)$$

als Phasen-gebundene Überlagerung der Elektronenzustände $|e\rangle = |s_e, \tau_e, k_e\rangle$ und der Lochzustände $|h\rangle = |s_h, \tau_h, k_h\rangle$ im Bereich der betrachteten Bandextrema dargestellt werden. Hierbei entspricht $\varphi_{n,m}^*$ den von den Massenschwerpunkts-Wellenvektoren \mathbf{K}_X abhängigen Ausdehnungskoeffizienten der exzitonischen Zustände im Impulsraum, die sich wiederum aus der Fouriertransformation der Hüllfunktionen der exzitonischen Wellenfunktionen im Ortsraum, $\varphi_{n,m}$, aus Gleichung 2.1 (S.18) unter Berücksichtigung der magnetischen Quantenzahl m ergeben. Die Fähigkeit eines Mediums mit elektromagnetischen Feldern wechselwirken zu können wird allgemein mithilfe der elektrischen Suszeptibilität

χ ausgedrückt. Ihre Frequenzabhängigkeit in Dipolnäherung erster Ordnung ist durch

$$\chi(\omega) = \frac{|d_{cv}|^2}{\varepsilon_0} \sum_{n,m} \frac{|\varphi_{n,m}(r=0)|^2}{E_{n,m} - \hbar\omega - i\gamma_{n,m}} \quad (2.6)$$

gegeben [92, 128]. Dabei steht das Interband-Dipolmatrix-Element d_{cv} insbesondere für die Licht-Materie-Kopplung, die bereits aus dem Einteilchenbild freier Elektronen vorgegeben sind, wie Impulserhaltung und Spinerhaltung. Der Term $E_{n,m} - \hbar\omega - i\gamma_{n,m}$ sorgt für die Energieerhaltung, während $|\varphi_{n,m}(r=0)|^2$ als Maß für eine endliche, räumlich lokalisierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektron und Loch innerhalb derselben Einheitszelle gilt. $E_{n,m}$ entspricht der Eigenenergie eines Elektron-Loch-Paar-Zustandes, $\hbar\omega$ der Photonenenergie und $\gamma_{n,m}$ der spektralen Linienverbreiterung aufgrund nicht strahlender Prozesse. Aus Gleichung 2.6 wird ersichtlich, dass die optische Aktivität eines Zustandes (n,m) , neben dem Betrag von $|d_{cv}|^2$ und dem Wert von $\gamma_{n,m}$ im selben Maße von der Wahrscheinlichkeit Elektron und Loch innerhalb einer Einheitszelle zu finden, abhängt. Dieser Umstand ist bei exzitonischen ns -Zuständen in TMDC-Monolagen wegen der relativ kleinen effektiven Bohrradien a_B und wegen $|\varphi_{n,s}(0)|^2 \propto 1/a_B$ besonders ausgeprägt. Dies gilt konsequenterweise für die optische Aktivität des $1s$ -Zustandes mit $a_B \approx 1$ nm in besonderem Maße.

2.4.2 Helle und dunkle Exzitonen

Für die strahlende Rekombination von Exzitonen, also der spontanen Zerfall von Exzitonen unter Emission eines Photons, resultiert demnach eine ebenso hohe Effizienz in TMDC-Monolagen. Aus einem einfachen Zwei-Band-Modell [92, 127] lassen sich wegen der Proportionalität

$$\frac{1}{\tau_{rad}} \propto |d_{cv}|^2 |\varphi_{n,m}(r=0)|^2 \quad (2.7)$$

relativ kurze strahlende Zerfallszeiten von $\tau_{rad} \lesssim 1$ ps abschätzen, was in guter Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen steht [129–132]. Die in TMDC-Monolagen beobachteten Zerfallszeiten sind somit um etwa zwei Größenordnungen kürzer als die von Exzitonen in Quantenfilmen, die auf GaAs basieren [133].

Während optische Interband-Übergänge von exzitonischen ns -Zuständen also sehr aktiv sind, ist zu beachten, dass dies für einen Großteil der möglichen exzitonischen Zustände nicht der Fall ist. Ist ein optischer Übergang bei der Exzitonenrekombination erlaubt, wird von *hellen* Exzitonen, falls nicht, von *dunklen* Exzitonen gesprochen. Ob ein optischer Übergang erlaubt ist oder nicht, entscheidet, wie anhand der Hüllfunktion $\varphi_{n,m}$ bereits in Gleichung 2.6 und 2.7 angedeutet wurde, die räumliche Symmetrie der exzitoni-

schen Wellenfunktion. Die Symmetrie ist dabei insbesondere von der Zusammensetzung der Spin- und Valley-Indizes, $s_{e,h}$ und $\tau_{e,h}$, von der magnetischen Quantenzahl m und vom exzitonischen Wellenvektor \mathbf{K}_X abhängig.

Eine bessere Veranschaulichung der optischen Auswahlregeln ermöglicht die Betrachtung der exzitonischen Zustände im Impulsraum. Für Exzitonen gelten grundsätzlich die selben Auswahlregeln, wie die der freien Elektron-Loch-Paare, welche bereits in Abschnitt 2.2 präsentiert wurden. Abbildung 2.6(a) gibt einen schematische Überblick von typischerweise erlaubten und nicht-erlaubten optischen Übergängen anhand eines Exzitons im Einteilchenbild, bei dem sich das zugehörige Loch im K-Valley befindet. Für eine bessere Übersicht handelt es sich hierbei um eine vereinfachte Bandstruktur, die sich in Hinblick auf die Darstellung des Leitungsbandes auf die Symmetriepunkte K , K' und Q der Brillouinzone begrenzt, während im Valenzband bei K , aufgrund der hohen Spin-Orbit-Aufspaltung, lediglich das energetisch höher liegende Band eingezeichnet ist. Die zu den jeweiligen Bändern gehörige Spinkonfiguration entspricht derjenigen aus Wolfram-basierten TMDC-Monolagen. Aufgrund von Impulserhaltung und des vernachlässigbaren Wellenvektors \mathbf{q}_{\parallel} des zu emittierenden Photons innerhalb der Monolage bestehen optisch helle Übergänge stets aus senkrechten Übergängen innerhalb eines Valleys, während Intervally-Übergänge aufgrund von Impulserhaltung und des dafür zu großen exzitonischen Wellenvektors \mathbf{K}_X dunkel sind. Im Falle einer WX_2 -Monolage ist jedoch auch der energetisch niedrigere Intravalley-Übergang aufgrund von Spinerhaltung verboten und somit dunkel.

Der Betrag von \mathbf{K}_X liefert eine weitere Beschränkung der optischen Aktivität für helle Zustände. Abbildung 2.6(b) zeigt die schematische Dispersion des, bisher als hell de-

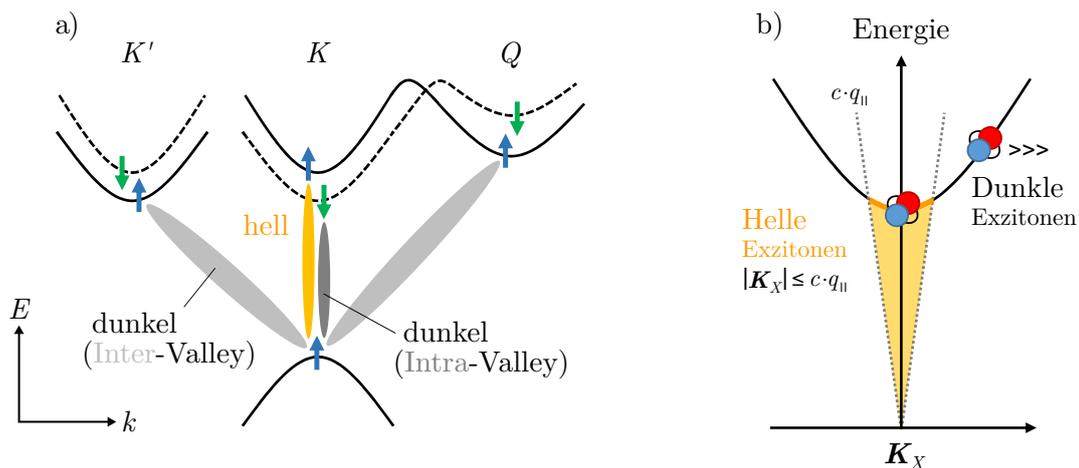


Abb. 2.6: (a) Schematische Übersicht typischer exzitonischer Übergänge anhand einer vereinfachten Bandstruktur von WX_2 -Monolagen im elektronischen Einteilchenbild. Die blauen und grünen Pfeile charakterisieren den Spin-Zustand des zugehörigen Bandes. Verändert aus Ref. 16. (b) Schematische Darstellung der Dispersion des exzitonischen 1s-Zustandes im Zweiteilchenbild, wobei \mathbf{K}_X dem exzitonischen Wellenvektor entspricht. Der in gelb eingezeichnete Lichtkegel ist durch die Vakuum-Dispersion des Photons, cq_{\parallel} , begrenzt, wobei c der Lichtgeschwindigkeit entspricht. Verändert aus Ref. 16.

klarierten, exzitonischen $1s$ -Zustandes im Zweiteilchenbild. Hier wird offensichtlich, dass eine strahlende Rekombination nur für Exzitonen, die sich innerhalb des in gelb eingezeichneten, sogenannten *Lichtkegels* befinden, möglich ist, da dort $|\mathbf{K}_X| \leq |\mathbf{q}_{\parallel}|$ gilt. Der Wellenvektor des Photons ist dabei durch seine Dispersionsrelation $|\mathbf{q}_{\parallel}| = \omega_0/c$ gegeben, wobei ω_0 der zur Energie des exzitonischen $1s$ -Überganges gehörige Photonenfrequenz im Vakuum entspricht. Exzitonen, die sich außerhalb des Lichtkegels befinden, sind dementsprechend dunkel.

Die Frage nach der Größe der zu beobachtenden effektiven strahlenden Rekombinationszeit τ_{rad}^{eff} ist somit eine Frage des Verhältnisses der Anzahl Exzitonen in dunklen Zuständen zur Anzahl Exzitonen in hellen Zuständen. Dabei ist zu beachten, dass Exzitonen bei endlichen Temperaturen durch inelastische Streuprozesse, vor allem mit akustischen und optischen Phononen, zwischen verschiedenen hellen und dunklen Zuständen hin und her wechseln können. Die mittlere Zeit zwischen zwei Streuprozessen, nachfolgend als Streuzeit τ_s bezeichnet, wird auf Grundlage theoretischer Berechnungen für TMDC-Monolagen und Raumtemperatur mit Werten von ungefähr 30 fs angegeben [134], sodass τ_s mindestens eine Größenordnung kleiner ist als die zuvor besprochene strahlende Rekombinationszeit τ_{rad} . Dies resultiert in einer thermischen Verteilung der Exzitonen zwischen den Zuständen ähnlicher, bevorzugt niedrigerer, Energie unterschiedlicher Valleys innerhalb einiger weniger Picosekunden. Dieser Prozess wird in der Literatur auch als *Thermalisierung* bezeichnet. Mithilfe mikroskopischer Modelle lässt sich die resultierende Verteilung von Exzitonen im Impulsraum für Monolagen unter Berücksichtigung individueller Bandkonfigurationen errechnen. Abbildung 2.7 zeigt eine schematische Darstellung der Bandstruktur von WX_2 -Monolagen unter ausschließlicher Berücksichtigung der während des Thermalisierungsprozesses vorrangig beteiligten Exzitonenzustände im exzitonischen Zweiteilchenbild. Die nach der Thermalisierung besetzten Zustände sind hierbei durch die gefüllten Flächen innerhalb der dargestellten Valleys angedeutet. Interessanterweise liegen bei WX_2 -Monolagen, wegen der durch Spin-Orbit-Kopplung verursachten Energieverschiebung im K - K -Valley von ~ 50 meV, die vorwiegend besetzten Zustände gänzlich unterhalb des gelb markierten hellen K - K -Singletzustands. Trotz einer thermischen Energie von etwa 26 meV bei Raumtemperatur, ist der Anteil besetzter heller Zustände gegenüber besetzten dunklen Zuständen verschwindend gering. Bei MoX_2 -Monolagen hingegen ist der energetisch niedrigere K - K -Zustand der helle, sodass hier die phononische Streuung zwischen hellen und dunklen Zuständen innerhalb des K - K -Valleys dominiert [134]. Der tatsächliche Betrag von τ_{rad}^{eff} wird demnach von vielen Parametern, wie der Temperatur und der individuellen Bandstruktur, die schließlich auch von der dielektrischen Umgebung der Monolage abhängt, bestimmt.

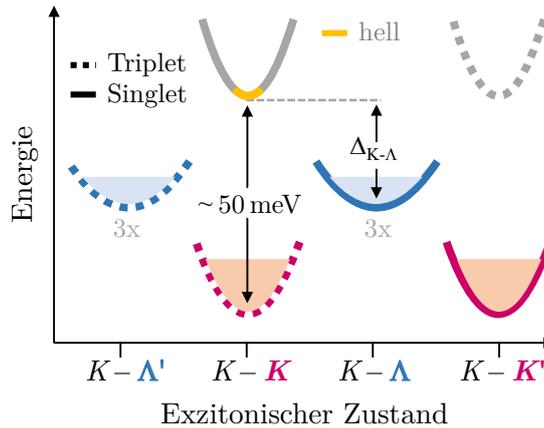


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der exzitonischen Bandstruktur einer WS₂-Monolage im Zweiteilchenbild. Die gezeigten exzitonischen Zustände sind nach den zugehörigen elektronischen Übergängen bezeichnet, wobei sich das Loch stets im obersten Valenzbandzustand des K -Valleys befindet. Die berechnete Zustandsberechnung bei Raumtemperatur ist durch die gefüllten Flächen angedeutet. Verändert aus Ref. 135.

2.4.3 Einfluss von realen Probendefekten

Desweiteren ist es wichtig anzumerken, dass reale Probenkristalle nicht perfekt sind, sondern in der Regel eine signifikante Dichte verschiedenster Defekte aufweisen. Defekte können einerseits aufgrund einer Entspannung der Bedingungen für Impulserhaltung eine Aufweichung der optischen Auswahlregeln bewirken [136, 137], was zu einer Verkürzung der effektiven strahlenden Zerfallszeit führt. Zudem bieten einige Defektarten einen effektiven Kanal für nicht-strahlende Rekombination von Exzitonen. Unter Berücksichtigung dieser Begebenheiten, gilt für die Zerfallsrate einer Exzitonpopulation somit

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}^{eff}} + \frac{1}{\tau_{nonrad}}, \quad (2.8)$$

wobei τ_{nonrad} der Zerfallszeit der Exzitonen über die soeben erwähnten nicht-strahlenden Prozesse entspricht. Da jedoch Größen wie die dielektrische Unordnung und die Anzahl von Defekten sehr Proben-spezifisch und die damit verbundenen Rekombinationsprozesse mannigfaltig sind, ist eine theoretische Modellierung und ein experimenteller Zugang schwierig. Aufgrund von geringen Quanteneffizienzen bei Photolumineszenz-Messungen gilt nicht-strahlende Rekombination über Defekte als dominanter Rekombinationskanal in herkömmlichen TMDC-Monolagen. Bei Raumtemperatur konnte bei Säure-behandelten MoS₂-Monolagen mit annähernd 100%-iger Quanteneffizienz eine effektive strahlende Zerfallszeit τ_{rad}^{eff} im Bereich von 20 ns gemessen werden, während unbehandelte Proben eine monomolekulare Zerfallszeit von $\tau \approx 0,3$ ns aufzeigen [138]. Aus einer Kombination von Zeitaufgelösten PL-Messungen und Absorbptionsmessungen konnte in WSe₂-Monolagen eine effektive strahlende Zerfallszeit in der Größenordnung von 100 ns abgeschätzt werden, bei einer gemessenen Zerfallszeit von 0,4 ns [139].

Auch führen Adsorbate aus der Luft sowie Unreinheiten und Rauigkeiten des Substrats zu einem gewissen Maß an dielektrischer Unordnung, auf welche in Abschnitt 4.3.2 noch genauer eingegangen wird. Dielektrische Unordnung kann wiederum über eine räumliche Lokalisierung von Exzitonen und eine damit einhergehende Verringerung ihrer Ausbreitungsfähigkeit die Effektivität nicht-strahlender Rekombinationsprozesse abschwächen, was Anhand eines vereinfachten Modells in Abschnitt 3.4 veranschaulicht werden wird.

2.4.4 Auger-Rekombination in TMDC-Monolagen

Ein weiterer nicht-strahlender und in TMDC-Monolagen bereits häufig beobachteter Rekombinationsmechanismus ist die Auger-Rekombination, im Kontext von Exzitonen häufig auch *Exziton-Exziton-Annihilation* genannt [35–37, 57, 140–144]. Hierbei handelt es sich um einen inelastischen Streuprozess zwischen zwei Exzitonen, dessen Ablauf im Ortsraum in Abbildung 2.8(a) schematisch dargestellt wird. Wenn zwei Exzitonen miteinander wechselwirken, besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass eines der beiden Exzitonen nicht-strahlend rekombiniert und die dabei frei gewordene Energie auf das andere Exziton transferiert wird. Dadurch wird letzteres in einen Zustand höher Energie gehoben, wobei das Exziton auch in ein freies Elektron-Loch-Paar aufgetrennt werden kann. Das Energieschema eines Auger-Streuprozesses wird in Abbildung 2.8(b) präsentiert. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass zwei wechselwirkende Exzitonen einen Auger-Streuprozess erfahren, hängt stark von der elektronischen Bandkonstellation des untersuchten Materials ab, da effektive Auger-Rekombination für beide wechselwirkenden Exzitonen Zielzustände unter Erfüllung von Energie- und Impulserhaltung fordert.

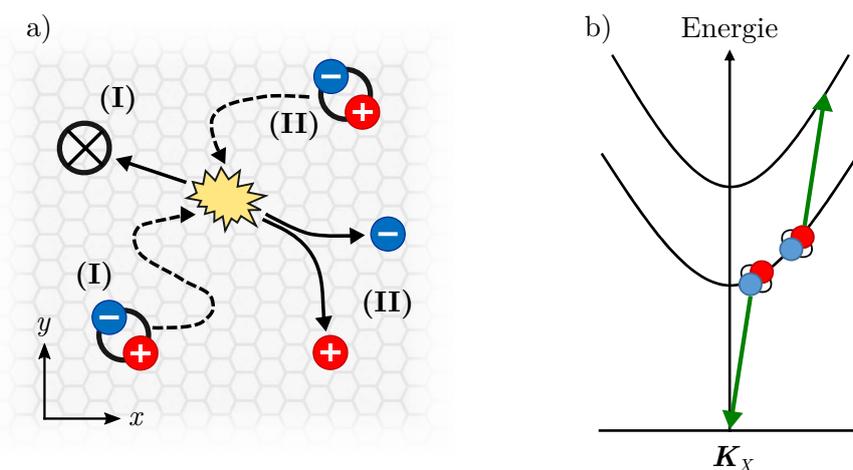


Abb. 2.8: (a) Schematischer Ablauf eines beispielhaften Auger-Streuprozesses zweier Exzitonen, markiert durch (I) und (II), im Ortsraum. Während (I) vernichtet wird, wird (II) in ein freies Elektron-Loch-Paar aufgetrennt. (b) Energieschema des Auger-Streuprozesses aus (a) im Impulsraum des Zweiteilchenbildes. Die grünen Pfeile markieren die exzitonischen Übergänge der beteiligten Exzitonen.

Eine mikroskopische Modellierung von Auger-Rekombination unter Beachtung der individuellen exzitonischen und elektronischen Bandkonstellation gilt als sehr komplex. Deshalb wird die Wahrscheinlichkeit eines Augerprozesses in der Regel phänomenologisch über den Auger-Koeffizienten R_A beschrieben, dessen Wert für gewöhnlich in der Einheit cm^2/s angegeben wird. Wie Abbildung 2.8(a) bereits vermuten lässt, ist die Anzahl von auftretenden Augerprozessen zudem stark abhängig von der vorhandenen, räumlichen Exzitonendichte n . Während im Falle freier Elektron-Loch-Paare in der Regel zwei Elektronen und ein Loch beteiligt sind, lässt sich Exziton-Exziton-Annihilation als bimolekularer Augerprozess betrachten. Die Rate der an einem bestimmten Ort mit der Exzitonendichte n auftretenden Auger-Streuprozesse ist dabei durch die sogenannte *Auger-Rate*

$$r_A = R_A n \quad (2.9)$$

gegeben. Die Auswirkungen von Auger-Rekombination auf das Ausbreitungsverhalten von Exzitonpopulationen werden in Abschnitt 3.2 und 3.3 thematisiert.

Auger-Rekombination in TMDC-Monolagen ist ein in der Literatur bereits vielfach diskutiertes Thema [35–37, 57, 140–144]. Dabei lassen sich Auger-Koeffizienten im Bereich von $0,04 - 0,4 \text{ cm}^2/\text{s}$ für Monolagen auf SiO_2/Si -Substrat finden [35, 36, 140, 141], sowie eine Unterdrückung von Auger-Rekombination in hBN-verkapselten WS_2 -Monolagen mit einem Auger-Koeffizient von etwa $0,006 \text{ cm}^2/\text{s}$ [143].

Kapitel 3

Modelle zur Beschreibung der Ausbreitung von Exzitonen

Die maßgebende physikalische Größe, welche die Ausbreitungsfähigkeit eines geladenen Teilchens in einem Medium wiedergibt, ist die *Beweglichkeit*. Sie bestimmt, welche mittlere Geschwindigkeit das Teilchen bei Anlegen eines Kraftfeldes erreichen kann. Da es sich im Falle des Exzitons jedoch um ein elektrisch neutrales Quasiteilchen handelt, fällt eine Untersuchung der exzitonischen Beweglichkeit über elektrische Transportmessungen aus. Um dennoch einen Eindruck von der Ausbreitungsfähigkeit von Exzitonen in TMDC-Monolagen zu erhalten, legt die vorliegende Arbeit ihren Fokus auf die *diffusive* Ausbreitung von kontrolliert injizierten Exzitonpopulationen.

Diffusion ist ein physikalischer Prozess, bei dem sich lokale Unterschiede in der Teilchenkonzentration ohne Zufuhr äußerer Energie ausgleichen. Insofern handelt es sich aus energetischer Sicht um einen Prozess der die freie Energie

$$F = U - TS \tag{3.1}$$

des vorhandenen Systems durch Erhöhung der Entropie S reduziert, wobei U der inneren Energie und T der Temperatur entspricht. Als Maßgröße für die Schnelligkeit, mit der das System einen Teilchenkonzentrationsgradienten ausgleicht, gilt der *Diffusionskoeffizient* D , der in der Regel in der Einheit cm^2/s angegeben wird. Da eine möglichst korrekte experimentelle Bestimmung von D für TMDC-Monolagen einen wesentlichen Bestandteil der vorliegenden Arbeit ausmacht, soll dieses Kapitel eine theoretische Grundlage zur Beschreibung der diffusiven Ausbreitungen von Exzitonen in TMDC-Monolagen bieten. Die in den nachfolgenden Abschnitten erhaltenen theoretischen Überlegungen stehen daher in enger Verknüpfung zu den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen experimentellen Ergebnissen und entstanden teilweise durch die Motivation eine Beschreibung für die später vorgestellten experimentellen Beobachtungen zu finden.

In Abschnitt 3.1 wird zunächst das semi-klassische *Drift-Diffusions-Modell* vorgestellt, welches die mikroskopische Ursache für die diffusive Ausbreitung eines Teilchens auf seine thermische Bewegung, der sogenannten *Brownschen Molekularbewegung*, zurückführt. Dieses Modell ermöglicht eine vereinfachte, theoretische Abschätzungen des Diffusionskoeffizienten D , ohne Kenntnisse über die Einwirkung äußerer Kraftfelder haben zu müssen. In Abschnitt 3.2 wird das makroskopische Verhalten einer Exzitonenpopulation entlang eines Konzentrationsgradienten mithilfe der sogenannten *Diffusionsgleichung* beschrieben. Durch Hinzufügen entsprechender Terme, kann hierbei zusätzlich der Einfluss von monomolekularer Rekombination und Auger-Rekombination auf die Exzitonenpopulation berücksichtigt werden. Anschließend wird in Abschnitt 3.3 ein weiteres, jedoch komplexeres mikroskopisches Modell vorgestellt, welches insbesondere auf Exziton-Phonon-Wechselwirkung infolge von Augerprozessen Rücksicht nimmt. Abschnitt 3.4 bietet abschließend ein vereinfachtes Modell zur Abschätzung der diffusiven Ausbreitung von Exzitonen in der Gegenwart spezieller Defekte.

3.1 Drift-Diffusion-Modell

Das nach seinem Entwickler, *Paul Drude*, benannte *Drude-Modell* [145] beschreibt ein Teilchen mit der Masse m und der Ladung q , welches sich, entsprechend des Prinzips der Brownschen Molekularbewegung, mit der thermischen Geschwindigkeit \mathbf{v} frei bewegt, nach einer mittleren Streuzzeit τ_s mit einem endlichen Streuzentrum zusammenstößt und anschließend entsprechend der lokalen thermischen Geschwindigkeitsverteilung in eine beliebige Richtung fortbewegt. In diesem Szenario führt das Anlegen eines konstanten elektrischen Feldes \mathbf{E} nicht zu einer kontinuierlichen Beschleunigung des geladenen Teilchens. Es stellt sich stattdessen nach kurzer Zeit eine mittlere Geschwindigkeit, die sogenannte *Drift-Geschwindigkeit* \mathbf{v}_D ein, deren Richtung durch \mathbf{E} vorgegeben ist. Die zugehörige Bewegungsgleichung

$$m\dot{\mathbf{v}} + \frac{m}{\tau_s}\mathbf{v}_D = -q\mathbf{E} \quad (3.2)$$

kann deshalb für den statischen Fall $\dot{\mathbf{v}} = 0$ betrachtet werden, sodass

$$v_D = -\frac{q \cdot \tau_s}{m} E \quad (3.3)$$

gilt. Die elektrodynamische Definition der Beweglichkeit eines solchen Teilchens lautet demnach:

$$\mu = -\frac{E}{v_D} = \frac{q \cdot \tau_s}{m}. \quad (3.4)$$

Im Jahre 1905 gelang es Albert Einstein, die diffusive Ausbreitung eines Teilchens mit der zuvor beschriebenen Ausbreitung eines Teilchens in einem (elektrischen) Kraftfeld

über die gemeinsame Natur der Brownschen Molekularbewegung zu verknüpfen [146]. Auch Marian Smoluchowski kam im Jahre 1906 unabhängig von Einstein zu den selben Ergebnissen [147]. Demnach lässt sich für geladene Teilchen über die sogenannte *Einstein-Nernst-Gleichung*

$$D = \frac{\mu \cdot k_B \cdot T}{q} \quad (3.5)$$

ein Ausdruck finden, der den Diffusionskoeffizienten mit der elektrodynamischen Mobilität verknüpft. Einsetzen von Gleichung 3.4 in Gleichung 3.5 liefert mit

$$D = k_B T \cdot \frac{\tau_s}{m} \quad (3.6)$$

eine Abschätzung von D , die, wohlgemerkt, auch für ungeladene Teilchen wie Exzitonen gilt. Entsprechend der von Arnold Sommerfeld im Jahre 1933 getätigten Erweiterung des Drude-Modells zum sogenannten *Drude-Sommerfeld-Modell* [148], kann für m die effektive Exzitonenmasse $M_X = m_e + m_h$, wobei m_e und m_h der effektiven Massen des Elektrons bzw. des Lochs entsprechen, eingesetzt werden.

Bei Verwendung der bereits im vorangehenden Kapitel besprochenen Werte von $M_X = 0,67 m_0$ [71] und $\tau_s \approx 30$ fs [134] lässt sich am Beispiel von WS₂-Monolagen bei Raumtemperatur ein Diffusionskoeffizient von $D \approx 2$ cm²/s vorhersagen.

Grenzen des Modells

Die Beschreibung der Diffusion eines Exzitons als Quasiteilchen, das sich mit einer mittleren thermischen Geschwindigkeit v_{th} ausbreitet bis es nach einer mittleren Streuzeit τ_s streut, findet formell seine Grenzen, wenn die mittlere freie Weglänge des Exzitons

$$l_f = v_{th} \cdot \tau_s \quad (3.7)$$

in den Größenbereich der de-Broglie-Wellenlänge λ_{dB} des Exzitons fällt, sodass eine quantenmechanische Beschreibung des Ausbreitungsverhaltens notwendig würde, welche die Wellennatur des Exzitons berücksichtigt. Für eine korrekte semi-klassische Betrachtung, muss daher die Bedingung

$$l_f \geq \lambda_{dB} \quad (3.8)$$

gelten. Aus der Betrachtung der thermischen Energie

$$E = k_B \cdot T = \frac{1}{2} M_X v_{th}^2 \quad (3.9)$$

folgt

$$v_{th} = \sqrt{\frac{2k_B T}{M_X}}. \quad (3.10)$$

Für den Impuls p des Exzitons gilt entsprechend

$$p = M_X v_{th} = \sqrt{2m^* k_B T}. \quad (3.11)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.11 in die *De-Broglie-Gleichung*

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p} \quad (3.12)$$

sowie Einsetzen von Gleichung 3.10 in Gleichung 3.7 wandelt sich die Bedingung aus Gleichung 3.8 in

$$\sqrt{\frac{2k_B T}{m^*}} \cdot \tau_s \geq \frac{h}{\sqrt{2m^* k_B T}}, \quad (3.13)$$

sodass für τ_s die allgemeine Abschätzung

$$\tau_s \geq \frac{h}{2k_B T} \quad (3.14)$$

gemacht werden kann, wobei h dem Plankschen Wirkungsquantum entspricht. Demnach muss bei Raumtemperatur eine Streuzeit von $\tau_s \geq 80$ fs herrschen, um eine semi-klassische Betrachtung formell zu erlauben.

Die eingangs angenommene Streuzeit in WS₂-Monolagen von $\tau_s \approx 30$ fs bedeutet eine formelle Verletzung dieser Bedingung, weshalb die Ausbreitung von Exzitonen in TMDC-Monolagen nicht als vollständig frei zu verstehen ist, sondern vielmehr von einer sogenannten *schwachen Lokalisierung* der Exzitonen die Rede ist. Dieses Konzept berücksichtigt im Falle von mittleren freien Weglängen in der Größenordnung der Ausdehnung der Teilchenwelle auftretende Effekte der Quanteninterferenz und wird in einer von *Mikhael Glazov* veröffentlichten Arbeit auf TMDC-Monolagen übertragen [42]. Darin offenbart sich eine gewisse Robustheit der Vorhersagen des Drude-Modells, mit einer errechneten Abnahme des Diffusionskoeffizienten von ungefähr 20 % bei Raumtemperatur aufgrund von Quanteneffekten.

3.2 Die Auger-Diffusions-Gleichung

Das 1. Ficksche Gesetz

$$\mathbf{J} = -D\nabla n \quad (3.15)$$

beschreibt einen kollektiven und mittleren Teilchenfluss mit der Stromdichte \mathbf{J} entlang eines Gradienten ∇n der Teilchendichte $n = n(\mathbf{r}, t)$ [149]. Hierbei entspricht $\mathbf{r} = (x, y)$ dem Positionsvektor innerhalb einer zweidimensionalen Ebene, x und y den kartesischen Ebenenkoordinaten, $\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y)$ dem Nabla-Operator und t der Zeit. Der Diffusionskoeffizient D tritt in Gleichung 3.15 als Proportionalitätsfaktor auf. Da bei einem Diffusionsprozess keine Teilchen verloren gehen, gilt die *Kontinuitätsgleichung*

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}, \quad (3.16)$$

sodass durch Einsetzen von Gleichung 3.15 in Gleichung 3.16 und im Falle eines konstanten Diffusionskoeffizienten die sogenannte *Diffusionsgleichung*

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n \quad (3.17)$$

hergeleitet und somit eine Verknüpfung zwischen zeitlicher und räumlicher Änderung der Teilchendichte erstellt werden kann. Hierbei entspricht $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$ dem Laplace-Operator. Wie bereits im vorherigen Kapitel besprochen wurde, spielen bei der Beobachtung des Verhaltens von Exzitonenpopulationen in TMDC-Monolagen auch lineare Rekombination und Auger-Rekombination eine wichtige Rolle. Dies lässt sich durch eine einfache Erweiterung der Diffusionsgleichung gemäß

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n - \frac{n}{\tau} - R_A n^2, \quad (3.18)$$

berücksichtigen. Der zweite Term auf der rechten Seite des Gleichheitszeichens impliziert solche Rekombinationsprozesse, die linear mit der Exzitondichte n skalieren. Im semi-klassischen Bild ist dabei nur ein Exziton pro Rekombinationsprozess beteiligt, weshalb letzterer nachfolgend auch als *monomolekularer* Rekombinationsprozess bezeichnet wird. Im Allgemeinen fallen darunter die strahlende Rekombination von Exzitonen sowie der nicht-strahlende Zerfall über Defekte. Die resultierende Zerfallsrate wird durch die *monomolekulare Zerfallszeit* τ charakterisiert. Der dritte Term berücksichtigt die sogenannte *Exziton-Exziton-Annihilation* in Form eines bimolekularen Augerprozesses, dessen Effektivität durch den *Auger-Koeffizienten* R_A charakterisiert wird. Somit wird die homogene, partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung aus Gleichung 3.17 zu einer nicht-linearen, inhomogenen partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung. Gleichung 3.18 wird im nachfolgenden Verlauf dieser Arbeit als *Auger-Diffusionsgleichung* bezeichnet.

3.2.1 Analytische Lösung

Zwar ist die Auger-Diffusionsgleichung in ihrer vollständigen Ausprägung analytisch nicht lösbar, jedoch lassen sich in einigen Grenzfällen auch analytische Beschreibungen für die Entwicklung der Exzitonendichte n aufstellen. Die Nachfolgenden Lösungen wurden von *Mikhail Glazov* hergeleitet und in der kollaborativen Arbeit aus Referenz 150 veröffentlicht.

Grenzfall sehr kleiner Exzitonendichten

Im Grenzfall sehr kleiner Exzitonendichten, wo $R_A n \tau \ll 1$ gilt, kann Auger-Rekombination und somit der letzte Term aus Gleichung 3.18 vernachlässigt werden. Die nicht-lineare Auger-Diffusionsgleichung wird in diesem Falle zu einer linearen Differentialgleichung und kann analytisch gelöst werden. Für die Anfangsbedingung einer Gauß-förmigen Exzitonverteilung $n(\mathbf{r}, t = 0) \propto \exp(-\mathbf{r}^2/w_0^2)$ mit der Gaußbreite w_0 lässt sich die Lösung

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{n'_0}{1 + 4Dt/w_0^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{w_0^2 + 4Dt}\right) \cdot e^{-t/\tau} \quad (3.19)$$

finden, wobei n'_0 der Spitzendichte im Zentrum der Gauß-Verteilung bei $t = 0$ entspricht. Wie in der ersten Exponentialfunktion von Gleichung 3.19 zu erkennen ist, führt Diffusion zu einer linearen Verbreiterung der Quadrate der Gauß-Breite $w^2(t) = w_0^2 + 4Dt$ mit der Zeit. Da durch Diffusion keine Exzitonen verloren gehen, nimmt gleichzeitig und im gleichen Maße die Amplitude der Gauß-Funktion ab, sodass das Integral der Gauß-Funktion erhalten bleibt. Außerdem führt der zweite exponentielle Term aus Gleichung 3.18, stellvertretend für die linear mit der Exzitonendichte skalierenden Rekombinationswahrscheinlichkeit, zu einer exponentiellen Abnahme der Exzitonendichte und somit auch der Exzitonpopulation mit einer Zerfallszeit von τ . Die durchschnittlichen Strecke, die ein Exziton zurücklegt, bevor es durch einen monomolekularen Zerfallsprozess rekombiniert, kann über die sogenannte Diffusionslänge

$$L_D = 2\sqrt{D\tau} \quad (3.20)$$

angegeben werden. Der Term aus Gleichung 3.20 kann durch mathematische Überlegungen direkt aus Gleichung 3.19 abgeleitet werden und gilt sogar allgemein für zweidimensionale Random-Walk-Probleme [151].

Auger-Rekombination bei Vernachlässigung von Diffusion

Für den Fall, dass die diffusive Verbreiterung der Exzitonpopulation vernachlässigbar ist, also $D/(\pi w_0^2) \ll 1/\tau$ oder $R_A n_0'$ gilt, lässt sich Gleichung 3.18 auf

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n}{\tau} - R_A n^2 \quad (3.21)$$

reduzieren. Gleichung 3.21 ist für die Anfangsbedingung einer begrenzten, homogenen Exzitonverteilung, beispielsweise einem Kreis mit Radius r' , gemäß

$$n_0(r) = \begin{cases} = n_0, & 0 \leq r \leq r' \\ = 0, & r > r' \end{cases} \quad (3.22)$$

lösbar. Für die zeitliche Entwicklung innerhalb des Kreises gilt dann:

$$\begin{aligned} n(r \leq r', t) &= \frac{n_0}{\exp(t/\tau)(1 + n_0 R_A \tau) - n_0 R_A \tau} \\ &= \begin{cases} n_0 e^{-t/\tau}, & R_A n_0 \tau \ll 1, \\ n_0 / (1 + n_0 R_A t), & R_A n_0 \tau \gg 1, \quad t \ll 1/(R_A n_0), \\ (R_A \tau)^{-1} e^{-t/\tau}, & R_A n_0 \tau \gg 1, \quad t \gg 1/(R_A n_0). \end{cases} \end{aligned} \quad (3.23)$$

Der erste Fall entspricht der monoexponentiellen Lösung von Gleichung 3.21 unter Vernachlässigung von Auger-Rekombination. Im zweiten Fall ist hingegen ersichtlich, wie bei dominierender Auger-Rekombination und kleinen Zeiten der Ladungsträgerzerfall durch eine $1/t$ -Abhängigkeit geprägt wird, die für einen anfänglich deutlich schnelleren Zerfall sorgen kann. Letzterer mündet bei größeren Zeiten schließlich wieder in einen monoexponentiellen Zerfall, der von τ bestimmt wird, wie dem dritten Fall von Gleichung 3.23 zu entnehmen ist.

Die Gesamtzahl der linear rekombinierenden Exziton N_{lin} der injizierten Exzitonpopulation ist demnach durch

$$\begin{aligned} N_{lin} &= \frac{1}{\tau} \int_0^\infty n(t) dt = \frac{n_0 \ln(1 + n_0 R_A \tau)}{\tau R_A} \\ &= \frac{1}{\tau} \times \begin{cases} n_0 \tau, & R_A n_0 \tau \ll 1, \\ \ln(n_0 R_A \tau) / R_A, & R_A n_0 \tau \gg 1 \end{cases} \end{aligned} \quad (3.24)$$

gegeben und zeigt somit ein abflachendes Verhalten bei zunehmender, injizierter Exzitonendichte n_0 .

3.2.2 Numerische Lösung

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt wurde, ist die Auger-Diffusions-Gleichung aus Gleichung 3.18 aufgrund der nicht-linearen Natur von Auger-Rekombination analytisch nicht lösbar. Um experimentelle Ergebnisse nicht nur in Grenzfällen beschreiben zu können, erscheint es sinnvoll eine numerische Lösung zu finden. Für eine einfache, näherungsweise Lösung von partiellen Differentialgleichungen bietet sich dabei die sogenannte *Finite-Differenzen-Methode* an. Die Hauptidee bei dieser Methode ist es, Orts- und Zeitableitungen der zu errechnenden Größe, in diesem Fall die Exzitonendichte $n(x, y, t)$, durch Differenzquotienten zwischen endlich vielen, äquidistanten Gitterpunkten anzunähern. Dazu werden die zugehörigen Koordinaten zunächst gemäß $x_i \doteq i\Delta x$, $y_j \doteq j\Delta y$ und $t_k \doteq k\Delta t$ diskretisiert, wobei für die räumlichen Indizes $(i, j) \in \mathbb{Z}$ und für den zeitlichen Index $k \in \mathbb{N}$ gilt, sodass eine dreidimensionale Gittermatrix $n_{i,j,k} = n(x_i, y_j, t_k)$ entsteht. Werden die jeweiligen Gitterabstände Δx , Δy und Δt klein genug gewählt, so lassen sich wegen

$$\frac{\partial n}{\partial \nu} = \lim_{\Delta \nu \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{\Delta \nu}, \quad (3.25)$$

mit $\nu = x, y, t$, Orts- und Zeitableitungen aus Gleichung 3.18 durch Differenzquotienten zwischen diskreten Gitterpunkten annähern. So gilt für die zeitliche Ableitung unter Verwendung einer sogenannten *Vorwärts-Differenz-Näherung*

$$-\frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{x_i, y_j, t_k} \approx \frac{n_{i,j,k+1} - n_{i,j,k}}{t_{i,j,k+1} - t_{i,j,k}} = \frac{n_{i,j,k+1} - n_{i,j,k}}{\Delta t}. \quad (3.26)$$

Für die partielle Ableitung einer örtlichen Koordinate wird die sogenannte *Zentral-Differenz-Näherung* angewendet. Dabei wird, beispielhaft für die x -Koordinate, die Ableitung zunächst an den fiktiven Punkten $x_{i+\frac{1}{2}}$ und $x_{i-\frac{1}{2}}$ ausgewertet:

$$n_{i+\frac{1}{2}} = -\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x_{i+\frac{1}{2}}, y_j, t_k} \approx \frac{n_{i+1,j,k} - n_{i,j,k}}{\Delta x} \quad (3.27)$$

$$n_{i-\frac{1}{2}} = -\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x_{i-\frac{1}{2}}, y_j, t_k} \approx \frac{n_{i,j,k} - n_{i-1,j,k}}{\Delta x}. \quad (3.28)$$

Für die zweite Ableitung gilt dann:

$$\Delta_x n = -\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \Big|_{x_i, y_j, t_k} \approx \frac{n_{i+\frac{1}{2}} - n_{i-\frac{1}{2}}}{x_{i+\frac{1}{2}} - x_{i-\frac{1}{2}}} = \frac{n_{i+1,j,k} - 2n_{i,j,k} + n_{i-1,j,k}}{(\Delta x)^2}. \quad (3.29)$$

Bei analogem Vorgehen für die y -Koordinate kann wegen $\Delta = \Delta_x + \Delta_y$ eine entsprechende numerische Näherung für den diffusiven Term $D\Delta n$ aus Gleichung 3.18 aufgestellt werden.

Die Terme, die in Gleichung 3.18 für monomolekulare Rekombination, bzw. Auger-Rekombination stehen, sind hingegen unabhängig von den Werten der angrenzenden Gitterpunkten, weshalb

$$\frac{n}{\tau} \Big|_{x_i, y_j, t_k} = \frac{n_{i,j,k}}{\tau} \quad (3.30)$$

bzw.

$$R_A n^2 \Big|_{x_i, y_j, t_k} = R_A n_{i,j,k}^2 \quad (3.31)$$

gilt. Ein Zusammenfügen der soeben besprochenen diskretisierten Terme, gemäß Gleichung 3.18, ermöglicht eine diskretisierte Gleichung für $n_{i,j,k+1}$, mit dessen Hilfe sich iterativ eine numerische Lösung für Gleichung 3.18 finden lässt. Sie lautet:

$$\begin{aligned} n_{i,j,k+1} = & \alpha (n_{i+1,j,k} + n_{i-1,j,k}) + \beta (n_{i,j+1,k} + n_{i,j-1,k}) + (1 - 2\alpha - 2\beta) n_{i,j,k} \\ & - \frac{\Delta t}{\tau} n_{i,j,k} - \Delta t R_A n_{i,j,k}^2, \end{aligned} \quad (3.32)$$

mit $\alpha = D\Delta t/(\Delta x)^2$ und $\beta = D\Delta t/(\Delta y)^2$. Es handelt sich hierbei um ein *explizites* Lösungsschema, da die Berechnung von n für den Zeitpunkt t_{k+1} vollständig vom Zustand von n beim unmittelbar vorangehenden Zeitpunkt t_k abhängt. Explizite Schemata sind zwar einfach zu implementieren, neigen aber bei zu großer zeitlicher Schrittweite Δt zu numerischer Instabilität, infolgedessen die numerische Lösung nicht gegen die wahre Lösung konvergiert. Eine Überprüfung der Stabilität der gewählten Parameter gewährleistet eine sogenannte *von-Neumann-Stabilitätsanalyse*, die für eine konvergente numerische Lösung die Bedingung

$$\Delta t < \frac{(\Delta x \Delta y)^2}{2D((\Delta x)^2 + (\Delta y)^2)} \quad (3.33)$$

bzw. im Falle von $\Delta x = \Delta y$

$$\Delta t < \frac{(\Delta x)^2}{4D} \quad (3.34)$$

fordert. Bei einer Verdoppelung der räumlichen Auflösung ist daher eine Vervierfachung der zeitlichen Auflösung nötig, um konvergente Ergebnisse zu erzielen. Mithilfe der Software Matlab wird die zuvor beschriebene Syntax in eine eigenständig programmierte Applikation umgesetzt, sodass eine möglichst genaue Anpassung an die experimentellen Begebenheiten und eine vollständige Nachvollziehbarkeit der erhaltenen Lösung gewährleistet wird.

Nachfolgend wird die Auger-Diffusions-Gleichung aus Gleichung 3.18 für eine bei $t = 0$ injizierte Exzitonendichte der Form

$$n_0(x, y) \doteq n(x, y, t=0) = n'_0 \cdot \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{w_0^2}\right) \quad (3.35)$$

gemäß Gleichung 3.32 numerisch gelöst. Die Eingabeparameter werden dabei auf $D = 2 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau = 1 \text{ ns}$ und $R_A = 0,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ fixiert. Um den Einfluss von Auger-Rekombination auf das numerisch simulierte Verhalten der Exzitonendichte zu veranschaulichen, wird die Simulation mit zwei unterschiedlichen exzitonischen Spitzendichten n'_0 durchgeführt. Im ersten Fall wird n'_0 mit einem Wert von 10^9 cm^{-2} so niedrig gewählt, dass Auger-Rekombination wegen $R_A n'_0 \tau \ll 1$ vernachlässigt werden kann. Im zweiten Fall, bei $n'_0 = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ sollte Auger-Rekombination hingegen eine dominierende Rolle spielen. Abbildung 3.1(a) zeigt eine innerhalb der x - y -Ebene injizierte, Gauß-förmige Exzitonendichteverteilung $n_0(x, y)$. Um einen Eindruck von der räumlichen Entwicklung der Exzitonendichte mit der Zeit zu erhalten, werden räumliche Profile entlang $y = 0$, wie anhand der gestrichelten Linie in Abbildung 3.1(a) angedeutet, extrahiert und für verschiedene Zeitpunkte über die x -Achse aufgetragen.

Für einen direkten Vergleich der zeitlichen Entwicklungen, sind die räumlichen Profile für $n'_0 = 10^9 \text{ cm}^{-2}$ und $n'_0 = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ in Abbildung 3.1(b) bzw. (c) direkt nebeneinander, in normierter Darstellung, präsentiert. Während bei $n'_0 = 10^9 \text{ cm}^{-2}$ lediglich eine diffusive Verbreiterung mit der Zeit zu erkennen ist, wie es bereits durch Gleichung 3.19 (S.34) vorhergesagt wurde, wird in Abbildung 3.1(c) deutlich, dass Auger-Rekombination zu einer zusätzlichen Änderung der Profilform führt. Letztere erfährt dabei eine erkennbare Abflachung im Profilverzweck, wo die injizierte Exzitonendichte und damit auch die Auger-Rate am höchsten ist, sodass es zu einer weiteren, effektiven Verbreiterung des Profils kommt. Eine Integration von $n(x, y, t)$ für alle Zeitpunkte t_k über die gesamte räumliche Ebene er-

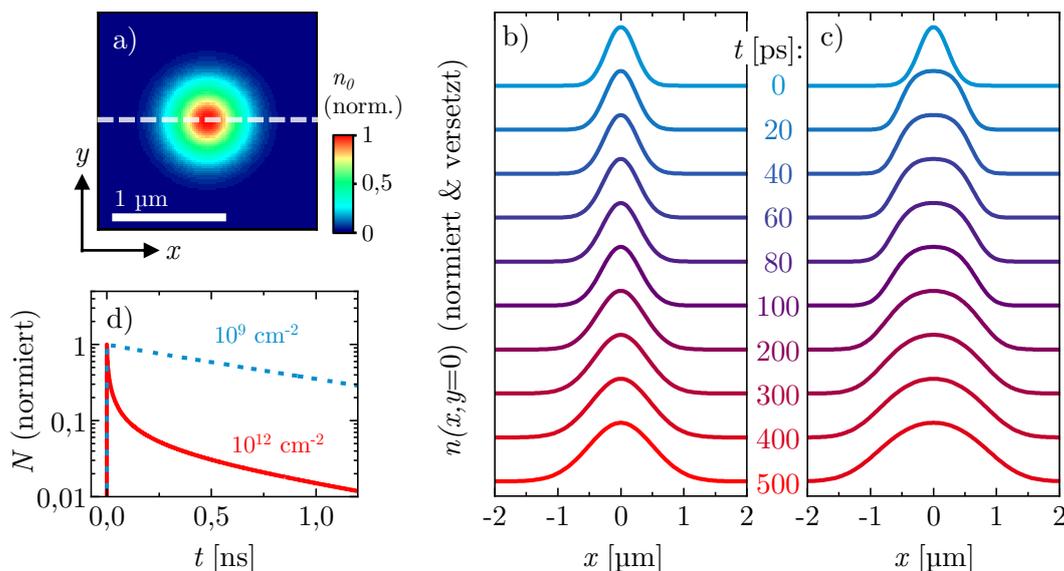


Abb. 3.1: (a) Innerhalb der x - y -Ebene injizierte, Gauß-förmige Exzitonendichteverteilung $n_0(x, y)$. (b) Entlang der weiß-gestrichelten Linie aus (a) extrahierte, räumliche Profile der Exzitonendichte $n(x, y=0)$ für unterschiedliche Zeitpunkte t bei einer injizierten Spitzendichte von $n'_0 = 10^9 \text{ cm}^{-2}$. (c) Wie (b), für $n'_0 = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. (d) Entwicklung der Exzitonenzahl N in Abhängigkeit der Zeit t für $n'_0 = 10^9 \text{ cm}^{-2}$ (blau-gestrichelt) und $n'_0 = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (rot).

gibt das zeitliche Verhalten der Anzahl der Exzitonen, $N(t)$. Abbildung 3.1(d) zeigt $N(t)$ in semilogarithmischer und normierter Darstellung für beide injizierten Exzitonendichten. Im Falle von $n'_0 = 10^9 \text{ cm}^{-2}$ herrscht ein exponentieller Zerfall der Exzitonpopulation, der, wie ebenfalls in Gleichung 3.19 vorhergesagt, vollständig durch die monomolekulare Zerfallszeit τ charakterisiert ist. Im Gegensatz dazu zeigt der Verlauf für $n'_0 = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ einen anfänglich deutlich schnelleren Zerfall, da hier Auger-Rekombination als zusätzlicher Rekombinationskanal auftritt. $N(t)$ zeigt hier eine $1/t$ -Abhängigkeit, wie sie bereits im zweiten Fall von Gleichung 3.23 (S.35) vorhergesagt wurde, die sich anschließend, mit fallender Exzitonendichte wieder einem exponentiellen Zerfall angleicht.

3.3 Thermischer Drift durch Exziton-Phonon-Wechselwirkung

Vielteilchen-Wechselwirkungen, wie etwa Exziton-Exziton-Streuung oder auch Exziton-Phonon-Streuung, erlauben grundsätzlich interessante Effekte hinsichtlich des zeitlichen und räumlichen Ausbreitungsverhaltens von Exzitonen, welche mit der Diffusionsgleichung aus dem vorangehenden Abschnitt auch dann nicht zu beschreiben wären, wenn Dichte-Nichtlinearitäten höherer Ordnungen berücksichtigt würden. Nachfolgend wird ein mikroskopisches Modell vorgestellt, welches die diffusive Ausbreitung von Exzitonen unter Berücksichtigung von Vielteilchen-Wechselwirkungen in TMDC-Monolagen mithilfe eines quantenmechanischen Ansatzes beschreibt. Dieses Modell wurde in der Arbeitsgruppe um *Ermin Malic* entwickelt und im Rahmen einer kollaborativen Arbeit von *Perea-Causín et al.* [45] veröffentlicht.

Mithilfe des sogenannten Dichte-Matrix-Formalismus [152–154] werden unter der Verwendung der Heisenberg-Gleichung sowie des Vielteilchen-Hamilton-Operators [153–155] Bewegungsgleichungen für die räumliche und zeitliche Entwicklung der Exzitonendichte $n(\mathbf{r}, t)$ und der Phononendichte $n_{Ph}(\mathbf{r}, t)$ aufgestellt, die über Exziton-Phonon-Streuung miteinander gekoppelt sind. Insbesondere wird dabei berücksichtigt, dass während eines Auger-Streuprozesses das eine der beiden am Streuprozess beteiligten Exzitonen nicht-strahlend rekombiniert und das andere Exziton die dabei freigewordene Energie erhält und in einen höheren energetischen Zustand gehoben wird, von wo aus es anschließend unter Emission von einer Kaskade von Phononen zurück in den Grundzustand relaxiert. In Bereichen hoher Exzitonendichte, wo entsprechend hohe Auger-Raten herrschen, entsteht eine lokale, gleichermaßen verteilte Dichte von sogenannten *heißen Phononen*, deren Zustandsverteilung signifikant von der Bose-Verteilung des thermischen Gleichgewichts abweicht, ohne dabei jedoch die Temperatur des Kristallgitters effektiv zu erhöhen. Die

heißer Phononen können wiederum von den vorhandenen Exzitonen reabsorbiert werden, sodass es zu einer Erhöhung der exzitonischen Temperatur T_X , und somit zur Erhöhung der durchschnittlichen Quadrate der Geschwindigkeit, v^2 , der betroffenen Exzitonen kommt. Durch Integration über die Verteilung der Geschwindigkeiten im k -Raum lässt sich ein verallgemeinertes Fick'sches Gesetz herleiten, dass den Exzitonstrom

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D\nabla_{\mathbf{r}}n(\mathbf{r}, t) - \sigma s D\nabla_{\mathbf{r}}T_X(\mathbf{r}, t) \quad (3.36)$$

als Wirkung eines Dichtegradienten und eines thermischen Gradienten im Ortsraum begreift, wobei σ der Leitfähigkeit und s dem Seebeck-Koeffizienten entspricht. Der Stromfluss aus einer thermisch heißeren in eine thermisch kühlere Region, der aus dem zweiten Term von Gleichung 3.36 resultiert, ist historisch bei der Beschreibung der Bewegung von Elektronen auch als *Seebeck-Effekt* bekannt und wird hier auf Exzitonen übertragen. Durch Anwendung der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{dn(\mathbf{r}, t)}{dt} = -D\nabla_{\mathbf{r}}\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (3.37)$$

auf Gleichung 3.36 wird schließlich eine Bewegungsgleichung für die räumliche und zeitliche Entwicklung der Exzitonendichte n abgeleitet.

Abbildung 3.2(a) zeigt die aus einer zum Zeitpunkt $t = 0$ injizierten Gauß-förmigen Exzitonendichteverteilung resultierende, räumliche Verteilung $n(x, y = 0)$ für unterschiedliche Zeitpunkte. Die injizierte mittlere Exzitonendichte ist mit 10^{12} cm^{-2} so hoch gewählt, dass Auger-Rekombination hinsichtlich des Exzitonenzersfalls eine dominante Rolle spielt. Es kann deutlich erkannt werden, wie sich die anfängliche Verteilung der Exzitonpopulation, über die Abflachung im Zentrum bei 20 ps hinaus, in eine Ring-förmige Verteilung verwandelt. Demnach drängt der thermische Drift, der durch die Emission heißer Phononen als Konsequenz der Auger-Streuprozesse auftritt, die thermisch heißeren Exzitonen aus dem Zentrum der Exzitonpopulation heraus in die thermisch „kühleren“ Randregionen. Abbildung 3.2(b) zeigt die Gauß-förmige Verteilung der Exzitonentemperatur $T_X(r)$, die sich nach einer Zeit von 100 ps als Konsequenz der injizierten Exzitonendichteverteilung aus Abbildung 3.2(a) entwickelt. In Abbildung 3.2(c) wird erkennbar, wie der Durchmesser der entstehenden Exzitonringe anfangs, wenn sich viele Exzitonen im zentralen Bereich befinden, schnell ansteigt und der zeitliche Verlauf anschließend abflacht. Schließlich ist in Abbildung 3.2(d) die theoretisch vorhergesagte spektrale Linienverbreiterung Δ_{LB} der Photolumineszenz zum Zeitpunkt $t = 100 \text{ ps}$ als Konsequenz einer erhöhten Phonon-Exziton-Streureate infolge der Emission heißer Phononen in Abhängigkeit der injizierten Exzitonendichte n_0 eingezeichnet. Hier ist zu erkennen, dass es erst bei einer injizierten Exzitonendichte von mehr als 10^{11} cm^{-2} eine signifikante Erhöhung von Δ_{LB}

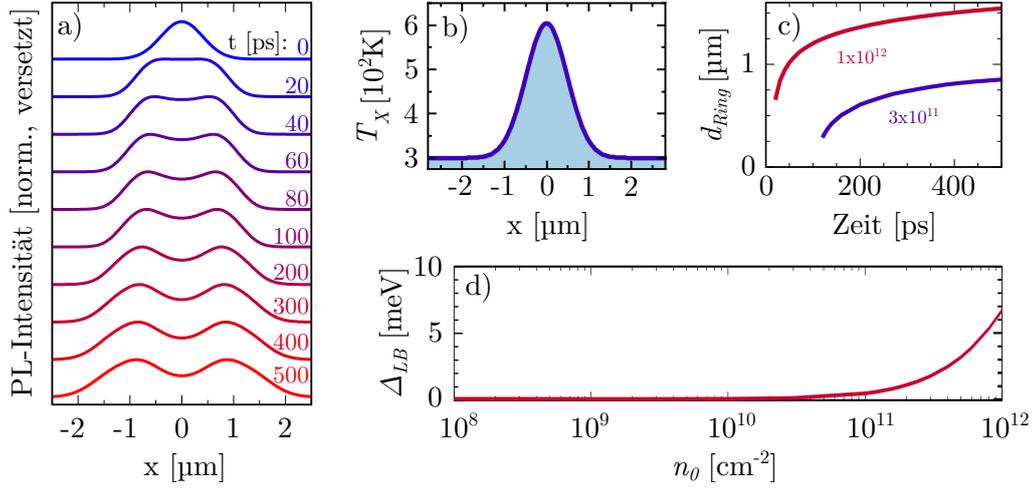


Abb. 3.2: (a) Theoretisch vorhergesagte räumliche Verteilung der Exzitonendichte n entlang der x -Koordinate für $y = 0$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten t bei einer Anregungsdichte von 10^{12} cm^{-2} . (b) Theoretisch vorhergesagte räumliche Verteilung der Exzitonentemperatur T_X 100 ps nach Injektion der Exzitonendichteverteilung aus (a). (c) Theoretisch vorhergesagte zeitliche Entwicklung des Ringdurchmessers d_{Ring} für zwei verschiedene Anregungsdichten. (d) Theoretisch vorhergesagte spektrale Linienverbreiterung Δ_{LB} der Photolumineszenz bei einem Zeitpunkt von $t = 100 \text{ ps}$ als Konsequenz der erhöhten Phononenemission in Abhängigkeit der injizierten Exzitonendichte n_0 . Alle Bilder sind Ref. 45 entnommen und leicht bearbeitet.

kommt, die bei $n_0 = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ einen Wert von ungefähr 7 meV erreicht.

3.4 Diffusions-bedingte, nicht-strahlende Fallenrekombination von Exzitonen

Wie bereits in Abschnitt 2.4.3 besprochen, gilt eine der realen Probensituation genügende, mikroskopische Modellierung von nicht-strahlender Rekombination über Probendefekte, als sehr herausfordernd. Nachfolgend wird deshalb ein vereinfachtes, analytisches Modell vorgestellt mit dessen Hilfe die Anwesenheit eines gewissen Typs von Probendefekten mit den experimentell beobachtbaren Größen der Zerfallszeit und des Diffusionskoeffizienten verknüpft werden kann. Das Modellschema wird in Abbildung 3.3(a) anhand der Bewegung eines Exzitons innerhalb der Monolage dargestellt. Betrachtet wird der ideale Spezialfall einer homogenen, endlichen Dichte von lokalen Bereichen endlicher Ausdehnung in welchen Exzitonen „eingefangen“ werden und dabei mit einer 100 %-igen Wahrscheinlichkeit nicht-strahlend rekombinieren. Diese Bereiche werden der Einfachheit halber nachfolgend als *Fallen* bezeichnet. Desweiteren soll der Radius r_0 dieser Fallen deutlich größer sein als die mittlere freie Weglänge l der diffundierenden Exzitonen. Letztere diffundieren innerhalb der Monolage bis sie schließlich auf einen Falle treffen und nicht-strahlend rekombinieren. Es entsteht ein exzitonischer Fluss Φ in Richtung der Fallen, welcher wie-

derum mit einer bestimmten Fallenrekombinationsrate verknüpft werden kann.

Für eine quantitative Beschreibung der Fallen-Rekombinationsrate wird ein für Volumenhalbleiterkristalle gängiges Modell [156] auf den zweidimensionalen Fall erweitert und anschließend für den Grenzfall $r_0 \gg l$ betrachtet. Die nachfolgenden Überlegungen wurden durch *Mikhail Glazov* hergeleitet und gemeinsam in Referenz 135 veröffentlicht. Zunächst wird die stationäre Diffusionsgleichung

$$D\Delta n = 0 \quad (3.38)$$

in der Umgebung einer Falle mit der Randbedingung

$$n(r_0) = 0 \quad (3.39)$$

gelöst. Die Randbedingung impliziert, dass alle Exzitonen, die den Fallenrand erreichen, nicht-strahlend rekombinieren. Gleichung 3.38 lässt sich gemäß

$$n(r) = n_0 \ln(r/r_0) \quad (3.40)$$

lösen, wobei n_0 der homogenen injizierten Exzitonendichte zwischen den Fallen entspricht. Die durch Gleichung 3.40 gegebene, radiale Abhängigkeit der Exzitonendichte n in der Umgebung einer Falle mit Radius r_0 wird in Abbildung 3.3(b) dargestellt. Es ist dabei an-

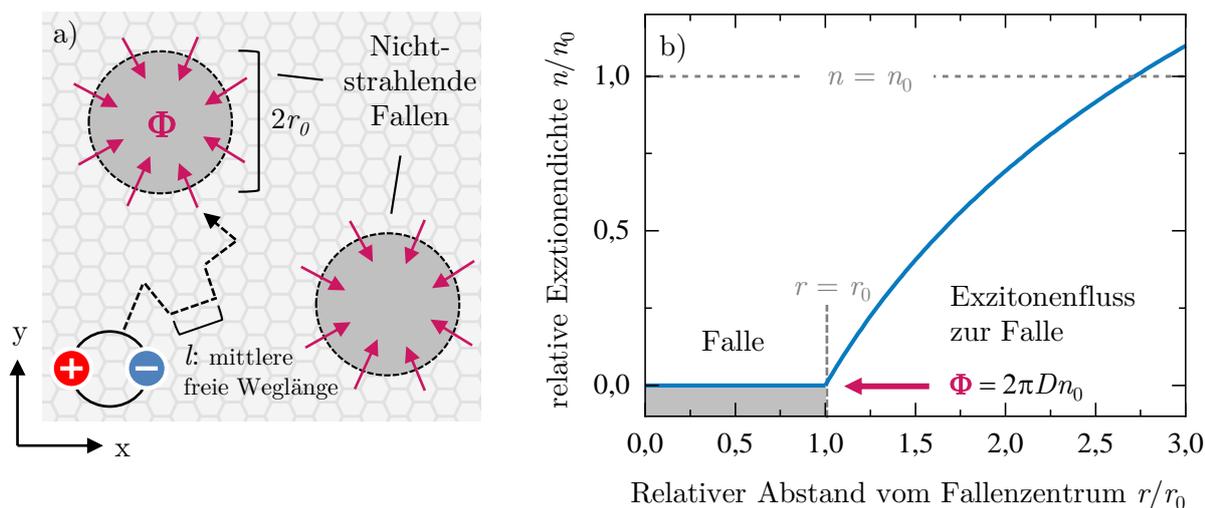


Abb. 3.3: (a) Schematische Darstellung des betrachteten Modells in der Probenfläche. Exzitonen diffundieren mit der mittleren freien Weglänge l durch die Monolage bis sie eine Falle mit einem endlichen Ausdehnungsradius von $r_0 \gg l$ erreichen und dort nicht-strahlend rekombinieren. Die pinken Pfeile symbolisieren den dabei wirkenden exzitonischen Fluss Φ in die Fallen. (b) Relative Exzitonendichte in der unmittelbaren Umgebung einer Falle. Der exzitonische Fluss Φ ist eine Konsequenz des endlichen Gradienten der Exzitonendichte n bei r_0 am Rande der Falle. Die grau gestrichelte, horizontale Linie zeigt die relative Größe der injizierten Exzitonendichte n_0 an.

zumerken, dass, formell betrachtet, Gleichung 3.40 für $r \rightarrow \infty$ divergiert. Dieser Artefakt, der aus der mathematischen Betrachtung eines zweidimensionalen Problems resultiert, wird jedoch in der Realität durch die Anwesenheit weiterer Fallen in endlicher Entfernung wieder kompensiert. Aus der Anwendung der Kontinuitätsgleichung 3.16 (S.33) lässt sich ein exzitonischer Fluss

$$|\Phi| = 2\pi r_0 D \left. \frac{dn}{dr} \right|_{r=r_0} = 2\pi D n_0 \quad (3.41)$$

ableiten, woraus sich wiederum eine Fallenrekombinationsrate

$$\frac{1}{\tau_f} \equiv \frac{n_f \Phi}{n_0} = 2\pi D n_f \quad (3.42)$$

definieren lässt, wobei n_f der homogenen Fallendichte entspricht. Wird bedacht, dass, wie ab Seite 25 bereits besprochen, in vielen realen TMDC-Proben die Niederdichte-Zerfallszeit τ von einer Rekombinationsrate über Probendefekte dominiert wird, ist entsprechend Gleichung 3.42 ein antiproportionaler Zusammenhang zwischen im Experiment beobachteter Zerfallszeit und dem zugehörigen Diffusionskoeffizient D zu erwarten. Dieser Zusammenhang ist offensichtlich, wenn bedacht wird, dass die Exzitonen bei schnellerer Ausbreitung auch schneller die Fallen erreichen. Der durchschnittliche Abstand der Fallen begrenzt demnach auch die Diffusionslänge der Exzitonen. Es ist jedoch zu betonen, dass Gleichung 3.42 nur für Fallen gilt, deren räumliche Ausdehnung deutlich größer ist als die mittlere freie Weglänge der Exzitonen. Im umgekehrten Falle deutlich größerer mittlerer freien Weglänge ist die monomolekulare Zerfallszeit hingegen unabhängig vom Diffusionskoeffizienten. Für eine ausführlichere Betrachtung dieser Grenzfälle wird auf Appendix B aus Referenz 135 verwiesen.

