

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физический институт имени П. Н. Лебедева Российской академии наук

На правах рукописи

Акмаев Марк Александрович

**Экситонная динамика в монослоях дихалькогенидов  
переходных металлов**

Специальность 1.3.8 —

Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Белых Василий Валерьевич

Москва — 2022

## Оглавление

	Стр.
<b>Введение</b> . . . . .	4
<b>Глава 1. Литературный обзор</b> . . . . .	10
1.1 Способы получения монослоев дихалькогенидов переходных металлов . . . . .	11
1.1.1 Метод механического отщепления . . . . .	13
1.1.2 Метод химического осаждения из газовой фазы . . . . .	15
1.2 Кристаллическая структура и зонная диаграмма атомарно тонких слоев дихалькогенидов переходных металлов . . . . .	18
1.3 Экситонная физика в монослоях дихалькогенидов переходных металлов . . . . .	23
1.3.1 Двумерные экситоны. Энергия связи экситонов . . . . .	23
1.3.2 Оптические исследования экситонов. Темные экситоны. Трионы. Локализованные экситоны . . . . .	28
1.3.3 Динамика и пространственное распространение экситонов . . . . .	34
1.4 Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры на основе монослоев дихалькогенидов переходных металлов . . . . .	40
<b>Глава 2. Образцы и методика эксперимента</b> . . . . .	43
2.1 Образцы . . . . .	43
2.1.1 Монослой WSe <sub>2</sub> , полученные методом механического отщепления . . . . .	43
2.1.2 Монослой WSe <sub>2</sub> , заключенные в h-BN. Метод сухого переноса . . . . .	45
2.1.3 Монослой MoS <sub>2</sub> , выращенные методом химического осаждения из газовой фазы . . . . .	47
2.2 Методика эксперимента . . . . .	49
2.2.1 Измерение стационарной микрофотолюминесценции . . . . .	49
2.2.2 Измерение разрешенной по времени микрофотолюминесценции . . . . .	50
<b>Глава 3. Пространственно-временная динамика свободных и связанных экситонов в монослоях MoS<sub>2</sub></b> . . . . .	54

	Стр.
3.1 Стационарные свойства экситонов в монослоях $\text{MoS}_2$ . . . . .	54
3.2 Динамика фотолюминесценции свободных и связанных экситонов в монослоях $\text{MoS}_2$ . . . . .	59
3.3 Пространственное распространение свободных и связанных экситонов в монослоях $\text{MoS}_2$ . . . . .	63
3.4 Теоретическая модель субдиффузионного распространения связанных экситонов в монослоях $\text{MoS}_2$ . . . . .	66
<b>Глава 4. Неэкспоненциальная динамика фотолюминесценции неоднородного экситонного ансамбля в монослоях <math>\text{WSe}_2</math> . . . . .</b>	<b>69</b>
4.1 Стационарная спектроскопия фотолюминесценции монослоев $\text{WSe}_2$ . . . . .	69
4.2 Динамика фотолюминесценции монослоев $\text{WSe}_2$ . . . . .	71
4.3 Проверка гипотезы бимолекулярной рекомбинации . . . . .	73
4.4 Линейная модель неэкспоненциальной динамики фотолюминесценции в монослоях $\text{WSe}_2$ . . . . .	75
4.5 Диффузия экситонов в монослоях $\text{WSe}_2$ . . . . .	80
4.6 Сравнение фотолюминесценции гетероструктуры $\text{h-BN/WSe}_2/\text{h-BN}$ и монослоев $\text{WSe}_2$ . . . . .	82
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>87</b>
<b>Список сокращений и условных обозначений . . . . .</b>	<b>90</b>
<b>Публикации автора по теме диссертации . . . . .</b>	<b>92</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>94</b>
<b>Список рисунков . . . . .</b>	<b>108</b>

## Введение

### Актуальность темы.

Уже более 10 лет идет активное изучение атомарно тонких слоев дихалькогенидов переходных металлов (ДХПМ). Данное направление является частью научного “бума” по исследованию “истинных” двумерных (2D) систем, который возник после получения графена [1] — слоя углерода толщиной в один атом. В отличие от графена, атомарно тонкие слои ДХПМ (основные представители —  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  и  $\text{WS}_2$ ) являются полупроводниками [2], что расширяет возможности по использованию их в электронике и оптоэлектронике [3]. Но намного больший интерес атомарно тонкие слои ДХПМ представляют с фундаментальной точки зрения. Так, одной из особенностей ДХПМ является наличие прямого оптического перехода в монослойном пределе, в то время как ДХПМ, состоящие из двух и более слоев, являются непрямыми полупроводниками [2]. Другой важной особенностью является большая энергия связи экситонов, порядка 200–500 мэВ, в результате чего экситоны проявляют себя даже при комнатной температуре [4] в виде, например, интенсивных линий фотолюминесценции (ФЛ). К тому же атомарно тонкие слои ДХПМ обладают сильным спин-орбитальным взаимодействием [5] и рядом других интересных свойств, которые в комбинации друг с другом могут привести к совершенно новым открытиям в физике конденсированного состояния. За счет всего вышеперечисленного атомарно тонкие слои ДХПМ привлекают к себе пристальное внимание научного сообщества.

Большой научный интерес представляет экситонная физика в монослоях ДХПМ [4; 6]. Из-за прямого оптического перехода и большой энергии связи упрощается изучение экситонных явлений, и существует перспектива того, что экситоны, кроме фундаментального научного интереса, станут представлять интерес также и с прикладной точки зрения. Богатая экситонная физика в монослоях ДХПМ представлена самыми разнообразными экситонными комплексами [4; 6], такими как: свободный экситон [7], локализованный и связанный экситон [8], темный экситон [9], трион [10], биекситон [11], электронно-дырочная плазма и электронно-дырочная жидкость [12], межслоевой экситон [13] (в случае ван-дер-ваальсовых гетероструктур). Несмотря на активные исследования, существует много неразрешенных вопросов, связанных с экситонными

состояниями. Из-за того, что монослои ДХПМ, по сути, являются сплошной поверхностью, получаемые результаты сильно зависят от технологии изготовления монослоев, окружения монослоя, экспериментальных условий исследования. Все это приводит к тому, что в литературе существует большое количество различных данных по экситонным свойствам в монослоях ДХПМ, иногда даже противоречащих друг другу.

Одной из характеристик экситонной системы является экситонная динамика [4; 14], то есть динамика их энергетической релаксации и рекомбинации электрона и дырки, составляющих экситон, которую можно проследить посредством изучения, например, временной динамики ФЛ [15]. Разрешенная по времени спектроскопия ФЛ является одной из основных методик при изучении экситонных систем [16]. Исследование динамики ФЛ может дать информацию о такой важной фундаментальной характеристике, как время жизни экситонов [15]. Наблюдая за динамикой ФЛ, можно проследить, как взаимодействуют между собой различные экситонные компоненты [15], изучить влияние различных механизмов затухания ФЛ и межэкситонного взаимодействия, например, экситон-экситонной аннигиляции (оже-рекомбинации) [17]. Особый интерес представляет изучение пространственно-временных характеристик, которые могут дать еще больше информации об экситонной системе, например, о пространственном распространении экситонов [18]. В то же время изучение данных свойств является более продвинутой и сложной задачей, поэтому существует значительно меньшее количество работ, посвященных изучению пространственно-временной динамики ФЛ в монослоях ДХПМ. Так, до сих пор было получено мало информации о зависимости характера распространения экситонов в монослоях ДХПМ от различных параметров, таких как температура и мощность возбуждения.

Как правило, при изучении экситонной физики делается упор на исследование свободных экситонов или сложных экситонных комплексов, а влияние локализованных и связанных экситонов часто упускается из виду или не берется во внимание. Однако при низких температурах неоднородный профиль потенциала, который локализует экситоны, начинает играть ключевую роль, что приводит к интенсивным линиям ФЛ локализованных и связанных экситонов. На локализованные экситонные состояния влияют качество и тип подложки, на которую нанесен монослой, качество исходного материала монослоя, способы получения монослоев и их последующая обработка [19; 20]. Влияние дефектов

на характеристики монослоев ДХПМ наблюдается с самых первых работ [8; 21] и активно исследуется [19; 20]. Локализованные экситонные состояния часто обладают свойствами, которые не присущи свободным экситонам. Так, например, на основе локализованных экситонов существует возможность создания состояний, подобных квантовым точкам, обладающих возможностью испускания одиночных фотонов [22].

Несмотря на активную исследовательскую деятельность в области изучения атомарно тонких ДХПМ, динамика ФЛ экситонов в монослоях ДХПМ не до конца изучена. Особенно бедно освещена тема изучения динамики ФЛ локализованных экситонов, а пространственно-временная динамика локализованных экситонов не исследована вовсе. Все вышеперечисленные факты и определяют **актуальность темы** диссертационного исследования по изучению экситонной динамики в монослоях ДХПМ.

**Целью** данной работы является изучение экситонной динамики в монослоях дихалькогенидов переходных металлов  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WSe}_2$ .

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Получение и характеристика образцов с атомарно тонкими ДХПМ. Идентификация монослоев ДХПМ с помощью спектроскопии стационарной ФЛ.
2. Исследование основных свойств экситонной системы в монослоях ДХПМ с помощью стационарной спектроскопии ФЛ.
3. Исследование экситонной динамики и пространственно-временных характеристик экситонной системы с помощью разрешенной по времени спектроскопии ФЛ.
4. Исследование природы долгоживущей неэкспоненциальной динамики ФЛ и характера распространения локализованных экситонов.

**Научная новизна:**

1. Определены коэффициенты диффузии свободных экситонов при комнатной температуре в монослоях  $\text{MoS}_2$ , выращенных методом осаждения из газовой фазы, с помощью прямой регистрации пространственно-временной динамики ФЛ экситонов, и показано, что коэффициент диффузии увеличивается при увеличении мощности возбуждения.

2. Впервые в монослоях  $\text{MoS}_2$  исследована пространственно-временная динамика связанных экситонных состояний, которые имеют большое время жизни ( $\sim 1$  пс) и неэкспоненциальный характер затухания ФЛ. Обнаружен субдиффузионный характер распространения связанных экситонов, который объясняется на основе учета диффузии и оже-рекомбинации.
3. Впервые показано, что, вопреки распространенному представлению, неэкспоненциальная долгоживущая динамика ФЛ экситонов в монослоях  $\text{WSe}_2$  не связана с процессами бимолекулярной рекомбинации.
4. Неэкспоненциальная динамика ФЛ монослоев  $\text{WSe}_2$  описана на основе представления о разбросе времен излучательной рекомбинации локализованных экситонных состояний, зависящих от степени локализации экситонов.
5. Впервые получены коэффициенты диффузии экситонов при комнатной температуре в отщепленных монослоях  $\text{WSe}_2$  с помощью прямой регистрации пространственно-временной динамики ФЛ экситонов. Показано, что коэффициент диффузии увеличивается при увеличении мощности возбуждения.

**Практическая значимость** работы заключается в определении новых характеристик экситонной системы в монослоях ДХПМ, и, как следствие этого, получении более полного описания свойств самих монослоев ДХПМ. Это, в свою очередь, может помочь в разработке новых устройств электроники, оптоэлектроники, спинтроники и валлитроники на основе атомарно тонких слоев ДХПМ.

**Методология и методы исследования.** Для получения монослоев использовались метод механического отщепления и метод химического осаждения из газовой фазы. Основными методами исследования являлись стационарная и пространственно-временная спектроскопия микро ФЛ в широком диапазоне температур.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. В низкотемпературной фотолюминесценции монослоев  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WSe}_2$  на кремниевой подложке доминируют локализованные экситонные состояния, которые характеризуются долгоживущей неэкспоненциальной временной динамикой.

2. Распространение свободных экситонов в монослоях  $\text{MoS}_2$  при комнатной температуре имеет диффузионный характер, с коэффициентом диффузии в диапазоне  $20\text{--}40\text{ см}^2/\text{с}$ , который увеличивается при увеличении мощности.
3. Динамика фотолюминесценции связанных экситонов в монослоях  $\text{MoS}_2$  при низких температурах характеризуется длительным (до  $\sim 1$  мкс) неэкспоненциальным характером затухания и имеет субдиффузионный характер пространственного распространения на расстояния в несколько десятков микрон.
4. Долгоживущая неэкспоненциальная временная динамика фотолюминесценции в монослоях  $\text{WSe}_2$  не связана с процессами бимолекулярной рекомбинации. Она описывается разбросом времен излучательной рекомбинации, зависящих от степени локализации экситона.
5. Диффузионный характер распространения свободных экситонов в монослоях  $\text{WSe}_2$  при комнатной температуре, с коэффициентом диффузии в диапазоне  $10\text{--}50\text{ см}^2/\text{с}$ , который увеличивается при увеличении мощности.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается применением проверенных и отлаженных методик, использованием современного экспериментального оборудования, а также удовлетворительным описанием полученных экспериментальных результатов теоретическими моделями. Уже известные полученные результаты находятся в согласии с результатами, полученными другими авторами, что подтверждает адекватность и корректность выбранных методик и позволяет говорить о правдивости новых данных.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на 5 международных конференциях и симпозиумах:

1. XXIV Международный симпозиум "Наноп физика и наноэлектроника". 10–13 марта 2020, Нижний Новгород.
2. 28th International Symposium "Nanostructures: physics and technology". сентябрь 2020, Минск, Республика Беларусь.
3. XXV Международный симпозиум "Наноп физика и наноэлектроника". 9–15 марта 2021, Нижний Новгород.
4. 17th International Conference on Optics of Excitons in Confined Systems. 30 августа – 2 сентября 2021, Дортмунд, Германия.

5. XXV Международный симпозиум "Нанозифика и наноэлектроника".  
14–17 марта 2022, Нижний Новгород.

**Личный вклад.** Все результаты, представленные в диссертации, получены лично автором или при его непосредственном участии. Автор принимал активное участие в постановке задач, проводил экспериментальные исследования и обработку данных, принимал непосредственное участие в обсуждении и интерпретации результатов. В тексте диссертации в явном виде указан вклад технологов и теоретиков.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 9 печатных изданиях [A1–A3; B1–B6], 3 из которых — периодические научные журналы [A1–A3], индексируемые Web of Science, Scopus и рекомендованные ВАК, 6 — материалы ведущих российских и международных конференций [B1–B6]. В публикации [A2] автору принадлежат сформулированные в разделе 4.6 результаты исследования ФЛ в гетероструктуре h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN. Остальные результаты принадлежат научному коллективу из центра “Высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов” им. В. Л. Гинзбурга, ФИАН.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 109 страниц, включая 38 рисунков. Список литературы содержит 157 наименований.

## Глава 1. Литературный обзор

В 2004 году А. К. Геймом и К. С. Новоселовым впервые был получен графен [1], который является слоем углерода толщиной в один атом. Графен стал первым представителем нового класса материалов — атомарно тонких ван-дер-ваальсовых структур [23–26]. В этот класс материалов, помимо графена, входят следующие представители: атомарно тонкие слои гексагонального нитрида бора (h-BN) [27], атомарно тонкие слои ДХПМ, атомарно тонкие слои монокалькогенидов галлия (GaS, GaSe) [28] и индия (InS [29], InSe [29; 30]), фосфорен (одноатомный слой черного фосфора) [31] и многие другие. Получение графена подогрело интерес к исследованию 2D материалов в целом и открыло новую эру изучения — “истинные” 2D системы.

Среди представителей ван-дер-ваальсовых структур большой интерес представляют атомарно тонкие ДХПМ, а в особенности монослои ДХПМ. ДХПМ — вещества с химической формулой  $MX_2$ , где  $M$  — переходный металл (Mo, W, Nb, Ta и другие), а  $X$  — халькоген (S, Se, Te и другие). Среди всего семейства атомарно тонких ДХПМ наиболее изученными и интересными являются соединения  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WSe_2$  и  $WS_2$ . Далее в работе при упоминании ДХПМ будут иметься в виду только эти четыре материала.

Объемные ДХПМ исследовались еще в 60–80-х годах прошлого века [32–35]. Причем были работы, в которых сообщалось о получении атомарно тонких слоев [32; 36], но тогда эти работы привлекли к себе мало внимания. Новый виток интереса к атомарно тонким ДХПМ возник в 2010 году после получения монослоя  $MoS_2$  [37; 38], для которого было показано наличие прямой запрещенной зоны в монослойном пределе. После этого вышло огромное количество работ (см. некоторые обзорные работы [4–7; 14; 20; 23–26; 39–44]), в которых показан ряд довольно интересных свойств, которые присущи атомарно тонким ДХПМ. Среди них можно отметить следующие интересные явления:

1. Наличие прямой запрещенной зоны в монослойном пределе и непрямой запрещенной зоны в случае многослойного ДХПМ [2; 37].
2. Сильное кулоновское взаимодействие. Как следствие этого, энергия связи экситонов составляет порядка 200–500 мэВ [2; 4; 7; 45–47], в результате чего экситоны являются основным энергетическим состоянием даже при комнатной температуре.

3. Богатая экситонная физика [4–7; 20; 41; 46; 48], допускающая наблюдение свободных экситонов [7], локализованных и связанных экситонов [8], темных экситонов [9], трионов [10], биэкситонов [11], электронно-дырочной плазмы и электронно-дырочной жидкости [12], межслоевых экситонов [13] (в случае ван-дер-ваальсовых гетероструктур).
4. Оптическое излучение в видимом диапазоне в монослоях ДХПМ [16].
5. Сильное спин-орбитальное взаимодействие [5; 41; 49; 50], что проявляется в наблюдении разнообразных спиновых явлений, в том числе связанных и с экситонной спиновой физикой [5; 41; 51].
6. Возможность создания гетероструктур на основе атомарно тонких ДХПМ [13; 43; 52; 53] и других ван-дер-ваальсовых материалов [23–25], что расширяет возможности по исследованию 2D материалов и позволяет создавать структуры с новыми свойствами и заданными характеристиками в широком диапазоне.

Вышеперечисленные и многие другие физические явления делают монослои ДХПМ интересным объектом для исследования. Помимо этого, атомарно тонкие ДХПМ являются перспективными кандидатами как для замены традиционных полупроводников в электронике, фотонике и оптоэлектронике [3; 24; 39; 54], так и для создания новых устройств спинтроники и валлитроники [49; 55].

## 1.1 Способы получения монослоев дихалькогенидов переходных металлов

Начало активного изучения слоистых атомарно тонких материалов было вызвано тем, что в работах А. К. Гейма и К. С. Новоселова [1; 56] был показан легкий и доступный способ получения графена — метод механического отщепления, при котором атомарно тонкие слои отщепляются от объемного слоистого кристалла с помощью обычного скотча. Благодаря этому методу впервые были получены и монослои ДХПМ [37]. На данный момент существует большое число различных способов получения атомарно тонких слоев ДХПМ (рис. 1.1 (а)), от которых зависят характеристики получаемых слоев (рис. 1.1 (b)), такие как размер чешуек, их качество и толщина. Отличается также и производительность методов. Более подробную информацию о получении атомарно тонких слоев можно найти в обзорных работах, например, в [26; 42; 54; 57].

Существующие методы получения атомарно тонких слоев ДХПМ можно разделить на две большие группы:

1. Top-Down методы, которые основаны на отделении слоев от объемного кристалла.
2. Bottom-Up методы, которые основаны на синтезе слоев с помощью различных химических реакций и физических процессов роста пленки.

К Top-Down группе относятся такие методы получения, как (I) метод механического отщепления [1; 56] и его вариация — метод наномеханического отщепления [42], (II) метод жидкофазного расслоения [42], в котором происходит расслаивание слоев с помощью ультразвука или перемешиванием, сдвигая слои, (III) метод интеркаляции и отщепления [42], который подразделяется на интеркаляцию литием и другими элементами, (IV) метод истончения [42], к которому относятся сублимация с помощью лазерного отжига или термического отжига, плазменная обработка и травление сильно окисляющими реагентами.

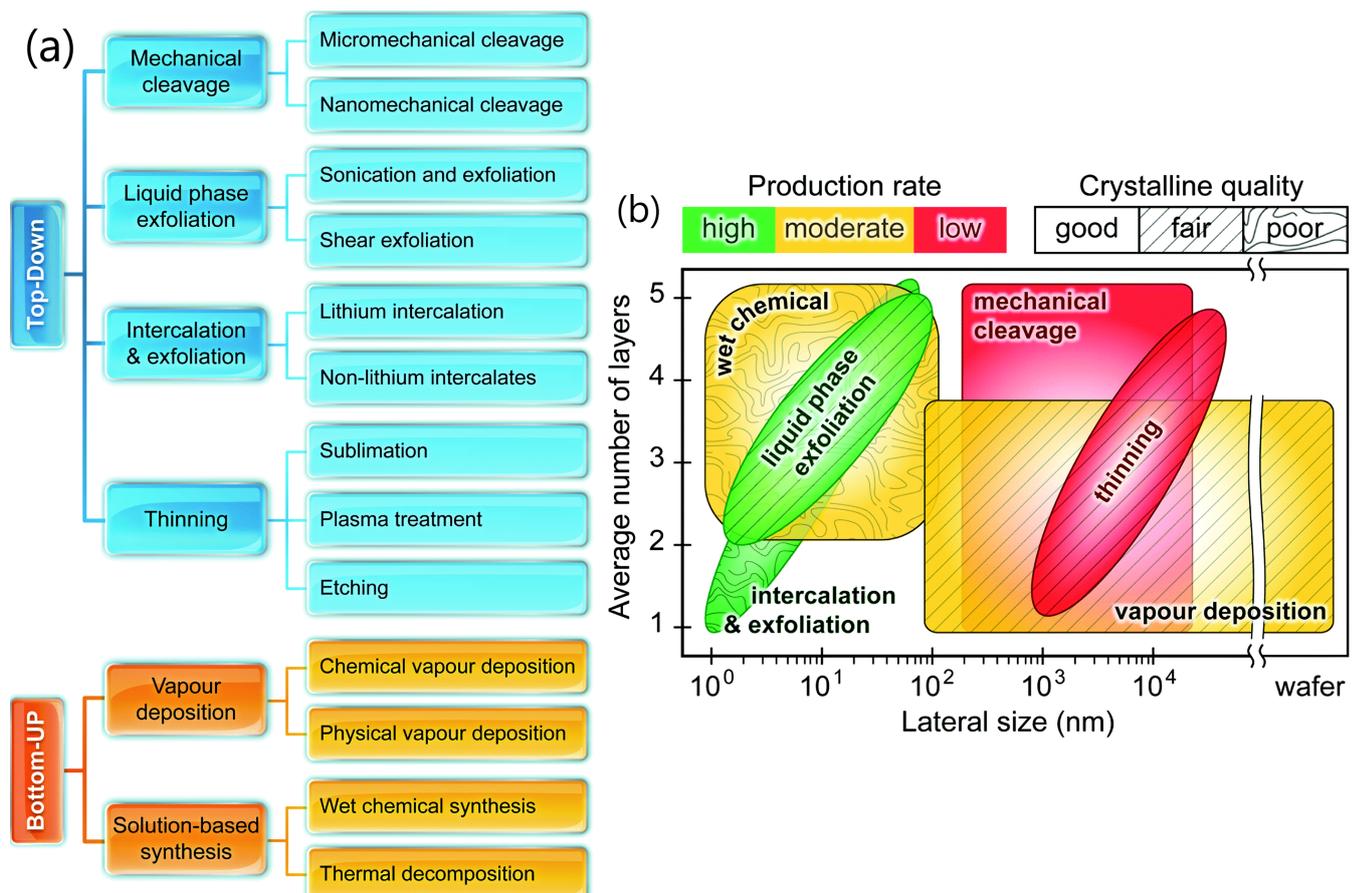


Рисунок 1.1 — (a) Классификация существующих методов создания атомарно тонких слоев ДХПМ. (b) Сравнение разных методов получения атомарно тонких слоев ДХПМ. Изображения взяты из работы [42].

К Bottom-Up группе относятся такие методы, как (I) метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) [42; 57; 58], металлоорганическое химическое осаждение из газовой фазы (MOCVD) и атомно-слоевое осаждение (ALD), (II) метод вакуумного напыления [42], при котором объемный ДХПМ испаряется бомбардировкой ионами, локальным нагревом лазерными импульсами или нагревом в печи, а затем физически осаждается, (III) метод мокрого химического синтеза [42], который осуществляется в жидкой фазе и подразделяется на гидротермальный, сольвотермальный и коллоидный, (IV) метод термического разложения [42; 57], при котором под действием тепла происходит химическое разложение прекурсора, содержащего в себе как атомы переходного металла, так и халькогена, с последующим образованием и осаждением слоев ДХПМ.

На рисунке 1.1 (а) перечислены методы получения атомарно тонких слоев ДХПМ и показана одна из возможных классификаций. На рисунке 1.1 (b) показано сравнение основных методов по четырем важнейшим критериям: среднее количество слоев (толщина), латеральный размер, качество получаемых чешуек и производительность. Самым популярным [42] методом получения монослоев ДХПМ до сих пор остается метод механического отщепления, что вызвано его доступностью и качеством получаемых чешуек. Но, к сожалению, он не позволяет производить слои в промышленном масштабе. Компромиссным решением между качеством, размером и производительностью может служить CVD метод, который позволяет получать монослой приемлемого качества, размером вплоть до нескольких сантиметров, и практически в промышленном масштабе.

### 1.1.1 Метод механического отщепления

Как уже упоминалось, метод механического отщепления является первым [1; 56] успешным и простым методом получения монослоев из объемных слоистых материалов, который не требует дорогого и сложного оборудования. Этот метод особенно подходит для исследовательских целей, когда требуется высококачественный слой приемлемого размера. На рисунке 1.2 показаны основные этапы данного метода, которые заключаются в последовательном расслаивании слоев с помощью обычной клейкой ленты (скотча) от монокристалла. Сначала выполняются предварительные шаги для того, чтобы получить чистую

поверхность кристалла ДХПМ, на которую затем помещается скотч (рис. 1.2 (a)). При отрыве скотча от кристалла отделяется слой толщиной  $\sim 1$  мкм. Затем другой кусок скотча помещается на вторую сторону отделенного слоя ДХПМ, чтобы сформировать структуру скотч/ДХПМ/скотч. При отделении двух кусков скотча друг от друга слой ДХПМ разделяется на два более тонких слоя (рис. 1.2 (b)). Этот процесс повторяется многократно до тех пор, пока слои не станут едва заметны невооруженным глазом. Следующий шаг состоит в приклеивании скотча к кремниевой подложке, обычно покрытой слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной 90 или 285 нм, что соответствует максимальному оптическому контрасту, и легком протирании мягким предметом, например, сухой губкой (рис. 1.2 (c)). Наконец, после отрыва скотча на подложке остаются чешуйки ДХПМ (рис. 1.2 (d)).

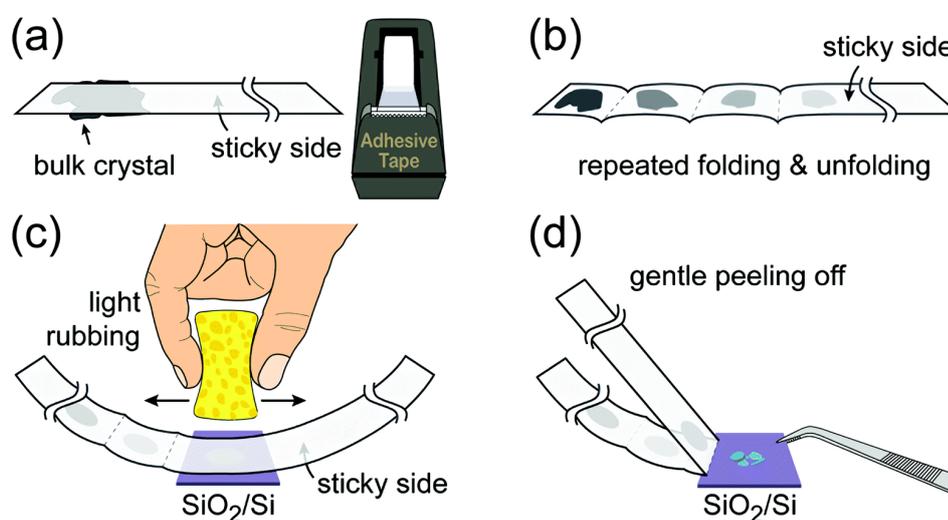


Рисунок 1.2 — Метод механического отщепления от объемного кристалла. (a) Снятие микрометрового слоя от объемного кристалла ДХПМ с помощью скотча. (b) Последовательное истончение слоя ДХПМ. (c), (d) Перенос атомарно тонких слоев ДХПМ со скотча на подложку  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Изображения взяты из [42].

Типичный размер чешуек ДХПМ, полученных методом механического отщепления, находится в диапазоне  $25\text{--}200$  мкм<sup>2</sup> [37]. Однако поиск редких и едва заметных монослоев среди более толстых чешуек довольно сложен и возможен только с использованием оптического микроскопа с большим полем зрения и достаточным разрешением и контрастом. После предварительного обнаружения монослоев можно провести более точный анализ с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рамановской спектроскопии. Пример оптического изображения чешуек  $\text{WSe}_2$  приведен в следующей главе 2.1.1 на рисунке 2.1 (a) и (b), а пример АСМ-изображения на рисунке 2.1 (c). Видно, что чешуйки различной толщины отличаются по контрасту друг от друга и от кремниевой подложки.

Основными недостатками метода механического отщепления являются низкая скорость получения монослоев и их размер. Эти недостатки устраняются различными методами. Так, одна из идей заключается в использовании золотой пленки в качестве промежуточной подложки для отщепления от объемного кристалла ДХПМ сразу верхнего слоя [59]. Золото имеет сильную адгезию к ДХПМ и может преодолевать взаимодействие ван-дер-ваальсовских сил между самым верхним слоем и остальной частью кристалла более эффективно, чем  $\text{SiO}_2$ . В результате удается увеличить скорость производства монослоев, избавиться от вероятностного характера получения монослоев, сделав процесс более предопределенным, и получать монослойные чешуйки большего размера, вплоть до сантиметров [59]. К сожалению, при использовании промежуточной золотой подложки монослои получаются более дефектными.

### 1.1.2 Метод химического осаждения из газовой фазы

Другим популярным способом получения монослоев ДХПМ является метод CVD роста [42; 57]. CVD — это универсальный, масштабируемый и совместимый с промышленностью метод, с помощью которого можно синтезировать атомарно тонкие пленки ДХПМ, в том числе и монослои, большой площади. Кроме того, CVD позволяет производить приемлемого качества слои ДХПМ с масштабируемыми поперечными размерами и контролируемой толщиной, что необходимо для разработки практических устройств [57]. К тому же возможен рост однородных поликристаллических слоев размером с подложку и монокристаллических монослоев ДХПМ миллиметрового размера.

При CVD росте ДХПМ, формула которых  $\text{MX}_2$ , прекурсоры переходного металла ( $M$ ), такие как  $\text{MO}_3$ ,  $\text{MCl}_5$ , осажденная металлическая пленка,  $\text{M}(\text{CO})_6$  или  $\text{MO}_2$ , взаимодействуют с прекурсорами халькогенов ( $X$ ) серы или селена на поверхности подложки при повышенных температурах [42; 57]. В целом, в зависимости от прекурсора металла, метод CVD роста ДХПМ можно разделить на четыре основных вида, а именно: (I) халькогенизация предварительно осажденного слоя металлического прекурсора (рис. 1.3 (a)), (II) испарение и прямая реакция прекурсоров металлов и халькогенов (рис. 1.3 (b)), (III) MOCVD, (IV) ALD. Кроме того, существуют 4 пути роста пленок ДХПМ в зависимости

от потока прекурсоров и скорости роста (рис. 1.3 (c)) [58]. Высокий поток прекурсоров дает возможность синтезировать крупномасштабные непрерывные монослойные поликристаллические пленки с небольшими (рис. 1.3 (c), Route II) или большими (рис. 1.3 (c), Route II) доменами в зависимости от скорости роста. С другой стороны, низкий поток прекурсоров приводит к отдельным монокристаллическим монослоям разных размеров. Низкая скорость роста приводит к маленькому размеру кристалла с кластерами атомов, расположенных в центре и по краям монокристалла (рис. 1.3 (c), Route III), а высокая скорость роста приводит к образованию крупных монокристаллов (рис. 1.3 (c), Route IV).