Kapitel 4

Experiment und Auswertung

Dieses Kapitel stellt die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden vor und zeigt, wie die gewonnenen Messdaten ausgewertet werden, um einen sicheren Eindruck vom Ausbreitungsverhalten und der Dynamik wechselwirkender Exzitonen in TMDC-Monolagen zu erhalten. Zwecks besserer Veranschaulichung werden die in diesem Kapitel vorgestellten Methoden in der Regel durch im Rahmen dieser Arbeit gewonnene experimentelle Ergebnisse oder eigens erzeugter Simulationsdaten begleitet. Ein besonderes Gewicht erhält dieses Kapitel durch die Tatsache, dass der verwendete, experimentelle Messaufbau nicht als bestehend übernommen, sondern zunächst einmal von Grund auf zu errichten war.

In Abschnitt 4.1 wird der spektroskopische Messplatz vorgestellt, als messtechnische Grundlage für alle nachfolgend beschriebenen experimentellen Methoden. Abschnitt 4.2 beinhaltet die Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten hochqualitativen TMDC-Monolagen-Proben. Um die tatsächliche Probenqualität überprüfen zu können, werden in Abschnitt 4.3 Charakterisierungsmethoden vorgestellt, mit deren Hilfe eine möglichst schnelle und sichere Selektion spezifischer Proben bzw. Probenstellen, die den gewünschten Anforderungen entsprechen, gelingt. Abschnitt 4.4 thematisiert die zeitlich- und räumlich aufgelöste PL-Mikroskopie als experimentelle Methode der Wahl für die zeitliche Auflösung exzitonischer Ausbreitungsdynamiken. Dabei soll ein besonderes Augenmerk auf diverse Kalibrierungsschritte gelegt werden, die notwendig waren, um eine korrekte Dateninterpretation zu gewährleisten und Messartefakte zu vermeiden. Abschnitt 4.5 zeigt das Konzept und die Umsetzung Anregungsdichte-abhängiger Messreihen, mit dem Ziel die Exzitonendichte in der angeregten Exzitonpopulation gezielt einstellen zu können, sodass Auger-Prozesse systematisch provoziert oder unterdrückt werden können. In den Abschnitten 4.6, 4.7 und 4.8 wird schließlich erklärt, wie auf Grundlage der in Abschnitt 3.2 vorgestellten Auger-Diffusionsgleichung aus den experimentell gewonnenen Messdaten ein Diffusionskoeffizient D , eine monomolekulare Zerfallszeit τ bzw. ein Auger-Koeffizient R_A bestimmt werden kann.

4.1 Spektroskopischer Messaufbau

Dieser Abschnitt stellt den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten, experimentellen Messaufbau zur Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens von Exzitonen in TMDC-Monolagen vor. An dieser Stelle soll betont werden, dass der nachfolgend präsentierte Messplatz nicht als bereits bestehender Messplatz übernommen wurde, sondern dass die Errichtung des Messplatzes unter Anleitung von *Alexey Chernikov* und Mithilfe von *Jonas Zipfel* und *Jonas David Ziegler* vom eingangs leeren optischen Tisch zu einem vollständig kalibrierten und funktionsfähigen Aufbau, einen grundlegenden Bestandteil dieser Arbeit ausgemacht hat.

Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten spektroskopischen Messaufbaus. Für eine bessere Übersicht lässt sich dieser grundsätzlich in drei Bereiche, bestehend aus Anregungsbereich, Probenbereich und Detektionsbereich gliedern.

Ersterer beinhaltet die Lichtquellen, die anschließend auf die Proben eingekoppelt werden können. Für Weißlicht-Reflexionsmessungen wird eine mit 250 W Ausgangsleistung ausgestattete Breitbandspektrum-Wolfram-Halogenlampe verwendet. Desweiteren stehen mit einem Frequenz-verdoppelten Diodenlaser mit einer Emissionswellenlänge von 532 nm und einem HeNe-Laser mit einer Emissionswellenlänge von 633 nm zwei Dauerstrich-Laserlichtquellen zur Verfügung. Ersterer wird im Rahmen dieser Arbeit insbesondere für stationäre Photolumineszenzmessungen verwendet, letzterer dient hier vor allem Justage-Zwecken. Für zeitaufgelöste Messungen wird ein gepulster Titansaphir(Ti:Sa)-Laser, mit einer Repetitionsrate von 80 MHz und einer Pulslänge von 100 fs, benutzt. Die Ausgangswellenlänge des Lasers kann in einem Bereich zwischen 680 und 1080 nm durchgestimmt werden. Ein in den Strahlengang des Ti:Sa-Lasers gestellter Frequenzverdoppler ermöglicht eine Erweiterung der einstellbaren Anregungswellenlänge um den Bereich 340 - 540 nm. Die Anregungsleistung der verwendeten Lichtquelle kann über ein Leistungsmessgerät ausgelesen und mit einer Reihe absorptiver und reflektiver Filter auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Die zu untersuchenden Proben werden auf einem mikro-mechanischen xy-Tisch platziert, der mit einer Genauigkeit von mehreren 100 nm in lateraler Richtung verfahren werden kann, sodass eine ausreichend genaue Ansteuerung gewünschter Probenstellen gewährleistet ist. Für Messungen im Hochvakuum und unter kryogenen Temperaturen kann ein Helium-gekühlter Mikroskopkryostat (Janis ST-500) montiert werden. Der xy-Tisch ist auf einem invertierten Mikroskop befestigt, sodass das Anregungslicht über ein speziell für sichtbares Licht optimiertes Objektiv auf die gewünschte Probenstelle geleitet werden kann. Bei Verwendung des Kryostats kommt dabei ein 40x-Objektiv mit integrierter Glasskorektur zum Einsatz, bei den größtenteils im Rahmen dieser Arbeit getätigten

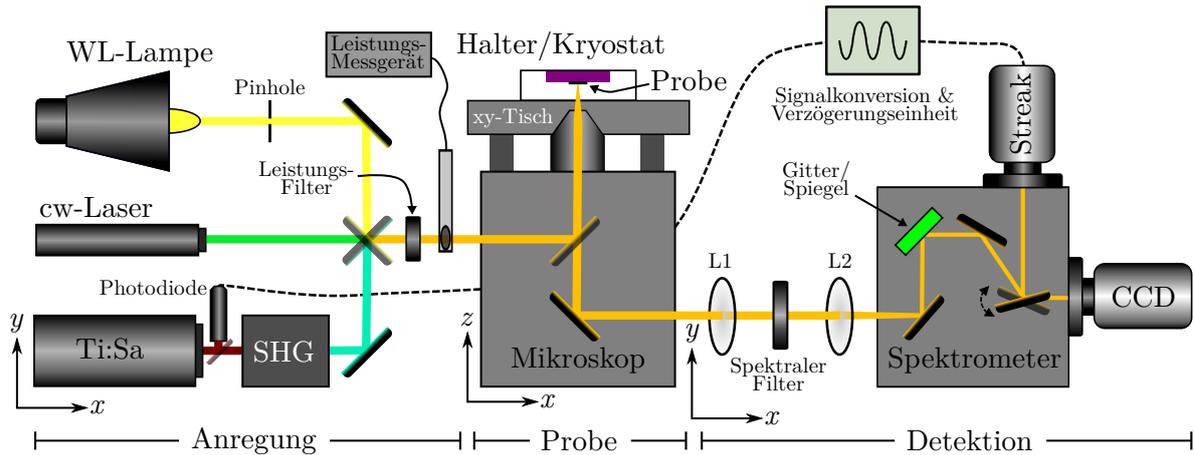


Abb. 4.1: Nachzeichnung des spektroskopischen Messaufbaus unter Einteilung in einen Anregungs-, Proben- sowie Detektionsbereich. Ersterer beinhaltet eine Weißlicht(WL)-Lampe, zwei Continuous-Wave(cw)-Laser mit unterschiedlicher Emissionswellenlänge und einen durchstimmbaren, mit einer Repetitionsrate von 80 MHz gepulsten Titansaphir-Laser (Ti:Sa) mit angeschlossenen Frequenzverdoppler (SHG) als Anregungsquellen. Die Anregungsleistung kann über ein Leistungsmessgerät ausgelesen und über eine Reihe verstellbarer Leistungsfilter eingestellt werden. Über ein Mikroskop wird das Licht auf die Probe fokussiert, die wahlweise in einem Probenhalter oder einem Kryostat fixiert werden kann. Die gewünschte Probenposition kann durch einen xy-Tisch, auf dem die Probenhalterung befestigt ist, angefahren werden. Das erhaltene Probensignal kann mithilfe von Filtern spektral selektiert werden und wird über zwei optische Linsen (L1, L2) in das Spektrometer geleitet. Dort kann das Signal wahlweise über ein Blaze-Gitter spektral- oder einen Spiegel räumlich abgebildet und anschließend entweder auf eine gekühlte CCD-Kamera oder einer zeitauflösenden Streak-Kamera, die mit der Repetitionsrate des Ti:Sa synchronisiert wird, detektiert werden.

Messungen unter atmosphärischen Bedingungen ein 100x-Objektiv. Mithilfe der Objektiv kann der Laserspot auf eine räumliche Halbwertsbreite (FWHM, vom englischen **full width at half maximum**) von ungefähr $1,3 \mu\text{m}$ (40x-Objektiv) bzw. $0,5 \mu\text{m}$ (100x-Objektiv) fokussiert werden. Im Falle der Weißlichtquelle führt die entsprechende Fokussierung zu einer Ausdehnung von $2,5 \mu\text{m}$ bzw. $1,0 \mu\text{m}$ auf der Probenoberfläche. Das von der Probe zurück gestreute Licht wird über das selbe Objektiv gesammelt und anschließend über einen 50/50-Strahlteiler, je nach gewählter Einstellung eines klappbaren Spiegels, entweder auf die Mikroskopkamera (in Abbildung 4.1 nicht miteingezeichnet) oder zum Mikroskopausgang geleitet. Erstere ermöglicht über ein digitales Livebild zum Einen ein Anfahren der gewünschten Probenstelle und zum Anderen ein genaues Einstellen des Anregungsfokusses. Das durch den Mikroskopausgang geführte Licht wird anschließend auf die gewünschte Detektionseinheit geleitet. Dabei sorgt zunächst eine verstellbare, optische Linse (L1) für eine Parallelisierung des Lichtstrahls. Mit Hilfe von spektralen Filtern wird das Signal des Anregungslasers herausgefiltert werden. Das zu untersuchende Signal wird über eine weitere, verstellbare Linse (L2) auf den Eingangspalt des Spektrometers (Acton SpectraPro SP-2300) fokussiert. Hier kann über die Wahl eines Blazegitters (z.B. 300 gr/mm, mit 750 nm Blaze) oder eines Silberspiegels entschieden werden, ob das opti-

sche Signal spektral oder räumlich aufgelöst werden soll. Zur Detektion des Signals stehen zwei Kamerasysteme zur Verfügung. Für stationäre Messungen wird eine Peltier-gekühlte CCD-Kamera verwendet (Princeton Instruments Pixis 256). Zeitaufgelöste Messungen werden über eine Streak-Kamera der Marke Hamamatsu mit integrierter CMOS-Kamera (Orca-flash 4.0) gewährleistet. Der Aufnahmezeitpunkt der Streak-Kamera wird mit der Frequenz des gepulsten Ti:Sa-Lasers über eine Photodiode im Strahlengang synchronisiert. Letztere liefert ein elektrisches Auslösungssignal an die Steackamera, welches über eine Verzögerungseinheit genau an die zeitliche Ankunft des aufzunehmenden Lichtsignals angepasst werden kann. Eine ausführlichere Beschreibung der Durchführung von zeitaufgelösten Streak-Kameramessungen wird in Abschnitt 4.4.1 gegeben.

4.2 Probenherstellung

Die schwachen van-der-Waals-Kräfte zwischen angrenzenden Lagen eines TMDC-Volumenkristalls ermöglichen ein mikromechanisches Abspalten einzelner Kristalllagen vom Volumenkristall bis hin zum Grenzfall einzelner Monolagen. Um eine handhabbare Probe zu erhalten, muss eine extrahierte Monolage anschließend mittels trockenviskoelastischen Stempels auf ein Substrat transferiert werden. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2.2 besprochen wurde, sind einige Eigenschaften von TMDC-Monolagen sehr sensitiv auf die unmittelbare Umgebung der Monolage. Um den Einfluss einer inhomogenen Umgebung zu minimieren, werden deshalb zusätzlich Proben hergestellt, bei denen die TMDC-Monolage zwischen dünnen Schichten hexagonalem Bornitrid (hBN), einem optischen Isolator, eingebettet ist. Nachfolgend wird zunächst der generelle Herstellungsprozess der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten TMDC-Proben präsentiert. Daran anschließend wird der soeben erwähnte Verkapselungsprozess von TMDC-Monolagen mit hBN vorgestellt.

4.2.1 Exfoliation von TMDC-Monolagen

Bei den verwendeten TMDC-Volumenmaterialien handelt es sich um künstlich gewachsene, kommerziell erhältliche Kristalle von HQ Graphene aus den Niederlanden. Die Herstellung von kristallinen Monolagen beruht auf der so genannten Scotch-Tape-Methode, unter deren Anwendung im Jahre 2004 erstmals Graphen als Graphitmonolage erfolgreich extrahiert werden konnte [12]. Eine bedeutende Weiterführung dieser Technik lieferte der in einer Arbeit von *Castellanos-Gomez et al.* vorgeschlagene, sogenannte Polydimethylsiloxan- (PDMS-) Transfer [157], welcher insbesondere das gezielte Platzieren verhältnismäßig großer Monolagen an einer gewünschten Stelle des Substrats ermöglichte. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben werden weitestgehend in gleicher Art und Weise

hergestellt. Die dazu nötigen Herstellungsschritte werden in Abbildung 4.2 schematisch veranschaulicht.

Unter der Verwendung von Scotch Magic Tape werden zunächst möglichst homogene, aber mit einigen wenigen $100\ \mu\text{m}$ noch relativ dicke Flocken vom Ausgangskristall mechanisch abgelöst. Das Scotch Tape mit dem erhaltenen Material wird auf dem Boden einer Petrischale fixiert und kann so als Materialbasis für einige weitere herzustellende Proben dienen. Von dieser Basis werden dann nochmals dünnere Materialflocken gelöst, indem ein blaues Nitto-Klebeband (Nitto Denko Corp.) mit geringerer Adhesion verwendet wird. Wie in Abbildung 4.2(a) illustriert wird, wird das materialbehaftete Nitto-Band vorsichtig mit einem PDMS-Substrat in Kontakt gebracht und anschließend wieder abgelöst. Hierbei gibt es eine gewisse Chance, dass einzelne, sehr dünne oder gar Monolagen auf das PDMS-Substrat übertragen werden (siehe Abbildung 4.2(b)). Bei letzterem handelt es sich um ein etwa $1\ \text{cm}^2$ großes Stück eines kommerziell erhältlichen PDMS-Films (P/N WF-20-X4, Gel-Pack), der an einem Ende eines Mikroskop-Glasplättchens aufgebracht wurde. Das PDMS-Substrat wird unter ein optisches Mikroskop (Nikon Eclipse 150) gelegt, um mittels eines 10-fach Objektivs nach Monolagen zu suchen. Dank des

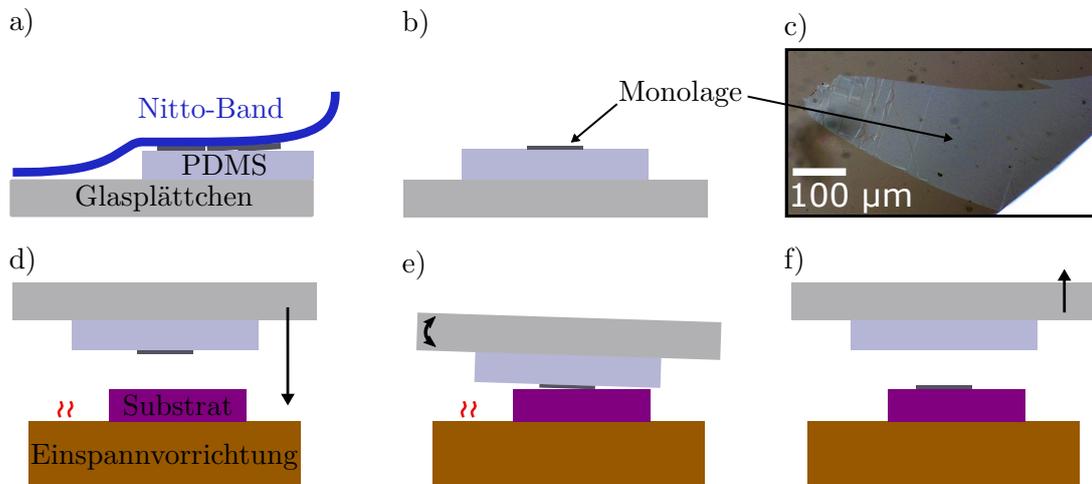


Abb. 4.2: Schematische Darstellung einzelner Probenherstellungsschritte des verwendeten sogenannten PDMS-Transfers. (a) Mit dünnen TMDC-Flocken behaftetes, blaues Nitto-Klebeband wird vorsichtig mit einem vorbereiteten PDMS-Substrat, bestehend aus einem PDMS-Film auf einem Mikroskop-Glasplättchen, in Kontakt gebracht und anschließend wieder gelöst. (b) Auf dem PDMS-Film identifizierte Monolage. Der PDMS-Film wird anschließend auf einen kleineren Bereich um die Monolage herum zugeschnitten. (c) Mikroskopbild einer auf PDMS identifizierten WSe_2 -Monolage, gut erkennbar durch den leicht bläulichen Kontrast. (d) Das PDMS-Substrat wird kopfüber in eine verfahrbare Halterung (nicht eingezeichnet) geklemmt und anschließend vorsichtig mit einem SiO_2/Si -Substrat, das sich auf einer geheizten Einspannvorrichtung befindet, in Kontakt gebracht. (e) Kontakt zwischen PDMS-Film und Substrat. Eine einstellbare Verkipfung des PDMS-Substrats ermöglicht einen für den Transfer optimalen Kontaktwinkel. (f) Erfolgreicher Transfer einer Monolage auf das Substrat nach vorsichtigem Lösen des PDMS-Substrats.

spezifischen und relativ starken optischen Kontrasts dünner Multilagengestrukturen, können Mono-, Bi- und Trilagengestrukturen in der Regel gut voneinander unterschieden werden [158]. Sobald eine den Anforderungen entsprechende Monolage gefunden ist (siehe Abbildung 4.2(c)), muss die Monolage auf ein gewünschtes Substrat transferiert werden. Als Substrat werden in dieser Arbeit auf eine Größe von 5×5 mm vereinzelt Stücke von kommerziell erhältlichen Silizium-Wafern mit einer 285 nm dicken, thermischen Siliziumdioxid-Schicht an der Oberfläche verwendet. Vor dem Transfer werden die Substrate mit Aceton gesäubert und in ein 2-minütiges Isopropanol-Ultraschallbad gebracht, um mögliche Verunreinigungen auf der Substratoberfläche, die von der Wafervereinzelnung herrühren, zu lösen. Schließlich werden sie noch für fünf Minuten einem Sauerstoffplasma ausgesetzt, um letzte organische Adsorbate zu entfernen [159].

Um die gewünschte Monolage vom PDMS-Film auf das Substrat zu transferieren wird das Mikroskop-Plättchen umgedreht und in eine Dreiachsen-Halterung geklemmt, welche über drei Mikrometer-Schrauben in alle drei Raumrichtungen verfahren werden kann. Das Substrat wird auf einer heiz- und rotierbaren Vakuum-Einspannvorrichtung fixiert, der sich auf der Mikroskopauflage befindet. So kann das Substrat auf eine für den Transfer optimale Temperatur von 100°C , bzw. 70°C im Falle von WS_2 , vorgewärmt werden. Die Wärme bewirkt zusätzlich eine Erhöhung der Mobilität der aufgrund der atmosphärischen Umgebung unausweichlich auf der Substratoberfläche angelagerten Fremdpartikel, sodass diese Partikel durch die zwischen Substrat und Monolage wirkenden van-der-Waals-Kräfte effizienter aus der Kontaktfläche herausgedrückt werden können. Unter gleichzeitiger Beobachtung durch das Mikroskop wird der PDMS-Film mit der Monolage langsam mit dem Substrat in Kontakt gebracht. Für einen optimalen Kontaktwinkel kann die Dreiachsen-Halterung leicht verkippt werden, wie es in Abbildung 4.2(e) angedeutet wird. Nach ausreichendem Kontakt zwischen Monolage und Substrat wird der PDMS-Film wieder vorsichtig vom Substrat gelöst, sodass die Monolage in der Regel auf dem Substrat verbleibt, da zwischen Monolage und Substrat eine stärkere van-der-Waals-Bindung herrscht, als zwischen Monolage und PDMS.

Der soeben beschriebene Herstellungsprozess wird nachfolgend als *Exfoliation* bezeichnet, in Einklang mit dem in der englischsprachigen Literatur häufig verwendeten Terminus „exfoliation“. Im Rahmen dieser Arbeit werden für jedes der vier TMDC-Materialien, WS_2 , WSe_2 , MoS_2 und MoSe_2 , mehrere Monolagenproben auf SiO_2/Si -Substrate hergestellt und untersucht. Im Falle von WS_2 wurden mit der Unterstützung von *Sofia Blanter*, *Nicola Paradiso* und *Philipp Nager* zusätzlich Monolagen auf $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ große Löcher transferiert, die in dünne Membranen aus Siliziummononitrid (SiN) geschnitten wurden. Solche, sogenannte *freistehenden* Monolagen ermöglichen eine spätere Untersuchung der Exzitonenausbreitung in Abwesenheit eines Substrats. Abbildung 4.3(a) und (b) zeigen Mikroskopbilder einer freistehenden WS_2 -Monolage bzw. einer WS_2 -Monolage auf SiO_2/Si . Für eine bessere Veranschaulichung ist eine jeweilige, schematische Seitendarstellung des

betrachteten Materialsystems beigefügt. Auf Grundlage des oben beschriebenen Herstellungsprozesses werden zusammenfassend sowohl die freistehenden Monolagen als auch die auf SiO_2/Si nachfolgend als *direkt exfolierte* Monolagen bezeichnet.

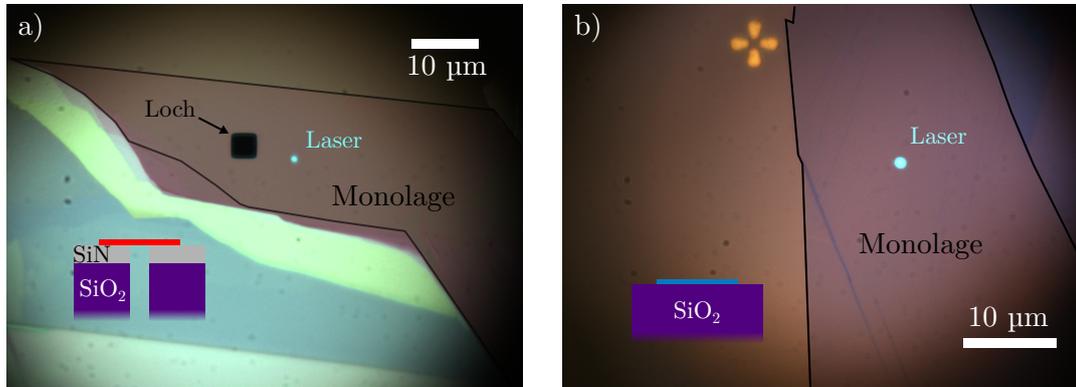


Abb. 4.3: (a) Mikroskopbild einer freistehenden WS₂-Probe. Die Monolage (schwarz umzeichnet) liegt auf einer dünnen Siliziummononitrid(SiN)-Membran und „schwebt“ im Bereich des Lochs. Der grüne Bereich entspricht Mehrfachlagen bzw. Volumenmaterial, der grüne Punkt dem eingekoppelten Laserspot. Unten links ist eine schematische Darstellung der Seitenansicht des Probensystems eingezeichnet. Die Monolage ist dabei in rot dargestellt. (b) Mikroskopbild einer WS₂-Probe auf SiO_2/Si . Die Monolage ist schwarz umzeichnet. Die schematische Seitenansicht der Probe ist unten links dargestellt, wobei die Monolage blau markiert ist.

4.2.2 Herstellung von hBN-verkapselten Monolagen

Die Verkapselung von TMDC-Monolagen in dünnen Schichten von hBN ist ein vielversprechender Ansatz zur Unterdrückung von inhomogener Unordnung an der Grenzfläche zur unmittelbaren Umgebung einer Monolage. Dieses Konzept wurde zum ersten mal im Jahre 2010 bei Graphen-Monolagen umgesetzt, wobei sich eine starke Erhöhung der gemessenen Ladungsträgerbeweglichkeit gegenüber nicht-verkapselten Monolagen offenbarte [53]. Seit wenigen Jahren wird das Konzept der Verkapselung in hBN auch erfolgreich auf TMDC-Monolagen angewendet [54, 55, 57, 160–162]. Im Rahmen dieser Arbeit bietet die hBN-Verkapselung ein vielversprechendes Versuchsfeld zur Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens von Exzitonen in TMDC-Monolagen im Kontext unterdrückter Umgebungsunordnung.

Bei dem verwendeten hBN handelt es sich um hochqualitatives Material, welches von *Takashi Tamaguchi* und *Kenji Watanabe* dankenswerterweise zur Verfügung gestellt wurde. Das hBN wird dort unter hochgradig kontrollierten Bedingungen gewachsen und anschließend durch mechanisches Lösen in dünnere Einheiten vereinzelt. Das Ergebnis sind atomar flache und chemisch reine hBN-Oberflächen, die eine optimale Verkapselung der Monolagen ermöglichen [163].

Der Herstellungsprozess von hBN-verkapselten TMDC-Monolagen verläuft analog zum vorangehend beschriebenen Prozess für exfolierte Monolagen auf SiO_2/Si . Bei den dabei verwendeten hBN-Schichten muss es sich nicht um Monolagen handeln, da der Hauptzweck die homogene Verkapselung darstellt. Gleichzeitig sollten sie jedoch ausreichend dünn sein, sodass eine gewisse optische Transparenz gewährleistet ist und somit einzelne atomare Stufen des zu verkapselnden Materials noch erkennbar sind. Aus diesem Grunde werden in der Regel zwischen 10 und 20 nm dicke hBN-Flocken aus dem Ausgangsmaterial mechanisch abgelöst, identifiziert und anschließend transferiert. Nach jedem einzelnen erfolgreichen Transfer wird die Probe unter Hochvakuum bei 150°C für 2 bis 4 Stunden getempert. Die temperaturbedingte erhöhte Beweglichkeit von Schmutzpartikeln und Wasser an der hBN-Grenzfläche ermöglicht eine Akkumulation dieser Verunreinigungen in größeren Bläschen oder am Schichtrand, sodass, im Falle der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben, Flächen von mehr als $50\ \mu\text{m}^2$ mit hoher, homogener Kontaktqualität ausgewiesen werden konnten. Im Falle von verkapselten WS_2 -Proben wurde auf das Tempern verzichtet, da, wie sich zeigte, die Probenqualität bei Behandlung mit Temperaturen oberhalb von 70°C drastisch verschlechterte. Abbildungen 4.4(a) und (b) zeigen ein Mikroskopbild einer hBN-verkapselten WS_2 -Probe vor bzw. nach dem Transferprozess der oberen hBN-Flocke.

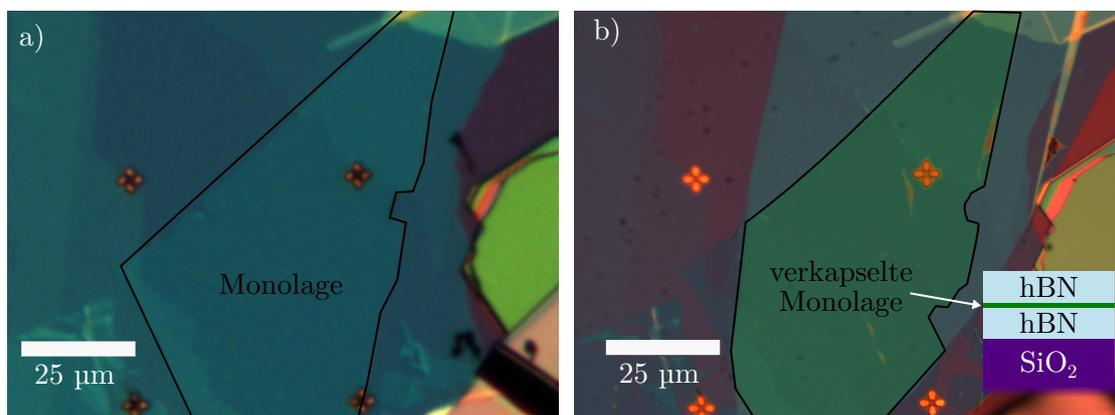


Abb. 4.4: (a) Mikroskopbild einer hBN-verkapselten WS_2 -Monolage *vor* dem Transfer der oberen hBN-Flocke. Für eine bessere Übersicht ist die Monolage schwarz umzeichnet. (b) Mikroskopbild einer hBN-verkapselten WS_2 -Monolage *nach* dem Transfer der oberen hBN-Flocke. Der Bereich der verkapselten Monolage ist schwarz umzeichnet und grünlich hervorgehoben. Unten rechts ist eine schematische Seitenansicht der verkapselten Probe dargestellt, wobei die Monolage grün markiert ist.

4.3 Proben-Charakterisierung

Nicht jede hergestellte Probe bietet eine ausreichende Qualität, um die individuellen Ansprüche in Hinblick auf die zu untersuchenden Eigenschaften zu erfüllen. Zwar lässt sich bereits unter dem Mikroskop das Aussehen einer Probe beurteilen, so ist etwa das Ausbleiben von Rissen bzw. Bläschen ein erster Indiz für eine ausreichende Qualität der Probe oder zumindest der betrachteten Probenstelle. Dennoch erwies es sich als sinnvoll, einige Charakterisierungsschritte zu entwickeln, um einen möglichst schnellen und aussagekräftigen Eindruck der gewünschten Eigenschaften einer zuvor hergestellten Probe zu erhalten.

4.3.1 Photolumineszenz direkt exfolierter TMDC-Monolagen

Die Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens von Exzitonen mithilfe der etwas später in Abschnitt 4.4 vorgestellten Methode der TRPL-Mikroskopie erfordert eine ausreichend hohe PL-Antwort der zu untersuchenden Probe. Aufgrund dessen werden die hergestellten direkt-exfolierten Monolagen entsprechend der höchsten beobachteten Photolumineszenz selektiert. Die Photolumineszenz von TMDC-Monolagen wird mithilfe stationärer PL-Spektroskopie gemessen. Der zugrundeliegende Messaufbau kann Abbildung 4.1 (S.47) entnommen werden. Als Anregungsquelle dient dabei der cw-Diodenlaser mit einer Emissionswellenlänge von 532 nm. Durch den Dauerleistungsbetrieb des Lasers lassen sich im Gegensatz zum gepulsten Laser relativ hohe Anregungsleistungen von mehreren 10 μ W einstellen, ohne dabei im signifikanten Ausmaße nicht-strahlende Augerrekombination zu provozieren oder gar die Probe irreversibel zu beanspruchen, sodass ein ausreichend hohes PL-Leuchten gewährleistet bleibt. Das Laserlicht wird auf die Probe fokussiert und generiert im Bereich des Laserspots freie Elektron-Loch-Paare durch nicht-resonante Anregung mit einer Photonenenergie von 2,33 eV. Wie bereits in Abschnitt 2.4 diskutiert und in den Abbildung 2.6 (S.23) und 2.7 (S.25) bildlich veranschaulicht wurde, relaxieren die Elektron-Loch-Paare unter Emission von Phononen in vorwiegend dunkle exzitonischen Grundzustände, wonach ein kleiner Bruchteil über die hellen A-Exzitonen-Zustände strahlend rekombinieren kann. Der soeben beschriebene PL-Prozess ist in Abbildung 4.5(a) anhand einer schematischen Darstellung im Einteilchenbild illustriert. Das von der Probe emittierte PL-Signal wird anschließend auf den Spektrometereingang fokussiert, über das Blaze-Gitter spektral aufgelöst und schließlich auf die CCD-Kamera abgebildet (siehe Abbildung 4.1, S.47). Für eine optimale spektrale Auflösung wird der Eingangsspalt des Spektrometers bis auf eine Breite von 100 μ m geschlossen, was in etwa der Größenordnung des dortigen Bildes des auf den Spalt fokussierten PL-Spots entspricht.

Um eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten, wird eine konstante Anregungsleistung von 10 μ W verwendet. Die Dauer einer einzelnen Messsequenz wird in der

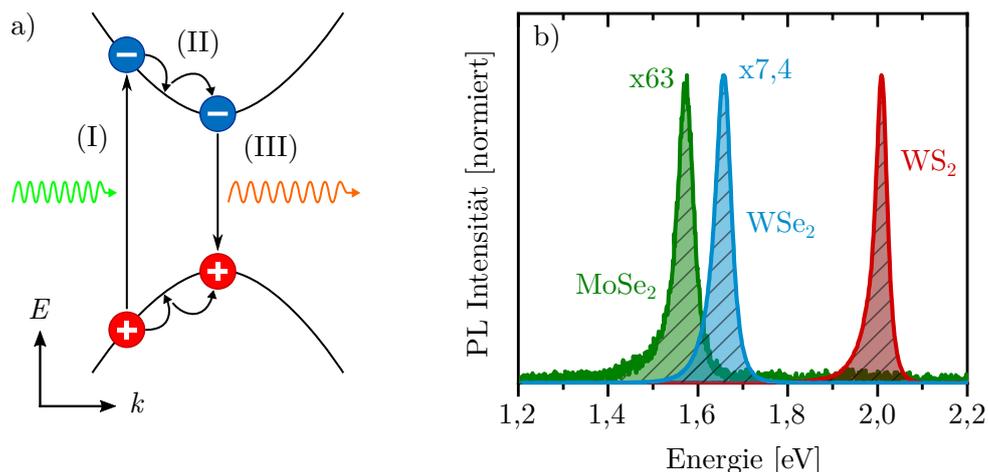


Abb. 4.5: (a) Schematische Darstellung des Photolumineszenz(PL)-Prozesses in drei Schritten für den allgemeinen Fall eines direkten Halbleiters im Einteilchenbild: (I) Nicht-resonante Anregung eines Elektron-Loch-Paares durch ein Photon mit einer größeren Energie als die optische Bandlücke. (II) Relaxation des Elektron-Loch-Paares hin zum direkten Bandübergang unter Emission von Phononen. (III) Strahlende Rekombination des Elektron-Loch-Paares (bzw. des Exzitons) unter Emission eines Photons mit der Energie der optischen Bandlücke. (b) Mittels stationärer PL-Spektroskopie gemessene, energieabhängige PL-Intensität von Monolagen auf SiO₂/Si der Materialien WS₂, WSe₂ und MoSe₂ in normierter Darstellung. Die für WSe₂ und MoSe₂ angegebenen Normierungsfaktoren beziehen sich auf die Intensität des WS₂-Signals.

Ansteuerungssoftware der CCD-Kamera auf 300 ms eingestellt und wird, je nach Signalstärke, mit einer ausreichenden Anzahl aneinandergereihter Sequenzen wiederholt. Die Option „Average“ summiert das erhaltene PL-Signal auf und teilt es gleichzeitig durch die Anzahl aufgenommener Sequenzen, sodass die dargestellte Intensität des aufgenommenen Signals unabhängig von der Anzahl der Sequenzen und somit der Messdauer ist. Abbildung 4.5(b) zeigt aufgenommene PL-Spektren von Messungen auf Proben der drei zu untersuchenden Materialien WS₂, WSe₂ und MoSe₂ in normierter Darstellung. Die bei WSe₂ und MoSe₂ angegebene Normierungsfaktoren beziehen sich auf die Intensität des WS₂-Signals. Daraus wird ersichtlich, dass WS₂ die stärkste PL-Antwort bietet, gefolgt von WSe₂ und MoSe₂. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten MoS₂-Monolagen so schwach leuchteten, dass eine Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens von Exzitonen mithilfe von zeitaufgelöster PL-Mikroskopie ausgeschlossen werden musste. Auf ein Einzeichnen der PL-Intensität von MoS₂ wird deshalb für eine bessere Klarheit in Abbildung 4.5(b) verzichtet. Auch das Heranziehen verschiedener natürlicher und synthetisch hergestellter Volumenkristalle als Materialquellen für die untersuchten Monolagen lieferte keine signifikante Verbesserung des PL-Signals. Die PL-Linienbreiten befinden sich in der Größenordnung von 32 meV bei WS₂, 40 meV bei WSe₂ und 42 meV bei MoSe₂, in guter Übereinstimmung mit experimentell beobachteten Werten und theoretischen Berechnungen aus der Literatur [134, 164]. Demnach wird die Linienbreite bei Raumtemperatur vor allem durch eine homogene Verbreiterung aufgrund

relativ kleiner Streuzeiten an thermisch aktivierten Phononen [134] sowie durch Unordnung geprägt [52]. Die schwächeren Beiträge in der Niederenergieflanke der dargestellten PL-Signale werden in der Regel der Phononen-unterstützten strahlenden Rekombination, sogenannter Phonon-Seitenbanden, oder aber auch Trionen zugesprochen [165].

4.3.2 Reflexionskontrast hBN-verkapselter Monolagen

Stationäre PL-Messungen an erfolgreich hBN-verkapselten TMDC-Monolagen zeigen eine Abnahme des PL-Signals von etwa einer Größenordnung gegenüber direkt exfolierter Proben gleichen Materials. Die Lichtausbeute von PL-Messungen soll daher nicht als Kriterium für eine erfolgreiche hBN-Verkapselung gelten. Insbesondere Probenstellen mit offensichtlich schlechter Verkapselung, wie beispielsweise Akkumulationen von Luft und Wasser in deutlich erkennbaren, einigen Mikrometer großen Bläschen, offenbaren eine ähnliche PL-Ausbeute wie direkt-exfolierte Proben. Eine bekannte Charakteristik verkapselter Monolagen ist hingegen eine deutliche Reduzierung der spektralen Breite der optischen Resonanzen [20, 54–57], welche wiederum in einem direkten Zusammenhang mit der Umgebungsunordnung steht [52].

Um die Auswirkung von Unordnung in an den Grenzflächen einer Monolage auf die spektroskopisch zugänglichen Resonanzen exzitonischer Zustände zu verstehen, ist es sinnvoll, nochmals einen Blick auf die bereits in Abschnitt 2.3 vorgestellte Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern in TMDC-Monolagen und ihrer Abschirmung in Abhängigkeit der dielektrischen Umgebung zu werfen. Aus Gleichung 2.3 lässt sich aus dem Betrag der exzitonischen Bindungsenergie, im Hinblick auf die herrschende Coulomb-Wechselwirkung, eine Abhängigkeit von der Umgebungspermittivität gemäß $\propto \varepsilon_u^{-2}$ ableiten. Hierbei ist nochmals anzumerken, dass Coulomb-Wechselwirkung, neben der attraktiven Wirkung bei Elektron-Loch-Paaren, ebenso für repulsive Kräfte zwischen Ladungsträger gleichen Vorzeichens im Valenz- bzw. Leitungsband sorgt [17, 155]. Die resultierende sogenannte Selbstenergie führt im Falle von TMDC-Monolagen zu einer Anhebung der Bandlücke um einen Betrag, der in etwa der Bindungsenergie der exzitonischen 1s-Zustände entspricht, weshalb die optische Bandlücke weitestgehend unberührt von der tatsächlich herrschenden dielektrischen Abschirmung bleibt [16, 17]. Abbildung 4.6(b) zeigt die in einer kollaborativen Arbeit [52] theoretisch berechneten Auswirkungen der Stärke der Coulomb-Wechselwirkung ($\propto \varepsilon_u^{-2}$) auf die Übergangsenergien der Bandlücke freier Ladungsträger des 1s-Zustandes sowie des 2s-Zustandes anhand des exemplarischen Falls von WS₂. Für die Berechnungen der exzitonischen Zustände wurde das Dünnschicht-Potential aus Gleichung 2.4 angenommen [119, 120, 166, 167]. Der zuvor beschriebene Umstand der Kompensation von Selbstenergie und Bindungsenergie des 1s-Zustandes ist durch einen relativ

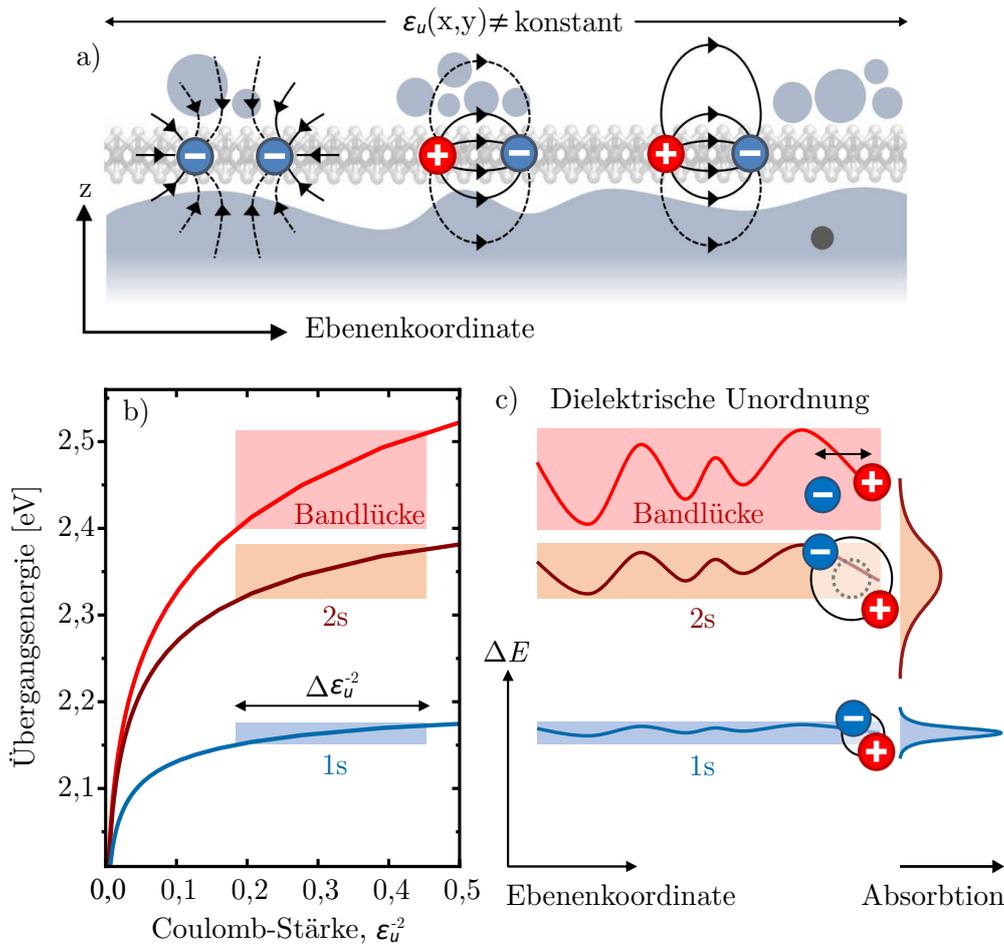


Abb. 4.6: Verändert nach Referenz 52. **(a)** Schematische Realraumdarstellung der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Ladungsträgern in TMDC-Monolagen im Kontext einer realistischen inhomogenen Monolagenumgebung, welche zu einer gleichermaßen inhomogenen dielektrischen Umgebung führt. **(b)** Theoretisch berechnete Übergangsenergie E der Bandlücke freier Elektron-Loch-Paare, sowie der exzitonicen 1s- und 2s-Zustände in Abhängigkeit der Stärke der Coulomb-Wechselwirkung, die durch das inverse Quadrat der Umgebungsperrmittivität ϵ_u repräsentiert wird. Die schattierten Flächen deuten den Fluktuationbereich der Übergangsenergie, ΔE , infolge einer lokalen Fluktuation der dielektrischen Umgebung an. **(c)** Zu erwartende räumliche Fluktuationen der Übergangsenergie aufgrund von dielektrischer Unordnung. Am rechten Bildrand wird die daraus resultierende inhomogene Verbreiterung der spektralen Absorptionslinien der 1s- und 2s-Zustände angedeutet.

flachen Verlauf des 1s-Zustandes charakterisiert. Im Gegensatz dazu folgt der Verlauf des 2s-Zustandes dem der Bandlücke weitestgehend, da die Bindungsenergie des 2s-Zustandes deutlich geringer ausfällt und die Selbstenergie dementsprechend nicht kompensiert werden kann. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2.2 beschrieben und anhand von Abbildung 2.5 illustriert, führt dies zu einer deutlich erhöhten Umgebungssensibilität des 2s-Zustandes gegenüber dem 1s-Zustand.

Wie in Abbildung 4.6(a) schematisch skizziert wird, ist die direkte Umgebung im Falle

einer realen Monolagen-Probe auf SiO₂/Si jedoch keineswegs homogen. So können Rauigkeit des Substrats, an der Kontaktfläche zwischen Monolage und Substrat eingeschlossene Unreinheiten sowie Adsorbate aus der Umgebungsluft [168, 169] zu gleichermaßen inhomogenen, lokalen Fluktuation der dielektrischen Umgebung, sogenannter *dielektrischer Unordnung* führen [52]. Konsequenterweise ist die Umgebungspermittivität ε_u nicht konstant, sondern unterliegt lokaler Schwankungen im Bereich von $\Delta\varepsilon_u$. Ein realistischer Bereich solcher Fluktuationen in realen Proben ist in Abbildung 4.6(b) durch $\Delta\varepsilon_u^{-2}$ angegeben und in Verbindung mit dem resultierenden zustandsabhängigen Fluktuationbereich der Übergangsenergie, ΔE , durch das zugehörige, schattierte Rechteck angedeutet. Wie in Abbildung 4.6(c) schematisch angedeutet wird, führen somit entsprechende räumliche Fluktuationen der dielektrischen Umgebung zu einer gleichermaßen lokalen Variation der Übergangsenergie, die im besonderen Ausmaße bei der Betrachtung der angeregten Zuständen zu identifizieren wäre. Als Konsequenz ist eine inhomogene, also gaußförmige Verbreiterung der spektralen Absorptions- und somit auch Emissionslinien der exzitonischen Resonanzen zu erwarten, wie am rechten Rand von Abbildung 4.6(c) angedeutet wird. Die Voraussetzung dafür ist jedoch nur gegeben, falls die räumliche Skala der aufzulösenden Fluktuationen deutlich kleiner ist als der durch den Belichtungsspot untersuchte Bereich. Da letzterer im hier durchgeführten Experiment eine Größenordnung von 1 μm aufweist, soll hierbei von *dielektrischer Unordnung auf der Nanoskala* die Rede sein. In diesem Fall bildet das von Exzitonen an verschiedenen Stellen dieses Bereich emittierte Signal einen Durchschnitt der fluktuierenden energetischen Übergänge ab.

Die Unterdrückung von dielektrischer Unordnung, wie sie durch die atomar glatte Kontaktfläche der hBN-Verkapselung zu erwarten ist, führt konsequenterweise zu einer Reduzierung der beobachteten inhomogenen spektralen Verbreiterung exzitonischer Resonanzen [20, 55–57]. Da die spektrale Verbreiterung jedoch bei Raumtemperatur, wie bereits am Ende des vorangehenden Abschnitts bei der Beschreibung der PL erwähnt, von der homogenen Verbreiterung durch thermisch aktivierte Exziton-Phonon-Streuung dominiert wird [134, 164], ist eine Kühlung der Probe auf kryogene Temperaturen notwendig, um eine durch dielektrische Unordnung injizierte, inhomogene Verbreiterung sichtbar zu machen.

Sowohl die energetische Verbreiterung als auch die energetische Position exzitonischer Resonanzen lassen sich über sogenannte Reflexionskontrast-Messungen untersuchen. Entsprechend dem in Abbildung 4.1 dargestellten spektroskopischen Messaufbaus wird das von einer 250 W-Wolfram-Halogenlampe stammende Licht über eine Kombination aus zwei optischen Linsen und einer Aperturblende im Zwischenraum zentral beschnitten (in Abbildung 4.1 nicht eingezeichnet), anschließend über Leistungsfilter auf eine Leistung von mehreren 100 nW abgeschwächt und schließlich auf die im Kryostat auf 4,2 K gekühlte Probe fokussiert, wo eine Anregungsspotgröße von etwa 2,5 μm erreicht wird. Das reflektierte Signal wird analog zur PL-Messung, die im vorangehenden Abschnitt beschrieben wur-

de, auf den Spektrometereingang fokussiert, wonach es anschließend über das Blazegitter spektral zerlegt und letztlich über die CCD-Kamera detektiert wird. Um ein optimales Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu gewährleisten, wird die Integrationszeit einer Aufnahmesequenz so angepasst, dass die Beleuchtungskapazität des CCD-Detektorchips zu etwa 80% ausgereizt wird, was in der Regel nach einigen 10 bis 100 ms der Fall ist. Für eine weitere Verbesserung des erhaltenen Signals wird jedes Spektrum über 100 Aufnahmesequenzen gemittelt. Für eine individuelle Reflexionskontrastmessung müssen jeweils drei verschiedene Spektren aufgenommen werden. Zum einen an der zu untersuchenden Probenstelle (R_P), dann an einer geeigneten Stelle des Substrats als Referenz (R_R) und zuletzt wird die Hintergrundbeleuchtung (R_H) bei blockierter Weißlichtquelle aufgenommen. Der zugehörige Reflexionskontrast lässt sich daraus gemäß

$$R_K = \frac{R_P - R_R}{R_R - R_H} \quad (4.1)$$

berechnen. Um quantitative Aussagen über die Verbreiterung der exzitonischen Zustände aus dem erhaltenen Reflexionskontrast zu extrahieren, wird letzterer mit den Ergebnissen eines Transfermatrix-Modells zur theoretischen Berechnung des Reflexionskontrasts des untersuchten Materialsystems gefittet. Das verwendete Modell und die zugehörigen, rechnergestützten Befehlssätze sind Referenz 170 entnommen und entsprechend der Darstellung in den ergänzenden Informationen von Referenz 164 angewendet. Ein Transfermatrixmodell ist deswegen nötig, da es sich bei dem untersuchten Materialsystem um eine Stapelung dünner, kristalliner Lagen handelt, sodass in Hinblick auf die Reflexion des Systems Lichtbrechung an den Grenzflächen und resultierende Interferenzeffekte berücksichtigt werden müssen. Das Modell verlangt daher sowohl nach einer Kenntnis jeweiligen Lagendicken, als auch der frequenzabhängigen, komplexen Brechungsindizes $n(\omega)$ des jeweiligen Lagenmaterials. Letztere können über die Relation $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ aus den in der Literatur bekannten, dielektrischen Funktionen der beteiligten Materialien hBN [171], SiO₂ [172] und Si [173] gewonnen werden. Für die TMDC-Monolage hingegen wird die zugehörige dielektrische Funktion über ein parametrisiertes Modell erstellt. Dieses besteht gemäß

$$\varepsilon_{\text{Monolage}}(\omega) = \varepsilon_H + \sum_j \frac{f_j}{E^2(\omega) - E_j^2 - iE\Gamma_j} \quad (4.2)$$

aus einem dielektrischen Hintergrund ε_H und einer Summe komplexer Lorentzfunktionen, dessen Laufindex j über die einzelnen, beobachteten exzitonischen Resonanzen geht. Die Resonanzen werden demnach über ihre Oszillatorstärke f_j , ihre energetische Position E_j sowie ihre nicht-strahlende Verbreiterung Γ_j definiert.

Die Schichtdicken sind im Falle von SiO₂/Si durch den Hersteller bekannt. Die Dicke der hBN-Schichten hingegen wird zunächst aus dem optischen Kontrast bei der Exfoliation (siehe Abschnitt 4.2.2) abgeschätzt. Durch den relativ hohen Beitrag von Substrat und

hBN im Reflexionskontrast-Spektrum, kann die Dicke der jeweiligen Schichten zusätzlich durch eine Anpassung der Berechnungen aus dem Transfermatrix-Modell an die gemessenen Spektren abgeschätzt werden.

Abbildung 4.7(a) und (b) zeigen den zur Betrachtung exzitonischer Resonanzen relevanten Ausschnitt aufgenommenen Reflexionskontrastspektren einer direkt auf SiO_2/Si exfolierten WS_2 -Probe bzw. einer hBN-verkapselten WS_2 -Probe. Die gewählte Darstellung der ersten Ableitung des Reflexionskontrastes hilft bei der Identifikation der Resonanzen als sich vom Hintergrund abhebende, relativ scharf definierte Charakteristika, wodurch außerdem eine höhere Fitgenauigkeit der Resonanzen gewährleistet wird. Die gefitteten Verläufe sind in Abbildung 4.7 farblich gekennzeichnet. Bereits mit bloßem Auge lässt sich eine deutliche Verschmälerung der Linienbreite der 1s- sowie der 2s-Resonanzen der verkapselten Probe gegenüber der nicht-verkapselten Probe erkennen. Der Fit liefert eine Reduktion der nicht-strahlenden Verbreiterung von 12 meV auf 2 meV für den 1s-Zustand. Wie zu erwarten war, führt die Verkapselung zu einer noch deutlich signifikanteren Reduktion der nicht-strahlenden Linienbreite des 2s-Zustandes von etwa 100 meV auf 4,5 meV. Theoretische Berechnungen [134, 164] legen nahe, dass das Ausmaß der in der direkt exfolierten Probe beobachteten nicht-strahlenden Verbreiterung der exzitonischen Zustände nicht auf homogene Verbreiterung durch Phononstreuung zurückgeführt werden kann, da sich diese bei kleinen Temperaturen in der Größenordnung weniger meV befindet. Außerdem wäre der Beitrag der homogenen Verbreiterung für beide s-Zustände in der gleichen Größenordnung zu erwarten [134, 164], was, wie eben beschrieben, im experimentellen Falle nicht gegeben ist. Die beobachtete Reduktion der Linienbreiten der exzitonischen Resonanzen in hBN-Verkapselten Proben kann deshalb auf eine Unterdrückung der di-

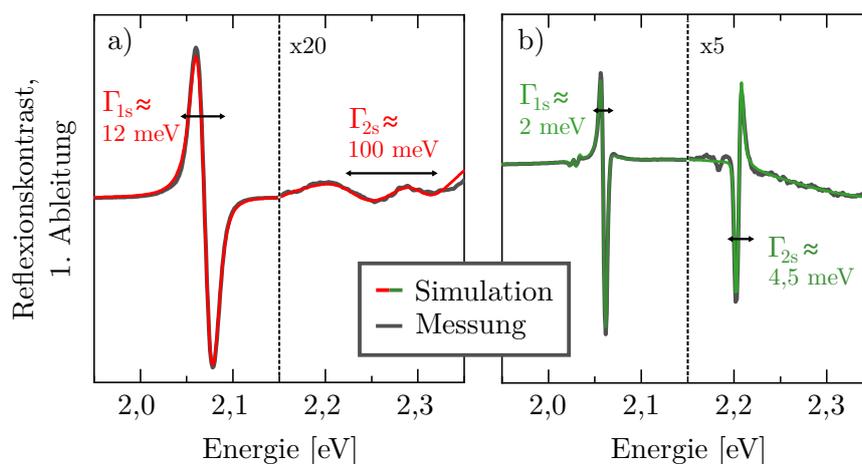


Abb. 4.7: Verifizierung einer erfolgreichen hBN-Verkapselung: **(a)** Erste Ableitung des bei einer Temperatur von 4,2 K gemessenen Reflexionskontrasts einer direkt exfolierten WS_2 -Monolage, inklusive Fit der Transfermatrixmodell-Simulation, unter Angabe der jeweiligen, extrahierten, nicht-strahlenden Verbreiterung Γ_{1s} und Γ_{2s} der zugehörigen exzitonischen Resonanzen. **(b)** Wie (a), an einer erfolgreich hBN-verkapselten WS_2 -Monolage.

elektrischen Unordnung auf der Nanoskala im hohen Ausmaße zurückgeführt werden. Somit lassen sich mithilfe von Weißlicht-Reflexionskontrastmessungen Probenstellen für Transportmessungen identifizieren, bei denen, aufgrund der atomar flachen Monolagenumgebung, eine positive Auswirkungen auf die exzitonische Beweglichkeit erwartet werden kann. Durch stichprobenartige Messungen lassen sich auf den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben mehrere Bereiche erfolgreicher Verkapselung mit einer Ausdehnung von bis zu $50 \mu\text{m}^2$ identifizieren.

4.4 Zeitlich- und räumlich aufgelöste PL-Mikroskopie

Um das Ausbreitungsverhalten von Exzitonen in TMDC-Monolagen untersuchen zu können, wird im Rahmen dieser Arbeit die Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Mikroskopie (TRPL-Mikroskopie, vom englischen **T**ime **R**esolved **P**hoto **L**uminescence) als experimentelle Methode gewählt. Sie unterscheidet sich von der in Abschnitt 4.3.1 bereits beschriebenen stationären PL-Spektroskopie im Wesentlichen durch die Möglichkeit die zeitliche Entwicklung der PL-Antwort eines angeregten Systems auf einer Pico- bis Nanosekunderskala aufzulösen. Dabei lässt sich nicht nur die spektrale Entwicklung einer injizierten Ladungsträgerpopulation untersuchen, sondern, bei leichter Variation des experimentellen Aufbaus, auch die räumliche. Abbildung 4.8 zeigt schematisch die bei einer TRPL-Messung an einer TMDC-Monolage beteiligten physikalischen Prozesse im Ortsraum. Durch einen Laserpuls werden zunächst eine gewisse Anzahl Elektron-Loch-Paare generiert, die sich auf ultrakurzen Zeitskalen zu Exzitonen formieren, die wiederum über dunkle und helle Zustände verteilt sind. Die Anzahl der generierten Exzitonen lässt sich über die Laserleistung und somit über die Anzahl der von der Monolage absorbierten Photonen einstellen. Anschließend diffundieren die Exzitonen unter einer Großzahl von Streuprozessen über die Probe, bis schließlich ein kleiner Anteil der Exzitonen nach einer gewissen Zeit und bei einer gewissen Distanz von ihrem Anregungsort strahlend rekombiniert. Ein Teil der vom Rekombinationsprozess emittierten Photonen wird schließlich von einem Detektor erkannt. Wird dieser Vorgang über eine ausreichend große Anzahl von Laserpulsen wiederholt, lässt sich eine Aussage über die zeitliche Entwicklung der räumlichen Verteilung der Exzitonen machen.

Im nachfolgenden Abschnitt soll zunächst der im Rahmen der experimentellen Arbeit verwendete Versuchsaufbau beschrieben werden. Abschnitt 4.4.2 beleuchtet abschließend einige Kalibrierungsschritte, die notwendig sind, um eine akkurate Datenauswertung zu ermöglichen.

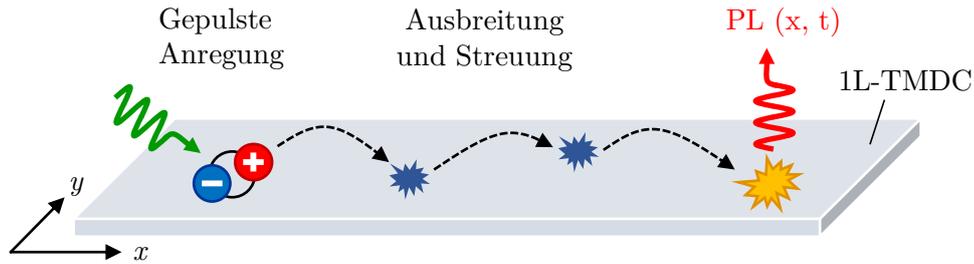


Abb. 4.8: Schematische Darstellung der im Rahmen einer TRPL-Messung beteiligten physikalischen Prozesse in der Ebene der TMDC-Monolage: Anregung eines Exzitons mittel Laserpuls, diffusive Ausbreitung unter Streuprozessen und anschließende strahlende Rekombination, welche als PL-Antwort räumlich und zeitlich aufgelöst detektiert wird.

4.4.1 Experimentelle Durchführung

Der verwendete Messaufbau ist in Abbildung 4.1 (S.47) skizziert. Als Anregungsquelle dient der mit einer Repetitionsrate von 80 MHz und einer Pulslänge von 100 fs gepulste Titansaphir(Ti:Sa)-Laser. Die Fundamentalwellenlänge des emittierten Laserlichts lässt sich in einem Bereich zwischen 680 und 1080 nm durchstimmen. Die Frequenz des Laserlicht wird anschließend mithilfe eines Frequenzverdopplers auf einen Bereich zwischen 340 und 540 nm verdoppelt, sodass ein Lichtstrahl entsteht, dessen Photonenenergie höher ist als die optische Bandlücke der untersuchten TMDC-Monolagen. Als Anregungswellenlänge wird mit 510 nm ein Wert gewählt, bei der alle drei TMDC-Materialien absorbieren und gleichzeitig ein stabiler Laserbetrieb gewährleistet ist. Die zugehörige Photonenenergie beträgt somit 2,43 eV. Die Anregungsleistung kann über ein Leistungsmessgerät ausgelesen und über eine Reihe absorbtiver und reflexiver Leistungsfilter bis in den Subnanowattbereich genau auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Der Laserstrahl wird in das Mikroskop geführt und mithilfe eines 100-fach-Objektivs, welches eine NA von 0,9 besitzt, auf die Probe fokussiert. Das PL-Signal der Probe wird vom selben Objektiv gesammelt und anschließend in das Spektrometer geleitet. Hier kann entschieden werden, ob das Signal spektral über das Blaze-Gitter oder räumlich über einen Silberspiegel aufgelöst werden soll. Im Falle räumlich aufgelöster TRPL-Messungen wird der vertikale Eingangsspalt des Spektrometers auf seine maximale Öffnung eingestellt, sodass kein räumlicher Informationsverlust bei der zeitlichen Entwicklung des PL-Signals zu erwarten ist. Die Fokussierlinse (L_2 in Abbildung 4.1) wird dabei etwa 2 cm in Richtung des Spektrometers verstellt, um die räumliche Abbildung des PL-Signals auf der Streak-Kamera zu vergrößern. Hierbei wird die Vergrößerung so gewählt, dass das PL-Signal über eine ausreichende Anzahl von Detektorpixel verteilt ist, um eine möglichst minimale räumliche Änderung des zeitabhängigen PL-Signals auflösen zu können. Eine zu groß gewählte Vergrößerung führt mit Rücksicht auf den endlichen Eingangsspalt zu möglichen Randeffekten und zu höheren Messintegrationszeiten aufgrund eines schlechteren Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses.

Das PL-Signal wird über einen weiteren Spiegel auf den horizontalen Eintrittsspalt der Streak-Kamera abgebildet. Über die Breite des Eintrittsspalts lässt sich der Ausschnitt des PL-Signals bestimmen, der letztlich vom Kameradetektor aufgenommen werden soll. Die Breite des Eintrittsspalts wird auf einen Wert von $60\ \mu\text{m}$ eingestellt, sodass das PL-Signal vertikal auf einer Breite von etwa $0,5\ \mu\text{m}$ um das Signalmaximum zugeschnitten wird, was in etwa der Halbwertsbreite der PL-Antwort entspricht. Hinter dem Eintrittsspalt wird das optische Signal von einer Kathode in ein elektronisches gewandelt. Die in Richtung des Detektors beschleunigten Elektronen erfahren auf ihrem Weg eine vertikal zur Ausbreitungsrichtung gepolte Wechselspannung, die über eine Photodiode mit der Repetitionsrate des gepulsten Lasers ausgelöst wird. Das über die Photodiode generierte Auslösungssignal lässt sich über eine Verzögerungseinheit derart verzögern, dass die Wechselspannung das gepulste PL-Signal von oben nach unten auf den Detektor abbildet. Es entsteht ein zeitlich aufgelöstes Signal. Diese Technik lässt sich gut durch das mechanische Analogon eines Wasserschlauchs veranschaulichen, der durch periodische, vertikale Bewegung Wasser an eine Wand spritzt. Das zeitaufgelöste elektronische Signal wird, bevor es auf den Detektor trifft, durch eine sogenannte *Multi Channel Plate* verstärkt. Die Streak-Kamera bietet 5 Auflösungsmodi, *ST5* bis *ST1*, mit steigender Zeitauflösung zwischen $20\ \text{ps}$ (*ST5*) und $1\ \text{ps}$ (*ST1*), gleichzeitig allerdings auch kleiner werdendem zeitlichen Detektionsfenster zwischen $2\ \text{ns}$ (*ST5*) und $0,1\ \text{ns}$ (*ST1*), an. Als Messmodus wird der sogenannte *Single-Photon Counting Mode* gewählt, der Mehrfachzählungen des Detektors bei hinreichend geringer Signalstärke ausschließt und so gewährleistet, dass eine einzelne Detektorzählung ausschließlich von einem Photon erzeugt wird, wodurch eine sehr niedrige Dunkelzählrate in der Größenordnung von weniger als $0,05$ Zählungen pro Pixel und Minute Messzeit ermöglicht wird. Die typische, im Rahmen dieser Arbeit verwendete Messzeit einer einzelnen TRPL-Messung beträgt etwa 15 Minuten, was bei einer Repetitionsrate des Anregungslasers von $80\ \text{MHz}$ mehr als 70 Milliarden Laserpulsen entspricht.

Abbildung 4.9(b) zeigt ein räumlich- und zeitlich aufgelöstes Streak-Kamerabild des zeitlich integrierten PL-Querschnitts aus Abbildung 4.9(a) einer freistehenden WS_2 -Monolage, aufgenommen im Auflösungsmodus *ST5* bei einer mittleren Anregungsenergiedichte pro Puls von $13,5\ \text{nJ cm}^{-2}$. Dabei lässt sich primär eine kontinuierliche Abnahme des PL-Signals und somit der Exzitonenpopulation auf einer Nanosekunden-Skala beobachten.

4.4.2 Auflösung und Kalibrierung

Für eine korrekte Auswertung der aus den TRPL-Messungen erhaltenen Daten sind einige vorangehende Kalibrierungsschritte notwendig, die nachfolgend besprochen werden sollen.

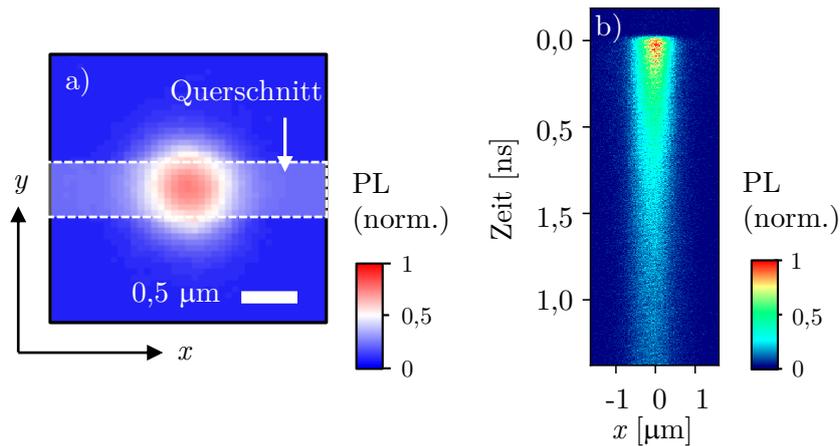


Abb. 4.9: (a) Zeitintegriertes PL-Signal einer mit $13,5 \text{ nJ cm}^{-2}$ angeregten freistehenden WS_2 -Monolage in normierter Darstellung. Der durch die weiß gestrichelten Linien begrenzte Bereich markiert den durch den Eintrittsspalt der Streak-Kamera begrenzten und auf den Streak-Kameradetektor abgebildeten Querschnitt des PL-Signals (b) Zeitlich und räumlich aufgelöstes Streak-Kamerabild des Signalquerschnitts aus (a).