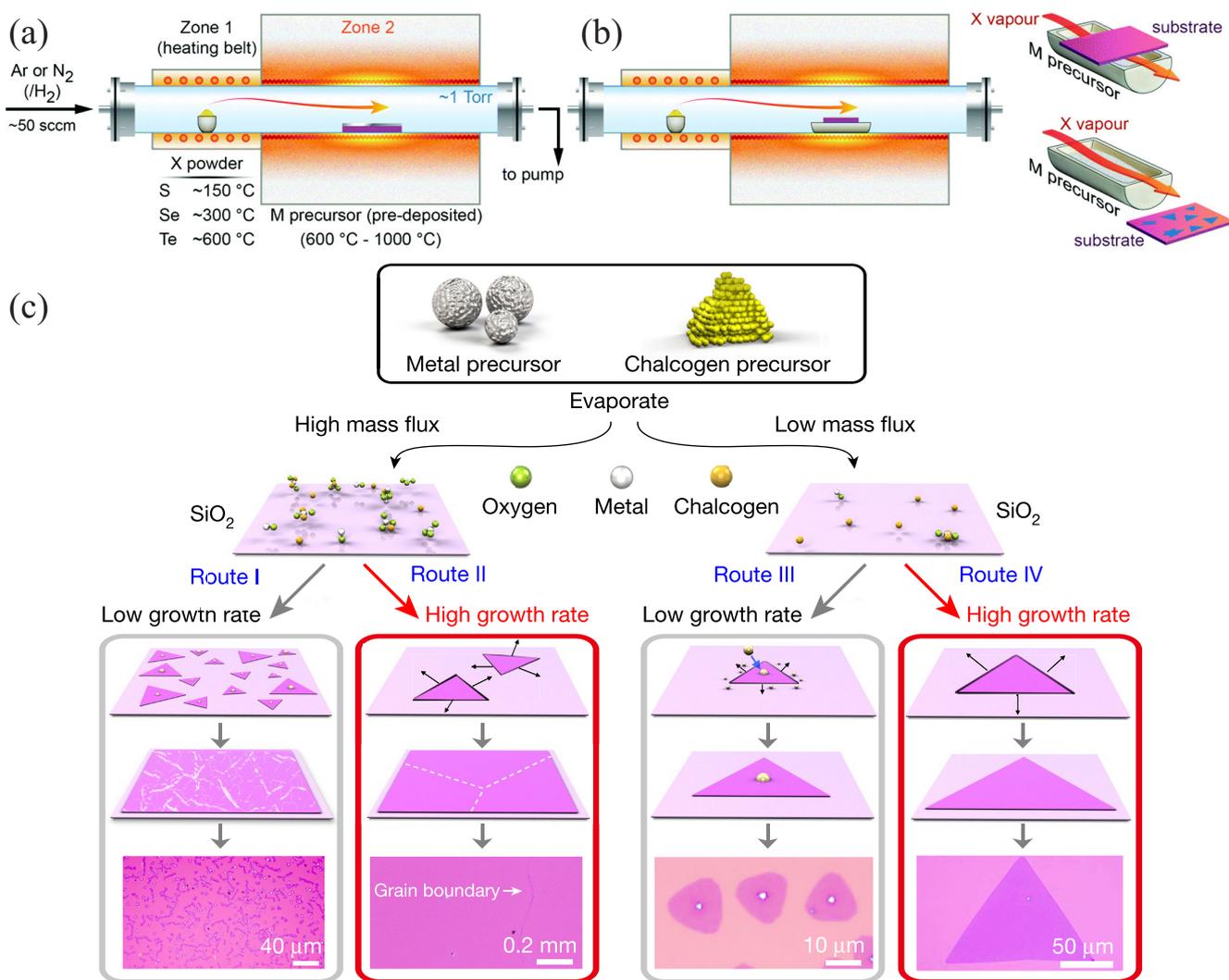
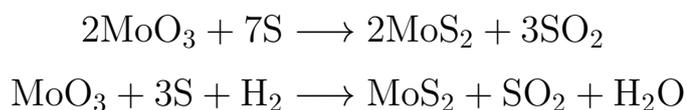


Рисунок 1.3 — CVD метод. (a) Халькогенизация предварительно осажденного слоя металлического прекурсора. (b) Испарение и прямая реакция прекурсоров металлов и халькогенов. (c) Общая схема процесса роста пленок ДХПМ CVD методом. Существует 4 пути роста слоев ДХПМ в зависимости от потока прекурсоров и скорости роста. Изображения (a) и (b) взяты из [42], (c) — [58].

Первые два варианта CVD метода [42; 57], изображенные на рисунках 1.3 (а) и (b), обычно проводят в трубчатой печи с Ar или N<sub>2</sub> в роли газ-носителя, часто в смеси с H<sub>2</sub> в качестве восстановителя. Прекурсор халькогена в виде порошка помещается в начале потока газа, тогда как прекурсор металла располагается ближе к центральной области печи в горячей зоне (рис. 1.3 (а) и (b)). В случае порошка серы сублимация возможна просто путем помещения серы в холодную зону установки CVD рядом с входом в трубу при температуре ~ 150 °C. Для селена, который возгоняется при более высокой температуре в ~ 300 °C, требуется установка CVD с двумя независимыми зонами нагрева, одна для сублимации порошка халькогена, а другая для прекурсора металла. Одним из простых способов CVD роста слоев ДХПМ является халькогенизация предварительно нанесенной на подложку пленки прекурсора металла (рис. 1.3 (а)) [42; 57]. Преимуществами этого варианта метода CVD являются простота и возможность выращивания больших пленок размером с подложку. Однако контроль толщины и однородности получаемого слоя при этом затруднен. Пленки ДХПМ, полученные таким способом, имеют неупорядоченные и малые кристаллические домены ( $\lesssim 100$  нм) неправильной формы и высокую плотность границ зерен. К тому же данный способ не позволяет получить монослойные пленки ДХПМ, в основном образуются неоднородные пленки толщиной в 2 и более слоя.

Другим важным вариантом CVD роста слоев ДХПМ является испарение и прямая реакция прекурсоров металла и халькогена в паровой фазе (рис. 1.3 (b)) [42; 57]. Как и в предыдущем способе, в качестве прекурсора халькогена обычно используется порошок элементарного халькогена, а в качестве прекурсоров металла — MoO<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub>. Подложку помещают ниже по потоку газа рядом с емкостью, которая содержит прекурсор металла, или кладут лицевой стороной вниз поверх металлического прекурсора (рис. 1.3 (b)). Обычно температуру зоны нагрева повышают до ~ 750 °C и ~ 950 °C для синтеза соединений MoX<sub>2</sub> и WX<sub>2</sub> соответственно. CVD рост можно проводить при атмосферном или при низком давлении в потоке N<sub>2</sub> или Ar высокой чистоты (с H<sub>2</sub> или без него) в качестве газ-носителя. Данным методом удастся синтезировать все основные монослои ДХПМ различных размеров и морфологии. Общая химическая реакция между парами MO<sub>3</sub> и халькогена в присутствии и в отсутствие H<sub>2</sub> может быть описана, например, путем рассмотрения роста MoS<sub>2</sub> следующим образом:



Несмотря на то, что испарение и реакция предварительно загруженных твердофазных прекурсоров халькогена и металла в трубчатой печи является простым и эффективным способом выращивания слоев ДХПМ, непрерывный рост больших пленок размером с подложку при таком подходе ограничен. Кроме того, точный контроль над толщиной и однородностью выращенных пленок является довольно сложной задачей. Поэтому были разработаны альтернативные методы CVD, наиболее важные — MOCVD и ALD [42; 54], которые используют газовые прекурсоры для устранения этих недостатков. Особенность метода MOCVD — использование газообразных прекурсоров переходных металлов  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$  и органических газообразных прекурсоров халькогена  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ . А главной особенностью метода ALD является технологический процесс, при котором прекурсоры металла и халькогена в газовой фазе поочередно подаются в реакционную камеру, а между каждой подачей камера продувается инертным газом ( $\text{N}_2$  или  $\text{Ar}$ ) для удаления всех неизрасходованных реагентов, побочных продуктов и для предотвращения перемешивания прекурсоров. Данные методы позволяют выращивать непрерывные монослойные пленки высокой однородности на большой площади с размером зерен  $\sim 10$  мкм, с хорошо сшитыми межзеренными границами и высоким контролем роста.

В ходе роста слоев ДХПМ CVD методом существует несколько настраиваемых параметров [42; 57], которыми можно эффективно управлять, чтобы регулировать толщину, латеральный размер и состав выращенной пленки. Ключевые параметры роста включают в себя температуру роста, расстояния между прекурсорами и подложкой, количество прекурсора, скорость потока газа-носителя, состав газа-носителя, время роста и тип подложки. Каждый из этих параметров по-своему влияет на процесс роста и итоговый результат.

## **1.2 Кристаллическая структура и зонная диаграмма атомарно тонких слоев дихалькогенидов переходных металлов**

Кристаллическая структура объемных ДХПМ изучалась уже в 60-х годах прошлого века и хорошо известна [32–35]. В объемной форме ДХПМ имеют слоистую структуру с гексагональной симметрией (рис. 1.4 (а)). Отдельные слои (монослои) ДХПМ состоят из атомной плоскости, упакованной гексагонально

атомами переходного металла ( $M$ ), зажатой между двумя идентичными атомными плоскостями, упакованными гексагонально атомами халькогена ( $X$ ). В целом, атомы переходного металла и халькогена образуют двумерную гексагональную решетку (рис. 1.4 (b)). Связь атомов внутри слоя является ковалентной, в то время как сами слои соединены между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Расстояние между слоями в объемном материале составляет порядка  $6.5 \text{ \AA}$ , что, примерно, соответствует толщине одного слоя. В монослое постоянная решетки  $a$  находится в диапазоне  $\sim 3.15\text{--}3.3 \text{ \AA}$  в зависимости от вида ДХПМ. Подобная структура определяет сильную анизотропию свойств материалов вдоль и поперек слоев.

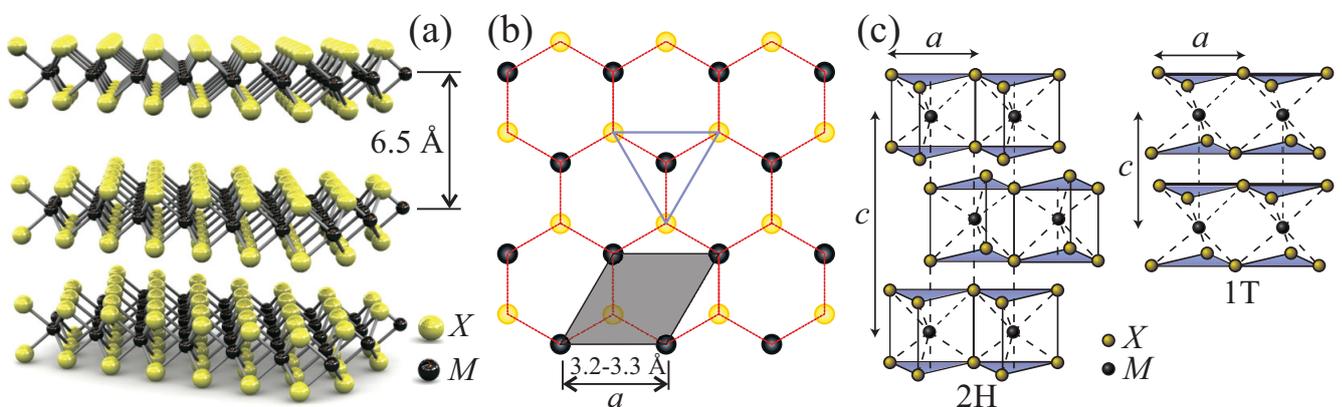


Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура  $MX_2$ . Атомы халькогена ( $X$ ) — желтые шары, атомы переходного металла ( $M$ ) — темные шары. (a) Трехмерная схема кристаллической структуры слоев ДХПМ. (b) Вид сверху на монослой ДХПМ. Темная область — элементарная ячейка. Область в треугольнике соответствует 2H на рис. (c). (c) Схема политипов ДХПМ: 2H — тригональная призматическая координационная геометрия, 1T — октаэдрическая координационная геометрия.

Изображение (a) взято из [60], (c) — [39].

Слои ДХПМ могут иметь два политипа [33; 42], которые соответствуют двум различным координационным геометриям: 2H и 1T, также известные как 2H- $MX_2$  и 1T- $MX_2$ . (рис. 1.4 (c)). 2H имеет гексагональную симметрию (“H”), два слоя в порядке укладки, тригональную призматическую координационную геометрию, а 1T имеет тригональную симметрию (“T”), один слой в порядке укладки, октаэдрическую координационную геометрию. Монослои в фазах 2H- $MX_2$  и 1T- $MX_2$  имеют разные электронные свойства из-за разных симметрий кристаллических решеток. Так, монослой 2H- $MX_2$  — это прямозонный полупроводник [37], тогда как фаза 1T- $MX_2$  обладает металлическими свойствами [42]. Наиболее распространенной является фаза 2H- $MX_2$ , тогда как фаза 1T- $MX_2$

не встречается в природе и может быть получена, например, интеркаляцией литием слоев  $2\text{H-MX}_2$  [42]. При этом фаза  $1\text{T-MX}_2$  является метастабильной и со временем переходит в фазу  $2\text{H-MX}_2$ . По этим причинам фаза  $1\text{T}$  далее упоминаться не будет, а будет рассматриваться только  $2\text{H-MX}_2$  фаза с опусканием “2H”.

Элементарная ячейка монослоя ДХПМ (рис. 1.4 (b), темная область) состоит из одного атома переходного металла и двух атомов халькогена, расположенных в плоскостях сверху и снизу от атома металла. При этом, в целом, каждый атом металла связан с шестью атомами халькогена. Симметрия одного слоя ДХПМ описывается точечной группой  $D_{3h}$  без центра инверсии [7]. В монослойном пределе ДХПМ имеет прямую запрещенную зону (минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны находятся в одной точке импульсного пространства), в то время как многослойные ДХПМ являются непрямозонными полупроводниками (рис. 1.5 (b)) [37; 38]. При этом, помимо появления прямого перехода, резко изменяется и ширина запрещенной зоны. Так, объемный  $\text{MoS}_2$ , вплоть до нескольких слоев, имеет непрямой оптический переход (с учетом энергии связи экситона) с энергией  $\sim 1.3$  эВ, в то время как для монослоя наблюдается прямой оптический переход с энергией  $\sim 1.9$  эВ [37]. Как результат этого, наблюдается интенсивная ФЛ при больших энергиях в монослоях по сравнению с бислоем и объемным материалом [37]. В целом, ширина запрещенной зоны монослоев ДХПМ находится в диапазоне  $\sim 2\text{--}2.7$  эВ [4; 42] в зависимости от материала и температуры.

Зона Бриллюэна монослоя  $\text{MX}_2$  имеет форму правильного шестиугольника [35; 41], ее высокосимметричные точки  $\Gamma$ ,  $M$  и  $K_{\pm}$  обозначены на рисунке 1.5 (a). Прямая энергетическая щель реализуется в неэквивалентных долинах  $K_{\pm}$  на краях зоны Бриллюэна (рис. 1.5 (a)), которые связаны операцией инверсии времени [41], и возле которых наблюдается параболическая дисперсия. Симметрия одной долины ниже, чем симметрия монослоя в целом: группа волнового вектора в  $K_{\pm}$ -точках —  $C_{3h}$ . В объемных ДХПМ непрямая запрещенная зона соответствует переходу между максимумом валентной зоны в центре гексагональной зоны Бриллюэна ( $\Gamma$ -точка) и минимумом зоны проводимости, расположенной почти посередине направления  $\Gamma$ - $K_{\pm}$  [4; 61]. Электронные состояния в  $\Gamma$ -точке определяются вкладами  $p_z$ -орбиталей атомов халькогена и  $d_{z^2}$ -орбиталей атомов переходного металла. Напротив, состояния в  $K_{\pm}$ -точках зоны проводимости и валентной зоны очень сильно локализованы в плоскости атома металла, поскольку они формируются из  $d_{(x\pm iy)^2}$  (валентная зона) и  $d_{z^2}$  (зона проводимости)

орбиталей атомов переходного металла [4; 62] и слегка смешаны с халькогенными орбиталями  $p_x \mp ip_y$  [4; 63]. Пространственное перекрытие между соседними слоями  $MX_2$  орбиталями, которые соответствуют  $\Gamma$ -точке (валентная зона) и средней точке вдоль  $\Gamma$ - $K_{\pm}$  (зона проводимости), является существенным. В результате при переходе от объемных кристаллов к атомарно тонким образцам (рис. 1.5 (b)) и в конечном итоге к монослою, энергия непрямой щели, соответствующая разделению между  $\Gamma$  и средней точкой вдоль  $\Gamma$ - $K_{\pm}$ , увеличивается, тогда как энергии  $K_{\pm}$ -точек практически не изменяются. В пределе монослоя ДХПМ претерпевает переход от непрямой к прямой запрещенной зоне, расположенной в точках  $K_{\pm}$  (рис. 1.5 (b)) [2; 37; 38; 61].

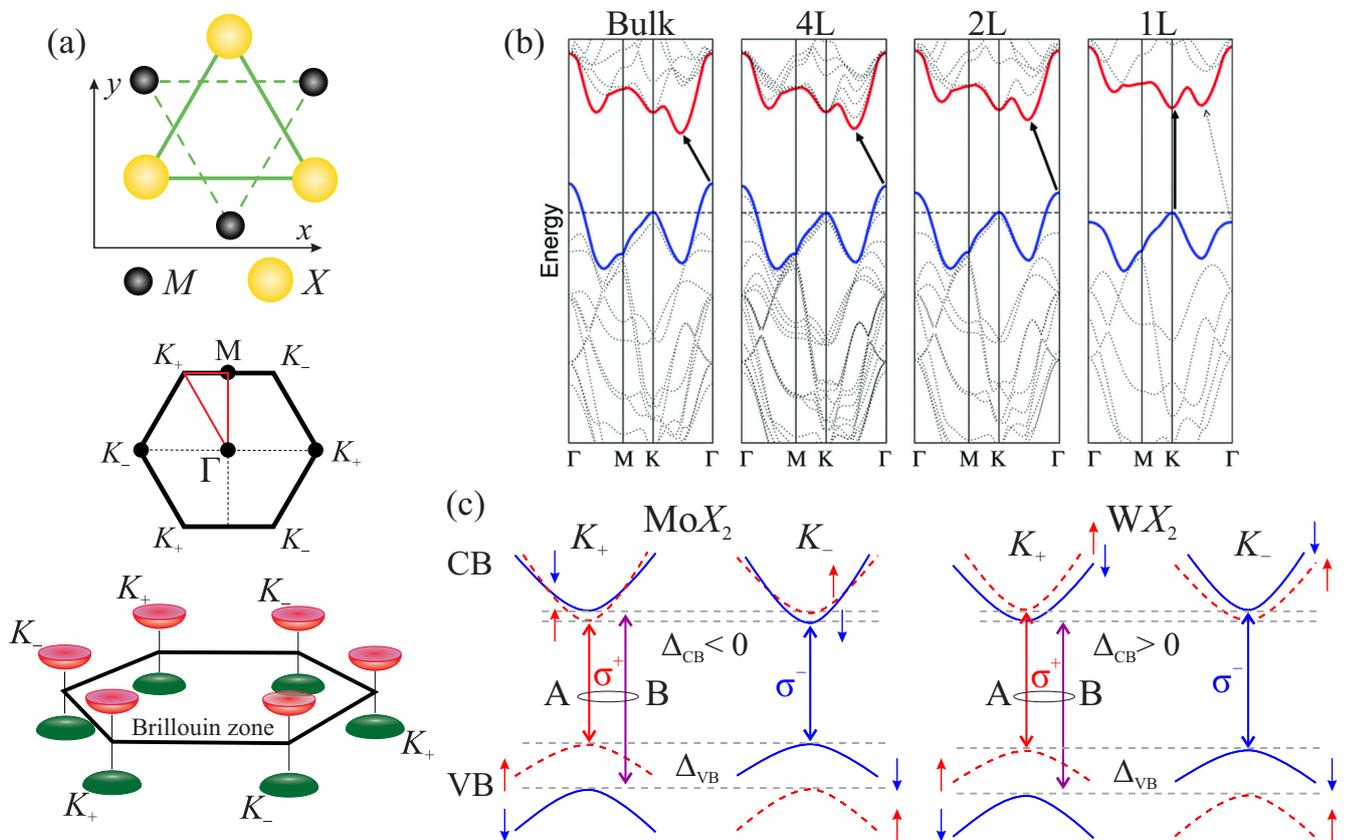


Рисунок 1.5 — (a) Схематическое изображение гексагонального расположения атомов в монослое  $MX_2$  и соответствующая зона Бриллюэна с обозначением высокосимметричных точек и параболической дисперсии вблизи точек  $K_{\pm}$ . (b) Зонная диаграмма  $MoS_2$  в зависимости от числа слоев: от объемного материала (непрямой переход) к монослою (прямой переход). (c) Схема энергетических зон для монослоев  $MoX_2$  и  $WX_2$  вблизи точек  $K_{\pm}$  и правила отбора при освещении светом циркулярной поляризации  $\sigma^+$  и  $\sigma^-$ . Показано спин-орбитальное расщепление зон  $\Delta_{CB/VB}$  и оптически светлые A и B переходы (энергия связи экситонов для простоты не учтена). Изображение (a) взято из [41], (b) — [38], (c) — [62].

В монослоях ДХПМ присутствует сильное спин-орбитальное взаимодействие из-за относительно тяжелых элементов в ДХПМ и участия  $d$ -орбиталей атомов переходных металлов. Спин-орбитальное расщепление  $\Delta_{VB}$  в  $K_{\pm}$ -точке валентной зоны составляет около 200 мэВ ( $MoX_2$ ) и 400 мэВ ( $WX_2$ ) [2; 4; 50; 64]. Это расщепление приводит к возникновению двух валентных подзон и, соответственно, двух типов экситонов [37], А-экситон и В-экситон (рис. 1.5 (с)), которые образуются из дырок со спиновым состоянием с более высокой и более низкой энергией соответственно. Для минимума зоны проводимости также наблюдается существенное спиновое расщепление  $\Delta_{CB}$  за счет частичной компенсации вкладов  $p$ - и  $d$ -состояний [4; 62; 63]. Расщепление  $\Delta_{CB}$  меньше, чем  $\Delta_{VB}$  и составляет порядка  $\sim 1-10$  мэВ [62; 63]. Интересно, что в зависимости от атома металла (Mo или W) спиновое расщепление зоны проводимости имеет разный знак, как показано на рисунке 1.5 (с). Следовательно, в точке  $K_{\pm}$  спиновое вырождение как зоны проводимости, так и валентной зоны полностью снимается. Спиновое расщепление зоны проводимости приводит к энергетическому разделению между спин-разрешенными оптически активными (светлыми) переходами и спин-запрещенными оптически неактивными (темными) переходами. Ожидается, что основным состоянием в  $MoX_2$  будет светлый экситон [4; 62], что согласуется с измерением ФЛ, зависящей от температуры [9; 65]. Напротив, для материалов  $WX_2$  предсказывается, что темные экситоны имеют более низкие энергии, чем светлые, что согласуется с исследованиями температурных зависимостей [9; 65; 66] и измерениями в поперечных магнитных полях [67].

Хиральные правила оптического отбора для межзонных переходов в  $K_{\pm}$ -долинах (рис. 1.5 (с)) можно вывести из соображений симметрии [4; 5; 7]: орбитальные блоховские функции состояний валентной зоны в  $K_{\pm}$ -точках инвариантны, тогда как состояния зоны проводимости трансформируются как состояния с компонентами углового момента, равными  $\pm 1$ , т. е. в соответствии с неприводимыми представлениями  $E'_1/E'_2$  точечной группы  $C_{3h}$ . Следовательно, правила оптического отбора для межзонных переходов в  $K_{\pm}$ -долинах являются хиральными: свет с циркулярной поляризацией  $\sigma^+$  ( $\sigma^-$ ) может взаимодействовать только с переходом в  $K_+$  ( $K_-$ ) (рис. 1.5 (с)) [4; 64; 68]. Стоит отметить, что учет спина электрона и спин-орбитальной связи не меняет правил хирального отбора (см. [5; 69]). Это позволяет генерировать и детектировать поляризацию определенной долины, что делает монослои ДХПМ идеальной платформой для использования степени свободы электронной долины в контексте валитрони-

ки [49]. Важно подчеркнуть, что для того, чтобы электрон сменил долину, он должен перевернуть свой спин или претерпеть энергетически невыгодный переход, особенно для валентных состояний. В результате оптически генерируемые электроны и дырки поляризованы как по долине, так и по спину, что называется жесткой связью между спиновыми и долинными состояниями [5]. Поэтому после  $\sigma^+$ -возбуждения экситонное излучение в монослое ДХПМ может быть сополяризовано с лазером, если время жизни долинной поляризации больше или порядка времени рекомбинации, что отличается от поведения полупроводниковых квантовых ям, где возбуждение светом с циркулярной поляризацией обычно приводит только к спиновой поляризации носителей заряда [70].

### 1.3 Экситонная физика в монослоях дихалькогенидов переходных металлов

#### 1.3.1 Двумерные экситоны. Энергия связи экситонов

Как уже упоминалось выше, в монослоях ДХПМ наблюдаются значительные экситонные эффекты, что вызвано наличием прямой запрещенной зоны и двумерностью системы. Экситон — это связанное состояние электрона и дырки, которые притягиваются друг к другу за счет кулоновского взаимодействия [71]. На рисунке 1.6 (а) изображена схема экситона. В монослоях ДХПМ боровский радиус экситона составляет порядка 1 нм [4], а электронно-дырочная связь распространяется на несколько периодов решетки. Таким образом, данный экситон формально является промежуточным между экситоном Ванье-Мотта, который имеет большой радиус и наблюдается в классических полупроводниках [71], и экситоном Френкеля, который имеет размер порядка постоянной решетки. Однако для описания большинства экспериментальных наблюдений описание Ванье-Мотта в приближении эффективной массы оказывается в значительной степени подходящим даже для количественных предсказаний [4].

В экситоне взаимодействуют два заряда противоположных знаков. При этом в случае монослоя, взаимодействие между зарядами будет отличаться от классической зависимости  $\sim 1/r$ . Описание заряда в монослое можно рассмат-

ривать как задачу о точечном заряде в тонкой пленке, помещенной между двумя диэлектриками с проницаемостями  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  [72; 73]. Тогда электростатический потенциал точечного заряда  $\varphi_{2D}(\rho)$  в плоскости монослоя будет равен [7]:

$$\varphi_{2D}(\rho) = \frac{\pi e}{2r_0} \left[ H_0 \left( \frac{\rho}{r'_0} \right) - Y_0 \left( \frac{\rho}{r'_0} \right) \right], \quad (1.1)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\rho$  — пространственная координата в плоскости слоя,  $H_0$  и  $Y_0$  — функции Струве и Неймана,  $r_0 = 2\pi\alpha_{2D}$ ,  $r'_0 = 2r_0/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$ ,  $\alpha_{2D}$  — двумерная диэлектрическая восприимчивость, которая в случае монослоя толщиной  $d$  равняется  $\alpha_{2D} = (d/4\pi)(\varepsilon - 1)$  [7]. Энергия взаимодействия  $V(\rho)$  двух точечных зарядов противоположных знаков, находящихся на тонкой пленке на расстоянии  $\rho$  друг от друга, равняется  $V(\rho) = -e\varphi_{2D}(\rho)$  и показана на рисунке 1.6 (b).

Формула (1.1) описывает потенциал экранированного двумерной пленкой поля точечного заряда, при этом параметр  $r_0$  имеет смысл длины экранирования. На пространственных масштабах, превышающих длину экранирования,  $\rho/r_0 \gg 1$ :  $\varphi_{2D}(\rho) \approx e/\rho$ , что совпадает с полем неэкранированного заряда. В противоположном случае,  $\rho/r_0 \ll 1$ , потенциал имеет логарифмическую асимптотику:  $\varphi_{2D}(\rho) \approx (-e/\rho) \ln(\rho/2r'_0)$ . Значение  $r_0$  лежит в диапазоне 30–50 Å [74].

Уменьшение размерности системы, то есть переход от объемных (3D) материалов к двумерным (2D) слоям (рис. 1.6 (c)), усиливает экситонные эффекты [4; 71]. Одна из отличительных особенностей монослоев ДХПМ — необычно сильное дальнедействующее кулоновское взаимодействие и его нетрадиционная зависимость от расстояния между частицами, что приводит к большой энергии связи экситона и эффектам перенормировки запрещенной зоны. Это проявляется в следующем. Во-первых, уменьшение размерности приводит к пространственному ограничению экситона в плоскости монослоя (рис. 1.6 (c)). Как следствие этого, волновые функции электрона и дырки в направлении перпендикулярном плоскости монослоя простираются всего на несколько ангстрем по сравнению с десятками нанометров в объемных полупроводниках. В простой водородоподобной модели этот эффект приводит к четырехкратному увеличению энергии связи экситона в 2D ( $E_B \sim 1/(n - 1/2)^2$ , при  $n = 1$ ) по сравнению с 3D ( $E_B \sim 1/n^2$ , при  $n = 1$ ) [71]. Во-вторых, эффективные массы электрона  $m_e$  и дырки  $m_h$  в  $K_{\pm}$ -долинах в монослоях ДХПМ относительно велики, порядка  $0.5m_0$ , где  $m_0$  — масса свободного электрона [62; 63]. Следовательно, приведенная масса  $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h) \approx 0.25m_0$  также больше по сравнению с классическими полупроводниками, такими как GaAs ( $\mu \approx 0.06m_0$ ).

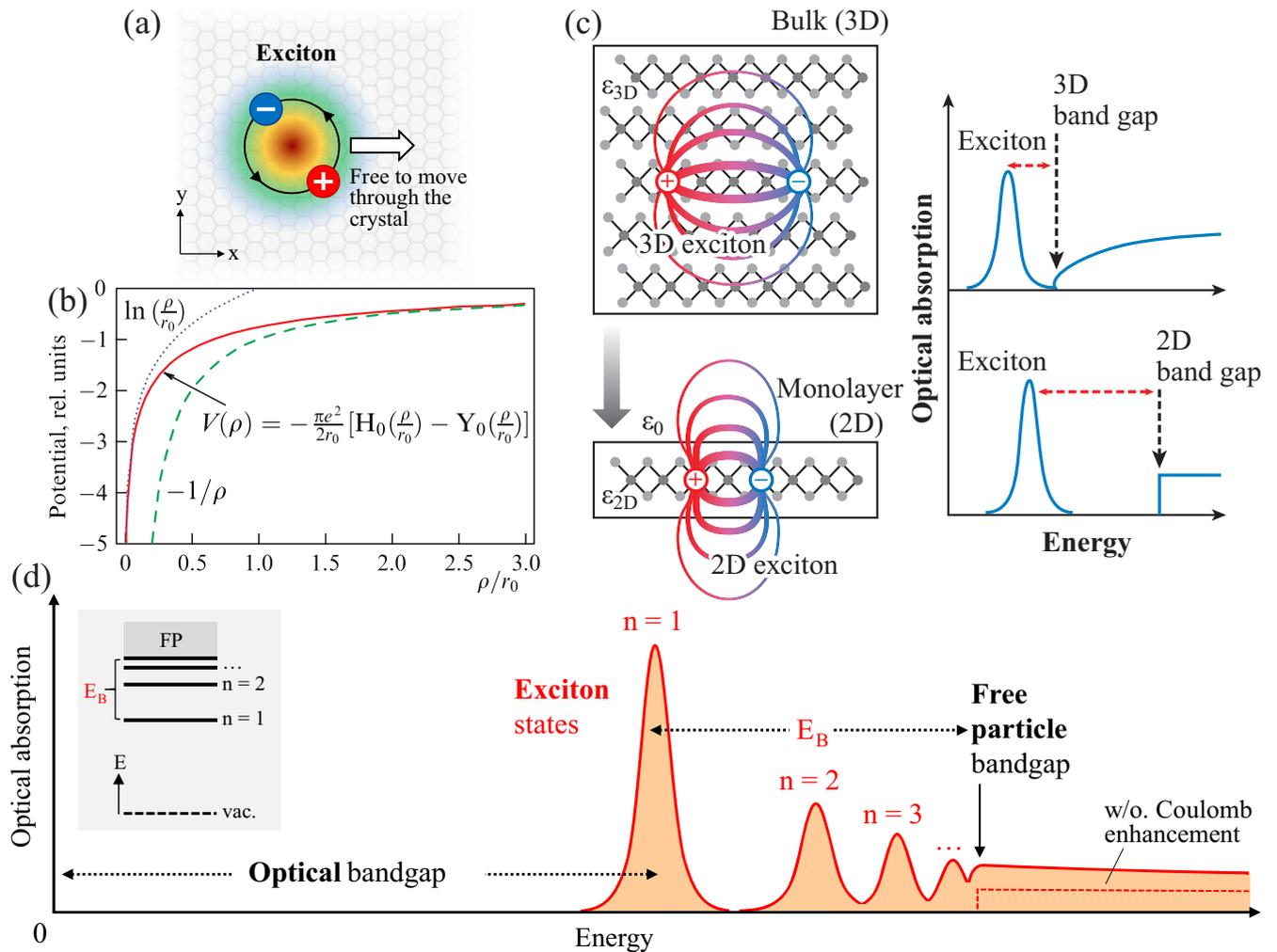


Рисунок 1.6 — (a) Схема 2D экситона. (b) Энергия взаимодействия двух точечных зарядов противоположных знаков, находящихся на тонкой пленке на расстоянии  $\rho$  друг от друга. (c) Различия в свойствах экситонов при переходе от 3D к 2D. Наблюдаются изменения диэлектрического окружения, ширины запрещенной зоны и энергии связи экситона. (d) Схема оптического поглощения 2D полупроводника, включая серию экситонных переходов. Во вставке показана водородоподобная схема энергетических уровней экситонных состояний. Изображения (a) и (d) взяты из [4], (b) — [7], (c) — [46].

Наконец, монослои ДХПМ обычно окружены воздухом, вакуумом или диэлектриками с относительно небольшой диэлектрической проницаемостью. Это снижает диэлектрическую экранировку кулоновского взаимодействия, так как электрическое поле, создаваемое электронно-дырочной парой, присутствует в значительной степени вне самого монослоя (рис. 1.6 (c)). Несмотря на существенное отклонение электронно-дырочного взаимодействия от зависимости  $\sim 1/r$ , все же можно оценить влияние размерности, эффективной массы и приведенного экранирования на энергию связи экситона  $E_B$  в рамках двумерной

водородоподобной модели:  $E_B \sim 4Ry \mu/m_0 \epsilon_{\text{eff}}^2$ , где  $Ry$  — постоянная Ридберга, равная 13.6 эВ,  $\epsilon_{\text{eff}}$  — типичная эффективная диэлектрическая проницаемость системы, грубо усредненная по вкладам монослоя и окружения. Очевидно, что увеличение  $\mu$  и уменьшение  $\epsilon_{\text{eff}}$  приводят к увеличению энергии связи. Например, это выражение дает энергию связи  $\sim 0.5$  эВ для разумных параметров  $\mu = 0.25m_0$  и  $\epsilon_{\text{eff}} = 5$ .

При переходе к 2D системе увеличивается запрещенная зона (рис. 1.6 (с)), что также приводит к увеличению энергии связи экситона и проявлению экситонных серий в оптическом поглощении. На рисунке 1.6 (d) показана схематическая иллюстрация оптического поглощения в идеальном 2D полупроводнике [4]. Фундаментальный край оптического поглощения в 2D системе имеет форму ступеньки, в отличие от 3D системы, где наблюдается зависимость  $\sim \sqrt{E - E_g}$  (рис. 1.6 (с)). Как уже упоминалось выше, экситон можно рассматривать как водородоподобное состояние, которое описывается главным квантовым числом  $n$ , и как следствие этого, имеются основное состояние ( $n = 1$ ) и ридберговская серия возбужденных состояний ( $n \geq 2$ ). Основное состояние определяет оптическую ширину запрещенной зоны  $E_{\text{opt}}$ , которая хорошо наблюдается в эксперименте, тогда как состояние при  $n = \infty$  формально эквивалентно ширине запрещенной зоны для свободных частиц  $E_g$  (рис. 1.6 (d)). Из-за большой энергии связи и формы фундаментального края оптического поглощения экситонная серия должна проявлять себя как серия переходов между  $E_{\text{opt}}$  и  $E_g$ , что наблюдается в эксперименте (рис. 1.7) [46].

Спектроскопия поглощения или отражения является одним из методов определения энергии связи экситона за счет наблюдения серии экситонных переходов [46; 75]. В целом, для непосредственного экспериментального определения энергии связи экситона  $E_B$  необходимо определить абсолютное энергетическое положение как экситонного резонанса  $E_{\text{opt}}$ , так и положение запрещенной зоны свободных частиц  $E_g$ , тогда  $E_B = E_g - E_{\text{opt}}$ . Энергия перехода  $E_{\text{opt}}$  основного состояния экситона может быть легко получена оптическими методами [4; 16]. С другой стороны, точное определение энергии запрещенной зоны  $E_g$  является более сложной задачей. Серия возбужденных экситонных состояний ( $n \geq 2$ ) при больших  $n$  сливается с началом континуума свободных частиц (рис. 1.6 (d)), что исключает прямое получение  $E_g$  в большинстве оптических экспериментов. Однако идентификация экситонной серии позволяет провести экстраполяцию на ожидаемую ширину запрещенной зоны с помощью

подходящих теоретических моделей. Для идеальной 2D системы энергии экситонов определяются как  $E_B^n = \mu e^4 / [2\hbar^2 \epsilon_{\text{eff}}^2 (n - 1/2)^2]$  [46; 71]. Но спектроскопия отражения показывает [46], что экситонные уровни в монослоях ДХПМ отклоняются от этой простой зависимости (рис. 1.7 (b)). Основной причиной изменения спектра является нелокальная диэлектрическая экранировка, связанная с неоднородным диэлектрическим окружением монослоев, что приводит к экранированному кулоновскому потенциалу, который сильно отклоняется от обычной зависимости  $\sim 1/r$ , как показывает формула (1.1).

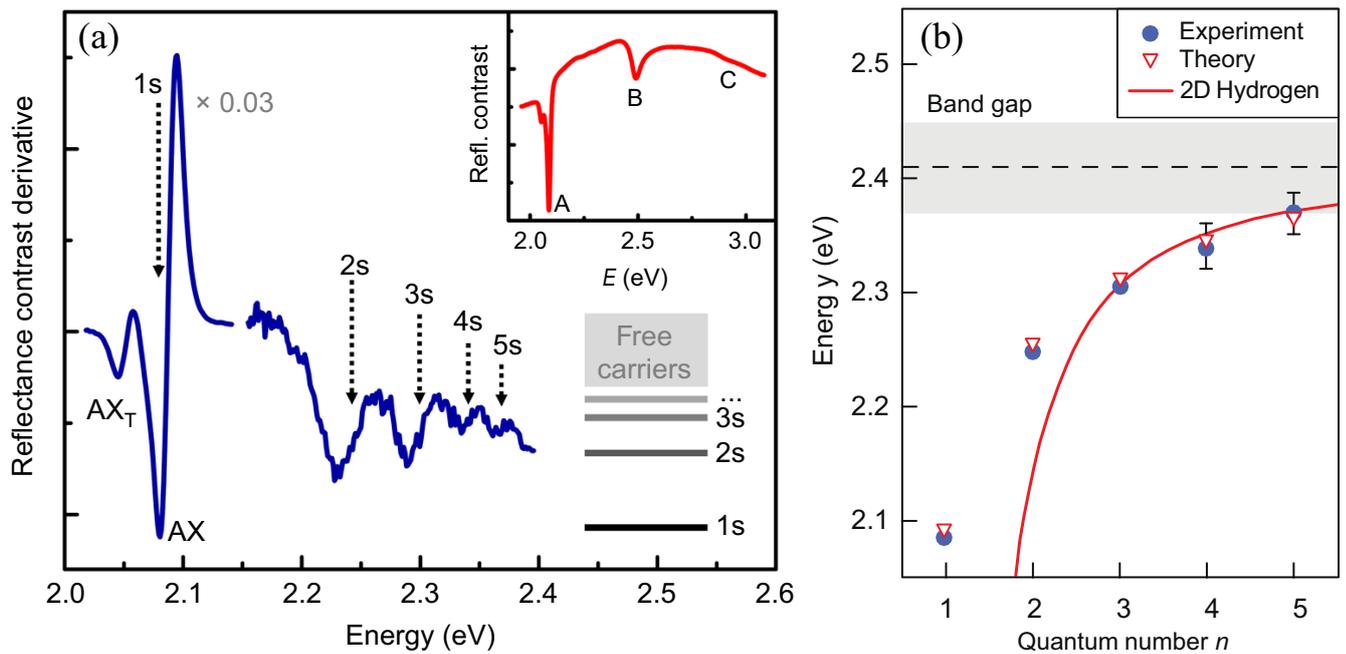


Рисунок 1.7 — (a) Экситонные уровни монослоя  $\text{WS}_2$ , измеренные с помощью спектроскопии отражения. Во вставке показан дифференциальный спектр отражения в широком диапазоне. (b) Экспериментально и теоретически полученные энергии перехода для экситонных состояний в зависимости от квантового числа  $n$ . Изображения взяты из [46].

Энергии возбужденных состояний экситонов при  $n > 1$  могут быть получены непосредственно из спектроскопии поглощения или отражения. На рисунке 1.7 (a) приведена производная дифференциального спектра отражения (разность коэффициентов отражения образца и подложки, разделенная на коэффициент отражения подложки) монослоя  $\text{WS}_2$  [46]. На спектре видны признаки возбужденных экситонных состояний с  $n$  в диапазоне 1–5. На рисунке 1.7 (b) показаны извлеченные энергии резонансов и предполагаемое положение запрещенной зоны, полученное непосредственно в результате экстраполяции данных

и модельных расчетов, составленных на основе уравнения (1.1). Для сравнения показан расчет на основе двумерной водородоподобной модели, который сильно отклоняется от экспериментальных значений при низких  $n$ . Полученная энергия связи экситона данным методом составляет около  $\sim 300$  мэВ для монослоя  $WS_2$ . В целом, существуют различные методы определения энергии связи экситона [4], такие как комбинация ФЛ и сканирующей туннельной спектроскопии, спектроскопия поглощения или отражения, однофотонная и двухфотонная фотолюминесцентная спектроскопия возбуждения, генерация второй гармоники. Полученные экспериментальные результаты энергии связи экситона в монослоях ДХПМ лежат в диапазоне  $\sim 0.2$ – $0.6$  эВ в зависимости от материала, методики исследования и экспериментальных условий [4].

### 1.3.2 Оптические исследования экситонов. Темные экситоны. Трионы. Локализованные экситоны

Экситоны хорошо проявляют себя при оптических исследованиях, среди которых стоит выделить спектроскопию ФЛ [16], так как это мощный оптический метод, позволяющий получить различную информацию об экситонах. В монослоях ДХПМ экситоны излучают в видимом диапазоне (рис. 1.8 (а)), ближе к красной области спектра [16]. Экситонная ФЛ содержит различные компоненты, которые могут разрешаться в виде отдельных линий (рис. 1.8 (с)) или сливаться в одну широкую линию излучения (рис. 1.8 (b)) [76]. Например, как уже упоминалось выше, существует два вида светлых экситонов: А-экситон и В-экситон [37]. В-экситон возникает в результате расщепления валентной зоны и соответствует электрон-дырочной паре, дырка которой находится на нижележащей по энергии расщепленной зоне (рис. 1.5 (с)). Из-за большого расщепления валентной зоны, порядка 200–400 мэВ [2; 50; 64], энергия оптического излучения В-экситона также больше на несколько сотен мэВ по сравнению с А-экситоном [77; 78]. К тому же интенсивность ФЛ В-экситона на несколько порядков ниже, и он малозаметен в спектрах ФЛ по сравнению с А-экситоном [78]. В спектрах поглощения или отражения В-экситон более заметен (вставка на рис. 1.7 (а)) [37; 46; 77].

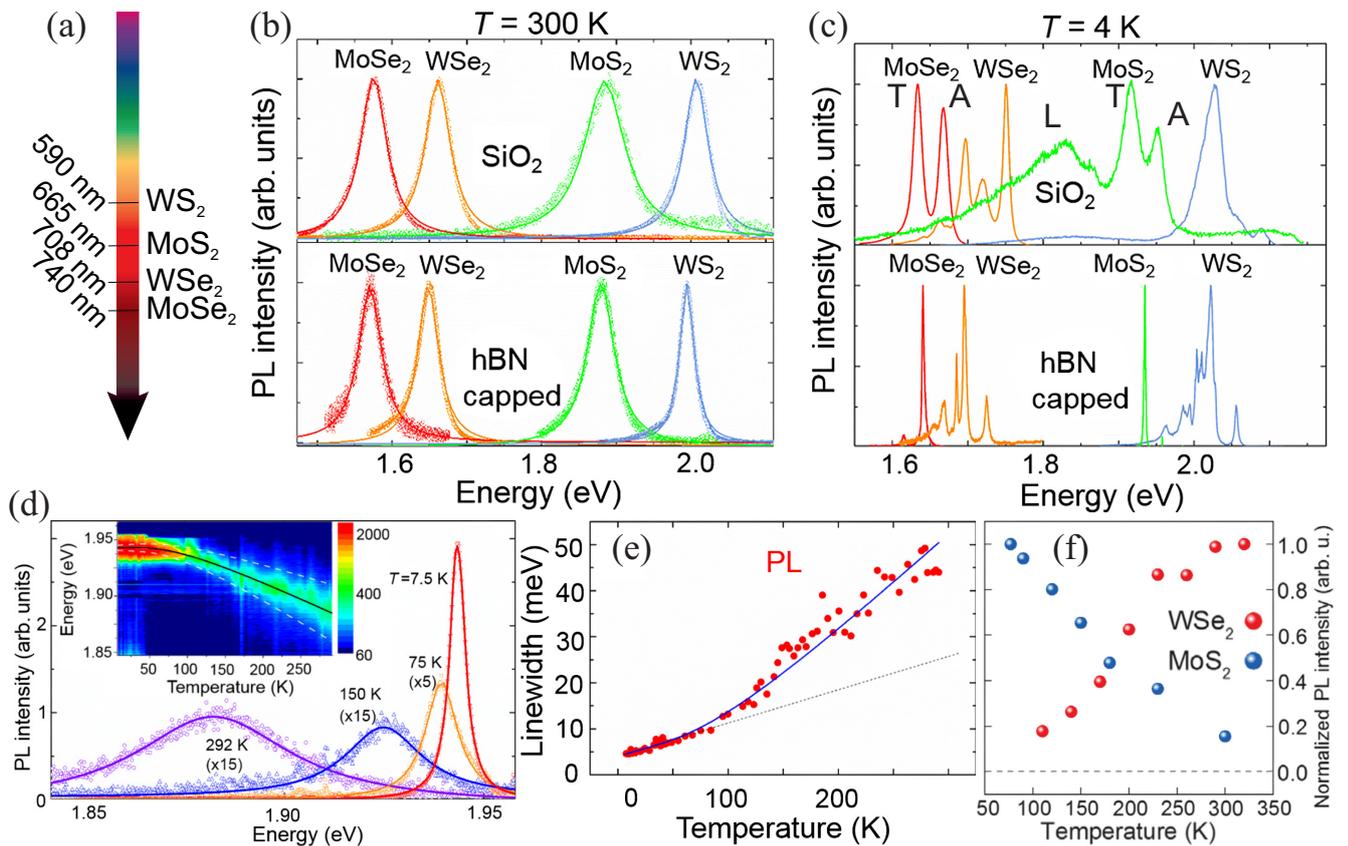


Рисунок 1.8 — (a) Диапазон оптического излучения монослоев ДХПМ при комнатной температуре. (b) и (c) Сравнение ФЛ от монослоев, находящихся на кремниевой подложке, и заключенных в h-BN, при температурах (b)  $T = 300$  К и (c)  $T = 4$  К. (d) Спектры ФЛ монослоя  $\text{MoS}_2$ , заключенного в h-BN, при разных температурах. Вставка — цветовая карта интенсивности спектров ФЛ в зависимости от температуры. Черная линия — аппроксимация положения энергетического максимума. (e) Температурная зависимость ширины линии ФЛ экситона в монослое  $\text{MoS}_2$ . (f) Сравнение температурных зависимостей интенсивности ФЛ в монослоях  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WSe}_2$ . Изображение (a) взято из [16], (b)–(e) — [76], (f) — [9].

Характеристики экситонной ФЛ в монослоях ДХПМ зависят от многих условий, таких как подложка [79], окружение [80], температура [9; 76], мощность возбуждения [81], качество самих монослоев [82]. В случае размещения монослоев непосредственно на подложке, экситоны проявляют себя в спектрах ФЛ как широкие линии (рис. 1.8 (b), (c)). В данном случае ширина линий (полная ширина на половине высоты) определяется в первую очередь неоднородным уширением [83], что является результатом того, что монослой, по сути, сплошная поверхность, на которую сильно влияют подложка и окружение. Типичная ширина линии А-экситона при этом составляет  $\sim 10$ – $20$  мэВ при гелиевых температурах [76; 83], что намного больше теплового уширения. Ширина линий ФЛ

также характеризует и качество полученных монослоев [82]. Для улучшения качества монослои заключают между слоями h-BN, что позволяет сильно сузить линии ФЛ [76; 83]. Слои h-BN защищают от внешнего окружения, уменьшают влияние неровностей подложки и снимают механические напряжения, делая поверхность монослоев более однородной. Все это приводит к тому, что удается практически полностью избавиться от неоднородного уширения [83], что позволяет лучше изучить экситонные характеристики. Так, на рисунках 1.8 (b) и (c) показаны спектры ФЛ монослоев ДХПМ, размещенных непосредственно на подложке (верхние панели) и заключенных в h-BN (нижние панели), при комнатной и гелевой температурах. Видно значительное сужение линий, ширина которых теперь достигает  $\sim 2\text{--}5$  мэВ. В целом, однородное уширение линий ФЛ экситонов при низких температурах составляет  $\sim 1\text{--}2$  мэВ [76; 83]. К тому же при заключении монослоев в h-BN происходит сдвиг линий ФЛ [83] из-за изменения диэлектрического окружения и уменьшения механических напряжений [84].

При увеличении температуры  $T$  от гелиевой до комнатной характеристики экситонной ФЛ изменяются (рис. 1.8 (d)). Так, линия ФЛ экситонов уширяется, как правило, из-за экситон-фононного рассеяния [76], что описывается выражением:  $\gamma = \gamma_0 + c_1 T + c_2 / (e^{\Omega/k_B T} - 1)$ , где  $\gamma$  — ширина линии,  $\gamma_0$  — неоднородное уширение, не зависящее от температуры,  $c_1$  — константа, описывающая линейное уширение из-за акустических фононов,  $c_2$  — сила фононной связи,  $\Omega$  — средняя фононная энергия,  $k_B$  — постоянная Больцмана. При низких температурах уширение имеет линейную температурную зависимость и определяется в основном рассеянием экситонов на акустических фононах, тогда как при температурах выше 100 К основной вклад начинает вносить рассеяние экситонов на оптических фононах, и уширение имеет сверхлинейную зависимость. На рисунке 1.8 (e) показана температурная зависимость ширины линии ФЛ экситонов в монослоях MoS<sub>2</sub>, где сплошная линия — аппроксимация вышеописанной моделью, которая учитывает экситон-фононное рассеяние [76]. При увеличении температуры линия экситонов испытывает красный сдвиг (рис. 1.8 (d)), то есть уменьшается энергия оптического перехода. Данный сдвиг вызван уменьшением ширины запрещенной зоны при увеличении температуры и, как правило, может быть описан классическим полуэмпирическим уравнением Варшни [85]  $E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (T + \beta)$ . Также применяется феноменологическая модель с учетом вклада фононов [85]:  $E_g(T) = E_g(0) - S\Omega[\coth(\Omega/2k_B T) - 1]$ . Здесь  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $S$  — константы. Аппроксимация энергетического положения экситонов

данной моделью показана на вставке рисунка 1.8 (d) черной кривой [76]. Температурная зависимость интенсивности ФЛ экситонов зависит от типа ДХПМ [9]:  $\text{MoX}_2$  или  $\text{WX}_2$  (рис. 1.8 (f)). Как было указано выше (раздел 1.2, рис. 1.5 (c)), знак спин-орбитального расщепления зоны проводимости в монослоях зависит от переходного металла. В результате этого у монослоев  $\text{MoX}_2$  основное состояние светлое, тогда как у монослоев  $\text{WX}_2$  — темное. При увеличении температуры экситоны за счет тепловой энергии (до 26 мэВ при 300 К) могут преодолевать спин-орбитальное расщепление (1–10 мэВ) и покидать расщепленное нижележащее основное состояние и заполнять вышележащее. Это приводит к тому, что с увеличением температуры в монослоях  $\text{MoX}_2$  опустошаются светлые состояния и заполняются темные, вследствие чего интенсивность экситонной ФЛ уменьшается. Напротив, в монослоях  $\text{WX}_2$  опустошаются темные состояния и заполняются светлые, вследствие чего интенсивность ФЛ увеличивается. Данные зависимости показаны на рисунке 1.8 (f) на примере  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WSe}_2$  [9].

Помимо косвенного доказательства наличия темных экситонов, существует возможность их прямого наблюдения в монослоях  $\text{WX}_2$  (рис. 1.9) [67; 86]. Оптический переход для темных экситонов является запрещенным по спину, то есть не соблюдается закон сохранения спина, в отличие от светлых экситонов. Однако анализ симметрии [69; 86] показывает, что дипольное излучение запрещенных по спину темных экситонов может происходить при направлении дипольного момента перпендикулярно плоскости монослоя ( $z$ -мода, рис. 1.9 (a)), тогда как дипольный момент разрешенных по спину светлых экситонов лежит в плоскости монослоя  $x$ - $y$ . Поэтому оптическое возбуждение и детектирование параллельно плоскости монослоя (то есть в пределе скользящего угла падения) позволяет более эффективно детектировать эти запрещенные по спину переходы, чем эксперименты с возбуждением и детектированием по нормали к монослою, как показано на рисунке 1.9 [86]. Этот экситонный переход  $z$ -моды можно идентифицировать по его поляризации перпендикулярной поверхности с помощью линейного поляризатора. Так, на рисунке 1.9 (b) показаны спектры ФЛ монослоя  $\text{WSe}_2$ , заключенного в  $h$ -BN, при распространении излучения вдоль плоскости монослоя и детектировании в двух линейных поляризациях:  $x$  — в плоскости монослоя, и  $z$  — перпендикулярно плоскости монослоя. Таким методом можно определить энергетическую разницу между светлым (A) и темным ( $X^D$ ) экситоном, которая соответствует расщеплению между темным и светлым экситоном и составляет для монослоя  $\text{WSe}_2 \sim 40$  мэВ [67; 86].

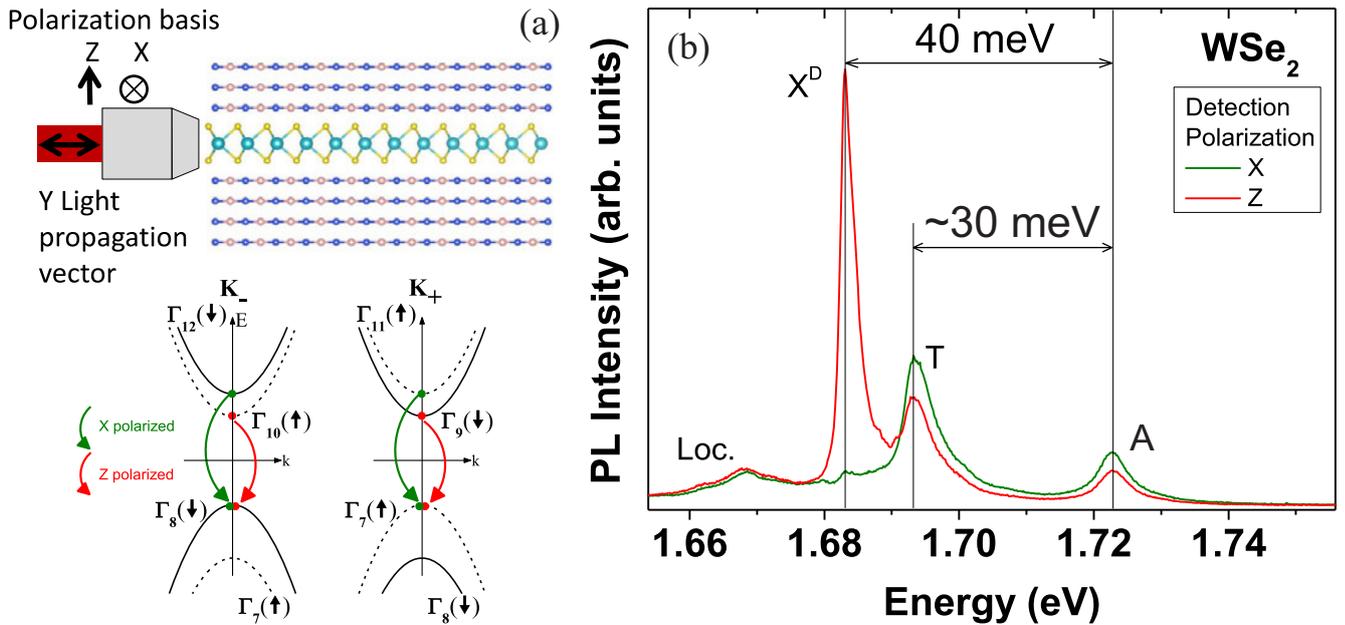


Рисунок 1.9 — Детектирование темных экситонов в монослоях  $WSe_2$  при  $T = 13$  К. (a) Схема детектирования излучения, распространяющегося параллельно монослою, с края образца с поляризационным разрешением и схема разрешенных и запрещенных переходов в зависимости от направления поляризации излучения. (b) Спектры ФЛ с края образца при различных направлениях линейной поляризации излучения, которые выявляют темный экситон.

Изображения взяты из [86].

При уменьшении температуры в спектрах ФЛ монослоев помимо А-экситона начинают проявлять себя другие экситонные компоненты (рис. 1.8 (с)), например, трионы (Т) [10; 44; 87]. Трион — это связанное кулоновским взаимодействием трехчастичное состояние, которое состоит либо из одного электрона и двух дырок (положительный трион), либо из одной дырки и двух электронов (отрицательный трион) [71]. Трион также можно рассматривать как положительно или отрицательно заряженный экситон. Трионы являются более низкоэнергетическими состояниями, энергия связи которых (разность между энергией свободного носителя и экситона и энергией триона) на порядок меньше, чем энергия связи экситонов и составляет в монослоях ДХПМ  $\sim 30$  мэВ [10; 74]. Энергия связи триона может быть легко определена из спектров ФЛ (рис. 1.9 (b)) как разность между энергетическими положениями пиков А-экситона и триона. При комнатной температуре широкая линия ФЛ является, как правило, комбинацией линий ФЛ от трионов и экситонов [87], которые спектрально не разрешаются из-за большого уширения. Тем не менее, прикладывая электрическое напряжение к монослою, возможно контролировать интенсивность

ФЛ трионной компоненты и таким образом идентифицировать ее. Измерение спектров ФЛ при низких температурах в зависимости от приложенного электрического напряжения [10] является основным методом по определению трионов и позволяет определить их тип: положительные или отрицательные трионы. При этом, как правило, монослои ДХПМ имеют непреднамеренное легирование  $n$ -типа [60], поэтому формирование отрицательных трионов более вероятно.

Помимо трионов при низких температурах часто наблюдаются низкоэнергетические линии ФЛ (рис. 1.8 (с)), вызванные образованием локализованных экситонных состояний (L), в частности, связанных экситонов, которые локализуются на дефектах или примесях [8; 20; 44; 88–91]. Это обусловлено тем, что при низких температурах на экситоны сильнее влияет неоднородный профиль потенциала. При больших флуктуациях потенциала экситоны могут локализоваться в энергетических ловушках, уменьшая свою энергию. Образование флуктуаций вызвано наличием дефектов, примесей и влиянием неоднородностей подложки [8; 19; 20; 89]. От степени неупорядоченности и плотности дефектов зависит интенсивность ФЛ низкоэнергетических линий, измерение которой позволяет оценить качество монослоев [89]. Как правило, низкоэнергетическая ФЛ наблюдается в виде широкой линии, которая вызвана рекомбинацией связанных экситонов [88], или в виде отдельных более узких линий [76], которые обусловлены рекомбинацией локализованных экситонов в отдельных энергетических состояниях. В монослоях ДХПМ состояния связанных экситонов находятся на  $\sim 100$ – $200$  мэВ ниже по энергии по сравнению с  $A$ -экситонами [8; 20; 88–90]. ФЛ от локализованных экситонов быстро затухает при увеличении температуры, так как тепловая энергия позволяет им покинуть энергетические ловушки [20; 88]. Связанные экситоны образуются из-за дефектов, которые, помимо естественного присутствия, возможно создавать искусственно, например, с помощью облучения монослоев потоком  $\alpha$ -частиц [8], обработки кислородной плазмой [89], термического отжига [8], облучения электронным пучком [91]. Стоит отметить, в монослоях ДХПМ на основе локализованных экситонов возможно создать состояния, подобные квантовым точкам, которые являются источником одиночных фотонов [22; 92]. В спектрах ФЛ это проявляется в виде очень узких линий с шириной всего в  $\sim 100$  мкэВ. Также в ФЛ при энергиях ниже положения экситона возможно наблюдать биэкситоны [11], электронно-дырочную плазму или электронно-дырочную жидкость [12], но данные состояния образуются реже, чем локализованные экситоны, и имеют другие особенности [6].

### 1.3.3 Динамика и пространственное распространение экситонов

При рассмотрении оптических свойств экситонов большую роль играют временные характеристики, которые определяют возможности излучения экситонной системы. Дополнительное ограничение на оптическую активность экситонов накладывается за счет сохранения волнового вектора центра масс экситона  $k_{\text{exc}}$  [4], который должен быть равен проекции волнового вектора фотона  $q_{\parallel}$  на плоскость монослоя (рис. 1.10 (а)). Для монослоя в вакууме диапазон волновых векторов, удовлетворяющих этому требованию, подчиняется условию  $k_{\text{exc}} \leq q_0 = E_0/\hbar c$ , где  $c$  — скорость света,  $E_0$  — частота фотона, соответствующая экситонному резонансу ( $E_0 = (E_g - E_B)$ ). Экситоны внутри этого так называемого “светового конуса” являются светлыми и взаимодействуют непосредственно со светом, тогда как экситоны с  $k_{\text{exc}} > E_0/\hbar c$ , то есть вне светового конуса, оптически неактивны (рис. 1.10 (а)). Световой конус соответствует экситонам с кинетической энергией в диапазоне  $\sim 1\text{--}10$  мкэВ в монослоях ДХПМ в зависимости от массы экситонов и показателя преломления подложки [4]. В общем случае скорость собственного радиационного затухания  $\Gamma_0$  светлых экситонов внутри светового конуса пропорциональна вероятности нахождения электрона и дырки в одной и той же элементарной ячейке, то есть  $\sim 1/a_B^2$ , где  $a_B$  — радиус Бора экситона, который из-за сильного кулоновского взаимодействия относительно мал и составляет  $\sim 1$  нм в монослоях ДХПМ [4]. Тогда оценка  $\Gamma_0$  для экситона в рамках простой двухзонной модели дает  $\hbar\Gamma_0 \gtrsim 1$  мэВ [5; 69], что соответствует собственному радиационному времени жизни  $\tau_0 = 1/(2\Gamma_0) \lesssim 1$  пс и хорошо согласуется с экспериментальными данными [15; 93–95]. Кроме того, радиационное уширение в  $\sim 1$  мэВ накладывает нижний предел на полную ширину линии экситона [76; 94]. Этот простой анализ дополнительно подтверждается расчетами из первых принципов, которые предсказывают собственное время жизни экситонов всего в сотни фс [93; 96].

Световой конус определяет общую эффективную скорость затухания экситонной плотности при конечных температурах через канал излучательной рекомбинации. Температура экситонов определяет соответствующие доли экситонов внутри и вне светового конуса [97]. Эффективное излучательное затухание для термализованных экситонов определяется долей экситонов внутри светового конуса со скоростью собственного радиационного затухания  $\Gamma_0$ . В случае 2D

системы с параболической дисперсией экситонов эта доля линейно уменьшается с температурой [97], кроме диапазона очень низких температур. Для монослоев ДХПМ расчетное эффективное время излучательной рекомбинации  $\tau$  составляет порядка нескольких десятков пс при криогенных температурах и превышает наносекунду при комнатной температуре [93; 96], что согласуется с экспериментальными данными [21; 98–101]. Хотя излучательная рекомбинация запрещена вне светового конуса из-за закона сохранения волнового вектора, тем не менее она может происходить за счет многочастичных взаимодействий (например, рекомбинация с участием фононов) или из-за наличия беспорядка, вызванного примесями или дефектами, так как становится проще выполнить закон сохранения импульса в неупорядоченных системах [4].

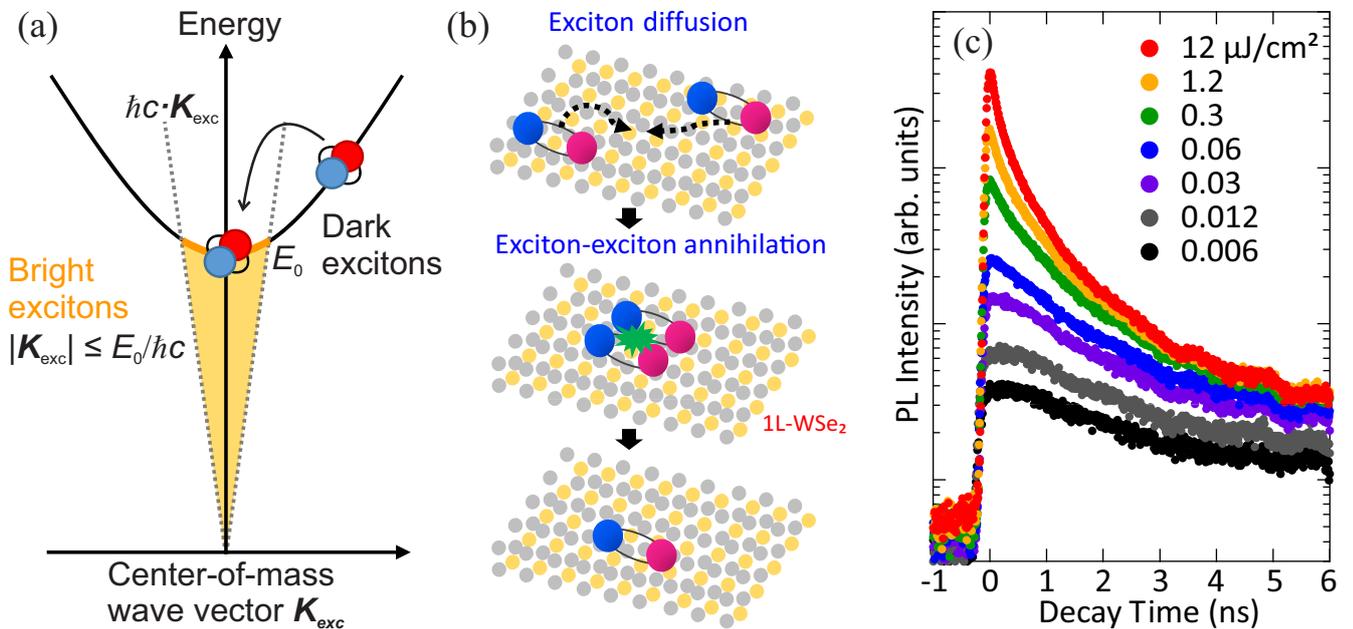


Рисунок 1.10 — (a) Схема светового конуса и дисперсии экситона. Экситоны внутри светового конуса — светлые, а вне конуса — темные. (b) Схема экситон-экситонная аннигиляция. (c) Влияние экситон-экситонной аннигиляции на динамику ФЛ при увеличении мощности накачки в монослоях WSe<sub>2</sub> при  $T = 300$  К. Изображение (a) взято из [4], (b), (c) — [101].

На эффективное излучательное время жизни экситонов  $\tau$  также влияет наличие спин-запрещенных внутридолинных и междолинных темных состояний с учетом теплового распределения экситонов между этими состояниями [48]. Кроме того,  $\tau$  зависит от скорости релаксации резервуара темных экситонов вне светового конуса в состояния с меньшим импульсом внутри светового конуса (рис. 1.10 (a)) [102]. Когда экситоны создаются преимущественно внутри светового конуса за счет резонансного или почти резонансного возбуждения,

наблюдается начальный сверхбыстрый распад [15; 95], который объясняется собственным временем радиационной рекомбинации  $\tau_0$  светлых состояний. Впоследствии экситоны термализуются и в более поздние времена испытывают более медленное затухание [15], например, до 20 нс при комнатной температуре в образцах, обработанных суперкислотой [103].