Räumliche Ausdehnung des Laserspots

Die räumliche Ausdehnung des Anregungslaserspots bestimmt über die gleichermaßen verteilte Anregung von Exzitonen auch die räumliche Ausdehnung der erhaltenen PL-Antwort. Die Kenntnis der räumlichen Ausdehnung ermöglicht insbesondere die etwas später in Abschnitt 4.5 vorgestellte Berechnung der Anregungsdichte auf Basis der eingestellten Laserleistung.

Abbildung 4.10(a) zeigt ein Falschfarben-Mikroskopbild des auf eine freistehende WS_2 -Monolage fokussierten Laserpunkts. Der blaue Bereich markiert die $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ große Öffnung in der SiN-Membran (roter Bereich). Die Ortsskala der Mikroskopkamera ist hier bereits durch eine vorangegangene Kalibrierung mithilfe eines Kalibrierungs-Mikroskopplättchens bekannt. Abbildung 4.10(b) zeigt eine Vergrößerung des in (a) durch das weiße Rechteck definierten Ausschnitts. Entlang der in (b) eingezeichneten horizontalen und vertikalen Linien werden anschließend Intensitätsquerschnitte extrahiert und durch Gaußfunktionen gefittet, wie in Abbildung 4.10(c) dargestellt. Hieraus lässt sich eine symmetrische, räumliche Ausdehnung des Anregungslaserpunkts mit einer Halbwertsbreite von etwa $0,54 \mu\text{m}$ erkennen. In Kombination mit der minimalen Schrittweite von einigen 100 nm des verfahrbaren xy-Tisches, ermöglicht der relativ klein gewählte Laserspot ein gezieltes Anfahren und Untersuchen von individuellen, räumlich begrenzten Probenstellen. Besondere Relevanz erhält dieser Umstand im Falle freistehender Proben, mit einer Ausdehnung des freistehenden Bereichs von $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, wie er in Abbildung 4.10(a) gezeigt ist, sowie im Falle weniger $10 \mu\text{m}^2$ großer Bereiche mit erfolgreicher hBN-Verkapselung, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben.

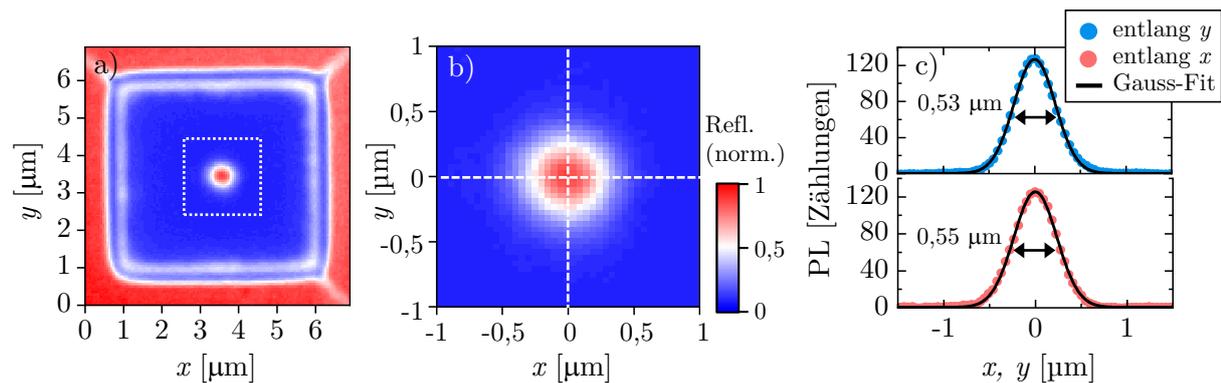


Abb. 4.10: (a) Falschfarbenbild einer mit der Weitfeld-Weißlichtquelle beleuchteten freistehenden WS_2 -Monolage, in der Gegenwart des auf die Probe fokussierten Ti:Sa-Laserpunkts. (b) Vergrößerte Darstellung des Laserpunkts innerhalb des in (a) durch das weiß-gestrichelte Rechteck angedeuteten Ausschnitts. (c) Entlang der in (b) eingezeichneten, weiß-gestrichelten Linien extrahierten Laserprofile, inklusive zugehörigen Gauß-Fits.

Kalibrierung der Ortskoordinate bei Abbildungen auf die Streak-Kamera

Von besonderer Bedeutung bei räumlich aufgelösten Transportmessungen mittels TRPL-Mikroskopie ist die richtige Abbildung der Ortskoordinate auf den Streak-Kameradetektor. Entsprechend Abbildung 4.11(a) wird dazu eine markante Struktur mit bekannter Größe auf der Substratoberfläche durch das Weitfeldlicht beleuchtet. Bei der Struktur handelt es sich um zwei Goldmarkierungen, die sich auf jedem verwendeten SiO_2/Si -Substrat befinden. Das reflektierte Signal wird, wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben, auf den Streak-Kameradetektor abgebildet. Das entsprechende zeitaufgelöste Streak-Kamerabild wird in Abbildung 4.11(b) präsentiert und zeigt neben dem gepulsten, und deshalb auf eine zeitliche Ausdehnung von wenigen Picosekunden begrenzten, Laserpunkt, außerdem die beiden zeitlich kontinuierlichen Markierungen. Durch Vergleich des Abstandes dieser Markierungen, gemessen in der Pixelanzahl, mit dem tatsächlichen Abstand aus Abbildung 4.11(a) lässt sich ein Skalierungsverhältnis von $0,026 \mu\text{m}$ pro Streak-Kamerapixel berechnen (Abbildung 4.11(c)). Wie in Abbildung 4.11(d) gezeigt wird, bedeutet dies für die räumliche Ausbreitung des Laserpunkts eine Halbwertsbreite von $(0,53 \pm 0,02) \mu\text{m}$, was dem von der Mikroskopkamera ausgelesenen Wert aus Abbildung 4.10 entspricht.

Räumliches und zeitliches Auflösungsvermögen

Das räumliche Auflösungsvermögen eines abbildenden Systems bestimmt insbesondere den Kontrast der abzubildenden Struktur zum Hintergrund und damit indirekt auch die Fähigkeit kleine Änderungen der räumlichen Ausdehnung dieser Struktur zu erkennen. Zur Bestimmung des räumlichen Auflösungsvermögens des im Rahmen dieser Arbeit ver-

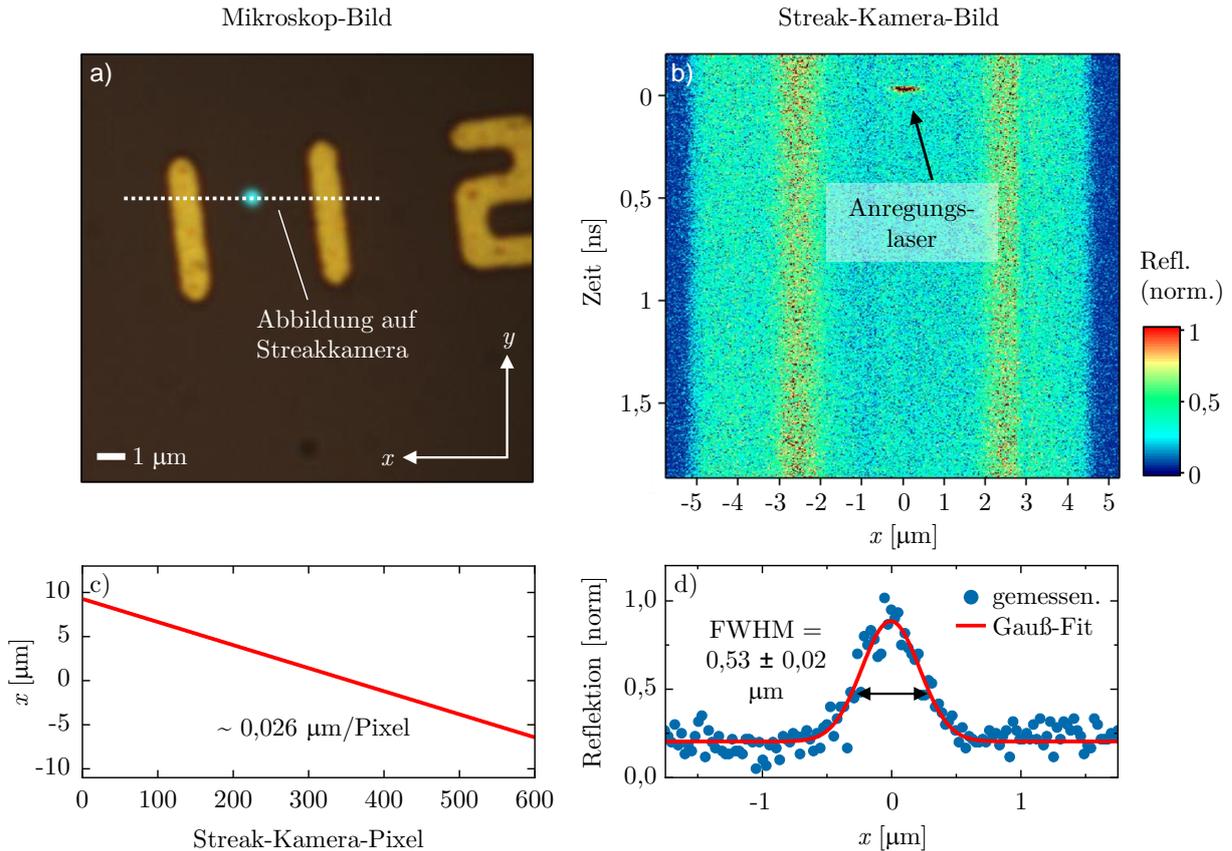


Abb. 4.11: (a) Mikroskopbild eines mit Goldmarkierungen bedampften SiO_2/Si -Substrats unter Weitfeldbeleuchtung, zusammen mit dem Anregungslaserpunkt. Die gepunktete Linie deutet die mit auf die Streak-Kamera abgebildete Region an. Der Pfeil in der rechten, unteren Ecke des Bildes bestimmt die Richtung der Positionsachse von von (b), (c) und (d). (b) Zugehöriges zeitlich- und räumlich aufgelöstes Streak-Kamerabild. (c) Extrahiertes Skalierungsverhältnis für die horizontale Achse des Detektors. (d) Räumlicher Querschnitt des Laserpunkts aus (b), mit einer Gaußfunktion gefittet.

wendeten Systems wird eine als atomar scharf angenommene Risskante einer auf SiO_2/Si -Substrat liegenden TMDC-Monolage mit der Weitfeld-Weißlichtquelle des Mikroskops beleuchtet und auf die Streak-Kamera abgebildet. Das Weißlicht wird dabei spektral auf eine schmale Region um die jeweilige PL-Emissionswellenlänge gefiltert, um den potentiellen Einfluss achromatischer Abberation zu minimieren. Abbildung 4.12 (a) und (b) zeigt den von der Streak-Kamera bzw. der Mikroskopkamera aufgenommenen räumlichen Querschnitt des für eine Beleuchtungswellenlänge von 620 nm erhaltenen Reflexionssignals. Dieser offenbart sich als Faltung einer Stufenfunktion, die die atomar scharfe Kante der Monolage repräsentiert, mit einer Gaußfunktion, die über ihre Halbwertsbreite die zeitliche Auflösung des jeweiligen Systems bestimmt. Mittels Entfaltung lässt sich für die Streak-Kamera eine örtliche Auflösung von $0,30 \mu\text{m}$ und für die Mikroskopkamera eine Auflösung von $0,35 \mu\text{m}$ berechnen. Der kleine Unterschied zwischen diesen Werten ist durch Ungenauigkeiten beim manuellen Fokussieren des Aufbaus sowie durch Messrauschen aufgrund des kleinen optischen Kontrasts zwischen Monolage und Substrat zu erklären. Die räumliche

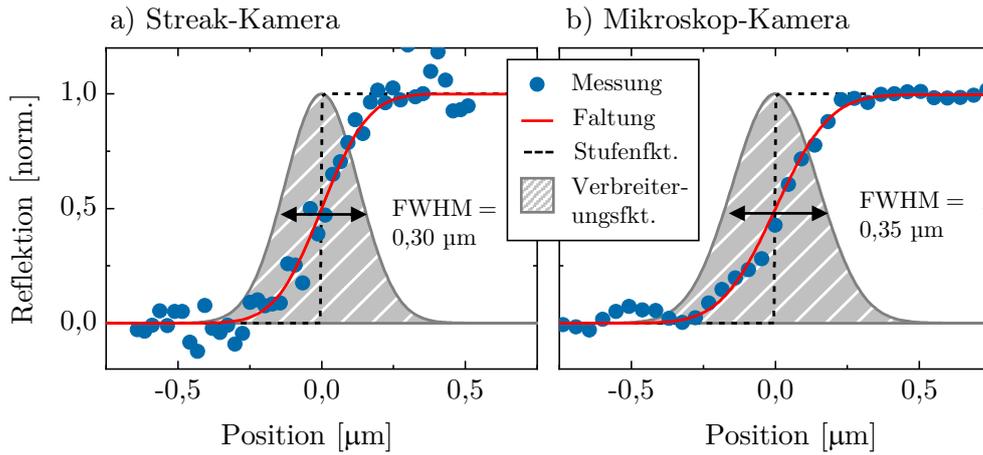


Abb. 4.12: Gemessener, räumlicher Reflektionsquerschnitt einer Kante einer auf SiO_2/Si -Substrat aufliegenden WS_2 -Monolage, die mit einer spektral um 620 nm herum gefilterten Weitfeld-Weißlichtquelle beleuchtet wurde, aufgenommen mit **(a)** der Streak-Kamera und **(b)** der Mikroskopkamera. Die rote Linie ist eine Faltung einer idealen Stufenfunktion (schwarze, gestrichelte Linie) mit einer Gauß-Funktion (grau schattierte Fläche), welche das örtliche Auflösungsvermögen repräsentiert.

Auflösung befindet sich im Bereich des sogenannten *Abbe-Limits* [174] $\lambda / (2\text{NA}) \approx 340 \text{ nm}$, für $\lambda = 620 \text{ nm}$ und $\text{NA} = 0,9$.

Das zeitliche Auflösungsvermögen der Streak-Kamera bestimmt im Wesentlichen das minimale Zeitfenster in dem sich bei TRPL-Messungen eine Aussage über die zeitliche Veränderungen der beobachteten Exzitonpopulation machen lässt. Die Zeitauflösung lässt sich über die zeitliche Ausdehnung des auf die Streak-Kamera abgebildeten, 100 fs langen Laserpulses, wie er etwa in Abbildung 4.11(b) gezeigt wird, bestimmen. Abbildung 4.13(a) und (b) zeigt die zeitaufgelöste Laserintensität, beispielhaft für die Messmodi *ST2* und *ST5*. Die jeweilige Zeitauflösung leitet sich aus der Halbwertsbreite des zugehörigen Gauß-Fits ab und wird in Abbildung 4.13(a) bzw. (b) mit einem Wert von $(6,02 \pm 0,02) \text{ ps}$ in Messmodus *ST2* bzw. $(23,6 \pm 0,3) \text{ ps}$ in *ST5* angegeben.

Sensitivität und Verkippung des Detektors

Um eventuelle lokale Sensitivitätsunterschiede des Streak-Kameradetektors zu bestimmen, wird letzterer mithilfe einer Weißlichtquelle, welche unmittelbar vor den Spektrometereingang positioniert wird, ausgeleuchtet. Dabei offenbart sich eine leichte Zunahme der Detektorempfindlichkeit zum oberen und unteren Detektorrand hin, im zeitaufgelösten Operationsmodus demnach bei frühen bzw. späten Zeiten. Abbildung 4.13(c) zeigt die gemessene relative Detektorempfindlichkeit, inklusive einer einfachen quadratischen Korrekturfunktion. Letztere wird bei der Auswertung des gemessenen Signals auf die zeitauf-

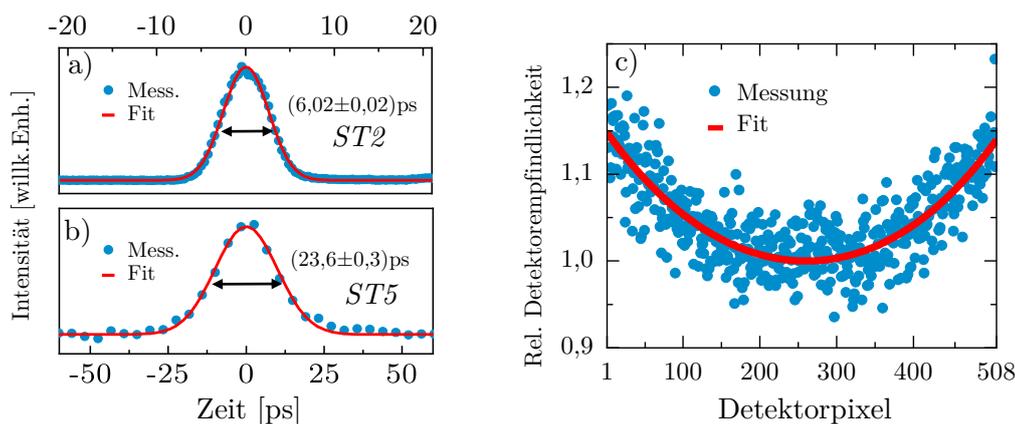


Abb. 4.13: (a) Mit der Streak-Kamera aufgenommene Laserintensität in Abhängigkeit der Zeit, gemessen im Messmodus *ST2*, inklusive Gauss-Fits zur Bestimmung der Zeitauflösung und Angabe der extrahierten Halbwertsbreite. (b) Wie (a), für Messmodus *ST5*. (c) Gemessene, relative Detektorempfindlichkeit der Streak-Kamera in Abhängigkeit der Pixelnummer entlang der Zeitachse, inklusive quadratischer Korrekturfunktion in rot.

gelösten PL-Querschnitte angewendet, um eine Hardware-bedingte Verteilung der Detektorempfindlichkeit auszugleichen.

Schließlich soll noch gewährleistet sein, dass möglichst keine Detektionssystem-bedingte Abweichungen in der zeitlichen Entwicklung der örtlichen Verteilung des Signals stattfinden. Als Referenz wird dazu der Reflex des zeitlich kontinuierlichen HeNe-Lasers auf die Streak-Kamera abgebildet. Das dabei erhaltene Signal wird im linken Ausschnitt von Abbildung 4.14(a) und, zum Vergleich, rechts daneben das bereits bekannte PL-Signal einer WS_2 -Monolage gezeigt.

Mithilfe der eingezeichneten Hilfslinie lässt sich dabei bereits eine leichte Verkippung des Signals entlang der Senkrechten der Ortsachse erkennen. Hierbei ist anzunehmen, dass es sich um eine leichte Verkippung des Streak-Kameradetektors zur Streak-Kamerakathode handelt. Die Verkippung wird bestimmt, indem räumliche Querschnitte des zeitaufgelösten HeNe-Signals für verschiedene, aufeinanderfolgende Zeitpunkte mit Gauß-Funktionen der Form $A \cdot \exp \left[\frac{(x - x_0)^2}{w^2} \right]$ gefittet werden. Die erhaltenen Positionen der jeweiligen Signalmaxima sind in Abbildung 4.14(c) über die zugehörigen Zeitpunkte aufgetragen. Mithilfe eines linearen Fits lässt sich, beispielhaft für den Aufnahme-modus *ST5*, eine Verkippung von $-0,07 \mu\text{m}/\text{ns}$ berechnen. Hieraus lässt sich eine einfache Drehoperation ableiten, die innerhalb der Datenmatrix des Streak-Kamerabildes nach einer bestimmten Anzahl von Zeilen, alle Datenpunkte der nachfolgenden Zeilen um einen Platz nach rechts verschiebt. Aufgrund des sehr kleinen Verkippungswinkels muss bei der Drehoperation keine Verschiebung innerhalb der Spalten, also nach unten oder nach oben, passieren. Abbildung 4.14(b) zeigt die Streak-Kamerabilder aus Abbildung 4.14(a) nach erfolgten Korrektur der systembedingten Verkippung.

Um außerdem eine detektionssystembedingte Verbreiterung eines PL-Signals ausschließen

zu können, werden die aus den Gauß-Fits des HeNe-Signals erhaltenen Quadrate der Gaußbreite w ebenfalls gegen die Zeit aufgetragen. Da es sich hierbei lediglich um einen zeitlich kontinuierlichen Probenreflex handelt, sollte keine Verbreiterung des Signals mit der Zeit zu erwarten sein. Wie in Abbildung 4.14(d) zu erkennen ist, ist dies in der Tat der Fall. Die hier ebenfalls aufgetragene, durch Diffusion von Exzitonen bedingte Verbreiterung des PL-Signals der WS₂-Monolage hat somit keinen detektionssystematischen Ursprung.

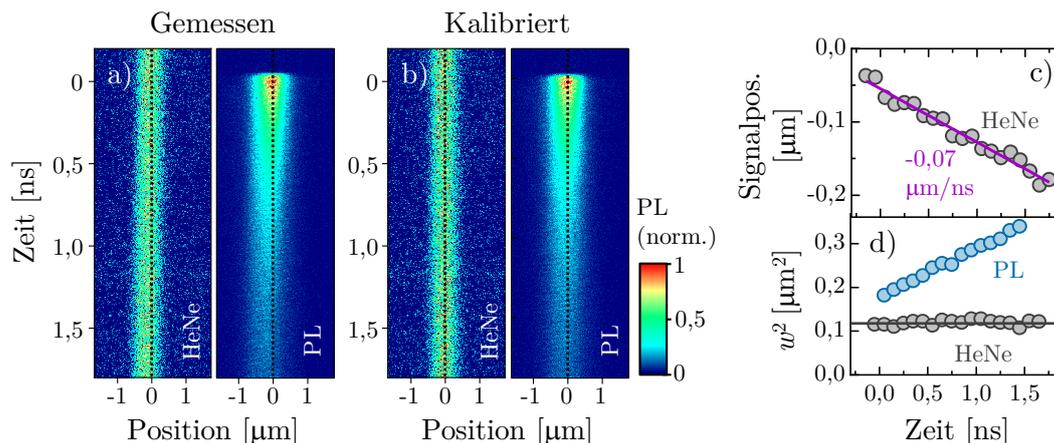


Abb. 4.14: (a) Streak-Kamerabild des von einer Probe reflektierten Lichts eines HeNe-Lasers (linker Ausschnitt) sowie des PL-Signals einer freistehenden WS₂-Monolage bei einer Anregungsdichte pro Puls von 14 nJ cm^{-2} (rechter Ausschnitt). (b) Wie (a), nach erfolgter Korrektur der Verkippung. (c) Zeitliche Entwicklung der Position des HeNe-Signalmaximums aus (a) zur Illustration der Verkippung, inklusive linearem Fit (violette Gerade) zur Bestimmung der Verkippung. (d) Zeitliche Entwicklung der räumlichen Ausbreitung des HeNe-Signals (grau) und des PL-Signals einer WS₂-Probe auf SiO₂/Si (blau). Die graue, horizontale Gerade dient als optische Hilfe für die Identifizierung eines konstanten Verlaufs.

4.5 Anregungsdichte-abhängige Messreihen

Grundsätzliches Ziel dieser Arbeit ist eine systematische Untersuchung von Vielteilcheneffekten innerhalb der über den Laserpuls angeregten Exzitonenpopulation. Genauso jedoch ist es sinnvoll die Anregungsbedingungen so einstellen zu können, dass nur so wenige Exzitonen pro Puls generiert werden, dass Exziton-Exziton-Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann. Es ist daher von immenssem Vorteil eine genaue Kenntnis der gewählten Anregungsbedingungen zu besitzen und diese kontrolliert über eine ausreichend große Bandbreite variieren zu können. Diese sind im Experiment im Wesentlichen durch die Wahl der Anregungspotgröße S , der Anregungswellenlänge λ sowie der zeitintegrierte Anregungsleistung P_{int} gegeben. Während, zwecks besser Vergleichbarkeit der Messungen, erstere beiden im Rahmen dieser Arbeit konstant bei $S = 0,54 \mu\text{m}$ bzw. $\lambda = 510 \text{ nm}$ gehalten

werden, lässt sich P_{int} über ein Leistungsmessgerät im Strahlengang des Anregungslaser vor dem Mikroskop auslesen und über eine Reihe von absorptiven und reflexiven Filtern auf den gewünschten Wert einstellen.

Nachfolgend sollen weitere Größen aus diesen Parametern abgeleitet werden, um einen globaleren Eindruck der gewählten Anregungsbedingungen zu erhalten. Besonders maßgebend sind dabei zum Einen die Abschätzung einer von jedem Laserpuls injizierten Energiedichte ρ , die als Proben-unabhängiges Maß für die Intensität der Anregungsbedingung gelten soll. Zum anderen die Abschätzung einer injizierten Exzitonendichte n_0 , von deren Größe maßgeblich das Verhalten der Exzitonpopulation abhängt. Über die Energie pro eingestrahlem Photon

$$E_P = \frac{hc}{\lambda} = 2,43 \text{ eV}, \quad (4.3)$$

wobei h dem Planckschen Wirkungsquantum, c der Lichtgeschwindigkeit und $\lambda=510 \text{ nm}$ der Wellenlänge des Anregungslaserlichts entspricht, lässt sich mithilfe der bekannten Repetitionsrate $R_{Laser} = 80 \text{ MHz}$ des gepulsten Anregungslasers die Anzahl der während eines Pulses auf die Probe eingestrahlen Photonen

$$N_{P,tot} = \frac{P_{int}}{R_{Laser} \cdot E_P} \quad (4.4)$$

bestimmen. Aus der Kenntnis von $N_{P,tot}$ kann eine Photonendichtefunktion $n_P(r)$ abgeleitet werden, in dem letztere über die gesamte Probenoberfläche gemäß

$$N_{P,tot} = 2\pi \int_0^{\infty} n_P(r) r dr, \quad (4.5)$$

wobei $r = \sqrt{x^2 + y^2} \geq 0$ der radialen Polarkoordinate entspricht, integriert und dabei berücksichtigt wird, dass die Form von $n_P(r)$ der Gaußfunktion $e^{-\frac{r^2}{w^2}}$ des Anregungsspots entsprechen muss. Folglich gilt für die Photonendichte:

$$n_P(r) = \frac{N_{P,tot}}{2\pi \int_0^{\infty} e^{-r^2/w^2} r dr} e^{-\frac{r^2}{w^2}} = \frac{N_{P,tot}}{\pi w^2} e^{-\frac{r^2}{w^2}}, \quad (4.6)$$

sodass

$$n_{P,max} = n_P(r=0) = \frac{N_{P,tot}}{\pi w^2} \quad (4.7)$$

der Spitzendichte dieser Funktion entspricht. Für eine einfachere Kommunikation der gewählten Anregungsbedingungen, aber auch um im weiteren Verlauf dieser Arbeit Dichte-abhängige Werte beschreiben zu können, ist es hilfreich eine skalare, mittlere Photonendichte n_P zu definieren. Dazu wird die tatsächliche Funktion der Photonendichte, $n_P(r)$, näherungsweise durch eine homogene Kreisfunktion $n'_P(r)$ abgeschätzt, die innerhalb ihres

Radius r_{eff} den Wert n_P beträgt und außerhalb davon Null sein soll. Mathematisch lässt sich diese Funktion durch

$$n'_P(r) = \frac{N_P}{2\pi \int_0^\infty \Gamma(r - r_{eff}) r dr} \cdot \Gamma(r - r_{eff}) \quad (4.8)$$

$$= \frac{N_P}{\pi r_{eff}^2} \cdot \Gamma(r - r_{eff}) \begin{cases} \doteq n_P & 0 \leq r \leq r_{eff} \\ = 0 & r > r_{eff} \end{cases} \quad (4.9)$$

beschreiben, wobei N_P der Anzahl der auf die Fläche πr_{eff}^2 eingestrahlenen Photonen und Γ der Stufenfunktion entspricht. Da die Größe des Anregungspots im Rahmen dieser Arbeit stets mit seiner Halbwertbreite, $FWHM$, beschrieben wird, soll für den Radius der homogenen Kreisfunktion nachfolgend $r_{eff} = FWHM/2$ gelten. Für N_P gilt dann wiederum:

$$N_P = 2\pi \int_0^{r_{eff}} n_P(r) r dr = \frac{N_{P,tot}}{2} \quad , \quad (4.10)$$

sodass aus dem Vergleich von Gleichung 4.10 mit Gleichung 4.7 für die mittlere Phononendichte die Abschätzung

$$n_P = \frac{n_{P,max}}{2 \ln 2} \approx 0,72 n_{P,max} \quad (4.11)$$

gemacht werden kann. Durch Multiplikation mit der Photonenenergie E_P oder der Absorption A lassen sich schließlich die gewünschten Größen ableiten:

$$\rho = n_P * E_P \quad \text{Energiedichte pro Puls} \quad (4.12)$$

$$\rho_{max} = n_{P,max} * E_P \quad \text{Spitzenenergiedichte pro Puls} \quad (4.13)$$

$$E_{Puls} = N_{P,tot} * E_P \quad \text{Pulsenergie} \quad (4.14)$$

$$n_0 = n_P * A \quad \text{injizierte Exzitonendichte} \quad (4.15)$$

$$n'_0 = n_{P,max} * A \quad \text{injizierte Spitzen-Exzitonendichte} \quad (4.16)$$

$$N_0 = N_P * A \quad \text{injizierte Exzitonenzahl} \quad (4.17)$$

$$d_{xx} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot n_0^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mittlerer Exzitonabstand} \quad (4.18)$$

Tabelle 4.1 zeigt eine Bandbreite von typischerweise gewählten Anregungsleistungen P_{int} und die daraus resultierenden Werte für einige der zuvor beschriebenen Größen unter den gegebenen Anregungsbedingungen. Hierbei ist zu beachten, dass verkapselte Proben eine Absorption von 4,5% und direkt exfolierte Proben eine Absorption von 9% aufweisen. Bei gleicher Anregung wird in erstere deshalb eine halb so große Exzitonendichte n_0 injiziert,

wie bei letzteren. Für einen besseren Lesefluss wird nachfolgend zusammenfassend für die injizierte Exzitonendichte n_0 und die Energiedichte pro Puls ρ der Terminus *Anregungsdichte* verwendet, da erstere beiden, wie in den Gleichungen 4.12 und 4.15 zu sehen ist, direkt über die Photonendichte n_P miteinander verknüpft sind.

Tab. 4.1: Auswahl von charakteristischen, im Experiment verwendeten Anregungsleistungen P_{int} und daraus abgeleitete Werte der Energiedichte pro Puls ρ , der injizierten Exzitonendichte n_0 , der injizierten Exzitonenzahl N_0 und dem mittleren Exzitonabstand d_{xx} für eine Halbwertsbreite des Anregungsspots von $S = 0,54 \mu\text{m}$, einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 510 \text{ nm}$ und unter der Annahme einer Absorption von 9 % für direkt exfolierte- und 4,5 % für verkapselte Proben. Für eine bessere Übersicht sind die dargestellten Werte auf zwei signifikante Stellen gerundet.

P_{int} nW	ρ nJ cm^{-2}	direkt-exfoliert			verkapselt		
		n_0 10^9 cm^{-2}	N_0	d_{xx} nm	n_0 10^9 cm^{-2}	N_0	d_{xx} nm
1	2,7	0,63	1,4	450	0,32	0,72	640
3	8,1	1,9	4,3	260	0,95	2,2	370
5	14	3,2	7,2	200	1,6	3,6	280
10	27	6,3	14	140	3,2	7,2	200
100	270	63	140	45	32	72	64
1000	2700	630	1400	14	320	720	20
10000	27000	6300	14000	4,5	3200	7200	6,4

Aus experimenteller Sicht erfährt die Bandbreite an einstellbaren Werten der Anregungsdichte sowohl nach unten als auch nach oben hin Materialsystem-spezifische Grenzen. Zwar ist es lohnenswert die Anregungsdichte so gering wie möglich zu halten, wenn Exziton-Exziton-Wechselwirkung gezielt unterdrückt werden soll. Da jedoch nur ein geringer Bruchteil der erzeugten Ladungsträger strahlend rekombiniert, kann dies, bei schwacher PL-Antwort der Probe, Integrationszeiten von mehreren Stunden bedeuten, um ein bezüglich der zeitlichen und räumlichen Entwicklung auswertbares Signal zu erhalten. Da eine Messdauer im Bereich mehrerer Stunden zu Problemen mit der Langzeitstabilität hinsichtlich der untersuchten Probenposition führen kann, wird die Messdauer eine individuellen TRPL-Messung in der Regel auf eine Stunde begrenzt.

Bei höheren Anregungsdichten hingegen ist darauf zu achten, dass aufgrund der zugeführten Laserenergie keine signifikanten irreversiblen Effekte entstehen, welche reproduzierbare Messreihen an der gleichen Probenstelle verhindern würden. Insbesondere direkt exfolierte WS_2 -Monolagen zeigten in TRPL-Messungen bei Anregung mit einer mittleren Energiedichte pro Puls von mehr als 1000 nJ cm^{-2} nach einer Messzeit von etwa 5 Minuten ein Auftreten eines mit mehreren Nanosekunden verhältnismäßig langlebigen PL-Signals. Ab Anregungsdichten im Bereich einiger $10\,000 \text{ nJ cm}^{-2}$ bildeten sich im Falle direkt exfolierter WS_2 -Monolagen in der Mikroskopaufnahme sichtbare, entsprechend des Anregungs-

profils des Lasers, kreisförmige Verfärbungen der Probe am Ort der Anregung.

4.6 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Dieser Abschnitt beinhaltet die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Vorgehensweise bei der Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten D aus den mittels TRPL-Messungen gewonnenen Daten. Als theoretische Grundlage dient dabei das Auger-Diffusions-Modell aus Abschnitt 3.2.

Der linke Ausschnitt von Abbildung 4.15(a) zeigt das, bereits aus Abbildung 4.9(b) bekannte, räumlich- und zeitlich aufgelöste Streak-Kamerabild des PL-Signals einer freistehenden WS_2 -Monolage. Wie bereits erwähnt lässt sich hier eine Abnahme des PL-Signals und somit der Exzitonenpopulation auf einer Nanosekunden-Skala beobachten. Im rechten Bildausschnitt ist das Signal für jeden Zeitschritt auf sein Maximum normiert, sodass sich bereits eine Verbreiterung des Signals mit zunehmender Zeit erkennen lässt. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D werden räumliche Profile der PL-Intensität für eine ausreichende Anzahl verschiedener Zeitpunkte aus dem Streak-Kamerabild extrahiert. Um gut auswertbare Intensitätsprofile zu erhalten, wird für jeden dieser Zeitpunkte über ein ausreichend großes Zeitintervall integriert.

Wie in Abschnitt 3.2.1 auf Seite 34 diskutiert wird, kann im Falle sehr kleiner Anregungsdichten Augerrekombination vernachlässigt werden, sodass die Auger-Diffusionsgleichung gemäß Gleichung 3.19 (S.34) gelöst werden kann. Die Profilintensität $I_{PL,t}(x)$ eines Zeitpunktes t kann demnach mit einer Gaußfunktion der Form

$$I_{PL,Fit,t}(x) = A \cdot \exp\left(\frac{-x^2}{w_t^2}\right) \quad , \quad (4.19)$$

wobei A der Amplitude und w_t der Breite des Gauß-Profiles zum Zeitpunkt t entspricht, gefittet werden. Abbildung 4.15(b) zeigt exemplarisch zwei normierte Intensitätsprofile samt Gauß-Fit für die Zeitpunkte 0,1 und 1,5 ns, zusammen mit der Gauß-förmigen Apparatefunktion (AF), welche die räumliche Auflösung anzeigt. Es lässt sich eine deutliche Verbreiterung des Intensitätsprofils erkennen. Über eine Auftragung der erhaltenen Quadrate von w_t gegen die zugehörigen Zeitpunkte t lässt sich ein Verlauf von $w^2(t)$ reproduzieren, der laut Gleichung 3.19 genau

$$w^2(t) = w_0^2 + 4Dt \quad (4.20)$$

entsprechen sollte, wobei w_0 wiederum der Anfangsbreite des PL-Signals zum Zeitpunkt $t = 0$ entspricht. An dieser Stelle ist zu betonen, dass die Bestimmung von D nicht von w_0 und somit nicht von der Ausdehnung der anfänglichen Exzitonenverteilung abhängt. In Abbildung 4.15(c) ist die Entwicklung von w_t^2 über alle Zeitpunkte t mit einer Intervallbreite

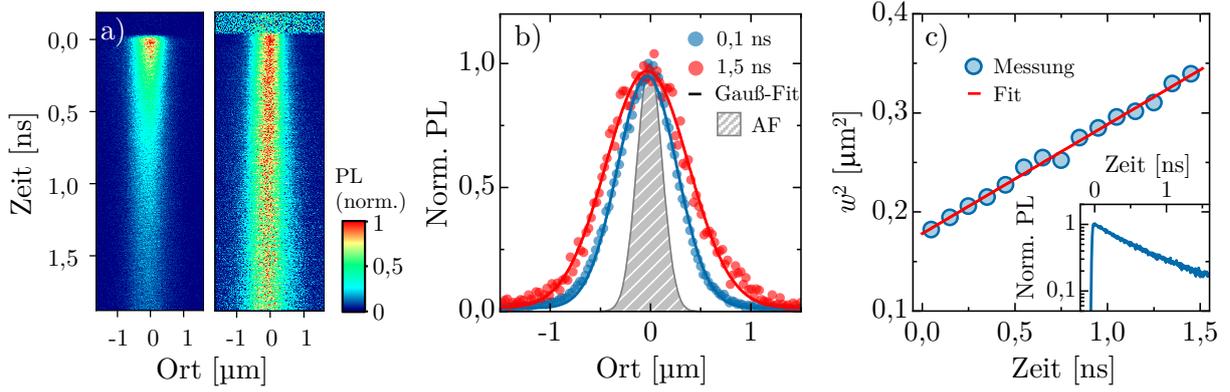


Abb. 4.15: (a) Streak-Kamerabild einer TRPL-Messung an einer freistehenden WS_2 -Probe bei einer Anregungsdichte von $13,5 \text{ nJ cm}^{-2}$. Im rechten Bildausschnitt ist das Signal für jeden Zeitschritt auf sein Maximum normiert. (b) Normierte Intensitätsprofile für zwei Zeitintervalle um die Zeitpunkte 0,1 ns und 1,5 ns, inklusive Gaußfits und Angabe der Apparatefunktion (AF). (c) Resultierender Verlauf der Quadrate der Gaussbreite, w^2 , in Abhängigkeit der Zeit, inklusive Fitgerade zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Der Ausschnitt unten Rechts zeigt die gleichzeitige Abnahme des PL-Signals in normierter, semilogarithmischer Darstellung.

von 0,1 ns dargestellt, sodass ein linearer Anstieg von $w^2(t)$ zu beobachten ist. Aus der Steigung der in Abbildung 4.15(c) rot eingezeichneten Fitgeraden lässt sich schließlich gemäß Gleichung 4.21 der Diffusionskoeffizient D extrahieren. Der kleine Ausschnitt unten rechts in Abbildung 4.15(c) zeigt eine exponentielle Abnahme des räumlich integrierten PL-Signals mit der Zeit, sodass bei späteren Zeitpunkten eine Abnahme der Signalqualität der räumlichen Intensitätsprofile, aufgrund des kleineren Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses, zu erwarten ist. Um damit verbundene Ungenauigkeiten der aus den Gauß-Fits der räumlichen Profile erhaltenen w_t^2 abzuschwächen, werden letztere beim linearen Fit zur Bestimmung von D mit dem inversen Quadrat ihrer jeweiligen Fit-Ungenauigkeit gewichtet [175]. Auf eine Einzeichnung der Fehlerbalken wird in Abbildung 4.15(c) jedoch aufgrund ihrer, in diesem Falle, vernachlässigbaren Größe verzichtet.

Wie in Abbildung 3.1(c) (S.38) zu erkennen war, führt neben Diffusion auch Augerrekombination zu einer räumlichen Veränderung der extrahierten Intensitätsprofile, in Form einer Abflachung in der Signalmitte. Diese Abflachung wird von einem Gaußfit gemäß Gleichung 4.19, auf Kosten der Fitqualität, als eine *effektiven Verbreiterung* interpretiert. Eine wie oben beschriebene Auswertung eines solchen Szenarios würde anschließend zu einem *effektiven Diffusionskoeffizienten* D_{eff} führen, der größer ist als der tatsächliche Diffusionskoeffizient D . Mathematisch betrachtet bedeutet dies eine näherungsweise Vereinfachung der nicht-linearen Auger-Diffusions-Gleichung aus Gleichung 3.18 zu:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \Delta n - R_{\text{AN}} n^2 \approx D_{\text{eff}} \Delta n, \quad (4.21)$$

sodass analog zu Gleichung 4.21 D_{eff} näherungsweise gemäß

$$w^2(t) = w_0^2 + 4D_{eff}t \quad (4.22)$$

extrahiert werden kann. Für eine saubere Bestimmung des linearen Diffusionskoeffizienten D müssen demnach Anregungsdichten n_0 verwendet werden, die entsprechend $R_A n_0 \tau \ll 1$ klein genug sind, um Augerprozesse ausschließen zu können, was eine vorangehende Bestimmung der Niederdichte-Zerfallszeit τ und eines Auger-Koeffizienten R_A voraussetzt. Der einfachere Weg ist deshalb eine Anregungsdichte-abhängige Messreihe durchzuführen, sodass Augerprozesse gezielt beobachtet werden können. Durch eine anschließende Auftragung von D_{eff} gegen die injizierte Exzitonendichte n_0 lässt sich der Diffusionskoeffizient bei $D = D_{eff}(n_0 \rightarrow 0)$ auslesen.

4.7 Bestimmung der monomolekularen Zerfallszeit

Die Rekombinationsrate der photogenerierten Exzitonen bestimmt das Zeitfenster in welchem sich ihre Dynamiken in TRPL-Experimenten untersuchen lassen. Die Auger-Diffusionsgleichung aus Gleichung 3.18 (S.33) unterscheidet dabei zwischen einem monomolekularen Zerfall, welcher entsprechend n/τ linear mit der Exzitonendichte n skaliert sowie einem bimolekularen Zerfall, welcher gemäß $R_A n^2$ quadratisch mit n skaliert.

Mikroskopisch betrachtet ist bei einem einzelnen monomolekularen Zerfallsprozess nur ein Exziton beteiligt. Wie bereits in Abschnitt 2.4.3 erwähnt, gilt nicht-strahlende Rekombination von Exzitonen über die in der Realität zahlreich vorhandenen Probendefekte als treibende Kraft für den monomolekularen Zerfall der Exzitonenpopulation. Aufgrund des geringen Anteils heller Exzitonen an der größtenteils dunklen Gesamtpopulation zerfällt dabei in der Regel lediglich ein Bruchteil der Exzitonen unter Emission eines Photons durch strahlende Rekombination, welche das exzitonische Verhalten für das TRPL-Experiment erst sichtbar macht. Diese beiden Rekombinationsmechanismen führen zu einem exponentiellen Zerfall der Exzitonenpopulation, welcher durch die dichteunabhängige monomolekulare Zerfallszeit τ charakterisiert wird.

Bei ausreichend hoher Exzitonendichte hingegen wird der Exzitonenzerrfall durch Auger-Rekombination in Form des bimolekularen Zerfalls dominiert. Wie in Abbildung 3.1(d) (S.38) anhand der numerischen Simulation zu erkennen war, führt dieser zu einem anfänglich schnelleren Zerfall der Exzitonenpopulation, der gemäß Gleichung 3.23 (S.35) durch eine $1/t$ -Abhängigkeit geprägt wird.

Für eine optimale theoretische Beschreibung der erhaltenen experimentellen Ergebnisse mithilfe des in Abschnitt 3.2 vorgestellten Auger-Diffusions-Modells ist es wichtig, eine

saubere Abschätzung der monomolekularen Zerfallszeit τ zu gewährleisten und die Auswirkungen von mono- und bimolekularen Zerfallsprozessen auf die experimentellen Beobachtungen voneinander unterscheiden zu können. Zu diesem Zwecke wird zunächst eine *anfängliche PL-Zerfallszeit* τ_{PL} eingeführt, welche, wie nachfolgend erläutert, direkt aus den experimentell gewonnen TRPL-Daten gewonnen wird.

Abbildung 4.16(a) zeigt das bereits aus Abbildung 4.15(a) bekannte Streak-Kamerabild einer mit einer Anregungsdichte von $13,5 \text{ nJ cm}^{-2}$ angeregten, freistehenden WS_2 -Monolage. Über die Aufsummierung der Zählungen eines jeden Zeitschrittes über die räumliche Koordinate, lässt sich ein zeitabhängiger Verlauf des ortsintegrierten PL-Signals gewinnen. Für ein besseres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis ist es ratsam, das PL-Signal nicht über die volle Chipbreite der Streak-Kamera zu integrieren, sondern lediglich dort, wo sich das PL-Signal erkennbar vom Hintergrundrauschen unterscheidet. Dieser Bereich ist in Abbildung 4.16(a) durch die beiden gestrichelten, weißen Linien begrenzt. Abbildung 4.16(b) zeigt das Resultat in semi-logarithmischer Darstellung. Zu erkennen ist dabei ein Anstieg über wenige 10 Picosekunden, der sich wegen der endlichen Zeitaufösung der Streak-Kamera von einer Stufenfunktion unterscheidet, gefolgt von einem, in diesem Falle, monoexponentiellen Zerfall der Exzitonpopulation. Durch Fitten einer exponentiellen Funktion

$$N_{\text{fit}}(t) = N_{0,\text{PL}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{PL}}}\right), \quad (4.23)$$

wobei $N_{0,\text{PL}}$ dem gefitteten Wert des Signalmaximums bei $t \approx 0$ entspricht, wird aus dem anfänglichen Verlauf die PL-Zerfallszeit τ_{PL} extrahiert.

Mathematisch bedeutet dieses Vorgehen eine Vereinfachung der nichtlinearen Diffusions-

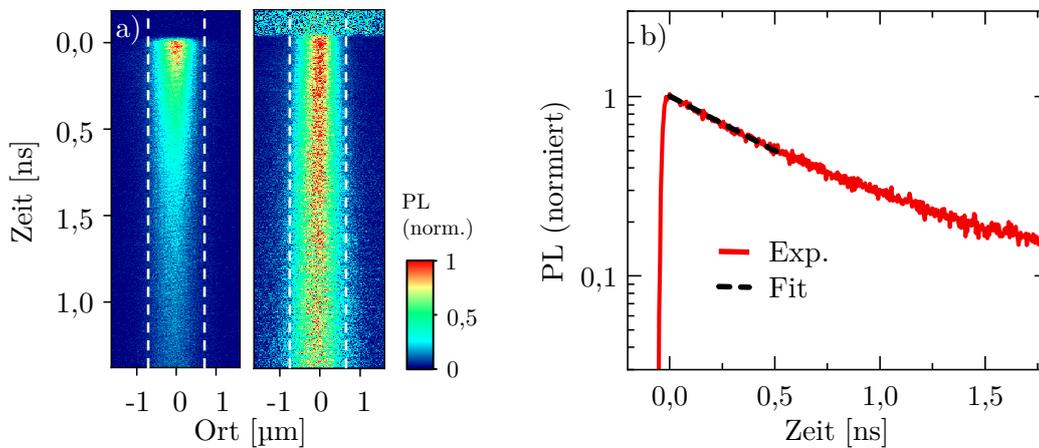


Abb. 4.16: (a) Streak-Kamerabilder aus Abbildung 4.15 unter Angabe des örtlichen Integrationsbereichs für den zeit aufgelösten PL-Verlauf, begrenzt durch die gestrichelten, weißen Linien. (b) Verlauf des resultierenden zeit aufgelösten PL-Signals, inklusive Fit einer Exponentialfunktion zur Bestimmung der PL-Zerfallszeit τ_{PL} .

gleichung aus Gleichung 3.18 (S. 33) zu einer linearen Gleichung der Form

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_{PL}}, \quad (4.24)$$

wobei $N = \int n dF$ der Exzitonenanzahl in der auf den Streak-Kameradetektor abgebildeten Fläche F entspricht. Bei einer Integration über die gesamte Populationsfläche und unter Beachtung eventuell auftretender Auger-Rekombinationsprozesse gilt für die anfängliche PL-Zerfallsrate

$$\frac{1}{\tau_{PL}} = R_A n_0 + \frac{1}{\tau}, \quad (4.25)$$

wobei n_0 der injizierten mittleren Exzitondichte entspricht. Folglich wird Auger-Rekombination im Rahmen dieser vereinfachenden Näherung als monomolekularer Zerfallsprozess behandelt. Im Grenzfall sehr kleiner Exzitondichten mit $R_A n_0 \tau \ll 1$ kann Auger-Rekombination vernachlässigt werden und es folgt für die interpolierte PL-Zerfallszeit

$$\tau_{PL,0} \doteq \tau_{PL}(n_0 \rightarrow 0) = \tau. \quad (4.26)$$

Im Rahmen der experimentell durchgeführten TRPL-Messungen wird jedoch lediglich ein durch den Eingangsspalt der Streak-Kamera begrenzter Querschnitt des PL-Signals mit einer Breite von etwa $0,5 \mu\text{m}$ auf den Detektor abgebildet (siehe Abbildung 4.9(a)). Mit der diffusiven Ausbreitung der Exzitonenpopulation wird das Verhältnis dieses Querschnitts zur Fläche, die von den Exzitonen eingenommen wird mit der Zeit immer kleiner, bildlich gesprochen diffundieren die Exzitonen aus dem abgebildeten Querschnitt heraus. Es entsteht somit ein weiterer exzitoner Verlustkanal, welcher im Bereich niedriger Anregungsdichte dazu führt, dass eine Bestimmung der monomolekularen Zerfallszeit τ gemäß Gleichung 4.26 verhindert wird.

Um die Auswirkungen endlicher Diffusion auf den PL-Zerfall zu veranschaulichen und quantitativ zu begreifen wird dieses Szenario nachfolgend auf Basis des Auger-Diffusionsmodells numerisch simuliert. Für den Diffusionskoeffizienten D wird dazu, entsprechend der theoretischen Vorhersagen aus Abschnitt 3.1 und 3.3, ein Wert von $2 \text{ cm}^2/\text{s}$ gewählt. Da Auger-Rekombination im Niederdichte-Bereich vernachlässigbar ist, wird R_A auf 0 gesetzt, die monomolekulare Zerfallszeit τ wird auf 1 ns gesetzt. Um darüber hinaus eine möglichst exakte Simulation der experimentellen Bedingungen zu gewährleisten, wird als Funktion der injizierten Exzitondichteverteilung $n_0(x, y) = n(x, y, t=0)$ die Form des Anregungslaserspots, also eine Gaußfunktion mit einer Halbwertsbreite von $0,54 \mu\text{m}$ und einer Spitzendichte von $n'_0 = n_0/2 \ln 2$, gewählt.

Abbildung 4.17(a) zeigt die resultierende numerische Simulation der Exzitondichteverteilung $n(x, y, t)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ sowie zum Zeitpunkt $t = 0,2 \text{ ns}$ in normierter Darstellung. Der Bereich innerhalb der horizontalen, weiß gestrichelten Linien simuliert

den im Experiment durch den Eingangsspalt der Streak-Kamera begrenzten Querschnitt mit einer Breite von etwa $0,5 \mu\text{m}$. In Kombination mit dem durch die vertikalen, weiß gestrichelten Linien begrenzten Bereich, lässt sich zudem ein mittiger Ausschnitt der simulierten Exzitonpopulation betrachten. Es ist hierbei deutlich zu erkennen, wie nach $0,2 \text{ ns}$ ein signifikanter Anteil der Gesamtpopulation aus den soeben beschriebenen Bildausschnitten heraus diffundiert ist.

Integrieren von $n(x, y, t)$ für jeden Zeitschritt t über y generiert ein Bild analog zum Streak-Kamerabild aus Abbildung 4.16(a). Eine anschließende Integration über die x -Koordinate liefert die zeitliche Entwicklung der Exzitonpopulation $N(t)$, analog zu den in Abbildung 4.16(b) präsentierten experimentellen Daten. Die im Experiment gegebene endliche Zeitauflösung wird in der numerischen Simulation durch eine Faltung von $N(t)$ mit einer entsprechend breiten Gaußfunktion berücksichtigt. Abbildung 4.17(b) zeigt die auf ihr Maximum normierten Verläufe von $N(t)$ für drei verschiedene Szenarien hinsichtlich des betrachteten Ausschnittes der Exzitonendichteverteilung. Wie zu erwarten, führt

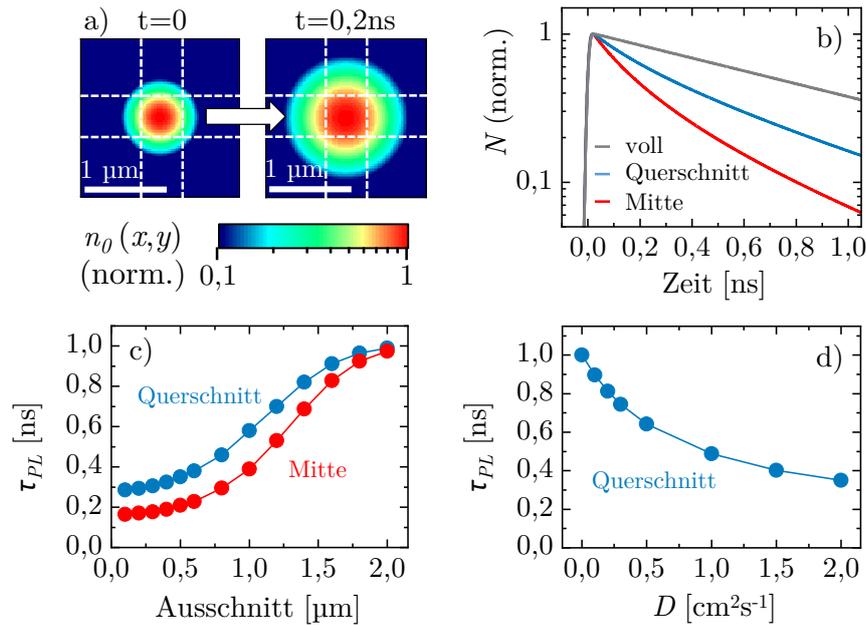


Abb. 4.17: (a) Numerische Simulation einer Gauß-förmigen Exzitonendichteverteilung $n(x, y, t)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ sowie zum Zeitpunkt $t = 0,2 \text{ ns}$ in normierter Darstellung mit logarithmischer Farbskala unter Verwendung der Eingabekoeffizienten $D = 2 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau = 1 \text{ ns}$ und $R_A = 0$. Die horizontalen, weiß gestrichelten Linien begrenzen den im zugehörigen Szenario betrachteten *Querschnitt* mit einer Breite von $0,5 \mu\text{m}$. In Kombination mit den dargestellten vertikalen Linien wird zudem ein *mittiger* Ausschnitt definiert. (b) Normierte Darstellung der resultierenden Exzitonenzahl N in Abhängigkeit der Zeit unter Berücksichtigung einer endlichen Zeitauflösung von 20 ps bei Betrachtung der *vollen* Populationsfläche, des *Querschnitts* sowie des *mittigen* Ausschnitts. (c) Simulierte PL-Zerfallszeit τ_{PL} in Abhängigkeit der Querschnittsbreite bzw. der Kantenlänge des mittigen Ausschnittes unter Verwendung von $D = 2 \text{ cm}^2/\text{s}$. (d) τ_{PL} in Abhängigkeit des in der numerischen Simulation verwendeten Diffusionskoeffizienten D bei Betrachtung des Querschnitts.

eine endliche Diffusion bei Integration über die volle Fläche der Verteilung zu keinen diffusionsbedingten Verlusten. Wird jedoch nur der Querschnitt oder der mittigen Ausschnitt aus Abbildung 4.17(a) betrachtet, ist ein insbesondere anfänglich schnellerer Zerfall zu beobachten. Es konnte somit rechnerisch gezeigt werden, dass eine endliche Diffusivität bei Abbildung eines endlichen Ausschnittes der betrachteten Population einen signifikanten Einfluss auf den im Experiment beobachteten Zerfall haben kann und somit bei einer exakten Bestimmung der monomolekularen Zerfallszeit τ zu berücksichtigen ist.

Für eine Auflösung des Einflusses der Größe des betrachteten Ausschnittes auf die anfängliche PL-Zerfallszeit τ_{PL} in Gegenwart endlicher Diffusion wird dessen Breite in der numerischen Simulation variiert und der resultierende Verlauf von $N(t)$ gemäß Gleichung 4.23 innerhalb der ersten 100 Picosekunden gefittet. Abbildung 4.17(c) zeigt die erhaltenen Werte von τ_{PL} in Abhängigkeit der simulierten Querschnittsbreite sowie der Breite des quadratischen, mittigen Ausschnittes. Zu erkennen ist eine Abnahme von τ_{PL} auf unterhalb von 0,3 ns im Falle des Querschnitts und unterhalb von 0,2 ns im Falle des mittigen Ausschnittes bei Verringerung der Ausschnittsbreiten. Außerdem ist zu beachten, dass im betrachteten Szenario ein drei- bis viermal größerer Ausschnitt als die Halbwertsbreite der injizierten Exzitonendichteverteilung zu wählen ist, um signifikante diffusionsbedingte Verluste zu verhindern.

In einem weiteren Szenario wird der Querschnitt auf $0,5 \mu\text{m}$ fixiert, während der Diffusionskoeffizient D zwischen 0 und $2 \text{ cm}^2/\text{s}$ variiert wird. Wie in Abbildung 4.17(d) zu erkennen ist, kann bereits eine Diffusivität von wenigen $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$ zu einer signifikanten Abnahme von τ_{PL} führen.

Zur Abschätzung von τ im Rahmen des oben beschriebenen Problems, kann eine analytische Beschreibung für $N(t)$ hergeleitet werden. Unter Vernachlässigung von Augerrecombination wird dazu die Exzitonendichteverteilung $n(x, y, t)$ aus Gleichung 3.19 (Seite 34) in orthogonaler y -Richtung lediglich über die Breite b des abgebildeten Querschnitts integriert, sodass

$$N(t) = \int_{-b/2}^{b/2} \int_{-\infty}^{+\infty} n(x, y, t) dx dy = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \operatorname{erf} \left(\frac{b}{2\sqrt{4Dt + w_0^2}} \right) \quad (4.27)$$

gilt, wobei $N_0 = n_0 \pi w_0^2$ der Anzahl der im gesamten Anregungspunkt injizierten Exzitonen zum Zeitpunkt $t = 0$ und erf der Fehlerfunktion entspricht. Im Falle einer Betrachtung des quadratischen, mittigen Ausschnitts mit der Kantenlänge b gilt entsprechend:

$$N(t) = \int_{-b/2}^{b/2} \int_{-b/2}^{b/2} n(x, y, t) dx dy = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \operatorname{erf}^2 \left(\frac{b}{2\sqrt{4Dt + w_0^2}} \right). \quad (4.28)$$

Unter der Voraussetzung, dass Auger-Rekombination vernachlässigbar ist und der Diffusionskoeffizient D bereits bestimmt wurde, kann an Stelle von Gleichung 4.23 nun

$$N_{\text{fit}}(t) = \frac{N_{0,\text{PL}}}{N_0} \cdot N(t), \quad (4.29)$$

als Fitfunktion des experimentell ermittelten zeitaufgelösten PL-Verlaufs, wie er beispielhaft in Abbildung 4.16(b) abgebildet war, verwendet werden, um die zugehörige monomolekulare Zerfallszeit τ zu extrahieren.

Bei der vorangehenden Betrachtung diffusionsbedingter Verluste wurden Auger-Streuprozesse aufgrund der Annahme geringer injizierter Exzitonendichten vernachlässigt. Um nun zusätzlich den Einfluss von Auger-Rekombination auf den Wert von τ_{PL} zu verdeutlichen, wird der Auger-Koeffizient in der numerischen Simulation auf einen Wert von $R_A = 0,5 \text{ cm}^2/\text{s}$, die injizierte Exzitonendichte n_0 über eine Bandbreite von drei Größenordnungen variiert und τ_{PL} wie oben beschrieben extrahiert. Analog zur vorherigen Beschreibung der Diffusionsverluste wird dabei die volle Fläche der Gauß-förmigen Exzitonendichteverteilung, der Querschnitt sowie der mittige Ausschnitt separat betrachtet. Um dabei den Einfluss der diffusionsbedingten Verluste von Auger-Rekombination abzugrenzen, wird D für die entsprechenden Szenarien jeweils einmal auf 0 und einmal auf $2 \text{ cm}^2/\text{s}$ gesetzt.

Als Referenzszenario wird zusätzlich eine kreisförmige, homogene Dichteverteilung simuliert, welche einen Radius von $0,54 \mu\text{m}$ und einer Exzitonendichte von n_0 innerhalb des Kreises haben soll. Dieses Szenario entspricht dem, welches in Abschnitt 4.5 zur Abschätzung einer mittleren, injizierten Exzitonendichte n_0 aus einer Gauß-förmigen Dichteverteilung verwendet wurde.

Abbildung 4.18(a) zeigt τ_{PL} in Abhängigkeit von n_0 für die soeben beschriebenen Szenarien, welche zur besseren Veranschaulichung nochmals in Abbildung 4.18(b)-(e) skizziert sind. Der Bereich kleiner n_0 , wo die Auswirkungen von Auger-Rekombination auf τ_{PL} vernachlässigbar sind, wird geprägt durch den bereits bekannten Einfluss diffusionsbedingter Verluste. Hierbei ist gut zu erkennen, wie τ_{PL} nur dann entsprechend Gleichung 4.26 gegen die monomolekulare Zerfallszeit τ konvergiert, wenn über die volle Fläche integriert wird oder D vernachlässigbar ist. Im Falle des Querschnitts und des mittigen Ausschnitts hingegen fallen die ermittelten Werte von τ_{PL} entsprechend deutlich kleiner aus.

Mit zunehmendem n_0 wird τ_{PL} aufgrund der steigenden Rate von Auger-Streuprozessen stetig kleiner, bis der Verlauf von $\tau_{PL}(n_0)$ jenseits von 10^{11} cm^{-2} wieder erkennbar abflacht. Der Grund für die Abflachung liegt zum Einen in der endlichen Ausdehnung des gewählten Fitbereichs, welche einen anfänglich, innerhalb der ersten 10 ps auftretenden, schnelleren Zerfall teilweise kompensiert. Dieser Effekt wird durch die endliche Zeitauflö-

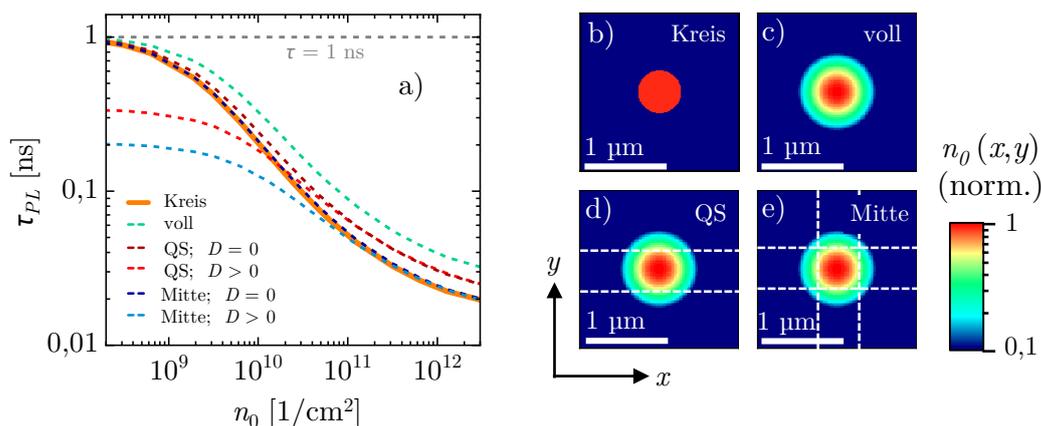


Abb. 4.18: (a) Numerische Simulation der anfänglichen Photolumineszenz-Zerfallszeit τ_{PL} unter Variation der injizierten Exzitonendichte n_0 für verschiedene Szenarien hinsichtlich der betrachteten Exzitonendichteverteilung in doppellogarithmischer Darstellung. Die Werte der Eingabekoeffizienten der Simulation betragen $\tau = 1$ ns und $R_A = 0,5$ cm²/s. Der Diffusionskoeffizient wird im angegebenen Falle von $D > 0$ auf 2 cm²/s gesetzt. (b) bis (e) Schematische Illustration der in (a) betrachteten Szenarien anhand der injizierten Exzitonendichteverteilung $n_0(x, y)$ in logarithmischer Farbskala. Die weiß gestrichelten Linien begrenzen den im jeweiligen Szenario betrachteten Ausschnitt.

sung von 20 ps zusätzlich verstärkt, indem der tatsächlich auftretende Zerfall innerhalb der ersten 10 ps bis zum Signalmaximum nicht von einer exponentiellen Fitfunktion gefasst werden kann. Zudem begrenzt die Zeitauflösung bei sehr hohen Rekombinationsraten auch die maximal auflösbare Zerfallsgeschwindigkeit.

Wie in Abbildung 4.18(a) außerdem zu erkennen ist, richtet sich der Wert von τ_{PL} bei hohen n_0 nach dem betrachteten Ausschnitt der Exzitonpopulation. Je höher dabei der Flächenanteil hoher Exzitonendichte, wo entsprechend viele Auger-Streuprozesse auftreten, an der Gesamtfläche des betrachteten Ausschnittes ist, desto kleiner fällt konsequenterweise die ermittelte PL-Zerfallszeit τ_{PL} aus.

Der Verlauf des mittigen Ausschnittes verhält sich bei vernachlässigbarer Diffusion weitestgehend identisch zum Referenzszenario des Kreises mit homogener Dichte n_0 , was darauf zurückzuführen ist, dass die effektive Exzitonendichteverteilung innerhalb des mittigen Ausschnittes der des Kreises ähnlich ist.

Zusammenfassend bietet die obige Diskussion einen Ansatz zur Abschätzung der monomolekularen Zerfallszeit τ aus den experimentell erhaltenen TRPL-Daten in Gegenwart von Auger-Rekombination, endlicher Diffusion sowie unter Betrachtung eines endlichen PL-Signalausschnittes. Dazu ist es sinnvoll zunächst die anfängliche PL-Zerfallszeit τ_{PL} unter Variation der Anregungsdichte über mehrere Größenordnungen zu bestimmen. Anschließend kann aus dem Bereich niedriger Anregungsdichte, wo Auger-Rekombination vernachlässigbar ist, mithilfe der Fitfunktion aus dem zeitaufgelösten und räumlich integrierten PL-Signal gemäß Gleichung 4.29 τ extrahiert werden. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis des zugehörigen Diffusionskoeffizienten D sowie der Ausmaße des auf den

Detektor abgebildeten Signalquerschnitts.

4.8 Bestimmung des Auger-Koeffizienten

Auger-Rekombination von Exzitonen wird im Rahmen der Auger-Diffusionsgleichung aus Gleichung 3.18 (S.33) als bimolekularer Zerfallsprozess behandelt, welcher gemäß $R_A n^2$ quadratisch mit der Exzitonendichte n skaliert. Um solche Prozesse sichtbar zu machen, werden deshalb Messreihen durchgeführt, bei denen die Anregungsdichte variiert wird (siehe Abschnitt 4.5). Wie in Abbildung 3.1(d) (S.38) bereits illustriert wurde, führt Auger-Rekombination zu einer Zunahme der anfänglichen Zerfallsrate der Exzitonpopulation und somit zu einer, im vorangegangenen Abschnitt ausführlich beleuchteten, Abnahme der beobachteten PL-Zerfallszeit τ_{PL} bei Erhöhung der Anregungsdichte. Als hinreichende Bedingung für das Auftreten von Auger-Streuprozessen ist zudem die Beobachtung einer gleichzeitigen Abflachung der für kleine Anregungsdichten linearen Zunahme der Intensität des örtlich- und zeitlich integrierten PL-Signals mit steigender Anregungsdichte erforderlich. Das zeitlich integrierte PL-Signal kann experimentell sowohl durch Abbildung auf die CCD-Kamera, als auch durch eine zeitliche Integration des auf die Streak-Kamera abgebildeten Signals gewonnen werden, wobei zu beachten ist, dass im letzteren Falle nur der bereits diskutierte Querschnitt des Signals abgebildet wird. Ziel dieses Abschnittes ist eine Abschätzung des Auger-Koeffizienten R_A aus den soeben beschriebenen Phänomenen unter Berücksichtigung der experimentellen Begebenheiten.

Zur Darstellung dieser Phänomene, mit dem Vorteil der Kenntnis des zu extrahierenden Auger-Koeffizienten, wird wieder auf die numerische Simulation, mit den Eingabeparametern $\tau = 1 \text{ ns}$ und $R_A = 0,5 \text{ cm}^2/\text{s}$, aus dem vorangegangenen Abschnitt zurückgegriffen. Um den Einfluss von endlicher Diffusion bei Abbildung eines endlichen Ausschnitts des PL-Signals zu berücksichtigen wird der Diffusionskoeffizient D auf 0 bzw. $2 \text{ cm}^2/\text{s}$ gesetzt und der betrachtete Ausschnitt, wie im vorherigen Abschnitt, variiert.

Zur Simulation der gemäß Auger-Diffusionsmodell zu erwartenden örtlich- und zeitlich integrierten Gesamt-PL wird die numerisch simulierte Entwicklung der Exzitonendichteverteilung $n(x, y, t)$ für verschiedene Anregungsdichten über alle Koordinaten integriert. Abbildung 4.19(a) zeigt die so erhaltene Gesamt-PL in Abhängigkeit der injizierten Exzitonendichte n_0 für einige der bereits bekannten Szenarien. In allen dargestellten Szenarien lässt sich zunächst einmal eine Abflachung des Verlaufs erkennen. Es fällt jedoch auf, dass, trotz identischer Anzahl injizierter Exzitonen, die Abflachung im Falle einer örtlichen Integration über die volle Fläche der Gauß-förmig injizierten Exzitonendichteverteilung (olivgrün) erkennbar schwächer abflacht als im Falle des Referenzszenarios eines Kreises mit homogener Exzitonendichte (orange). Zudem führt eine endliche Diffusivität (aqua) zu einer

weiteren Abschwächung des Abflachungsverhaltens, da die diffusive Ausbreitung der Exzitonpopulation die Exziton tendentiell aus dem Bereich hoher Exzitonendichte im Populationszentrum herausbewegt und somit die Wahrscheinlichkeit für Auger-Streuprozesse reduziert.

Zur Abschätzung eines Auger-Koeffizienten R_A aus der Anregungsdichte-abhängigen Gesamt-PL soll die in Abschnitt 3.2.1 unter der Annahme einer injizierten homogenen Exzitonendichte n_0 und Vernachlässigung von Diffusion hergeleitete analytische Beschreibung der PL-Intensität

$$I_{\text{PL}}(n_0) \propto \frac{1}{\tau} \frac{\ln(1 + n_0 R_A \tau)}{R_A} \quad (4.30)$$

als Fitfunktion dienen. Die resultierenden Fits sind in Abbildung 4.19(a) als blässere Linien, unter Angabe der im Rahmen der zugehörigen gefitteten Werte von R_A , eingezeichnet. Die Konformität zwischen numerischer und analytischer Lösung bestätigend, ist der im Falle des Szenarios eines Kreises homogener Dichte aus dem Fit extrahierte Wert von $0,50 \text{ cm}^2/\text{s}$ identisch mit dem eingegebenen tatsächlichen Auger-Koeffizienten. Im Falle der Gauß-förmigen Dichteverteilung und einer Integration über die volle Fläche der Exzitonverteilung wird der tatsächliche Auger-Koeffizient mit Werten von $0,12 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei $D = 0$ bzw. $0,10 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei $D = 2 \text{ cm}^2/\text{s}$ deutlich unterschätzt.

Um dennoch eine brauchbare Abschätzung von R_A aus einer Gauß-förmigen injizierten Dichteverteilung zu ermöglichen wird in einem weiteren Szenario lediglich der mittige Ausschnitt (siehe Abbildung 4.18(e), S.80) betrachtet. Der resultierende Verlauf (dunkelblau) zeigt bei vernachlässigbarer Diffusion eine ähnliche Abflachungscharakteristik wie der des Kreises homogener Dichte, sodass auch hier aus dem Fitergebnis der tatsächliche Auger-Koeffizient extrahiert werden kann. Im Falle endlicher Diffusivität führt letztere im betrachteten Szenario jedoch zu einem signifikanten zusätzlichen Verlustkanal. Dies äußert sich in einer in Abbildung 4.19(a) erkennbaren Abweichung der Abflachungscharakteristik (hellblau) und einer resultierenden Unterschätzung des tatsächlichen Auger-Koeffizienten mit einem aus dem Fit erhaltenen Wert von $0,15 \text{ cm}^2/\text{s}$, sofern weiterhin $\tau = 1 \text{ ns}$ als Eingabeparameter für die Fitgleichung verwendet wird. Um die durch Diffusion bedingte Verluste zur berücksichtigen ist im Falle endlicher Diffusivität deshalb auf die zugehörige interpolierte PL-Zerfallszeit $\tau_{\text{PL},0} = \tau_{\text{PL}}(n_0 \rightarrow 0)$ als Eingabeparameter zurückzugreifen. Ein Fit des entsprechenden Verlaufs gemäß

$$I_{\text{PL}}(n_0) \propto \frac{1}{\tau} \frac{\ln(1 + n_0 R_A \tau_{\text{PL},0})}{R_A} \quad (4.31)$$

liefert unter Einsetzen eines Wertes von $\tau_{\text{PL},0} = 0,2 \text{ ns}$, welcher aus Abbildung 4.18(a) (S.80) ausgelesen werden kann, einen Auger-Koeffizienten von $0,62 \text{ cm}^2/\text{s}$, welcher sich wiederum in ausreichend guter Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Auger-Koeffizienten von $0,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ findet.

Auf Grundlage der soeben diskutierten Erkenntnisse wird zur Abschätzung von R_A aus der experimentell gewonnenen Anregungsdichte-Abhängigkeit der Gesamt-PL lediglich der mittige Ausschnitt betrachtet. Aufgrund der dabei zu erwartenden diffusionsbedingten Verluste ist R_A anschließend gemäß Gleichung 4.31 zu extrahieren. Grundsätzlich ist zu beachten, dass das Resultat dieser Methode relativ empfindlich auf die Ausmaße des betrachteten Ausschnittes sowie auf die exakte Wahl des Eingabeparameters $\tau_{PL,0}$ reagiert.

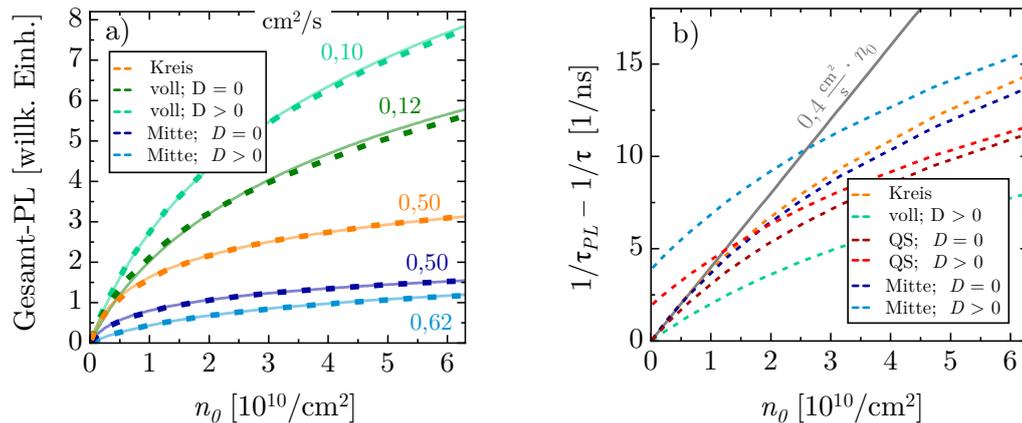


Abb. 4.19: (a) Simulierte orts- und zeitintegrierte Gesamt-PL in Abhängigkeit der injizierten Exzitonendichte n_0 für die Anregungsszenarien eines Kreises mit homogener Dichteverteilung in einem Durchmesser von $0,54 \mu\text{m}$ sowie einer Gauß-förmigen Dichteverteilung mit einer Halbwertsbreite von $0,54 \mu\text{m}$ bei einem endlichem Diffusionskoeffizienten D bzw. ohne Diffusion. (b) Simulierte anfängliche Auger-Rate in Abhängigkeit von n_0 für die in Abbildung 4.18 beschriebenen Szenarien.

Der zweite Effekt, der durch Auger-Rekombination hervorgerufen wird, ist ein schnellerer Zerfall der Exzitonpopulation bei zunehmender Anregungsdichte, wie er bereits in Abbildung 3.1(d) (S.38) aufgezeigt wurde und sich in Abbildung 4.18(a) (S.80) als Abnahme der anfänglichen PL-Zerfallszeit τ_{PL} äußerte. Aus der im vorangehenden Abschnitt gewählten Definition von τ_{PL} folgt unter Vernachlässigung von Diffusion aus Gleichung 4.25 (S.76) die Abhängigkeit

$$\frac{1}{\tau_{PL}(n_0)} - \frac{1}{\tau} = R_A n_0. \quad (4.32)$$

wonach aus der Subtraktion der dichteunabhängigen monomolekularen Zerfallsrate von der dichteabhängigen PL-Zerfallsrate ein mit n_0 linear zunehmender Verlauf der *anfänglichen Auger-Rate* resultiert, aus dessen Steigung sich der Auger-Koeffizient R_A extrahieren ließe.

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit von Gleichung 4.32 im Rahmen des Auger-Diffusionsmodell unter Berücksichtigung der experimentellen Begebenheiten und der Gegenwart endlicher Diffusivität, werden die in Abschnitt 4.7 numerisch abgeschätzten Werte von τ_{PL} herangezogen und entsprechend Gleichung 4.32 gegen n_0 aufgetragen. Abbildung 4.19(b) zeigt das Resultat für die bereits bekannten Szenarien.

Bei allen dargestellten Szenarien ist dabei ein stetig zunehmender, allerdings anders als von Gleichung 4.32 vorhergesagt, mit n_0 abflachender Verlauf zu erkennen. Die Ursache hierfür ist in der bereits im vorherigen Abschnitt diskutierten endlichen Zeitauflösung in Kombination mit dem endlichen Fitbereich der Exponentialfunktion zu finden, wodurch die tatsächliche anfängliche Zerfallsrate systematisch unterschätzt wird. Darüber hinaus ist die anfängliche Steigung vom betrachteten Ausschnitt der Exzitonverteilung abhängig. Hierbei gilt konsequenterweise, dass die Steigung um so größer ausfällt, desto größer der Anteil des zentralen Bereichs, wo die anfängliche Auger-Rate am höchsten ist, an der Gesamtfläche des abgebildeten Ausschnittes ist. So lässt sich aus der anfänglichen Steigung des Verlaufes des Szenarios des mittleren Ausschnittes unter Vernachlässigung von Diffusion (dunkelblau), entsprechend der in grau eingezeichneten Hilfslinie, ein Auger-Koeffizient von $0,4 \text{ cm}^2/\text{s}$ extrahieren, welcher den tatsächlichen Auger-Koeffizienten von $0,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ nur geringfügig unterschätzt.

Dabei ist jedoch zu beachten, dass eine endliche Diffusivität bei Betrachtung des mittleren Ausschnittes (hellblau) zu einer geringeren Verlaufszunahme führt, da Diffusion durch die Glättung des exzitonischen Verteilungsprofils tendenziell zu einer Abschwächung der anfänglichen Auger-Rate führt. Zum Anderen entsteht durch den, bereits ausführlich diskutierten, zusätzlichen Verlustkanal ein konstanter vertikaler Versatz des n_0 -abhängigen Verlaufs. Um diesen Versatz bei einer experimentellen Abschätzung zu vermeiden, wird eine *dichteabhängige anfängliche Zerfallsrate*, r_{daz} , gemäß

$$r_{daz} \doteq \frac{1}{\tau_{PL}(n_0)} - \frac{1}{\tau_{PL,0}} \lesssim R_A n_0 \quad (4.33)$$

definiert, indem τ aus Gleichung 4.32 durch $\tau_{PL,0} = \tau_{PL}(n_0 \rightarrow 0)$ ersetzt wird. Wie weiter oben ausgeführt wurde, können die Werte von r_{daz} von der tatsächlichen anfänglichen Auger-Rate $R_A n_0$ insbesondere bei höheren Anregungsdichten abweichen.

Zusammenfassend bieten beide vorangehend vorgestellte Methoden zur Abschätzung eines Auger-Koeffizienten R_A individuelle Vor- und Nachteile. Die Betrachtung der Anregungsdichte-abhängigen Zerfallsraten ermöglicht eine relativ robuste, allerdings den tatsächlichen Auger-Koeffizienten aufgrund der experimentellen Begebenheiten systematisch leicht unterschätzende Abschätzung. Um diese Abweichung zu minimieren ist die anfängliche PL-Zerfallszeit τ_{PL} im Experiment möglichst aus dem anfänglichen Verlauf der zeitabhängigen PL zu extrahieren. Eine Abschätzung von R_A über die Anregungsdichte-abhängige Gesamt-PL ermöglicht grundsätzlich exakte Werte, sofern lediglich der mittige Ausschnitt der PL betrachtet wird. Die Betrachtung eines größeren Ausschnittes der Gauß-förmig injizierten Exzitonverteilung führt jedoch zu einer signifikanten Unterschätzung des tatsächlichen Auger-Koeffizienten. Für eine zufriedenstellende Abschätzung von R_A werden deshalb im Rahmen dieser Arbeit beide Methoden kombiniert.

Kapitel 5

Ausbreitungsdynamik von Exzitonen in direkt exfoliierten TMDC-Monolagen

Diese Kapitel präsentiert die aus der experimentellen Untersuchung des diffusiven Ausbreitungsverhalten photogenerierter Exzitonen in direkt-exfoliierten TMDC-Monolagen erhaltenen Ergebnisse. Ein besonderer Schwerpunkt wird dabei auf die Aufschlüsselung der Rolle von dichteaktivierter Exziton-Exziton-Wechselwirkung gelegt. Als Basis zur Interpretation der Messergebnisse dienen die in den Abschnitten 4.6, 4.7 und 4.8 ausführlich erläuterten Methoden, welche auf Grundlage des in Abschnitt 3.2 vorgestellten Auger-Diffusionsmodell eine Abschätzung des Diffusionskoeffizienten, des Auger-Koeffizienten sowie der monomolekularen Zerfallszeit ermöglichen. Die Kenntnis dieser drei Koeffizienten erlaubt wiederum einen Vergleich der experimentellen Daten mit der numerischen Lösung der Auger-Diffusionsgleichung, wodurch letztlich auch die Grenzen ihrer Anwendbarkeit zur Beschreibung des Ausbreitungsverhaltens von Exzitonen in TMDC-Monolagen zu diskutieren sind.

Der Fokus der Präsentation wird auf die Ergebnisse der WS_2 -Proben gelegt, da die relativ hohe PL-Ausbeute von WS_2 den besten experimentellen Zugang zur Beobachtung interessanter nicht-linearer Effekte sowie zur Auflösung des diffusiven Verhaltens von Exzitonen im Bereich niedriger Anregungsdichte, wo Exziton-Exziton-Wechselwirkung vernachlässigbar ist, erlaubt. Anschließend werden die Ergebnisse von WSe_2 und MoSe_2 präsentiert, sodass letztlich ein vergleichender Überblick der verschiedenen, untersuchten TMDC-Materialien gegeben werden kann.

Einige der in diesem Kapitel präsentierten Teilergebnisse wurden bereits in Referenz 150 veröffentlicht und diskutiert.

5.1 Direkt exfolierte WS₂-Monolagen

Dieser Abschnitt beinhaltet die experimentellen Ergebnisse der TRPL-Messreihen zur Untersuchung der Exzitonendynamik in direkt auf SiO₂/Si-Substrat exfolierten WS₂-Monolagen. Um einen möglichen Einfluss des SiO₂/Si-Substrats auf die Ergebnisse von TMDC-Monolagen zu untersuchen und bestenfalls ausschließen zu können, werden im repräsentativen Falle von WS₂ zusätzlich freistehende Monolagen hergestellt und untersucht. Als Modell zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse soll zunächst das Auger-Diffusions-Modell, das in Abschnitt 3.2 bereits vorgestellt wurde, dienen. Hierzu ist es notwendig, aus den experimentell gewonnenen Daten einen Diffusionskoeffizienten D , eine monomolekulare Zerfallszeit τ und einen Auger-Koeffizienten R_A zu bestimmen. Die Vorgehensweise dazu ist in den Abschnitten 4.6, 4.7 bzw. 4.8 beschrieben. Über die in Abschnitt 4.3.1 vorgestellte Probencharakterisierungsmethode wurden nach dem Kriterium der höchsten, absoluten PL-Ausbeute insgesamt zwei freistehende- sowie zwei WS₂-Proben auf SiO₂/Si ausgewählt, bei denen an unterschiedlichen Probenstellen drei bzw. fünf Anregungsdichte-abhängige Messreihen durchgeführt wurden, wie sie in Abschnitt 4.5 erläutert wurden. So stehen insgesamt mehr als 50 TRPL-Messungen zur Verfügung, um einen Eindruck vom Ausbreitungsverhalten der injizierten Exzitonen zu gewinnen. Auf Grundlage einer im Rahmen dieser Arbeit grundsätzlich zu beobachtende Reproduzierbarkeit der erhaltenen Messergebnisse sowie aus Gründen der Übersichtlichkeit und Konsistenz geschieht die Vorstellung von detaillierteren Messergebnissen nachfolgend für beide Probensorten anhand einer jeweiligen, repräsentativen Mustermessreihe.

Ergebnisse der TRPL-Messungen und Abschätzen der Auger-Diffusions-Modellparameter

Nachfolgend werden zunächst die aus den TRPL-Mustermessreihen gewonnenen Rohdaten und die daran anschließenden Auswertungsschritten hin zur Bestimmung der drei Auger-Modellparameter D , τ und R_A präsentiert.

Abbildung 5.1(a)–(d) zeigt Streak-Kamerabilder einer Anregungsdichte-abhängigen Mustermessreihe an einer WS₂-Monolage auf SiO₂/Si für Anregungsdichten von 2,7, 13,5, 27 und 270 nJ cm⁻² in einem Zeitfenster von etwa zwei Nanosekunden. Die logarithmisch gewählte Farbskala ist im Balken am rechten Bildrand dargestellt und bietet einen guten optischen Kontrast des PL-Signals zum Hintergrundrauschen. Es lässt sich auf allen hier dargestellten Streak-Kamerabildern eine Abnahme des PL-Signals auf einer Nanosekundenskala beobachten. Bei den jeweils rechten Teilbildern wurde das Signal auf das Maximum eines jeden Zeitpunkts normiert, um die räumliche Entwicklung des Signals hervor-

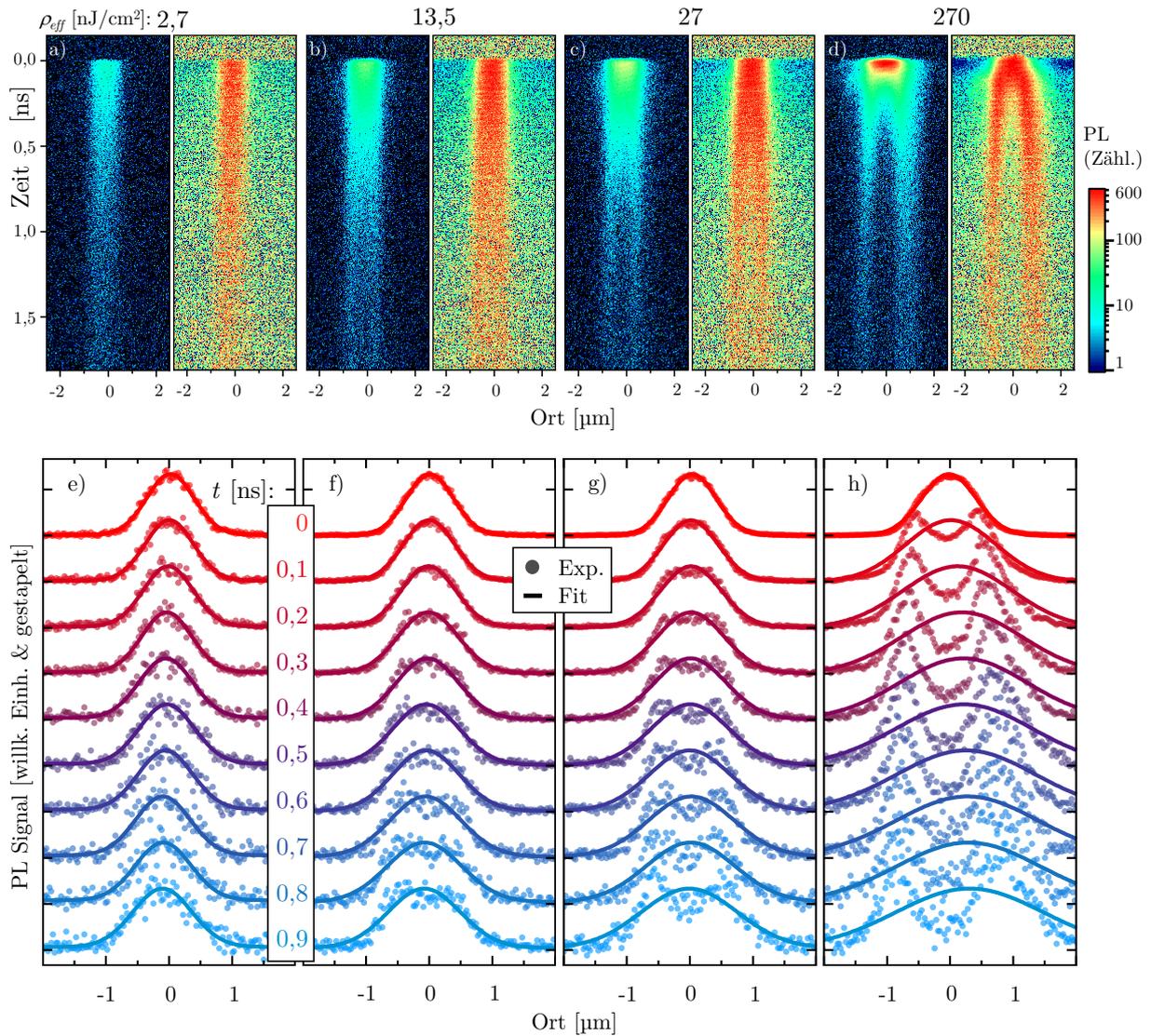


Abb. 5.1: (a)–(d) Räumlich und zeitlich aufgelöste Streak-Kamera-Bilder des PL-Signals einer WS₂-Monolage auf SiO₂/Si für Energiedichten pro Puls ρ von 2,7, 13,5, 27 sowie 270 nJ cm⁻². Bei den jeweils rechten Teilbildern wurde das Signal auf das Maximum eines jeden Zeitpunkts normiert. (e)–(h) Zu den jeweiligen Streakbildern zugehörige, räumliche Intensitätsprofile zwischen 0,0 und 0,9 ns mit einer Schrittweite von 0,1 ns, inklusive zugehörigem Gauß-Fit zur Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} .

zuheben. Hierbei fällt eine mit der Anregungsdichte zunehmende räumliche Verbreiterung des anfänglichen PL-Signals auf, welche bei hohen Anregungsdichten schließlich in eine symmetrische Auftrennung des Signals in eine linke und eine rechte Flanke, sodass sich in der Mitte des PL-Signals nach einigen 100 Picosekunden eine Signallücke ausbildet, mündet. Abbildung 5.1(e)–(h) zeigt die zu den oberhalb angrenzenden, Anregungsdichtespezifischen Streak-Kamerabildern gehörigen, räumlich aufgelösten Intensitätsprofile zu unterschiedlichen Zeitpunkten mit einem Abstand von 0,1 ns innerhalb der ersten 0,9 ns. Für ein besseres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis wird hierzu für jeden Zeitpunkt t_i eines Streak-Kamerabildes das Signal innerhalb von $t_i - 0,05 \text{ ns} \geq t > t_i + 0,05 \text{ ns}$ aufsummiert. Zur

Bestimmung eines effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} werden die Profile gemäß Gleichung 4.19 (S.72) zunächst mit Gauß-Funktionen gefittet, welche in Abbildung 5.1(e)–(h) ebenfalls mit eingezeichnet sind. Zwecks besserer Veranschaulichung werden die einzelnen Profile gestapelt und auf das Maximum des zugehörigen Gaußfits normiert dargestellt. Ein Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Profile für die verschiedenen Anregungsdichten zeigt für die $2,7 \text{ nJ cm}^{-2}$ -Messung lediglich eine, in Abbildung 5.1(e) mit bloßem Auge schwerlich zu erkennende, Verbreiterung des Profils, welches sich nach $0,9 \text{ ns}$ jedoch noch immer sehr gut mit einer Gaußfunktion beschreiben lässt. Bereits bei $13,5 \text{ nJ cm}^{-2}$, in Abbildung 5.1(f), zeigt sich hingegen nach einigen 100 ps eine Abflachung in der Signalmittte, die augenscheinlich sowohl zu einer Verschlechterung der Fitgenauigkeit als auch zu einer effektiven Verbreiterung der gefitteten Gaußfunktion führt. Bei 27 nJ cm^{-2} (Abbildung 5.1(g)) ist zusätzlich zu erkennen, wie nach der Abflachung in der Mitte des Signals nach einigen 100 ps an gleicher Stelle die bereits erwähnte Signallücke entsteht und dass dieses Phänomen zu einer weiteren effektiven Verbreiterung des Gaußfits, auf Kosten seiner Qualität, führt. In Abbildung 5.1(h) zeigt sich dieser Effekt weiter verstärkt, sodass die Signallücke bereits nach 100 ps auftritt.

Abbildung 5.2 ist in ihrem Aufbau identisch zu Abbildung 5.1, zeigt jedoch eine Messreihe, die an einer freistehenden WS_2 -Monolage durchgeführt wurde. Hierbei ist lediglich zu beachten, dass bei den Messungen aus Abbildung 5.2(c) und (d) ein Filter mit einer Transmission von $0,3$ bzw. $0,1$ in den Strahlengang des PL-Signals platziert wurde, um die Einfachzählung von Doppel-Photon-Signalen, welche die Messqualität verschlechtern würde, zu verhindern. Ein Vergleich der dargestellten Bilder der freistehenden Probe mit denen der Probe auf SiO_2/Si , lässt bereits auf den ersten Blick qualitative Ähnlichkeiten erkennen: Eine Abnahme des PL-Signals auf einer Nanosekundenskala sowie die Ausbildung einer Signallücke bei höheren Anregungsdichten. Werden in Abbildung 5.2(e)–(h) die Profile des letzten Zeitschrittes der freistehenden Probe miteinander verglichen, ist eine zunehmende effektive Verbreiterung des anfänglichen Signals mit zunehmender Anregungsdichte gut erkennbar. Ein Unterschied zwischen freistehender Probe und der Probe auf SiO_2/Si ist vor allem darin auszumachen, dass sowohl das Phänomen der Abflachung des Profils in der Signalmittte, als auch das der Ausbildung der Signallücke im Falle der freistehenden Probe erst bei einer etwa 10-fach höheren Anregungsdichte auftreten.

Aus den Gaußfits der räumlich aufgelösten PL-Profile lässt sich für jede Anregungsdichte einer Messreihe die zeitliche Entwicklungen der Quadrate der Gaußbreite, $w^2(t)$, bestimmen. Aus der linearen Steigung von $w^2(t)$ soll anschließend, gemäß Gleichung 4.22 (S.74), ein effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} extrahiert werden. Abbildung 5.3(a) und (b) zeigen $w^2(t)$ der Probe auf SiO_2/Si bzw. der freistehenden Probe für verschiedene Anregungsdichten inklusive der zugehörigen, linearen Fits zur Bestimmung von D_{eff} . Die Verläufe

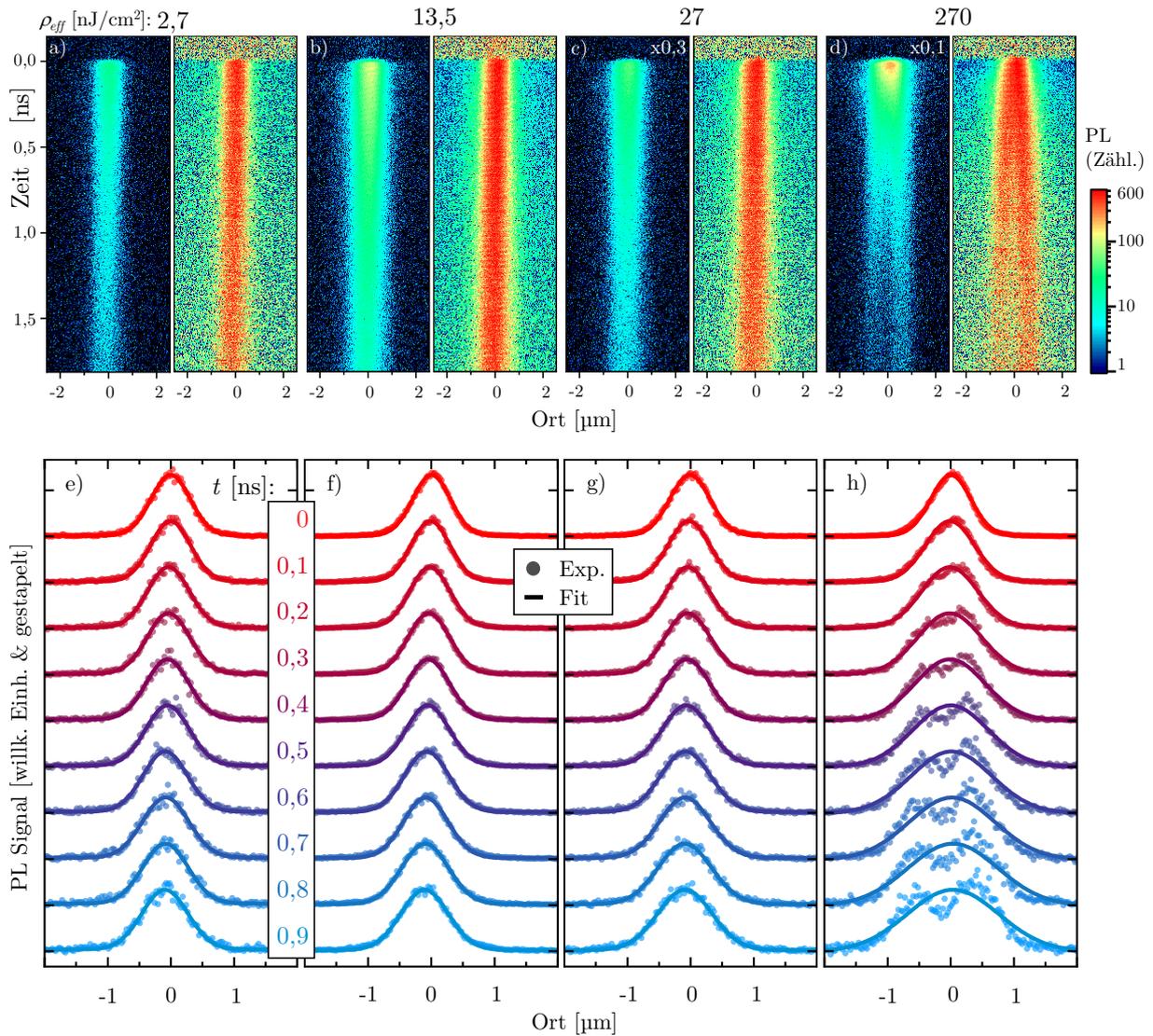


Abb. 5.2: (a)–(d) Räumlich und zeitlich aufgelöste Streak-Kamera-Bilder des PL-Signals einer freistehenden WS₂-Monolage für Energiedichten pro Puls ρ von 2,7, 13,5, 27 sowie 270 nJ cm⁻². Bei den jeweils rechten Teilbildern wurde das Signal auf das Maximum eines jeden Zeitpunkts normiert. Bei der Messung von (c) und (d) wurde ein Filter mit einer Transmission von 0,3 bzw. 0,1 verwendet. (e)–(h) Zu den jeweiligen Streakbildern zugehörige, räumliche Intensitätsprofile zwischen 0,0 und 0,9 ns mit einer Schrittweite von 0,1 ns, inklusive zugehörigem Gauß-Fit zur Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} .

von $w^2(t)$ sind dabei für sämtliche dargestellten Anregungsdichten außerordentlich gut voneinander zu unterscheiden und zeigen für beide Probensorten eine zunehmende Steigung bei Erhöhung der Anregungsdichte. Ein Vergleich beider Probensorten offenbart eine geringere Steigung bei identischer Anregungsdichte bei der freistehenden Probe sowie eine Sättigung der Steigung hin zu kleinen Anregungsdichten. Abbildung 5.3(c) zeigt das zeitaufgelöste und räumlich über die volle, aufgenommene Ausdehnung integrierte PL-Signal der Probe auf SiO₂/Si für ein Zeitfenster von etwa 2 ns und für verschiedene Anregungsdichten. Die logarithmische Darstellung bietet eine bessere Übersicht, insbesondere über den zeitlich späteren Verlauf des abnehmenden PL-Signals, aber auch einen

direkten Eindruck davon, ob das PL-Signal und somit auch die injizierte Exzitonenpopulation einen monoexponentiellen Zerfall vorweist oder nicht. Tatsächlich lässt sich so ein schnellerer Zerfall der Exzitonenpopulation mit zunehmender Anregungsdichte erkennen. Während dabei der Verlauf der $2,7 \text{ nJ cm}^{-2}$ -Messung noch einen durchgängig monoexponentiellen Zerfall zeigt, ist bei zunehmender Anregungsdichte eine Zunahme der Krümmung des dargestellten Verlaufs erkennbar, was in Abschnitt 3.2 bereits als typisch für das Auftreten Exziton-Exziton-Streuung in Form von Auger-Rekombination identifiziert werden konnte. Abbildung 5.3(d) zeigt das zeitaufgelöste PL-Signal der freistehenden Probe bei selbigen Anregungsbedingungen. Wie deutlich zu erkennen ist, bietet die freistehende Probe im Allgemeinen einen langsameren Zerfall der Exzitonenpopulation als die Probe auf SiO_2/Si . Wie phänomenologisch bereits in Hinblick den Verlauf von $w^2(t)$ in Abbildung 5.3(b) zu beobachten war, sättigt der Verlauf bei der freistehenden Probe in einen durchgehend monoexponentiellen Zerfall gleicher Geschwindigkeit im Falle der beiden niedrigsten, dargestellten Anregungsdichten. Durch Fitten einer Exponentialfunktion gemäß Gleichung 4.23 (S. 75) innerhalb der ersten 100–400 ps wird für alle verwendeten Anregungsdichten die zugehörige PL-Zerfallszeit τ_{PL} bestimmt.

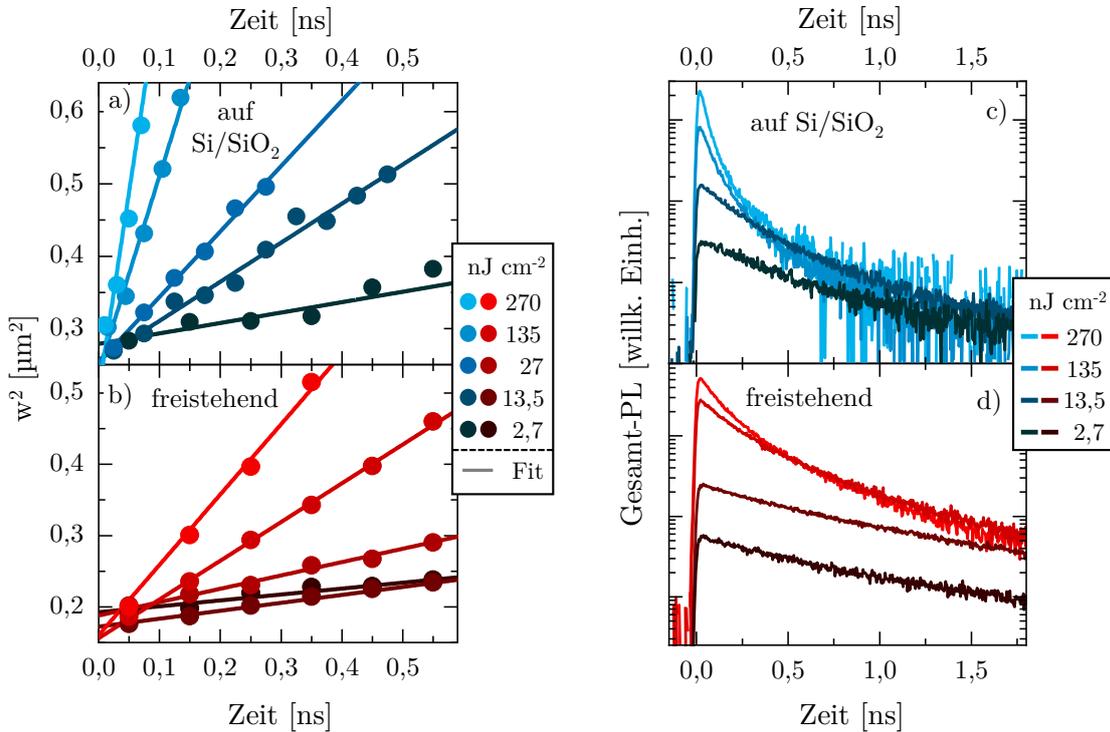


Abb. 5.3: (a) und (b) Zeitliche Entwicklung der aus den Gaußfits der Intensitätsprofile erhaltenen Quadrate der Gaußbreiten w^2 der WS₂-Monolage auf SiO₂/Si bzw. der freistehenden WS₂-Monolage und für verschiedene Anregungsdichten, inklusive zugehörigen linearen Fits zur Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} . (c) und (d) Räumlich integriertes PL-Signal in Abhängigkeit der Zeit der WS₂-Monolage auf SiO₂/Si bzw. der freistehenden WS₂-Monolage in logarithmischer Darstellung und für verschiedene Anregungsdichten.

Abbildung 5.4(a) präsentiert die aus sämtlichen, an direkt exfolierten WS₂-Monolagen durchgeführten Anregungsdichte-abhängigen Messreihen extrahierten effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} in Abhängigkeit der injizierten Exzitonendichte n_0 (obere Skala) bzw. der eingestrahelten Energiedichte pro Puls ρ (Skala unterhalb von Abbildung 5.4(b)). Für eine bessere Übersicht wurde eine doppellogarithmische Darstellung gewählt. Für beide Probensorten sind zwei dominante Effekte zu beobachten. Zum einen konvergiert D_{eff} für kleine Anregungsdichten, sodass sich hieraus für den Diffusionskoeffizienten D , wegen $D = D_{eff} (n \rightarrow 0)$, Werte im Bereich zwischen 0,2 und 0,6 cm²/s ablesen lassen, wobei sich die freistehenden Monolagen im Allgemeinen etwa 0,1 cm²/s niedriger ansiedeln als die Monolagen auf SiO₂/Si. Darüber hinaus jedoch zeigt sich mit zunehmender Anregungsdichte ein Anstieg von D_{eff} auf bis zu 30 cm²/s, also um zwei Größenordnungen. Dabei ist ein, auf der dargestellten logarithmischen Skala, etwa eine Größenordnung früherer Anstieg der Werte von D_{eff} bei den Proben auf SiO₂/Si gegenüber den freistehenden Proben zu beobachten.

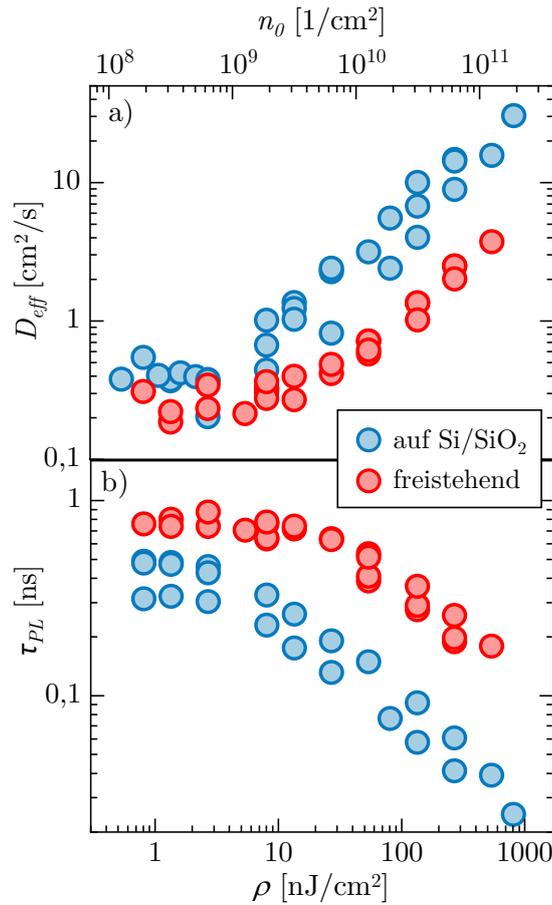


Abb. 5.4: (a) Effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} aller gemessenen freistehenden- und WS₂-Monolagen auf SiO₂/Si in Abhängigkeit der injizierten, Exzitonendichte n_0 (obere Skala), sowie der Energiedichte pro Puls ρ (Skala unterhalb von (b)). (b) Anfängliche PL-Zerfallszeit τ_{PL} der Messreihen aus (a).

Die zu den Messreihen aus Abbildung 5.4(a) zugehörigen anfänglichen PL-Zerfallszeiten τ_{PL} sind in Abbildung 5.4(b) auf der selben Skala eingezeichnet. Auch hier ist ein Konvergieren der betrachteten Größe hin zu kleinen Anregungsdichten erkennbar. Dabei lassen sich für $\tau_{PL}(n_0 \rightarrow 0)$ Werte zwischen 320 und 480 ns für WS₂-Monolagen auf SiO₂/Si und Werte in der Größenordnung von 750 bis 850 ns für freistehende WS₂-Monolagen auslesen. Wie in Abschnitt 4.8 bereits näher beleuchtet wurde, kann die monomolekulare Zerfallszeit τ jedoch nicht einfach bei $\tau_{PL}(n_0 \rightarrow 0)$ ausgelesen werden, da die Exzitonen sinnbildlich mit der Zeit aus dem durch den Streak-Kameraspalt abgebildeten Querschnitt der Populationsfläche heraus diffundieren und somit ein messtechnisch bedingter, zusätzlicher Verlustkanal entsteht. Unter Berücksichtigung dieser Umstände werden die Verläufe der zeitabhängigen und ortsintegrierten PL, wie sie in Abbildung 5.3(c) und (d) gezeigt wurden, aus dem Bereich niedriger Anregungsdichte mit einer Funktion gemäß Gleichung 4.27 (S.78) gefittet. Für die Mustermessreihen der Monolage auf SiO₂/Si lässt sich so ein Wert im Bereich von $\tau = 650$ ps, für die Mustermessreihe der freistehenden Monolage ein Wert im Bereich von $\tau = 1000$ ps extrahieren.

Wie bereits Abbildung 5.3(c) und (d) zu entnehmen war, nimmt τ_{PL} darüber hinaus mit zunehmender Anregungsdichte deutlich ab. Ein Vergleich der Verläufe von $D_{eff}(n_0)$ und $\tau_{PL}(n_0)$ lässt erkennen, dass sie für die jeweilige Probensorte bei der selben Anregungsdichte konvergieren und darüber hinaus, hin zu größeren Anregungsdichten im gleichen, relativen Maße, zu- bzw. abnehmen.

Aus den extrahierten Werten von τ_{PL} einer Anregungsdichte-abhängigen Messreihe lässt sich gemäß Gleichung 4.33 (S.84) der Auger-Koeffizient R_A abschätzen. Wie in Abschnitt 4.8 beschrieben wurde, ist es hierbei sinnvoll τ_{PL} in einem zentralen Bereich des PL-Signals zu extrahieren, da sich, wie in Abbildung 4.19(b) (S.83) zu erkennen war, der anfängliche Verlauf der mit dem Auger-Diffusionsmodell simulierten dichteabhängigen anfänglichen Zerfallsraten r_{daz} so am besten mit einem linearen Verlauf $R_A n_0$ der anfänglichen Auger-Raten annähern lässt. Zur Bestimmung von R_A wird deshalb ein Bereich mit einer Gesamtbreite von 0,5 μm um das Signalmaximum herum ausgewertet.

Abbildung 5.5(a) zeigt die experimentell bestimmten Werte von r_{daz} in Abhängigkeit von n_0 für die Mustermessreihen der beiden Probensorten. Die lineare Annäherung des anfänglichen Verlaufs ist mit eingezeichnet, woraus sich Auger-Koeffizienten von $(0,7 \pm 0,1) \text{ cm}^2/\text{s}$ für die Probe auf SiO₂/Si und $(0,13 \pm 0,02) \text{ cm}^2/\text{s}$ für die freistehende Probe abschätzen lassen.

Für eine eindeutige Identifizierung von Augerrekombination als treibende Kraft hinter der Abnahme der PL-Zerfallszeiten, sollte zusätzlich im gleichen Maße eine Abflachung der zeitintegrierten Gesamt-PL erkennbar sein. Zur Überprüfung wurde das PL-Signal bei verschiedenen Anregungsdichten auf die CCD-Kamera abgebildet und über den mittigen Bereich des räumlich aufgelösten PL-Profiles integriert. Abbildung 5.5(b) zeigt das resultie-

rende Ergebnis für jeweils eine Probenstelle der Musterprobe auf SiO₂/Si sowie der freistehenden Musterprobe. Tatsächlich lässt sich ein abflachendes Verhalten erkennen, welches für die Monolage auf SiO₂/Si stärker ausgeprägt ist. Eine Abschätzung des Auger-Koeffizienten gemäß Gleichung 4.31 (S.82) ergibt $(0,8 \pm 0,1) \text{ cm}^2/\text{s}$ im Falle der Monolage auf SiO₂/Si und $(0,15 \pm 0,02) \text{ cm}^2/\text{s}$ für die freistehende Monolage. Dass die mit zunehmender Anregungsdichte auftretende Abflachung der Gesamt-PL tatsächlich durch Auger-Rekombination verursacht wird und die Proben nicht etwa die Eigenschaften eines sättigenden Absorbers zeigen, wird schließlich durch Abbildung 5.5(c) ersichtlich. Hier ist für beide Proben eine lineare Zunahme des anfänglichen PL-Signalmaximums des zeitaufgelösten PL-Signals zu beobachten, was durch die linearen Fits verdeutlicht wird. Im Falle eines sättigenden Absorbers müsste auch hier ein sättigender Verlauf auftreten.

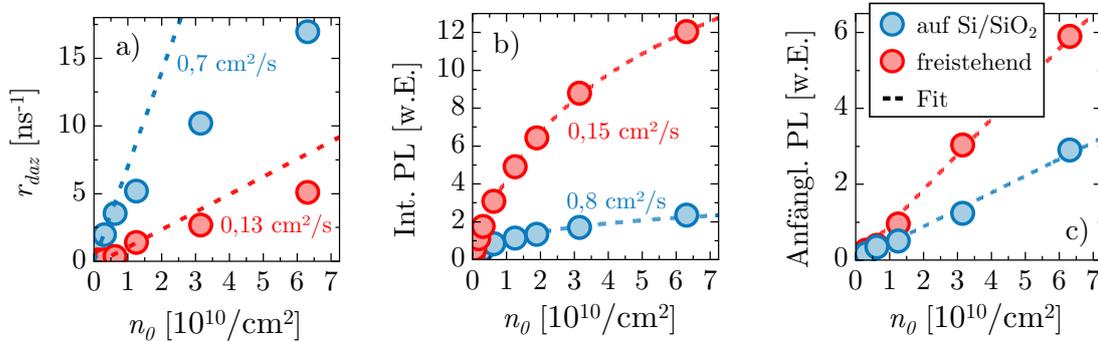


Abb. 5.5: (a) Dichteabhängige anfängliche Zerfallsrate r_{daz} in Abhängigkeit von n_0 , inklusive Fits zur Bestimmung von R_A . (b) Zeitintegrierte Gesamt-PL in Abhängigkeit von n_0 , inklusive Fits zur Bestimmung des Auger-Koeffizienten R_A . (c) Maximum des zeitaufgelösten PL-Signals in Abhängigkeit von n_0 , inklusive linearen Fits.

Zusammenfassend lässt sich für beide Probensorten eine zunehmende effektive Verbreiterung des räumlich aufgelösten PL-Signals mit der Zeit, als auch eine deutliche Abnahme der beobachteten PL-Zerfallszeit, bei zunehmender Anregungsdichte feststellen. Das damit einhergehende abflachende Verhalten der Gesamt-PL lässt darauf schließen, dass Augerrekombination als treibende Kraft für die soeben beschriebenen Beobachtungen dient. Für die freistehende Musterprobe wurde ein Auger-Koeffizient von $R_A = (0,13 \pm 0,02) \text{ cm}^2/\text{s}$, für die Musterprobe auf SiO₂/Si von $R_A = (0,7 \pm 0,1) \text{ cm}^2/\text{s}$ abgeschätzt. Aus der Konvergenz der effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} hin zu kleinen Anregungsdichten, wo Augerrekombination vernachlässigt werden kann, konnte ein Diffusionskoeffizient in der Größenordnung von $D = 0,3 \text{ cm}^2/\text{s}$ für die freistehende- sowie $D = 0,4 \text{ cm}^2/\text{s}$ für die Proben auf SiO₂/Si gewonnen werden.

Bevor die soeben beschriebenen Messergebnisse mit dem Auger-Diffusionsmodell beschrieben werden, soll zunächst noch ein Blick auf die Reproduzierbarkeit und die damit einhergehende Genauigkeit bei der Bestimmung eines Proben-spezifischen Diffusionskoeffizienten D geworfen werden.

Reproduzierbarkeit eines gemessenen Diffusionskoeffizienten

Um einen repräsentativen Eindruck von der Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung des linearen Diffusionskoeffizienten D zu erhalten, wird eine Reihe von 16 TRPL-Messungen an verschiedenen Stellen einer freistehenden WS_2 -Probe bei einer konstanten Anregungsdichte von 1 nJ cm^{-2} durchgeführt. Insbesondere bei freistehenden Monolagen wären intuitiv lokale Inhomogenitäten bezüglich der Probenqualität, etwa aufgrund von herrschenden Spannungen oder Randeffekten am Probenrand, zu vermuten. Die angefahrenen Probestellen sind auf den 16 Mikrographen von Abbildung 5.6(b) zu erkennen. Das Ergebnis der Messreihe ist als Histogramm in Abbildung 5.6(a) dargestellt und liefert mit einem mittleren Wert von $D = (0,28 \pm 0,05) \text{ cm}^2/\text{s}$ ein Resultat, welches den Ansprüchen der vorliegenden Arbeit an die Genauigkeit bei der Bestimmung eines Proben-spezifischen Diffusionskoeffizienten mehr als genügen soll. Um den Einfluss möglicher Probeninhomogenitäten auf die jeweiligen exzitonischen Resonanzen aufzudecken, werden zusätzlich an den selben Probenstellen Reflexionskontrast-Messungen durchgeführt, wobei Glas als Referenz verwendet wird. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 5.6(c) eingezeichnet und deuten auf einen sehr hohen Grad von makroskopischer Homogenität der untersuchten Probe hin.

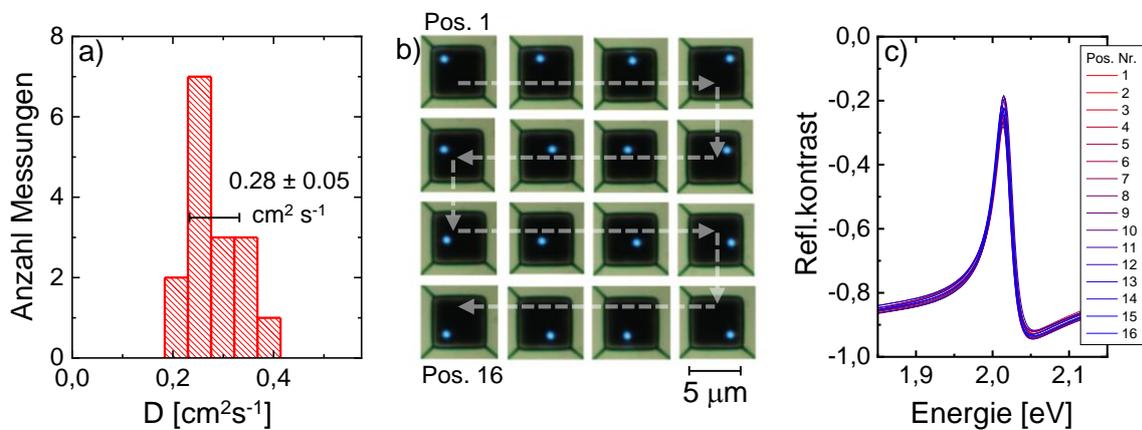


Abb. 5.6: (a) Histogramm gemessener Diffusionskoeffizienten aus einer Messreihe an 16 verschiedenen Probenstellen einer freistehenden WS_2 -Monolage bei einer Anregungsdichte von 1 nJ cm^{-2} (b) Mikrographen der freistehenden WS_2 -Probe. Die Laserpunkte zeigen die individuellen Probenstellen der Messreihe. (c) Zu den Probenstellen aus (b) gehörigen Reflexionskontrast-Spektren.

Beschreibung mit dem Auger-Diffusionsmodell

Es soll nun überprüft werden, inwiefern sich die bisherigen Beobachtungen mit dem Auger-Diffusionsmodell phänomenologisch, aber auch quantitativ beschreiben lassen. Da sich

die Ergebnisse abhängig von der untersuchten Probe, aber auch von der exakten Probenposition aufgrund von lokalen Qualitätsunterschieden quantitativ unterscheiden, wird die Simulation nachfolgend für die beiden Mustermessreihen durchgeführt, anhand derer bereits zuvor die experimentellen Messergebnisse präsentiert wurden.

Abbildung 5.7 zeigt einen Vergleich der experimentell ermittelten Daten aus Abbildung 5.4 mit den Ergebnissen der numerischen Simulation des Auger-Diffusions-Modells für die Mustermessreihen, die bereits in den Abbildungen 5.1 bis 5.7 präsentiert wurden. Als Simulationsparameter wurden $R_A = 0,7 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D = 0,36 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $\tau = 650 \text{ ps}$ für WS₂ auf SiO₂/Si und mit $R_A = 0,13 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D = 0,25 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $\tau = 1000 \text{ ps}$ für die freistehende Probe gewählt. Dazu wurde D gemäß $D = D_{eff} (n_0 \rightarrow 0)$ für die in Abbildung 5.7(a) hervorgehobene Mustermessreihe ausgelesen, während R_A bereits aus den experimentellen Daten aus Abbildung 5.4(c) abgeschätzt werden konnte. Für eine Abschätzung von τ wurden die zeitaufgelösten PL-Signale aus dem Bereich kleiner Anregungsdichte mit einer Funktion gemäß Gleichung 4.27 (S.78) unter der Wahl einer abgebildeten Querschnittsbreite von $0,5 \mu\text{m}$ gefittet, um einen Richtwert für den in die Simulation einzugebenen Parameter zu erhalten. Bei der numerischen Simulation wurde τ schließlich so gewählt, dass die Simulation optimal zur experimentell beobachteten zeitlichen Entwicklung der ortsintegrierten PL passt.

Bei der Simulation von D_{eff} wird wie in Abschnitt 4.6 beschrieben vorgegangen. Für eine realistische Abbildung des experimentellen Aufbaus wird dabei ein abgebildeter Querschnitt mit einer Breite von $0,5 \mu\text{m}$ simuliert, so wie in Abbildung 4.9(a) (S.63) dargestellt. In Abbildung 5.7(a) ist zu erkennen, dass die Simulation den Anstieg des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} hin zu höheren Anregungsdichten qualitativ wiedergibt und somit Augerrekombination als Hauptursache für diesen Anstieg ausgemacht werden kann. Quantitativ wird dieser Anstieg jedoch, insbesondere im Falle der Proben auf SiO₂/Si, etwas unterschätzt. Die Ursache dafür wird vorrangig im Auftreten der Signallücken in der PL-Mitte vermutet, da dieses Phänomen auf der einen Seite nicht mithilfe des Auger-Diffusions-Modells beschrieben werden kann und auf der anderen Seite, wie bereits in Abbildung 5.1(g)-(h) sowie Abbildung 5.2(h) erkannt, zu einer weiteren effektiven Verbreiterung des Signals mit der Zeit führt. Da dieses Phänomen in freistehenden Proben weniger ausgeprägt ist und erst bei höheren Anregungsdichten auftritt, ist die Abweichung der Simulation von den experimentell ermittelten Werte von D_{eff} geringer.

Wie in Abbildung 5.7(b) zu erkennen ist, lässt sich die PL-Zerfallszeit τ_{PL} mithilfe der Simulation sehr gut reproduzieren. Um eine methodische Vergleichbarkeit in Hinblick auf die Extraktion von τ_{PL} zu gewährleisten, wurde in der Simulation stets der selbe zeitliche Bereich betrachtet wie bei den zu beschreibenden experimentellen Daten.

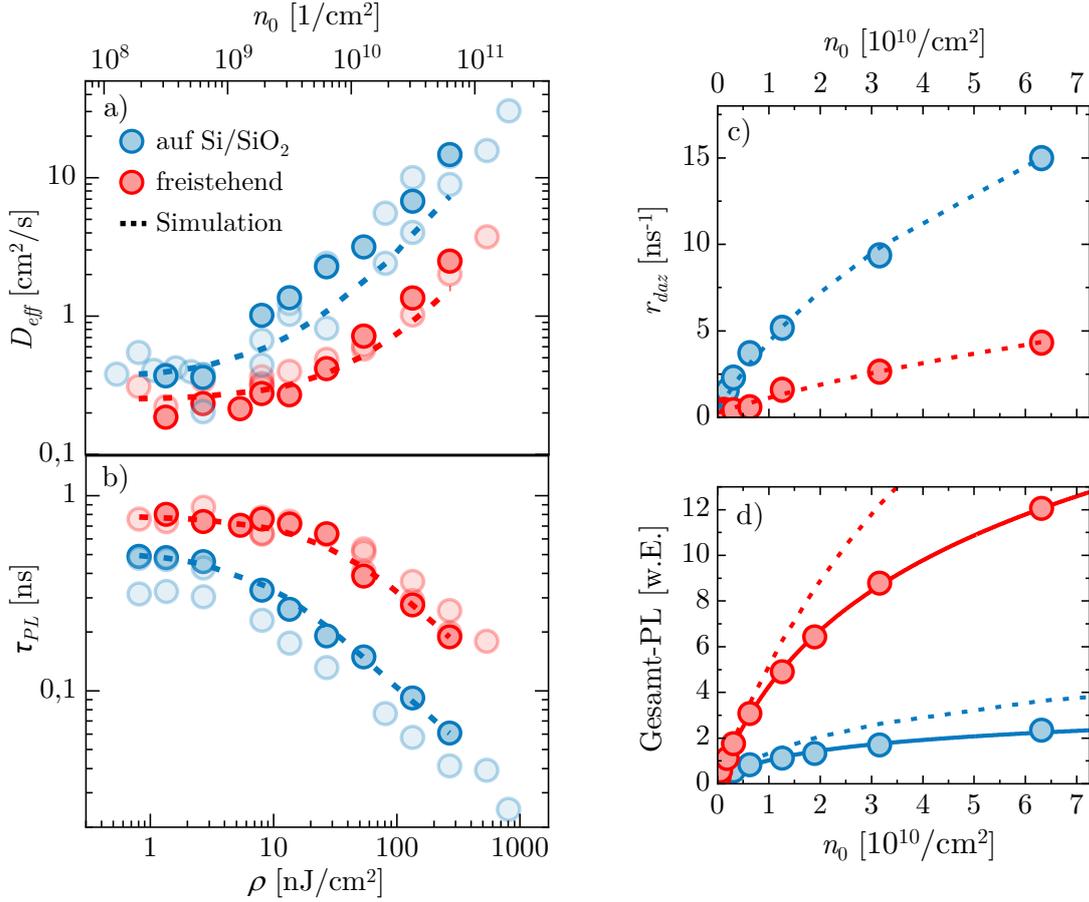


Abb. 5.7: (a) Vergleich der experimentell bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} der Mustermessreihen der freistehenden- und der WS₂-Monolagen auf SiO₂/Si mit den Ergebnissen der numerischen Simulation mit $R_A = 0,7 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D = 0,36 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $\tau = 650 \text{ ps}$ als Simulationsparameter für WS₂ auf SiO₂/Si sowie $R_A = 0,13 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D = 0,25 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $\tau = 1000 \text{ ps}$ für die freistehende Probe. Die Ergebnisse der anderen durchgeführten Messreihen sind blass dargestellt. (b) PL-Zerfallszeit τ_{PL} der Messreihen aus (a) mit Simulation. (c) Simulation der dichteabhängigen anfänglichen Zerfallsraten r_{daz} in Abhängigkeit der injizierten Exzitondichte n_0 zusammen mit den experimentellen Ergebnissen der Mustermessreihen aus (a). (d) Simulation der Gesamt-PL in willkürlichen Einheiten, zusammen mit den experimentellen Ergebnissen der Mustermessreihen aus (a).

Da die dichteabhängige anfängliche Zerfallsrate r_{daz} , gemäß Gleichung 3.28 (S.36), aus den Inversen von τ_{PL} berechnet wird, stimmt Experiment und Theorie demzufolge auch r_{daz} sehr gut überein, wie dies in Abbildung 5.7(c) ersichtlich wird.

Schließlich zeigt die Simulation ebenfalls ein abflachendes Verhalten der Zeit-integrierten Gesamt-PL, wie in Abbildung 5.7(d) zu erkennen ist. Das abflachende Verhalten der gemessenen PL wird dabei jedoch von der Simulation, dessen Verlauf als gestrichelte Kurve dargestellt wird, leicht unterschätzt. Die Ursache dafür lässt sich finden, indem das zeitaufgelöste PL-Signal aus den TRPL-Messungen betrachtet wird. Abbildung 5.8(a) und (b) zeigt die experimentellen Ergebnisse aus Abbildung 5.3(c) und (d) (S.90) zusammen mit den Verläufen, die sich aus der numerischen Simulation ergeben. Hier wird deutlich, dass bei Simulation und Experiment die Verläufe hin zu höheren Anregungsdichten ab eini-

gen 10 Picosekunden nach der Anregung zunehmend voneinander abweichen. Genauer gesagt, flacht der in beiden Fällen anfangs schnelle Zerfall im Falle der Simulation nach wenigen 100 Picosekunden ab, sodass anschließend wieder ein monoexponentieller und somit monomolekularer Zerfall zu beobachten ist. Demzufolge werden im Experiment, wahrscheinlich im Rahmen des alsbald auftretenden Phänomens der sich ausbildenden Signallücke in der PL-Mitte, mehr Exzitonen vernichtet, als von der Simulation durch den reinen, bimolekularen Augerprozess vorhergesagt wird. Dies führt in der zeitintegrierten Betrachtung aus Abbildung 5.7(d) zu der beobachteten Unterschätzung des abflachenden Verhaltens durch die Simulation im Vergleich zu den experimentellen Beobachtungen. Innerhalb eines Bereichs von mehreren 10 Picosekunden nach der Anregung jedoch stimmen die Verläufe von Simulation und Experiment stets sehr gut überein. Die Tatsache, dass hier durch die anfangs schnelle Zerfallszeit bereits ein Großteil der Exzitonenpopulation zerfällt, wird durch die semilogarithmische Darstellung optisch unterschätzt. Da die exponentielle Fitfunktion zur Bestimmung der anfänglichen PL-Zerfallszeit τ_{PL} vor allem in diesem anfänglichen Bereich greift, ergibt sich dennoch eine sehr gute Reproduzierbarkeit der experimentellen Ergebnisse von τ_{PL} durch die numerische Simulation.

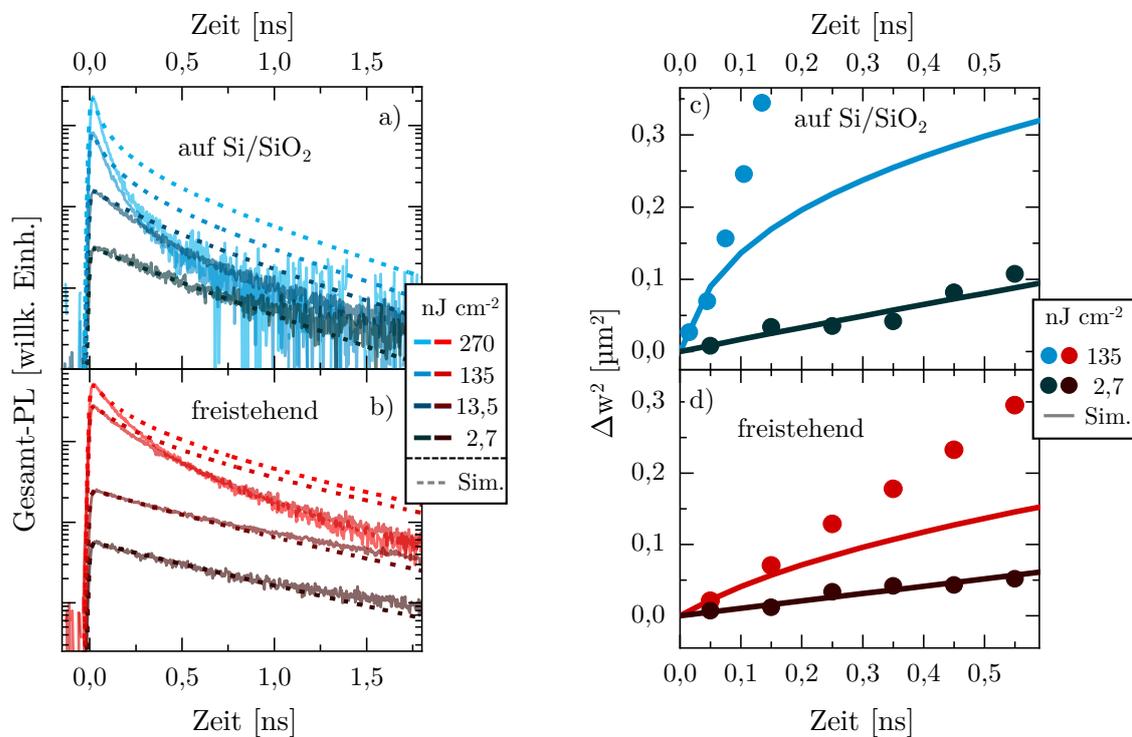


Abb. 5.8: (a) und (b) Zeitaufgelöstes PL-Signal für verschiedene Anregungsdichten der Mustermessreihen im Vergleich mit den simulierten Verläufen. (c) und (d) Zeitliche Entwicklung der relativen Änderung der Quadrate der Gaußbreite, $\Delta w^2(t)$, von WS₂ auf SiO₂/Si bzw. freistehendes WS₂ für zwei verschiedene Anregungsdichten der Mustermessreihen, zusammen mit der Simulation.