Общее затухание экситонной плотности обычно определяется сложным взаимодействием излучательных и безызлучательных каналов рекомбинации [4]. При повышенных концентрациях носителей начинают проявлять себя бимолекулярные процессы рекомбинации, например, экситон-экситонная аннигиляция (ЭЭА) [17; 101; 104–107]. ЭЭА — это безызлучательный процесс рекомбинации, при котором два экситона взаимодействуют друг с другом, в результате чего один из экситонов рекомбинирует с передачей энергии второму (рис. 1.10 (b)). Оставшийся экситон с избыточной энергией релаксирует за счет безызлучательных процессов с участием фононов. Процесс ЭЭА можно рассматривать как экситонный аналог оже-рекомбинации. Экситонная динамика при этом описывается уравнением  $dn/dt = -n/\tau - R_A n^2$ , где  $R_A$  — скорость ЭЭА,  $\tau$  — время излучательной рекомбинации,  $n$  — концентрация экситонов. Таким образом, эффект ЭЭА особенно заметен при больших концентрациях экситонов [101]. В динамике ФЛ это приводит к тому, что характер затухания ФЛ перестает быть моноэкспоненциальным и ускоряется на начальных временах (рис. 1.10 (c)). Стоит отметить, что заключение монослоев в h-BN подавляет ЭЭА [104] и позволяет управлять экситонной динамикой [108].

Другие процессы безызлучательной рекомбинации в основном определяются наличием дефектов и неоднородностей [48]. В целом, в монослоях ДХПМ в динамике преобладают каналы безызлучательной рекомбинации, а не излучательной, что приводит к низкому квантовому выходу  $\lesssim 1\%$  [103], для повышения которого существуют различные методы, например, обработка монослоя суперкислотой, что увеличивает квантовый выход вплоть до  $\sim 95\%$  [103]. Наконец, сама излучательная рекомбинация зависит от оптического окружения, то есть от эффективной плотности фотонных мод, доступных в качестве конечных состояний для рекомбинации экситонов [4]. Таким образом, эффективная сила взаимодействия света и вещества определяется оптическими свойствами окружающей среды (например, показателем преломления подложки) и может регулироваться извне [108]. Интеграция монослоев ДХПМ в оптические резонаторы подчеркивает этот аспект. Так, продемонстрирован режим сильной связи,

при котором экситоны и фотоны смешиваются, образуя гибридные квазичастицы и экситонные поляритоны [109–111]. К тому же на затухание экситонной плотности влияет образование экситонных комплексов, таких как биэкситоны [11], трионы [10; 87], локализованные и связанные экситоны [20], которые в свою очередь характеризуются своими процессами затухания. Стоит отметить, что время затухания трионов составляет порядка времени затухания экситонов [4; 15], тогда как динамика ФЛ локализованных и связанных экситонов характеризуется временами на несколько порядков больше, в диапазоне от нескольких нс до нескольких мкс [91; 112; 113]. Наличие всех вышеописанных процессов и каналов затухания приводит к тому, что в литературе существует множество экспериментальных результатов, которые сложно интерпретировать в контексте собственных скоростей затухания экситонов, эффективного излучательного времени жизни и безызлучательных каналов. Это приводит к неоднозначным и иногда противоречивым данным о параметрах экситонной динамики.

Помимо исследования экситонной динамики в монослоях ДХПМ, большой интерес представляют пространственно-временные характеристики экситонов, которые изучены намного хуже. Отслеживание распространения экситонов как в пространстве, так и во времени обычно осуществляется с помощью измерений пространственного распределения ФЛ в зависимости от времени [14; 18; 114–120]. Как схематично показано на рисунке 1.11 (а), экситоны образуются после оптического возбуждения, затем распространяются и рассеиваются в пространстве. Через некоторое время часть экситонов излучательно рекомбинирует на конечном расстоянии от начального пятна возбуждения. Как правило, при низких мощностях возбуждения пространственное распространение свободных экситонов имеет диффузионный характер с постоянным коэффициентом диффузии  $D$  [14; 18; 114]. При этом распространение экситонов в любое из направлений равновероятно и независимо, поэтому можно рассматривать только одномерный случай. Тогда диффузионное уравнение динамики концентрации экситонов  $n$  можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - \frac{n(x,t)}{\tau}. \quad (1.2)$$

Учитывая начальное гауссово распределение концентрации экситонов  $n(x,0) = n_0 \exp(-(x - x_0)^2 / \Delta x_0^2)$ , решение уравнения (1.2):

$$n(x,t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \frac{n_0 \Delta x_0^2}{\Delta x^2(t)} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{\Delta x^2(t)}\right), \quad (1.3)$$

где  $\Delta x^2(t) = \Delta x_0^2 + 4Dt$  — квадрат ширины гауссового пространственного распределения экситонов,  $\Delta x_0$  — ширина распределения при  $t = 0$ ,  $x_0$  — положение максимума распределения,  $n_0$  — начальная пиковая концентрация экситонов. Здесь член  $\exp(-t/\tau)$  отвечает за затухание экситонов, а оставшаяся часть за пространственное распространение. Отсюда видно, что пространственное распределение экситонов в каждый момент времени  $t$  имеет гауссово распределение  $\sim \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{\Delta x^2(t)}\right)$  с шириной распределения  $\Delta x(t)$ .

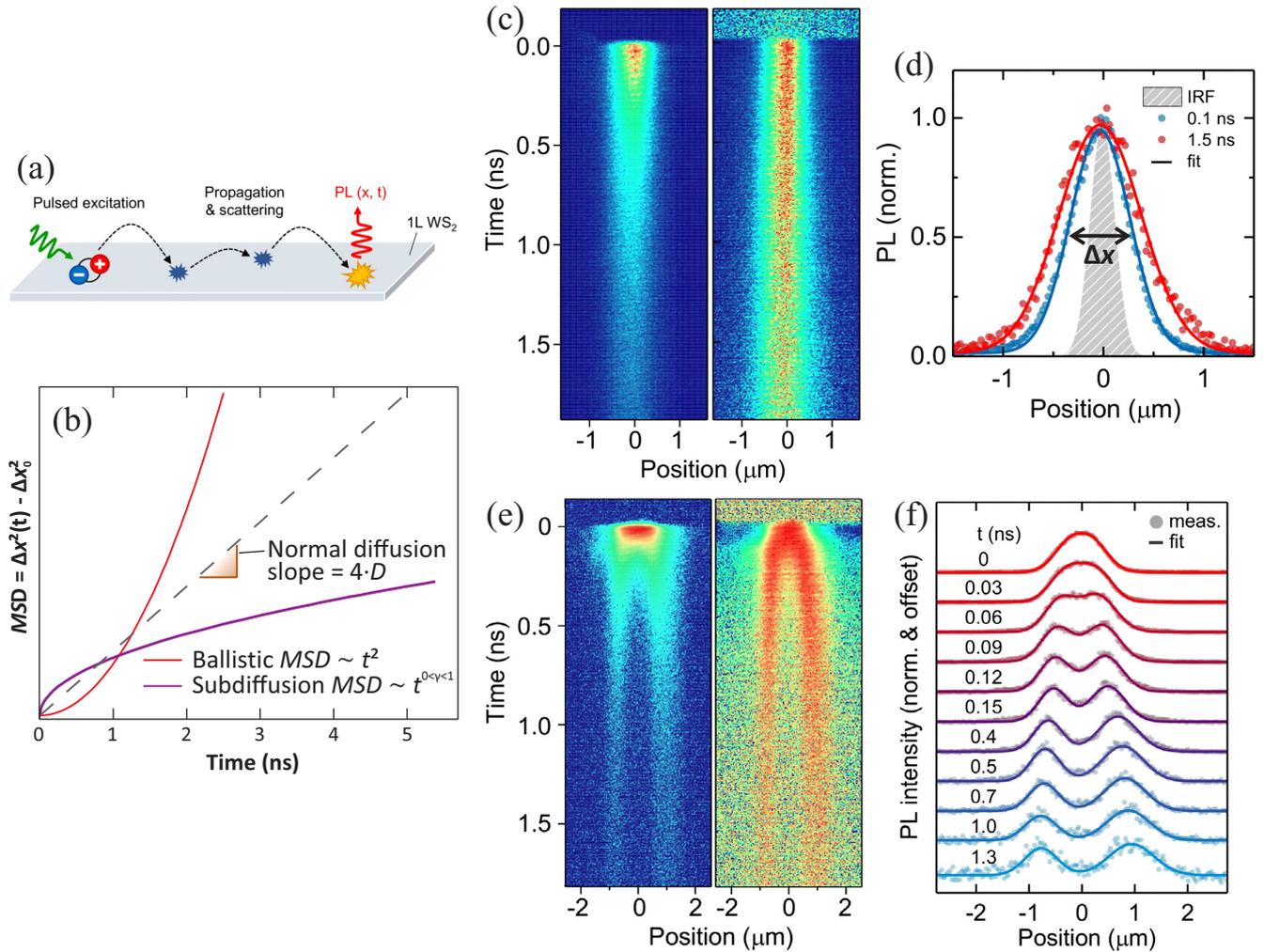


Рисунок 1.11 — (а) Схема распространения экситонов. (б) Возможные характеры пространственного распространения экситонов: диффузионный, баллистический и субдиффузионный. (с), (е) Пространственно-временные спектры ФЛ при (с) низкой и (е) высокой мощностях возбуждения. Правые панели — спектры, нормированные в каждый момент времени на максимум интенсивности. (д), (ф) Соответствующие профили ФЛ в различные моменты времени. Изображения (а), (с)–(ф) взяты из [18], (б) — [114].

В эксперименте, рассматривая нормированные в каждый момент времени профили ФЛ (рис. 1.11 (с), (d)), легко определить значение  $\Delta x^2(t)$ . В случае линейной зависимости от времени  $\Delta x^2(t) \sim 4Dt$ , как было показано выше, распространение экситонов имеет диффузионный характер. Данный режим, как правило, реализуется для свободных экситонов при низких мощностях накачки и при установлении теплового равновесия [14; 18; 114]. В этом режиме коэффициент диффузии можно определить, как  $D = k_B T \tau_s / m$ , где  $\tau_s$  — время рассеяния, а длину диффузии, как  $L_D = \sqrt{D\tau}$  [14; 114]. На рисунке 1.11 (с) показано изображение пространственно-временной динамики ФЛ при низкой мощности возбуждения, где виден сигнал, затухающий со временем и уширяющийся в пространстве (рис. 1.11 (d)) [18]. В случае неравновесных процессов или в системах с сильно локализованными состояниями характер распространения экситонов перестает быть диффузионным, то есть зависимость  $\Delta x^2(t)$  перестает быть линейной [114]. Для определения характера распространения экситонов в данном случае также можно отслеживать зависимость  $\Delta x^2(t)$  от времени:  $\Delta x^2(t) \sim t^\gamma$  (рис. 1.11 (b)).  $\Delta x^2(t) \sim t^2$  соответствует баллистическому распространению экситонов, которое реализуется до установления теплового равновесия [121; 122]. При  $\Delta x^2(t) \sim t^{0 < \gamma < 1}$  происходит субдиффузионное распространение экситонов [114], которое может наблюдаться в системах с большим беспорядком, например, в дефектных структурах, где присутствует большое число локализованных состояний и свободная диффузия между отдельными энергетическими состояниями (ловушками) затруднена.

В монослоях ДХПМ на распространение экситонов сильно влияют безызлучательные процессы рекомбинации, а в особенности ЭЭА [18; 115; 120; 123], которая становится существенна при больших мощностях накачки, когда увеличивается концентрация экситонов. Так, эффект ЭЭА приводит к образованию гало [18; 123] в пространственных профилях ФЛ (рис. 1.11 (е), (f)), что свидетельствует о быстром опустошении областей с высокой концентрацией экситонов. Зависящий теперь от времени эффективный коэффициент диффузии  $D_{\text{eff}}(t) = \frac{1}{4} \frac{d}{dt} \Delta x^2(t)$  увеличился с  $0.3 \text{ см}^2/\text{с}$  при низких концентрациях экситонов ( $10^8 \text{ см}^{-2}$ ) возбуждения до  $30 \text{ см}^2/\text{с}$  при высоких концентрациях экситонов ( $10^{11} \text{ см}^{-2}$ ) на начальных временах в монослое  $\text{WS}_2$  при  $T = 300 \text{ К}$  [18]. В целом, при осуществлении процесса ЭЭА на начальных этапах распространения наблюдается быстрое эффективное распространение экситонов, которое затем замедляется. Микроскопический механизм, управляющий образованием экситонных гало и

нетрадиционной нелинейной диффузией, наблюдаемой в монослоях ДХПМ при повышенных концентрациях экситонов [18; 120; 123], приписывается формированию сильных пространственных градиентов экситонной температуры [18; 124]. Такие температурные градиенты обусловлены рассеянием экситонов на горячих фононах, возникающих при релаксации высокоэнергетических экситонов, которые получили энергию в результате ЭЭА.

Помимо мощности возбуждения, диффузией экситонов также можно управлять с помощью изменения диэлектрического окружения [115; 125] или деформации [117; 126; 127]. При сравнении монослоев ДХПМ на подложке Si/SiO<sub>2</sub> с заключенными между h-BN монослоями последние демонстрируют слабую диэлектрическую неупорядоченность, что приводит к более быстрой диффузии [115; 125]. В свою очередь, зонная структура ДХПМ чувствительна к деформации, а именно, при увеличении механического напряжения уменьшается энергия запрещенной зоны [84]. Тогда, при создании локальной зоны деформации [14; 117] экситоны направляются в эту область, как в энергетическую ловушку, что приводит к увеличению интенсивности ФЛ в деформированной области. Также на скорость диффузии влияют дефекты, которые усиливают рассеяние экситонов и замедляют диффузию [48; 128]. В целом, в монослоях ДХПМ значения измеренных коэффициентов диффузии варьируются в широких пределах  $\sim 0.03\text{--}60\text{ см}^2/\text{с}$  [14; 18; 48; 101; 115—123; 126—129], что связано с качеством монослоев, типом подложки, температурой и мощностью возбуждения.

#### 1.4 Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры на основе монослоев дихалькогенидов переходных металлов

Различные слои атомарно тонких материалов возможно комбинировать друг с другом, создавая вертикальные ван-дер-ваальсовы гетероструктуры (рис. 1.12 (а)) [23—25; 43]. При этом для них отсутствует требование по согласованию постоянных решеток, как для классических полупроводников, что расширяет возможности по созданию гетероструктур. Сборка вертикальных гетероструктур похожа на сборку конструктора “Lego” (рис. 1.12 (а)) [23], а именно: последовательное наложение отдельных слоев друг на друга. К тому же для ван-дер-ваальсовых гетероструктур существует еще одна степень свободы —

угол поворота между слоями [14; 43]. Все это позволяет создавать гетероструктуры самых разных конфигураций с уникальными свойствами. Стоит отметить, что наличие угла поворота между слоями и несоответствие периода решеток приводит к образованию муаровой картины [14; 24; 25], то есть нового периода структуры. Самым простым вариантом ван-дер-ваальсовой гетероструктуры, который уже рассматривался выше (раздел 1.3.2), является монослой ДХПМ, заключенный между слоями h-BN. Для получения гетероструктур отдельные слои механически собираются, например, с помощью метода сухого переноса [25; 130]. Также гетероструктуры выращиваются с помощью CVD метода [25].

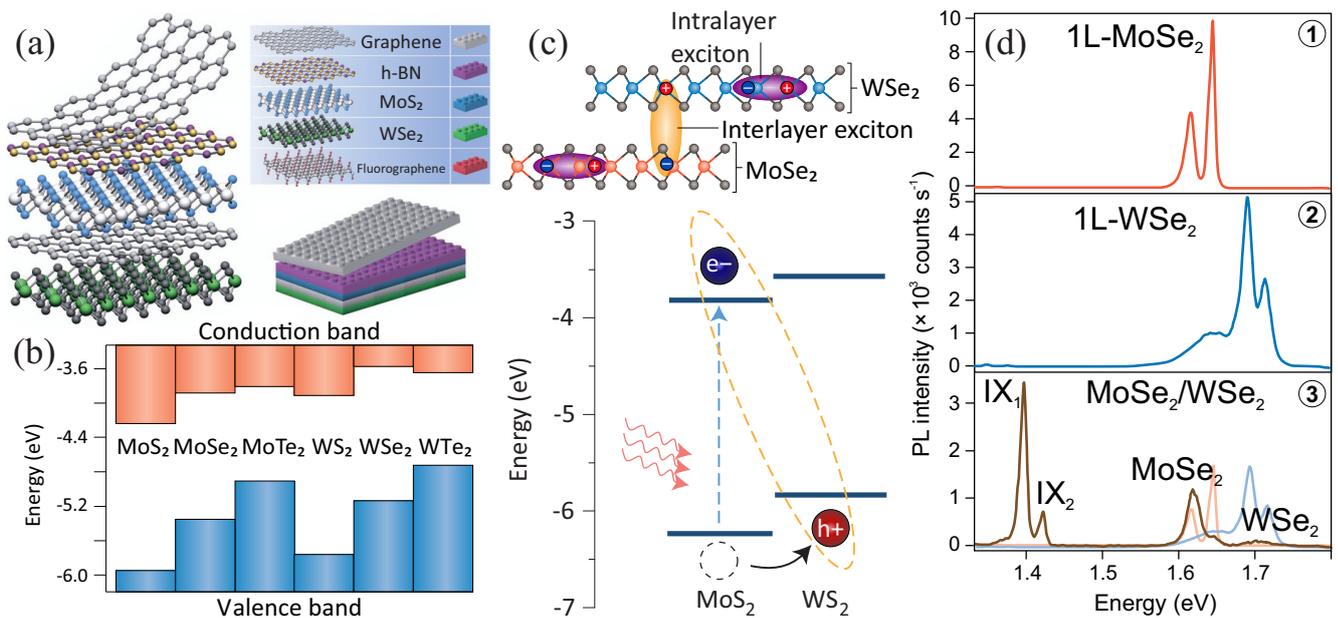


Рисунок 1.12 — (a) Схема изготовления ван-дер-ваальсовых гетероструктур из атомарно тонких слоев наподобие сборки конструктора “Lego”. (b) Смещение энергетических зон для слоев ДХПМ. (c) Схема образования межслоевого экситона в гетероструктуре на основе монослоев ДХПМ. (d) Спектр ФЛ гетероструктуры MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> с сигналом от межслоевого экситона (IX).  $T = 4.2$  К.

Изображение (a) взято из [23], (b) — [16; 131], (c) — [16; 52], (d) — [16; 132].

При рассмотрении свойств гетероструктур, собранных из полупроводников, например, ДХПМ, необходимо учитывать смещение энергетических зон (рис. 1.12 (b)) [43]. Из-за слабой межслоевой связи в ДХПМ в гетероструктурах на их основе электронные состояния локализованы в пределах отдельных слоев [43]. Таким образом, можно напрямую определять разрыв или смещение энергетических зон [131] точно так же, как это делается для гетероструктур на основе объемных материалов. В зависимости от взаимного расположения зон отдельных слоев полупроводниковые гетероструктуры бывают различного типа

[43]. В гетероструктуре I типа самые нижние состояния как для электронов, так и для дырок находятся в одном слое, тогда как для гетероструктуры II типа нижнее состояние для электронов находится в одном слое, а для дырок в другом, как показано на рисунке 1.12 (с). На рисунке 1.12 (b) показан один из теоретических расчетов смещения энергетических зон для слоев ДХПМ [131]. Хотя расчеты не учитывают все аспекты и необходимо экспериментальное подтверждение, они дают рекомендации по реализации конкретных типов гетероструктур и комбинаций запрещенных зон.

Для гетероструктур II типа характерно накапливание электронов и дырок в разных слоях, что может привести к образованию межслоевого экситона [13; 52; 53; 132], который является непрямым в реальном пространстве (рис. 1.12 (с)). После оптического возбуждения обычных экситонов внутри слоя дырки или электроны могут туннелировать в другой слой, образуя межслоевые экситоны. В зависимости от спина и импульса вовлеченных состояний межслоевые экситоны могут быть как светлыми, так и темными, а их энергия связи составляет примерно  $\sim 100$  мэВ [53]. На рисунке 1.12 (d) показаны спектры ФЛ от монослоев  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  и гетероструктуры  $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$  [132], в которой наблюдается сигнал как от экситонов в отдельных монослоях, так и от лежащего ниже по энергии межслоевого экситона ( $\text{IX}_1$  и  $\text{IX}_2$ ). При этом сама гетероструктура заключена между слоями  $\text{h-BN}$ , что приводит к существенному сужению линий и позволяет наблюдать две линии ФЛ от межслоевого экситона, связанные со спин-орбитальным расщеплением зоны проводимости  $\text{MoSe}_2$ . Интенсивность ФЛ от межслоевого экситона превышает интенсивность ФЛ от экситонов в монослоях, что связано с эффективными процессами туннелирования заряда между слоями. Пространственное разделение электронов и дырок в межслоевом экситоне приводит к существенному увеличению его времени жизни, по сравнению с обычным экситоном, которое превышает 1 нс [13], в то время как процессы переноса заряда между слоями имеют длительность примерно  $\sim 50$  фс [52].

## Глава 2. Образцы и методика эксперимента

Для исследования экситонной динамики в атомарно тонких ДХПМ были выбраны монослои  $\text{WSe}_2$  и монослои  $\text{MoS}_2$ . В качестве основных методик измерений использовались стационарная и разрешенная по времени спектроскопия микро ФЛ в широком диапазоне температур и мощностей возбуждения.

В настоящей главе описываются образцы, способы их получения и экспериментальные методики, с помощью которых изучались данные материалы.

### 2.1 Образцы

#### 2.1.1 Монослои $\text{WSe}_2$ , полученные методом механического отщепления

Монослои  $\text{WSe}_2$  были получены коллегами из центра “Высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов” им. В. Л. Гинзбурга, ФИАН. Для этого использовался метод механического отщепления от объемного материала. Данный метод характеризуется высоким качеством получаемых монослоев, простотой и доступностью самого метода. К сожалению, основными недостатками являются размер получаемых монослоев (примерно до 10 мкм), вероятностный характер получения именно монослоя и, как следствие этого, большие временные затраты при работе. Более подробно метод механического отщепления описан в разделе 1.1.1.

Объемные кристаллы  $\text{WSe}_2$ , приобретенные в компании “2D Semiconductors”, расщеплялись при помощи скотча и переносились на кремниевую подложку, покрытую слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной 285 нм. В результате этого на подложке оставалось множество чешуек различной толщины, среди которых производился поиск монослойных чешуек. Предварительно на подложку при помощи оптической литографии [133] и напыления хрома были нанесены бинарные метки, ускоряющие поиск чешуек в дальнейшем. Первоначальный поиск монослоев осуществлялся с помощью оптического микроскопа по цвету. Обычно толстые чешуйки имели ярко-желтый цвет, чешуйки потоньше — синий,

а монослой — темно-фиолетовый (рис. 2.1 (а), (б)). Топография поверхности кандидатов в монослой исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NT-MDT Solver 47 в полуконтактной моде. На рисунке 2.1 (а) показано оптическое изображение части подложки, на которой находятся чешуйки  $\text{WSe}_2$  различной толщины. Черными стрелками показаны бинарные метки, которые упрощают навигацию по подложке. Расстояние между бинарными метками, которое составляет 250 мкм, разделено маленькими метками, расстояние между которыми 50 мкм. Красной окружностью обозначена крупная чешуйка, которая содержит монослойный участок  $\text{WSe}_2$ . Более крупно эта область показана на рисунке 2.1 (б). На нем видно, что возле крупной многослойной чешуйки находится монослой (выделен красной окружностью), латеральные размеры которого порядка 3–5 мкм. На рисунке 2.1 (с) показано изображение АСМ-топографии выбранной чешуйки. Высота ступеньки по данным АСМ составляет порядка 1 нм, что соответствует толщине монослоя. Для более точного подтверждения наличия монослойной области интересующие чешуйки изучались с помощью спектроскопии ФЛ (раздел 2.2.1). Данные результаты приведены далее в тексте диссертации (глава 4).

Стоит отметить, что картина, изображенная на рисунке 2.1, отображает типичную ситуацию с чешуйками, полученными методом механического отщепления. Изображенный монослой  $\text{WSe}_2$  является одним из многих монослоев, которые исследовались в ходе диссертационной работы.

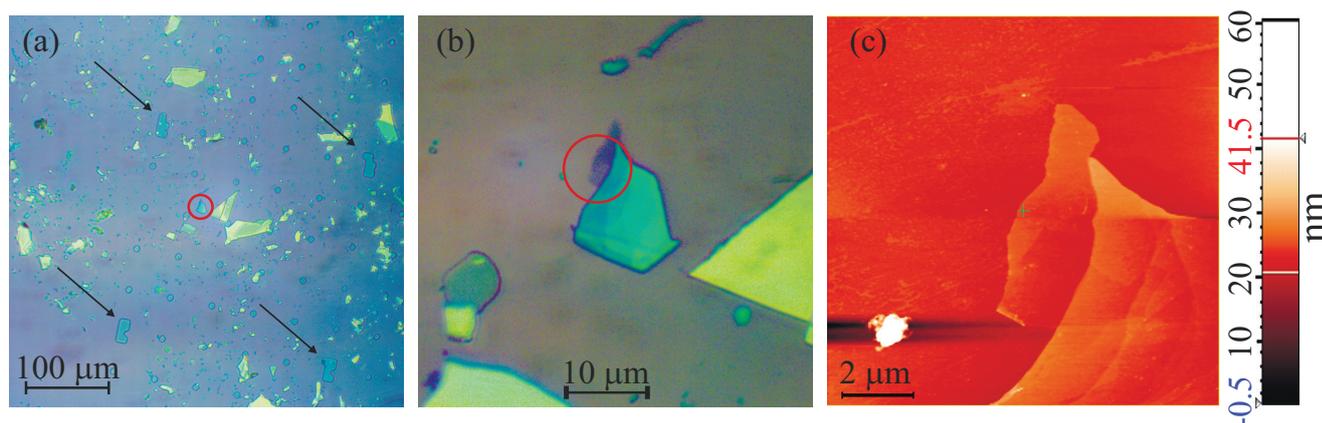


Рисунок 2.1 — (а) Оптическое изображение подложки с монослоем  $\text{WSe}_2$ . Низкая кратность увеличения. Черными стрелками обозначены бинарные метки, красной окружностью обозначена чешуйка с монослоем. (б) Оптическое изображение монослоя  $\text{WSe}_2$  при высокой кратности увеличения. Красной окружностью выделен монослой. (с) АСМ-изображение монослоя  $\text{WSe}_2$ .

### 2.1.2 Монослои $WSe_2$ , заключенные в h-BN. Метод сухого переноса

Помимо монослоев  $WSe_2$ , находящихся непосредственно на подложке  $Si/SiO_2$ , были подготовлены образцы с монослоями  $WSe_2$ , заключенными между тонкими слоями h-BN (гексагональный нитрид бора). Для этого использовался метод сухого переноса [130; 134–136]. При методе сухого переноса используется прозрачная временная подложка (TTS), в качестве которой выступает кусочек или капля прозрачного вязкоупругого материала, как правило, полидиметилсилоксана (PDMS), который нанесен на поверхность предметного стекла. При этом капля PDMS, как правило, покрывается клеящим составом, адгезия которого зависит от температуры. Самым распространенным вариантом такого клеящего вещества является полипропиленкарбонат (PPC) [135; 136].

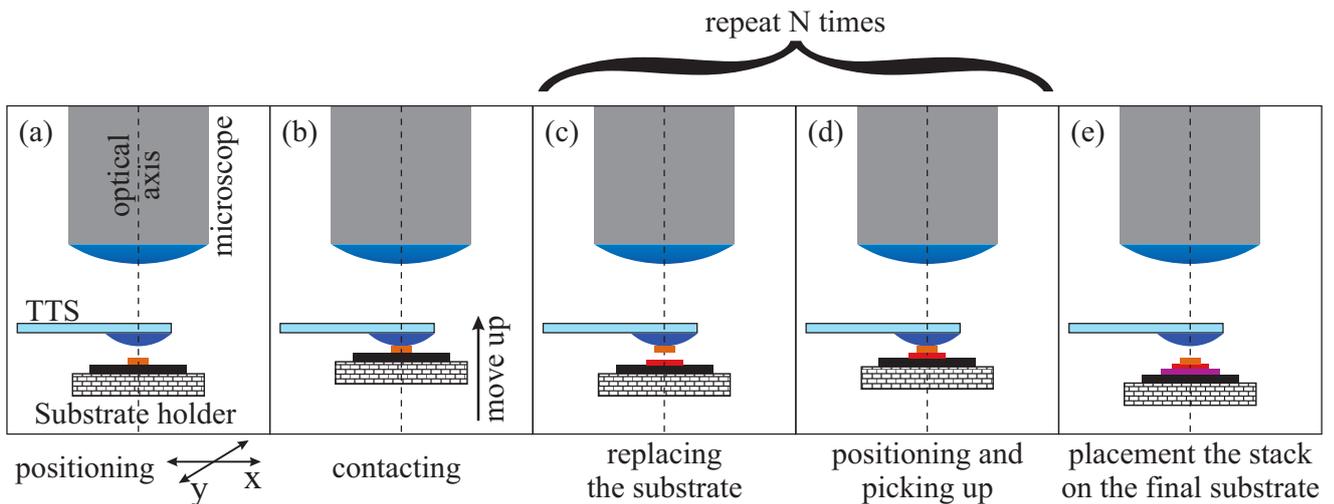


Рисунок 2.2 – (a)–(e) Этапы процесса сухого переноса для сбора ван-дер-ваальсовых гетероструктур.

На рисунке 2.2 показаны этапы сборки ван-дер-ваальсовых гетероструктур с помощью метода сухого переноса, при котором использовалась капля PDMS, покрытая PPC. Перенос обычно происходит следующим образом: подложка с чешуйками закрепляется на держателе подложки, который помещается в поле зрения микроскопа, после чего TTS при определенной температуре (около 40 °C для PPC [135]) касается желаемой чешуйки на подложке (рис. 2.2 (a)). Чешуйка прилипает к поверхности капли, после чего капля с чешуйкой поднимается (рис. 2.2 (b)). Затем подложку заменяют следующей, на которой находится другая чешуйка (рис. 2.2 (c)). TTS позиционируется таким образом, чтобы ранее

собранный чешуйка перекрывала новую желаемую чешуйку, после чего происходит касание двух чешуек, которые за счет сил Ван-дер-Ваальса сцепляются друг с другом (рис. 2.2 (d)). Затем капля вместе со сцепленными чешуйками поднимается. Эти операции (рис. 2.2 (c), (d)) повторяются несколько раз до тех пор, пока на капле не будет собрана необходимая стопка из чешуек. Затем полученная гетероструктура переносится на конечную подложку (рис. 2.2 (e)). После чего поднимают температуру, чтобы сделать РРС более жидким и менее липким, за счет этого капля приподнимается, и образец отслаивается, оставаясь на поверхности подложки.

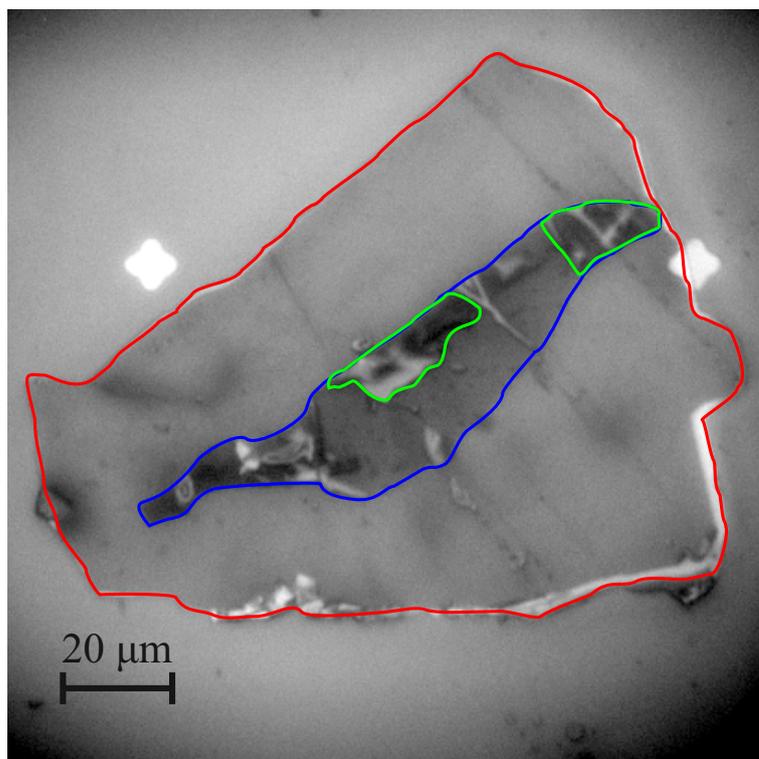


Рисунок 2.3 — Оптическое изображение гетероструктуры h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN. Красным цветом выделен нижний слой h-BN, синим — верхний слой h-BN, а зеленым — области с монослоем WSe<sub>2</sub>.

Для сборки гетероструктуры h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN предварительно с помощью метода механического отщепления были получены монослой WSe<sub>2</sub> и слои h-BN толщиной в несколько десятков нанометров и латеральными размерами ~ 50–120 мкм. При получении монослоя WSe<sub>2</sub> использовался метод с промежуточным слоем золота [59], что позволило получить монослой большего размера (~ 20 мкм) и упростило дальнейшую сборку гетероструктуры. Для сборки гетероструктуры использовался метод сухого переноса, описанный выше.

На рисунке 2.3 показано оптическое изображение полученной гетероструктуры. Красным цветом выделен нижний слой h-BN, синим — верхний слой h-BN, а зеленым — области с монослоем WSe<sub>2</sub>, где фактически и реализуется гетероструктура h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN.

### 2.1.3 Монослой MoS<sub>2</sub>, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы

Монослой MoS<sub>2</sub> были выращены коллегами из СВФУ им. М. К. Аммосова (Якутск) с помощью CVD метода на подложке Si/SiO<sub>2</sub>. В отличие от метода механического отщепления, при CVD методе монослой ДХПМ получаются не из объемного материала, а в результате химической реакции. Для этого подложка помещается в пары исходных веществ (в случае с MoS<sub>2</sub> — это MoO<sub>3</sub> и сера), которые в ходе химической реакции формируют на поверхности подложки слой ДХПМ. Основным преимуществом данного метода является размер получаемых монослоев, которые могут достигать несколько миллиметров. Это значительно упрощает работу с монослоями. К тому же, хотя CVD метод технически сложнее, чем метод механического отщепления, CVD метод позволяет производить монослой в больших масштабах с предсказуемым результатом производства. К сожалению, качество полученных CVD методом монослоев хуже, по сравнению с отщепленными монослоями. CVD монослой характеризуются большим количеством дефектов, неоднородностей и примесей. К тому же возможно образование многослойных областей, которые могут иметь как макроскопические размеры (области, различимые в микроскоп), так и микроскопические, которые сложно обнаружить. В основном такие области находятся в центре формирования монослойных доменов. Подробное изложение процесса выращивания данных образцов представлено в работе [137], а описание метода CVD в целом в разделе 1.1.2.