Abbildung 5.8(c) und (d) zeigt die zeitliche Entwicklung der relativen Änderung der Quadrate der Gaußbreite, $\Delta w^2(t) = w^2(t) - w_0^2$, für eine Auswahl von experimentellen Daten aus Abbildung 5.3(a) und (b), zusammen mit den zugehörigen, simulierten Verläufen. Während Experiment und Simulation im Bereich niedriger Anregungsdichte hervorragend übereinstimmen, wird hier außerdem ersichtlich, dass die Simulation bei hohen Anregungsdichten, im Gegensatz zum durchgehend linearen Anstieg im Experiment, einen zunächst steilen Anstieg vorhersagt, der anschließend, wenn Augerrekombination weniger dominant wird, wieder deutlich abflacht. Es ist daher anzunehmen, dass die zusätzliche, effektive Verbreiterung des PL-Signals durch das Auftreten der Lücken in der Signalmitte den zuvor beschriebenen Abflachungseffekt im Verlauf von $w^2(t)$ quantitativ aufhebt .

Zusammenfassend zeigt sich, dass die experimentellen Ergebnisse durch das Auger-Diffusions-Modell stets qualitativ, in Hinblick auf die Zerfallszeiten aber auch quantitativ erklärt werden können und somit Auger-Rekombination als Hauptursache für das beobachtete nicht-lineare Verhalten der Exzitonenpopulation bei erhöhter Anregungsdichte identifiziert werden kann.

Aus dem Bereich kleiner Anregungsdichte konnten für die Mustermessreihe monomolekulare Zerfallszeiten von $\tau = 650$ ps für die WS₂-Monolage auf SiO₂/Si sowie $\tau = 1000$ ps für die freistehende Probe und Diffusionskoeffizienten von $D = 0,28$ cm²/s bzw. $D = 0,36$ cm²/s abgeschätzt werden. Die tatsächlichen, im Experiment ermittelten Diffusionskoeffizienten werden somit sowohl von dem vereinfachten Drift-Diffusionsmodell aus Abschnitt 3.1 als auch von dem komplexeren mikroskopischen Modell aus Abschnitt 3.3 um etwa eine Größenordnung überschätzt. Hierbei ist zu betonen, dass bei den idealisierten theoretischen Berechnungen von einer perfekten, defektfreien Monolage ausgegangen wird. In der realen Situation direkt-exfolierter Monolagen ist jedoch aufgrund der herrschenden Unordnung [52] eine starke örtliche Lokalisierung der Exzitonen vorstellbar, welche eine effektivere Ausbreitung verhindert.

Mithilfe des Drift-Diffusionsmodells kann aus den experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten, gemäß Gleichung 3.5 (S.31), eine *effektive* Beweglichkeit abgeschätzt werden. Da die Beweglichkeit nur für geladene Teilchen definiert ist, wird für diesen Zweck das ladungsneutrale Exziton als ein mit der Elementarladung e geladenes Teilchen behandelt. Die so definierte effektive Beweglichkeit stellt daher keine reale physikalische Größe dar, sondern dient lediglich der Veranschaulichung der herrschenden exzitonischen Dynamik und der Vergleichbarkeit mit Werten anderer geladener Teilchen in Halbleitern. Werden die für die numerische Simulation der Mustermessreihen bestimmten Diffusionskoeffizienten herangezogen, so lassen sich effektive Beweglichkeiten von $\mu_{eff} = 14$ cm²/Vs für die Probe auf SiO₂/Si und $\mu_{eff} = 11$ cm²/Vs für die freistehende Probe abschätzen. Eine Abschätzung der exzitonischen Streuzeiten gemäß Gleichung 3.6 (S.31) ergibt in beiden Fällen Werte in der Größenordnung von 5 fs. Es zeigt sich somit, dass auch bei deutlich

geringeren Streuzeiten als die in Abschnitt 3.1 diskutierten, formell geforderten 80 fs ein diffusives Verhalten beobachtet werden und aus dieser Beobachtung ein entsprechender Diffusionskoeffizient extrahiert werden kann.

Aus der Kenntnis von D und τ lässt sich zudem gemäß Gleichung 3.20 (S.34) die zugehörige Diffusionslänge L_D bestimmen, also die mittlere Strecke, die ein Exziton von seinem Injektionsort bis zu seiner monomolekularen Rekombination zurücklegt. Die für die numerische Simulation der Messergebnisse der beiden Messreihen herangezogenen Werte liefern Diffusionslängen von 310 nm für die WS₂-Monolage auf SiO₂/Si bzw. 330 nm für die freistehende Probe, also Werte in der selben Größenordnung. Die Anwesenheit des SiO₂/Si-Substrats führt demnach zu einer leichten Erhöhung der exzitonischen Beweglichkeit, ohne dabei jedoch einen signifikanten Einfluss auf die Diffusionslänge zu haben. Es ist darauf hinzuweisen, dass keinesfalls zu erwarten ist, dass die Abwesenheit des Substrats bei den freistehenden Proben zu „reineren“ Monolagen mit intrinsischerem, also umgebungsunabhängigerem Verhalten bzgl. der Exzitonenausbreitung führt, da Adsorbate von Luftmolekülen und Luftfeuchtigkeit ebenso zur Oberflächenunordnung beitragen können und somit einen Einfluss auf die exzitonische Ausbreitung ausüben.

Nichtsdestotrotz stößt das Auger-Diffusionsmodell immer dann an seine Grenzen, wenn sich eine Signallücke ausbildet. Solch ein Phänomen kann vom Modell selbst dann nicht reproduziert werden, wenn die drei Koeffizienten der Auger-Diffusionsgleichung, D , τ und R_A , eine Funktion der Exzitonendichte n wären, da sich die Entwicklung der Population eines bestimmten Zeitpunktes immer aus dem iterativ vorangehenden Zeitpunkt ergibt. In der numerischen Simulation der Auger-Diffusionsgleichung äußert sich diese Tatsache durch Gleichung 3.32. Die Signallücke führt zu einem bereits in Abbildung 5.8(c) und (d) sich andeutenden Kreuzen der zeitaufgelösten Verläufe der PL für verschiedene Anregungsdichten. Besonders deutlich wird dieses Verhalten, wenn lediglich der zentrale Bereich der Signallücke betrachtet wird, wie dies in Abbildung 5.9 für die Messreihe aus

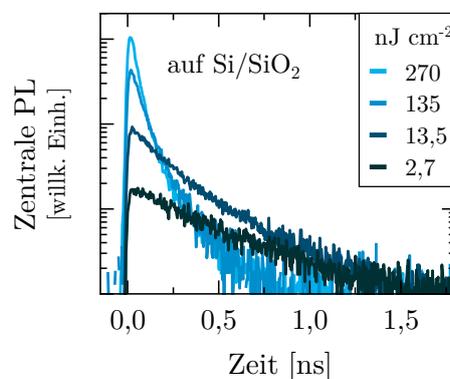


Abb. 5.9: Zeitaufgelöstes PL-Signal aus dem zentralen Bereich des PL-Spots für die Messreihe aus Abbildung 5.8(c).

Abbildung 5.8(a) gezeigt wird. Hier ist deutlich zu erkennen, wie die PL-Verläufe der beiden höheren Anregungsdichten den Verlauf der $13,5 \text{ nJ cm}^{-2}$ -Messung bei etwa 200 ps und den der $2,7 \text{ nJ cm}^{-2}$ -Messung bei etwa 350 ps kreuzen. An diesen Kreuzungspunkten wird offensichtlich, dass das weitere Verhalten der Exzitonendichte nicht ausschließlich von der momentan herrschenden Exzitonendichte abhängt, sondern entweder von der eingangs injizierten Exzitonendichte oder aber zumindest vom Verhalten der Exzitonendichte in einem gewissen Zeitintervall vor dem betrachteten Zeitpunkt. Dafür bedarf es einen zusätzlichen Informationsspeicher, welcher dem aktuellen Zustand der Exzitonendichte mitteilt, wie der ursprüngliche Zustand aussah.

Das Phänomen der Signallücke

Es erscheint daher als lohnenswert, die Natur des Phänomens der Ausbildung einer Signallücke im Zentrum des PL-Spots näher zu beleuchten. Zunächst stellt sich dabei die Frage, ob dieses Phänomen Proben-intrinsisch ist, oder ob die Probe eventuell durch die erhöhte, eingestrahlte Energiedichte irreversibel manipuliert wird.

Reversibilität

Um potentielle, im Rahmen der durchgeführten Anregungsdichte-abhängigen Messreihen erzeugte irreversible Probenmanipulationen aufzulösen wird eine TRPL-Messreihe durchgeführt, bei der zunächst mit einer niedrigen Dichte von $2,7 \text{ nJ cm}^{-2}$, anschließend mit einer höheren Dichte von 270 nJ cm^{-2} und schließlich wieder mit $2,7 \text{ nJ cm}^{-2}$ angeregt wird. Bei jeder der drei Messungen wird die Probe für etwa 15 Minuten beleuchtet. In Abbildung 5.10(a)–(c) sind die Ergebnisse der drei Messungen dargestellt. Wie in Abbildung 5.10(a) und (c) zu erkennen ist, sind die Ergebnisse der beiden $2,7 \text{ nJ cm}^{-2}$ -Messungen praktisch identisch und somit vollständig reproduzierbar. Die zur Erzeugung der exzitonischen Ringbildung verwendeten Anregungsdichten führen somit zu keiner, in der Lumineszenz wahrnehmbaren, irreversiblen Beeinflussung der Probe.

Irreversible Effekte im Hinblick auf die PL-Emission sind während einer einzelnen TRPL-Messung erst ab einer Anregungsdichte oberhalb von 1000 nJ cm^{-2} beobachtbar. So zeigt Abbildung 5.10(d) das Auftreten eines relativ langlebigen Emissionsstrangs im zentralen Bereich des PL-Signals bei einer Anregungsdichte von 1350 nJ cm^{-2} . Es lässt sich lediglich vermuten, dass es sich hierbei um durch den Anregungslaser injizierte, langlebige Defektzustände handelt. Hierbei ist anzumerken, dass dieser Emissionsstrang nicht sofort auftritt, sondern sich erst ab einer Belichtungsdauer von 5 bis 10 Minuten zunehmend ausbildet. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass die Ursache hierfür nicht in der gewählten Anregungs-

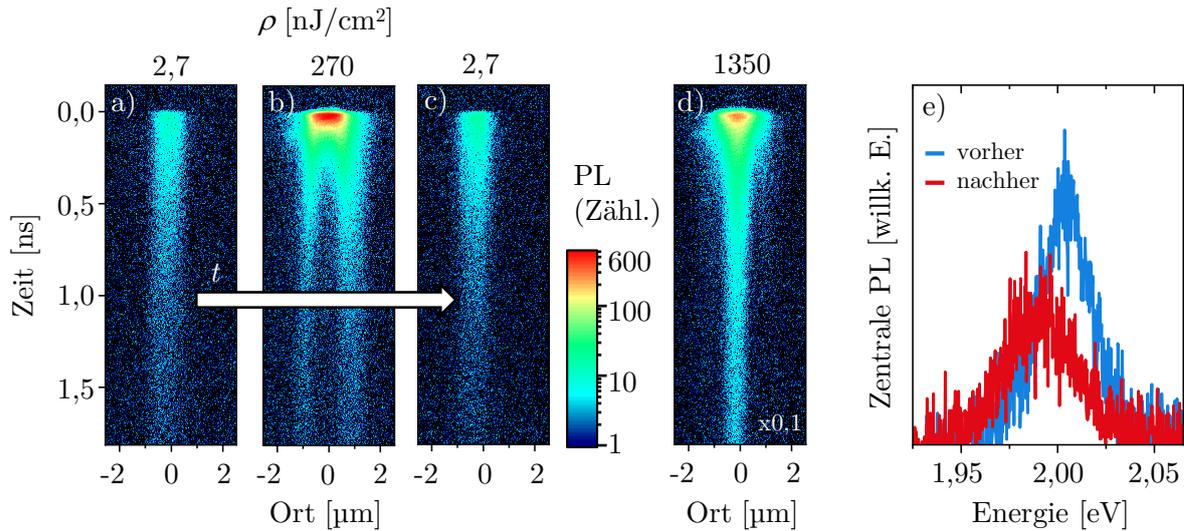


Abb. 5.10: (a)-(c) Räumlich aufgelöste Streak-Kamerabilder einer TRPL-Messreihe an WS₂ auf SiO₂/Si zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der exzitonen PL-Emission nach beobachteter Ringbildung bei einer Anregungsdichte von 270 nJ cm⁻². (d) Ausbildung eines langlebigen Emissionsstranges bei einer Messung mit 1350 nJ cm⁻² nach etwa 5 Minuten im Zentrum des PL-Signals als irreversibler Effekt, vermutlich in Folge einer Probeschädigung. Das PL-Signal wurde während der Messung durch einen Filter mit einer Transmission von 10 % geleitet. (e) Zeitintegrierte PL-Spektren aus dem Signalzentrum zweier TRPL-Messungen bei 8,1 nJ cm⁻², zu Beginn und am Ende einer längeren, Anregungsdichte-abhängigen TRPL-Messreihe, bei der eine maximale Anregungsdichte von 270 nJ cm⁻² verwendet wurde.

dichte, sondern in der eingestrahlteten Gesamtenergie bzw. in der Summe der eingestrahlteten Photonen zu suchen ist. Demzufolge bedürfte es keines Schwellwertes der Anregungsdichte, um den langlebigen Emissionsstrang auszulösen, sondern auch bei niedrigeren Anregungsdichten lediglich eine ausreichend lange Belichtungszeit. Zur Überprüfung dieser These wird eine Anregungsdichte-abhängige, spektral aufgelöste TRPL-Messreihe mit einer etwa viermal längeren als der üblichen Gesamtbelichtungszeit durchgeführt. Hierbei wird die Anregungsdichte sukzessive von 8,1 nJ cm⁻² in mehreren Schritten auf 270 nJ cm⁻² erhöht und anschließend gleichermaßen rückwärts wieder auf 8,1 nJ cm⁻² gesenkt. Abbildung 5.10(e) zeigt die zeitintegrierten Spektren der jeweiligen 8,1 nJ cm⁻²-Messung zu Beginn sowie am Ende der Messreihe. Hierbei offenbart sich zum einen eine Abnahme der Lumineszenz um etwa 50 % und zum anderen spektrale Verschiebung von etwa 20 meV hin zu niedrigeren Energien, was auf eine Injektion flacher nicht-strahlender Defekte hinweist. Bei zu intensiver Belichtungsdauer einer individuellen Probenstelle hat die eingestrahltete Laserenergie demzufolge einen gewissen Einfluss auf die Lumineszenz und die dabei emittierenden Zustände, welcher jedoch, wie in Abbildung 5.10(a)-(c) zu erkennen war, bei den zur Untersuchung des exzitonen Ausbreitungsverhaltens durchgeführten Messreihen zu keinem signifikanten Einfluss auf die räumliche und zeitliche Entwicklung der Exzitonenpopulation führt.

Die Ursache der Lücke in der PL-Emission steht somit nicht mit irreversiblen Probenmani-

pulationen in Verbindung. Letztere äußern sich erst bei zu langen Belichtungszeiten über die Höhe der eingestrahnten Laserenergie und weisen durch die resultierende Ausbildung eines langlebigen Emissionstrang im Signalzentrum eine im Vergleich zur Ausbildung der Signallücke eher gegenteilige Charakteristik auf.

Einfluss der Anregungsdichte auf die exzitonischen Zustände

Als nächstes soll untersucht werden, inwiefern das Auftreten der Signallücke von lokal in das Kristallgitter injizierter Wärme oder von einer dichteaktivierten Renormalisierung der Bandstruktur begleitet wird und somit eine spontane Beeinflussung der exzitonischen Zustände stattfindet.

Beide Effekte führen zu einer Verschiebung der energetischen Position der exzitonischen Zustände [176–179] [126, 180, 181] und wären daher als spektrale Verschiebung in der PL-Emission zu beobachten. Zur Überprüfung werden spektral aufgelöste TRPL-Messungen für verschiedene Anregungsdichten durchgeführt, wobei lediglich der zentrale, räumliche Bereich der PL-Antwort abgebildet wird. In Abbildung 5.11 sind die aus den TRPL-Messungen erhaltenen normierten Spektren für freistehende- als auch für Proben auf SiO₂/Si, zusammen mit den zugehörigen Lorentz-Fits zur Bestimmung der spektralen Position und Linienbreite der PL, eingezeichnet. Dabei ist zu beachten, dass insbesondere für die beiden höchsten, eingezeichneten Anregungsdichten von 135 und 270 nJ cm⁻² in beiden Probensorten Signallücken in der örtlich aufgelösten PL-Emission auftreten. Weder die über das komplette Zeitfenster integrierten Spektren der freistehenden- und der Probe auf SiO₂/Si aus Abbildung 5.11(a) bzw. (c), noch die lediglich über die ersten 100 Picosekunden integrierten Spektren aus Abbildung 5.11(b) weisen signifikante oder systematische spektrale Verschiebungen oder Verbreiterungen auf. Lediglich in den Spektren der 270 nJ cm⁻²-Messungen aus Abbildung 5.11(b) und (c) sind Verschiebungen von etwa 1,5 meV zu beobachten, jedoch in unterschiedliche Richtungen und bei einer spektralen Auflösung des experimentellen System von etwa 2 meV. Die spektrale Verschiebung in der Emission der Probe auf SiO₂/Si entspricht nach einer einfachen Abschätzung einer maximalen Temperaturerhöhung des Kristallgitters von 5 K und ist somit ebenfalls zu vernachlässigen.

Demnach ist festzustellen, dass weder das Eintreten von Auger-Streuprozessen, noch die Ausbildung der beobachteten Signallücken von einer signifikanten Erwärmung des Kristallgitters oder einer Renormierung der exzitonischen Bandstruktur im optisch aktiven Bereich begleitet werden. Dies unterstützt die Annahme von relativ moderat gewählten Anregungsbedingungen während der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente.

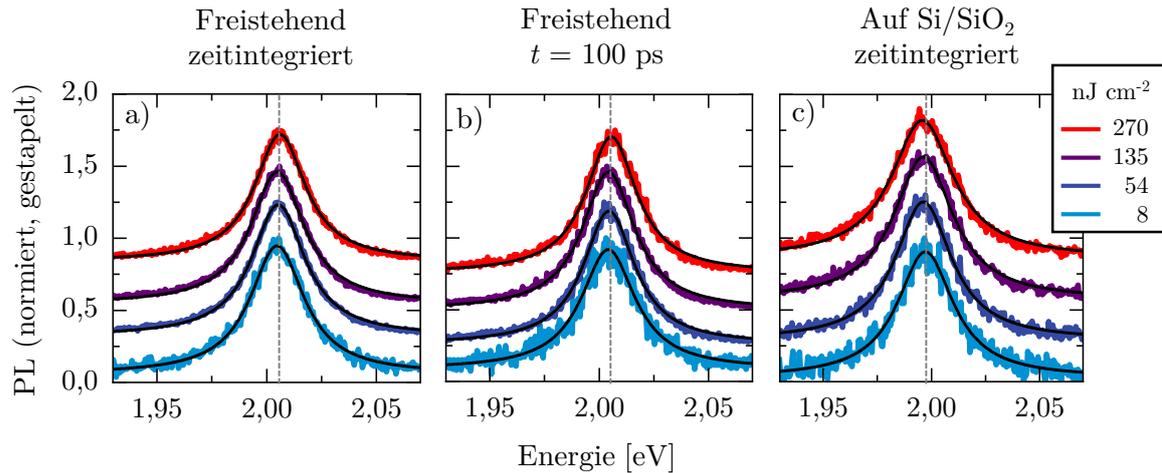


Abb. 5.11: (a) Zeitintegrierte PL-Spektren aus der Mitte des Anregungsbereichs einer freistehenden WS₂-Monolage für unterschiedliche Anregungsdichten. Die Spektren werden für eine bessere Übersicht normiert und gestapelt dargestellt (b) Wie (a), jedoch lediglich über die ersten 100 ps nach der Anregung integriert. (c) Wie (a), für eine Probe auf SiO₂/Si.

Verifizierung des zweidimensionalen Charakters

Nachdem eine signifikante Erwärmung des Kristallgitters und andere Effekte, die einen Einfluss auf die spektrale Position des emittierten PL-Signals haben können, ausgeschlossen werden konnten, soll nachfolgend experimentell verifiziert werden, dass es sich bei der beobachteten Ausbildung von Signallücken tatsächlich um ein zweidimensionales Phänomen handelt. Es werden deshalb TRPL-Messungen durchgeführt, bei denen sukzessive vertikal aneinandergrenzende Querschnitte des Anregungsbereichs auf den Streak-Kameraspalt abgebildet werden, wie es in Abbildung 5.12(a) schematisch dargestellt ist. Technisch wird dies umgesetzt, indem zwischen den jeweiligen Messungen die Position der Fokussierlinse L_2 vor dem Spektrometereingang (siehe Abbildung 4.1) vertikal um einen zuvor bestimmten, festen Wert verstellt wird. Um die Ausbildung einer Signallücke in der Mitte des PL-Signals zu erzeugen, wird eine WS₂-Monolagenprobe mit einer Anregungsdichte von 270 nJ cm⁻² beleuchtet.

Das resultierende zweidimensionale Bild der zeitlichen Entwicklung der PL-Emission ist in Abbildung 5.12(b) mittels einer logarithmischen Falschfarbenskala dargestellt. Dabei ist die hohe horizontale Abtastrate durch die Auflösung der Streak-Kamera und die niedrige vertikale Abtastrate durch die relativ kleine Anzahl der an verschiedenen PL-Querschnitten durchgeführten Messungen gegeben. Noch deutlicher wird das erhaltene Resultat, wenn die Daten eines jeden PL-Querschnitts auf ihr jeweiliges Maximum normiert werden, wie in Abbildung 5.12(c) präsentiert. Es kann festgehalten werden, dass, trotz der relativ geringen räumlichen Auflösung in vertikaler Richtung, eine deutliche und annähernd symmetrische Ausbreitung eines Ring-artigen PL-Emissionsprofils in beide Proben-dimensionen auf einer Zeitskala von wenigen 100 Picosekunden zu erkennen ist. Darüber

hinaus ist festzuhalten, dass eine Ausbildung der Signallücke bei allen untersuchten Proben und dabei vollkommen zufällig angeordneter Probenorientierungen zu beobachten ist. Es ist daher festzustellen, dass dieses Phänomen in seiner räumlichen Ausprägung einen grundsätzlich radialsymmetrischen, also Ring-artigen Charakter hat. Aufgrund dessen wird dieses Phänomen nachfolgend als *Ringbildung* bezeichnet.

Interessant ist außerdem zu beobachten, wie das anfangs leicht asymmetrische Emissionsprofil sich über die Zeit in eine gleichermaßen asymmetrische Ringform wandelt, was als Indiz für eine nicht-lineare Natur des Phänomens der Ringbildung gelten kann. Die Ursache für die leichte Asymmetrie des anfänglichen Emissionsprofils ist vermutlich in einem nicht perfekt radialsymmetrisch eingestellten Anregungslaserspot zu finden, sodass eine identisch verteilte Exzitonenpopulation injiziert wurde.

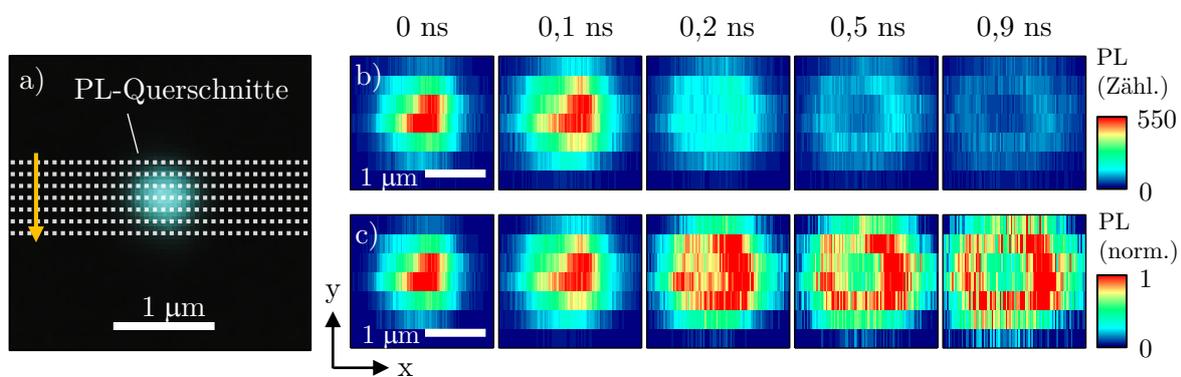


Abb. 5.12: (a) Schematische Darstellung des experimentellen Ablaufs: Die durch die gestrichelten Linien begrenzten, vertikal aufeinanderfolgenden Querschnitte der PL-Antwort der Probe werden nacheinander auf den Streak-Kameradetektor abgebildet. (b) Resultierendes, zweidimensionales Bild der PL-Emission einer WS_2 -Probe auf SiO_2/Si bei einer Anregungsdichte von 270 nJ cm^{-2} an verschiedenen Zeitpunkten nach der Anregung durch den Laserpuls. (c) Wie (b), auf das Maximum eines jeden PL-Querschnitts normiert.

Ringausbreitung und Ursache

Nachdem zuvor geklärt werden konnte, dass es sich bei der Ringbildung nicht um einen Messartefakt handelt und außerdem die PL-Antwort durch die gewählten Anregungsbedingungen nicht irreversibel verändert wird, sollen nachfolgend mögliche Ursachen für dieses Phänomen diskutiert werden.

Dazu ist es zunächst sinnvoll sich die zeitliche Entwicklung der räumlichen Ringausbreitung nochmals etwas detaillierter anzuschauen. Abbildung 5.13(a) zeigt räumlich aufgelöste und normierte PL-Intensitätsprofile für verschiedene Zeitpunkte aus der Messung einer WS_2 -Monolage auf SiO_2/Si , die bereits in Abbildung 5.1(h) (S.87) gezeigt wurde. Hier jedoch werden die Zeitschritte so gewählt, dass die Entwicklung der Profilform von der anfänglichen Gauß-Form, über das Abflachen in der Profilmitte bei 0,06 ns in eine Ring-artige

tige Form besser erkennbar ist. Außerdem wurden die Profile diesmal mit einer Funktion, die aus zwei addierten Gaußfunktionen besteht, gefittet, was, wie in Abbildung 5.13(a) zu sehen ist, in einer hohen Fitqualität resultiert. Aus den räumlichen Positionen der jeweiligen Gauß-Terme eines solchen Doppelgauß-Fits lässt sich über die Subtraktion der beiden Positionen ein Ringdurchmesser bestimmen. Die zeitliche Entwicklung des Ringdurchmessers ist in Abbildung 5.13(b) für eine Anregungsdichte-abhängige Messreihe an einer Probe auf SiO₂/Si und in Abbildung 5.13(c) einer freistehenden Probe eingezeichnet. Mit zunehmender Anregungsdichte ist dabei ein Anstieg des Ringdurchmessers auf bis zu 2 μm erkennbar. Von einer „Ausbreitung“ des Ringes sollte jedoch nur mit Vorsicht gesprochen werden, da, möglicherweise aufgrund des schnellen Populationszerfalls, in keiner Messung beobachtet werden konnte, dass die PL-Intensität an einem bestimmten Ortspunkt zu einem späteren Zeitpunkt die Intensität in den Signalfanken des Eingangssignals am selben Ortspunkt überschreitet.

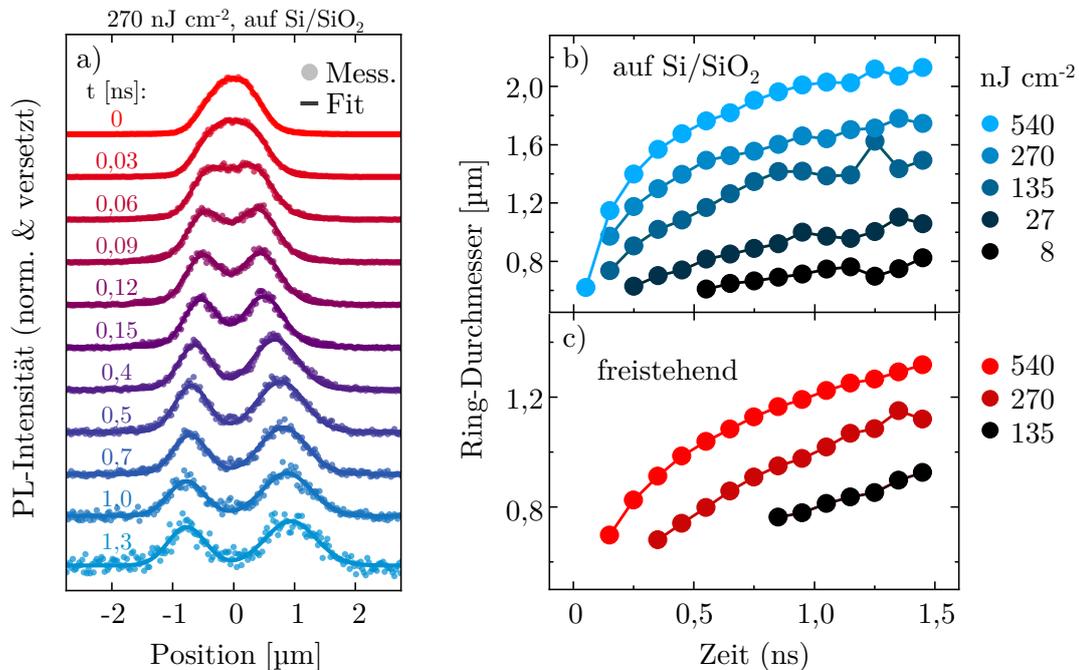


Abb. 5.13: (a) Räumlich aufgelöste PL-Profile einer WS₂-Monolage auf SiO₂/Si für unterschiedliche Zeitpunkte nach Anregung mit einer Dichte von 270 nJ cm^{-2} , zusammen mit den zugehörigen Doppel-Gaußfits. (b) Zeitliche Entwicklung des Ringdurchmessers der Exzitonpopulation der WS₂-Monolage SiO₂/Si aus (a). (c) Wie (b) für eine Messung an einer freistehenden WS₂-Monolage.

Die präsentierte Datenlage liefert eine gute Basis, um die experimentellen Ergebnisse mit dem in Abschnitt 3.3 vorgestellten theoretischen Modell von *Perea-Causín et al.* [45] zu vergleichen. Hierbei wurde eine Ringbildung in der PL-Emission von WS₂-Monolagen aufgrund eines thermischen Drifts von Exzitonen nach einem Augerprozess und der Wechselwirkung mit den dabei emittierten, sogenannten heißen Phononen vorhergesagt. Ein Ver-

gleich von Abbildung 5.13(a) und (b) mit den theoretischen Daten aus Abbildung 3.2(a) bzw. (c) lässt eine große qualitative Ähnlichkeit hinsichtlich der Dynamik der Ringausbildung erkennen. Es ist jedoch anzumerken, dass die Ringbildung im experimentellen Falle und in der dargestellten Ausprägung bereits bei einer etwa eine Größenordnung kleineren Anregungsdichte stattfindet. Dabei ist zu beachten, dass im Falle des theoretischen Modells ein Auger-Koeffizient von $0,4 \text{ cm}^2/\text{s}$ ein kleinerer Wert verwendet wurde als die aus den experimentellen Messungen extrahierten $0,7 \text{ cm}^2/\text{s}$ und zum anderen mit einer Defekt-freien Monolage gerechnet wurde. In Hinblick auf die exzitonischen Ausbreitung liefert die mikroskopische Berechnung einen Diffusionskoeffizienten von $2 \text{ cm}^2/\text{s}$, also einen etwa eine Größenordnung höheren Wert als der experimentell bestimmte Wert im Bereich von $0,3$ bis $0,4 \text{ cm}^2/\text{s}$. Im Sinne des Modells von *Perea-Causín et al.* könnte hier eine Ursache für die schwächer vorhergesagte Ausprägung der Ringbildung liegen, da, gemäß Gleichung 3.36, die durch den Dichtegradienten der Exzitonen verursachte Diffusion eine Konkurrenzbewegung zum thermischen Drift und der damit verbundenen Ringbildung darstellt.

Wie anhand Abbildung 5.11 (S.103) festgestellt werden konnte, wird die exzitonische Ringbildung bei einer spektralen Anregungsdichte in der Größenordnung von 10^{11} cm^{-2} von keiner signifikanten spektralen Verbreiterung der emittierten PL begleitet. Zwar ist grundsätzlich zu erwarten, dass die nach einem Auger-Streuprozess bei der Relaxation des angeregten Exzitons emittierten Phononen zu einer spektralen Verbreiterung der PL führen, wie jedoch in Abbildung 3.2(d) (S.41) zu erkennen war, sagt das Modell von *Perea-Causín et al.* signifikante Veränderung in der spektralen Breite erst für Anregungsdichten jenseits von 10^{12} cm^{-2} vorher. Eine experimentelle Überprüfung dieser Vorhersage scheidet jedoch im Falle der untersuchten WS_2 -Monolagen an den bei entsprechender Anregungsdichte zu beobachtenden, in Abbildung 5.10(d) (S.101) dargestellten irreversiblen Effekten.

In einer weiteren, von *Mikhael Glazov* veröffentlichten, Arbeit [182] wird die Ringbildung bei WS_2 -Monolagen mit einem analytischen Modellansatz vorhergesagt. Die Ringbildung erfolgt demnach als Konsequenz einer infolge der Augerrekombination auftretenden Emission „überhitzter“, also sich nicht im thermischen Gleichgewicht befindlicher, akustischer Phononen. Je nachdem, ob sich diese Phononen ballistisch oder aufgrund kurzer Streuzeiten diffusiv ausbreiten, kann auf unterschiedliche Art und Weise dazu beigetragen werden, dass Exzitonen aus dem Populationszentrum heraus getrieben werden. Diese Beiträge ließen sich, nach Glazov, durch Temperatur-abhängige Messungen untersuchen und eventuell aufschlüsseln. Temperatur-abhängige Messungen könnten grundsätzlich eine gute Basis dafür bieten das Phononensystem als, bereits auf Seite 100 erwähnten, für das weitere Verhalten einer Exzitonpopulation zugrundeliegenden Informationsspeicher zu untersuchen, da das Verhalten von Phononen wiederum in der Regel eine große Abhängigkeit von

der Temperatur des Kristallgitters aufweist.

Durch einen Vergleich der Messergebnisse der freistehenden WS₂-Monolagen mit denen auf SiO₂/Si kann bisher jedoch festgehalten werden, dass eine starke Korrelation zwischen dem Auftreten von Augerrekombination und der Ringbildung der Exzitonenpopulation besteht. So tritt die Ringbildung bei den freistehenden Monolagen, welche einen Auger-Koeffizienten in der Größenordnung von 0,1 cm²/s aufweisen, erst bei etwa einer Größenordnung höheren Anregungsdichten auf, als bei den Monolagen auf SiO₂/Si mit einem Auger-Koeffizienten von 0,7 cm²/s. Die nachfolgende Untersuchung der Materialien WSe₂ und MoSe₂ ermöglicht unter anderem eine weiterführende Überprüfung der These von Augerrekombination als grundlegende Ursache der exzitonen Ringbildung.

5.2 Direkt exfolierte WSe₂-Monolagen

Dieser Abschnitt beinhaltet die Ergebnisse der TRPL-Messreihen zur Untersuchung der Exzitonendynamik in direkt-exfolierten WSe₂-Monolagen. Die Untersuchung von WSe₂ bietet eine erste Gelegenheit zu erörtern inwiefern das im vorangehenden Abschnitt dokumentierte Ausbreitungsverhalten von Exzitonen WS₂-spezifisch ist oder ob es grundsätzlich auch auf andere TMDC-Materialien übertragbar ist. Ein besonderer Augenmerk soll darauf gerichtet werden, inwiefern im Falle des Auftretens von Augerrekombination wieder eine Korrelation zur Ausprägung der exzitonen Ringbildung besteht.

Zur Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens von Exzitonen in WSe₂-Monolagen wurden drei Monolagen auf SiO₂/Si nach optischer Homogenität in der Mikroskopaufnahme und der besten PL-Ausbeute aus einer Bandbreite hergestellter Proben selektiert. An diesen drei Proben wurden innerhalb drei Anregungsdichte-abhängiger Messreihen insgesamt 24 TRPL-Messungen durchgeführt, um eine repräsentative Datengrundlage zu erhalten. Abbildung 5.14 zeigt Streak-Kamerabilder des räumlich und zeitlich aufgelösten PL-Signals einer WSe₂-Monolage für drei unterschiedliche Anregungsdichten. Auffällig im Vergleich zu den zuvor untersuchten WS₂-Proben ist eine deutliche höhere optische Belastbarkeit, sodass Anregungsdichten von mehr als 10 μJ cm⁻² möglich sind, ohne irreversible Effekte in Hinblick auf das PL-Signal befürchten zu müssen. Wie in Abbildung 5.14(c) zu erkennen ist, kommt es auch im Falle von WSe₂ zum Auftreten einer Signallücke in der Signalmitte, sprich einer Ringbildung der Exzitonenpopulation. Somit ist erwiesen, dass dieses Phänomen nicht WS₂-spezifisch ist und anzunehmen, dass es in der generellen Natur von TMDC-Monolagen seine Ursache findet. Unter Berücksichtigung der gewählten Anregungsdichte von 13 500 nJ cm⁻² fällt auf, dass eine etwa 30 bis 50 mal höhere Anregungsdichte notwendig ist, um den Effekt der Ringbildung in ähnlicher Ausprägung zu

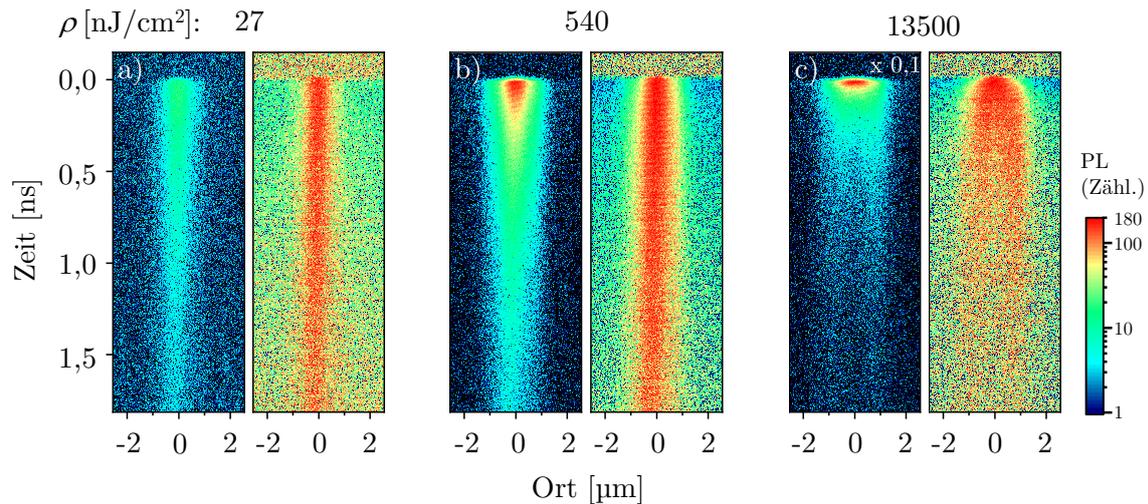


Abb. 5.14: Streak-Kamerabilder des räumlich- und zeitlich aufgelösten PL-Signals einer WS₂-Monolage bei Anregungsdichten von (a) 27 nJ cm⁻² (b) 540 nJ cm⁻² sowie (c) 13 500 nJ cm⁻². Bei den jeweils rechten Teilbildern ist das Signal auf das Maximum eines jeden Zeitschrittes normiert. Bei (c) wurde das PL-Signal durch einen Filter mit einer Transmission von 10 % abgeschwächt.

provozieren wie bei WS₂ auf SiO₂/Si.

Die effektive Verbreiterung der räumlichen Intensitätsprofile mit der Zeit ist in Abbildung 5.15(a) für unterschiedliche Anregungsdichten dargestellt. Im Gegensatz zu WS₂, wo die effektive Verbreiterung auch bei höheren Anregungsdichten stets eine lineare Zunahme erfährt, zeigt sich hier ein mit der Zeit abflachendes Verhalten von $w^2(t)$. Wie in Abbildung 5.8(a) und (b) zu erkennen war, wird solch ein Verlauf grundsätzlich auch vom Auger-Diffusionsmodell vorhergesagt. Demnach folgt auf die zunächst Auger-bedingte schnelle effektive Verbreiterung ein abflachender Verlauf, da mit dem Zerfall der Exzitonenpopulation der Anteil von Augerrekombinationen gegenüber der monomolekularen Rekombinationsprozesse abnimmt. Im Falle von WS₂ wurde auf Seite 98 vermutet, dass das Auftreten der Ringbildung die Abflachung des Verlaufs von $w^2(t)$ kompensiert. Dieser Vermutung zufolge würde bei WSe₂ das Auftreten von Augerrekombination gegenüber der Ringbildung dominieren, was als eine nicht-lineare Korrelation zwischen Augerrekombination und Ringbildung gedeutet werden könnte.

Abbildung 5.15(b) und (c) zeigt die zeitaufgelösten Verläufe der PL-Intensität über die komplette Breite des PL-Signals integriert bzw. aus dem Zentrum des PL-Signals aus der Mustermessreihe von WSe₂ für verschiedene Anregungsdichten. In Abbildung 5.15(b) lässt sich gut erkennen, wie der Zerfall innerhalb der ersten 100 Picosekunden mit höherer Anregungsdichte zunehmend schneller wird und damit seinen monoexponentiellen Charakter verliert. Für spätere Zeiten und somit geringeren Exzitonendichten nähert sich die Zerfallsgeschwindigkeit wieder dem monomolekularen Zerfall, der durch die monomolekulare Zerfallszeit τ geprägt ist, an. Wie ein Vergleich mit den numerischen Ergebnissen des

Auger-Diffusionsmodells aus den Abbildungen 3.1(d) sowie 5.8(c) und (d) zeigt, ist dieses Verhalten charakteristisch für das Auftreten von Augerrekombination. Analog zu den bei WS₂ gemachten Beobachtungen, zeigt sich in Abbildung 5.15(c) ein Kreuzen des zeitlichen Signalverlaufs, wenn lediglich der zentrale Bereich des Signals betrachtet wird. Dieses für die exzitonische Ringbildung charakteristische Phänomen ist in Abbildung 5.15(b) für den in dunkelblau eingezeichneten Verlauf der 13 500 nJ cm⁻²-Messung zu beobachten.

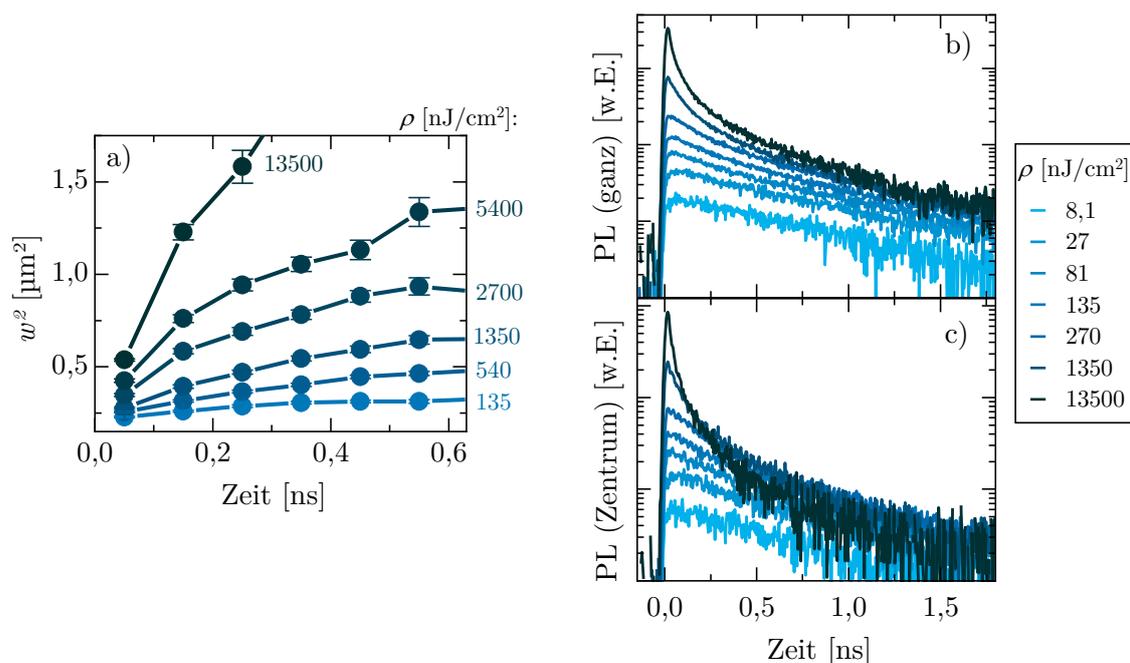


Abb. 5.15: (a) Zeitliche Entwicklung der aus den Fits der räumlichen Profile des PL-Signals von WSe₂ gewonnenen Quadrate der Gaußbreite w für verschiedene Anregungsdichten. Zeitaufgelöstes und räumlich (b) über die ganze Signalbreite und (c) nur über einen zentralen Bereich von $0,5 \mu\text{m}$ integriertes PL-Signal von WSe₂ für verschiedene Anregungsdichten.

Abbildung 5.16(a) zeigt die aus sämtlichen, durchgeführten Messreihen erhaltenen effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} über eine Bandbreite der Anregungsdichte von vier Größenordnungen. Obwohl es wegen der schwächeren Lumineszenz von WSe₂ gegenüber WS₂ schwieriger ist, Informationen aus dem Bereich niedriger Anregungsdichte zu erhalten, offenbart sich dennoch eine Konvergenz von D_{eff} unterhalb von wenigen 10^{10} cm^{-2} . Daraus lassen sich Werte des linearer Diffusionskoeffizient D zwischen $0,2$ und $0,4 \text{ cm}^2/\text{s}$ auslesen, für die optisch hervorgehobene Mustermessreihe ergibt sich $D = 0,39 \text{ cm}^2/\text{s}$. Im Vergleich zu WS₂ bedeutet dies beinahe identische Werte für D , besonders im Hinblick auf die experimentelle Genauigkeit. Für höhere Anregungsdichten erfolgt der bereits von WS₂ bekannte Anstieg von D_{eff} bis auf etwa $50 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei $27\,000 \text{ nJ cm}^{-2}$. Auf einer linearen Skala der Anregungsdichte entspricht dieser Anstieg einen um mehr als eine Größenordnungen flacheren Anstieg als bei WS₂, was als weiteres Indiz für eine im ähnlichen Maße schwächere Augerstreuung gilt.

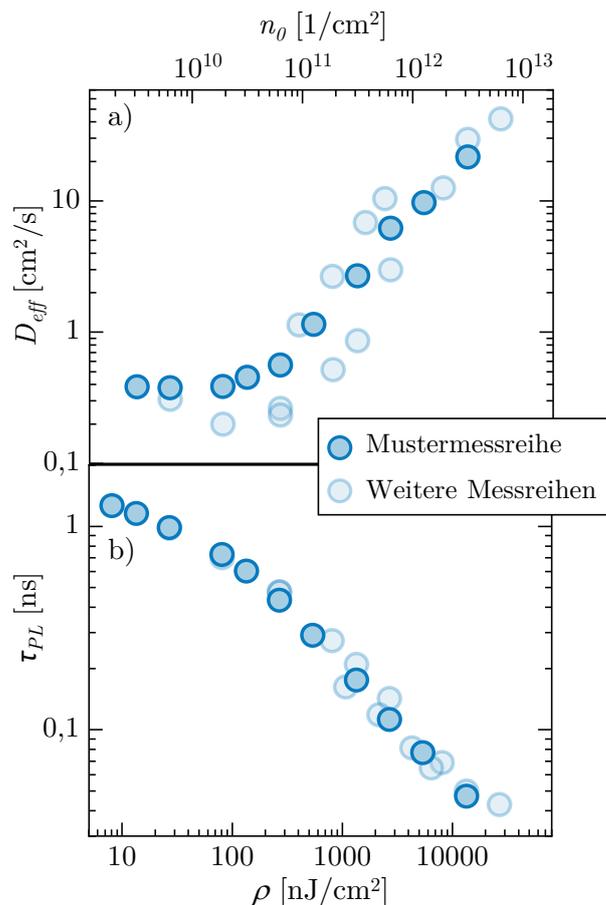


Abb. 5.16: (a) Effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} aller untersuchten direkt-exfoliierten WSe_2 -Monolagen in Abhängigkeit der injizierten Exzitonendichte n_0 (obere Skala), sowie der eingestrahelten Energiedichte pro Puls ρ (Skala unterhalb von (b)). (b) Anfängliche PL-Zerfallszeiten τ_{PL} der Messungen aus (a).

Eine Betrachtung der zugehörigen PL-Zerfallszeiten τ_{PL} in Abbildung 5.16(b) lässt generell höhere Werte als bei WS_2 erkennen. Hin zu niedrigen Anregungsdichten scheint τ_{PL} langsam zu konvergieren, sodass dort ein Wert von $\tau_{PL}(n_0 \rightarrow 0) \approx 1,2 \text{ ns}$ ausgelesen werden kann. Ein Fitten der zeitaufgelösten und räumlich integrierten PL-Intensität gemäß Gleichung 4.27 (S.78) liefert einen Wert im Bereich von 1,5 ns als Abschätzung für die monomolekulare Zerfallszeit τ . Die monomolekulare Zerfallszeit von WSe_2 ist somit mehr als doppelt so hoch wie bei WS_2 auf SiO_2/Si . Mit steigender Anregungsdichte fällt τ_{PL} auf einen Wert von etwa 40 ps bei $27\,000 \text{ nJ cm}^{-2}$.

Abbildung 5.17(a) zeigt die aus der Mustermessreihe extrahierten dichteabhängigen anfänglichen Zerfallsraten r_{daz} in Abhängigkeit der injizierten Exzitonendichte n_0 . Wie schon bei WS_2 beobachtet, nimmt der anfangs steile Anstieg mit zunehmendem n_0 ab. Aus dem steileren Bereich bei niedriger Anregungsdichte kann, wie in Abschnitt 4.8 beschrieben, durch eine lineare Anpassung ein Auger-Koeffizient R_A von $0,05 \text{ cm}^2/\text{s}$ abgeschätzt werden. Auch durch die in Abbildung 5.17(b) präsentierte und für das Auftreten von Au-

ger-Rekombination typische Abflachung der zeitintegrierten Gesamt-PL bei zunehmender Anregungsdichte lässt sich über einen Fit gemäß Gleichung 4.31 (S.82) mit $0,04 \text{ cm}^2/\text{s}$ ein ähnlicher Auger-Koeffizient extrahieren. Hinsichtlich der Korrelation zwischen Stärke der beobachteten Augerstreuung und Ausprägung der exzitonischen Ringbildung reiht sich WS₂ auf SiO₂/Si somit in die bisher beobachtete Systematik ein, sodass der Eindruck bekräftigt wird, dass Augerstreuung als Ursache der Ringbildung fungiert.

Um sicherzustellen, dass die angegebene Exzitonendichte auch wirklich injiziert wurde, ist in Abbildung 5.17(c) das anfängliche Maximum der Photolumineszenz der zeitaufgelösten Signale aus Abbildung 5.15(b) in Abhängigkeit von n_0 dargestellt. Abweichend vom in Abbildung 5.4(c) dargestellten, durchgängig linearen Verlauf bei WS₂ zeigt sich hier eine erkennbare Abflachung des Verlaufs mit zunehmender Anregungsdichte. Dabei ist zu betonen, dass bei WSe₂ ein etwa 40 mal größerer Bereich mit Anregungsdichten von über 10^{12} cm^{-2} abgedeckt wurde. Es ist daher grundsätzlich möglich, dass die untersuchten WSe₂-Monolagen in diesem Bereich zunehmend schlechter Photonen absorbieren oder

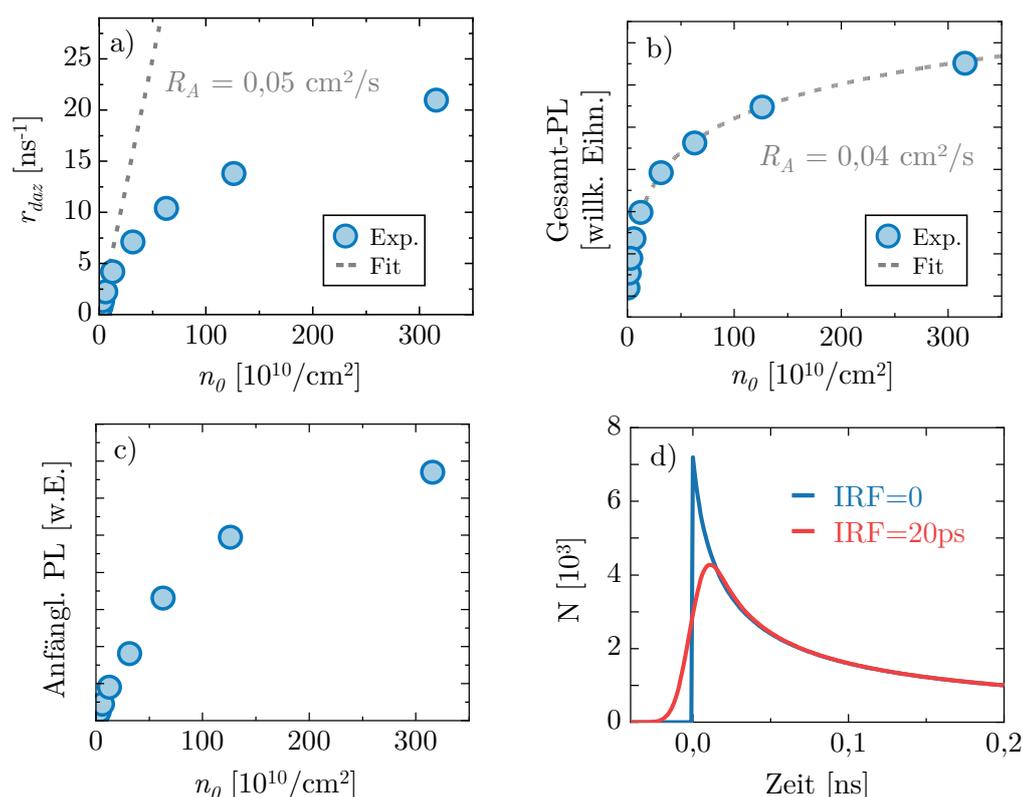


Abb. 5.17: (a) Dichteabhängige anfängliche Zerfallsrate r_{daz} in Abhängigkeit von der injizierten Exzitonendichte n_0 , inklusive linearer Anpassung im Bereich kleinerer Anregungsdichte zur Abschätzung des Auger-Koeffizienten R_A für die Mustermessreihe. (b) Zeitlich und räumlich integrierte Gesamt-PL in Abhängigkeit von n_0 für die Mustermessreihe, inklusive Fit zur Abschätzung von R_A . (c) Maximum des zeitaufgelösten PL-Signals bei $t \approx 0$ in Abhängigkeit von n_0 für die Mustermessreihe. (d) Zeitliche Entwicklung der numerisch simulierten Exzitonendichte N im Falle einer durch die Apparaturfunktion (IRF) gegebenen Zeitauflösung von 0 ps sowie 20 ps, unter Verwendung der experimentell gegebenen, bzw. ermittelten Eingabeparameter $n_0 = 320 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $D = 0,39 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau = 1,5 \text{ ns}$ und $R_A = 0,05 \text{ cm}^2/\text{s}$.

aber sich anteilig weniger helle Exzitonen formieren.

Ein weiterer zu beachtender Aspekt ist die Zeitauflösung des Streak-Kamerasystems, welche durch die Halbwertsbreite einer gaußförmigen Apparatefunktion (AF) gegeben ist (siehe Abbildung 4.13(a) und (b) auf Seite 67). Der Einfluss der Zeitauflösung auf das anfängliche PL-Maximum wird dann relevant, wenn die PL-Zerfallszeit in die Größenordnung der Zeitauflösung fällt. Dieser Umstand wird anhand von Abbildung 5.17(d) illustriert. Dargestellt ist der mithilfe des Auger-Diffusionsmodells numerisch berechnete, zeitliche Verlauf einer Exzitonenpopulation mit der Exzitonenanzahl N bei einer injizierten Exzitondichte von $320 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, also der höchsten in Abbildung 5.16(d) dargestellten Exzitondichte. Als Eingabekoeffizienten wurden die zuvor experimentell ermittelten Koeffizienten von $D = 0,39 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau = 1,5 \text{ ns}$ und $R_A = 0,05 \text{ cm}^2/\text{s}$ verwendet, was zu einem Verlauf mit einer PL-Zerfallszeit von $\tau_{PL} \approx 40 \text{ ps}$ führt. Wie zu erkennen ist, führt die Faltung des eigentlichen Verlaufs (blau) mit einer im Experiment auftretenden Zeitauflösung von 20 ps (rot) zu einer Reduktion der maximal detektierbaren Exzitonzahl und somit auch des Maximums des aufgenommenen PL-Signals um etwa 40% als direkte Konsequenz einer mathematisch notwendigen Teilchenerhaltung. Somit konnte gezeigt werden, dass eine Abflachung des Verlaufs einer Anregungsdichte-abhängigen, anfänglichen PL nicht notwendigerweise auf die Eigenschaft eines sättigenden Absorbers zurückzuführen ist, wenn die Zerfallszeiten in den Bereich der instrumentalen Zeitauflösung fallen.

Zusammenfassend zeigt sich eine große qualitative Ähnlichkeit des experimentell untersuchten Ausbreitungsverhaltens von Exzitonen zwischen WSe_2 und WS_2 -Monolagen. Für beide Materialien ließen sich Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von 0,3 bis $0,4 \text{ cm}^2/\text{s}$ abschätzen, was einer effektiven Beweglichkeit in der Größenordnung von 12 bis $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ entspricht. Somit hat die elementare Zusammensetzung der untersuchten, Wolfram-basierten Monolagen augenscheinlich keinen messbaren Einfluss auf die Beweglichkeit der Exzitonen bei Raumtemperatur.

Das zeitaufgelöste PL-Signal von WSe_2 -Monolagen ist mit einer abgeschätzten monomolekulare Zerfallszeit von 1,5 ns allgemein langlebiger als das von WS_2 . Wie in Abschnitt 2.4 ausführlich erläutert, ist die beobachtbare Zerfallszeit ein Resultat der zugrundeliegenden Bandstruktur in Kombination mit nicht-strahlender Rekombination über diverse, mögliche Defektzustände, sodass eine theoretische Modellierung und experimentelle Zugänglichkeit als sehr herausfordernd gelten.

Auch bei WSe_2 konnte Augerrekombination als treibende Kraft einer mit der Anregungsdichte zunehmender Zerfallsgeschwindigkeit sowie einer Erhöhung des effektiven Diffusionskoeffizienten auf bis zu $50 \text{ cm}^2/\text{s}$ identifiziert werden, wobei mit $0,05 \text{ cm}^2/\text{s}$ ein Auger-Koeffizient bestimmt wurde, der mehr als eine Größenordnung kleiner ist als der von WS_2 . Gleichzeitig tritt das Phänomen der exzitonen Ringbildung erst bei etwa andert-halb Größenordnungen höheren Anregungsdichten auf und ordnet sich somit in die bisher

schon bei den freistehenden- sowie bei den WS₂-Monolagen auf SiO₂/Si beobachteten Korrelation mit der abgeschätzten Höhe des Auger-Koeffizienten ein.

5.3 Direkt exfolierte MoSe₂-Monolagen

Dieser Abschnitt beinhaltet die experimentellen Ergebnisse hinsichtlich der Ausbreitungsverhaltens von Exzitonen in MoSe₂, als letztes der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten direkt-exfolierten TMDC-Materialien. Die Untersuchung von MoSe₂-Monolagen soll klären, inwiefern das bisher beobachtete Ausbreitungsverhalten auch in Molybdem-basierten TMDCs beobachtbar ist.

Wie bereits in Abbildung 4.5 (S.54) veranschaulicht wurde, bieten die untersuchten MoSe₂-Proben jedoch eine deutlich schlechtere PL-Ausbeute als die zuvor präsentierten Wolfram-basierten Proben. Dies erschwert eine Auswertung der erhaltenen TRPL-Messdaten erheblich, insbesondere im Bereich niedriger Anregungsdichte, wo Auger-Streuprozesse vernachlässigt werden können. Dennoch konnten zwei repräsentative, Anregungsdichte-abhängige Messreihen an zwei unterschiedlichen MoSe₂-Monolagen auf SiO₂/Si sowie eine einzelne Messung an einer dritten Monolage durchgeführt werden.

Abbildung 5.18 zeigt die räumlich und zeitlich aufgelösten Streak-Kamerabilder des PL-Signals einer MoSe₂-Probe für drei verschiedene Anregungsdichten. Im Vergleich zu den bisher im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Streak-Kamerabildern offenbart sich hierbei zunächst einmal die soeben erwähnte schwache PL-Ausbeute der untersuchten MoSe₂-Proben,

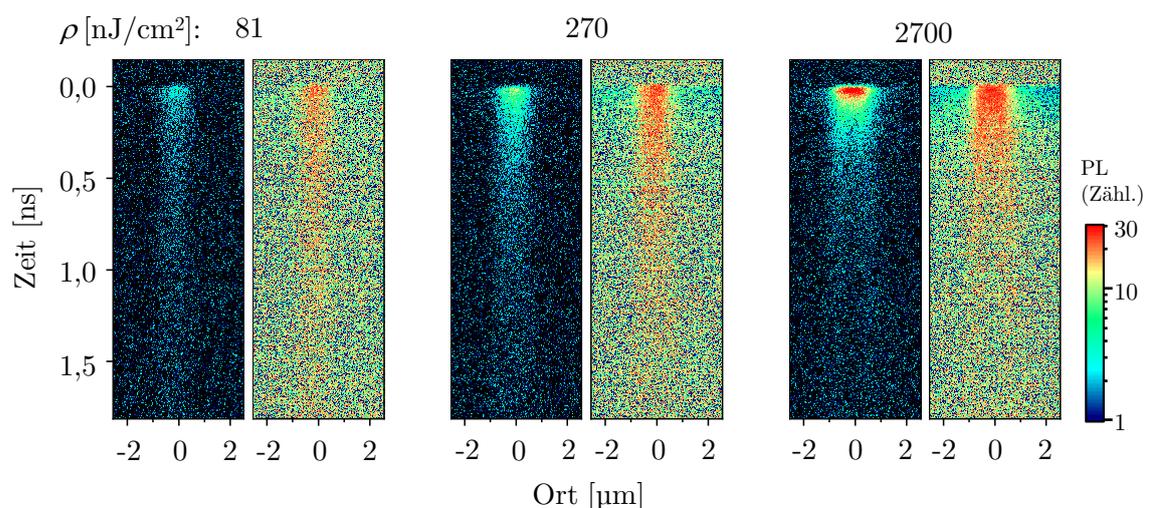


Abb. 5.18: Streak-Kamerabilder des räumlich und zeitlich aufgelösten PL-Signals einer MoSe₂-Monolage bei Anregungsdichten von (a) 81 nJ cm⁻² (b) 270 nJ cm⁻² sowie (c) 2700 nJ cm⁻². Bei den jeweils rechten Teilbildern ist das Signal auf das Maximum eines jeden Zeitschrittes normiert.

sodass sich das dargestellte zeitaufgelöste PL-Signal nach einer Nanosekunde nur noch marginal vom Hintergrundrauschen abhebt. Trotzdem lassen sich für MoSe₂ qualitativ die gleichen Phänomene beobachten, wie bei den Wolfram-basierten TMDCs. So zeigt sich insbesondere in Abbildung 5.18(c) eine deutlich erkennbare Ringbildung der Exzitonpopulation nach wenigen 100 Picosekunden. Wird die gewählte Anregungsdichte von 2700 nJ cm⁻² betrachtet, so ist die Ausprägung der Ringbildung zwischen der an freistehenden WS₂-Monolagen und der an WSe₂-Monolagen beobachteten Ausprägung einzuordnen. Aus der bisher erfassten Korrelation der Ausprägung der Ringbildung mit dem extrahierten Auger-Koeffizienten würde sich demnach für MoSe₂ ein Augerkoeffizient im Bereich zwischen 0,05 und 0,13 cm²/s ableiten lassen.

Für MoSe₂ werden bei analogem Vorgehen zu WS₂ und WSe₂ aus den experimentellen Daten die zugehörigen Koeffizienten des Auger-Diffusionsmodells extrahiert. Abbildung 5.19(a) zeigt die erhaltenen effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} in Abhängigkeit der gewählten Anregungsdichte in doppellogarithmischer Darstellung. Auch bei MoSe₂ ist mit zunehmender Anregungsdichte ein Anstieg von D_{eff} um etwa eine Größenordnung auf bis zu 5 cm²/s bei $6,2 \times 10^{11}$ cm⁻² zu beobachten. Bei niedrigen Anregungsdichten scheint D_{eff} in einem Bereich zwischen 0,4 und 0,5 cm²/s zu interpolieren. Aufgrund des schwachen Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses in den zugehörigen TRPL-Messungen gibt der lineare Fit zur Abschätzung von D_{eff} gemäß Gleichung 4.22 (S.74) jedoch eine Unsicherheit in der Größenordnung von $\pm 0,3$ cm²/s an.

Ähnliches gilt für die aus den TRPL-Messungen extrahierten PL-Zerfallszeiten τ_{PL} , welche in Abbildung 5.19(b) dargestellt sind. Auch hier zeigt sich noch keine Konvergenz von τ_{PL} hin zu niedrigen Anregungsdichten, sodass auch die monomolekulare Zerfallszeit τ ebenso sicher abgeschätzt werden kann.

Die Abschätzung eines Auger-Koeffizienten R_A aus der anfänglichen Steigung des Verlaufs der dichteabhängigen anfänglichen Zerfallsraten r_{daz} in Abhängigkeit der injizierten Exzitonendichte n_0 beruht lediglich auf den relativen Werten der Anregungsdichte-abhängigen PL-Zerfallszeiten. Wie in Abbildung 5.19(c) zu erkennen ist, lässt sich deshalb für die Messreihe ein repräsentativer Auger-Koeffizient von $R_A = 0,08$ cm²/s bestimmen. Somit ordnen sich auch die untersuchten MoSe₂-Monolagen quantitativ in die bisher beobachtete Korrelation von Auger-Koeffizient und Ausprägung der Ringbildung ein.