На рисунке 2.4 (а) показано оптическое изображение изучаемого образца. Изображение снято на границе роста монослоя. На подложке (более светлые области) находится монослой MoS<sub>2</sub> (более темные области) в виде отдельных островов размерами в несколько десятков микрон, которые затем формируют непрерывную монослойную пленку в правой части изображения. Размеры

непрерывной монослойной пленки достигают нескольких миллиметров. Черные точки — многослойные области. Разница в результатах, полученных при исследовании непрерывной монослойной области и монослойных островов, проявляется только в эффектах, связанных с пространственным распространением экситонов. Данные результаты обсуждаются в разделе 3.3.

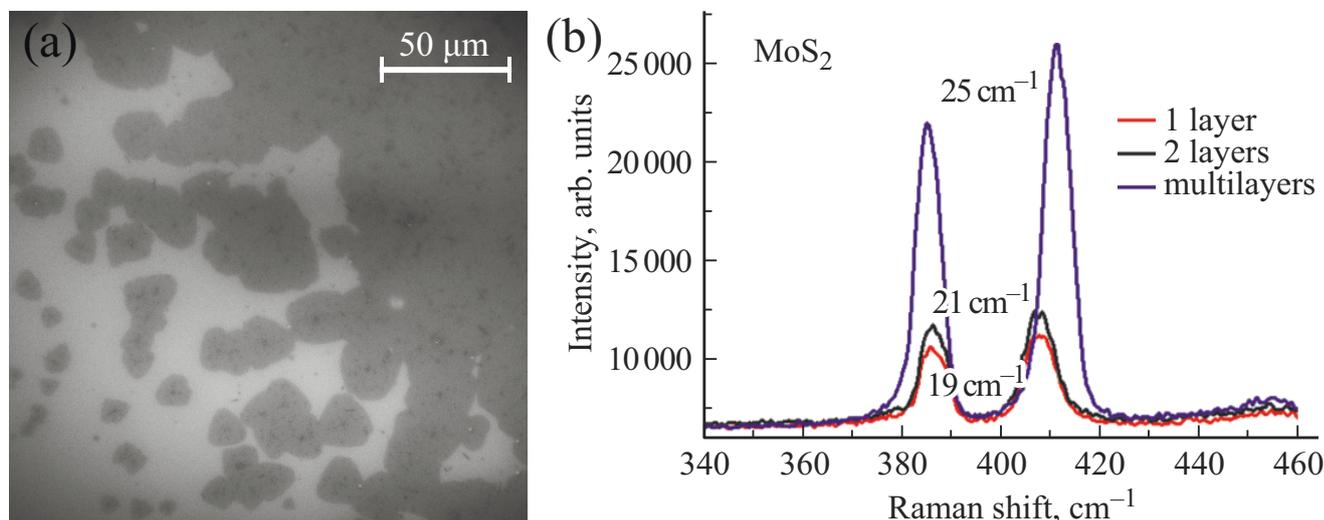


Рисунок 2.4 — (а) Оптическое изображение монослоя MoS<sub>2</sub>. (б) Спектры рамановского рассеяния света на образце MoS<sub>2</sub> [137].

Наличие монослоя MoS<sub>2</sub> подтвердилось с помощью рамановской спектроскопии (рис. 2.4 (б)) и АСМ [137]. Так, при спектроскопии рамановского рассеяния для MoS<sub>2</sub> наблюдаются пики  $E_{2g} \sim 386 \text{ cm}^{-1}$  и  $A_{1g} \sim 405 \text{ cm}^{-1}$ , которые соответствуют колебательной моде в вертикальной плоскости и вне вертикальной плоскости соответственно. С увеличением числа слоев наблюдается уменьшение частоты моды  $E_{2g}$  вертикальных колебаний, тогда как у моды  $A_{1g}$  будет увеличиваться частота. Разница частот между этими пиками позволяет определить число слоев MoS<sub>2</sub>. По результатам рамановской спектроскопии разница между пиками  $E_{2g}$  и  $A_{1g}$  составляет  $19 \text{ cm}^{-1}$ , что подтверждает наличие монослоя MoS<sub>2</sub> [138]. По данным АСМ высота ступеньки составляет порядка 1 нм, что соответствует толщине монослоя. Более подробно результаты исследования данного образца с помощью рамановской спектроскопии и АСМ приведены в работе [137].

Также наличие монослоя MoS<sub>2</sub> подтвердила спектроскопия ФЛ, результаты которой приводятся и обсуждаются далее в тексте диссертации (глава 3).

## 2.2 Методика эксперимента

Общей методикой измерений являлась спектроскопия микро ФЛ. Измерения проводились в широком диапазоне температур (5–300 К) и мощностей возбуждения. Для достижения температур ниже комнатной использовался продувной гелиевый криостат фирмы Janis, в котором в вакууме на хладопроводе находился образец. Для получения высокого пространственного разрешения использовалась конфокальная схема возбуждения с микрообъективом (Mitutoyo 50×), который использовался как для фокусировки лазерного возбуждения, так и для сбора излучения ФЛ. При этом диаметр лазерного пучка составлял примерно 3 мкм, а достигаемое пространственное разрешение составляло несколько мкм. Чтобы разделить лазерный свет и излучение ФЛ, использовался светоделитель, который отражал лазерное излучение и пропускал ФЛ. Дополнительно для избежания попадания лазерного излучения в регистрирующую схему устанавливался оптический интерференционный фильтр, который отсекал излучение с длиной волны меньше 500 нм. Для наведения возбуждающего лазерного пятна на нужную точку образца криостат крепился к прецизионной трехкоординатной подвижке, которая позволяла перемещать криостат, а вместе с ним и образец, в пространстве. Контроль за поверхностью образца во время эксперимента производился с помощью видеокамеры, которая была установлена в оптической схеме, подсветка поверхности образца при этом осуществлялась с помощью светодиодного (LED) фонаря. На рисунках 2.5 и 2.6 изображены схемы установок для измерения стационарной и разрешенной по времени ФЛ соответственно.

### 2.2.1 Измерение стационарной микрофотолюминесценции

При исследовании стационарной микро ФЛ в качестве источника возбуждения использовался непрерывный (CW) полупроводниковый лазер с длиной волны 457 нм. Для регистрации ФЛ использовался спектрометр Acton 2500i, сопряженный с охлаждаемой жидким азотом кремниевой матрицей на основе прибора с зарядовой связью (CCD) фирмы Princeton Instruments. Спектрометр

имел фокусное расстояние 500 мм, дифракционная решетка имела плотность штрихов 1200 шт/мм и длину волны блеска 750 нм, что близко к спектральному максимуму излучения монослоев ДХПМ, и поэтому обеспечивалась эффективная регистрация излучения ФЛ. Спектральное разрешение при этом составляло 0.5 мэВ. На рисунке 2.5 показана схема данной установки. Стоит отметить, что видеокамера для контроля за образцом устанавливалась непосредственно на пути излучения ФЛ между измерениями, тогда же включалась подсветка образца, которая заводилась в оптическую схему с помощью светоделителя (стеклянная пластина).

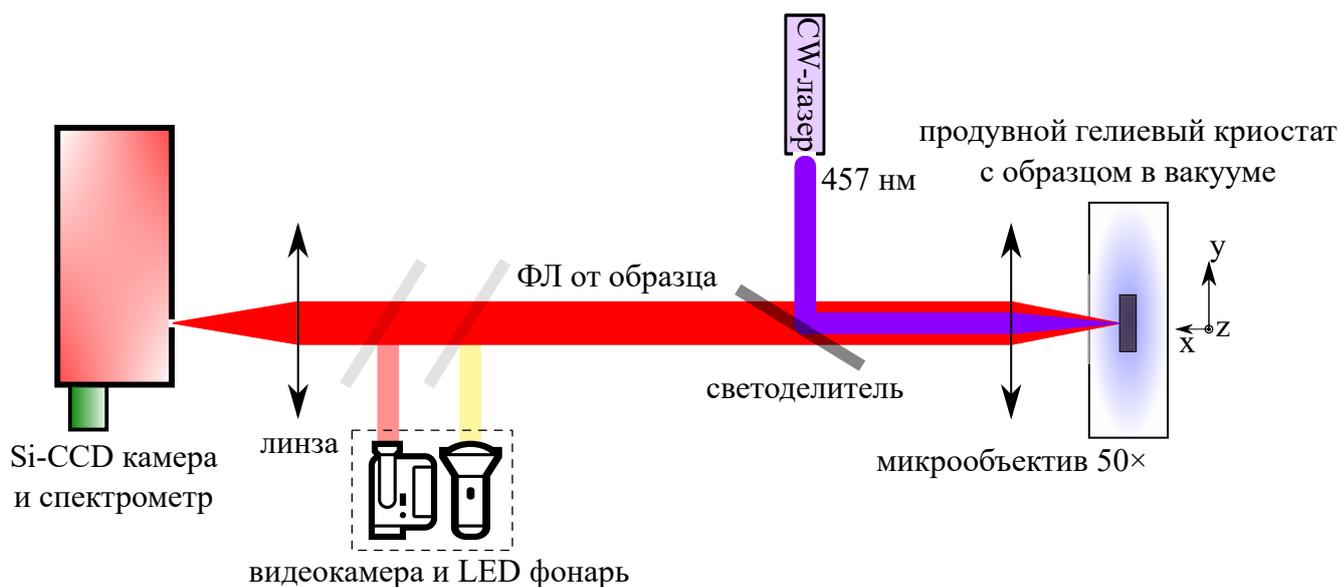


Рисунок 2.5 — Схема установки для измерения стационарной микро ФЛ.

### 2.2.2 Измерение разрешенной по времени микрофотолюминесценции

На рисунке 2.6 показана схема установки для исследования разрешенной по времени микро ФЛ. В данном случае в качестве источника возбуждения использовалась вторая гармоника (400 нм) излучения от импульсного титан-сапфирового лазера (Mira900, Coherent) с частотой повторения импульсов 76 МГц и длительностью импульса 2 пс. При измерениях динамики в широком временном диапазоне частота повторения лазерных импульсов уменьшалась с помощью селектора импульсов вплоть до 0.76 МГц. Для регистрации использовалась стрик-камера фирмы Hamamatsu Photonics с временным разрешением до 3 пс,

которая была сопряжена со спектрометром Acton 2500i. В данном спектрометре была возможность менять дифракционную решетку на зеркало между измерениями, что обеспечивало два режима работы: со спектральным разрешением, но с более низким временным разрешением; или с высоким пространственными и временным разрешением, но при этом пятно ФЛ попадало прямо на стрик-камеру без спектрального разрешения.

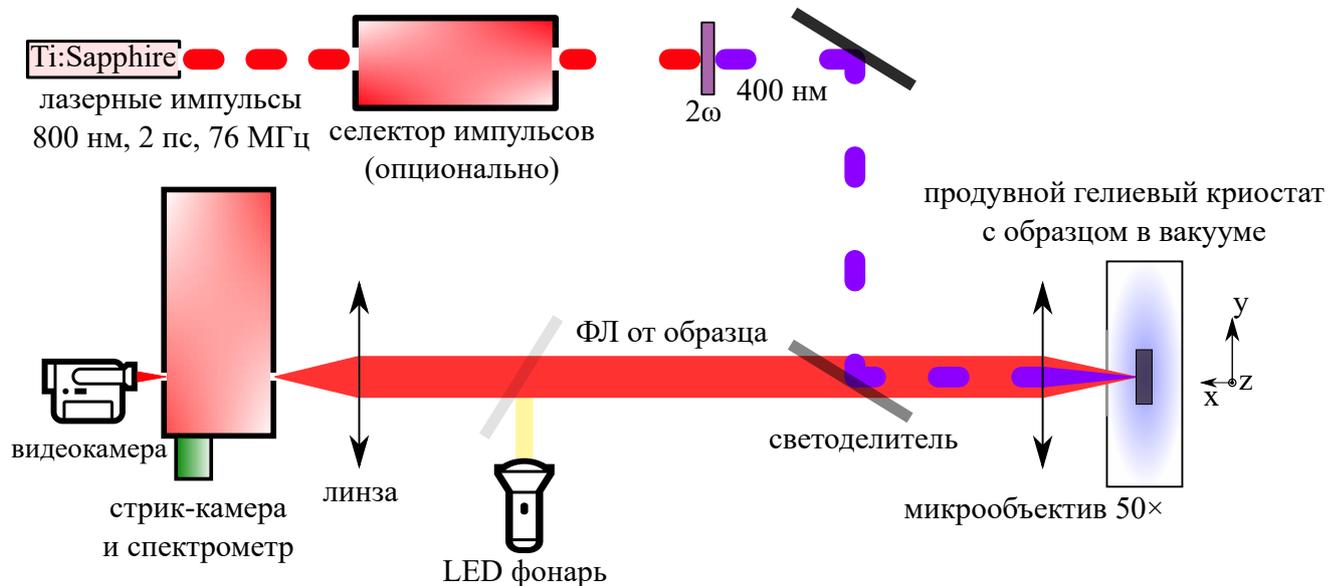


Рисунок 2.6 — Схема установки для измерения разрешенной по времени микро ФЛ.

На рисунке 2.7 (а) показана схема работы стрик-камеры. На рисунке 2.7 (b) приведен пример пространственно разрешенной динамики ФЛ. Для получения подобных изображений на щель стрик-камеры проецировалось реальное изображение пятна ФЛ. Таким образом, по горизонтальной оси полученных изображений стрик-камеры было отложено расстояние, а по вертикальной оси — время. Для получения зависимости интенсивности ФЛ от времени необходимо взять интегральное значение интенсивности ФЛ в каждый момент времени. На рисунке 2.7 (с) приведен пример спектрально разрешенной динамики ФЛ. В данном случае на щель стрик-камеры попадало спектрально разложенное излучение, в результате чего по горизонтальной оси была отложена длина волны регистрируемого излучения. Примеры динамик ФЛ, которые изображены на рисунках 2.7 (b) и (с), получены от монослоев  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WSe}_2$  соответственно. Более подробно данные результаты обсуждаются далее в тексте диссертации в главах 3 и 4.

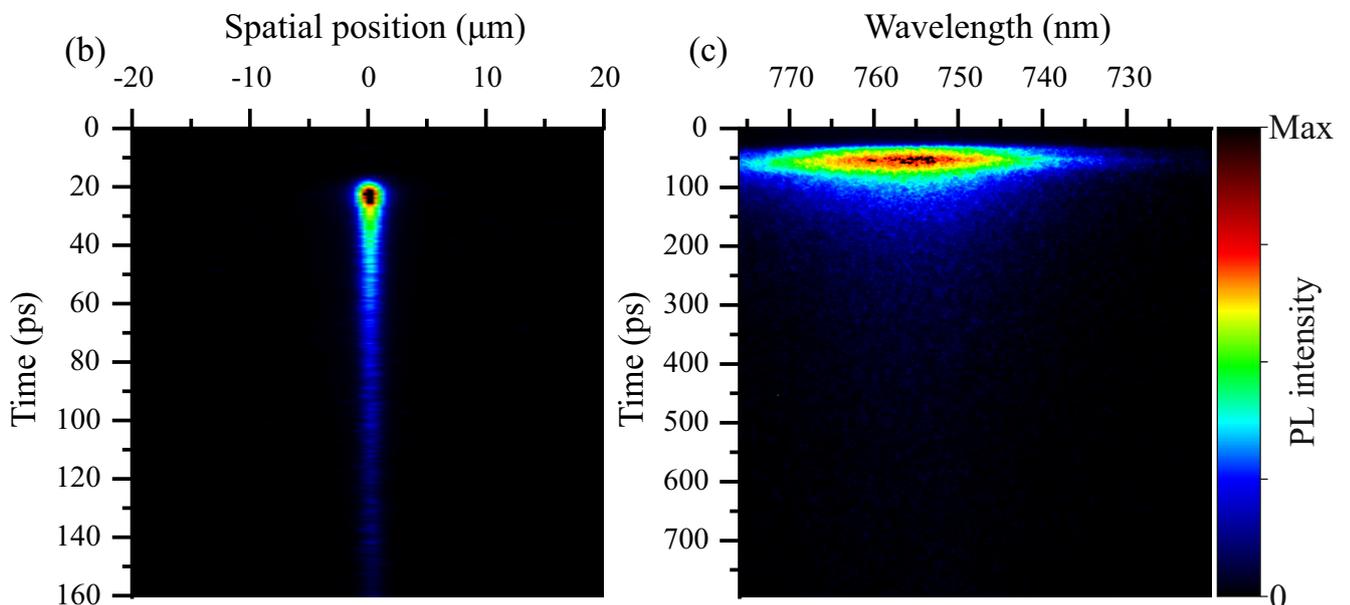
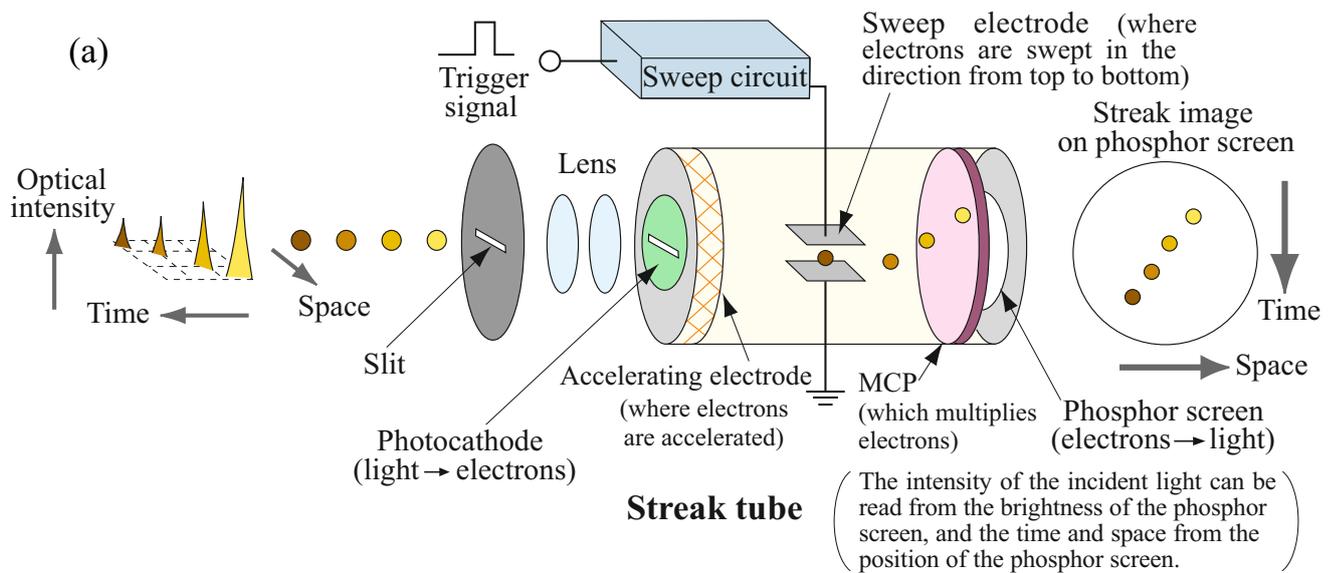


Рисунок 2.7 — (a) Схема работы стрик-камеры. Изображение взято из руководства пользователя стрик-камеры. (b) Пример пространственно разрешенной динамики, полученной с помощью стрик-камеры. (c) Пример спектрально разрешенной динамики, полученной с помощью стрик-камеры.

Для достижения высокого временного разрешения стрик-камера работала с модулем Synchronscan, который обеспечивал временное разрешение до 3 пс, но диапазон измеряемой динамики был ограничен (данный модуль обеспечивает 4 временных диапазона, самый грубый из которых до 2 нс, а самый точный до 170 пс). Для работы с более широким временным диапазоном использовался модуль Single Sweep, который позволял варьировать временной диапазон измерений в широких пределах. Наличие режима с зеркалом в спектрометре дало возможность установить видеокамеру на второй выход спектрометра, что

значительно упрощало контроль за образцом. При спектрально разрешенных измерениях динамики ФЛ от монослоев  $WSe_2$  и  $h-BN/WSe_2/h-BN$  использовались решетки с плотностью штрихов 150 шт/мм (длина волны блеска 800 нм) и 600 шт/мм (длина волны блеска 500 нм) соответственно. При этом достигалось спектральное разрешение до 1 мэВ. При измерениях динамики ФЛ от монослоев  $MoS_2$  использовалась решетка с плотностью штрихов 1200 шт/мм (длина волны блеска 750 нм) и достигалось спектральное разрешение 0.5 мэВ.

## Глава 3. Пространственно-временная динамика свободных и связанных экситонов в монослоях MoS<sub>2</sub>

В данной главе описываются результаты исследования динамики ФЛ в монослоях MoS<sub>2</sub>, выращенных CVD методом. Вначале описываются результаты исследования монослоев MoS<sub>2</sub> с помощью стационарной ФЛ. Помимо свободных экситонов в них было обнаружено низкоэнергетическое излучение при низкой температуре. Было показано, что данная низкоэнергетическая линия ФЛ вызвана рекомбинацией связанных экситонов. При исследовании динамики ФЛ монослоев MoS<sub>2</sub> был сделан упор на изучение пространственно-временных характеристик. Для свободных экситонов наблюдалось короткое время жизни и диффузионный характер распространения, в то время как для связанных экситонов — длительное время жизни, порядка  $\sim 1$  мкс, и субдиффузионный характер распространения, которое достигало десятков микрон. В конце данной главы описывается теоретическая модель субдиффузионного распространения связанных экситонов, которая основана на учете взаимодействия диффузии и оже-рекомбинации, и которая хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Результаты исследований, приведенные в данной главе, частично опубликованы в работе [A3].

### 3.1 Стационарные свойства экситонов в монослоях MoS<sub>2</sub>

При комнатной температуре в спектрах монослоя MoS<sub>2</sub>, выращенного CVD методом, наблюдается линия свободного экситона (рис. 3.1), положение которой ( $\sim 1.830$  эВ) совпадает с литературными данными [82; 139]. Далее, в соответствии с обозначениями, принятыми в литературе, данная линия будет обозначаться А-экситоном. Стоит отметить, что энергетическое положение свободного экситона в CVD-монослоях MoS<sub>2</sub> примерно на 50 мэВ ниже по энергии, чем в отщепленных монослоях [139]. Данный эффект является следствием присутствия механических напряжений в монослоях, выращенных CVD мето-

дом, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны [84]. К тому же в различных точках образца энергетическое положение свободного А-экситона меняется в пределах 10–15 мэВ. По всей видимости, это вызвано наличием многослойных областей субмикронного размера и неоднородностью окружения, в особенности подложки. При низких температурах появляется широкая низкоэнергетическая линия, которая приписывается излучению связанных экситонов [8; 21; 88; 89] (рис. 3.1). На рисунке 3.1 данная линия обозначена как L-экситон (данное обозначение будет использоваться в дальнейшем) и имеет энергетическое положение  $\sim 1.725 \pm 0.015$  эВ и ширину  $\sim 120$  мэВ при гелиевой температуре (5 К). При низких температурах ( $\lesssim 100$  К) линия связанных L-экситонов доминирует в спектрах ФЛ. Стоит отметить, из-за того, что монослой MoS<sub>2</sub> выращен CVD методом и находится непосредственно на подложке Si/SiO<sub>2</sub>, присутствует значительное неоднородное уширение [83], в результате чего ширина линии А-экситона составляет примерно  $\sim 70$ –80 мэВ при комнатной температуре и  $\sim 40$ –50 мэВ при  $T = 5$  К. Это не позволяет спектрально различить трионную линию, которая часто наблюдается в спектрах ФЛ монослоев ДХПМ и находится примерно на  $\sim 30$  мэВ [10] ниже по энергии относительно линии А-экситонов. Таким образом, низкоэнергетическая линия L-экситонов не может быть вызвана рекомбинацией трионов.

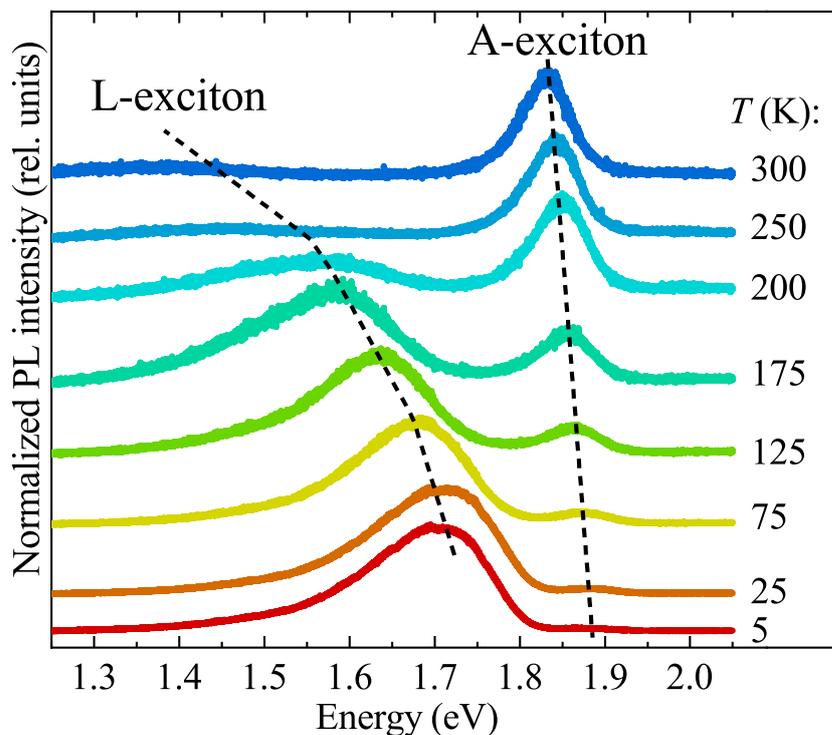


Рисунок 3.1 — Спектры ФЛ монослоя MoS<sub>2</sub> при различных температурах. Спектры ФЛ нормированы на максимум интенсивности.  $P = 30$  мкВт.

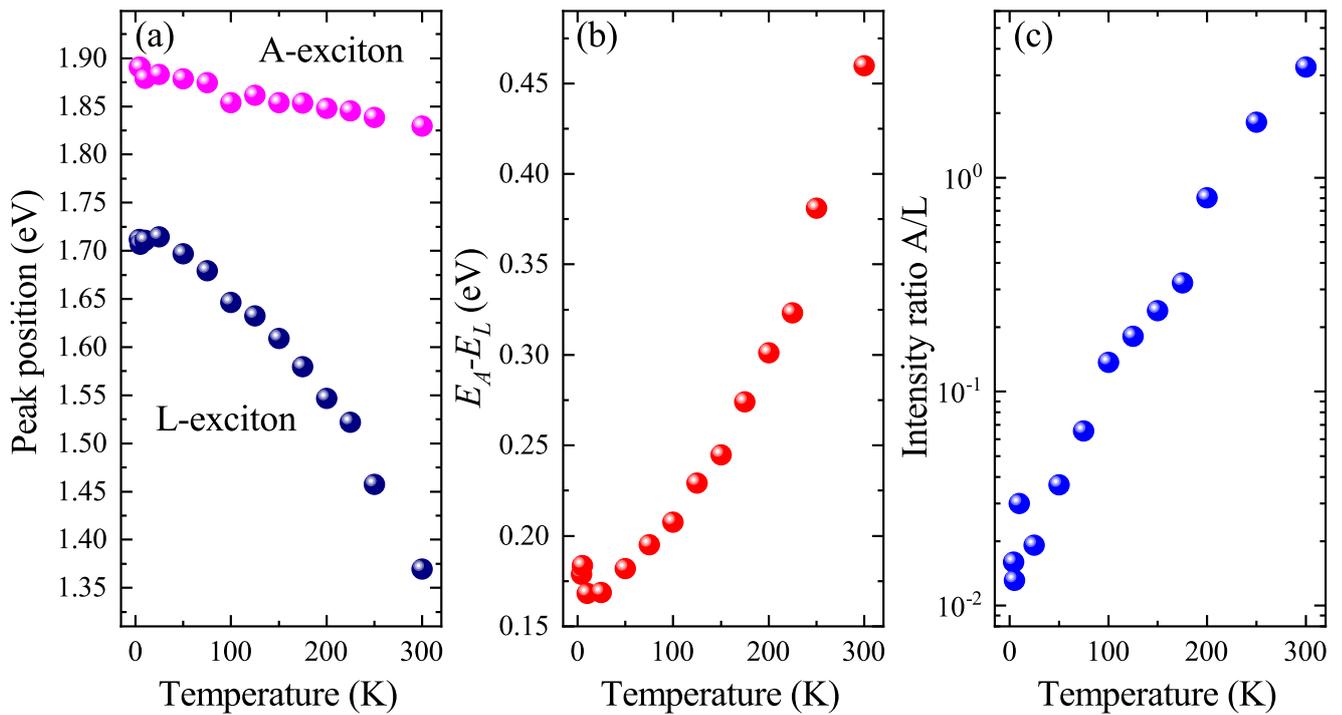


Рисунок 3.2 — (a) Температурная зависимость энергетического положения А-экситона и L-экситона. (b) Температурная зависимость разницы между положениями А-экситона и L-экситона. (c) Температурная зависимость отношения интенсивностей А-экситона к L-экситону. Мощность возбуждения  $P = 30$  мкВт.

При увеличении температуры от гелиевой (5 К) до комнатной (300 К) линия L-экситонов испытывает сильный красный сдвиг (до 300 мэВ) по сравнению с линией А-экситонов (рис. 3.1, 3.2 (a), (b)), в результате чего энергетическая разница между А-экситоном и L-экситоном увеличивается со 170 мэВ до 450 мэВ при увеличении температуры от 5 до 300 К (рис. 3.2 (b)). Красный сдвиг экситонных линий ФЛ в первую очередь обусловлен температурным уменьшением ширины запрещенной зоны полупроводников [85] (см. раздел 1.3.2). Более сильный красный сдвиг линии L-экситонов может быть вызван термической активацией локализованных экситонов с их последующим захватом на более глубокие ловушки [140]. Также при увеличении температуры до 300 К экспоненциально увеличивается отношение интенсивности А-экситона к интенсивности L-экситона более чем на 2 порядка (рис. 3.2 (c)), что может быть вызвано термической диссоциацией локализованных экситонов и увеличением с температурой доли экситонов, которые переходят из локализованного состояния в свободное [20]. Также при увеличении температуры наблюдается уширение линий ФЛ, что вызвано экситон-фононным рассеянием [76] (см. раздел 1.3.2).

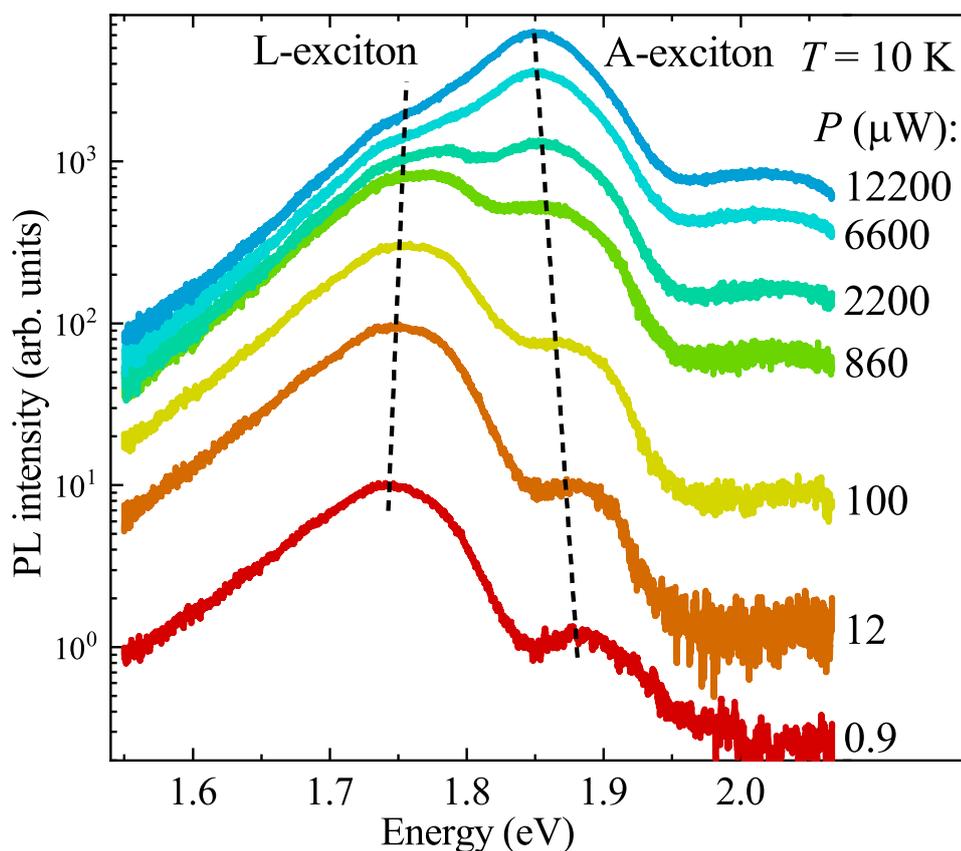


Рисунок 3.3 — Спектры ФЛ монослоя MoS<sub>2</sub> при различных уровнях возбуждения при температуре 10 К.