Schließlich zeigt Abbildung 5.19(d), dass der Verlauf des anfänglichen, räumlich integrierten PL-Maximums aus den TRPL-Messungen nur leicht mit höherer Anregungsdichte abflacht. Diese Abflachung stammt vermutlich von den bei hohen Anregungsdichten kürzeren Zerfallszeiten, welche in die Größenordnung der Zeitaufösung fallen. Dieser Umstand wurde bereits auf Seite 112 für WSe₂ ausführlicher diskutiert. Der weitestgehend lineare Verlauf gilt, in Kombination mit abnehmender PL-Zerfallszeiten als Schlüsselindiz für Dichte-aktivierte Augerrekombination.

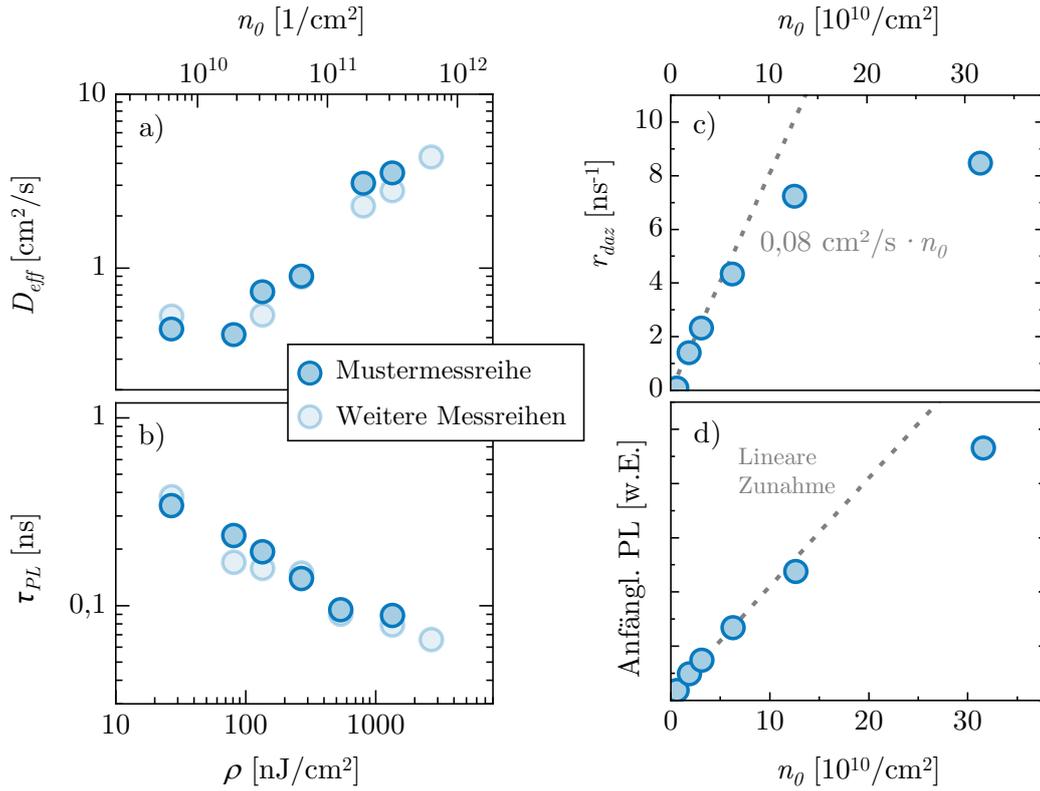


Abb. 5.19: (a) Effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} aller untersuchten direkt-exfolierten MoSe₂-Monolagen in Abhängigkeit der injizierten Exzitonendichte n_0 (obere Skala), sowie der eingestrahelten Energiedichte pro Puls ρ (Skala unterhalb von (b)). (b) PL-Zerfallszeiten τ_{PL} der Messungen aus (a). (c) Dichteabhängige anfängliche Zerfallsrate r_{daz} in Abhängigkeit von n_0 , inklusive linearer Anpassung im Bereich kleinerer Anregungsdichte zur Abschätzung des Auger-Koeffizienten R_A für die Mustermessreihe. (d) Maximum des zeitaufgelösten PL-Signals bei $t \approx 0$ in Abhängigkeit von n_0 für die Mustermessreihe, inklusive Hilfsgerade zum Vergleich mit einem linearen Verlauf (grau gestrichelt).

Alles in allem zeigt auch MoSe₂ das im Rahmen dieser Arbeit für alle untersuchten direkt-exfolierten TMDC-Monolagen typische, reversible und reproduzierbare Verhalten in Hinblick auf die Exzitonenausbreitung, welches sich im Wesentlichen sehr gut mit den Auger-Diffusionsmodell aus Abschnitt 3.2 beschreiben lässt.

5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse direkt-exfolierter TMDC-Monolagen

Nachfolgend wird ein kurzer Überblick der zuvor präsentierten experimentellen Befunde hinsichtlich des Ausbreitungsverhaltens von Exzitonen in direkt-exfolierten Monolagen der drei untersuchten TMDC-Materialien WS_2 , WSe_2 und MoSe_2 gegeben.

Abbildung 5.20(a) zeigt die experimentell bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} aller direkt-exfolierten TMDC-Monolagen über eine Bandbreite der Anregungsdichte von 5 Größenordnungen, während in Abbildung 5.20(b) die zugehörigen PL-Zerfallszeiten τ_{PL} präsentiert werden. Hinsichtlich der Anregungsdichte konnten bei allen drei untersuchten TMDC-Materialien drei Bereiche mit charakteristischem, exzitonischen Ausbreitungsverhalten identifiziert werden.

Bei niedriger Anregungsdichte, wo die injizierte Exzitonendichte so gering ist, dass Augerrekombinationsprozesse vernachlässigt werden können, zeigt sich eine diffusive Verbreiterung der Exzitonpopulation. Wie in Abbildung 5.20(a) zu erkennen ist, lassen sich so für alle untersuchten Proben Diffusionskoeffizienten $D = D_{eff}$ ($n \rightarrow 0$) in einem Intervall von 0,2 bis 0,5 cm^2/s bestimmen. Es ist bemerkenswert, dass die Wahl des TMDC-Materials nur einen geringen Effekt auf die mit dem Diffusionskoeffizienten direkt verknüpfte effektive Beweglichkeit der Exzitonen zu haben scheint, welche bei den direkt-exfolierten Monolagen im Bereich von 10 cm^2/Vs liegt. Im Bereich niedriger Anregungsdichte ist die Zerfallszeit der Exzitonpopulation durch die monomolekulare Exzitonazerfall τ definiert, welche in TMDC-Monolagen vorwiegend durch nicht-strahlende Rekombination über Probendefekte geprägt wird (siehe Abschnitt 2.4.3, S.25). Wie in Abbildung 5.20(b) zu sehen ist, lässt sich für τ bei jedem TMDC-Material ein individueller Wertebereich bestimmen. Auch die Umgebung der TMDC-Monolage ist relevant, wie ein Vergleich zwischen freistehender WS_2 -Monolagen und solcher auf SiO_2/Si offenbart. Allein das Fehlen des SiO_2/Si -Substrats führt hierbei zu einer Erhöhung von τ um mehr als 50 %.

Jenseits des Bereichs niedriger Anregungsdichte erfährt D_{eff} mit zunehmender Anregungsdichte, je nach Probensorte, eine Erhöhung um ein bis zwei Größenordnungen auf bis zu 50 cm^2/s . Gleichzeitig fällt die PL-Zerfallszeit im ähnlichen Ausmaße auf bis zu wenigen 10 Picosekunden. Beide Phänomene können mithilfe des in Abschnitt 3.2 vorgestellten Auger-Diffusionsmodell im zweiten Bereich erhöhter Anregungsdichte erfolgreich auf das zunehmende Auftreten von Auger-Streuprozessen als weiteren nicht-strahlenden Rekombinationskanal zurückgeführt werden. Augerrekombination führt dabei neben einem anfänglich schnelleren Zerfall der Exzitonpopulation außerdem zu einer effektiven Verbreiterung des räumlichen Populationsprofils mit der Zeit, aufgrund einer schnellen Abflachung im Populationszentrum, wo die injizierte Exzitonendichte am höchsten ist.

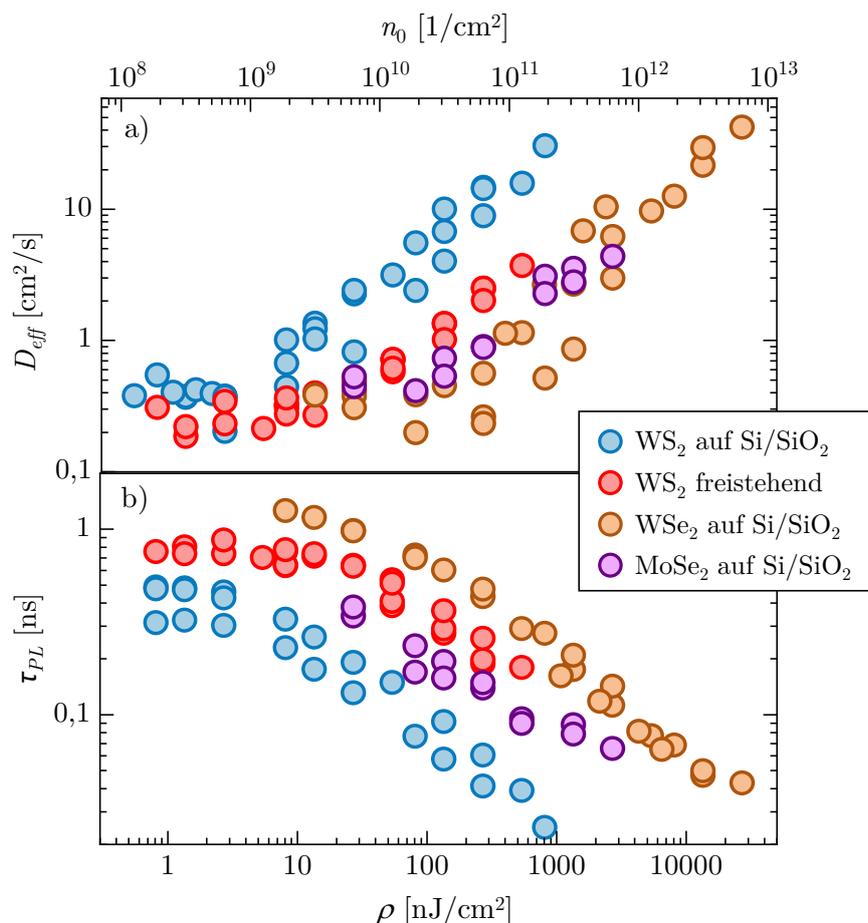


Abb. 5.20: (a) Effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} aller untersuchten direkt-exfolierten TMDC-Monolagen in Abhängigkeit der injizierten Exzitonendichte n_0 (obere Skala), sowie der eingestrahlten Energiedichte pro Puls ρ (Skala unterhalb von (b)). (b) PL-Zerfallszeiten τ_{PL} aller untersuchten direkt-exfolierten TMDC-Monolagen.

Im dritten Bereich hoher Anregungsdichte entwickelt sich das abgeflachte Populationsprofil anschließend in eine Ringform, welche mit dem Auger-Diffusionsmodell grundsätzlich nicht reproduzierbar ist. Für die theoretische Reproduktion der exzitonischen Ringbildung bedarf es eines Informationszwischenspeiches, welcher der Exzitonpopulation, bildlich gesprochen, zu jedem Zeitpunkt Informationen über die eingangs injizierte Dichte und der anschließenden zeitlichen und räumlichen Entwicklung der Population bereithält. Als wahrscheinlichster Zwischenspeicher gilt dabei das phononische System, da nach jedem Auger-Streuprozess das energetisch angehobene Exziton anschließend unter Emission einer Kaskade von Phononen in energetisch niedrigere Zustände relaxiert. Sowohl in einem mikroskopischen Modell aus einer kooperativen Arbeit von *Perea-Causín et al.* [45] als auch in einem analytischen Ansatz aus einer Arbeit von *Mikhail Glazov* [182] konnte die Ringbildung qualitativ erfolgreich auf die Phononenemission infolge von Augerprozessen zurückgeführt werden. Eine experimentelle Überprüfung dieser Modelle bedarf jedoch weiterer Untersuchungen, wobei Temperatur-abhängige Messreihen als besonders geeignet erscheinen.

Tatsächlich offenbart sich jedoch bereits bei Raumtemperatur eine starke Korrelation zwischen dem experimentell bestimmten Augerkoeffizienten und der Ausprägung der exzitonischen Ringbildung. Während der Augerkoeffizient eine gut quantifizierbare Größe ist, handelt es sich bei der Ausprägung der Ringbildung um eine Begrifflichkeit, welche sich im bisherigen Rahmen dieser Arbeit auf rein augenscheinliche Beobachtungen stützt. Da die experimentell gewonnenen Daten keine Abschätzung einer theoretisch fundierten und die Ringbildung repräsentierenden Messgröße erlauben, soll anschließend in einer einfachen Abschätzung für die jeweilige Probenart überprüft werden bei welchem Zeitpunkt t_{flach} sich in Abhängigkeit der gewählten Anregungsdichte ein Übergang des räumlich aufgelösten PL-Profiles von einer Einfachspitzen- in die für die exzitonische Ringausbildung charakteristische Doppelspitzenform vollzieht. Dieser Übergang wurde für die 270 nJ cm^{-2} -Messung der Mustermessreihe von WS_2 auf SiO_2/Si bereits in Abbildung 5.13(a) (S.105) bei einem Zeitpunkt von $0,06 \text{ ns}$ identifiziert.

Abbildung 5.21(a) zeigt die Übergangszeitpunkte t_{flach} der Mustermessreihen aller untersuchten Probenarten in Abhängigkeit der injizierten Exzitonendichte n_0 in doppelt-logarithmischer Darstellung. Werden die Verläufe der individuellen Probenarten betrachtet, so ist zu erkennen, wie sich die exzitonischen Ringe mit zunehmender Anregungsdichte bei immer kleiner werdenden Zeiten ausbilden. Ein Vergleich der Verläufe der verschiedenen Probenarten lässt erkennen, dass um Größenordnungen unterschiedliche Anregungsdichten nötig sind, um das Phänomen der Ringbildung bei einer spezifischen Probenart auszulösen.

Um nun eine Quantität abzuleiten, die sich mit den abgeschätzten Auger-Koeffizienten

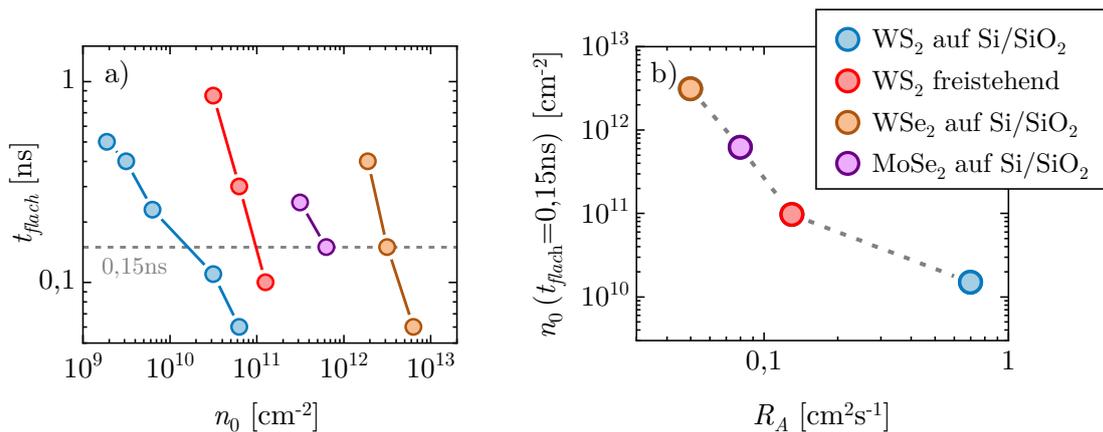


Abb. 5.21: (a) Zeitpunkt t_{flach} des Übergangs des räumlich aufgelösten PL-Profiles von einer Einfachspitzen- in die für die exzitonische Ringausbildung charakteristische Doppelspitzenform für die Mustermessreihen der vier unterschiedlichen Probenvarianten (siehe Legende in (b)) in doppelt-logarithmischer Darstellung. (b) Bei $t_{flach} = 0,15 \text{ ns}$ anhand der grau gestrichelten Hilfslinie aus (a) ausgelesene injizierte Exzitonendichte n_0 in Abhängigkeit des experimentell abgeschätzten Auger-Koeffizienten R_A für die vier Probenvarianten in doppelt-logarithmischer Darstellung.

vergleichen lässt, werden entlang der grau gestrichelten Hilfslinie aus Abbildung 5.21(a) die Probenarten-spezifischen Anregungsdichten ausgelesen, bei denen sich nach $t_{flach} = 0,15$ ns der Übergang zur Ringbildung abzeichnet. Im Falle der WS₂-Proben, wo keine Datenpunkte in unmittelbarer Umgebung von $t_{flach} = 0,15$ ns bestehen, helfen die mit eingezeichneten Interpolationen in Form von Potenzfunktionen zwischen den relevanten Datenpunkten aus. Die so erhaltenen injizierten Exzitonendichten sind schließlich in Abbildung 5.21(b) über die zugehörigen Auger-Koeffizienten R_A in doppelt-logarithmischer Darstellung eingezeichnet. Der dargestellte Verlauf folgt augenscheinlich zunächst dem einer Potenzfunktion, der jedoch im Falle des relativ großen Auger-Koeffizienten von WS₂ auf SiO₂/Si erkennbar abflacht. Abbildung 5.21(b) liefert einen simplen Eindruck von der Korrelation zwischen Ringbildung und Auftreten von Auger-Streuprozessen, welche eine notwendige Bedingung für die in den zuvor erwähnten theoretischen Modellen gemachte Annahme einer Kausalität zwischen diesen beiden Phänomenen darstellt.

Kapitel 6

Einfluss einer homogenen Umgebung auf das Ausbreitungsverhalten

Bedingt durch die große Kontaktfläche von atomar dicken Materiallagen mit der unmittelbaren Umgebung sind die optischen Eigenschaften als auch die der Ladungsträger eng mit der Struktur der dielektrischen Umgebung verknüpft [52]. Nach erfolgreicher Anwendung bei Graphen [53], bietet die Verkapselung von Monolagen in dünnen Schichten von hexagonalem Bornitrid (hBN) auch im Falle der TMDCs eine vielversprechende Technik zur Unterdrückung von Unordnung [52] in unmittelbarer Umgebung der Monolage, was beispielsweise mit einer deutlichen Reduzierung der Verbreiterung von optischen Übergängen [20, 54–57], aber auch mit einer effektiven Ladungsträgerbeweglichkeit einhergeht [39, 46].

Die Untersuchung von erfolgreich verkapselten TMDC-Monolagen durch räumlich aufgelöste TRPL-Mikroskopie erlaubt einen direkten Zugang zum Ausbreitungsverhalten von Exzitonen in einer von Unordnung befreiten Umgebung. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der TRPL-Messungen vorgestellt, wobei der Fokus auf den Effekt der Verkapselung und somit den Vergleich mit den Ergebnissen der direkt-exfolierten Proben aus dem vorangehenden Kapitel gelegt werden soll. Aus Gründen der experimentellen Zugänglichkeit als auch der Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der direkt-exfolierten Proben, wird der Schwerpunkt dieses Kapitels auf die Ergebnisse von WS_2 gelegt. Es folgen die Ergebnisse von verkapseltem WSe_2 und MoSe_2 , sodass abschließend eine kleiner Überblick der Auswirkung einer homogenen Umgebung auf das Ausbreitungsverhalten von Exzitonen in TMDC-Monolagen gegeben werden kann.

Einige Teilergebnisse dieses Kapitels wurden bereits in Referenz 135 veröffentlicht und diskutiert.

6.1 Verkapselte WS₂-Monolagen

Mithilfe des in Abschnitt 4.3.2 vorgestellten Charakterisierungsverfahren durch Reflexionskontrast-Messung bei kryogenen Bedingungen konnten insgesamt sechs Bereiche auf drei verschiedenen hBN-verkapselten WS₂-Monolagen identifiziert werden, innerhalb derer die spektrale Linienbreite der exzitonsichen 1s- und 2s-Zustände lediglich wenige meV aufweist und somit von einer hochgradigen Homogenität der Monolagen-Umgebung auf der Nanometer- sowie der Mikrometerskala auszugehen ist. Innerhalb dieser Probenbereiche wurden Anregungsdichte-abhängige TRPL-Messreihen durchgeführt, um eine Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens von Exzitonen in hBN-verkapselten WS₂-Monolagen zu ermöglichen. Die Vorstellung detaillierterer Messergebnisse geschieht wieder anhand einer repräsentativen Mustermessreihe.

Ergebnisse der Anregungsdichte-abhängigen Messreihen

Abbildung 6.1(a)–(c) zeigt räumlich und zeitlich aufgelöste Streak-Kamerabilder der aufgenommenen PL-Intensität einer verkapselten WS₂-Probe für Anregungsdichten von 27, 270 bzw. 13 500 nJ cm⁻². Bemerkenswert sei dabei zunächst, dass, im Vergleich zu den direkt-exfolierten WS₂-Proben, ein bis zwei Größenordnungen höhere Anregungsdichten anwendbar sind, ohne dass irreversible Probenschädigungen in der PL-Emission zu erkennen wären. Die Ausbildung des im Falle von direkt-exfolierten Proben beobachteten langlebigen Emissionsstranges (siehe Abbildung 5.10(d), S.101) ist bei den verkapselten Proben nicht zu beobachten. Die Ursache für die Ausbildung des langlebigen Emissionsstranges ist deshalb in der Wechselwirkungen der Photonen des Anregungslasers mit den Adsorbaten der Monolage zu vermuten, was als weiterer Hinweis auf eine erfolgreiche Verkapselung unter Verdrängung der Adsorbate zu deuten wäre. Besonders auffällig in Abbildung 6.1(a)–(c) ist der innerhalb der ersten 10 Picosekunden stattfindende und somit mehr als eine Größenordnung schnellere Zerfall der Exzitonenpopulation als bei den direkt-exfolierten Proben. Ein Vergleich der hier präsentierten Streak-Kamerabilder untereinander lässt jedoch keine mit dem bloßen Auge erkennbare Abnahme der Zerfallszeit oder zeitliche Änderung des Emissionsprofils bei Erhöhung der Anregungsdichte erkennen. Dies gilt als erster Indiz für eine Unterdrückung von Auger-Rekombination in hBN-verkapselten WS₂-Monolagen.

Abbildung 6.1(d) zeigt eine für die untersuchten verkapselten WS₂-Proben typische Verbreiterung der räumlichen Intensitätsprofile nach 40 ps in semilogarithmischer Darstellung, zusammen mit den Gaußfits zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Die Beobachtung einer Verbreiterung auf einer solch kurzen Zeitskala ist bereits ein Indiz für eine

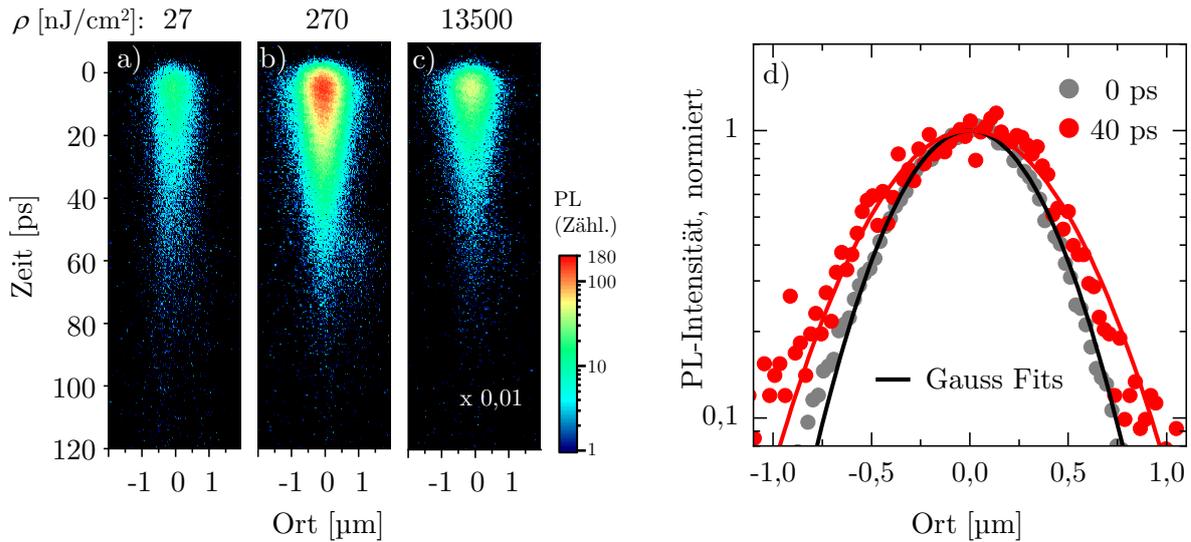


Abb. 6.1: (a)–(c) Räumlich und zeitlich aufgelöste Streak-Kamerabilder der aufgenommenen PL-Intensität einer verkapselten WS₂-Probe für injizierte Energiedichten pro Puls ρ von 27, 270 bzw. 13 500 nJ cm⁻². (d) Räumlich aufgelöste, normierte Intensitätsquerschnitte der Zeitpunkte 0 ps und 40 ps in semi-logarithmischer Darstellung, inklusive Gaußfits zur Bestimmung der diffusiven Verbreiterung.

effektive diffusive Ausbreitung der Exzitonenpopulation.

Die Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} geschieht wieder gemäß Gleichung 4.22 (S.74) über die Steigung aus der Auftragung der relativen Änderung der quadratischen Gaußbreite $w^2(t)$ über die Zeit. Abbildung 6.2(a) zeigt den Verlauf der relativen quadratischen Breite $\Delta w^2(t)$ für eine Anregungsdichte-abhängigen Messreihe an einer verkapselten WS₂-Probe, zusammen mit den zugehörigen linearen Fits über die ersten 45 ps zur Bestimmung von D_{eff} . Zwecks besserer Übersicht werden die Verläufe der jeweiligen verwendeten Anregungsdichten gestapelt präsentiert. Zunächst wird deutlich, dass trotz des kurzen Lumineszenzzeitfensters ein Datensatz entsteht, welcher ausreichend sichere Aussagen über die diffusive Ausbreitung von Exzitonen zulässt. Desweiteren ist erkennbar, dass bei der betrachteten Messreihe die Steigung der Verbreiterung $\Delta w^2(t)$, anders als bei den direkt-exfolierten Proben, nicht stetig mit der Anregungsdichte zunimmt, sondern im Bereich mittlerer Anregungsdichte etwas abflacht und erst anschließend im Bereich hoher Anregungsdichte wieder steigt.

Abbildung 6.2(b) zeigt die über die räumliche Koordinate integrierte zeitliche Entwicklung der PL für unterschiedliche Anregungsdichten aus der Messreihe in einfachlogarithmischer Darstellung. Bis hoch zu einer Anregungsdichte von einschließlich 1350 nJ cm⁻² lässt sich bei allen Messungen ein im Wesentlichen gleich schneller, monoexponentieller Zerfall beobachten, was auf ein vernachlässigbares Auftreten von Auger-Rekombination schließen lässt. Erst bei den drei höchsten eingezeichneten Anregungsdichten lässt sich ein anfänglich schnellerer Zerfall ausmachen, wie er bereits im Rahmen dieser Arbeit als

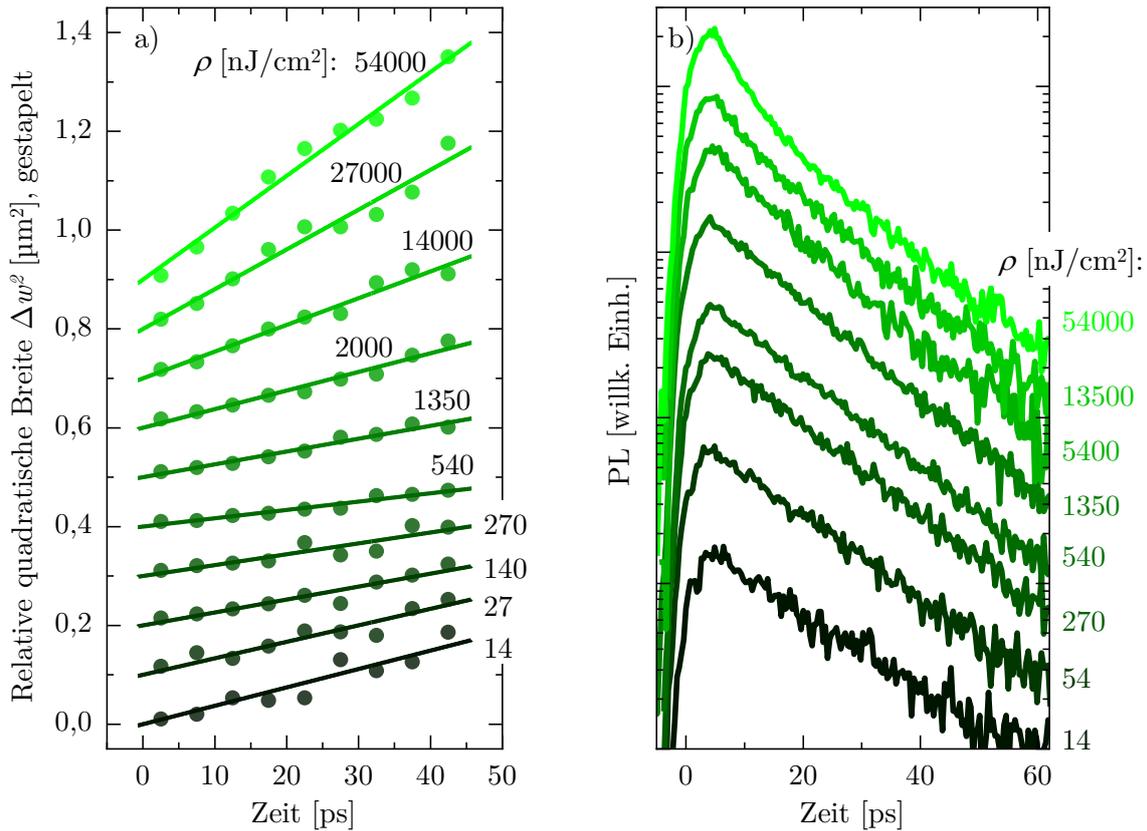


Abb. 6.2: (a) Relative Änderung der Quadrate der PL-Profilbreite Δw^2 in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Anregungsdichten ρ aus der Mustermessreihe. Die Daten werden zwecks besserer Vergleichbarkeit vertikal gestapelt präsentiert. Aus der Steigung der linearen Fits wird der jeweilige effektive Diffusionskoeffizient gewonnen. (b) Räumlich integrierte PL in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Anregungsdichten ρ aus der selben Mustermessreihe in einfachlogarithmischer Darstellung.

typisch für das Auftreten von Auger-Rekombination identifiziert werden konnte. Nach wenigen 10 Picosekunden geht der anfänglich schnellere Zerfall wieder in einen mono-exponentiellen Zerfall, wie er bei den niedrigeren Anregungsdichten zu beobachten ist, über. Aus den anfänglichen 10 bis 20 ps wird mithilfe der exponentiellen Fitfunktion aus Gleichung 4.23 (S.75) die jeweiligen PL-Zerfallszeiten bestimmt.

In Abbildung 6.3(a) sind die aus allen an verkapselten WS_2 -Proben durchgeführten TRPL-Messreihen extrahierten effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} für ein Messintervall der Anregungsdichte über fünf Größenordnungen eingezeichnet. Dabei ist auf der Abzisse oberhalb dieser Abbildung die injizierte Exzitonendichte n_0 , auf der Abzisse unterhalb von Abbildung 6.3(b) die zugehörige mittlere Energiedichte pro Puls zu finden. Um einen unmittelbaren Eindruck vom Effekt der Verkapselung auf D_{eff} zu erhalten, sind zudem die Werte der Mustermessreihe von WS_2 auf SiO_2/Si aus Abschnitt 5.1 mit eingezeichnet. Aufgrund der doppelt so hohen Absorption von 9% des eingestrahnten Lichts bei den direkt-exfolierten Proben, soll für letztere lediglich die obere Abzisse gültig sein. Auf der unteren Skala finden sich die Daten der direkt-exfolierten Probe deshalb um einen

Faktor 2 nach rechts verschoben. Anlässlich der zu beobachtenden, experimentell bedingten Schwankungen der Resultate von D_{eff} ist zusätzlich in dunkelgrün das arithmetische Mittel der individuellen Werte von D_{eff} der jeweiligen Anregungsdichten, inklusive der Unsicherheit in Form der Standardabweichung, dargestellt. Aus dem Verlauf lassen sich drei charakteristische Bereiche feststellen, die in Abbildung 6.3(a) durch (1), (2) und (3) gekennzeichnet sind.

Unterhalb einer Exzitonendichte von 10^{10} cm^{-2} ist ein konstanter Diffusionskoeffizient zu erkennen, der aufgrund der Messungenauigkeit, auch innerhalb einer einzelnen Messreihe, in einem Bereich zwischen 5 und $10 \text{ cm}^2/\text{s}$ schwankt. Das arithmetische Mittel aus diesem Bereich ergibt einen Wert von $D = (6,5 \pm 1,0) \text{ cm}^2/\text{s}$, was etwa einer um Faktor 20 effektiveren Diffusion gegenüber den direkt-exfolierten WS₂-Monolagen bedeutet.

In Bereich (2) mittelgroßer Anregungsdichten von 10^{10} bis 10^{11} cm^{-2} sinkt D_{eff} auf Werte zwischen 1 und $3 \text{ cm}^2/\text{s}$, um anschließend, in Bereich (3) oberhalb von 10^{11} cm^{-2} wieder anzusteigen auf bis zu $30 \text{ cm}^2/\text{s}$. Dieser Anstieg findet im Vergleich zu den direkt-exfolierten Proben in Anbetracht der doppellogarithmischen Darstellung erst bei etwa zwei Größenordnungen höheren Anregungsdichten statt, was konsistent mit dem weiter oben beschriebenen Einfluss stark unterdrückter Auger-Streuung in verkapselten WS₂-Proben ist.

Abbildung 6.3(b) zeigt die zu den Messreihen aus (a) zugehörigen PL-Zerfallszeiten τ_{PL} auf der selben Skala von Anregungsdichten. Hierbei lassen sich im Wesentlichen zwei charakteristische Bereiche feststellen. Zunächst, in Abbildung 6.3(b) durch (I) gekennzeichnet, ist eine herausragend schnelle Abnahme von τ_{PL} von etwa 60 auf etwa 20 ps hin zu Anregungsdichten von einigen wenigen 10^9 cm^{-2} vorzufinden. Daran anschließend folgt eine zwar stetige aber deutliche langsamere Abnahme von τ_{PL} über viele Größenordnungen der Anregungsdichte bis auf einen Wert von etwa 10 ps. Dieser Bereich ist mit (II) gekennzeichnet und in seiner Charakteristik mit dem bei den direkt-exfolierten Proben beobachteten Verlauf vergleichbar. Ein Vergleich mit den ebenfalls eingezeichneten Ergebnissen der Mustermessreihe der Probe auf SiO₂/Si offenbart sowohl einen mehr als eine Größenordnung schnelleren Zerfall im Bereich kleiner Dichte, als auch eine vergleichsweise langsame Abnahme der Zerfallszeiten hin zu hohen Anregungsdichten.

Nachfolgend werden die soeben beschriebenen experimentellen Ergebnisse mit ihrem charakteristischen Verhalten in Hinblick auf die Ausbreitung der Exzitonen aus den Bereichen (1), (2) und (3) aus Abbildung 6.3(a) diskutiert. Die Bereiche (1) und (2) werden dabei als *Bereich niedriger Anregungsdichte* zusammengefasst, da, wie sich später zeigen wird, in beiden Bereichen vernachlässigbar wenige Auger-Streuprozesse auftreten.

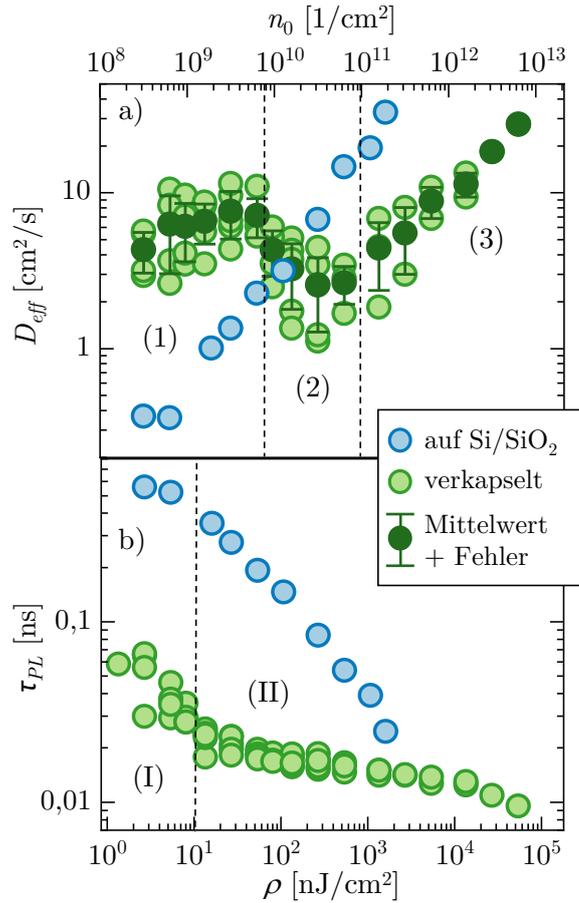


Abb. 6.3: (a) Effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} aller untersuchten verkapselten WS₂-Monolagen in Abhängigkeit der injizierten Exzitonendichte n_0 (obere Skala), sowie der eingestrahelten Energiedichte pro Puls ρ (Skala unterhalb von (b)) in doppeltlogarithmischer Darstellung. Zwecks besserer Übersicht ist zusätzlich das zu einer spezifischen Anregungsdichte zugehörige arithmetische Mittel inklusive Unsicherheit in Form der Standardabweichung eingezeichnet. Die in blau eingezeichnete Mustermessreihe von WS₂ auf SiO₂/Si bietet einen direkt Eindruck des Einflusses der Verkapselung. (b) PL-Zerfallszeiten τ_{PL} der Messungen aus (a) in doppeltlogarithmischer Darstellung.

Bereich niedriger Anregungsdichte

In Hinblick auf die Diffusion beinhaltet der Bereich niedriger Anregungsdichte einen relativ konstanten mittleren Wert des Diffusionskoeffizienten von $(6,5 \pm 1,0)$ cm²/s bis hin zu Anregungsdichten von 10^{10} cm⁻² und einen anschließenden Abfall bis auf etwa $(2,6 \pm 1,2)$ cm²/s bei einer Anregungsdichte im Bereich von etwa 3 bis 6×10^{10} cm⁻². Es ist bemerkenswert, dass letzterer Wert innerhalb, erster sogar deutlich oberhalb der theoretischen Vorhersagen des Drift-Diffusions-Modells aus Gleichung 3.6 (S.31) sowie des komplexeren mikroskopischen Modells aus Abschnitt 3.3 von etwa 2 cm²/s einzuordnen ist. Die Effektivität der experimentell beobachteten Diffusion wird demnach von den theoretischen Modellen tendentiell unterschätzt, bzw. es treten im Bereich niedriger Anregungsdichte weitere Prozesse auf, die vom mikroskopischen Modell nicht berücksichtigt werden

und für eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten sorgen. Dabei ist zu beachten, dass die Berechnung des Diffusionskoeffizienten in beiden Modellen auf Basis der berechneten Exziton-Phonon-Streuzeiten in Höhe von 30 fs, welche auch die experimentell beobachtete Verbreiterung der hellen exzitonischen Resonanzen dominiert, beruht [134, 164, 183]. Wie in Abbildung 2.7 (S.25) zu erkennen war, befinden sich jedoch die meisten Exzitonen in dunklen Zuständen und werden erst über die Streuung in den hellen K - K -Zustand sichtbar. Besondere Bedeutung für die Höhe des Diffusionskoeffizienten sollte dabei die energetische Auftrennung $\Delta_{K-\Lambda}$ erhalten, welche letztlich die Streuung in K - Λ -Zustände und somit deren Besetzung bestimmt. Die höhere effektive Masse der K - Λ -Zustände [71] in Kombination mit dem zusätzlichen Streukanal würde einen niedrigeren Diffusionskoeffizienten fordern, je energetisch näher sich der K - Λ -Zustand am unteren, dunklen K - K -Zustand befindet. Die genaue Höhe von $\Delta_{K-\Lambda}$ ist jedoch experimentell schwer zugänglich, während die theoretischen Berechnungen innerhalb eines Bereichs zwischen wenigen meV und einigen -10 meV schwanken [71, 184, 185]. Auch die über den Betrag der experimentell injizierten Exzitonendichte gesteuerte Besetzung der K - Λ -Zustände könnte somit zu einer Reduktion des Diffusionskoeffizienten in einem bestimmten Bereich der Anregungsdichte führen.

Eine weitere, mögliche Ursache für den im Experiment beobachteten dichteabhängigen Diffusionskoeffizienten innerhalb des Bereichs niedriger Anregungsdichte könnte das auf thermodynamische Überlegungen beruhende Phänomen der *Entropie-Ionisation* [186] darstellen. Hierbei fordert die Minimierung der freien Energie aus Gleichung 3.1 (S.29) im thermodynamischen Gleichgewicht, dass bei endlichen Temperaturen und ausreichend kleinen Ladungsträgerdichten die Bildung freier Elektron-Loch-Paare gegenüber der Formation gebundener Exzitonen favorisiert wird. Dieses Phänomen wird auch für TMDC-Monolagen bei Raumtemperatur vorhergesagt [187], wobei die Stärke seiner Ausprägung abhängig von der dielektrischen Umgebung und der daraus resultierenden exzitonischen Bindungsenergie E_B ist. Aufgrund der Reduktion der Bindungsenergie von 320 meV in direkt-exfolierten [19, 116] auf 180 meV in verkapselten WS₂-Monolagen [188], könnte in der Tat ein signifikanter Anteil freier Elektron-Loch-Paare zur erhöhten Beweglichkeit im Bereich niedriger Anregungsdichte verantwortlich sein.

Im Rahmen des einfachen Drift-Diffusions-Modells aus Abschnitt 3.1 lassen sich aus den experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten weitere Größen ableiten. So lassen sich aus Gleichung 3.6 (S.31) aus $D = 6,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D = 2,6 \text{ cm}^2/\text{s}$ Streuzeiten von 96 fs bzw. 38 fs abschätzen, wodurch das notwendige Kriterium $\tau_s \geq 80 \text{ fs}$ aus Gleichung 3.14 (S.32) für die Beschreibung des Ausbreitungsverhaltens von Exzitonen durch das Bild des einfachen Drift-Diffusions-Modells streng genommen nur in ersterem Falle erfüllt ist. Aus Gleichung 3.5 (S.31) lassen sich zudem effektive Beweglichkeiten μ_{eff} von 260 bzw. $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmen.

Eine gute Veranschaulichung der im Vergleich zu direkt-exfoliierten Proben deutlich gesteigerten Ausbreitungsfähigkeit in verkapselten Proben wird in Abbildung 6.4(a) gegeben, wo die relative Verbreiterung $\Delta w^2(t)$ für eine repräsentative Auswahl unterschiedlicher Anregungsdichten aus dem Bereich niedriger Anregungsdichte zusammen mit einer typischen diffusiven Verbreiterung aus einer Messung an einer WS₂-Monolage auf SiO₂/Si dargestellt wird. Der gleichzeitig stattfindende deutlich schnellere PL-Zerfall bei den verkapselten Proben wird in Abbildung 6.4(b) ersichtlich, wo mit derselben Messung an einer WS₂-Monolage auf SiO₂/Si verglichen werden kann. Ein Vergleich der in Abbildung 6.4(a) und Abbildung 6.4(b) dargestellten Verläufe liefert eine deutlich erkennbare Korrelation zwischen der beobachteten schnelleren Ausbreitung sowie dem schnelleren Zerfall der Exzitonpopulation in verkapselten WS₂-Monolagen.

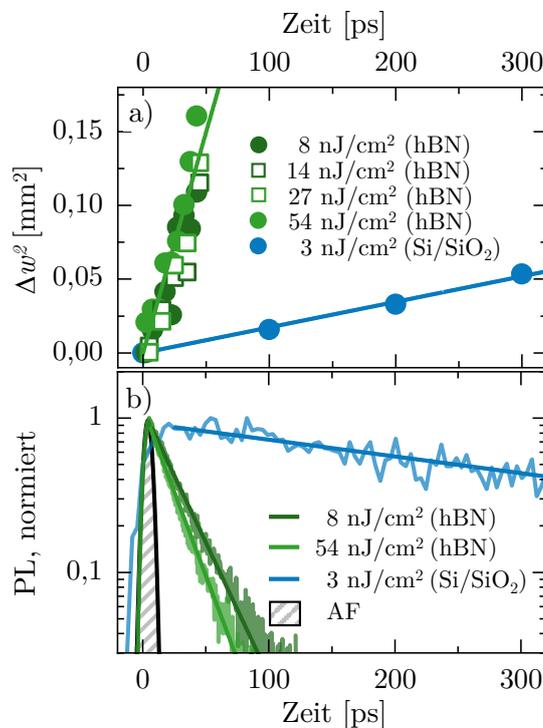


Abb. 6.4: (a) Relative Verbreiterung der Quadrate der PL-Profilbreite Δw^2 in Abhängigkeit der Zeit für eine Auswahl verschiedener Anregungsdichten aus dem Bereich niedriger Anregungsdichte der Mustermessreihe an verkapseltem WS₂ sowie einer Messung an WS₂ auf SiO₂/Si zum direkten Vergleich. (b) Normierte räumliche integrierte PL in Abhängigkeit der Zeit für zwei verschiedene Anregungsdichten aus dem linearen Bereich der Mustermessreihe an verkapseltem WS₂ sowie einer Messung an WS₂ auf SiO₂/Si zum direkten Vergleich. Die Apparatefunktion AF illustriert das zeitliche Auflösungsvermögen der dargestellten Messungen.

Wie in Abbildung 6.5(a) zu sehen ist, ergibt sich aus dem Auftragen der PL-Zerfallszeiten τ_{PL} über die der selben Messung zugehörigen Diffusionskoeffizienten D aller direkt-exfoliierten und verkapselten WS₂-Proben aus dem jeweiligen Bereich niedriger Anregungsdichte eine antiproportionale Beziehung. Hinsichtlich möglicher zugrundeliegender Mecha-

nismen der hier festgestellten Rekombinationsdynamiken ist zu berücksichtigen, dass bei Raumtemperatur sehr wahrscheinlich nicht-strahlende Defektrekombination als dominanter Rekombinationskanal wirkt, was bereits in Abschnitt 2.4.3 ausführlicher diskutiert wurde. Diese Annahme wird unterstützt von einem experimentellen Vergleich zwischen τ_{PL} und der zeitintegrierten PL der betrachteten Probensorten. Die aus den in Abbildung 6.5(a) dargestellten Messungen erhaltenen Mittelwerte beider Größen werden in Abbildung 6.5(b) auf die Werte der freistehenden Proben normiert auf einer logarithmischen Skala dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Abnahme der PL im Wesentlichen auf die Abnahme der Zerfallszeit zurückzuführen ist. Die Anwesenheit des Substrats und schließlich der hBN-Verkapselung führt somit zu einer effektiveren nicht-strahlenden Rekombination.

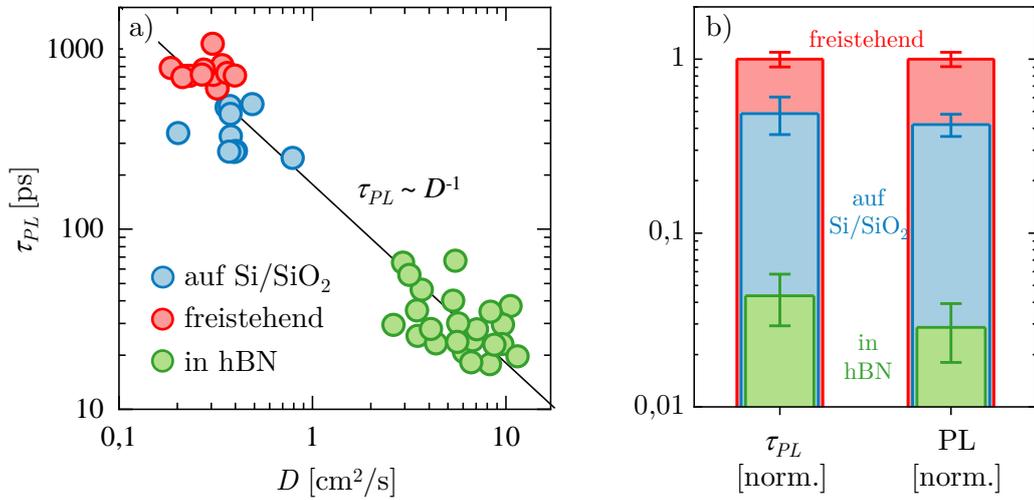


Abb. 6.5: (a) PL-Zerfallszeiten τ_{PL} in Abhängigkeit der zugehörigen Diffusionskoeffizienten aus dem Bereich niedriger Anregungsdichte für direkt-exfolierte und verkapselte WS₂-Monolagen in doppeltlogarithmischer Darstellung. Die schwarze Linie deutet eine antiproportionale Abhängigkeit an. (b) Mittelwerte der PL-Zerfallszeiten sowie der PL pro Anregungsleistung für die Messungen aus (a) normiert auf die Mittelwerte der freistehenden WS₂-Monolagen auf einer logarithmischen Skala.

Selbstverständlich kann der Einfluss einer Verkapselung von TMDC-Monolagen auf die Defektrekombination mannigfaltig und komplex ausfallen, jedoch soll nachfolgend das bereits in Abschnitt 3.4 vorgestellte Modell Diffusions-bedingter, nicht-strahlender Fallenrekombination als einfache Beschreibung der beobachteten Rekombinationsdynamiken dienen. Entsprechend Abbildung 3.3(a) (S.42) bedeutet dieses Modell im mikroskopischen Bilde eine diffusive Ausbreitung von Exzitonen mit der mittleren freien Weglänge l zwischen zwei Streuzentren und anschließender Rekombination bei Kontakt mit dem Rand einer Falle mit effektivem Radius $r_0 \gg l$. Die Fallen sind homogen mit der Dichte n_f über die zweidimensionale Monolage verteilt, wobei n_f für direkt-exfolierte wie für verkapselte Proben in der selben Größenordnung vermutet wird. Letztere Annahme bedeutet,

dass die meisten für die beobachtete Rekombinationsdynamik relevanten Defekte bereits in der Monolage selbst vorhanden sind [189]. Die zur Verknüpfung von τ_{PL} und D in Abschnitt 3.4 hergeleitete Gleichung

$$\frac{1}{\tau_f} = 2\pi D n_f \quad , \quad (6.1)$$

wobei $\tau_f \approx \tau_{PL}$ der nicht-strahlenden Rekombinationszeit über die betrachteten Fallen entspricht, bestätigt die bereits aus Abbildung 6.5(a) bekannte, experimentell beobachtete Antiproportionalität $\tau_{PL} \propto D^{-1}$. Aus letzterer lässt sich gemäß Gleichung 6.1 eine effektive Fallendichte in der Größenordnung von $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ abschätzen, was mittleren Fallenabständen $d_{\text{falle}} = 2/\sqrt{\pi n_f}$ in der Größenordnung von 400 nm entspricht, welche wiederum als theoretische Obergrenze der experimentell bestimmten Diffusionslängen $L_D = 2\sqrt{D\tau}$ gelten würden. Es soll an dieser Stelle betont werden, dass sich die berechneten Fallendichten auf die Annahme stützen, dass Exzitonen innerhalb eines Fallenbereichs mit einer Wahrscheinlichkeit von 100 % rekombinieren. Im realistischeren Falle endlicher Rekombinationsquerschnitte könnte die Fallendichte auch deutlich höher sein. In der Realität können die Fallenbereiche aus Bereichen mit einer hohen Konzentration von Punktdefekten, oder auch von Dotierungen bestehen [190]. Zusammenfassend liefert dieses Modell eine einfache Erklärung für das gleichzeitige Auftreten effektiverer Diffusion und schnellerer Rekombination von Exzitonen bei verkapselten WS_2 -Monolagen gegenüber den direkt-exfoliierten Monolagen.

Das letzte zu diskutierende Phänomen im Bereich niedriger Anregungsdichte ist die rasante Abnahme der PL-Zerfallszeiten von etwa 60 ps auf weniger als 20 ps innerhalb der ersten $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, was in Abbildung 6.3(b) durch Bereich (I) gekennzeichnet wurde. Konnte bisher die Abnahme von Zerfallszeiten bei Erhöhung der Anregungsdichte mit dem Auftreten von Auger-Streuprozessen beschrieben werden, sei daran erinnert, dass in dem hier betrachteten Bereich der Anregungsdichte durchschnittlich nur etwa 0,5 bis 5 Elektron-Loch-Paare pro Anregungspuls injiziert werden, was einem mittleren Ladungsträgerabstand im Bereich weniger bis mehrerer 100 nm entspricht, und darüber hinaus alle anderen bisher aufgezählten Indizien für eine starke Unterdrückung von Auger-Streuprozessen in verkapselten WS_2 -Monolagen sprechen.

Einen detaillierteren Eindruck vom beobachteten Phänomen liefert Abbildung 6.6(a), wo die zeitliche Entwicklung der räumlich integrierten PL-Signale einer TRPL-Messreihe aus dem Bereich niedriger Anregungsdichte dargestellt sind. Für sämtliche dargestellte Anregungsdichten ist ein monoexponentieller Zerfall zu erkennen, wodurch ein signifikantes Auftreten von Auger-Rekombination ausgeschlossen werden kann. Ein Vergleich zwischen den Verläufen der $13,5 \text{ nJ cm}^{-2}$ - sowie der 27 nJ cm^{-2} -Messung offenbart eine Annäherung der beiden Verläufe, bis es sogar bei etwa 50 ps zu einer Überschneidung kommt. So scheint

im hier präsentierten Fall die jeweilige Anregungsdichte die messbare Rate der anschließenden Rekombinationsprozesse zu bestimmen. Über eine mögliche Ursache hierfür kann derzeit lediglich spekuliert werden. Es liegt aber die Vermutung nahe, dass, wie bereits bei der Erklärung des Anregungsdichte-abhängigen effektiven Diffusionskoeffizienten im Bereich niedriger Anregungsdichte erwägt wurde, die Entropie-Ionisation von Exzitonen eine Rolle spielen könnte. Die auf das anfängliche Signalmaximum normierte Darstellung der betrachteten PL-Signale in Abbildung 6.6(b) verdeutlicht die soeben besprochenen Zunahme der Zerfallsgeschwindigkeiten bei niedriger Anregungsdichte und zeigt außerdem, dass bei höherer Anregungsdichte über einen Bereich von einer Größenordnung keine signifikante Abweichung der Zerfallsgeschwindigkeiten stattfindet.

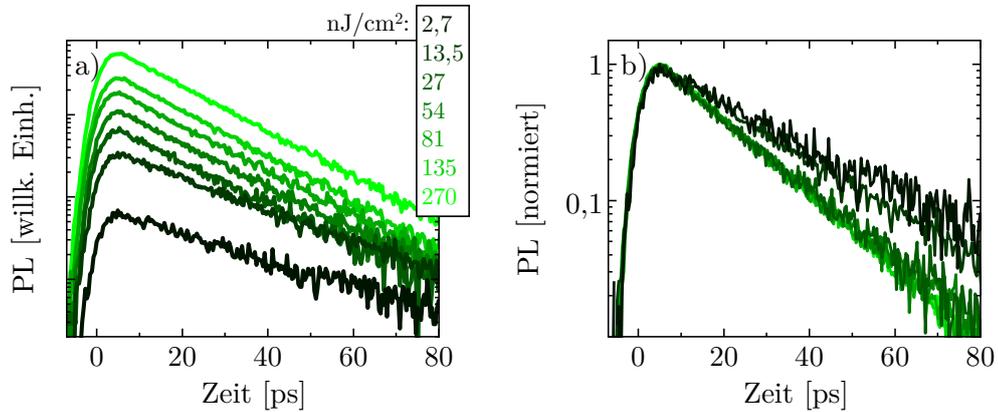


Abb. 6.6: (a) Räumlich integrierte PL in Abhängigkeit der Zeit für eine Auswahl von Anregungsdichten ρ aus dem Bereich niedriger Anregungsdichte der Mustermessreihe an verkapseltem WS₂ in einfachlogarithmischer Darstellung. (b) Normierte Darstellung der Verläufe aus (a).

Ein sicheres Abschätzen einer monomolekularen Zerfallszeit τ wird indes durch das soeben diskutierte Phänomen erschwert. Aufgrund der Möglichkeit, dass letztes durch bevorzugte Formation freier Elektron-Loch-Paare zumindest begleitet wird, wird stattdessen aus dem Bereich relativ konstanter Zerfallsgeschwindigkeit bei mehreren $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ aus Abbildung 6.3(b) zunächst eine PL-Zerfallszeit τ_{PL} in Höhe von etwa 17 ps ausgelesen. Ein Fitten der diesem Bereich zugehörigen zeitaufgelösten PL-Signale unter Berücksichtigung der Diffusions-bedingten Signalverluste gemäß Gleichung 4.27 (S.78) liefert schließlich Werte für τ im Bereich von 22 ps. Für die Diffusionslängen L_D in verkapseltem WS₂ bedeutet dies Werte in Höhe von 180 nm für $D = 2,6 \text{ cm}^2/\text{s}$ bzw. 280 nm für $D = 6,5 \text{ cm}^2/\text{s}$, wobei letzterer im Bereich der direkt-exfolierten WS₂-Monolagen liegt.

Bereich erhöhter Anregungsdichte

Nachfolgend wird der Bereich erhöhter Anregungsdichten diskutiert, der in Abbildung 6.3(a) durch (3) markiert ist und durch ein stetiges Steigen des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} auf bis zu $30 \text{ cm}^2/\text{s}$ geprägt ist. Solch ein Anstieg konnte im Rahmen dieser Arbeit bereits als typisch für das Auftreten von Auger-Streuung identifiziert werden. In Abbildung 6.7(a) sind die Mittelwerte von D_{eff} der verkapselten Proben zusammen mit den Werten der Musterprobe auf SiO_2/Si auf einer linearen Skala aufgetragen. Ein linearer Fit der Verläufe lässt eine um mehr als Faktor 200 geringere Steigung für die verkapselten Proben erkennen, sodass eine Abnahme der zu bestimmenden Auger-Koeffizienten R_A in gleicher Größenordnung zu erwarten ist. Wie ein Blick auf Abbildung 6.7(b) verrät, ist mit dem abflachenden Verhalten der zeitintegrierten PL hin zu höheren Anregungsdichten ein notwendiges Kriterium für das Auftreten von Auger-Streuung erfüllt. Der mit eingezeichnete, gemäß Gleichung 4.30 (S.82) durchgeführte Fit resultiert in einem Auger-Koeffizienten von $R_A = 0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$. Hierbei sei aber nochmals auf eine gewisse Sensitivität eines solchen Fits zur Bestimmung von R_A gegenüber der als Eingabeparameter geforderten interpolierten anfänglichen Zerfallszeit $\tau_{PL,0}$ hingewiesen.

Eine grundsätzlich robustere Abschätzung wird durch die Auftragung der aus den jeweiligen PL-Zerfallszeiten ermittelten dichteabhängigen anfänglichen Zerfallsrate r_{daz} über die injizierte Exzitonendichte n_0 gewährleistet. Abbildung 6.7(c) zeigt eine lineare Zunahme von r_{daz} für die repräsentative Messreihe. Ein linearer Fit des dargestellten Verlaufs gemäß Gleichung 4.33 (S.84) lässt schließlich einen Auger-Koeffizienten von $R_A = 0,007 \text{ cm}^2/\text{s}$ ermitteln, welcher somit genau zwei Größenordnungen kleiner ist als

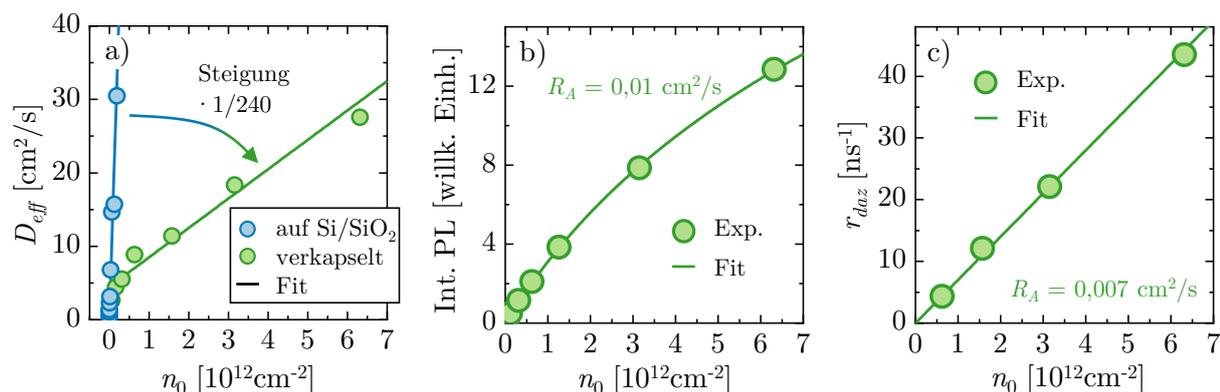


Abb. 6.7: (a) Effektive Diffusionskoeffizienten der verkapselten WS_2 -Monolagen sowie einer Messreihe von WS_2 auf SiO_2/Si in Abhängigkeit der injizierten Exzitonendichte n_0 , zusammen mit den linearen Fits zur Bestimmung der jeweiligen Steigung von D_{eff} . (b) Zeit-integrierte PL einer TRPL-Messreihe an verkapseltem WS_2 in Abhängigkeit von n_0 , inklusive Fit nach Gleichung 4.30. Bestimmung des Auger-Koeffizienten R_A von verkapseltem WS_2 über die Auftragung der dichteabhängigen anfänglichen Zerfallsraten r_{daz} in Abhängigkeit von n_0 aus der Steigung der linearen Anpassung gemäß Gleichung 4.33.

bei den WS₂-Monolagen auf SiO₂/Si.

Neben der soeben quantifizierten, starken Unterdrückung von Auger-Streuung in verkapselten WS₂-Monolagen ist außerdem festzustellen, dass im Gegensatz zu den direkt-exfolierten Monolagen keine exzitonische Ringbildung zu beobachten ist. Zwar ist die unter Berufung auf die bereits bei direkt-exfolierten TMDC-Monolagen beobachtete starke Korrelation zwischen Auger-Rate und Ringbildung eine ebenso starke Unterdrückung der Ringbildung zu erwarten. Mit Rücksicht auf den generell schnellen Zerfall der Exzitonpopulation im Falle der verkapselten WS₂-Monolagen ist hierbei jedoch die Frage der im Rahmen dieser Arbeit gegebenen experimentellen Beobachtbarkeit zu stellen.

Eine erste Hilfestellung bei der Beantwortung dieser Frage bietet wieder das mikroskopische Modell aus Abschnitt 3.3, welches die Ringbildung als Konsequenz der Phononemission nach einem Auger-Streuprozess beschreibt. Wie in Abbildung 3.2(a) (S.41) zu erkennen war, bildet sich bei einer Anregungsdichte von 10^{12} cm^{-2} erst nach mehreren 10 ps eine Ringform in der PL-Emission aus. Die hierbei gewählte Anregungsdichte befindet sich in der selben Größenordnung, wie die bei verkapselten WS₂-Monolagen im Experiment maximal anwendbaren Anregungsdichten von bis zu $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Es ist jedoch anzumerken, dass im theoretischen Modell ein Auger-Koeffizient in Höhe von $0,4 \text{ cm}^2/\text{s}$ als phänomenologischer Eingabeparameter verwendet wird, welcher somit etwa zwei Größenordnungen höher ausfällt, als der experimentell für die verkapselte WS₂-Proben ermittelte Wert von $0,007 \text{ cm}^2/\text{s}$. Eine Eingabe des experimentellen Wertes in das theoretische Modell sollte die vorhergesagte Ringbildung bei gleicher Anregungsdichte wahrscheinlich um eine Größenordnung von mehreren 100 ps verzögern.

Unterstützt wird diese Annahme durch eine von der Arbeitsgruppe *Ermin Malics* durchgeführte und in Referenz 135 veröffentlichte theoretische Berechnung der PL-Emission unter Berücksichtigung der für die direkt-exfolierten sowie verkapselten WS₂-Monolagen charakteristischen Diffusions- und Zerfallparameter. Das zugrundeliegende Modell entspricht dabei im Wesentlichen dem im Abschnitt 3.3 vorgestellten Modell. Abbildung 6.8 zeigt einen Vergleich zwischen experimentell gemessener sowie theoretisch berechneter räumlich- und zeitlich aufgelöster PL-Emission für beide Probenarten bei einer identischen Anregungsdichte von $0,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Neben einer guten Reproduzierbarkeit der Messdaten durch das theoretische Modell ist darüber hinaus deutlich zu erkennen, dass letzteres bei gewählter Anregungsdichte keine exzitonische Ringbildung vorhersagt.

Auch ein Blick auf die bereits im Rahmen dieser Arbeit für die direkt-exfolierten TMDC-Monolagen aufgezeigte Korrelation zwischen Ringbildung und Höhe des Auger-Koeffizienten unterstützt diese These. So ist in Abbildung 5.21(a) (S.118) zu erkennen, dass im Falle von direkt-exfoliertem WSe₂, welches mit einem Wert von $0,05 \text{ cm}^2/\text{s}$ den niedrigsten Auger-Koeffizienten der direkt-exfolierten Proben aufweist, der Übergangszeitpunkt

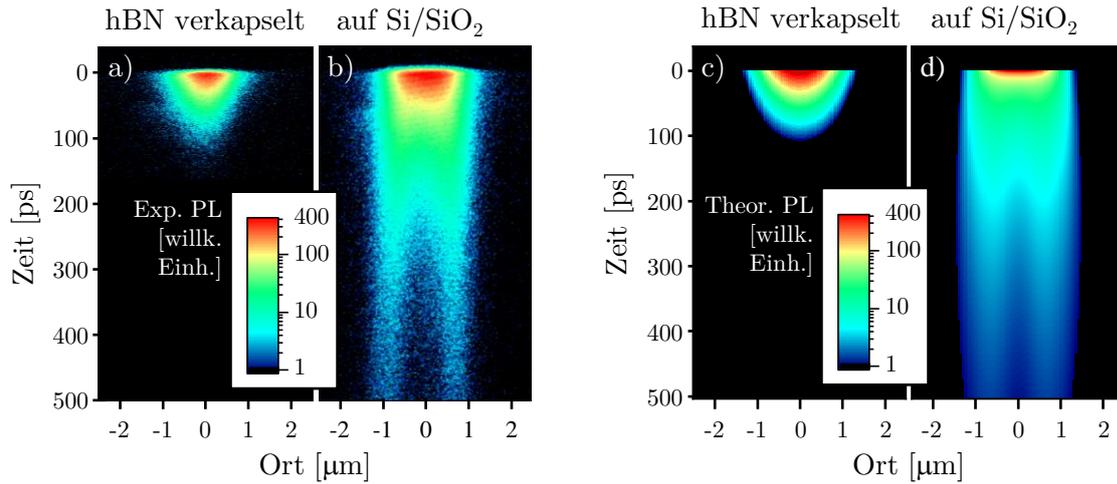


Abb. 6.8: Zeitlich und räumlich aufgelöstes Streak-Kamerabild der PL-Emission (a) einer verkapselten sowie (b) einer direkt-exfolierten WS_2 -Monolage bei einer Anregungsdichte von $0,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ auf einer logarithmischen Falschfarbenskala. Die zugehörigen Ergebnisse der theoretischen Berechnungen unter Verwendung des Modells und der Modellparameter aus Referenz 45 sind in (c) und (d) präsentiert. Die Skala von (a), (c) und (d) wurde auf die von (b) normiert. Verändert aus Referenz 135.

für die Ringbildung im PL-Profil bei Anregungsdichten im Bereich von $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bei etwa 60 ps liegt. Bereits diese 60 ps befinden sich jedoch außerhalb des bei verkapseltem WS_2 beobachtbaren Zeitfensters, insbesondere mit Rücksicht darauf, dass der Auger-Koeffizient von direkt-exfoliertem WSe_2 eine Größenordnung höher einzuordnen ist als der von verkapseltem WS_2 .

Alle Indizien sprechen somit dafür, dass das kleine Zeitfenster in Verbindung mit einem niedrigen Auger-Koeffizient eine Beobachtbarkeit der Ringbildung im Rahmen dieser Arbeit verhindert. Eine Erhöhung der Anregungsdichte über die im Rahmen dieser Arbeit gewählten Beträge hinaus könnte demnach prinzipiell zu einer Beobachtung der Ringbildung führen, jedoch sei angemerkt, dass dies im Experiment zu irreversiblen Probenschädigungen führt. Außerdem wirkt der Mott-Übergang, welcher in einer Größenordnung von 10^{13} cm^{-2} vorhergesagt wird [178, 187], als natürliche Obergrenze für die Beobachtbarkeit von exzitonischer Ausbreitung in TMDC-Monolagen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Verkapselung von WS_2 -Monolagen in hBN gegenüber den direkt-exfolierten Monolagen zu einer starken Unterdrückung von nicht-linearen Effekten im Zusammenhang mit Auger-Streuung führt. Über Ursachen hierfür kann an dieser Stelle nur spekuliert werden, da eine mikroskopische Modellierung von Auger-Rekombination als sehr herausfordernd gilt. Es lassen sich dennoch einige Szenarien als mögliche Ursache vorstellen: Zunächst einmal sollte die mit der höheren dielektrischen Abschirmung verbundene Abnahme der Coulomb-Wechselwirkung in verkapselten Proben bereits zu einer Abnahme der Auger-Streuung führen. Die zu erwartende Abnahme skaliert mit dem inversen Quadrat der relativen Permittivität ε und sollte sich somit in

der Größenordnung von vier befinden. Zusätzlich könnte die Anwesenheit von Unordnung in direkt-exfolierten TMDC-Monolagen zu einer Aufweichung der im Rahmen eines Auger-Streuprozesses geforderten Impulserhaltungsregeln führen, wodurch dem Streuprozess ein größerer Phasenraum und somit auch eine erhöhte Streurrate zuzusprechen wäre. Zudem könnten kleine lokale Potenzialunterschiede zu einer Ansammlung von Exzitonen führen, mit einer erhöhten Streuwahrscheinlichkeit innerhalb dieser Bereiche. Das realistischste Szenario stellt jedoch bisher die Annahme von für Auger-Streuprozesse besonders günstige Resonanzbedingungen hinsichtlich der Bandstruktur von WS₂-Monolagen auf SiO₂/Si dar. Dieser Verdacht wird bereits durch die Abnahme des Auger-Koeffizienten um etwa 80 % bei Weglassen des SiO₂/Si-Substrats in freistehenden Proben und weiterhin durch die energetische Verschiebung der Bandstruktur aufgrund der erhöhten dielektrischen Abschirmung in verkapselten Monolagen, welche bereits für WSe₂-Monolagen diskutiert wurde [57], unterstützt. Eine experimentelle Annäherung könnte die nachfolgende Untersuchung der verkapselten Proben der WSe₂ sowie MoSe₂-Materialien bieten, sofern erkennbar wird, ob die Verkapselung dabei zu einer ähnlich starken Unterdrückung von Auger-Rekombination führt wie im Falle von WS₂.

6.2 Verkapselte WSe₂-Monolagen

Die zuvor verwendeten Modelle zur Beschreibung des Einflusses unterdrückter Umgebungsunordnung durch Verkapselung von WS₂-Monolagen in hBN besitzen einen weitestgehend materialunspezifischen Charakter. Demnach ist prinzipiell ein ähnliches Verhalten auch bei der Verkapselung von Monolagen anderer TMDC-Materialien zu erwarten. Die Untersuchung des exzitonischen Ausbreitungsverhaltens in verkapselten WSe₂-Monolagen mittels TRPL-Mikroskopie bietet eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung der Anwendbarkeit der soeben erwähnten Modelle.

Dazu wurden mittels Reflexionskontrast-Messungen bei kryogenen Bedingungen drei Bereiche auf drei unterschiedlichen hBN-verkapselten WSe₂-Monolagen identifiziert, welche eine hochgradige Homogenität der Monolagen-Umgebung vorweisen. Die nachfolgende Präsentation der Messergebnisse geschieht weitestgehend analog zur Präsentation der Ergebnisse von WS₂ im vorangegangenen Abschnitt.

Ergebnisse der Anregungsdichte-abhängigen Messreihen

Abbildung 6.9(a)-(c) zeigt räumlich aufgelöste Streak-Kamerabilder aus einer repräsentativen Anregungsdichte-abhängigen Mustermessreihe für drei verschiedene Anregungsdichten. Hierbei ist zunächst anzumerken, dass ein um einen Faktor von etwa 5 schwächeres

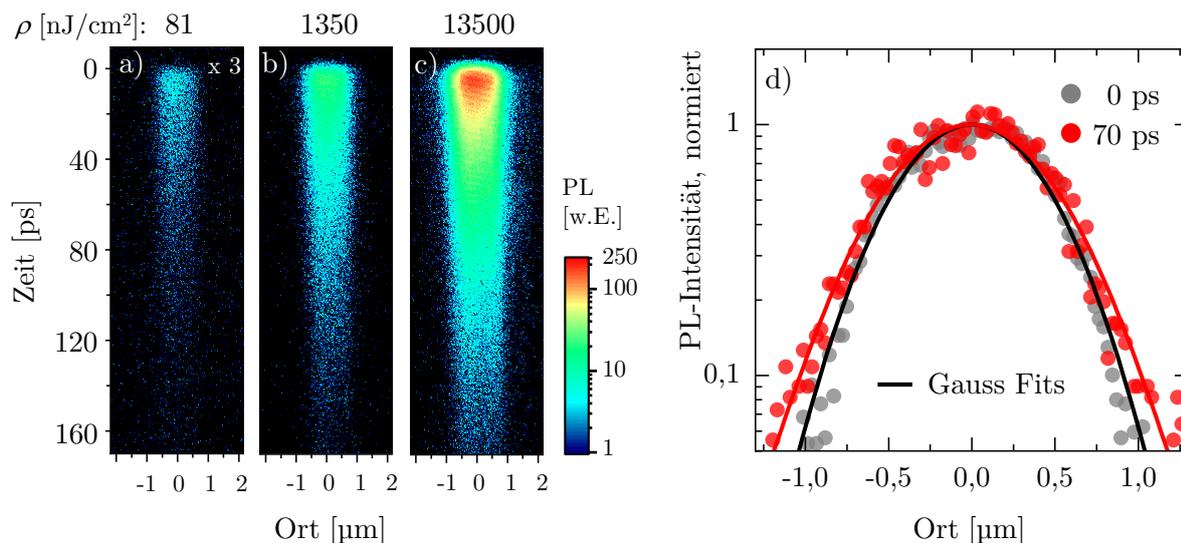


Abb. 6.9: (a)–(c) Räumlich und zeitlich aufgelöste Streak-Kamerabilder der aufgenommenen PL-Intensität einer enkapsulierten WSe₂-Probe für injizierte Energiedichten pro Puls von 81, 1350 bzw. 13 500 nJ cm⁻². (c) Räumlich aufgelöste, normierte Intensitätsquerschnitte der Zeitpunkte 0 ps und 70 ps in einfachlogarithmischer Darstellung, inklusive Gaußfits zur Bestimmung der diffusiven Verbreiterung.

PL-Signal als bei den verkapselten WS₂-Proben eine Einsicht in den Bereich der Anregungsdichte unterhalb von 10⁹ cm⁻² bzw. 10 nJ cm⁻² verwehrt. Ein Blick auf die angegebene Zeitskala offenbart einen um mehr als eine Größenordnung schnelleren Zerfall als bei direkt-exfoliertem WSe₂. Die Verkapselung in hBN führt bei WSe₂ somit zum gleichen Effekt hinsichtlich des PL-Zerfalls wie bei WS₂. Abbildung 6.9(d) lässt eine typische Verbreiterung der räumlichen Intensitätsquerschnitte nach 70 ps erkennen, was wieder als Indiz für eine relativ effektive diffusive Ausbreitung gedeutet werden kann.

Abbildung 6.10(a) zeigt die aus den Gauß-Fits dieser Intensitätsquerschnitte zu unterschiedlichen Zeitpunkten gewonnene Verbreiterung Δw^2 mit der Zeit für die Anregungsdichte-abhängige Messreihe an einer verkapselten WSe₂-Probe, inklusive zugehöriger linearer Fits zur Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} . Hierbei lässt sich eine relativ konstante Steigung von Δw^2 feststellen, die erst bei der höchsten, dargestellten Anregungsdichte deutlich zunimmt. Abbildung 6.10(b) zeigt die zugehörigen Verläufe der räumlich integrierten PL in Abhängigkeit der Zeit in einfachlogarithmischer Darstellung. Auch hier sind bis hoch zu 1350 nJ cm⁻² durchgängig monoexponentielle Verläufe mit konstanter Zerfallsgeschwindigkeit erkennbar, was auf eine weitestgehende Unterdrückung von Auger-Rekombination hindeutet. Erst ab einer Anregungsdichte von 2700 nJ cm⁻² ist ein anfänglich schnellerer Zerfall zu erkennen, der im Rahmen dieser Arbeit bereits als typisch für das Auftreten von Auger-Rekombination identifiziert werden

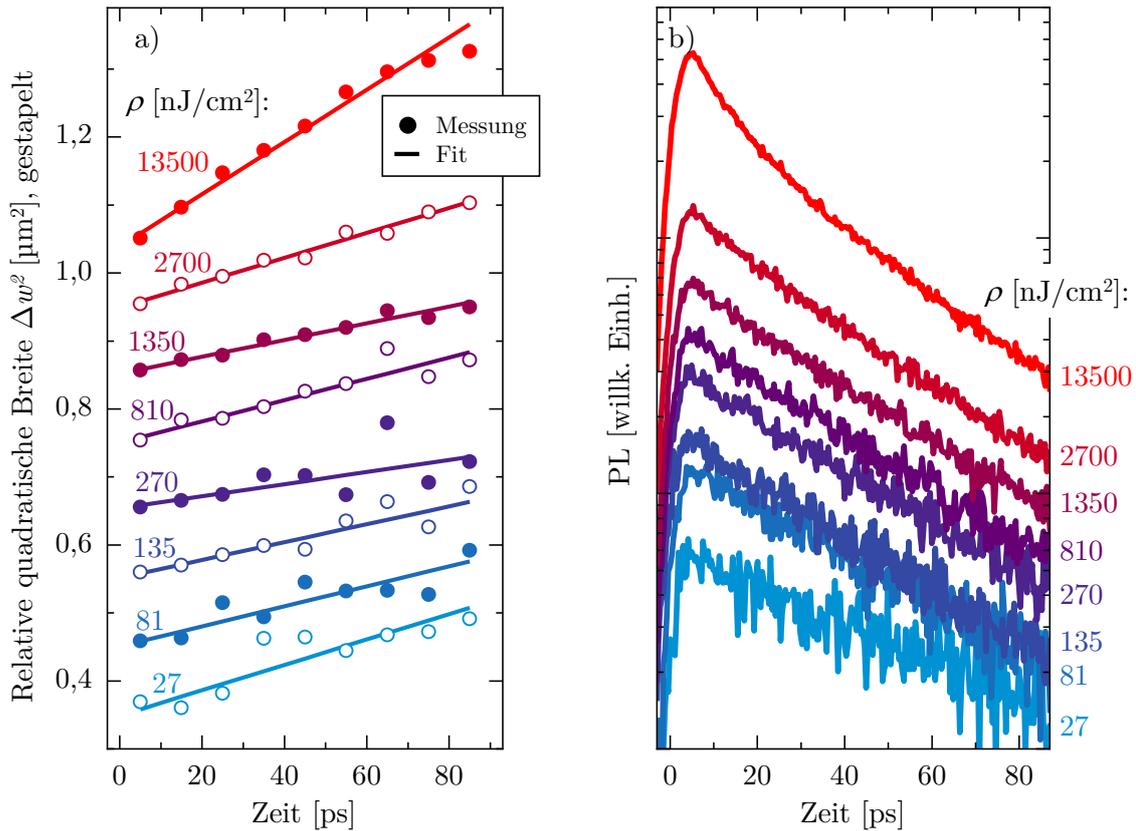


Abb. 6.10: (a) Relative Änderung der Quadrate der PL-Profilbreite Δw^2 in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Anregungsdichten ρ aus der Mustermessreihe von verkapseltem WSe₂. Die Daten werden zwecks besserer Vergleichbarkeit vertikal gestapelt präsentiert. Aus der Steigung der linearen Fits wird der jeweilige effektive Diffusionskoeffizient gewonnen. (b) Räumlich integrierte PL in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Anregungsdichten ρ aus der selben Mustermessreihe in einfachlogarithmischer Darstellung.

konnte. Nach wenigen 10 Picosekunden geht dieser wieder in den für monomolekulare Rekombinationsprozesse typischen monoexponentiellen Zerfall über. Durch einen Fit einer Exponentialfunktion gemäß Gleichung 4.23 (S.75) innerhalb der ersten 10 bis 20 ps wird die zugehörige PL-Zerfallszeit τ_{PL} bestimmt.

Abbildung 6.11(a) zeigt die aus sämtlichen an verkapselten WSe₂-Monolagen durchgeführten Messreihen gewonnenen effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} in Abhängigkeit der verwendeten Anregungsdichte. Um einen direkten Eindruck des Effektes der mit der Verkapselung verbundenen Homogenisierung der Umgebung und der daraus abzuleitenden Unterdrückung von Unordnung zu erhalten, ist zusätzlich die Mustermessreihe von direkt-exfoliertem WSe₂ mit eingezeichnet. Besonders auffällig ist eine Erhöhung von D_{eff} um eine Größenordnung im Bereich niedrigerer Anregungsdichte gegenüber direkt-exfoliertem WSe₂ auf Werte im Bereich zwischen 2 und 5 cm²/s. Abgesehen von Schwankungen innerhalb diesen Bereichs weist D_{eff} über zwei Größenordnungen der Anregungsdichte ein praktisch konstantes Verhalten auf. Erst jenseits von wenigen 10¹¹ cm⁻² steigt D_{eff} auf Werte im Bereich von 10 cm²/s. Die in Abbildung 6.11(b) dargestellten, zugehörigen PL-

Zerfallszeiten τ_{PL} verhalten sich grundsätzlich ähnlich, wie bereits in Abbildung 6.3(b) (S.126) für verkapseltes WS_2 beobachtet: Eine schnelle Abnahme von τ_{PL} innerhalb der ersten 10^2 nJ cm^{-2} von etwa 80 ps bis auf etwa 45 ps gefolgt von einer langsamen aber stetigen Abnahme auf etwa 20 ps bei wenigen 10^4 nJ cm^{-2} . Der Vergleich mit den ebenfalls eingezeichneten Werten der Mustermessreihe einer direkt-exfolierten WSe_2 -Probe zeigt eine Abnahme von τ_{PL} von mehr als einer Größenordnung durch die Verkapselung in hBN.

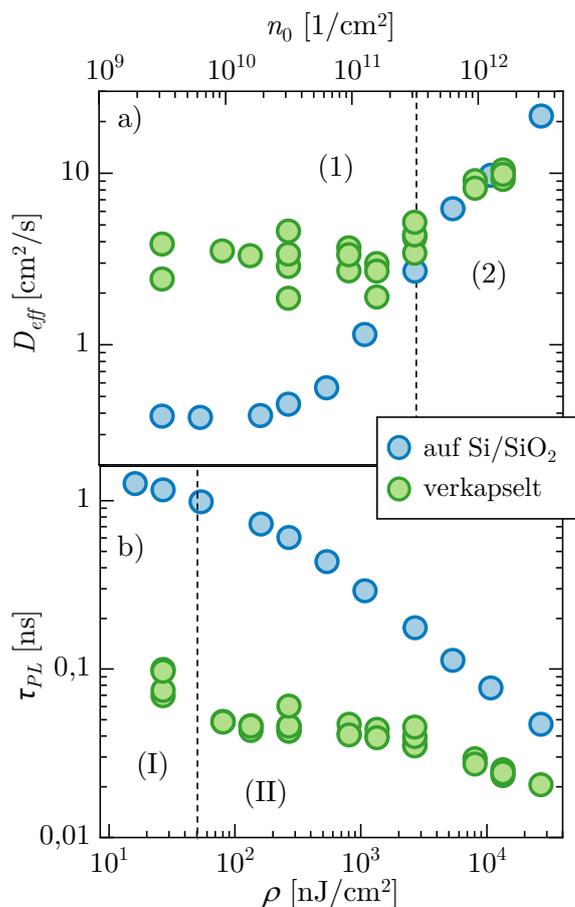


Abb. 6.11: (a) Effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} aller untersuchten verkapselten WSe_2 -Monolagen in Abhängigkeit der injizierten Exzitonendichte n_0 (obere Skala), sowie der eingestrahlten Energiedichte pro Puls ρ (Skala unterhalb von (b)) in doppeltlogarithmischer Darstellung. Die in blau eingezeichnete Mustermessreihe von WSe_2 auf SiO_2/Si bietet einen direkt Eindruck des Einflusses der Verkapselung. (b) PL-Zerfallszeiten τ_{PL} der Messungen aus (a) in doppeltlogarithmischer Darstellung.

Bereich niedriger Anregungsdichte

Der Bereich konstanten Verlaufs von D_{eff} innerhalb der ersten 10^{11} cm^{-2} wird nachfolgend, analog zum Bereich niedriger Anregungsdichte bei verkapselten WS₂, als Bereich niedriger Anregungsdichte bezeichnet und ist in Abbildung 6.11(a) durch „(1)“ markiert. Der Diffusionskoeffizient lässt sich als Mittelwert der Werte von D_{eff} aus diesem Bereich mit $D = (3,1 \pm 0,7) \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmen. Die somit um etwa eine Größenordnung schnellere Ausbreitung von Exzitonen in verkapselten WS₂-Monolagen wird in Abbildung 6.12(a) veranschaulicht, wo die zeitliche Verbreiterung $\Delta w^2(t)$ der PL für einige Werte der Anregungsdichte aus dem Bereich niedriger Anregungsdichte mit der PL-Verbreiterung einer direkt-exfolierten Probe verglichen werden kann. Mithilfe des Drift-Diffusions-Modells aus Abschnitt 3.1 kann aus dem experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten gemäß Gleichung 3.5 (S.31) eine effektive Beweglichkeit μ_{eff} von $120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ abgeschätzt werden. Die Streuzzeit beträgt, gemäß Gleichung 3.6 (S.31) und unter Annahme einer effektiven Masse von $0,69 \cdot m_0$ [71], $\tau_s = 47 \text{ fs}$.

Im Gegensatz zu WS₂ ist bei verkapseltem WSe₂ keine Abnahme von D_{eff} hin zu höheren bzw. keine Zunahme hin zu niedrigen Anregungsdichten innerhalb des Bereichs niedriger Anregungsdichte zu erkennen. Die Ursache hierfür ist möglicherweise in der relativ schwachen PL-Ausbeute von verkapseltem WSe₂ und der damit verbundenen Schwierigkeit experimentell in den Bereich unterhalb von 10^{10} cm^{-2} vorzudringen zu finden. Sollte sich jedoch durch weitere Messungen ein konstanter Diffusionskoeffizient im Bereich unterhalb von 10^{10} cm^{-2} bestätigen, ist die im Falle von WS₂ angeführte Annahme einer bevorzugten Formation freier Elektron-Loch-Paare bei niedriger Anregungsdichte relativiert, da die Bindungsenergie der 1s-Exzitonen in beiden verkapselten Materialien einen ähnlichen Wert aufweist [20, 188].

Hinsichtlich der anfänglichen PL-Zerfallszeiten ist im Bereich niedriger Anregungsdichte eine ähnliche Anregungsdichte-Abhängigkeit zu erkennen, wie bei verkapseltem WS₂. Hier besteht ein weitestgehend konstanter Bereich mit $\tau_{PL} \approx 45 \text{ ps}$ zwischen mehreren 10 nJ cm^{-2} und etwa $1 \times 10^3 \text{ nJ cm}^{-2}$. Hin zu niedrigen Anregungsdichten, bei wenigen 10 nJ cm^{-2} , zeichnet sich indes eine Anhebung von τ_{PL} auf bis zu 100 ps ab. Wie bereits bei verkapseltem WS₂ diskutiert, könnte auch hier eine mögliche Entropie-Ionisation der Exzitonen zu einer bevorzugten Formation von freien Elektron-Loch-Paaren führen. Ein Fitten der zeitaufgelösten PL im Bereich weitestgehender konstanter Zerfallszeiten gemäß Gleichung 4.27 (S.78) liefert eine monomolekulare Zerfallszeit im Bereich von 65 ps , sodass sich darauf aufbauend für verkapselte WSe₂-Monolagen eine Diffusionslänge von 280 nm abschätzen lässt.

Der deutlich schnellere Zerfall der Exzitonenpopulation in verkapseltem gegenüber direkt exfoliertem WSe₂ wird in Abbildung 6.12(b) für zwei beispielhafte TRPL-Messungen im

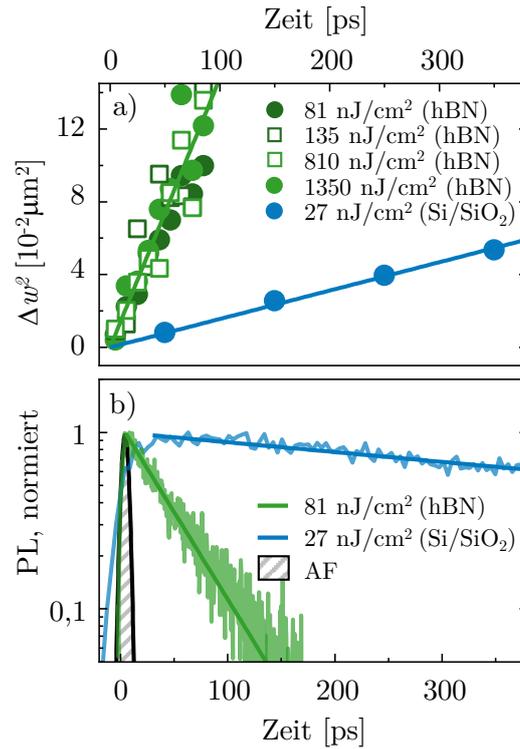


Abb. 6.12: (a) Relative Verbreiterung der Quadrate der PL-Profilbreite Δw^2 in Abhängigkeit der Zeit für eine Messung aus dem Bereich niedriger Anregungsdichte von verkapseltem WS₂ sowie von WSe₂ auf SiO₂/Si zum direkten Vergleich. (b) Normierte, räumlich integrierte PL in Abhängigkeit der Zeit aus dem Bereich niedriger Anregungsdichte von verkapseltem WSe₂ sowie von WSe₂ auf SiO₂/Si zum direkten Vergleich. Die Apparatefunktion AF illustriert das zeitliche Auflösungsvermögen der dargestellten Messungen.

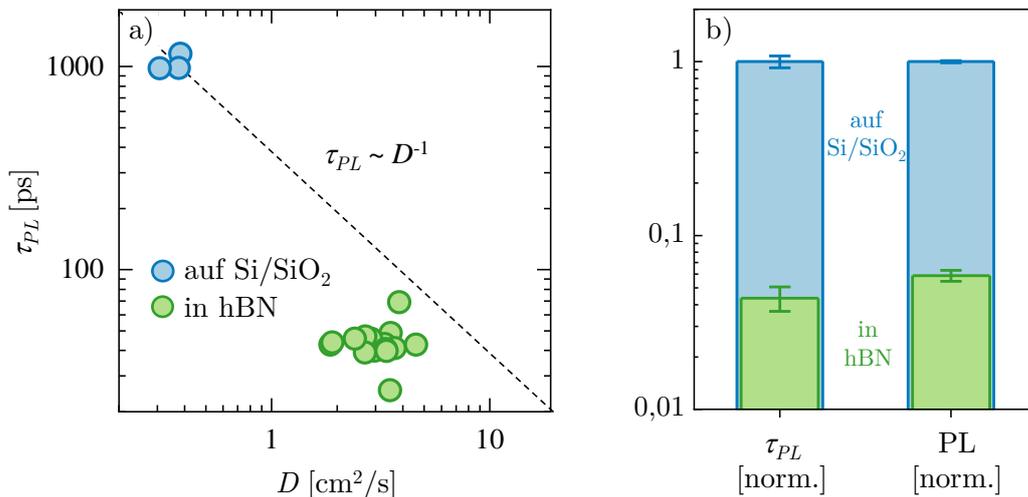


Abb. 6.13: (a) PL-Zerfallszeiten τ_{PL} in Abhängigkeit der zugehörigen Diffusionskoeffizienten aus dem Bereich niedriger Anregungsdichte der Anregungsdichte für direkt-exfolierte und verkapselte WSe₂-Monolagen in doppeltlogarithmischer Darstellung. Die schwarze-gestrichelte Linie deutet eine leichte Abweichung der dargestellten Messwerte von der zuvor bei WS₂ beobachteten, antiproportionalen Abhängigkeit an. (b) Mittelwerte der PL-Zerfallszeiten sowie der PL pro Anregungsleistung für die Messungen aus (a) normiert auf die Mittelwerte der direkt-exfolierten WSe₂-Monolagen auf einer logarithmischen Skala.

Bereich niedriger Anregungsdichte illustriert. Auch hier bietet die Gegenüberstellung von Abbildung 6.12(a) und Abbildung 6.12(b) einen guten Eindruck von der Korrelation zwischen schnellerer Verbreiterung und schnellerem Zerfall der Exzitonenpopulation nach Verkapselung von WSe₂-Monolagen in hBN. Diese Korrelation wird in Abbildung 6.13(a) veranschaulicht, indem die erhaltenen Messwerte der PL-Zerfallszeiten τ_{PL} und der Diffusionskoeffizienten D aus dem Bereich niedriger Anregungsdichte der verkapselten sowie der direkt-exfolierten Proben auf einer doppellogarithmischen Skala übereinander aufgetragen werden. Die gestrichelte Hilfslinie deutet die vom Modell Diffusions-bedingter, nicht-strahlender Fallenrekombination von Exzitonen aus Abschnitt 3.4 vorhergesagte Kausalität zwischen Ausbreitung und Zerfall an. Zwar lässt sich quantitativ eine leichte Abweichung der hier dargestellten Datenlage von einer antiproportionalen Abhängigkeit erkennen, dennoch ist grundsätzlich ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Darüber hinaus wird in Abbildung 6.13(b) deutlich, dass die Abnahme der Zeit-integrierten Gesamt-PL auf etwa 6 % bei Verkapselung der WSe₂-Monolage im Wesentlichen auf die Abnahme der PL-Zerfallszeit zurückzuführen ist. Es ist daher auch im Falle von WSe₂ festzustellen, dass die Verkapselung zu einer Zunahme der nicht-strahlenden Defektrekombination führt, welche wiederum in Zusammenhang mit einer erhöhten Exzitonenbeweglichkeit steht.

Bereich erhöhter Anregungsdichte

Der Bereich erhöhter Anregungsdichte ist charakterisiert durch einen Anstieg des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} oberhalb von $0,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ auf Werte von bis zu $10 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei etwa $1,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Wie in Abbildung 6.14(a) zu erkennen ist, bedeutet die Verkapselung von WSe₂-Monolagen etwa eine Halbierung der Steigung des Anregungsdichte-abhängigen effektiven Diffusionskoeffizienten und zeigt somit einen um zwei Größenordnungen kleineren Effekt als bei WS₂. Die Halbierung der Steigung lässt zwar einen kleineren Auger-Koeffizienten erwarten als bei den direkt-exfolierten WSe₂-Proben, diese sollten sich jedoch in der selben Größenordnung befinden. Wie aus Abbildung 6.14(b) ersichtlich wird, zeigt die Zeit-integrierte PL einen mit zunehmender Anregungsdichte abflachenden Verlauf, sodass auch im Falle von verkapseltem WSe₂ die notwendige Bedingung für die Feststellung von Auger-Streuprozessen erfüllt ist. Der mit eingezeichnete Fit gemäß Gleichung 4.31 (S.82) resultiert in einem Auger-Koeffizienten von $R_A = 0,022 \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Auftragung der dichteabhängigen anfänglichen Zerfallsraten r_{daz} über die Anregungsdichte in Abbildung 6.14(a) liefert über eine lineare Anpassung gemäß Gleichung 4.33 (S.84) mit $R_A = 0,018 \text{ cm}^2/\text{s}$ ein ähnliches Resultat. Die Verkapselung von WSe₂ führt somit zu einer Reduktion des Auger-Koeffizienten um einen Faktor von etwa 2,5.

Es ist also festzuhalten, dass die Verkapselung und die damit verbundene Homogenisierung der Monolagen-Umgebung bei beiden Wolfram-basierten TMDC-Materialien zu einer

deutlichen Erhöhung der effektiven Exzitonenbeweglichkeit führt. Da die relative Unterdrückung von Auger-Streuung sich jedoch um etwa zwei Größenordnungen unterscheidet, ist die Ursache für die hohe Unterdrückung in verkapseltem WS₂ wahrscheinlich nicht auf die Homogenisierung der Umgebung zurückzuführen, sondern vielmehr auf die bereits am Ende von Abschnitt 6.1 diskutierte Renormierung der Bandstruktur durch die Verkapselung in hBN, welche die günstigen energetischen Resonanzbedingung für Auger-Steuerung von WS₂ auf SiO₂/Si aufzulösen scheint.

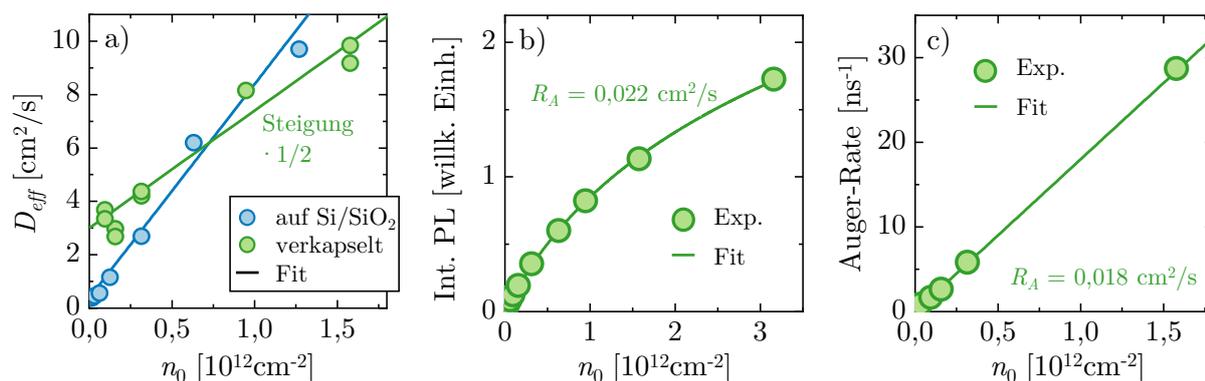


Abb. 6.14: (a) Effektive Diffusionskoeffizienten der verkapselten WSe₂-Monolagen sowie einer Messreihe von WSe₂ auf SiO₂/Si in Abhängigkeit der injizierten Exzitondichte n_0 , zusammen mit den linearen Fits zur Bestimmung der jeweiligen Steigung von D_{eff} . (b) Zeit-integrierte PL einer TRPL-Messreihe an verkapseltem WS₂ in Abhängigkeit von n_0 , inklusive Fit nach Gleichung 4.30. (c) Bestimmung des Auger-Koeffizienten R_A von verkapseltem WS₂ über die Auftragung der dichteabhängigen anfänglichen Zerfallsrate r_{daz} in Abhängigkeit von n_0 aus der Steigung der linearen Anpassung gemäß Gleichung 4.33.

Wie bei WS₂ zeichnet sich auch bei den verkapseltem WSe₂-Proben keine Ringbildung in der Exzitonenpopulation ab. Das durch die höhere monomolekulare Zerfallszeit bedingte größere Zeitfenster in Kombination mit dem mehr als doppelt so hohen Auger-Koeffizienten von verkapseltem WSe₂ führt prinzipiell gegenüber verkapseltem WS₂ zu einer höheren Wahrscheinlichkeit eine Ringbildung beobachten zu können. Eine Interpolation des in Abbildung 5.21(b) (S.118) dargestellten Verlaufs hin zu Auger-Koeffizienten im Bereich von $0,018 \text{ cm}^2/\text{s}$ würde jedoch Anregungsdichten jenseits von 10^{13} cm^{-2} fordern, um bei einer Zeit von etwa 150 ps einen Übergang eines abgeflachten PL-Profiles in eine Ringform wahrnehmen zu können. Anregungsdichten im Bereich von 10^{13} cm^{-2} führen bei den untersuchten Proben jedoch zu irreversiblen Probenschädigungen und befinden sich außerdem in der Größenordnung, in welcher der sogenannte Mott-Übergang zu einer Auflösung der exzitonen Bindung zwischen den generierten Elektron-Loch-Paaren führt.

6.3 Verkapselte MoSe₂-Monolagen

Bereits in Abschnitt 5.3 konnte nachgewiesen werden, dass direkt exfolierte MoSe₂-Monolagen im Wesentlichen die gleichen Charakteristika hinsichtlich der exzitonischen Ausbreitung und des exzitonischen Zerfalls wie ihre Wolfram-basierten Verwandten innerhalb der TMDC-Familie besitzen. Die schwache PL-Ausbeute der untersuchten MoSe₂-Proben erschwerte jedoch eine sichere Auswertung, insbesondere im Bereich niedriger Anregungsdichte. Die bisher im Rahmen dieser Arbeit bei verkapselten TMDC-Monolagen zu beobachtende Effektivierung nicht-strahlender Defektrekombination lässt für die nachfolgende Präsentation der TRPL-Messergebnisse von verkapselten MoSe₂-Monolagen eine begrenzte Zugänglichkeit der zugrundeliegenden exzitonischen Dynamiken erwarten. Mithilfe der Charakterisierungsmethode aus Abschnitt 4.3.2 konnten sechs Bereiche hochgradiger Umgebungshomogenität auf drei verschiedenen Proben identifiziert werden.

Abbildung 6.15(a)-(c) zeigt räumlich aufgelöste Streak-Kamerabilder für drei verschiedene Anregungsdichten im Bereich zwischen 1350 und 27 000 nJ cm⁻² einer TRPL-Messreihe an einer verkapselten MoSe₂-Monolage. Besonders auffällig ist ein sehr schneller Zerfall innerhalb der ersten 10 ps und eine allgemein sehr schwache PL-Ausbeute. Der schnelle Zerfall wird in Abbildung 6.15(d) veranschaulicht, wo die normierte räumlich integrierte PL in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Anregungsdichten im Bereich zwischen 270 und 27 000 nJ cm⁻² dargestellt wird. Es ist zu erkennen, dass die Verläufe in ihrer Zerfalls-

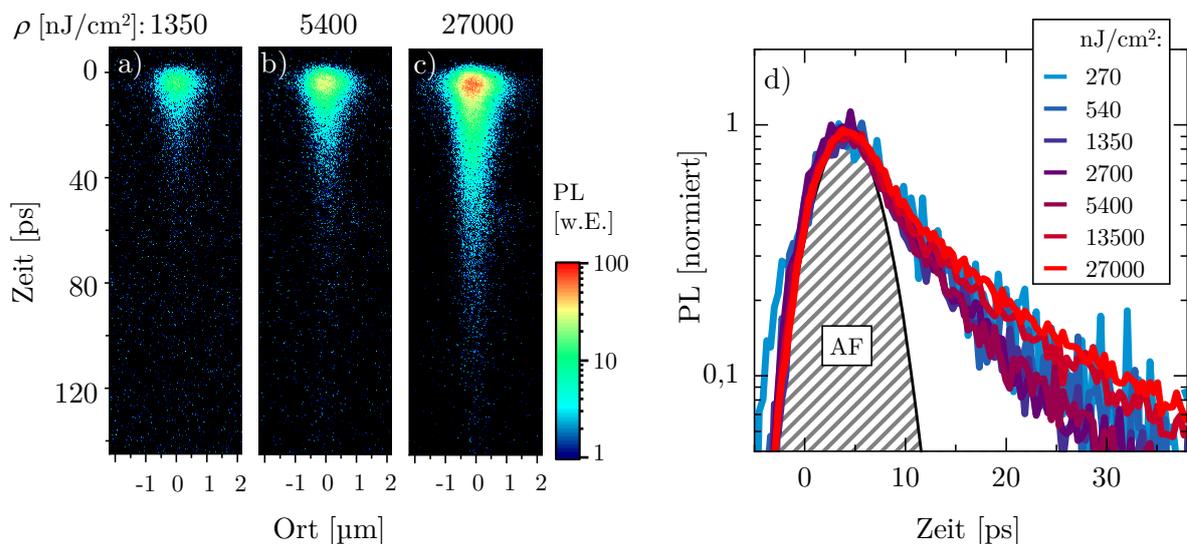


Abb. 6.15: (a)–(c) Räumlich und zeitlich aufgelöste Streak-Kamerabilder der aufgenommenen PL-Intensität einer verkapselten MoSe₂-Monolage für injizierte Energiedichten pro Puls von 1350, 5400 bzw. 27 000 nJ cm⁻². (d) Normierte, räumlich integrierte PL in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Anregungsdichten einer TRPL-Messreihe an einer verkapselten MoSe₂-Monolage in einfachlogarithmischer Darstellung. Mit eingezeichnet ist die Apparatfunktion AF in Form einer Gaußfunktion zur Darstellung der minimal möglichen Zeitauflösung von etwa 6 ps.

dynamik trotz einer betrachteten Bandbreite der Anregungsdichte von zwei Größenordnung praktisch identisch sind. Ein Vergleich der dargestellten Verläufe mit der ebenfalls eingezeichneten Gauß-förmigen Apparatefunktion AF, welche mit einer Halbwertsbreite von 6 ps die untere Grenze der Zeitaufösung des Messsystems vorgibt, offenbart, dass der beobachtete anfängliche PL-Zerfall im Wesentlichen durch die Zeitaufösung begrenzt wird. Es ist daher anzunehmen, dass die tatsächliche Zerfallszeit von verkapseltem MoSe₂ im Bereich von $\tau_{PL} < 1$ ps liegt und die zugrundeliegende Zerfallsdynamik somit für die verwendete Messtechnik experimentell nicht zugänglich ist. Wie in Abbildung 6.15(d) außerdem zu erkennen ist, zeichnet sich jenseits der ersten 10 ps schließlich ein langsamerer Zerfall im Picosekunden-Bereich an.

Das zeitliche Auflösungsvermögen des Messsystems limitiert auch die minimale zeitliche Schrittweite bei der Betrachtung der Verbreiterung der räumlich aufgelösten PL-Profile. Abbildung 6.16(a) zeigt die relative Änderung der Verbreiterung Δw^2 in Abhängigkeit der Zeit für drei verschiedene Anregungsdichte aus der in Abbildung 6.15(d) präsentierten Messreihe. Hierbei ist anzumerken, dass die schwache PL-Ausbeute in Kombination mit dem kleinen Zeitfenster der PL-Lebensdauer eine deutlich unsicherere Datenlage erzeugt, als bei den untersuchten verkapselten Proben der Wolfram-basierten TMDC-Materialien. Dies äußert sich in Abbildung 6.16(a) beispielsweise durch die relativ große Abweichung der 1350 nJ cm⁻²-Messung von einem hypothetischen, linearen Verlauf, wie er etwa durch die grau gestrichelten Hilfslinien angedeutet wird. Für höhere Anregungsdichten lässt sich sogar eine, im Rahmen der Annahme diffusiver Ausbreitung, physikalisch fragwürdige Abnahme der PL-Profilbreiten beobachten. Theoretische Modelle implizieren zwar die grundsätzliche Möglichkeit einer abnehmenden PL-Profilverbreiterung in TMDC-Monolagen auf Grundlage von Inter- und Intravalley-Streuprozessen, die Beobachtbarkeit ei-

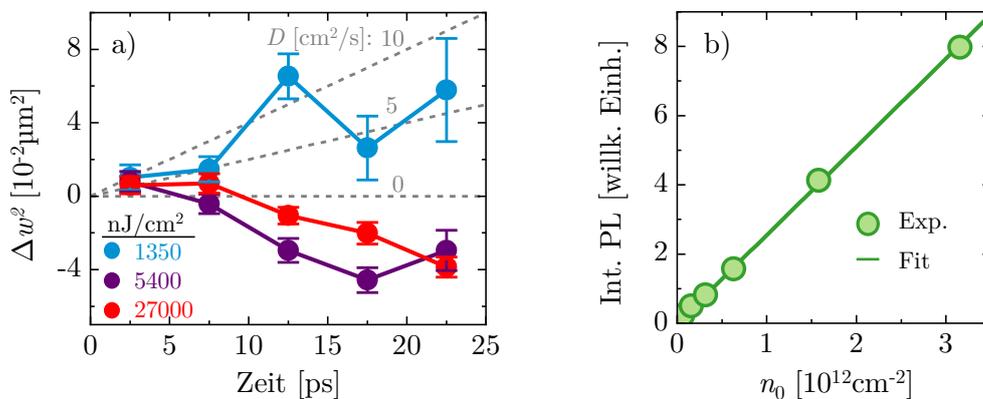


Abb. 6.16: (a) Änderung der relativen Quadrate der PL-Profilbreite Δw^2 mit der Zeit für drei verschiedene Anregungsdichten einer Messreihe an verkapseltem MoSe₂. Die drei mit eingezeichneten, grau gestrichelten Hilfslinien beschreiben eine theoretische Verbreiterung für Diffusionskoeffizienten D von 0, 5 bzw. 10 cm²/s. (b) Zeit-integrierte Gesamt-PL in Abhängigkeit der injizierten Exzitonendichte n_0 einer verkapselten MoSe₂-Monolage.

ner sogenannten negativen Diffusion wird jedoch auf kryogenen Bedingungen beschränkt [191]. Stattdessen ist anzunehmen, dass nach dem zuvor bereits diskutierten, anfänglich sehr schnellen Zerfall der weitere Verlauf der Zeit-aufgelösten PL durch einen zweiten langlebigeren Zerfallsprozess dominiert wird, in dessen Gegenwart Diffusion erfolgreich unterdrückt wird. Dass zumindest zwei Zerfallsprozesse vorzufinden sind, verdeutlicht der nicht-monoexponentielle Verlauf der zeitaufgelösten PL für sämtliche in Abbildung 6.15(d) dargestellten Anregungsdichten.

Auger-Rekombination spielt jedoch, in Anbetracht des sehr schnellen PL-Zerfalls bei verkapselten MoSe₂-Monolagen, keine Rolle hinsichtlich der beobachteten Zerfallsprozesse. Dies wird deutlich beim Auftragen der Zeit-integrierten Gesamt-PL über die injizierte Exzitonendichte n_0 . Wie in Abbildung 6.16(b) zu erkennen ist, besteht dabei keine für Auger-Rekombination typische Abflachung hin zu hohen Exzitonendichten, sondern eine durchgängig lineare Zunahme der Gesamt-PL. Die Abschätzung eines Auger-Koeffizienten R_A gemäß $R_A n_0 \ll \tau^{-1}$ unter Verwendung von $n_0 = 3,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ als experimentell höchste injizierte Exzitonendichte sowie $\tau \approx 1 \text{ ps}$ liefert mit $R_A \ll 0,3 \text{ cm}^2/\text{s}$ keinen signifikanten Erkenntnisgewinn.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Verkapselung von MoSe₂-Monolagen in hBN über eine hohe Zunahme nicht-strahlender Defektrekombination zu einer starken Unterdrückung von strahlender Rekombination führt. Der daraus resultierende anfängliche PL-Zerfalls im Subpicosekunden-Bereich und der daran anschließende Zerfall im Bereich weniger Picosekunden verhindert eine Auflösung des exzitonischen Ausbreitungsverhaltens unter Berücksichtigung des verwendeten TRPL-Messsystems. Die bei den Wolfram-basierten TMDC-Monolagen beobachtete Korrelation zwischen Zerfallszeit und Diffusion bei Verkapselung in hBN, würde bei einer Übertragbarkeit auf MoSe₂ eine sehr hohe Exzitonbeweglichkeit vermuten lassen. Zur Auflösung der diffusiven Ausbreitung bedarf als allerdings anderer Messmethoden, welche ein zeitliches Auflösungsvermögen im Subpicosekunden-Bereich erlauben.

6.4 Zusammenfassung des Einflusses einer homogenen Umgebung

Dieser Abschnitt soll einen kurzen Überblick der im Rahmen dieses Kapitels erhaltenen Erkenntnisse über die Auswirkungen der Unterdrückung von Unordnung in unmittelbarer Umgebung von TMDC-Monolagen auf das Ausbreitungsverhalten von Exzitonen verschaffen.

Eine Quantifizierung dieser Auswirkungen bietet Tabelle 6.1, welche die berechneten Mittelwerte des Diffusionskoeffizienten D , der PL-Zerfallszeit τ_{PL} und des Auger-Koeffizienten R_A für die direkt-exfolierten sowie die verkapselten Proben der drei untersuchten TMDC-Materialien WS_2 , WSe_2 und MoSe_2 enthält. Die prozentuale Änderung eines Koeffizienten gegenüber dem Referenzkoeffizienten der direkt-exfolierten Monolage auf SiO_2/Si des jeweiligen TMDC-Materials ist unterhalb des zugehörigen absoluten Wertes angegeben.

Material	Probensorte	D cm ² /s	τ_{PL} ps	R_A cm ² /s
WS_2	auf SiO_2/Si	$0,36 \pm 0,06$ (100 %)	440 ± 56 (100 %)	$0,7 \pm 0,1$ (100 %)
	freistehend	$0,28 \pm 0,05$ (78 %)	740 ± 110 (170 %)	$0,13 \pm 0,03$ (19 %)
	verkapselt	$6,5 \pm 1,0$ (1800 %) $2,6 \pm 1,2$ (720 %)	$17,4 \pm 2,1$ (4,0 %)	$0,007 \pm 0,002$ (1,0 %)
WSe_2	auf SiO_2/Si	$0,36 \pm 0,04$ (100 %)	1040 ± 82 (100 %)	$0,05 \pm 0,01$ (100 %)
	verkapselt	$3,1 \pm 0,7$ (860 %)	$43,3 \pm 2,8$ (4,1 %)	$0,020 \pm 0,004$ (40 %)
MoSe_2	auf SiO_2/Si	$0,5 \pm 0,3$ (100 %)	≥ 350 (100 %)	$0,08 \pm 0,02$ (100 %)
	verkapselt	-	≤ 1 ($\leq 0,2$ %)	-

Tab. 6.1: Mittelwerte samt Standardabweichung des experimentell erhaltenen Diffusionskoeffizienten D , der PL-Zerfallszeit τ_{PL} und des Auger-Koeffizienten R_A für die direkt exfolierten sowie die verkapselten Proben der drei im Rahmen dieser Arbeit untersuchten TMDC-Materialien WS_2 , WSe_2 und MoSe_2 . Die prozentuale Änderung eines Koeffizienten gegenüber dem Referenzkoeffizienten der direkt exfolierten Monolage auf SiO_2/Si des jeweiligen TMDC-Materials ist unterhalb des zugehörigen absoluten Wertes angegeben.

Zusammenfassend lassen sich folgende Auswirkungen der Verkapselung auf die Ausbreitungs- und Rekombinationsdynamik der generierten Exzitonen herausstellen: Für die Wolf-

ram-basierten TMDCs führt die Verkapselung zu einer Erhöhung der Effizienz der Diffusion um etwa einer Größenordnung. Bemerkenswert ist, dass die experimentell bestimmte Diffusion mit Werten zwischen 2,6 und 6,5 cm²/s tendentiell höher ist, als theoretisch durch die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Modelle mit einem Wert von $D \approx 2$ cm²/s vorhergesagt. Eine korrekte theoretische Beschreibung der effektiven Diffusion in Verbindung mit der bei verkapseltem WS₂ zu beobachtenden Abnahme von D bei Erhöhung der Anregungsdichte von 6,5 cm²/s auf 2,6 cm²/s fordert ein komplexeres theoretisches Modell, welches sowohl die jeweilige Bandstruktur und die damit verknüpfte Zustandsbesetzung als auch mögliche Änderungen bei der Formation von Exzitonen hin zu niedrigen Anregungsdichten berücksichtigt.

Neben effektiverer Diffusion führt die Verkapselung zu einem gleichermaßen schnelleren Zerfall der Exzitonenpopulation. Wie in Tabelle 6.1 zu erkennen ist, verringert sich bei beiden Wolfram-basierten TMDCs die mit der Zerfallszeit τ_{PL} beschriebene Lebensdauer der Exzitonenpopulation infolge der Verkapselung auf etwa 4% gegenüber der Lebensdauer direkt-exfolierter Monolagen. Über das in Abschnitt 3.4 vorgestellte analytische Modell diffusiver Ausbreitung in der Gegenwart von Defekten endlicher Größe konnte die Beobachtung des schnellen Zerfalls mit der effektiveren Diffusion qualitativ erfolgreich verknüpft werden.

Desweiteren wird eine gewisse Unterdrückung der mit Auger-Streuung in Verbindung stehenden Phänomene des Anstiegs des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} sowie einer Abnahme der anfänglichen PL-Zerfallszeit τ_{PL} hin zu hohen Anregungsdichten beobachtet. Wie Anhand der experimentell bestimmten Werte von R_A in Tabelle 6.1 zu erkennen ist, ist das Ausmaß der Unterdrückung jedoch mit zwei Größenordnungen bei WS₂ gegenüber einer halben Größenordnung bei WSe₂ weniger auf die Unterdrückung von Unordnung zurückzuführen, sondern vermutlich auf Eliminierung günstiger Resonanzbedingungen für Auger-Streuung in der Bandstruktur direkt-exfolierter WS₂ durch die Verkapselung in hBN.

Im Gegensatz zu den direkt-exfolierten Proben zeichnet sich bei den verkapselten TMDC-Monolagen keine Ringbildung in der PL-Emission bei hohen Anregungsdichten ab. Die Beobachtbarkeit dieses Phänomens wird durch den schnellen PL-Zerfall in Kombination mit der Unterdrückung von Auger-Streuung stark eingeschränkt bis verhindert.

Eine Untersuchung verkapselter MoSe₂-Monolagen mittels des verwendeten TRPL-Messsystems scheitert weitestgehend an der schwachen PL-Ausbeute und dem sehr schnellen PL-Zerfall innerhalb der ersten Picosekunde. Die Abnahme der PL-Zerfallszeit von $\tau_{PL} \geq 350$ auf $\tau_{PL} \leq 1$ bei Verkapselung der Monolage deutet entweder, entsprechend des Defektmodells aus Abschnitt 3.4, auf eine hohe exzitronische Beweglichkeit oder aber auf eine während des Verkapselungsprozesses in die Probe injizierte, hohe Defektdichte hin, in dessen Folge ein effektiver nicht-strahlender Rekombinationskanal geschaffen wird.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war eine umfassende Untersuchung der Ausbreitungs- und Rekombinationsdynamik von optisch angeregten Exzitonen in atomar dicken Monolagen der drei repräsentativen TMDC-Materialien WS_2 , WSe_2 sowie MoSe_2 unter Umgebungsbedingungen. Diese Exzitonen repräsentieren im betrachteten Materialsystem grundlegende optische Anregungen, welche in der Lage sind sowohl Energie als auch Information in Form von Spin und Valley zu transportieren. Um einen Zugang zur Transportfähigkeit der ladungsneutralen Exzitonen zu ermöglichen, lag der Fokus dieser Arbeit auf der Auflösung der diffusiven Ausbreitung von Exzitonen. Die Bestimmung der Diffusivität von Exzitonen erlaubt wiederum Rückschlüsse auf ihre Bewegung in externen Potentialen.

Die effektive Kopplung von Licht an Exzitonen in Kombination mit der Dominanz von A-Exzitonen in der Photolumineszenz von TMDC-Monolagen bei Raumtemperatur begründete die Technik der Zeitlich Aufgelösten Photolumineszenz (TRPL)-Mikroskopie als Messmethode der Wahl zur Auflösung der exzitonischen Dynamiken. Hierbei werden Exzitonen zunächst durch einen Laserpuls mit einer Photonenenergie oberhalb der optischen Bandlücke generiert. Die Exzitonen breiten sich anschließend unter einer Vielzahl von Streuprozessen diffusiv innerhalb der beiden räumlichen Dimensionen der Monolage aus, bis ein kleiner Anteil der injizierten Exzitonen nach einer gewissen Zeit und mit einer gewissen Entfernung vom Ort der Injektion strahlend rekombiniert. Durch Abbildung des dabei emittierten Lichts auf einen Streak-Kamera-Detektor ließ sich, nach einer ausreichenden Anzahl von Laserpulsen, schließlich eine direkte Abbildung der räumlichen und zeitlichen Entwicklung der injizierten Exzitonenpopulation gewinnen. Die in Abschnitt 4.4.2 beschriebenen, sorgfältig durchgeführten Kalibrierungsschritte ermöglichten eine zeitliche Auflösung exzitonischer Dynamiken im Bereich weniger Picosekunden sowie einer effektiven Empfindlichkeit auf die Änderung des räumlichen Populationsprofils von wenigen 10 Nanometern. Die Anzahl der bei einem einzelnen Laserpuls injizierten Exzitonen kann über die genaue Einstellung der Anregungslaserleistung kontrolliert werden, sodass Dichte-aktivierte Vielteilcheneffekte gezielt provoziert oder unterdrückt

werden konnten. TRPL-Messreihen unter Variation der Anregungsdichte stellten daher den Kern der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen. Die Präsentation der Messergebnisse wurde in zwei separate Teile gegliedert:

Der erste Teil befasste sich mit dem Ausbreitungsverhalten von Exzitonen in *direkt-exfolierten* TMDC-Monolagen. Letztere bieten den Vorteil einer einfachen Herstellung sowie schnellen Charakterisierung und repräsentierten zum anfänglichen Zeitpunkt dieser Arbeit das bis dahin am gründlichsten untersuchte System. Die Kontaktfläche zur Umgebungsluft führt jedoch zu einer unkontrollierbaren Ansammlung verschiedener Adsorbate an der Grenzfläche der Monolage und damit zu einer Fluktuation der externen dielektrischen Permittivität, mit starkem Einfluss auf die exzitonischen Zustände. Gemeinsam mit der Oberflächenrauigkeit und der möglicherweise vorliegenden Dotierung des Substrats auf der anderen Seite der Monolage besteht somit ein von Unordnung geprägtes Probensystem. Um den Einfluss des Substrats auf das Ausbreitungsverhalten der Exzitonen zu eliminieren, wurden im Falle von WS₂ zusätzlich freistehende Proben hergestellt, welche über in SiN-Membranen geschnittene Löcher positioniert wurden.

Wie sich herausstellte, konnten die für alle untersuchten TMDC-Materialien qualitativ ähnlichen experimentellen Beobachtungen im Wesentlichen sehr gut mit dem in Abschnitt 3.2 vorgestellten Auger-Diffusionsmodell erklärt werden. Die Messergebnisse konnten durch die Implementierung einer numerischen Lösung im Rahmen einer mithilfe der Software Matlab programmierten Applikation erfolgreich reproduziert werden. In Hinblick auf die Anregungsdichte-Abhängigkeit der aus der räumlichen PL-Profilverbreiterung extrahierten effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} ließ sich die experimentell beobachtete Ausbreitungs- und Rekombinationdynamik der Exzitonen in zwei Bereiche einteilen:

Der sogenannte *Bereich niedriger Anregungsdichte* ließ sich durch eine analytische Lösung der linearen Diffusionsgleichung unter Vernachlässigung Dichte-aktivierter Effekte beschreiben. Über die Interpolation $D = D_{eff}(n_0 \rightarrow 0)$, wobei n_0 der injizierten Exzitonendichte entspricht, konnte für alle untersuchten TMDC-Materialien ein Diffusionskoeffizient D im Bereich zwischen 0,3 und 0,5 cm²/s bestimmt werden. Bemerkenswert ist hierbei, dass sowohl die Wahl des TMDC-Material, als auch die Anwesenheit des SiO₂/Si-Substrats, nur einen geringen Effekt auf die effektive Beweglichkeit der Exzitonen hat, welche im Falle der direkt-exfolierten TMDC-Monolagen in der Größenordnung von 10 cm²/Vs liegt. Die zeitliche Entwicklung der Exzitonpopulation ist im Bereich niedriger Anregungsdichte durch einen monoexponentiellen Zerfall geprägt. Abhängig vom betrachteten Material konnten monomolekulare Zerfallszeiten τ im Bereich zwischen 0,4 und 1,5 ns bestimmt werden.

Der sogenannte *Bereich erhöhter Anregungsdichte* wird durch einen Anstieg von D_{eff} auf Werte von bis zu 50 cm²/s dominiert. Gleichzeitig ist ein Abfallen der ermittelten anfänglichen Zerfallszeit bis auf wenige 10 Picosekunden zu beobachten. Beide Phänomene konn-

ten im Rahmen des Auger-Diffusionsmodells auf das Auftreten von Auger-Streuprozessen zurückgeführt werden, welche bei Erhöhung der Anregungsdichte als anfänglich effektiver nicht-strahlender Rekombinationskanal wirken. Die eingangs hohe Exzitonendichte im Zentrum der Gauß-förmigen Exzitonpopulation bewirkt eine schnelle Abflachung des räumlichen Profils und führt somit zu einer zusätzlichen effektiven Verbreiterung mit der Zeit. Aus dem Anregungsdichte-abhängigen anfänglichen Zerfall des PL-Signals ließen sich Material-spezifische Auger-Koeffizienten R_A im Bereich zwischen $0,05 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $0,7 \text{ cm}^2/\text{s}$ extrahieren.

Bei hohen Anregungsdichten entwickelte sich das PL-Profil über die Abflachung im Profilzentrum hinaus in eine Ringform. Hierbei handelt es sich um ein Phänomen, welches mithilfe des Auger-Diffusionsmodells nicht reproduzierbar ist, aber im Falle ausreichend hoher Anregungsdichte bei allen direkt-exfolierten Proben zu beobachten war. Für eine theoretische Reproduktion der exzitonischen Ringbildung bedarf es eines Informations-zwischenspeichers, welcher der Exzitonpopulation, bildlich gesprochen, zu jedem Zeitpunkt Informationen über die eingangs injizierte Dichte und der anschließenden zeitliche und räumlichen Entwicklung der Population bereithält. Als möglicher Zwischenspeicher wurde das phononische System sowie das daran gekoppelte System heißer Exziton diskutiert, da nach jedem Auger-Streuprozess das energetisch angehobene Exziton anschließend unter Emission einer Kaskade von Phononen in energetisch niedrigere Zustände relaxiert und diese Phononen prinzipiell wieder mit den Exziton in Wechselwirkung treten können. So konnte die Ringbildung in einem mikroskopischen Modell aus einer kooperativen Arbeit von *Perea-Causín et al.* [45] auf einen Seebeck-Effekt heißer Exziton zurückgeführt werden. Auch in einem analytischen Ansatz aus einer Arbeit von *Mikhail Glazov* [182] konnte die Ringbildung erfolgreich durch die Wechselwirkung von Exziton mit heißen, sich außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts befindlichen Phononen reproduziert werden. Für eine experimentelle Überprüfung dieser Ansätze werden Temperatur-abhängige TRPL-Messreihen vorgeschlagen, da die Eigenschaften der Phononen, wie beispielsweise ihre Lebensdauer, stark von der herrschenden Temperatur des Kristallgitters anhängen und somit auch ein Einfluss auf das Ausbreitungsverhalten der Exziton zu erwarten wäre. Tatsächlich ließ sich aber bereits im Rahmen dieser Arbeit eine konsequente Korrelation zwischen Ausmaß der Ringbildung und der Höhe des experimentell bestimmten Auger-Koeffizienten dokumentieren. Die hier präsentierte Fähigkeit über die Kontrolle der Anregungsdichte μm -große, ringförmige Lichtemitter in atomar dicken Materialien zu kreieren, sollte insbesondere in Hinblick auf die Forschungsbereiche Photonik und Polaronik von Interesse sein.

Im zweiten Teil der Ergebnispräsentation dieser Arbeit wurde die Auswirkung einer homogenen Umgebung und die damit verbundene Unterdrückung von Unordnung an den Grenzflächen von TMDC-Monolagen auf das Ausbreitungsverhalten der Exziton un-

tersucht. Dazu wurden zunächst TMDC-Monolagen in dünnen Schichten hexagonalem Bornitrid (hBN) mit atomar flacher Grenzfläche verkapselt. Über Reflexionskontrast-Messungen bei kryogenen Bedingungen konnten Bereiche mit einer Ausdehnung von mehr als $50 \mu\text{m}^2$ identifiziert werden, welche eine vernachlässigbare Unordnung aufweisen und sich somit für TRPL-Messreihen qualifizierten. Im Falle der Wolfram-basierten TMDCs führt die Homogenisierung der Umgebung zu einer Erhöhung der exzitonischen Beweglichkeit um mehr als eine Größenordnung auf Werte zwischen 100 und $260 \text{cm}^2/\text{Vs}$. Interessanterweise befinden sich die zugrundeliegenden, experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten mit Werten zwischen 2,6 und $6,5 \text{cm}^2/\text{s}$ oberhalb der theoretisch vorhergesagten $2 \text{cm}^2/\text{s}$. In Zusammenhang mit der bei verkapseltem WS_2 beobachteten Abnahme des Diffusionskoeffizienten ab einer injizierten Exzitonendichte von etwa $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$, motiviert diese Erkenntnis zur Vorstellung eines komplexeren theoretischen Modells, welches sowohl die jeweilige Bandstruktur und die damit verknüpfte Zustandsbesetzung als auch mögliche Änderungen bei der Formation von Exzitonen hin zu niedrigen Anregungsdichten berücksichtigt.

Die effektive Diffusion wird in Gegenwart einer homogenen Umgebung von einem gleichermaßen schnelleren Zerfall der Exzitonpopulation im Bereich weniger 10 ps begleitet. Beide Phänomene konnten über das in Abschnitt 3.4 vorgestellte Modell diffusionsbedingter, nicht-strahlender Fallenrekombination von Exzitonen qualitativ miteinander verknüpft werden.

Im Falle von WS_2 führte die Verkapselung außerdem zu einer effektiven Unterdrückung von Auger-Streuung und daraus resultierender nicht-linearer Effekte, wie einem schnellen Anstieg des effektiven Diffusionskoeffizienten bei Erhöhung der Anregungsdichte und einer Ringbildung der Exzitonpopulation bei hohen Anregungsdichten. Der experimentell ermittelte Auger-Koeffizient von $R_A = 0,007 \text{cm}^2/\text{s}$ bestätigt einen Rückgang von Auger-Rekombination von zwei Größenordnungen gegenüber direkt-exfolierter WS_2 -Proben. Die Unterdrückung von Auger-Rekombination in verkapseltem WSe_2 fällt jedoch mit einer Abnahme des Auger-Koeffizienten von $0,05 \text{cm}^2/\text{s}$ bei direkt-exfolierten Proben auf etwa $0,02 \text{cm}^2/\text{s}$ deutlich geringer aus. Es ist daher davon auszugehen, dass günstige Resonanzbedingungen für Auger-Streuung bei direkt-exfolierten WS_2 -Monolagen durch die Verkapselung und einer damit verbundenen Renormierung der Bandstruktur aufgrund der neuen dielektrischen Umgebung eliminiert werden. Die Beobachtbarkeit einer prinzipiell auch in verkapselten TMDC-Monolagen möglichen exzitonischen Ringbildung wird höchst wahrscheinlich durch die Unterdrückung von Auger-Streuung in Kombination mit dem, durch den schnellen Zerfall der Exzitonpopulation bedingten, kleinen Lumineszenz-Zeitfenster verhindert.