На рисунке 3.3 изображены измеренные при температуре 10 К спектры ФЛ монослоя MoS<sub>2</sub> при различных мощностях возбуждения. При увеличении мощности накачки для линии свободного А-экситона наблюдается линейная зависимость интенсивности ФЛ от мощности возбуждения. При этом для линии L-экситона в широком диапазоне мощностей возбуждения (примерно до 50 мкВт) также наблюдается линейная зависимость интенсивности ФЛ от мощности, которая при дальнейшем увеличении мощности возбуждения становится сублинейной и выходит на насыщение (рис. 3.4 (а)). Данный эффект можно объяснить конечностью числа состояний, на которые могут захватываться экситоны, в результате чего при насыщении состояний связанных экситонов новые электронно-дырочные пары формируют свободные экситоны. Стоит отметить, что сублинейный характер зависимости интенсивности от мощности для L-экситонов указывает на то, что линия L-экситонов не может быть вызвана рекомбинацией биэкситонов, которые также находятся ниже по энергии относительно линии А-экситонов, но имеют квадратичную зависимость от мощности возбуждения [6; 11].

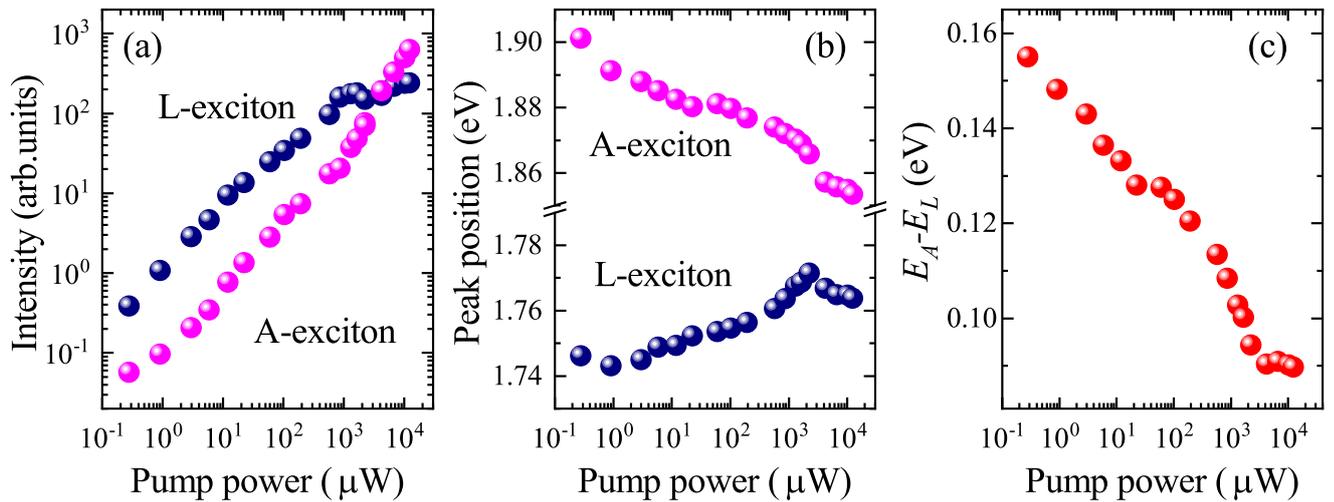


Рисунок 3.4 — (а) Зависимость интенсивности ФЛ А-экситона и L-экситона от мощности накачки при  $T = 10$  К. (б) Зависимость энергетического положения А-экситона и L-экситона от мощности накачки. (с) Зависимость разницы между энергетическими положениями А-экситона и L-экситона от мощности накачки.

При увеличении мощности возбуждения линия А-экситона испытывает красный сдвиг (рис. 3.3, 3.4 (b)), что может быть вызвано эффектами взаимодействия экситонов и локальным перегревом. С другой стороны, линия L-экситона испытывает синий сдвиг (рис. 3.3, 3.4 (b)), который может быть вызван тем, что L-экситоны локализованы в энергетических ловушках, характеризующихся несколькими энергетическими уровнями. При увеличении мощности накачки начинают заполняться верхние энергетические уровни и, как следствие этого, наблюдается синий сдвиг. Стоит отметить, что при высоких уровнях накачки ( $\gtrsim 2000$  мкВт), когда интенсивность ФЛ L-экситонов выходит на насыщение, возрастание энергетического положения L-экситонов с мощностью накачки меняется на убывание, и энергетическое положение начинает вести себя так же, как и зависимость для А-экситонов (рис. 3.4 (b), (c)). Это означает, что для высоких мощностей накачки энергетический сдвиг линий А-экситонов и L-экситонов имеет одинаковую природу.

Приведенные выше факты, а именно зависимости L-экситона от температуры (рис. 3.2) и мощности (рис. 3.4), указывают на то, что линия L-экситонов действительно вызвана рекомбинацией связанных экситонов, которые могут локализоваться на дефектах или примесях (см. раздел 1.3.2). Стоит отметить, что при увеличении мощности накачки образец не деградировал, что подтверждается измерениями при минимальной мощности накачки (0.6 мкВт), проведенными до и после достижения максимального уровня накачки (15400 мкВт) (рис. 3.5).

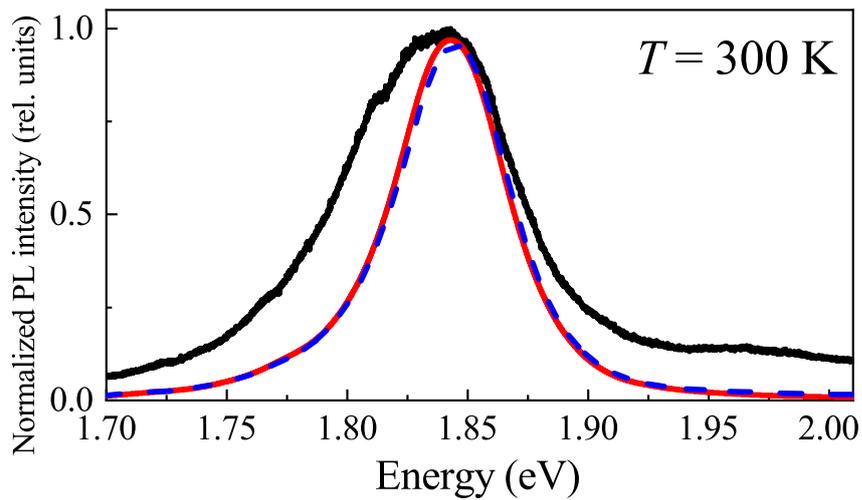


Рисунок 3.5 — Спектры ФЛ монослоя  $\text{MoS}_2$ , измеренные при  $P = 0.6$  мкВт до достижения максимального уровня накачки (красная линия), при максимальной накачке 15400 мкВт (черная линия) и при  $P = 0.6$  мкВт сразу после достижения максимального уровня накачки (синяя штриховая линия). Спектры нормированы на максимум интенсивности.

Также стоит упомянуть, что в  $\text{MoS}_2$  помимо свободных А-экситонов наблюдаются также и свободные В-экситоны [37; 82], у которых дырка находится на нижележащей расщепленной валентной зоне, а оптический переход В-экситона имеет большую энергию, по сравнению с А-экситоном (см. раздел 1.3.2). В изучаемых образцах В-экситоны также проявлялись, например, как высокоэнергетическая особенность на спектрах при высоких мощностях возбуждения (рис. 3.3). Однако в дальнейшем В-экситоны не рассматриваются в данной диссертации, так как сигнал от них слишком слабый и почти не проявляет себя в динамике ФЛ, поэтому на стационарных спектрах ФЛ В-экситон не обозначен.

### 3.2 Динамика фотолюминесценции свободных и связанных экситонов в монослоях $\text{MoS}_2$

Динамика ФЛ монослоя  $\text{MoS}_2$  характеризуется двумя временными масштабами: первый — до 100 пс, а второй — до 1 мкс (рис. 3.6). В интервале примерно до 100 пс доминирует динамика ФЛ от свободных А-экситонов (рис. 3.6 (a), (c)), после чего они перестают вносить вклад в общую динамику ФЛ, тогда как динамика ФЛ связанных L-экситонов наблюдается на масштабе до 1 мкс (рис. 3.6 (b)).

Особенно хорошо это заметно при спектрально разрешенных временных измерениях (рис. 3.6 (с)). Действительно, при измерении низкотемпературной динамики ФЛ на большом временном интервале ( $\sim 300$  нс) при энергии 1.88 эВ, что соответствует спектральной позиции свободного А-экситона (рис. 3.2 (b)), видно, что наблюдается только сигнал в пределах временного разрешения на данном интервале. В то время как измерение, проведенное при энергии 1.73 эВ, что соответствует положению связанного L-экситона (рис. 3.2 (b)), показывает медленно затухающую динамику ФЛ на всем временном интервале. Данные выводы подтверждаются измерением с увеличенным временным разрешением (вставка на рис. 3.6 (с)). На основе спектрально разрешенных временных измерений можно сделать вывод, что при работе без спектрального разрешения, но с увеличенным временным разрешением (подробнее в разделе 2.2.2), сигнал на интервале  $\sim 100$  пс можно приписывать свободным А-экситонам, а сигнал на большем временном интервале до 1 мкс соответствует связанным L-экситонам. Стоит отметить, что на коротком временном интервале пиковая интенсивность ФЛ свободного А-экситона больше, чем связанного L-экситона, в то время как интегральная интенсивность ФЛ свободного А-экситона намного меньше, чем интегральная интенсивность связанного L-экситона, что согласуется со стационарными измерениями (рис. 3.3, 3.4 (a)).

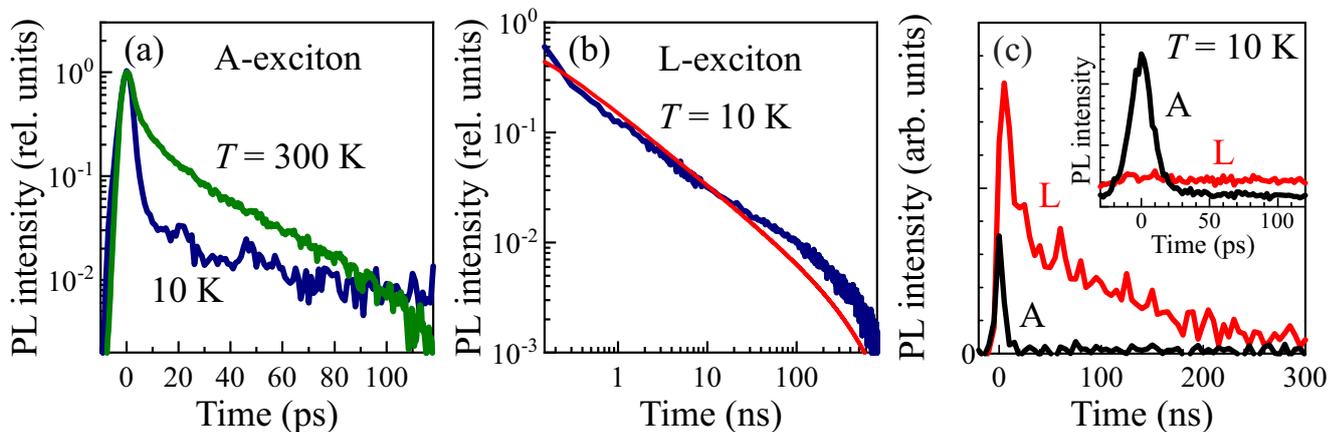


Рисунок 3.6 — (a) Динамика ФЛ свободного А-экситона при высокой и низкой температурах на коротком временном интервале. (b) Динамика ФЛ связанного L-экситона на широком временном интервале. Красная кривая — теоретический расчет.  $T = 10$  К. (c) Динамика ФЛ, зарегистрированная при 1.88 эВ (черная кривая) и 1.73 эВ (красная кривая), что соответствует позиции свободного А-экситона и связанного L-экситона соответственно. Вставка показывает соответствующую динамику ФЛ на коротком временном интервале.  $T = 10$  К.

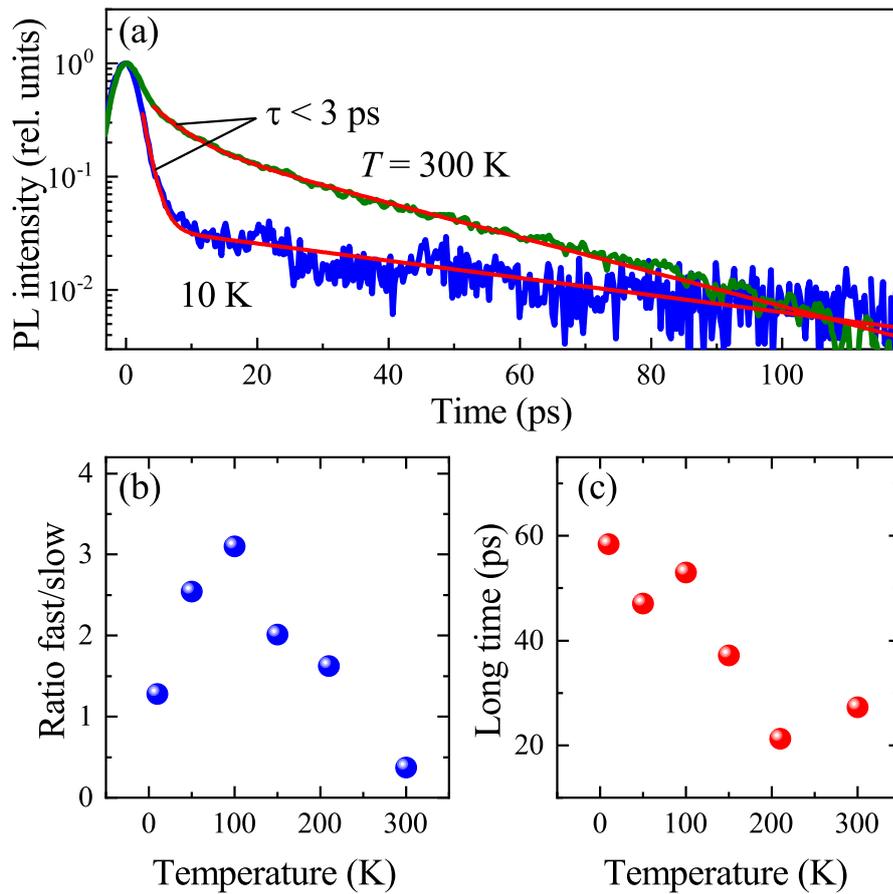


Рисунок 3.7 — (а) Динамика ФЛ свободных А-экситонов при высокой и низкой температурах. Красная пунктирная линия — аппроксимация двойной экспоненциальной функцией. (б) Температурная зависимость отношения интенсивностей быстрой компоненты к медленной компоненте динамики ФЛ. (с) Температурная зависимость времени жизни медленной компоненты ФЛ. Энергия лазерного импульса 20 фДж.

Динамика ФЛ свободных А-экситонов имеет две компоненты: быструю, время жизни которой меньше 3 пс, и медленную, с временем жизни порядка нескольких десятков пикосекунд (рис. 3.7 (а)). Скорее всего, быстрая компонента соответствует собственному радиационному затуханию экситонов  $\tau_0$  (см. раздел 1.3.3), а медленная компонента соответствует релаксации свободных А-экситонов, имеющих волновые векторы за пределами светового конуса. Стоит отметить, что интенсивность излучения связанных L-экситонов уменьшается при увеличении температуры (рис. 3.1), поэтому данная медленная компонента не может соответствовать излучению связанных L-экситонов. На рисунке 3.7 представлена зависимость динамики ФЛ свободного А-экситона от температуры. Красной пунктирной линией показана аппроксимация двойной экспоненциальной функцией. При увеличении температуры уменьшается как

время жизни медленной компоненты (рис. 3.7 (с)), так и интегральная по времени интенсивность быстрой компоненты относительно медленной компоненты (рис. 3.7 (а), (б)). Последнее может быть вызвано уменьшением доли экситонов внутри светового конуса при увеличении температуры [97] (см. раздел 1.3.3). Аналогичное уменьшение амплитуды медленной компоненты наблюдалось в экспериментах с  $WSe_2$ , описанных в следующей главе (гл. 4), на значительно большем временном масштабе, что объясняется неоднородным распределением времен рекомбинации экситонов.

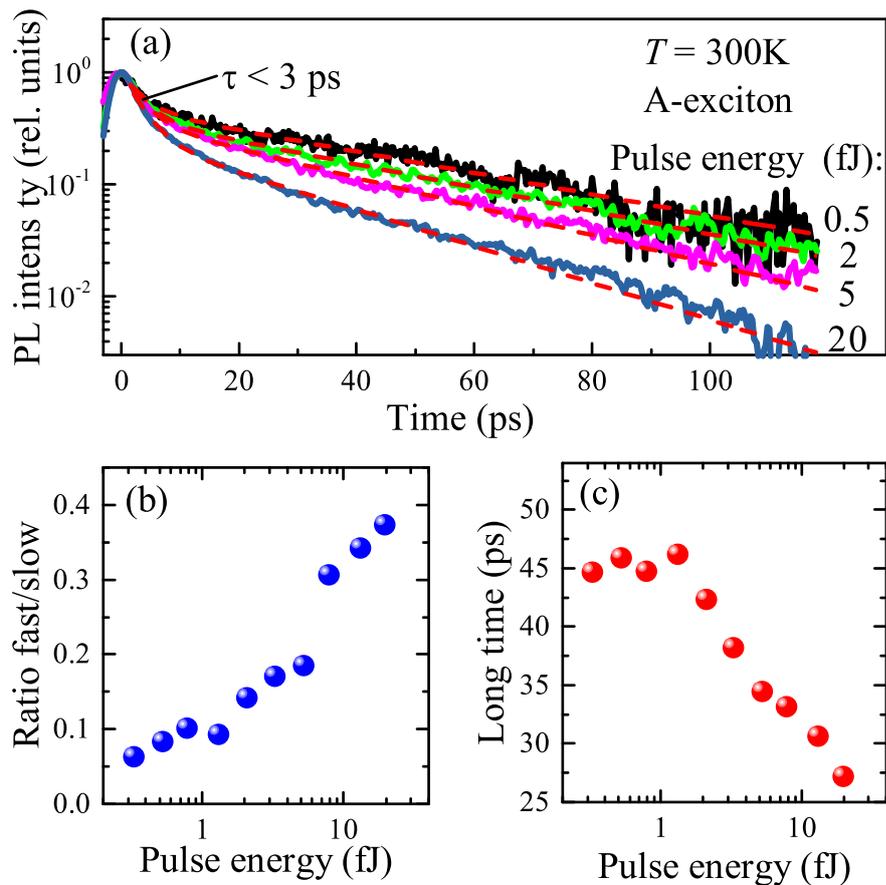


Рисунок 3.8 — (а) Динамика ФЛ свободного А-экситона при различных энергиях возбуждающего импульса. Красная пунктирная линия — аппроксимация двойной экспоненциальной функцией. Температура измерений 300 К. (б) Зависимость отношения интенсивностей быстрой компоненты к медленной компоненте динамики ФЛ от энергии импульса. (с) Зависимость времени жизни медленной компоненты ФЛ от энергии импульса.

На рисунке 3.8 показана зависимость динамики ФЛ свободного А-экситона от энергии лазерных импульсов при температуре 300 К. Красной пунктирной линией показана аппроксимация двойной экспоненциальной функцией. При увеличении мощности накачки время жизни медленной компоненты уменьшается

(рис. 3.8 (с)), тогда как отношение интегральной по времени интенсивности быстрой компоненты к медленной увеличивается. Последнее может быть вызвано эффектом экситон-экситонной аннигиляции [17; 101; 104–107], который часто наблюдается в монослоях ДХПМ (см. раздел 1.3.3) и преобладает при высоких температурах. Стоит отметить, что при гелиевой температуре характер динамики ФЛ А-экситонов не изменяется при увеличении мощности накачки, что согласуется с предположением о подавлении экситон-экситонной аннигиляции при низких температурах.

В отличие от относительно быстрой динамики ФЛ свободных А-экситонов, динамика ФЛ связанных L-экситонов довольно медленная и наблюдается на временном интервале до 1 пкс (рис. 3.6 (b)). Эта динамика ФЛ является неэкспоненциальной, и в интервале от 1 нс до 200 нс затухание близко к степенному закону, а на большем временном интервале затухание становится экспоненциальным. Таким образом, захват экситонов на дефекты или примеси подавляет их излучательную рекомбинацию, что согласуется с предыдущими результатами о времени жизни связанных экситонов [112; 113]. Стоит отметить, что при увеличении мощности характер динамики ФЛ связанных L-экситонов не изменяется.

Наличие долгого времени жизни предполагает образование непрямого оптического перехода. Это может быть вызвано наличием дефектов, которые вызывают механические напряжения в результате чего появляется не прямой оптический переход [84; 141–145]. К тому же монослоям, выращенным CVD методом, присуще наличие механических напряжений [139], которые дополнительно усиливают влияние механических напряжений от дефектов. L-экситоны связываются на этих дефектах и могут иметь не прямой оптический переход в импульсном пространстве.

### 3.3 Пространственное распространение свободных и связанных экситонов в монослоях MoS<sub>2</sub>

До сих пор обсуждалась динамика интенсивности излучения экситонов. В этом разделе обсуждаются пространственно-временные измерения, которые дают информацию о пространственном распространении экситонов (рис. 3.9, 3.10). Более подробно методика измерений описана в разделе 2.2.2. Так как время

жизни свободных А-экситонов составляет порядка нескольких десятков пикосекунд, а время жизни связанных L-экситонов порядка нескольких сотен наносекунд, то при выборе необходимого временного интервала ( $\sim 100$  пс или  $\sim 1$  мкс) по сути регистрировался сигнал только от свободных или связанных экситонов соответственно. Подробнее о пространственно-временной динамике экситонов в целом описано в разделе 1.3.3.

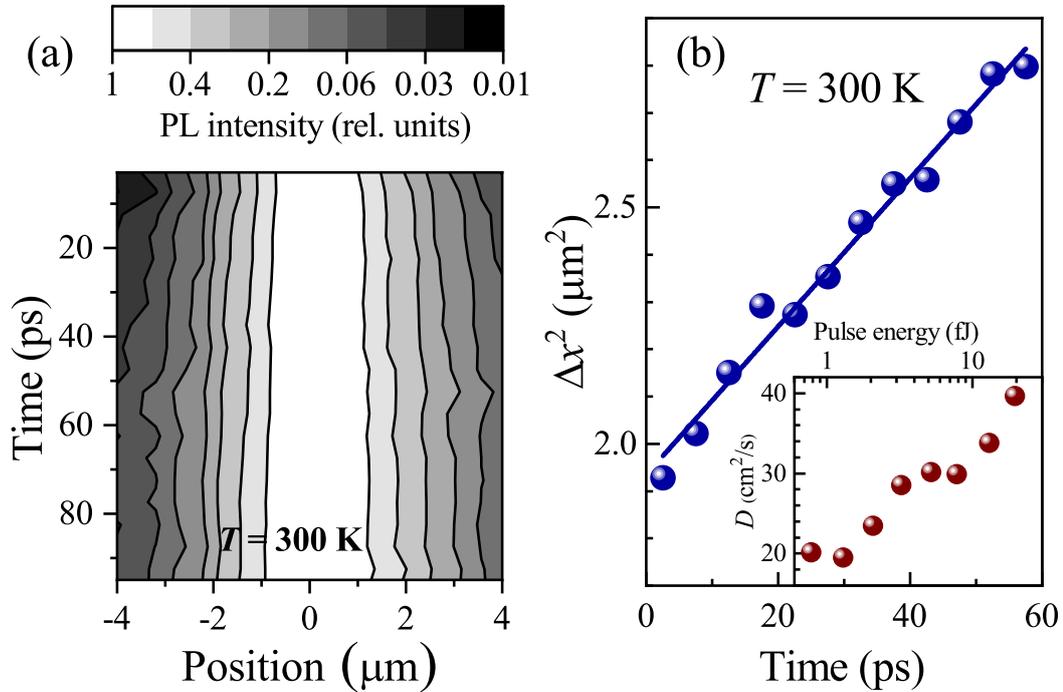


Рисунок 3.9 — (a) Пространственно-временные профили динамики ФЛ свободных А-экситонов при 300 К. Пространственные профили в каждый момент времени нормированы на максимум интенсивности. (b) Квадрат ширины пространственного распределения ФЛ  $\Delta x^2(t)$  как функция от времени для свободных А-экситонов при 300 К и энергии импульса 13 фДж. Вставка показывает зависимость коэффициента диффузии  $D$  от мощности возбуждения.

На рисунке 3.9 (a) показано пространственно-временное распределение динамики ФЛ для свободных А-экситонов при 300 К. Пространственные профили нормированы на максимум интенсивности в каждый момент времени. Соответствующий квадрат ширины пространственного распределения ФЛ  $\Delta x^2(t)$  как функция времени показан на рисунке 3.9 (b). Значение  $\Delta x^2(t)$  получено из аппроксимации пространственных профилей распределения ФЛ функцией Гаусса  $\sim \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{\Delta x^2(t)}\right)$ , где  $x_0$  — константа. Зависимость  $\Delta x^2(t)$  от времени является линейной  $\Delta x^2(t) = \Delta x_0^2 + 4Dt$ , что указывает на диффузионный характер распространения свободных А-экситонов с коэффициентом диффузии  $D$ ,

который увеличивается от  $\sim 20$  см<sup>2</sup>/с до  $\sim 40$  см<sup>2</sup>/с при увеличении мощности накачки от 0.8 фДж до 20 фДж (вставка на рисунке 3.9 (b)). Эффект увеличения коэффициента диффузии с мощностью накачки также наблюдался в монослоях WS<sub>2</sub> [18], WSe<sub>2</sub> [120] и MoS<sub>2</sub> [116] и описывался как результат оже-рекомбинации, которая делала распределение экситонов более плоским, в результате чего наблюдаемый коэффициент диффузии увеличивался [18]. При низких температурах диффузия свободных А-экситонов подавлена и с трудом поддается регистрации из-за короткого времени жизни.

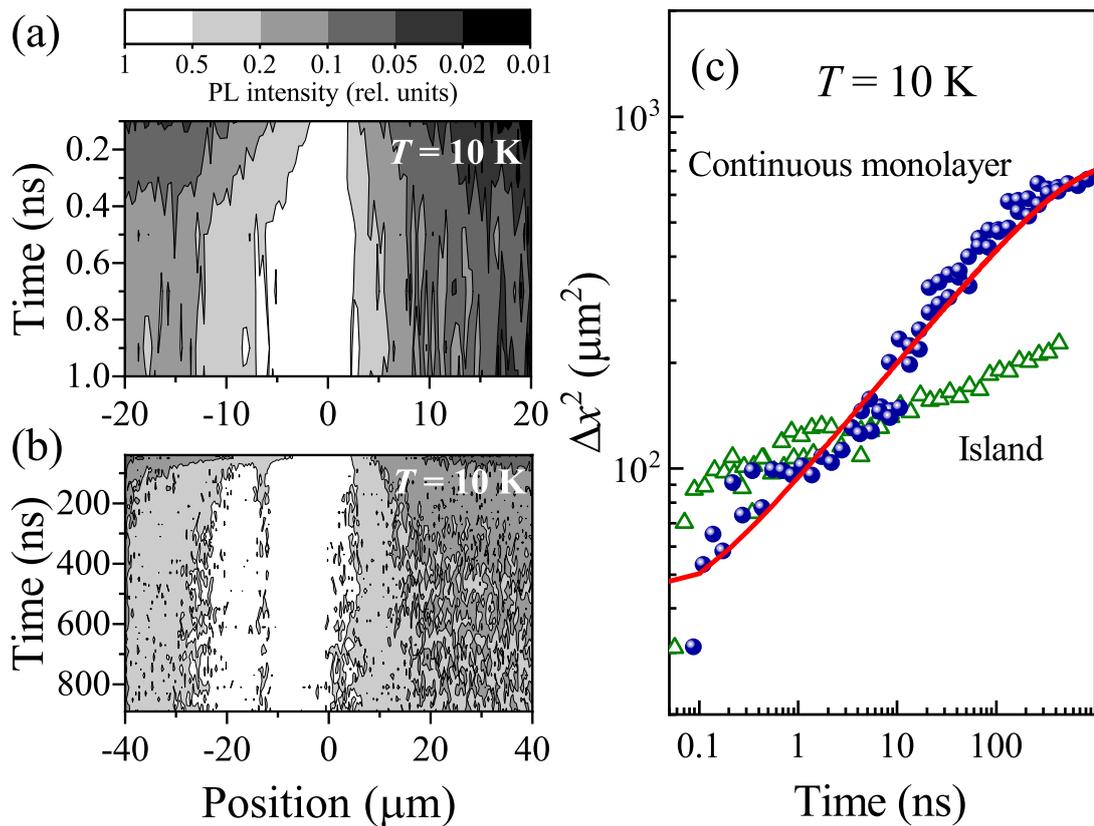


Рисунок 3.10 — (a), (b) Пространственно-временные профили динамики ФЛ связанных L-экситонов при 10 К на разных временных интервалах. Пространственные профили в каждый момент времени нормированы на максимум интенсивности. (c) Квадрат ширины пространственного распределения ФЛ  $\Delta x^2(t)$  как функция от времени для L-экситонов при 10 К. Пустые треугольники соответствуют динамике экситонов, ограниченных монослойным островком. Красная линия — результат теоретического расчета.

Так как при низких температурах начинает доминировать ФЛ от связанных экситонов, которая наблюдается на временах вплоть до 1 мкс, то можно проследить за пространственно-временными характеристиками связанных L-экситонов на столь длительном временном интервале. Замедление диффузии в данном

случае за счет низкой температуры и локализации экситонов компенсируется медленным затуханием ФЛ. На рисунках 3.10 (а) и (б) показаны пространственно-временные профили ФЛ связанных L-экситонов на коротком временном интервале (1 нс) и на длинном (1 мкс) при температуре 10 К. Распределение ФЛ со временем уширяется, а его центр смещается. Последний эффект может быть связан с неоднородным профилем потенциала или неоднородным распределением дефектов. На рисунке 3.9 (с) показана зависимость квадрата ширины пространственного распределения  $\Delta x^2(t)$  от времени для связанных L-экситонов на интервале до 1 мкс в непрерывной монослойной области образца (закрашенные кружки) и на монослойном островке размером 10 мкм (пустые треугольники). Изображение непрерывной монослойной области и монослойных островков приведено на рисунке 2.4 (а). Распространение экситонов внутри островка ограничено его размером, поэтому пространственное распространение связанных L-экситонов не превышает  $\sim 10$  мкм. Тем не менее распространение связанных L-экситонов в целом, даже в области, не имеющей пространственного ограничения, имеет субдиффузионный характер, то есть  $\Delta x^2(t)$  зависит от времени сублинейно.

### 3.4 Теоретическая модель субдиффузионного распространения связанных экситонов в монослоях MoS<sub>2</sub>

Теоретические результаты, представленные в данном разделе были получены М. М. Глазовым из ФТИ им. А. Ф. Иоффе. Тем не менее они являются неотъемлемой частью данного исследования и поэтому включены в диссертацию.

Для объяснения субдиффузионного характера распространения и неэкспоненциальной динамики ФЛ связанных L-экситонов были рассмотрены несколько теоретических моделей, которые учитывают такие эффекты, как аномальную диффузию с большим разбросом времен прыжков, взаимодействие диффузии с энергетической релаксацией и оже-рекомбинацией. Оказывается, что учет экситон-экситонной аннигиляции (оже-рекомбинация) позволяет получить хорошее согласие с экспериментальными данными и воспроизвести основные особенности динамики ФЛ. Данная теоретическая модель строится на следующем.

Пространственное распространение связанных L-экситонов можно рассматривать, как их прыжки между местами локализации. Есть два основных параметра, которые контролируют распространение экситонов в линейном режиме, то есть при низкой плотности возбуждения: время ожидания прыжка  $\tau_h$  и длина прыжка  $l_h$ . Для случайно распределенных состояний локализации как  $\tau_h$ , так и  $l_h$  могут иметь экспоненциально большое распределение [146]. Коэффициент диффузии можно оценить как

$$D \sim \left\langle \frac{l_h^2}{\tau_h} \right\rangle, \quad (3.1)$$

где угловые скобки обозначают усреднение (строго говоря, необходимо усреднять логарифм коэффициента диффузии).

Взаимодействие бимолекулярной рекомбинации (оже-рекомбинации) и диффузии приводит к увеличению наблюдаемого коэффициента диффузии на коротких временах и к субдиффузионному распространению экситонов на больших временах [18]. Здесь рассматривается полуаналитическая модель, разработанная в работах [18; 147], в которой уравнение диффузии с учетом оже-рекомбинации

$$\frac{\partial n(\mathbf{\rho}, t)}{\partial t} = D_0 \Delta n(\mathbf{\rho}, t) - \frac{n(\mathbf{\rho}, t)}{\tau} - R_A n^2(\mathbf{\rho}, t), \quad (3.2)$$

с временем мономолекулярной рекомбинации  $\tau$  и коэффициентом бимолекулярной рекомбинации (скоростью оже-рекомбинации)  $R_A$  упрощается, с помощью использования диффузионного анзаца

$$n(\mathbf{\rho}, t) = \frac{N(t)}{\pi[\Delta w_0^2 + 4D_{\text{eff}}(t)t]} \exp\left(-\frac{\rho^2}{\Delta w_0^2 + 4D_{\text{eff}}(t)t}\right), \quad (3.3)$$

до системы связанных обыкновенных дифференциальных уравнений для числа экситонов  $N(t) = \int d\mathbf{\rho} n(\mathbf{\rho}, t)$  и эффективного коэффициента диффузии  $D_{\text{eff}}(t)$  в форме

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau} - \frac{R_A N^2}{2\pi[\Delta w_0^2 + 4D_{\text{eff}}(t)t]}, \quad (3.4a)$$

$$\frac{d(tD_{\text{eff}})}{dt} = D_0 + \frac{R_A N}{16\pi}. \quad (3.4b)$$

Здесь  $D_0$  — коэффициент линейной диффузии,  $w_0$  — ширина распределения в начальный момент времени,  $n(\mathbf{\rho}, t)$  — концентрация экситонов, как функция плоскостной координаты  $\mathbf{\rho}$  и времени  $t$ ,  $\Delta n(\mathbf{\rho}, t)$  — двумерный оператор

Лапласа, примененный к концентрации экситонов. Стоит подчеркнуть, что уравнение (3.3) является удобным приближением, позволяющим получить полуаналитические результаты. Обоснование и обсуждение области применимости уравнения (3.3) представлены в работах [18; 147].

Система уравнений (3.4) позволяет одновременно описать динамику интенсивности ФЛ и распространение связанных L-экситонов, которые показаны на рисунках 3.6 (b) и 3.10 (c). С помощью системы уравнений (3.4) можно получить разумный набор параметров:  $D_0 = 0.003 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $R_A = 0.045 \text{ мкм}^2/\text{нс}$ ,  $\Delta w_0 = 3.5 \text{ мкм}$ ,  $N(0) \approx 7 \times 10^4$ . На рисунках 3.6 (b) и 3.10 (c) красной кривой показан результат теоретического расчета, который хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, можно сделать вывод, что субдиффузионный характер распространения связанных L-экситонов в основном связан с совместным эффектом оже-рекомбинации и диффузии.

## Глава 4. Неэкспоненциальная динамика фотолюминесценции неоднородного экситонного ансамбля в монослоях WSe<sub>2</sub>

В данной главе описываются результаты исследования динамики ФЛ в монослоях WSe<sub>2</sub>. Вначале с помощью измерений спектров стационарной ФЛ подтверждалось наличие монослоев WSe<sub>2</sub> и определялись основные характеристики экситонной ФЛ. Изучение динамики ФЛ в монослоях WSe<sub>2</sub> выявило неэкспоненциальную экситонную динамику, которая описывается обратной временной зависимостью, и которая не может быть объяснена бимолекулярным процессом рекомбинации, например, экситон-экситонной аннигиляцией. Представлена модель, описывающая неэкспоненциальную динамику на основе представления о разбросе времен излучательной рекомбинации локализованных экситонных состояний в случайном потенциале и дающая хорошее согласие с экспериментальными данными. Изучено пространственное распространение экситонов при комнатной температуре, которое имеет диффузионный характер, и определены коэффициенты диффузии при различных мощностях возбуждения. Также для подтверждения результатов исследования динамики экситонов в монослоях WSe<sub>2</sub> была изучена гетероструктура h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN, результаты исследования которой сравнивались с результатами исследования монослоя WSe<sub>2</sub>.

Результаты исследований, приведенные в данной главе, частично опубликованы в работах [A1; A2].

### 4.1 Стационарная спектроскопия фотолюминесценции монослоев WSe<sub>2</sub>

Для подтверждения наличия монослойных чешуек WSe<sub>2</sub> была применена стационарная спектроскопия микро ФЛ. Детали данной методики измерения приведены в разделе 2.2.1. На рисунке 4.1 (а) показаны спектры ФЛ монослоя WSe<sub>2</sub>, полученные при температурах 300 и 10 К. Энергетическое положение ( $\sim 1.625$  эВ при комнатной температуре) и форма спектральной линии согласуются с литературными данными для экситонной ФЛ [66; 77; 78; 81; 90; 101]. Ширина экситонной линии при комнатной температуре составляет примерно

$\sim 80$  мэВ, что является характерным значением для отщепленных монослоев, которые находятся непосредственно на подложке [76; 83]. Стоит отметить, что в работах [66; 81; 90] в спектрах ФЛ при низких температурах наблюдаются дополнительные низкоэнергетические линии, которые, по-видимому, связаны с дефектами получаемых слоев. Аналогичные низкоэнергетические линии наблюдаются в исследуемых в данной диссертационной работе монослоях  $\text{MoS}_2$ , которые выращены CVD методом. Данные низкоэнергетические линии приписываются рекомбинации связанных экситонов. Подробнее об этом сказано в предыдущей главе (гл. 3).

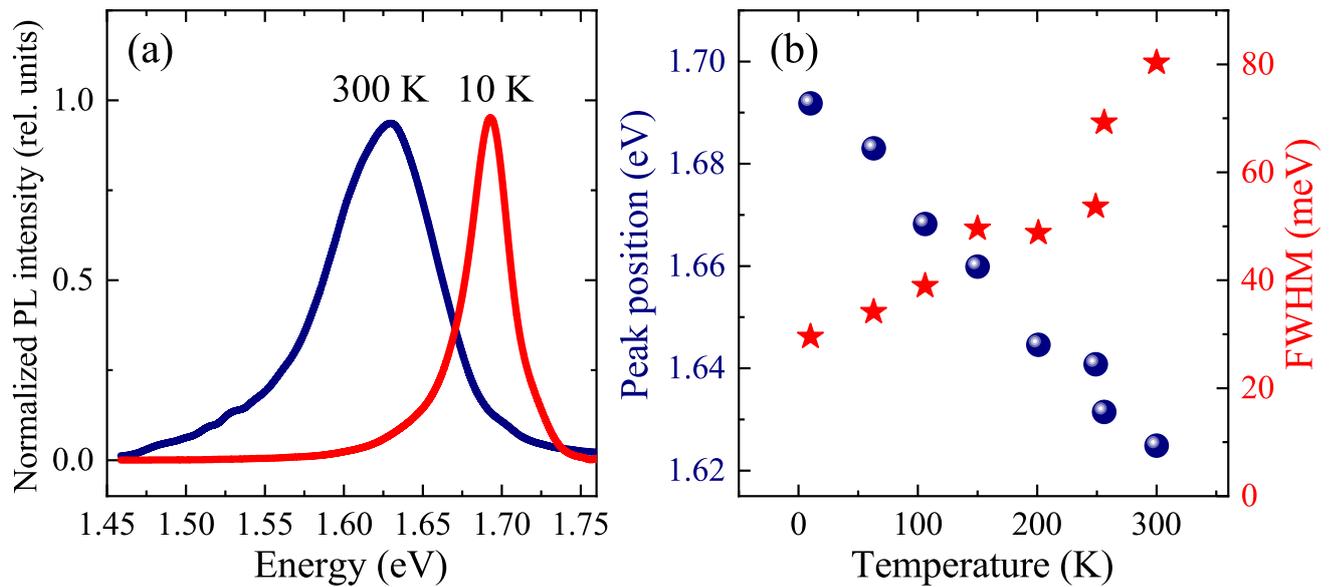


Рисунок 4.1 — (a) Спектры ФЛ монослоев  $\text{WSe}_2$  при высокой (300 К) и низкой (10 К) температурах. Спектры ФЛ нормированы на максимум интенсивности. (b) Температурные зависимости энергетического положения (кружки, левая шкала) и ширины экситонной линии ФЛ (звезды, правая шкала).

Так как исследуемые монослои  $\text{WSe}_2$  находятся непосредственно на подложке  $\text{Si/SiO}_2$  и не заключены в  $\text{h-BN}$ , то вследствие этого даже при низкой температуре в спектре присутствует значительное неоднородное уширение, которое не позволяет разделить вклад экситонов и трионов в ФЛ [76], которые находятся примерно на  $\sim 30$  мэВ [10] ниже по энергии относительно экситонов. На присутствие трионной ФЛ указывает несимметричность спектральной линии, что выражается в уширении низкоэнергетического крыла линии ФЛ.

На рисунке 4.1 (b) показаны температурные зависимости положения и ширины линии ФЛ. С ростом температуры наблюдается красный сдвиг из-за уменьшения ширины запрещенной зоны полупроводника [85] и уширение линии

ФЛ из-за экситон-фононного рассеяния [76] (см. раздел 1.3.2). Наблюдаемые спектральные характеристики полученных монослоев WSe<sub>2</sub> и их температурные зависимости согласуются с литературными данными [66; 77; 78; 81; 90; 101].

Вышеизложенные факты позволяют утверждать, что данные образцы действительно являются монослоями WSe<sub>2</sub>, в которых наблюдается экситонная ФЛ.

## 4.2 Динамика фотолюминесценции монослоев WSe<sub>2</sub>

На рисунке 4.2 (а) представлена динамика излучения монослоя WSe<sub>2</sub> при температурах 10 и 200 К при его возбуждении лазерными импульсами. Детали данной методики измерения приведены в разделе 2.2.2. Динамика является неэкспоненциальной, с ярко выраженным быстрым участком, после которого скорость затухания уменьшается. Более подробно начальный участок динамики представлен на вставке рисунка 4.2 (а). Самая быстрая компонента динамики характеризуется временем затухания менее 5 пс и связана, по-видимому, с собственным радиационным затуханием экситонов (см. раздел 1.3.3). Вклад быстрой компоненты увеличивается при понижении температуры — кинетика затухания ускоряется, что согласуется с температурными зависимостями быстрой компоненты динамики ФЛ монослоев MoS<sub>2</sub> (раздел 3.2). Динамика излучения при различных мощностях возбуждения представлена на рисунке 4.2 (б). Качественные изменения динамики при этом трудноразличимы — динамика остается неэкспоненциальной как при большой, так и при маленькой мощности возбуждения.

Неэкспоненциальная динамика ФЛ при  $t \gtrsim 50$  пс хорошо описывается обратной функцией  $I(t) \sim 1/(t + t_0)$ , где  $t_0$  — константа. Аппроксимация кинетических зависимостей этой функцией изображена на рисунке 4.2 (б) сплошными красными линиями. Для сравнения пунктирной линией показана наилучшая подгонка двойной экспоненциальной функцией на том же временном интервале для мощности  $P = 3$  мВт, которая, тем не менее, имеет существенные расхождения с экспериментальными данными.

Стоит отметить, что вклад быстрой компоненты возрастает при уменьшении энергии оптического перехода, на которой происходит регистрация ФЛ как при низкой (рис. 4.2 (с)), так и при высокой (рис. 4.2 (d)) температуре.

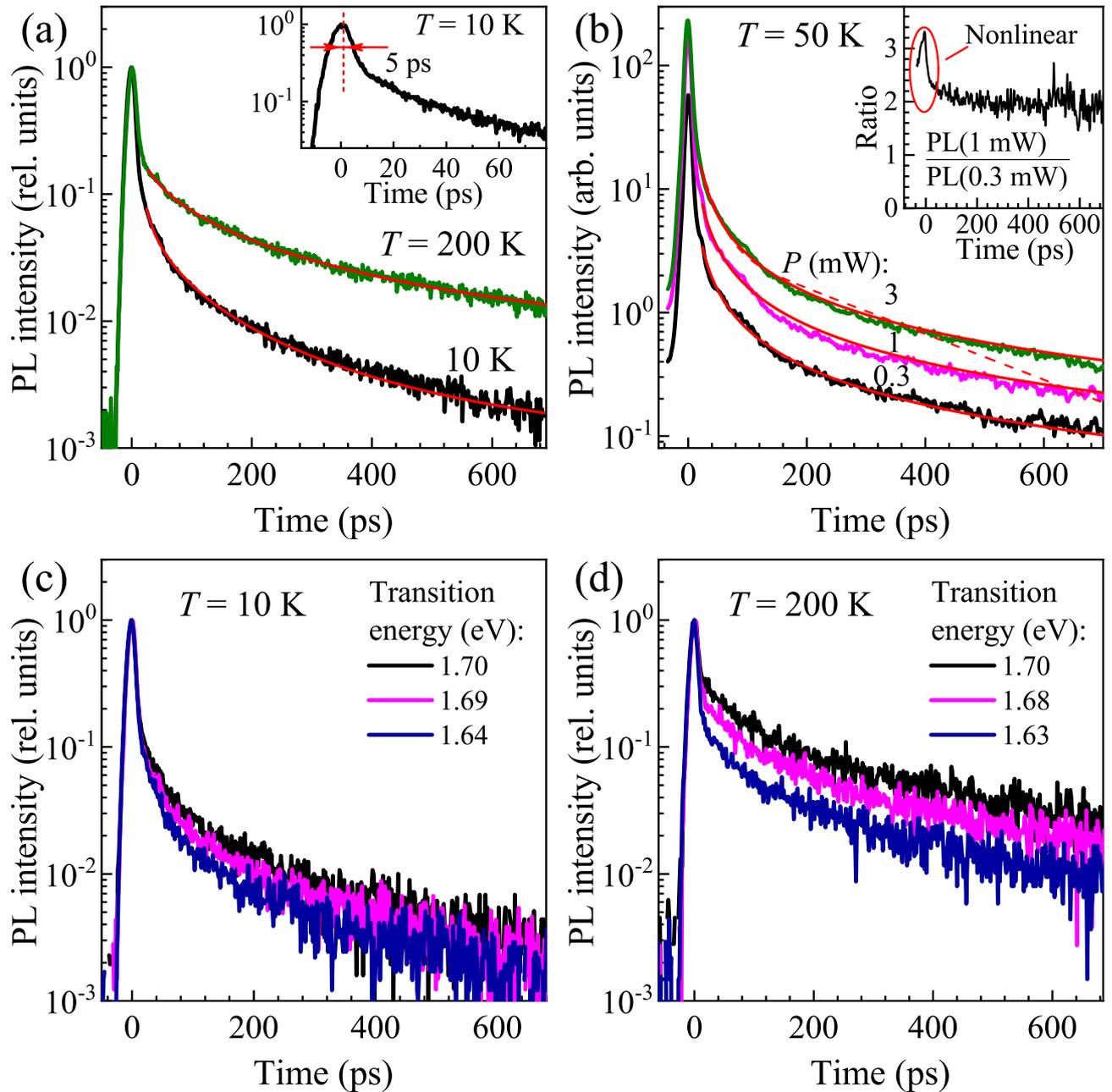


Рисунок 4.2 — (a) Динамика ФЛ монослоев WSe<sub>2</sub>. Мощность возбуждения  $P = 1$  мВт. Красные кривые — теоретический расчет в соответствии с уравнением (4.6). Во вставке показан начальный участок динамики. Зависимости нормированы на максимум интенсивности. (b) Динамика ФЛ при различных мощностях возбуждения.  $T = 50$  К. Красные сплошные кривые — аппроксимация обратной временной зависимости. Пунктирная линия — аппроксимация двойной экспоненциальной функцией. Во вставке показана временная зависимость отношения интенсивностей при мощностях возбуждения 1 и 0.3 мВт. (c), (d) Динамика ФЛ при различных энергиях оптического перехода при температурах (c)  $T = 10$  К и (d)  $T = 200$  К. Зависимости нормированы на максимум интенсивности.

### 4.3 Проверка гипотезы бимолекулярной рекомбинации

Обратная зависимость интенсивности от времени  $I(t) \sim 1/(t + t_0)$  наблюдалась во многих работах для монослоев ДХПМ: WSe<sub>2</sub> [51; 101; 107], WS<sub>2</sub> [51; 106; 148], MoSe<sub>2</sub> [105] и MoS<sub>2</sub> [17; 51; 106]. Такая зависимость была объяснена бимолекулярным процессом, требующим участия двух экситонов при рекомбинации. Одним из вариантов такого процесса является экситон-экситонная аннигиляция (оже-рекомбинация) (см. 1.3.3), при которой один из экситонов рекомбинирует безызлучательно, передавая энергию второму экситону, который может при этом диссоциировать. Динамика концентрации экситонов  $n$  при бимолекулярной рекомбинации описывается уравнением

$$\frac{dn}{dt} = -Cn^2 - \frac{n}{\tau}. \quad (4.1)$$

Здесь  $C$  — константа, определяющая скорость бимолекулярной рекомбинации, а второй (линейный) член описывает излучательную рекомбинацию экситонов с постоянной времени  $\tau$  так, что наблюдаемая интенсивность  $I(t) = n(t)/\tau$ . Решение этого уравнения:

$$n(t) = [(C\tau + 1/n_0) \exp(t/\tau) - C\tau]^{-1}, \quad (4.2)$$

где  $n_0$  — начальная концентрация экситонов. При доминирующем вкладе бимолекулярного процесса, когда  $t \ll \tau$  и  $Cn_0\tau \gg 1$  имеет место обратная временная зависимость  $n(t) \approx n_0/[1 + Cn_0t]$ , тогда как в пределе  $t \gg \tau$  — экспоненциальное затухание концентрации экситонов  $n(t) = (C\tau + 1/n_0)^{-1} \exp(-t/\tau)$ . Стоит отметить, что в данном случае выход на экспоненциальное затухание не наблюдается вплоть до времен  $t = 600$  пс. Таким образом, если действительно доминирует бимолекулярный процесс, то реализуется режим  $t \ll \tau$ . При этом отношение интенсивностей для двух различных мощностей возбуждения и, соответственно, концентраций экситонов  $n$  и  $\tilde{n}$  должно убывать со временем от значения  $\tilde{n}_0/n_0$  до 1:  $\tilde{I}(t)/I(t) = 1 + (\tilde{n}_0/n_0 - 1)/(C\tilde{n}_0t + 1)$ . В проведенных экспериментах (вставка на рис. 4.2 (b)) при изменении мощности возбуждения в 3 раза отношение кинетических зависимостей меняется лишь на начальном этапе кинетики ( $t \lesssim 50$  пс) и постоянно при больших временах, на которых интенсивность демонстрирует обратную временную зависимость. Это наблюдение не согласуется с гипотезой бимолекулярной рекомбинации.

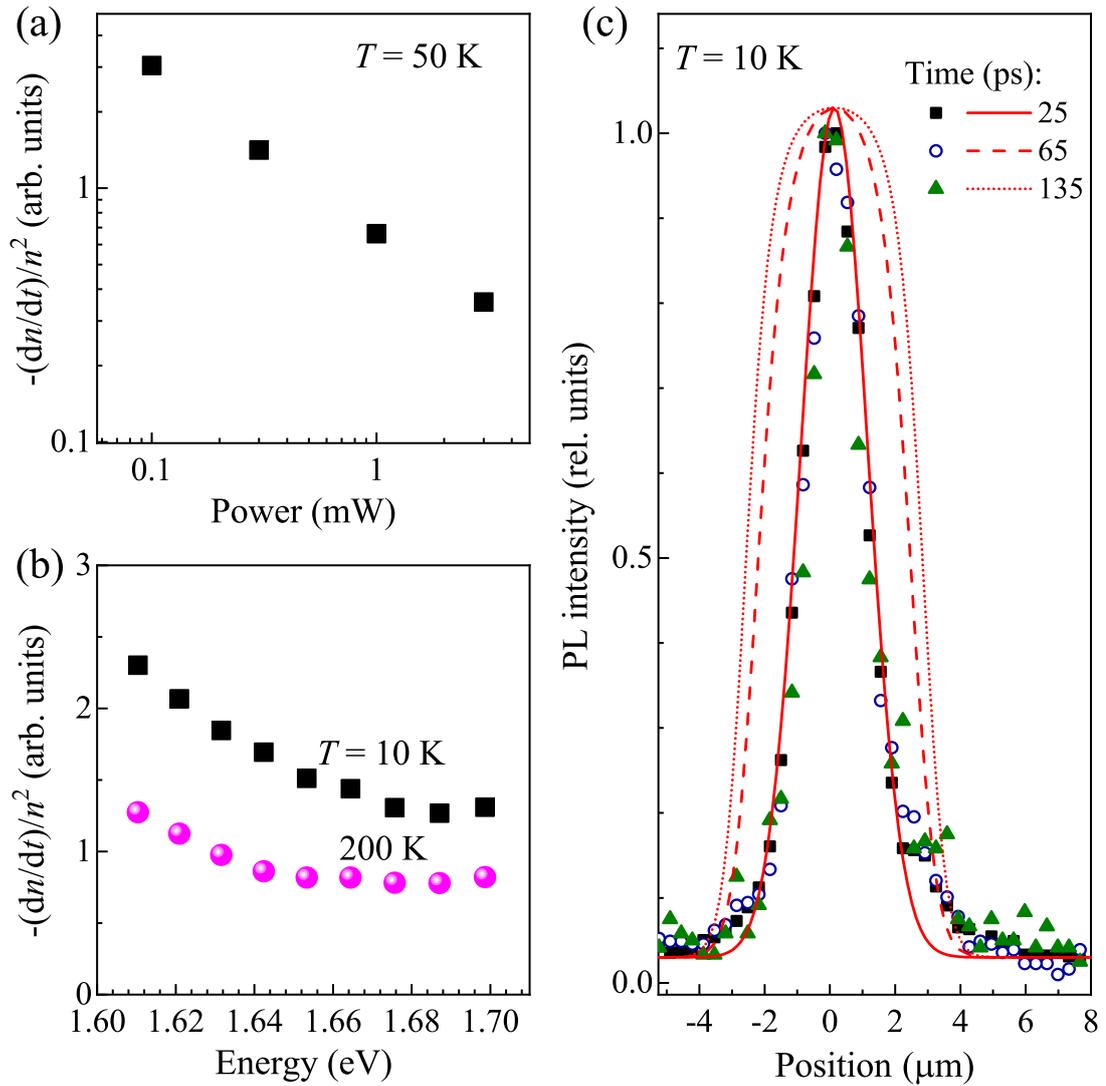


Рисунок 4.3 — (a) Зависимость ожидаемого коэффициента бимолекулярной рекомбинации  $C = -(dn/dt)/n^2$  от мощности возбуждения при температуре 50 K. (b) Зависимость ожидаемого коэффициента бимолекулярной рекомбинации от энергии излучения при температурах 10 и 200 K. (c) Профили пятна ФЛ в различные моменты времени после импульса возбуждения, нормированные на максимальное значение: измерения (символы) и расчет (линии) при  $T = 10$  K.

Из аппроксимаций экспериментальных кривых обратной временной зависимости можно определить ожидаемый коэффициент бимолекулярной рекомбинации  $C = -(dn/dt)/n^2$ . Его зависимость от мощности возбуждения представлена на рисунке 4.3 (a). Коэффициент  $C$  представлен в произвольных единицах, а физический смысл имеет лишь его относительное изменение в различных экспериментах. Увеличение мощности возбуждения эквивалентно увеличению начальной концентрации и не должно сопровождаться существенным изменением коэффициента  $C$ . Тем не менее, настоящие измерения

показывают, что  $C \sim 1/P$ . На рисунке 4.3 (b) представлена зависимость коэффициента  $C$  от энергии оптического перехода при двух различных температурах, 10 и 200 К. Здесь также наблюдается противоречие: увеличение энергии или температуры должно приводить к делокализации экситонов и увеличению эффективности бимолекулярного процесса, то есть к росту коэффициента  $C$  [15], в то время как наблюдается обратный эффект.

Наконец, при бимолекулярной рекомбинации должно существенно меняться пространственное распределение экситонов. Области с изначально большей концентрацией экситонов должны опустошаться быстрее, что должно приводить к эффективному уширению пространственного распределения экситонов и пятна ФЛ. Диффузия экситонов должна лишь усиливать это уширение. Измеренные и рассчитанные пространственные распределения ФЛ, нормированные на максимум, в различные моменты времени показаны на рисунке 4.3 (c). Для расчета предполагалось гауссово начальное пространственное распределение экситонов  $(n_0/\sqrt{\pi}\Delta x_0) \exp(-x^2/\Delta x_0^2)$ , где  $\Delta x_0$  — начальная ширина данного распределения. В каждой точке пространства концентрация экситонов без учета диффузии меняется как

$$n(x,t) = \frac{n_0}{\sqrt{\pi}\Delta x_0} \frac{\exp(-x^2/\Delta x_0^2)}{1 + C(n_0/\sqrt{\pi}\Delta x_0) \exp(-x^2/\Delta x_0^2)t} \quad (4.3)$$

Из рисунка 4.3 (c) видно, что не наблюдается сколько-нибудь значительного роста ширины пятна ФЛ, тогда как расчет предсказывает существенное уширение. Таким образом, в данном случае динамика затухания интенсивности при  $t \gtrsim 50$  пс, в частности, обратная зависимость от времени не может быть объяснена бимолекулярным процессом и, по-видимому, имеет другую природу.

#### 4.4 Линейная модель неэкспоненциальной динамики фотолюминесценции в монослоях WSe<sub>2</sub>

Независимость характера динамики ФЛ при  $t \gtrsim 50$  пс от мощности возбуждения указывает на линейный характер уравнений, описывающих динамику концентрации экситонов. В этом случае неэкспоненциальный характер затухания интенсивности со временем связан с тем, что наблюдается излучение

неоднородного ансамбля состояний, каждое из которых характеризуется экспоненциальным характером затухания со временем  $\tau$ , различным для разных состояний. Таким образом,

$$I(t) = \int_0^{\infty} \frac{n_0(\tau)}{\tau} \exp(-t/\tau) d\tau, \quad (4.4)$$

где  $n_0(\tau)d\tau$  — концентрация экситонов в момент времени  $t = 0$  в состояниях, характеризующихся временем затухания  $\tau$  в интервале  $d\tau$ . В частности, для зависимости  $I(t) \sim 1/(t + t_0)$ , близкой к экспериментальной, функция  $n_0(\tau)$  должна иметь вид  $n_0(\tau) \sim n_0 \exp(-t_0/\tau)/\tau$ , причем время  $t_0$  соответствует максимуму распределения  $n_0(\tau)$  и может считаться эффективным временем динамики ФЛ. Зависимость этого времени от энергии излучающего состояния при различных температурах представлена на рисунке 4.4 и подтверждает вывод о замедлении динамики при увеличении энергии излучающих состояний и температуры.

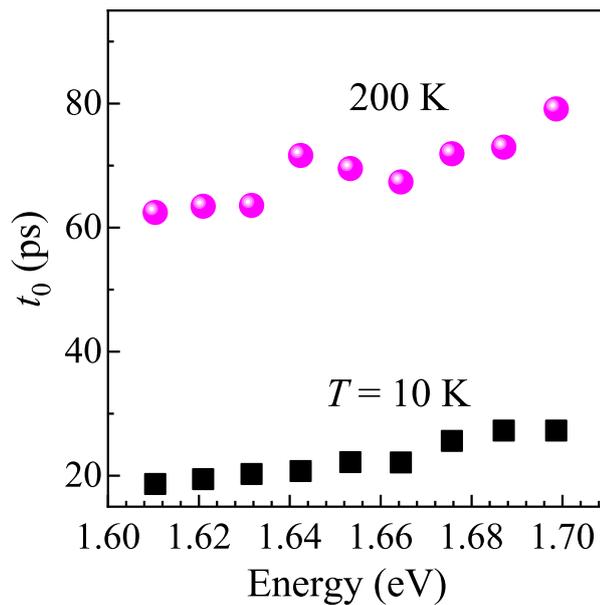


Рисунок 4.4 — Зависимость эффективного времени динамики ФЛ  $t_0$  от энергии излучения при температурах 10 и 200 К.

Неэкспоненциальная динамика, связанная с неоднородностью времени рекомбинации, встречается во многих системах [149–152]. В подавляющем большинстве систем неэкспоненциальная динамика связана с необходимостью туннелирования электронов к центрам рекомбинации или с донорно-акцепторной рекомбинацией. В этом случае увеличение температуры должно приводить к ускорению рекомбинации, что противоречит текущим результатам. Стоит

отметить, что замедление динамики ФЛ при увеличении температуры также наблюдается в монослое  $\text{MoS}_2$ , результаты исследования которого приведены в предыдущей главе (раздел 3.2), и также было отмечено в других работах для  $\text{WSe}_2$  [9; 153],  $\text{MoS}_2$  [154] и  $\text{MoSe}_2$  [153] и, по-видимому, имеет общий характер для монослоев ДХПМ.

Прежде чем перейти к определению характера распределения времен  $\tau$  и поиску  $I(t)$ , стоит сделать несколько замечаний о природе излучающих состояний. Основное состояние экситона в монослое  $\text{WSe}_2$  — темное, тогда как светлое состояние находится на  $\sim 40$  мэВ выше по энергии [9; 86]. В работе [86] было показано, что основное состояние тем не менее может излучать под ненулевым углом к нормали (см. раздел 1.3.2). По-видимому, именно это состояние определяет динамику ФЛ, по крайней мере, при низких температурах. Существенную роль в динамике ФЛ монослоев  $\text{WSe}_2$  при низких температурах играют трионные состояния [153], которые характеризуются короткими временами затухания ФЛ. Также вклад в ФЛ монослоя  $\text{WSe}_2$  могут давать биэкситонные состояния, но в данном случае они не вносят существенного вклада в динамику при  $t \gtrsim 50$  пс (рис. 4.2 (b)), так как их интенсивность квадратична по мощности возбуждения.

Собственное радиационное время рекомбинации нейтральных экситонов в ДХПМ  $\tau_0$  достаточно мало [15]. Они могут излучать, если их полный волновой вектор лежит в пределах светового конуса  $|k| < \omega/c$ , где  $\omega$  — частота светового кванта,  $c$  — скорость света (см. раздел 1.3.3), и, соответственно, кинетическая энергия излучательных экситонов ограничена величиной  $\hbar^2\omega^2/2mc^2$ , где  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка. В тепловом равновесии энергия экситонов распределена в интервале  $\sim k_B T$ , а время затухания полной экситонной концентрации может быть оценено как  $\tau \sim \tau_0 k_B T / (\hbar^2\omega^2/2mc^2) \gg \tau_0$  [97; 155], где  $m \approx 0.8m_0$  — масса экситона [119],  $m_0$  — масса свободного электрона,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Это объясняет достаточно длинную динамику ФЛ и увеличение собственного радиационного времени затухания ФЛ с увеличением температуры. В случае неинкапсулированного монослоя  $\text{WSe}_2$  на подложке  $\text{Si/SiO}_2$  существует неоднородность, связанная с флуктуациями потенциала, в котором движутся экситоны, что проявляется в уширении спектра ФЛ. Флуктуации потенциала приводят к локализации экситонов и размытию экситонных состояний в  $k$ -пространстве  $\delta k^2 \sim 1/L^2$ , где  $L$  — характерная длина локализации (рис. 4.5). При этом время излучения локализованного состояния можно оценить из отношения размера области излучательных экситонных

состояний  $\omega^2/c^2$  в  $k$ -пространстве к размеру области, соответствующей размытию локализованных состояний  $1/L^2$ :  $\tau \sim \tau_0 c^2 / \omega^2 L^2$ . Если предположить, что неоднородное уширение в спектре связано с разбросом длин локализации  $L$ , то энергия локализованного состояния (отсчитанная от дна потенциальной ямы)  $E \sim \hbar^2 / 2mL^2 \sim (\tau/\tau_0)(\hbar\omega)^2 / 2mc^2$ . Таким образом, для неоднородной системы, в предположении, что неоднородность связана с разбросом размеров локализуемого потенциала, характерное время рекомбинации экситона составит:

$$\tau/\tau_0 \sim \alpha E, \quad (4.5)$$

где  $\alpha = 2mc^2 / (\hbar\omega)^2 \approx 400 \text{ мэВ}^{-1}$ . Учет не только разброса размера локализуемого потенциала, но и разброса его глубины приведет к разбросу значений  $\tau$ , соответствующих одной и той же энергии в спектре, однако не изменит общей тенденции соотношения (4.5). На рисунке 4.5 показано схематическое изображение экситонов в локализирующем потенциале различной протяженности, то есть ситуация, описанная выше. В итоге можно сказать, что при уменьшении протяженности потенциала возрастает энергия экситона, ширина импульсного распределения (верхняя часть рисунка) и время излучательной рекомбинации  $\tau$ , но уменьшается заселенность таких состояний  $f$ .

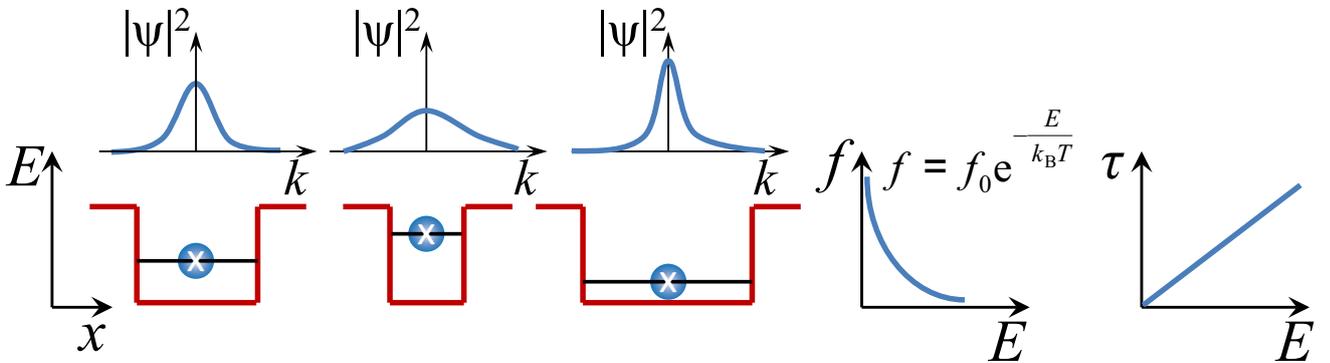


Рисунок 4.5 — Схематическое изображение экситонов в локализирующем потенциале различной протяженности. При уменьшении протяженности потенциала возрастает энергия экситона, ширина импульсного распределения (верхняя часть рисунка) и время излучательной рекомбинации  $\tau$ , но уменьшается заселенность таких состояний  $f$ .

Для трионных состояний отсутствует требование близости к нулю общего волнового вектора триона, так как при рекомбинации импульс передается оставшемуся носителю. По этой причине скорость затухания трионной ФЛ достаточно высока [153], и трионы не вносят большого вклада в динамику при

$t \gtrsim 50$  пс. В любом случае учет трионных состояний, обладающих малым временем затухания ФЛ и находящихся ниже по энергии, вписывается в тенденцию увеличения времени  $\tau$  с энергией (ур. (4.5)). Стоит отметить, что увеличение характерного времени затухания ФЛ с увеличением энергии излучающих состояний подтверждается экспериментальными данными (рис. 4.2 (с), (d)).

Для нахождения полной интенсивности ФЛ необходимо просуммировать интенсивность излучения отдельных состояний  $f_0 \exp(-E/k_B T) \exp(-t/\tau)/\tau$ , заселенность которых распределена по больцмановскому закону  $f_0 \exp(-E/k_B T)$  в предположении наличия теплового равновесия:

$$\begin{aligned} I(t) &= \int_0^\infty \frac{f_0}{\tau} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) g(E) dE = \\ &= A \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\tau}{\alpha \tau_0 k_B T} - \frac{t}{\tau}\right) \frac{d\tau}{\tau}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

где использовано  $\tau/\tau_0 = \alpha E$ ,  $f_0$  — константа, определяющая заселенность,  $g(E)$  — плотность состояний, которую для простоты можно считать постоянной, аналогично свободным состояниям в двумерной системе,  $A = f_0 g / \alpha \tau_0$ .