Zusammenfassend ermöglicht die vorliegende Arbeit einen umfassenden Einblick in das zeitliche und räumliche Verhalten von photogenerierten Exzitonen in atomar dicken Mo-

nolagen der gängigsten TMDC-Materialien. Dem zu Grunde liegt eine ausführliche Erläuterung der Auswertungsmethodik zur Identifizierung und anschließenden Quantifizierung diffusiver Ausbreitung in Gegenwart Dichte-aktivierter Zerfallsmechanismen in zeitaufgelösten Photolumineszenz-Experimenten. Dabei konnte insbesondere die Wichtigkeit der Kontrolle über die Anregungsbedingungen für die eindeutige Bestimmung von Diffusions- und Zerfallsparameter herausgestellt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Erkenntnisse stellen somit eine wichtige Basis für die Interpretation einiger bereits veröffentlichter Transportuntersuchungen in Gegenwart von Verspannung [40] und dielektrischer Gradienten [43, 44] sowie weiterer zukünftiger Transportexperimente dar. So ermöglicht die Verkapselung in hBN durch die Passivierung der Monolagen-Grenzfläche beispielsweise eine stabile Plattform für Temperatur-abhängige TRPL-Messreihen im Vakuum. Die Variation der Temperatur bietet dabei die Möglichkeit die Rolle von Defekten und Phononen bei der diffusiven Ausbreitung von Exzitonen zu beleuchten. Die scharfen spektralen Resonanzen exzitonischer Quasiteilchen bei Temperaturen von wenigen Kelvin versprechen außerdem die Dynamiken energetisch niedrigerer exzitonischer Komplexe wie Trionen und Biexzitonen aufzulösen. Durch eine elektrische Kontaktierung unter Verwendung eines Gates kann gleichzeitig das Ausmaß der Dotierung innerhalb der Monolage kontrolliert werden, sodass eine gezielte Unterdrückung oder Verstärkung des Auftretens exzitonischer Ionen erreicht wird. Eine solche elektrische Kontaktierung bietet darüber hinaus die Möglichkeit den exzitonischen Fluss über die Injektion lokaler elektrischer Potentiale zu manipulieren. Als hierfür besonderes geeignetes Materialsystem erscheinen TMDC-Heterostrukturen, an deren Grenzfläche sich Interlagen-Exzitonen formieren, bei denen Elektron und Loch räumlich voneinander getrennt und somit exzitonische Diffusionslängen im Mikrometerbereich möglich sind [51]. In Kombination mit der hohen thermodynamischen Stabilität und optischen Aktivität der Exzitonen in TMDC-Monolagen bietet dieser Ansatz eine vielversprechende Möglichkeit der Integration zweidimensionaler Halbleitermaterialien in zukünftige, bei Raumtemperatur betreibbare elektro-optische Bauteile.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Y. Cho. “Film Deposition by Molecular-Beam Techniques”. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 8.5 (1971), S31–S38. ISSN: 0022-5355. DOI: 10.1116/1.1316387 (siehe S. 1).
- [2] Harold M. Manasevit. “Single-Crystal Gallium Arsenide on Insulating Substrates”. In: *Applied Physics Letters* 12.4 (1968), S. 156–159. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.1651934 (siehe S. 1).
- [3] R. D. Dupuis und P. D. Dapkus. “Room-temperature operation of Ga(1-x)Al(x)As /GaAs double-heterostructure lasers grown by metalorganic chemical vapor deposition”. In: *Applied Physics Letters* 31.7 (1977), S. 466–468. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.89743 (siehe S. 1).
- [4] R. Dingle, W. Wiegmann und C. H. Henry. “Quantum States of Confined Carriers in Very Thin Al(x)Ga(1-x)As -GaAs- Al(x)Ga(1-x)As Heterostructures”. In: *Physical Review Letters* 33.14 (1974), S. 827–830. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.33.827 (siehe S. 1).
- [5] R. D. Dupuis, P. D. Dapkus, Holonyak, N., Jr., E. A. Rezek und R. Chin. “Room temperature laser operation of quantum-well Ga(1-x)AlxAs-GaAs laser diodes grown by metalorganic chemical vapor deposition”. In: *Applied Physics Letters* 32.5 (1978), S. 295. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.90026 (siehe S. 1).
- [6] K. Fujiwara, N. Tsukada und T. Nakayama. “Observation of free excitons in room temperature photoluminescence of GaAs/AlGaAs single quantum wells”. In: *Applied Physics Letters* 53.8 (1988), S. 675–677. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.99847 (siehe S. 1).
- [7] Federico Capasso, Khalid Mohammed und Alfred Y. Cho. “Resonant Tunneling Through Double Barriers, Perpendicular Quantum Transport Phenomena in Superlattices, and Their Device Applications”. In: *Electronic Structure of Semiconductor Heterojunctions*. Hrsg. von Giorgio Margaritondo. Perspectives in Condensed Matter Physics, A Critical Reprint Series, 0923-1749. Dordrecht: Springer Netherlands, 1988, S. 99–115. ISBN: 978-94-009-3073-5. DOI: 10.1007/978-94-009-3073-5_6 (siehe S. 1).

- [8] B. F. Levine, K. K. Choi, C. G. Bethea, J. Walker und R. J. Malik. “New 10 μm infrared detector using intersubband absorption in resonant tunneling GaAlAs superlattices”. In: *Applied Physics Letters* 50.16 (1987), S. 1092–1094. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.97928 (siehe S. 1).
- [9] K. v. Klitzing, G. Dorda und M. Pepper. “New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance”. In: *Physical Review Letters* 45.6 (1980), S. 494–497. DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.494 (siehe S. 1).
- [10] D. C. Tsui, H. L. Stormer und A. C. Gossard. “Two-Dimensional Magnetotransport in the Extreme Quantum Limit”. In: *Physical Review Letters* 48.22 (1982), S. 1559–1562. DOI: 10.1103/PhysRevLett.48.1559 (siehe S. 1).
- [11] Z.I. Alferov. “The history and future of semiconductor heterostructures”. In: *Semiconductors* 32 (1998), S. 1–14 (siehe S. 1).
- [12] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang und A. A. Firsov. “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”. In: *Science* 306 (2004), S. 666–669. ISSN: 0295-5075. DOI: 10.1126/science.1102896 (siehe S. 2, 12, 48).
- [13] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov und A. K. Geim. “Two-dimensional atomic crystals”. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102.30 (2005), S. 10451–10453. ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.0502848102 (siehe S. 2).
- [14] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan und Tony F. Heinz. “Atomically thin MoS_2 : A new direct-gap semiconductor”. In: *Physical Review Letters* 105.13 (2010), S. 136805. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.136805 (siehe S. 2, 12).
- [15] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli und Feng Wang. “Emerging photoluminescence in monolayer MoS_2 ”. In: *Nano Letters* 10.4 (2010), S. 1271–1275. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl903868w (siehe S. 2, 12).
- [16] Gang Wang, Alexey Chernikov, Mikhail M. Glazov, Tony F. Heinz, Xavier Marie, Thierry Amand und Bernhard Urbaszek. “Colloquium : Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides”. In: *Reviews of Modern Physics* 90.2 (2018), S. 673. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1103/RevModPhys.90.021001 (siehe S. 2, 8, 15, 16, 20, 23, 55).
- [17] C. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. 3rd. Springer, Berlin Heidelberg New York, 2007 (siehe S. 2, 15, 17, 18, 55).

- [18] Yilei Li, Alexey Chernikov, Xian Zhang, Albert Rigosi, Heather M. Hill, van der Zande, Arend M., Daniel a. Chenet, En-Min Shih, James Hone und Tony F. Heinz. “Measurement of the optical dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides: MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂”. In: *Physical Review B* 90.20 (2014), S. 205422. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.205422 (siehe S. 2, 21).
- [19] Alexey Chernikov, Timothy C. Berkelbach, Heather M. Hill, Albert Rigosi, Yilei Li, Ozgur Burak Aslan, David R. Reichman, Mark S. Hybertsen und Tony F. Heinz. “Exciton binding energy and nonhydrogenic Rydberg series in monolayer WS₂”. In: *Physical Review Letters* 113.7 (2014), S. 076802. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.076802 (siehe S. 2, 17, 19, 20, 127).
- [20] A. V. Stier, Nathan P. Wilson, K. A. Velizhanin, J. Kono, X. Xu und S. A. Crooker. “Magneto-optics of Exciton Rydberg States in a Monolayer Semiconductor”. In: *Physical Review Letters* 120.5 (2018), S. 057405. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/physrevlett.120.057405 (siehe S. 2, 4, 17, 55, 57, 121, 139).
- [21] Jason S. Ross, Sanfeng Wu, Hongyi Yu, Nirmal J. Ghimire, Aaron M. Jones, Grant Aivazian, Jiaqiang Yan, David G. Mandrus, Di Xiao, Wang Yao und Xiaodong Xu. “Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor”. In: *Nature communications* 4 (2013), S. 1474. DOI: 10.1038/ncomms2498 (siehe S. 2).
- [22] Kin Fai Mak, Keliang He, Changgu Lee, Gwan Hyoung Lee, James Hone, Tony F. Heinz und Jie Shan. “Tightly bound trions in monolayer MoS₂”. In: *Nature Materials* 12.12 (2013), S. 207–211. ISSN: 1476-1122. DOI: 10.1038/nmat3505 (siehe S. 2).
- [23] Yumeng You, XiaoXiao Zhang, Timothy C. Berkelbach, Mark S. Hybertsen, David R. Reichman und Tony F. Heinz. “Observation of biexcitons in monolayer WSe₂”. In: *Nature Physics* 11.6 (2015), S. 477–481. ISSN: 1745-2473. DOI: 10.1038/nphys3324 (siehe S. 2).
- [24] Ziliang Ye, Lutz Waldecker, Eric Yue Ma, Daniel Rhodes, Abhinandan Antony, Bumho Kim, Xiao-Xiao Zhang, Minda Deng, Yuxuan Jiang, Zhengguang Lu, Dmitry Smirnov, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, James Hone und Tony F. Heinz. “Efficient generation of neutral and charged biexcitons in encapsulated WSe₂ monolayers”. In: *Nature communications* 9.1 (), S. 3718. DOI: 10.1038/s41467-018-05917-8 (siehe S. 2).
- [25] Philipp Nagler, Mariana V. Ballottin, Anatolie A. Mitioğlu, Mikhail V. Durnev, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Alexey Chernikov, Christian Schüller, Mikhail M. Glazov, Peter C. M. Christianen und Tobias Korn. “Zeeman Splitting and

- Inverted Polarization of Biexciton Emission in Monolayer WS₂". In: *Physical Review Letters* 121.5 (2018), S. 057402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.121.057402. URL: <http://link.aps.org/pdf/10.1103/PhysRevLett.121.057402> (siehe S. 2).
- [26] Kin Fai Mak, Keliang He, Jie Shan und Tony F. Heinz. "Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity". In: *Nature Nanotechnology* 7.8 (2012), S. 494. ISSN: 1748-3387 (siehe S. 2, 14).
- [27] Di Xiao, Gui-bin Liu, Wanxiang Feng, Xiaodong Xu und Wang Yao. "Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group-VI dichalcogenides". In: *Physical Review Letters* 108.19 (2012), S. 196802. ISSN: 0031-9007 (siehe S. 2, 13, 14).
- [28] Ting Cao, Gang Wang, Wenpeng Han, Huiqi Ye, Chuanrui Zhu, Junren Shi, Qian Niu, Pingheng Tan, Enge Wang, Baoli Liu et al. "Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulfide". In: *Nature communications* 3 (2012), S. 887 (siehe S. 2, 14).
- [29] Yuerui Lu, Hrsg. *Two-dimensional materials in nanophotonics: Developments, devices, and applications*. Singapore: Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd, 2020. ISBN: 9789814800228 (siehe S. 3).
- [30] Deep Jariwala, Vinod K. Sangwan, Lincoln J. Lauhon, Tobin J. Marks und Mark C. Hersam. "Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides". In: *ACS Nano* 8.2 (2014), S. 1102–1120. ISSN: 1936-0851. DOI: 10.1021/nn500064s (siehe S. 3).
- [31] Mingxiao Ye, Dongyan Zhang und Yoke Khin Yap. "Recent Advances in Electronic and Optoelectronic Devices Based on Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides". In: *Electronics* 6.2 (2017), S. 43. DOI: 10.3390/electronics6020043. URL: <https://www.mdpi.com/2079-9292/6/2/43> (siehe S. 3).
- [32] L. M. Smith, D. R. Wake, J. P. Wolfe, D. Levi, M. V. Klein, J. Klem, T. Henderson und H. Morkoç. "Picosecond imaging of photoexcited carriers in quantum wells: Anomalous lateral confinement at high densities". In: *Physical Review B* 38.8 (1988), S. 5788–5791. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.38.5788. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.38.5788> (siehe S. 3).
- [33] H. Hillmer, S. Hansmann, a. Forchel, M. Morohashi, E. Lopez, H. P. Meier und K. Ploog. "Two-dimensional exciton transport in GaAs/GaAlAs quantum wells". In: *Applied Physics Letters* 53.20 (1988), S. 1937–1939. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.100328 (siehe S. 3).

- [34] F. Steininger, A. Knorr, T. Stroucken, P. Thomas und S. W. Koch. “Dynamic Evolution of Spatiotemporally Localized Electronic Wave Packets in Semiconductor Quantum Wells”. In: *Physical Review Letters* 77.3 (1996), S. 550–553. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.550. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.550> (siehe S. 3).
- [35] Nardeep Kumar, Qiannan Cui, Frank Ceballos, Dawei He, Yongsheng Wang und Hui Zhao. “Exciton diffusion in monolayer and bulk MoSe₂”. In: *Nanoscale* 6 (2014), S. 4915–4919. ISSN: 2040-3364. DOI: 10.1039/c3nr06863c (siehe S. 3, 26, 27).
- [36] Shinichiro Mouri, Yuhei Miyauchi, Minglin Toh, Weijie Zhao, Goki Eda und Kazunari Matsuda. “Nonlinear photoluminescence in atomically thin layered WSe₂ arising from diffusion-assisted exciton-exciton annihilation”. In: *Physical Review B* 90.15 (2014), S. 155449. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.155449 (siehe S. 3, 26, 27).
- [37] Long Yuan, Ti Wang, Tong Zhu, Mingwei Zhou und Libai Huang. “Exciton Dynamics, Transport, and Annihilation in Atomically Thin Two-Dimensional Semiconductors”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8.14 (2017), S. 3371–3379. ISSN: 1948-7185. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b00885 (siehe S. 3, 26, 27).
- [38] Toshiaki Kato und Toshiro Kaneko. “Transport Dynamics of Neutral Excitons and Trions in Monolayer WS₂”. In: *ACS Nano* 10.10 (2016), S. 9687–9694. ISSN: 1936-0851. DOI: 10.1021/acsnano.6b05580 (siehe S. 3).
- [39] F. Cadiz, C. Robert, E. Courtade, M. Manca, L. Martinelli, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Amand, A. C. H. Rowe, D. Paget, B. Urbaszek und X. Marie. “Exciton diffusion in WSe₂ monolayers embedded in a van der Waals heterostructure”. In: *Applied Physics Letters* 112.15 (2018), S. 152106. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.5026478 (siehe S. 3, 5, 121).
- [40] Darwin F. Cordovilla Leon, Zidong Li, Sung Woon Jang, Che-Hsuan Cheng und Parag B. Deotare. “Exciton transport in strained monolayer WSe₂”. In: *Applied Physics Letters* 113.25 (2018), S. 252101. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.5063263 (siehe S. 3, 153).
- [41] Jing Wang, Yang Guo, Yuan Huang, Hailan Luo, Xingjiang Zhou, Changzhi Gu und Baoli Liu. “Diffusion dynamics of valley excitons by transient grating spectroscopy in monolayer WSe₂”. In: *Applied Physics Letters* 115.13 (2019), S. 131902. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.5116263 (siehe S. 3).
- [42] M. M. Glazov. *Quantum interference effect on exciton transport in monolayer semiconductors*. URL: <http://arxiv.org/pdf/1911.10528v1> (siehe S. 3, 32).

- [43] V. Shahnazaryan, O. Kyriienko und H. Rostami. “Exciton routing in the heterostructure of a transition metal dichalcogenide monolayer on a paraelectric substrate”. In: *Physical Review B* 100.16 (2019). ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.100.165303 (siehe S. 3, 153).
- [44] Shengcai Hao, Matthew Z. Bellus, Dawei He, Yongsheng Wang und Hui Zhao. “Controlling exciton transport in monolayer MoSe₂ by dielectric screening”. In: *Nanoscale Horizons* 321 (2020), S. 229. ISSN: 2055-6756. DOI: 10.1039/C9NH00462A (siehe S. 3, 153).
- [45] Raúl Perea-Causín, Samuel Brem, Roberto Rosati, Roland Jago, Marvin Kulig, Jonas D. Ziegler, Jonas Zipfel, Alexey Chernikov und Ermin Malic. “Exciton Propagation and Halo Formation in Two-Dimensional Materials”. In: *Nano letters* 19.10 (2019), S. 7317–7323. DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b02948 (siehe S. 3, 39, 41, 105, 117, 134, 151).
- [46] Yang Fu, Dawei He, Jiaqi He, Ang Bian, Lu Zhang, Shuangyan Liu, Yongsheng Wang und Hui Zhao. “Effect of Dielectric Environment on Excitonic Dynamics in Monolayer WS₂”. In: *Advanced Materials Interfaces* 3 (2019), S. 1901307. ISSN: 2196-7350. DOI: 10.1002/admi.201901307 (siehe S. 3, 5, 121).
- [47] Darwin F. Cordovilla Leon, Zidong Li, Sung Woon Jang und Parag B. Deotare. “Hot exciton transport in WSe₂ monolayers”. In: *Physical Review B* 100.24 (2019), H15. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.100.241401 (siehe S. 3).
- [48] Nardeep Kumar, Qiannan Cui, Frank Ceballos, Dawei He, Yongsheng Wang und Hui Zhao. “Exciton-exciton annihilation in MoSe₂ monolayers”. In: *Physical Review B* 89.12 (2014), S. 125427. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.125427 (siehe S. 3).
- [49] 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”. In: *Science* 351.6274 (2016), S. 688–691. ISSN: 0295-5075. DOI: 10.1126/science.aac7820. URL: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.aac7820> (siehe S. 3).
- [50] E. V. Calman, M. M. Fogler, L. V. Butov, S. Hu, A. Mishchenko und A. K. Geim. “Indirect excitons in van der Waals heterostructures at room temperature”. In: *Nature communications* 9.1 (2018), S. 1895. DOI: 10.1038/s41467-018-04293-7 (siehe S. 3).
- [51] Dmitrii Unuchek, Alberto Ciarrocchi, Ahmet Avsar, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi und Andras Kis. “Room-temperature electrical control of exciton flux in a van der Waals heterostructure”. In: *Nature* 560.7718 (2018), S. 340–344. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/s41586-018-0357-y (siehe S. 3, 153).

- [52] Archana Raja, Lutz Waldecker, Jonas Zipfel, Yeongsu Cho, Samuel Brem, Jonas D. Ziegler, Marvin Kulig, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Ermin Malic, Tony F. Heinz, Timothy C. Berkelbach und Alexey Chernikov. “Dielectric disorder in two-dimensional materials”. In: *Nature Nanotechnology* (2019), S. 1–6. ISSN: 1748-3395. DOI: 10.1038/s41565-019-0520-0. URL: <https://www.nature.com/articles/s41565-019-0520-0.pdf> (siehe S. 4, 55–57, 98, 121).
- [53] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard und J. Hone. “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics”. In: *Nature Nanotechnology* 5.10 (2010), S. 722–726. ISSN: 1748-3387. DOI: 10.1038/nnano.2010.172 (siehe S. 4, 51, 121).
- [54] F. Cadiz, E. Courtade, C. Robert, G. Wang, Y. Shen, H. Cai, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Carrere, D. Lagarde, M. Manca, T. Amand, P. Renucci, S. Tongay, X. Marie und B. Urbaszek. “Excitonic Linewidth Approaching the Homogeneous Limit in MoS₂-Based van der Waals Heterostructures”. In: *Physical Review X* 7.2 (2017), S. 021026. DOI: 10.1103/PhysRevX.7.021026. URL: <http://link.aps.org/pdf/10.1103/PhysRevX.7.021026> (siehe S. 4, 51, 55, 121).
- [55] Obafunso A. Ajayi, Jenny V. Ardelean, Gabriella D. Shepard, Jue Wang, Abhinandan Antony, Takeshi Taniguchi, Kenji Watanabe, Tony F. Heinz, Stefan Strauf, X-Y Zhu und James C. Hone. “Approaching the intrinsic photoluminescence linewidth in transition metal dichalcogenide monolayers”. In: *2D Materials* 4.3 (2017), S. 031011. ISSN: 2053-1583. DOI: 10.1088/2053-1583/aa6aa1. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/aa6aa1/pdf> (siehe S. 4, 51, 55, 57, 121).
- [56] E. Courtade, M. Semina, M. Manca, M. M. Glazov, C. Robert, F. Cadiz, G. Wang, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Pierre, W. Escoffier, E. L. Ivchenko, P. Renucci, X. Marie, T. Amand und B. Urbaszek. “Charged excitons in monolayer WSe₂: Experiment and theory”. In: *Physical Review B* 96.8 (2017), S. 085302. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.96.085302. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.085302> (siehe S. 4, 55, 57, 121).
- [57] M. Manca, M. M. Glazov, C. Robert, F. Cadiz, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Courtade, T. Amand, P. Renucci, X. Marie, G. Wang und B. Urbaszek. “Enabling valley selective exciton scattering in monolayer WSe₂ through upconversion”. In: *Reviews of Modern Physics* 8 (2017), S. 14927. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/ncomms14927. URL: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/ncomms14927> (siehe S. 4, 26, 27, 51, 55, 57, 121, 135).
- [58] Roscoe G. Dickinson und Linus Pauling. “The Crystal Structure of Molybdenite”. In: *Journal of the American Chemical Society* 45.6 (1923), S. 1466–1471. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja01659a020 (siehe S. 8).

- [59] R. F. Frindt. “The optical properties of single crystals of WSe₂ and MoTe₂”. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24.9 (1963), S. 1107–1108. ISSN: 00223697. DOI: 10.1016/0022-3697(63)90024-6 (siehe S. 8).
- [60] B. L. Evans und P. A. Young. “Exciton spectra in thin crystals: the diamagnetic effect”. In: *Proceedings of the Physical Society* 91.2 (1967), S. 475. ISSN: 0370-1328. DOI: 10.1088/0370-1328/91/2/327 (siehe S. 8).
- [61] P. G. Harper und D. R. Edmondson. “Electronic band structure of the layer-type crystal MoS₂ (atomic model)”. In: *Physica Status Solidi (b)* 44.1 (1971), S. 59–69. ISSN: 03701972. DOI: 10.1002/pssb.2220440106 (siehe S. 8).
- [62] J. A. Wilson und A. D. Yoffe. “The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties”. In: *Advances in Physics* 18.73 (1969), S. 193–335. ISSN: 0001-8732. DOI: 10.1080/00018736900101307 (siehe S. 8).
- [63] Di Xiao, Wang Yao und Qian Niu. “Valley-contrasting physics in graphene: magnetic moment and topological transport”. In: *Physical Review Letters* 99.23 (2007), S. 236809. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.236809 (siehe S. 8).
- [64] Wang Yao, Di Xiao und Qian Niu. “Valley-dependent optoelectronics from inversion symmetry breaking”. In: *Physical Review B* 77.23 (2008), S. 604. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.235406 (siehe S. 8, 14).
- [65] Gui-bin Liu, Di Xiao, Yugui Yao, Xiaodong Xu und Wang Yao. “Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-VIB transition metal dichalcogenides”. In: *Chem. Soc. Rev.* 44.9 (2015), S. 2643–2663. ISSN: 0306-0012. DOI: 10.1039/C4CS00301B. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00301B><http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CS00301B> (siehe S. 8).
- [66] R. Suzuki, M. Sakano, Y. J. Zhang, R. Akashi, D. Morikawa, A. Harasawa, K. Yaji, K. Kuroda, K. Miyamoto, T. Okuda, K. Ishizaka, R. Arita und Y. Iwasa. “Valley-dependent spin polarization in bulk MoS₂ with broken inversion symmetry”. In: *Nature Nanotechnology* 9.8 (2014), S. 611–617. ISSN: 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2014.148. URL: <https://www.nature.com/articles/nnano.2014.148.pdf> (siehe S. 8).
- [67] Tao Jiang, Hengrui Liu, Di Huang, Shuai Zhang, Yingguo Li, Xingao Gong, Yuen-Ron Shen, Wei-Tao Liu und Shiwei Wu. “Valley and band structure engineering of folded MoS₂ bilayers”. In: *Nature Nanotech* 9.10 (2014), S. 825–829. ISSN: 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2014.176 (siehe S. 8).

- [68] A. Kuc, N. Zibouche und T. Heine. “Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS_2 ”. In: *Physical Review B* 83.24 (2011), S. 245213. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.245213. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.245213> (siehe S. 10, 12, 13).
- [69] Chenxi Zhang, Cheng Gong, Yifan Nie, Kyung-Ah Min, Chaoping Liang, Young Jun Oh, Hengji Zhang, Weihua Wang, Suklyun Hong, Luigi Colombo, Robert M Wallace und Kyeongjae Cho. “Systematic study of electronic structure and band alignment of monolayer transition metal dichalcogenides in Van der Waals heterostructures”. In: *2D Materials* 4.1 (2016), S. 015026. ISSN: 2053-1583. DOI: 10.1088/2053-1583/4/1/015026. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/4/1/015026/pdf> (siehe S. 10).
- [70] Gui Bin Liu, Wen Yu Shan, Yugui Yao, Wang Yao und Di Xiao. “Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides”. In: *Physical Review B* 88.8 (2013), S. 085433. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.085433 (siehe S. 10, 13, 18).
- [71] Andor Kormányos, Guido Burkard, Martin Gmitra, Jaroslav Fabian, Viktor Zolyomi, Neil D. Drummond und Vladimir Fal’ko. “k-p theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors”. In: *2D Materials* 2015.2 (2015), S. 022001. ISSN: 2053-1583. DOI: 10.1088/2053-1583/2/2/022001. URL: <http://stacks.iop.org/2053-1583/2/i=2/a=022001?key=crossref.80ccc6cac1fc6ba17eb3283f42586226> (siehe S. 10, 13, 31, 127, 139).
- [72] Wencan Jin, Po-Chun Yeh, Nader Zaki, Datong Zhang, Jerzy T. Sadowski, Abdullah Al-Mahboob, van der Zande, Arend M., Daniel a. Chenet, Jerry I. Dadap, Irving P. Herman, Peter Sutter, James Hone und Richard M. Osgood. “Direct Measurement of the Thickness-Dependent Electronic Band Structure of MoS_2 Using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy”. In: *Physical Review Letters* 111.10 (2013), S. 106801. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.106801. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.106801> (siehe S. 10).
- [73] Yi Zhang, Tay-Rong Chang, Bo Zhou, Yong-Tao Cui, Hao Yan, Zhongkai Liu, Felix Schmitt, James Lee, Rob Moore, Yulin Chen, Hsin Lin, Horng-Tay Jeng, Sung-Kwan Mo, Zahid Hussain, Arun Bansil und Zhi-Xun Shen. “Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe_2 ”. In: *Nature Nanotechnology* 9.2 (2013), S. 111–115. ISSN: 1748-3387. DOI: 10.1038/nnano.2013.277. URL: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24362235%20http://www.nature.com/doi/10.1038/nnano.2013.277> (siehe S. 10, 13).

- [74] Gennadiil Bir. *Symmetry and strain-induced effects in semiconductors*. New York: Wiley, 1974. ISBN: 9780470073216. URL: <http://worldcatlibraries.org/wcpa/oclc/1009428> (siehe S. 11, 21).
- [75] R A Bromley, R B Murray und A D Yoffe. “The band structures of some transition metal dichalcogenides. III. Group VIA: trigonal prism materials”. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 5.7 (2001), S. 759. ISSN: 0022-3719. DOI: 10.1088/0022-3719/5/7/007. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/5/7/007/pdf> (siehe S. 11).
- [76] L. F. Mattheiss. “Band Structures of Transition-Metal-Dichalcogenide Layer Compounds”. In: *Physical Review B* 8.8 (1973), S. 3719–3740. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.8.3719 (siehe S. 11).
- [77] L. F. Mattheiss. “Energy Bands for 2H–NbSe₂ and 2H–MoS₂”. In: *Physical Review Letters* 30.17 (1973), S. 784–787. DOI: 10.1103/PhysRevLett.30.784 (siehe S. 11).
- [78] S. Lebègue und O. Eriksson. “Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory”. In: *Physical Review B* 79.11 (2009), S. 177. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.115409 (siehe S. 12).
- [79] Won Seok Yun, S. W. Han, Soon Cheol Hong, In Gee Kim und J. D. Lee. “Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX₂ semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te)”. In: *Physical Review B* 85.3 (2012), S. 033305. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.033305. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.033305> (siehe S. 12).
- [80] Weijie Zhao, Zohreh Ghorannevis, Leiqiang Chu, Minglin Toh, Christian Kloc, Ping-Heng Tan und Goki Eda. “Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS₂ and WSe₂”. In: *ACS Nano* 7.1 (2013), S. 791–797. ISSN: 1936-0851. DOI: 10.1021/nn305275h (siehe S. 12).
- [81] Rafael Roldán, Jose A. Silva-Guillén, M. Pilar López-Sancho, Francisco Guinea, Emmanuele Cappelluti und Pablo Ordejón. “Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX₂ (M = Mo, W and X = S, Se)”. In: *Annalen der Physik* 526.9-10 (2014), S. 347–357. ISSN: 00033804. DOI: 10.1002/andp.201400128 (siehe S. 12).
- [82] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng und U. Schwingenschlögl. “Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors”. In: *Physical Review B* 84.15 (2011), S. 153402. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.153402. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.153402> (siehe S. 13).

- [83] Hualing Zeng, Junfeng Dai, Wang Yao, Di Xiao und Xiaodong Cui. “Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping”. In: *Nature Nanotech* 7.8 (2012), S. 490–493. ISSN: 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2012.95 (siehe S. 13, 14).
- [84] Xiaodong Xu, Wang Yao, Di Xiao und Tony F. Heinz. “Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides”. In: *Nature Physics* 10.5 (2014), S. 343–350. ISSN: 1745-2473. DOI: 10.1038/nphys2942. URL: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nphys2942> (siehe S. 13).
- [85] Tawinan Cheiwchanchamnangij und Walter R. L. Lambrecht. “Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS₂”. In: *Physical Review B* 85 (2012), S. 205302. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.205302 (siehe S. 13, 17).
- [86] Jill A. Miwa, Søren Ulstrup, Signe G. Sørensen, Maciej Dendzik, Antonija Grubišić Čabo, Marco Bianchi, Jeppe Vang Lauritsen und Philip Hofmann. “Electronic structure of epitaxial single-layer MoS₂”. In: *Physical Review Letters* 114.4 (2015), S. 046802. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.046802 (siehe S. 13).
- [87] Weijie Zhao, R. M. Ribeiro, Minglin Toh, Alexandra Carvalho, Christian Kloc, a. H. Castro Neto und Goki Eda. “Origin of indirect optical transitions in few-layer MoS₂, WS₂, and WSe₂”. In: *Nano Letters* 13.11 (2013), S. 5627–5634. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl403270k (siehe S. 13).
- [88] Xiao-Xiao Zhang, Ting Cao, Zhengguang Lu, Yu-Chuan Lin, Fan Zhang, Ying Wang, Zhiqiang Li, James C. Hone, Joshua A. Robinson, Dmitry Smirnov, Steven G. Louie und Tony F. Heinz. “Magnetic brightening and control of dark excitons in monolayer WSe₂”. In: *Nature Nanotechnology* 12.9 (2017), S. 883–888. ISSN: 1748-3387. DOI: 10.1038/nnano.2017.105. URL: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2017.105> (siehe S. 14).
- [89] C. Robert, T. Amand, F. Cadiz, D. Lagarde, E. Courtade, M. Manca, T. Taniguchi, K. Watanabe, B. Urbaszek und X. Marie. “Fine structure and lifetime of dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers”. In: *Physical Review B* 96.15 (2017). ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.96.155423 (siehe S. 14).
- [90] 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 WS₂ monolayers”. In: *Nature Nanotechnology* 10.7 (2015), S. 603. ISSN: 1748-3387. DOI: 10.1038/nnano.2015.78. URL: <https://www.nature.com/articles/nnano.2015.78.pdf> (siehe S. 14).

- [91] G. Sallen, L. Bouet, X. Marie, G. Wang, C. R. Zhu, W. P. Han, Y. Lu, P. H. Tan, T. Amand, B. L. Liu et al. “Robust optical emission polarization in MoS₂ monolayers through selective valley excitation”. In: *Physical Review B* 86.8 (2012), S. 081301. ISSN: 1098-0121 (siehe S. 14).
- [92] 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”. In: *Physical Review B* 89.20 (2014), S. 201302. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.201302. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.201302> (siehe S. 14, 22).
- [93] Hongyi Yu, Gui-bin Liu, Pu Gong, Xiaodong Xu und Wang Yao. “Dirac cones and Dirac saddle points of bright excitons in monolayer transition metal dichalcogenides”. In: *Nature communications* 5.May (2014), S. 3876. DOI: 10.1038/ncomms4876 (siehe S. 14).
- [94] T. Yu und M. W. Wu. “Valley depolarization due to intervalley and intravalley electron-hole exchange interactions in monolayer MoS₂”. In: *Physical Review B* 89.20 (2014). ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.205303 (siehe S. 14).
- [95] Peter Y. Yu und Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. ISBN: 978-3-642-00709-5. DOI: 10.1007/978-3-642-00710-1 (siehe S. 15).
- [96] Gregory H. Wannier. “The structure of electronic excitation levels in insulating crystals”. In: *Physical Review* 52.3 (1937), S. 191. ISSN: 0031-899X (siehe S. 15).
- [97] B. K. Ridley. *Quantum processes in semiconductors*. 5. ed. Oxford: Oxford Univ. Press, 2013. ISBN: 9780199677221. URL: <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10768625> (siehe S. 15).
- [98] J. Frenkel. “On the transformation of light into heat in solids. i”. In: *Physical Review* 37.1 (1931), S. 17–44. ISSN: 0031-899X. DOI: 10.1103/PhysRev.37.17 (siehe S. 15).
- [99] Christopher J. Bardeen. “The Structure and Dynamics of Molecular Excitons”. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 65.1 (2014), S. 127–148. ISSN: 0066-426X. DOI: 10.1146/annurev-physchem-040513-103654 (siehe S. 15).
- [100] Miguel M. Ugeda, Aaron J. Bradley, Su-Fei Shi, Felipe H. da Jornada, Yi Zhang, Diana Y. Qiu, Wei Ruan, Sung-Kwan Mo, Zahid Hussain, Zhi-Xun Shen, Feng Wang, Steven G. Louie und Michael F. Crommie. “Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor”. In: *Nature Materials* 13.12 (2014), S. 1091–1095. ISSN: 1476-1122. DOI: 10.1038/nmat4061. URL: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat4061> (siehe S. 17).

- [101] Andreas V. Stier, Kathleen M. McCreary, Berend T. Jonker, Junichiro Kono und Scott A. Crooker. “Exciton diamagnetic shifts and valley Zeeman effects in monolayer WS₂ and MoS₂ to 65 Tesla”. In: *Nature communications* 7.10643 (2016), S. 10643. DOI: 10.1038/ncomms10643 (siehe S. 17).
- [102] Ziliang Ye, Ting Cao, Kevin O’Brien, Hanyu Zhu, Xiaobo Yin, Yuan Wang, Steven G. Louie und Xiang Zhang. “Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide”. In: *Nature* 513.7517 (2014), S. 214. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/nature13734. URL: <https://www.nature.com/articles/nature13734.pdf> (siehe S. 17).
- [103] Keliang He, Nardeep Kumar, Liang Zhao, Zefang Wang, Kin Fai Mak, Hui Zhao und Jie Shan. “Tightly bound excitons in monolayer WSe₂”. In: *Physical Review Letters* 113.2 (2014), S. 026803. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.026803 (siehe S. 17, 19, 20).
- [104] 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 WSe₂”. In: *Nature Materials* 14.9 (2015), S. 889–893. ISSN: 1476-1122. DOI: 10.1038/nmat4356. URL: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat4356> (siehe S. 17).
- [105] A. R. Klots, A. K. M. Newaz, Bin Wang, D. Prasai, H. Krzyzanowska, Junhao 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”. In: *Scientific Reports* 4 (2014), S. 6608. ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/srep06608 (siehe S. 17, 19).
- [106] Albert F. Rigosi, Heather M. Hill, Kwang Taeg Rim, George W. Flynn und Tony F. Heinz. “Electronic band gaps and exciton binding energies in monolayer Mo_xW_{1-x}S₂ transition metal dichalcogenide alloys probed by scanning tunneling and optical spectroscopy”. In: *Physical Review B* 94.7 (2016), S. 075440. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.075440 (siehe S. 17).
- [107] Chendong Zhang, Yuxuan Chen, Amber Johnson, Ming-Yang Li, Lain-jong Li und C. Patrick. “Probing critical point energies of transition metal dichalcogenides : surprising indirect gap of single layer WSe₂”. In: *ArXiv e-prints* (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b01968 (siehe S. 17, 21).
- [108] Hannu-Pekka Komsa und Arkady V. Krasheninnikov. “Electronic structures and optical properties of realistic transition metal dichalcogenide heterostructures from first principles”. In: *Physical Review B* 88.8 (2013). ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.085318 (siehe S. 17).

- [109] Alejandro Molina-Sánchez, Davide Sangalli, Kerstin Hummer, Andrea Marini und Ludger Wirtz. “Effect of spin-orbit interaction on the optical spectra of single-layer, double-layer, and bulk MoS₂”. In: *Physical Review B* 88.4 (2013), S. 045412. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.045412. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.045412> (siehe S. 17).
- [110] Diana Y. Qiu, Felipe H. da Jornada und Steven G. Louie. “Optical spectrum of MoS₂: Many-body effects and diversity of exciton states”. In: *Physical Review Letters* 111.21 (2013), S. 216805. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.216805 (siehe S. 17).
- [111] Maxim Trushin, Mark Oliver Goerbig und Wolfgang Belzig. “Optical absorption by Dirac excitons in single-layer transition-metal dichalcogenides”. In: *Physical Review B* 94.4 (2016), S. 716. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.041301 (siehe S. 17, 20).
- [112] M. van der Donck, M. Zarenia und F. M. Peeters. “Excitons and trions in monolayer transition metal dichalcogenides: A comparative study between the multiband model and the quadratic single-band model”. In: *Physical Review B* 96.3 (2017), S. 2496. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.96.035131 (siehe S. 17).
- [113] Gerd Plechinger, Philipp Nagler, Ashish Arora, Andrés Granados del Águila, Mariana V. Ballottin, Tobias Frank, Philipp Steinleitner, Martin Gmitra, Jaroslav Fabian, Peter C. M. Christianen et al. “Excitonic valley effects in monolayer WS₂ under high magnetic fields”. In: *Nano Letters* 16.12 (2016), S. 7899–7904. ISSN: 1530-6984 (siehe S. 17).
- [114] Andreas V. Stier, Nathan P. Wilson, Genevieve Clark, Xiaodong Xu und Scott A. Crooker. “Probing the influence of dielectric environment on excitons in monolayer WSe₂: insight from high magnetic fields”. In: *Nano Letters* 16.11 (2016), S. 7054–7060. ISSN: 1530-6984 (siehe S. 17).
- [115] Jonas Zipfel, Johannes Holler, Anatolie A. Mitioglu, Mariana V. Ballottin, Philipp Nagler, Andreas V. Stier, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Scott A. Crooker, Peter C. M. Christianen, Tobias Korn und Alexey Chernikov. “Spatial extent of the excited exciton states in WS₂ monolayers from diamagnetic shifts”. In: *Physical Review B* 98.7 (2018), S. 30. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.98.075438 (siehe S. 17).
- [116] Heather Marie Hill, Albert Felix Rigosi, Cyrielle Roquelet, Alexey Chernikov, Timothy C. Berkelbach, David R. Reichman, Mark S. Hybertsen, Louis E. Brus und Tony F. Heinz. “Observation of excitonic Rydberg states in monolayer MoS₂ and WS₂ by photoluminescence excitation spectroscopy”. In: *Nano Letters* 15 (2015), S. 2992. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/n1504868p (siehe S. 17, 19, 127).

- [117] Akash Laturia, Maarten L. Van de Put und William G. Vandenberghe. “Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides: from monolayer to bulk”. In: *npj 2D Materials and Applications* 2.1 (), S. 1–7. DOI: 10.1038/s41699-018-0050-x. URL: <https://www.nature.com/articles/s41699-018-0050-x> (siehe S. 19).
- [118] Badih El-Kareh. *Fundamentals of semiconductor processing technology*. Boston: Kluwer Acad. Publ, 1995. ISBN: 0792395344. URL: <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0821/94037113-d.html> (siehe S. 19).
- [119] L. V. Keldysh. “Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films”. In: *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* (1979) (siehe S. 19, 55).
- [120] N. S. Rytova. “Screened potential of a point charge in a thin film”. In: *Proc. MSU, Phys., Astron.* 3 (1967), S. 30 (siehe S. 19, 55).
- [121] Pierluigi Cudazzo, Ilya V. Tokatly und Angel Rubio. “Dielectric screening in two-dimensional insulators: Implications for excitonic and impurity states in graphene”. In: *Physical Review B* 84.8 (2011), S. 085406. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.085406. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.085406> (siehe S. 20).
- [122] Frank Ceballos, Qiannan Cui, Matthew Z. Bellus und Hui Zhao. “Exciton formation in monolayer transition metal dichalcogenides”. In: *Nanoscale* 8.22 (2016), S. 11681–11688. ISSN: 2040-3364. DOI: 10.1039/C6NR02516A. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6NR02516A> (siehe S. 21).
- [123] Soonyoung Cha, Ji Ho Sung, Sangwan Sim, Jun Park, Hoseok Heo, Moon-Ho Jo und Hyunyong Choi. “1s-intraexcitonic dynamics in monolayer MoS₂ probed by ultrafast mid-infrared spectroscopy”. In: *Nature communications* 7 (2016), S. 10768. DOI: 10.1038/ncomms10768 (siehe S. 21).
- [124] Philipp Steinleitner, Philipp Merkl, Philipp Nagler, Joshua Mornhinweg, Christian Schüller, Tobias Korn, Alexey Chernikov und Rupert Huber. “Direct Observation of Ultrafast Exciton Formation in a Monolayer of WSe₂”. In: *Nano Letters* 17.3 (2017), S. 1455–1460. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b04422 (siehe S. 21).
- [125] Gang Wang, Cedric Robert, Aslihan Suslu, Bin Chen, Sijie Yang, Sarah Alamdari, Iann C. Gerber, Thierry Amand, Xavier Marie, Sefaattin Tongay und Bernhard Urbaszek. “Spin-orbit engineering in transition metal dichalcogenide alloy monolayers”. In: *Nature communications* 6 (2015), S. 10110. DOI: 10.1038/ncomms10110. URL: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms10110> (siehe S. 21).

- [126] T. Korn, S. Heydrich, M. Hirmer, J. Schmutzler und C. Schüller. “Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS₂”. In: *Applied Physics Letters* 99.10 (2011), S. 102109. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.3636402 (siehe S. 21, 102).
- [127] 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”. In: *Physica Status Solidi (b)* 252.11 (2015), S. 2349–2362. ISSN: 03701972. DOI: 10.1002/pssb.201552211 (siehe S. 21, 22).
- [128] E. L. Ivchenko. *Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures*. Alpha Science, Harrow UK, 2005 (siehe S. 22).
- [129] Tomasz Jakubczyk, Valentin Delmonte, Maciej Koperski, Karol Nogajewski, Clément Faugeras, Wolfgang Langbein, Marek Potemski und Jacek Kasprzak. “Radiatively Limited Dephasing and Exciton Dynamics in MoSe₂ Monolayers Revealed with Four-Wave Mixing Microscopy”. In: *Nano letters* 16.9 (2016), S. 5333–5339. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01060 (siehe S. 22).
- [130] Galan Moody, Chandriker Kavir Dass, Kai Hao, Chang-Hsiao Chen, Lain-jong Li, Akshay Singh, Kha Tran, Genevieve Clark, Xiaodong Xu, Gunnar Berghäuser, Ermin Malic, Andreas Knorr und Xiaoqin Li. “Intrinsic homogeneous linewidth and broadening mechanisms of excitons in monolayer transition metal dichalcogenides”. In: *Nature communications* 6.May (2015), S. 8315. DOI: 10.1038/ncomms9315. URL: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/ncomms9315> (siehe S. 22).
- [131] Maurizia Palummo, Marco Bernardi und Jeffrey C. Grossman. “Exciton Radiative Lifetimes in Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides”. In: *Nano Letters* (2015), S. 150331133643000. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl503799t (siehe S. 22).
- [132] 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”. In: *Physical Review B* 93.20 (2016). ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.205423 (siehe S. 22).
- [133] Deveaud, Clérot, Roy, Satzke, Sermage und Katzer. “Enhanced radiative recombination of free excitons in GaAs quantum wells”. In: *Physical Review Letters* 67.17 (1991), S. 2355–2358. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.67.2355 (siehe S. 22).
- [134] Malte Selig, Gunnar Berghäuser, Archana Raja, Philipp Nagler, Christian Schüller, Tony F. Heinz, Tobias Korn, Alexey Chernikov, Ermin Malic und Andreas Knorr. “Excitonic linewidth and coherence lifetime in monolayer transition metal dichalcogenides”. In: *Nature communications* 7 (2016), S. 13279. DOI: 10.1038/

- ncomms13279. URL: <https://www.nature.com/articles/ncomms13279.pdf> (siehe S. 24, 31, 54, 55, 57, 59, 127).
- [135] Jonas Zipfel, Marvin Kulig, Raúl Perea-Causín, Samuel Brem, Jonas D. Ziegler, Roberto Rosati, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Mikhail M. Glazov, Ermin Malic und Alexey Chernikov. “Exciton diffusion in monolayer semiconductors with suppressed disorder”. In: *Physical Review B* 101.11 (2020), S. 115430. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.101.115430 (siehe S. 25, 42, 43, 121, 133, 134).
- [136] Citrin. “Radiative lifetimes of excitons in quantum wells: Localization and phase-coherence effects”. In: *Physical review. B, Condensed matter* 47.7 (1993), S. 3832–3841. ISSN: 0163-1829. DOI: 10.1103/physrevb.47.3832 (siehe S. 25).
- [137] Vinattieri, Shah, Damen, Kim, Pfeiffer, Maialle und Sham. “Exciton dynamics in GaAs quantum wells under resonant excitation”. In: *Physical review. B, Condensed matter* 50.15 (1994), S. 10868–10879. ISSN: 0163-1829. DOI: 10.1103/physrevb.50.10868 (siehe S. 25).
- [138] M. Amani, D.-H. Lien, D. Kiriya, J. Xiao, A. Azcatl, J. Noh, S. R. Madhupathy, 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 MoS₂”. In: *Science* 350.6264 (2015), S. 1065–1068. ISSN: 0295-5075. DOI: 10.1126/science.aad2114 (siehe S. 25).
- [139] Chenhao Jin, Jonghwan Kim, Kedi Wu, Bin Chen, Edward S. Barnard, Joonki Suh, Zhiwen Shi, Steven G. Drapcho, Junqiao Wu, Peter James Schuck, Sefaattin Tongay und Feng Wang. “On Optical Dipole Moment and Radiative Recombination Lifetime of Excitons in WSe₂”. In: *Advanced Functional Materials* 27.19 (2017), S. 1601741. ISSN: 1616301X. DOI: 10.1002/adfm.201601741 (siehe S. 25).
- [140] Long Yuan und Libai Huang. “Exciton dynamics and annihilation in WS₂ 2D semiconductors”. In: *Nanoscale* 7.16 (2015), S. 7402–7408. ISSN: 2040-3364. DOI: 10.1039/c5nr00383k (siehe S. 26, 27).
- [141] Dezheng Sun, Yi Rao, Georg A. Reider, Gugang Chen, Yumeng You, Louis Brézin, Avetik R. Harutyunyan und Tony F. Heinz. “Observation of rapid exciton-exciton annihilation in monolayer molybdenum disulfide”. In: *Nano Letters* 14.10 (2014), S. 5625–5629. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl5021975 (siehe S. 26, 27).
- [142] J. Binder, J. Howarth, F. Withers, M. R. Molas, T. Taniguchi, K. Watanabe, C. Faugeras, A. Wysmolek, M. Danovich, V. I. Fal’ko, A. K. Geim, K. S. Novoselov, M. Potemski und A. Kozikov. “Upconverted electroluminescence via Auger scattering of interlayer excitons in van der Waals heterostructures”. In: *Nature communications* 10.1 (2019), S. 2335. DOI: 10.1038/s41467-019-10323-9 (siehe S. 26, 27).

- [143] Yusuke Hoshi, Takashi Kuroda, Mitsuhiro Okada, Rai Moriya, Satoru Masubuchi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Ryo Kitaura und Tomoki Machida. “Suppression of exciton-exciton annihilation in tungsten disulfide monolayers encapsulated by hexagonal boron nitrides”. In: *Physical Review B* 95.24 (2017), S. 241403. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.241403. URL: <http://link.aps.org/pdf/10.1103/PhysRevB.95.241403> (siehe S. 26, 27).
- [144] Yiling Yu, Yifei Yu, Chao Xu, Andy Barrette, Kenan Gundogdu und Linyou Cao. “Fundamental limits of exciton-exciton annihilation for light emission in transition metal dichalcogenide monolayers”. In: *Physical Review B* 93.20 (2016), S. 201111. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.201111. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.201111> (siehe S. 26, 27).
- [145] P. Drude. “Zur Elektronentheorie der Metalle”. In: *Annalen der Physik* 306.3 (1900), S. 566–613. ISSN: 00033804. DOI: 10.1002/andp.19003060312 (siehe S. 30).
- [146] A. Einstein. “Zur Elektrodynamik bewegter Körper”. In: *Annalen der Physik* 322.10 (1905), S. 891–921. ISSN: 00033804. DOI: 10.1002/andp.19053221004 (siehe S. 31).
- [147] M. von Smoluchowski. “Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen”. In: *Annalen der Physik* 326.14 (1906), S. 756–780. ISSN: 00033804. DOI: 10.1002/andp.19063261405 (siehe S. 31).
- [148] A. Sommerfeld und H. Bethe. “Elektronentheorie der Metalle”. In: *Aufbau Der Zusammenhängenden Materie*. Hrsg. von A. Smekal. Bd. 31. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1933, S. 333–622. ISBN: 978-3-642-89260-8. DOI: 10.1007/978-3-642-91116-3_3 (siehe S. 31).
- [149] Adolf Fick. “Ueber Diffusion”. In: *Annalen der Physik* 170.1 (1855), S. 59–86. ISSN: 00033804. DOI: 10.1002/andp.18551700105 (siehe S. 33).
- [150] Marvin Kulig, Jonas Zipfel, Philipp Nagler, Sofia Blanter, Christian Schüller, Tobias Korn, Nicola Paradiso, Mikhail M. Glazov und Alexey Chernikov. “Exciton Diffusion and Halo Effects in Monolayer Semiconductors”. In: *Physical Review Letters* 120.20 (2018), S. 207401. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.207401 (siehe S. 34, 85).
- [151] Helmut Föll. *Einführung in die Materialwissenschaft II*. 2019. URL: https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw2_ge/index.html (siehe S. 34).
- [152] Fausto Rossi und Tilmann Kuhn. “Theory of ultrafast phenomena in photoexcited semiconductors”. In: *Reviews of Modern Physics* 74.3 (2002), S. 895–950. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1103/RevModPhys.74.895 (siehe S. 39).

- [153] M. Kira und S. W. Koch. “Many-body correlations and excitonic effects in semiconductor spectroscopy”. In: *Progress in Quantum Electronics* 30.5 (2006), S. 155. ISSN: 00796727. DOI: 10.1016/j.pquantelec.2006.12.002. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079672706000280> (siehe S. 39).
- [154] Ermin Malic und Andreas Knorr. *Graphene and carbon nanotubes: Ultrafast relaxation dynamics and optics*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013. DOI: 10.1002/9783527658749. URL: <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10682374> (siehe S. 39).
- [155] H. Haug und S. W. Koch. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*. 5th. World Scientific, Singapore, 2009 (siehe S. 39, 55).
- [156] V. N. Abakumov, V. I. Perel und I. N. Yassievich. *Nonradiative Recombination in Semiconductors*. Modern Problems in Condensed Matter Sciences. Burlington: Elsevier Science, 1991. ISBN: 9780444888549. URL: <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1191010> (siehe S. 42).
- [157] Andres Castellanos-Gomez, Michele Buscema, Rianda Molenaar, Vibhor Singh, Laurens Janssen, van der Zant, Herre S J und Gary A. Steele. “Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping”. In: *2D Materials* 1.1 (), S. 011002. ISSN: 2053-1583. DOI: 10.1088/2053-1583/1/1/011002. URL: <http://stacks.iop.org/2053-1583/1/i=1/a=011002?key=crossref.4a11185bed3e80db2f125d0422bf4c4b> (siehe S. 48).
- [158] M. M. Benameur, B. Radisavljevic, J. S. Héron, S. Sahoo, H. Berger und A. Kis. “Visibility of dichalcogenide nanolayers”. In: *Nanotechnology* 22.12 (2011), S. 125706. ISSN: 0957-4484. DOI: 10.1088/0957-4484/22/12/125706 (siehe S. 50).
- [159] Yuan Huang, Eli Sutter, Norman N. Shi, Jiabao Zheng, Tianzhong Yang, Dirk Englund, Hong-Jun Gao und Peter Sutter. “Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials”. In: *ACS Nano* 9.11 (2015), S. 10612–10620. ISSN: 1936-0851. DOI: 10.1021/acsnano.5b04258 (siehe S. 50).
- [160] Zefang Wang, Jie Shan und Kin Fai Mak. “Valley- and spin-polarized Landau levels in monolayer WSe₂”. In: *Nature Nanotechnology* October (2016). ISSN: 1748-3387. DOI: 10.1038/nnano.2016.213. URL: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2016.213> (siehe S. 51).
- [161] Zefang Wang, Liang Zhao, Kin Fai Mak und Jie Shan. “Probing the Spin-Polarized Electronic Band Structure in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides by Optical Spectroscopy”. In: *Nano letters* 17.2 (2017), S. 740–746. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b03855 (siehe S. 51).

- [162] Jakob Wierzbowski, Julian Klein, Florian Sigger, Christian Straubinger, Malte Kremser, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Ursula Wurstbauer, Alexander W. Holleitner, Michael Kaniber, Kai Müller und Jonathan J. Finley. “Direct exciton emission from atomically thin transition metal dichalcogenide heterostructures near the lifetime limit”. In: *Scientific Reports* 7.1 (2017), S. 12383. ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-017-09739-4. URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-017-09739-4.pdf> (siehe S. 51).
- [163] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi und Hisao Kanda. “Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal”. In: *Nature Materials* 3.6 (2004), S. 404–409. ISSN: 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat1134. URL: <https://www.nature.com/articles/nmat1134.pdf> (siehe S. 51).
- [164] Samuel Brem, Jonas Zipfel, Malte Selig, Archana Raja, Lutz Waldecker, Jonas D. Ziegler, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Alexey Chernikov und Ermin Malic. “Intrinsic lifetime of higher excitonic states in tungsten diselenide monolayers”. In: *Nanoscale* 11.25 (2019), S. 12381–12387. ISSN: 2040-3372. DOI: 10.1039/C9NR04211C. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2019/nr/c9nr04211c> (siehe S. 54, 57–59, 127).
- [165] Dominik Christiansen, Malte Selig, Gunnar Berghäuser, Robert Schmidt, Iris Niehues, Robert Schneider, Ashish Arora, Steffen Michaelis de Vasconcellos, Rudolf Bratschitsch, Ermin Malic und Andreas Knorr. “Phonon Sidebands in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides”. In: *Physical Review Letters* 119.18 (2017), S. 187402. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.187402 (siehe S. 55).
- [166] Yeongsu Cho und Timothy C. Berkelbach. “Environmentally sensitive theory of electronic and optical transitions in atomically thin semiconductors”. In: *Physical Review B* 97.4 (2018), S. 041409. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.041409. URL: <http://link.aps.org/pdf/10.1103/PhysRevB.97.041409> (siehe S. 55).
- [167] Timothy C. Berkelbach und David R. Reichman. “Optical and Excitonic Properties of Atomically Thin Transition-Metal Dichalcogenides”. In: *Annual Review of Condensed Matter Physics* 9.1 (2018), S. 379–396. ISSN: 1947-5454. DOI: 10.1146/annurev-conmatphys-033117-054009. URL: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-conmatphys-033117-054009> (siehe S. 55).
- [168] 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”. In: *Nature Materials* 11.9 (2012), S. 764–767. ISSN: 1476-1122. DOI: 10.1038/nmat3386 (siehe S. 57).

- [169] Changjie Zhou, Weihuang Yang und Huili Zhu. “Mechanism of charge transfer and its impacts on Fermi-level pinning for gas molecules adsorbed on monolayer WS₂”. In: *The Journal of Chemical Physics* 142.21 (2015), S. 214704. ISSN: 00219606. DOI: 10.1063/1.4922049 (siehe S. 57).
- [170] Steven J. Byrnes. *Multilayer optical calculations*. 2016. URL: <http://arxiv.org/pdf/1603.02720v3> (siehe S. 58).
- [171] Seong–Yeon Lee, Tae–Young Jeong, Suyong Jung und Ki–Ju Yee. “Refractive Index Dispersion of Hexagonal Boron Nitride in the Visible and Near–Infrared”. In: *Physica Status Solidi (b)* 256.6 (2019), S. 1800417. ISSN: 03701972. DOI: 10.1002/pssb.201800417 (siehe S. 58).
- [172] I. H. Malitson. “Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica”. In: *Journal of the Optical Society of America* 55.10 (1965), S. 1205. ISSN: 0030-3941. DOI: 10.1364/JOSA.55.001205 (siehe S. 58).
- [173] Carsten Schinke, P. Christian Peest, Jan Schmidt, Rolf Brendel, Karsten Bothe, Malte R. Vogt, Ingo Kröger, Stefan Winter, Alfred Schirmacher, Siew Lim, Hieu T. Nguyen und Daniel MacDonald. “Uncertainty analysis for the coefficient of band-to-band absorption of crystalline silicon”. In: *AIP Advances* 5.6 (2015), S. 067168. DOI: 10.1063/1.4923379 (siehe S. 58).
- [174] M. Born und E. Wolf. *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 1997 (siehe S. 66).
- [175] Simo Puntanen. “Regression Analysis by Example, Fifth Edition by Samprit Chatterjee, Ali S. Hadi”. In: *International Statistical Review* 81.2 (2013), S. 308. ISSN: 03067734. DOI: 10.1111/insr.12020_2 (siehe S. 73).
- [176] A. Steinhoff, M. Rösner, F. Jahnke, T. O. Wehling und C. Gies. “Influence of excited carriers on the optical and electronic properties of MoS₂”. In: *Nano Letters* 14.7 (2014), S. 3743–3748. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl500595u (siehe S. 102).
- [177] Alexey Chernikov, van der Zande, Arend M., Heather M. Hill, Albert F. Rigosi, Ajanth Velauthapillai, James Hone und Tony F. Heinz. “Electrical Tuning of Exciton Binding Energies in Monolayer WS₂”. In: *Physical Review Letters* 115.12 (2015), S. 126802. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.126802. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.126802> (siehe S. 102).
- [178] Alexey Chernikov, Claudia Ruppert, Heather M. Hill, Albert F. Rigosi und Tony F. Heinz. “Population inversion and giant bandgap renormalization in atomically thin WS₂ layers”. In: *Nature Photonics* 9.7 (2015), S. 466–470. ISSN: 1749-4885. DOI: 10.1038/nphoton.2015.104. URL: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nphoton.2015.104> (siehe S. 102, 134).

- [179] Søren Ulstrup, Antonija Grubišić Čabo, Jill A. Miwa, Jonathon M. Riley, Signe S. Grønberg, Jens C. Johannsen, Cephise Cacho, Oliver Alexander, Richard T. Chapman, Emma Springate, Marco Bianchi, Maciej Dendzik, Jeppe V. Lauritsen, Phil D. C. King und Philip Hofmann. “Ultrafast Band Structure Control of a Two-Dimensional Heterostructure”. In: *ACS Nano* 10.6 (2016), S. 6315–6322. ISSN: 1936-0851. DOI: 10.1021/acsnano.6b02622 (siehe S. 102).
- [180] Jiani Huang, Thang B. Hoang und Maiken H. Mikkelsen. “Probing the origin of excitonic states in monolayer WSe₂”. In: *Scientific Reports* 6 (2016), S. 22414. ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/srep22414 (siehe S. 102).
- [181] Sefaattin Tongay, Jian Zhou, Can Ataca, Kelvin Lo, Tyler S. Matthews, Jingbo Li, Jeffrey C. Grossman und Junqiao Wu. “Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂”. In: *Nano Letters* 12.11 (2012), S. 5576–5580. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl302584w (siehe S. 102).
- [182] M. M. Glazov. “Phonon wind and drag of excitons in monolayer semiconductors”. In: *Physical Review B* 100.4 (2019), S. 193. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.100.045426 (siehe S. 106, 117, 151).
- [183] Archana Raja, Malte Selig, Gunnar Berghäuser, Jaeun Yu, Heather M. Hill, Albert F. Rigosi, Louis E. Brus, Andreas Knorr, Tony F. Heinz, Ermin Malic und Alexey Chernikov. “Enhancement of Exciton–Phonon Scattering from Monolayer to Bilayer WS₂”. In: *Nano letters* 18.10 (2018), S. 6135–6143. DOI: 10.1021/acsnanolett.8b01793 (siehe S. 127).
- [184] Ermin Malic, Malte Selig, Maja Feierabend, Samuel Brem, Dominik Christiansen, Florian Wendler, Andreas Knorr und Gunnar Berghäuser. “Dark excitons in transition metal dichalcogenides”. In: *Physical Review Materials* 2.1 (2018), S. 014002. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.014002 (siehe S. 127).
- [185] Thorsten Deilmann und Kristian Sommer Thygesen. “Finite-momentum exciton landscape in mono- and bilayer transition metal dichalcogenides”. In: *2D Materials* 6.3 (2019), S. 035003. ISSN: 2053-1583. DOI: 10.1088/2053-1583/ab0e1d (siehe S. 127).
- [186] J. B. Mock, G. A. Thomas und M. Combescot. “Entropy ionization of an exciton gas”. In: *Solid State Communications* 25.5 (1978), S. 279–282. ISSN: 00381098. DOI: 10.1016/0038-1098(78)90958-4 (siehe S. 127).
- [187] A. Steinhoff, M. Florian, M. Rösner, G. Schönhoff, T. O. Wehling und F. Jahnke. “Exciton fission in monolayer transition metal dichalcogenide semiconductors”. In: *Nature Communications* 8.1 (), S. 1–11. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-

- 017-01298-6. URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-017-01298-6> (siehe S. 127, 134).
- [188] M. Goryca, J. Li, A. V. Stier, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Courtade, S. Shree, C. Robert, B. Urbaszek, X. Marie und S. A. Crooker. “Revealing exciton masses and dielectric properties of monolayer semiconductors with high magnetic fields”. In: *Nature Communications* 10.1 (), S. 1–12. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-019-12180-y. URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-019-12180-y> (siehe S. 127, 139).
- [189] Bruno Schuler, Diana Y. Qiu, Sivan Refaely-Abramson, Christoph Kastl, Christopher T. Chen, Sara Barja, Roland J. Koch, D. Frank Ogletree, Shaul Aloni, Adam M. Schwartzberg, Jeffrey B. Neaton, Steven G. Louie und Alexander Weber-Bargioni. “Large Spin-Orbit Splitting of Deep In-Gap Defect States of Engineered Sulfur Vacancies in Monolayer WS₂”. In: *Physical Review Letters* 123.7 (2019), S. 076801. DOI: 10.1103/PhysRevLett.123.076801 (siehe S. 130).
- [190] Der-Hsien Lien, Shiekh Zia Uddin, Matthew Yeh, Matin Amani, Hyungjin Kim, Joel W. Ager, Eli Yablonovitch und Ali Javey. “Electrical suppression of all nonradiative recombination pathways in monolayer semiconductors”. In: *Science (New York, N.Y.)* 364.6439 (2019), S. 468–471. DOI: 10.1126/science.aaw8053 (siehe S. 130).
- [191] Roberto Rosati, Raúl Perea-Causín, Samuel Brem und Ermin Malic. “Negative effective excitonic diffusion in monolayer transition metal dichalcogenides”. In: *Nanoscale* 12.1 (2020), S. 356–363. ISSN: 2040-3364. DOI: 10.1039/c9nr07056g (siehe S. 145).

Liste eigener Veröffentlichungen

1. **Marvin Kulig**, Jonas Zipfel, Philipp Nagler, Sofia Blanter, Christian Schüller, Tobias Korn, Nicola Paradiso, Mikhail M. Glazov und Alexey Chernikov. *Exciton Diffusion and Halo Effects in Monolayer Semiconductors*. Physical Review Letters 120.20 (2018), S. 207401
2. Raül Perea-Causín, Samuel Brem, Roberto Rosati, Roland Jago, **Marvin Kulig**, Jonas D. Ziegler, Jonas Zipfel, Alexey Chernikov und Ermin Malic. *Exciton Propagation and Halo Formation in Two-Dimensional Materials*. Nano letters 19.10 (2019), S. 7317–7323
3. Archana Raja, Lutz Waldecker, Jonas Zipfel, Yeongsu Cho, Samuel Brem, Jonas D. Ziegler, **Marvin Kulig**, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Ermin Malic, Tony F. Heinz, Timothy C. Berkelbach und Alexey Chernikov. *Dielectric disorder in two-dimensional materials*. Nature Nanotechnology (2019), S. 1–6.
4. Jonas Zipfel, **Marvin Kulig**, Raül Perea-Causín, Samuel Brem, Jonas D. Ziegler, Roberto Rosati, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Mikhail M. Glazov, Ermin Malic und Alexey Chernikov. *Exciton diffusion in monolayer semiconductors with suppressed disorder*. Physical Review B 101.11 (2020), S. 115430.

Danksagung

Nachfolgend möchte ich einigen Menschen danken, die einen besonderen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Zu aller erst danke ich *Alexey Chernikov* für die Möglichkeit unter seiner Betreuung zu promovieren und für die sehr kompetente und immer hilfreiche Unterstützung während dieser Zeit. Besonders hervorheben möchte ich die ausführliche Anleitung zu Beginn dieser Arbeit, als Du viel Zeit investiert hast, mich bei dem Aufbau des Labors und bei der Durchführung der ersten Messreihen zu unterstützen. Danke auch für Deine sehr konstruktive und transparente Art und Weise unsere Arbeitsgruppe zu führen.

Ich danke *Jonas Zipfel* für die wertvolle Zusammenarbeit. Dein ausgeprägter Forschungsdrang hat unsere Arbeitsgruppe stark vorangetrieben, wo von auch ich sehr profitiert habe. Und nein, damit meine ich nicht nur die Bereitstellung und Pflege der Kaffeemaschine, aber auch.

Ich danke *Jonas Ziegler*, der du uns zum rechten Zeitpunkt 'erschienst', mit der Gabe, aber auch mit einer außergewöhnlichen Hingabe, uns die Proben, die wir wünschten, zu gewähren. Neben Deiner fachlichen Leistungen für unsere Arbeitsgruppe soll auch Dein fast schon verdächtig vorbildlicher Charakter, welcher den Arbeitsalltag mit Dir sehr angenehm gestaltete, Erwähnung finden. Danke auch für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ich danke meinem ehemaligen Matlab-Schüler *Koloman Wagner* für die Komplettierung unserer damaligen Gruppe und ihrer Dynamik. Besonders danke ich Dir für die vielen Diskussionen, die sich so wohl nur ergeben, wenn einer der beiden Teilnehmer im Geiste Künstler ist.

Ich danke *Ignaz Laepple*, der, trotz hoher Auslastung, immer ein offenes Ohr und eine freie Hand für die Umsetzung kreativer technischer Lösungen fand. Danke auch für die vielen Gespräche.

Ich danke *Imke Gronwald* und *Martin Furthmeier* für die Unterstützung bei infrastrukturellen Angelegenheiten.

Ich danke *Ulla Franzke* für ihre sorgfältige Unterstützung bei formellen Angelegenheiten und für ihre erfrischende und freundliche Art.

Ich danke *Christian Schüller*, sowohl für die Bereitschaft sich dieser Arbeit als Zweitprüfer anzunehmen, als auch für die ausgiebige Unterstützung und Förderung im Rahmen

meiner Masterzeit.

Ich danke *Philipp Nagler* für die Einführung in die Kunst des Exfolierens und für die anfängliche Bereitstellung einiger seiner legendären Monolagen-Proben, die tatsächlich so groß waren, dass wir sie nur mit äußerstem Geschick durch die Laborschleuse brachten. Auch an die unzähligen Konversationen erinnere ich mich gerne zurück.

Genauso danke ich *Markus Schwämmer*, *Sven Gelfert*, *Christian Gradl* und *Gerd Plechinger* für die schöne Zeit in der „Gefängnishalle“.

Abschließend danke ich meinem guten Freund *Philip* und meinem Vater *Markus* für das ausführliche Korrekturlesen dieser Arbeit. Ihr habt mir damit sehr geholfen.