На рисунке 4.2 (а) красными линиями показан результат расчета интенсивности в соответствии с уравнением (4.6). Сопоставление расчета с экспериментальными данными проводится, начиная с момента времени  $t = 50$  пс, когда в системе можно ожидать установления теплового равновесия и затухания быстрых нелинейных процессов, в том числе связанных с биэкситонами и бимолекулярной рекомбинацией. В расчете используется значение  $\tau_0 = 1.3$  пс, находящееся в разумном соответствии с имеющимися экспериментальными данными о времени рекомбинации экситона с нулевым волновым вектором [15]. Стоит отметить хорошее соответствие расчетных кривых экспериментальным данным. В частности, расчет дает неэкспоненциальную динамику, замедляющуюся со временем, близкую к обратной зависимости  $\sim 1/(t + t_0)$ , а также воспроизводит зависимость динамики ФЛ от температуры.

Более полный анализ должен включать в себя учет всех возможных экситонных состояний с различными комбинациями спина электрона и дырки, экситонов, состоящих из электрона и дырки, находящихся в различных долинах [5; 86; 156; 157] (см. раздел 1.2), а также трионных состояний [153]. При этом экситоны, имеющие различную спиновую или долинную структуру, могут не достигать между собой теплового равновесия, что еще более усложняет анализ. Тем не менее, для объяснения наблюдаемой в эксперименте

при  $t \gtrsim 50$  пс долгоживущей неэкспоненциальной динамике фотолюминесценции, замедляющейся со временем, не зависящей от мощности возбуждения и ускоряющейся при понижении температуры, необходимо выполнение лишь 2-х условий: (I) наблюдаемая ФЛ обусловлена совокупностью излучающих состояний, характеризующихся различным временем затухания ФЛ  $\tau$ ; (II) имеет место положительная корреляция между временем излучения состояния  $\tau$  и энергией этого состояния  $E$ . При этом не обязательна постоянная плотность излучающих состояний и линейная, или даже однозначная, зависимость  $\tau(E)$ . На более коротком временном масштабе ( $t \lesssim 50$  пс) существенный вклад в динамику могут давать также нелинейные процессы, такие как бимолекулярная рекомбинация, как отмечалось в работах [17; 106; 107].

#### 4.5 Диффузия экситонов в монослоях WSe<sub>2</sub>

Как было показано выше, при низкой температуре не наблюдается диффузия экситонов в монослоях WSe<sub>2</sub> (рис. 4.3 (с)), однако при комнатной температуре удается зарегистрировать пространственное распространение экситонов (см. раздел 1.3.3). Это становится возможным из-за увеличения времени жизни экситонов при комнатной температуре (рис. 4.6 (а)). К тому же при увеличении температуры происходит делокализация экситонов, на что может указывать изменение характера затухания ФЛ — затухание хорошо описывается двойной экспоненциальной функцией (красная кривая на рис. 4.6 (а)). Подобный характер затухания ФЛ наблюдается для свободных А-экситонов в монослоях MoS<sub>2</sub>, результаты исследования которых приведены в предыдущей главе (раздел 3.2). Вследствие делокализации экситонов увеличивается скорость пространственного распространения. На рисунке 4.6 (b) показано пространственно-временное распределение ФЛ экситонов при температуре 300 К. Пространственные профили нормированы на максимум интенсивности в каждый момент времени. Аппроксимируя пространственно-временные профили ФЛ в каждый момент времени функцией Гаусса  $\sim \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{\Delta x^2(t)}\right)$ , можно получить значение  $\Delta x(t)$ , которое соответствует ширине пространственного распределения ФЛ. На рисунке 4.6 (с) показана зависимость  $\Delta x^2(t)$  от

времени для ФЛ экситонов в монослое  $\text{WSe}_2$  при температуре 300 К и мощности возбуждения 0.5 мВт. Зависимость  $\Delta x^2(t)$  от времени является линейной  $\Delta x^2(t) = \Delta x_0^2 + 4Dt$ , что указывает на диффузионный характер распространения свободных экситонов с коэффициентом диффузии  $D$ , который равен  $25 \pm 5 \text{ см}^2/\text{с}$ . Коэффициент диффузии увеличивается от  $\sim 10 \text{ см}^2/\text{с}$  до  $\sim 50 \text{ см}^2/\text{с}$  при увеличении мощности накачки от 0.1 мВт до 2.5 мВт (рис. 4.6 (d)). Эффект увеличения коэффициента диффузии с мощностью накачки также наблюдается в монослоях  $\text{MoS}_2$ , результаты изучения которых описаны в предыдущей главе (раздел 3.3). Помимо этого подобный эффект наблюдался в монослоях  $\text{WS}_2$  [18],  $\text{WSe}_2$  [120] и  $\text{MoS}_2$  [116].

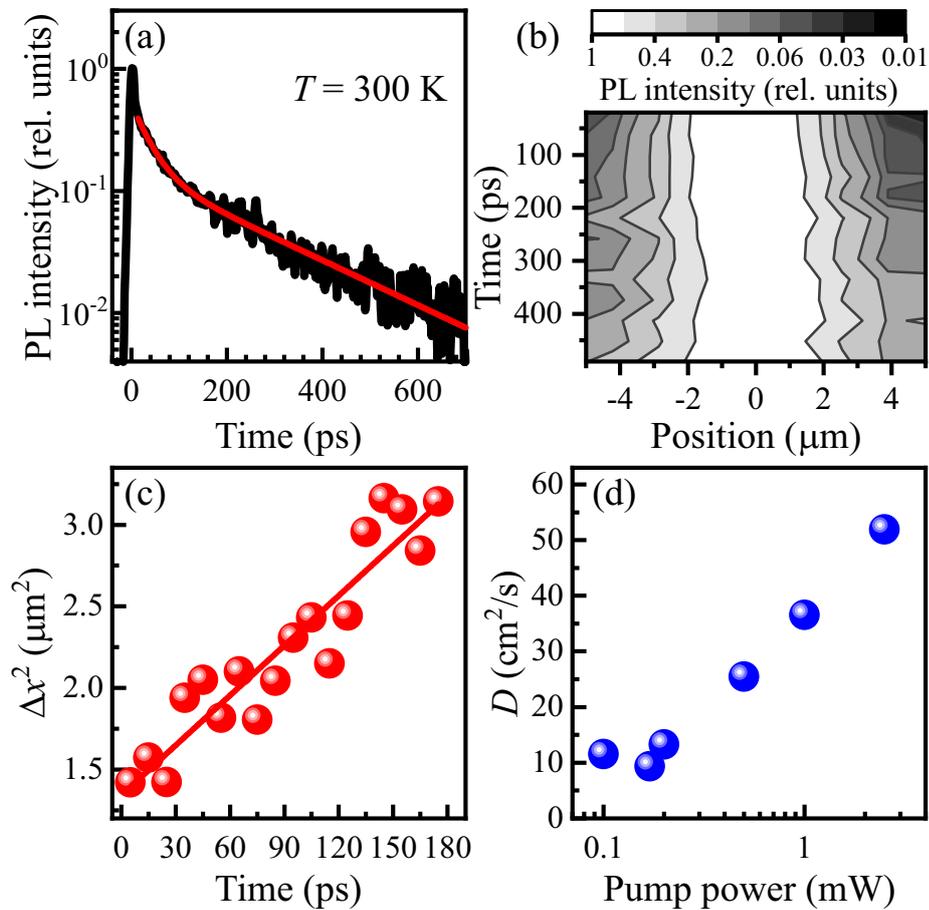


Рисунок 4.6 — (a) Динамика ФЛ монослоя  $\text{WSe}_2$  при  $T = 300 \text{ K}$ . Зависимость нормирована на максимум интенсивности. Красная кривая — аппроксимация двойной экспоненциальной функцией. (b) Пространственно-временные профили динамики ФЛ при  $T = 300 \text{ K}$ . Пространственные профили в каждый момент времени нормированы на максимум интенсивности. (c) Квадрат ширины пространственного распределения ФЛ  $\Delta x^2(t)$  как функция от времени для экситонов в монослое  $\text{WSe}_2$  при  $T = 300 \text{ K}$  и мощности возбуждения 0.5 мВт. (d) Зависимость коэффициента диффузии  $D$  от мощности возбуждения.

Стоит отметить, что полученные коэффициенты диффузии немного превышают значения, которые приводятся в литературе [101; 117–120], что, по всей видимости, вызвано более высокими мощностями накачки (до 2.5 мВт). К тому же в литературе приводятся коэффициенты диффузии для экситонов в монослоях WSe<sub>2</sub> в большом диапазоне ( $\sim 0.6\text{--}15\text{ см}^2/\text{с}$  [117; 118]), что может быть вызвано различными экспериментальными условиями (см. раздел 1.3.2).

#### 4.6 Сравнение фотолюминесценции гетероструктуры h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN и монослоев WSe<sub>2</sub>

Помимо исследования отщепленного монослоя, находящегося непосредственно на подложке Si/SiO<sub>2</sub>, также был исследован монослой WSe<sub>2</sub>, заключенный между слоями h-BN, то есть гетероструктура h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN. Методика изготовления данной гетероструктуры описана в разделе 2.1.2. Идея заключения атомарно тонких слоев между слоями h-BN связана с тем, что h-BN уменьшает влияние окружения, в особенности подложки [23; 76; 83; 86; 134] (см. раздел 1.3.2). К тому же h-BN является оптически неактивным и прозрачным материалом, что позволяет использовать его при оптических исследованиях изучаемого образца [75; 76; 83; 86].

На рисунке 4.7 показано сравнение стационарных спектров ФЛ гетероструктуры h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN и монослоя WSe<sub>2</sub> при температурах  $T = 10\text{ К}$ ,  $150\text{ К}$  и  $300\text{ К}$ . При заключении монослоев ДХПМ в h-BN уменьшается влияние неоднородностей и, как следствие этого, уменьшается величина неоднородного уширения, что приводит к сужению линий [76; 83] и позволяет спектрально разрешать отдельные компоненты. Так, в гетероструктуре h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN разрешаются линии триона и экситона при низких температурах (рис. 4.7 (a), (b)), тогда как при высокой температуре наблюдается одна экситон/трионная линия (рис. 4.7 (c)). Стоит отметить, что, по всей видимости, в гетероструктуре h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN, помимо сужения отдельных линий, еще и увеличилось энергетическое расстояние между трионом и экситоном, что также поспособствовало спектральному разрешению линий. В монослое WSe<sub>2</sub> наблюдается только экситон/трионная линия, причем сложно сказать, какой вклад вносят экситоны, а какой трионы.

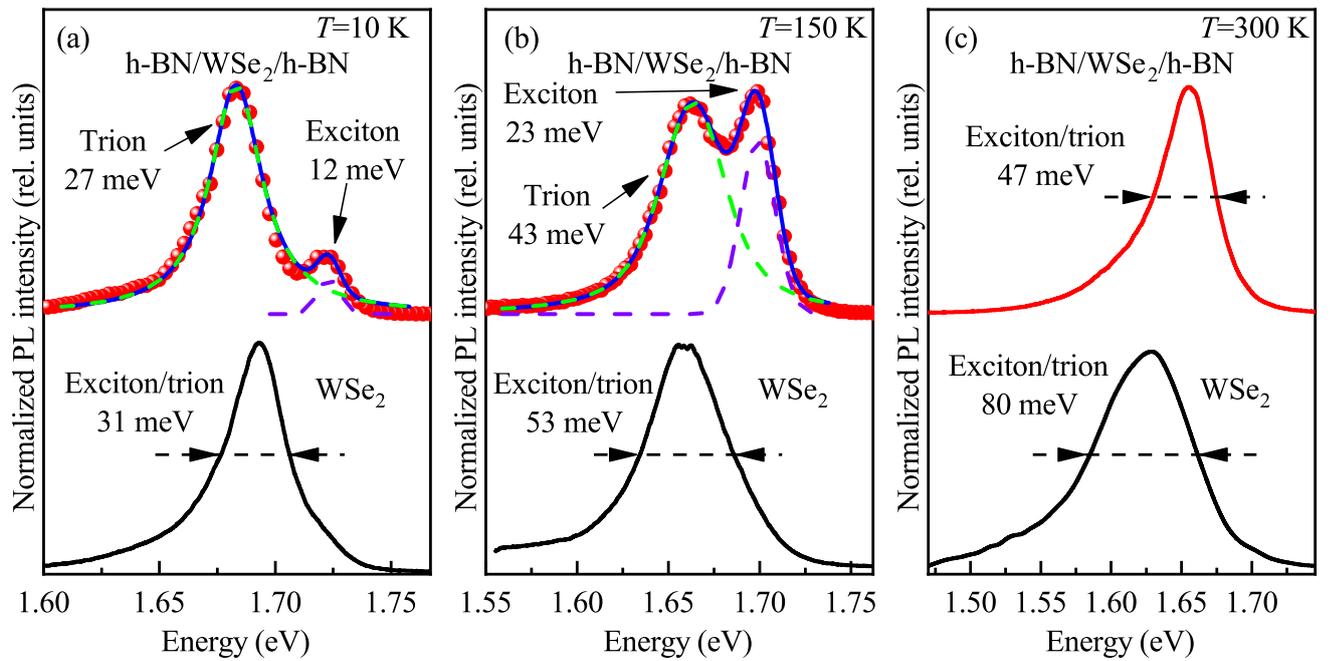


Рисунок 4.7 — Сравнение спектров ФЛ гетероструктуры h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN и монослоя WSe<sub>2</sub> при различных температурах: (a)  $T = 10$  К, (b)  $T = 150$  К, (c)  $T = 300$  К. Нижние черные кривые — ФЛ монослоя WSe<sub>2</sub>, верхние красные кривые — ФЛ гетероструктуры h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN. Сплошными синими кривыми показаны результаты аппроксимации распределением Фойгта с двумя максимумами (пунктирные кривые). Спектры ФЛ нормированы на максимум интенсивности.

Для получения информации о ширине линий спектры ФЛ были аппроксимированы распределением Фойгта, которое получается путем свертки распределения Лоренца и распределения Гаусса, что позволяет учитывать как однородное уширение (распределение Лоренца), так и неоднородное (распределение Гаусса) [83]. На рисунке 4.7 (a), (b) пунктирными кривыми показаны отдельные пики аппроксимации распределением Фойгта спектров ФЛ гетероструктуры h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN. Значения ширин линий указаны на рисунке 4.7 возле соответствующих линий. При комнатной температуре наблюдается сужение линии ФЛ практически в 2 раза ( $\sim 80$  мэВ для незаключенного монослоя WSe<sub>2</sub> и  $\sim 47$  мэВ для заключенного в h-BN монослоя WSe<sub>2</sub>.) Для экситонной линии в гетероструктуре h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN наблюдается синий сдвиг по сравнению с монослоем WSe<sub>2</sub>. Это может быть вызвано изменением диэлектрического окружения вокруг монослоя WSe<sub>2</sub> [76; 80], что приводит к изменению энергии связи экситона (см. раздел 1.3.1). Также h-BN подавляет механические напряжения, которые вызывают уменьшение энергии оптического перехода [84; 141].

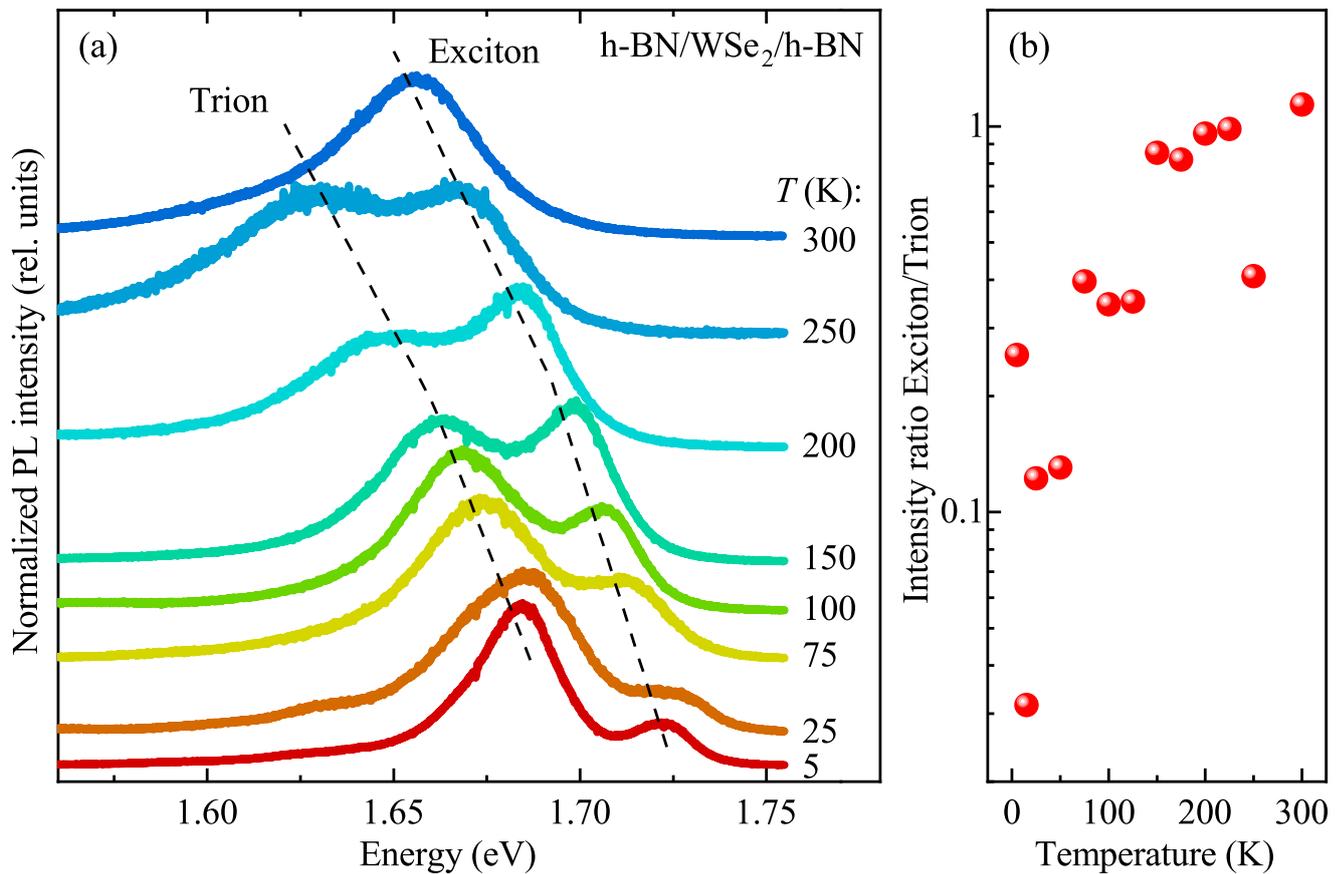


Рисунок 4.8 — (a) Спектры ФЛ гетероструктуры h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN при различных температурах. Спектры ФЛ нормированы на максимум интенсивности. Мощность возбуждения 65 мкВт. (b) Температурная зависимость отношения интенсивностей экситонной ФЛ к трионной ФЛ.

На рисунке 4.8 (a) показаны спектры ФЛ гетероструктуры h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN в зависимости от температуры. При увеличении температуры наблюдается красный сдвиг и уширение как экситонной, так и трионной линии. При увеличении температуры изменения энергетического положения и ширины трионной и экситонной линий имеют одинаковый характер, такой же как и характер изменения экситонной линии ФЛ в монослое WSe<sub>2</sub> (раздел 4.1 и 1.3.2). В то же время при увеличении температуры наблюдается увеличение интенсивности ФЛ экситона по сравнению с трионом. Это может быть вызвано как диссоциацией трионов при увеличении температуры, так и тем, что основное состояние экситона в монослое WSe<sub>2</sub> темное [9; 86] и при увеличении температуры должна увеличиваться интенсивность ФЛ экситона [9].

Так как в гетероструктуре h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN спектрально разрешаются экситон и трион, то возможно изучить их динамику независимо друг от друга. На рисунке 4.9 (a) показана экситонная и трионная динамика ФЛ в гетероструктуре

h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN (зеленая и синяя кривые соответственно) и суммарная экситон/трионная динамика ФЛ в монослое WSe<sub>2</sub> на кремниевой подложке (черная кривая) при низкой температуре. Для экситона в гетероструктуре наблюдается уменьшение вклада быстрой компоненты ( $\lesssim 50$  пс) в динамику ФЛ и, как следствие этого, замедление динамики. Тем не менее динамика остается неэкспоненциальной и имеет характер затухания, близкий к обратной временной зависимости  $\sim 1/(t + t_0)$ . Как было описано выше (разделы 4.2, 4.3), такой же характер затухания имеет и динамика ФЛ монослоя WSe<sub>2</sub>, которая показана на рисунке 4.9 (а) черной кривой. На рисунке 4.9 (а) красной пунктирной линией показана аппроксимация обратной временной зависимостью динамики ФЛ экситона как в монослое WSe<sub>2</sub>, так и в гетероструктуре h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN.

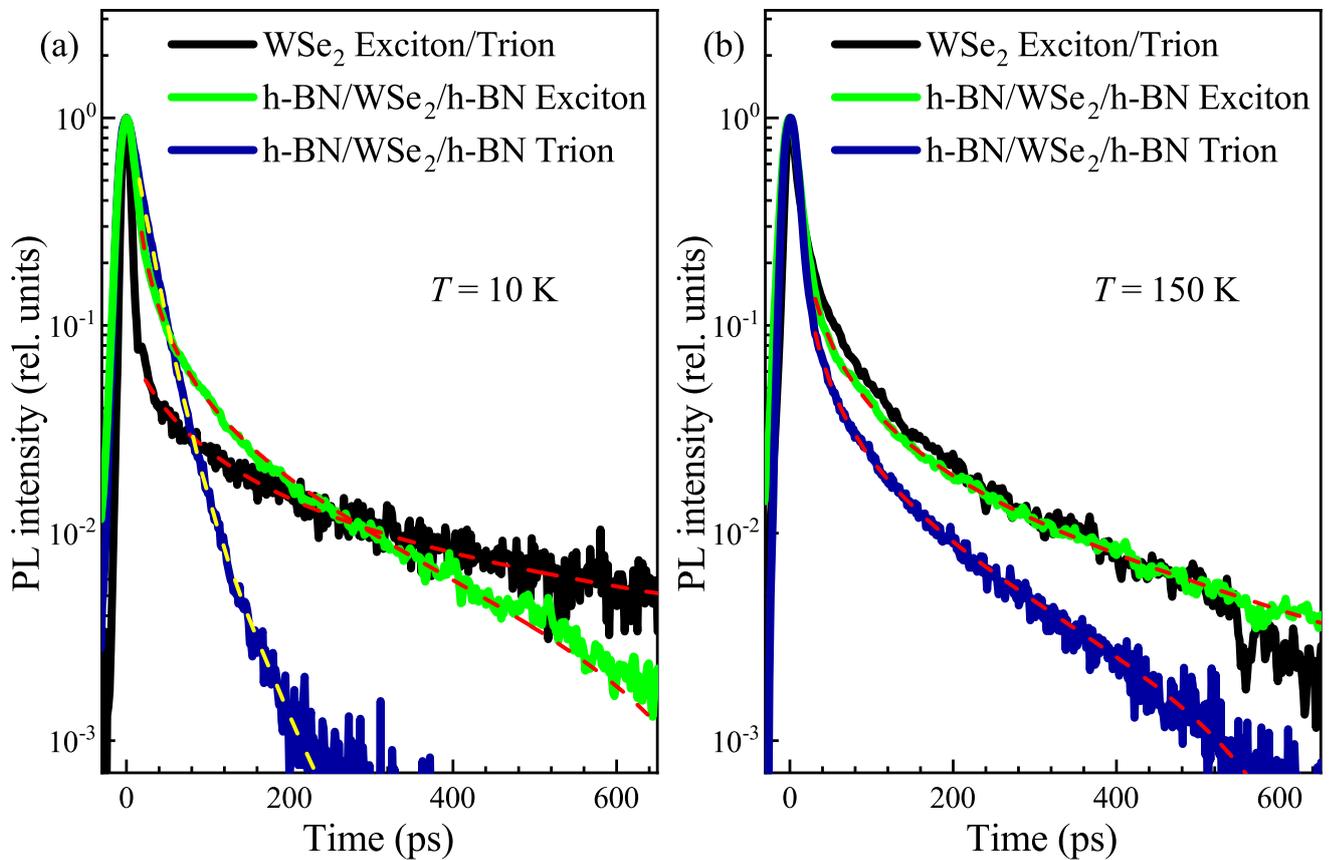


Рисунок 4.9 — Сравнение динамики экситона и триона в гетероструктуре h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN и суммарной экситон/трионной динамики ФЛ в монослое WSe<sub>2</sub> при температурах (а)  $T = 10$  К, (б)  $T = 150$  К. Красные пунктирные линии — аппроксимация обратной временной зависимостью. Желтая пунктирная линия — аппроксимация двойной экспоненциальной функцией. Все зависимости нормированы на максимум интенсивности. Мощность возбуждения 300 мкВт.

В то же время динамика трионов (синяя кривая рис. 4.9 (a)) кардинально отличается от динамики экситонов. Затухание ФЛ трионов имеет экспоненциальный характер с временем затухания  $\sim 20$  пс. На больших временах начинает проявлять себя еще одна компонента затухания, которая, по всей видимости, вызвана подмешиванием медленно затухающих экситонных состояний. Тем не менее на больших временах ( $\gtrsim 200$  пс) трионная динамика полностью затухает.

При увеличении температуры (рис. 4.9 (b)) различия в динамике как экситонов и трионов в гетероструктуре h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN, так и суммарной экситон/трионной динамики в монослое WSe<sub>2</sub> становятся малозаметными. Динамика ФЛ во всех этих случаях является неэкспоненциальной с примерно равными временами затухания, что подтверждается аппроксимацией динамики ФЛ как трионов, так и экситонов обратной временной зависимостью (рис. 4.9 (b) красные пунктирные линии).

Сравнивая вышеописанные динамики ФЛ трионов и экситонов в гетероструктуре h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN и характер их затухания, можно сделать вывод, что несмотря на то, что в монослое WSe<sub>2</sub> на кремниевой подложке не удастся спектрально разделить излучение экситонов и трионов, основной вклад в динамику ФЛ на больших временах ( $\gtrsim 50$  пс) дает рекомбинация экситонов, которая имеет неэкспоненциальный характер затухания. При этом при высоких температурах характер затухания излучения экситонов и трионов становится одинаковым. Поэтому предложенная выше (раздел 4.4) линейная модель неэкспоненциальной динамики ФЛ справедлива для результатов, полученных в монослоях WSe<sub>2</sub>.

## Заключение

В ходе диссертационной работы исследовались свободные и локализованные состояния в монослоях  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WSe}_2$ . Главный результат работы заключается в том, что локализованные экситонные состояния доминируют в низкотемпературной ФЛ монослоев  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WSe}_2$  на кремниевой подложке. При этом данные состояния характеризуются долгоживущей неэкспоненциальной временной динамикой. Помимо этого можно выделить следующие основные результаты диссертационной работы:

1. В монослоях  $\text{MoS}_2$ , выращенных методом осаждения из газовой фазы, наблюдаются свободные экситоны в широком диапазоне температур (5–300 К), динамика затухания которых характеризуется временами порядка несколько десятков пс. Определены коэффициенты диффузии свободных экситонов при комнатной температуре в монослоях  $\text{MoS}_2$ , и показано, что при увеличении мощности возбуждения коэффициент диффузии увеличивается от 20 до 40  $\text{см}^2/\text{с}$ .
2. При низкой температуре в монослоях  $\text{MoS}_2$  наблюдаются связанные экситонные состояния, для которых впервые исследована пространственно-временная динамика. Связанные экситонные состояния имеют большое время жизни ( $\sim 1$  мкс) с неэкспоненциальным характером затухания. Обнаружен субдиффузионный характер распространения связанных экситонов, который объясняется на основе учета взаимодействия диффузии и оже-рекомбинации.
3. В отщепленных монослоях  $\text{WSe}_2$  впервые показано, что, вопреки распространенному представлению, неэкспоненциальная долгоживущая динамика ФЛ экситонов не связана с процессами бимолекулярной рекомбинации.
4. При низких температурах в монослоях  $\text{WSe}_2$  наблюдается ФЛ от локализованных состояний. Неэкспоненциальная динамика ФЛ монослоев  $\text{WSe}_2$  описана на основе представления о разбросе времен излучательной рекомбинации локализованных экситонных состояний, зависящих от степени локализации экситонов.
5. Получены коэффициенты диффузии экситонов при комнатной температуре в отщепленных монослоях  $\text{WSe}_2$  впервые с помощью прямой

регистрации пространственно-временной динамики ФЛ экситонов. Показано, что при увеличении мощности возбуждения коэффициент диффузии увеличивается от 10 до 50 см<sup>2</sup>/с.

6. В монослое WSe<sub>2</sub>, заключенном между слоями h-BN, наблюдается сужение линий ФЛ, в результате чего удается спектрально разделить линии ФЛ от трионов и экситонов. При этом наблюдается кардинальное отличие динамики ФЛ трионной линии от динамики ФЛ экситонной линии. Динамика ФЛ трионной линии характеризуется экспоненциальным затуханием с характерным временем  $\sim 20$  пс, что на порядок быстрее, чем затухание локализованных экситонов.

Несмотря на ряд новых результатов, до сих пор остаются вопросы, требующие дальнейшего исследования. Так, например, не до конца ясны причины возникновения и природа локализованных состояний, особенно в отщепленных монослоях WSe<sub>2</sub>. Остается открытым вопрос о том, является ли оптический переход связанных состояний в монослоях MoS<sub>2</sub> прямым или непрямым в импульсном пространстве. Не до конца изучены зависимости характера и скорости пространственного распространения как свободных, так и локализованных экситонов от температуры. Все эти вопросы тесно связаны с темой диссертационной работы и являются темами для дальнейшего исследования.

Помимо этих вопросов, которые прямо вытекают из диссертационной работы, есть ряд интересных тем, например, создание более качественных структур и, как следствие этого, исследование влияния качества на характеристики экситонной системы. Особый интерес представляет создание ван-дер-ваальсовых гетероструктур на основе монослоев ДХПМ и исследование свойств экситонных состояний в них. Несмотря на активное изучение данных вопросов в мировой науке, до сих пор остается много белых пятен и неразрешенных задач. Поэтому данные вопросы являются перспективными направлениями исследования и могут быть следующим шагом в изучении атомарно тонких ДХПМ.

## Благодарности

В конце хотелось бы выразить благодарности людям, которые помогли данной работе осуществиться. В первую очередь автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Белых Василию Валерьевичу за обучение, неоценимую помощь в работе и за направление исследования в нужном векторе. Автор признателен своим коллегам по лаборатории Кочиеву Михаилу Валериевичу, Скорикову Михаилу Львовичу и Цветкову Виталию Анатольевичу за помощь в работе, плодотворное обсуждение результатов и ценные советы и замечания.

Автор благодарит Дулебо А. И., Пугачева М. В. и Кунцевича А. Ю. из центра “Высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов” им. В. Л. Гинзбурга, ФИАН за изготовление и первичную характеризацию монослоев  $WSe_2$  и гетероструктуры  $h-BN/WSe_2/h-BN$ .

Автор выражает благодарность Винокурову П. В. и Смагуловой С. А. из СВФУ им. М. К. Аммосова (Якутск) за выращивание монослоев  $MoS_2$ .

Также автор благодарен Глазову М. М. из ФТИ им. А. Ф. Иоффе за обсуждение результатов и разработку теоретической модели субдиффузионного распространения связанных экситонов.

## Список сокращений и условных обозначений

$\alpha_{2D}$	двумерная диэлектрическая восприимчивость
$\Delta x$	ширина пространственного распределения ФЛ
$\Delta_{VB}; \Delta_{CB}$	спин-орбитальное расщепление валентной зоны; зоны проводимости
$\varepsilon$	диэлектрическая проницаемость
$\Gamma_0$	скорость собственного радиационного затухания
$\hbar$	приведенная постоянная Планка
$\mu$	приведенная масса
$\omega$	частота светового кванта
$\varphi_{2D}$	электростатический потенциал точечного заряда в плоскости
$\rho$	плоскостная координата
$\tau$	излучательное время рекомбинации экситонов
$\tau_0$	собственное радиационное время жизни экситонов
$\tau_h$	время ожидания прыжка
2D; 3D	двумерный; трехмерный
$a$	постоянная решетки
$a_B$	радиус Бора
$C$	константа, определяющая скорость бимолекулярной рекомбинации (ожидаемый коэффициент бимолекулярной рекомбинации)
$c$	скорость света
$D_{\text{eff}}$	эффективный коэффициент диффузии
$D; D_0$	коэффициент диффузии; коэффициент линейной диффузии
$E$	энергия
$e$	заряд электрона
$E_B$	энергия связи экситона
$E_g; E_{\text{opt}}$	ширина запрещенной зоны; оптическая ширина запрещенной зоны
$f; f_0$	заселенность состояний; константа, определяющая заселенность
$g(E)$	плотность состояний
$I$	интенсивность ФЛ
$k$	волновой вектор

$k_B$	постоянная Больцмана
$L$	характерная длина локализации
$l_h$	длина прыжка
$M$	атомы переходного металла
$m$	масса экситона
$m_0$	масса свободного электрона
$m_e; m_h$	эффективная масса электрона; дырки
$N$	число экситонов
$n; n_0$	концентрация экситонов; начальная концентрация экситонов
$P$	мощность накачки
$r_0$	длина экранирования
$R_A$	коэффициент бимолекулярной рекомбинации (скорость оже-рекомбинации)
$T$	температура
$t; t_0$	время; временная константа
$X$	атомы халькогена
$x; x_0$	пространственная координата, пространственная константа
ALD	atomic layer deposition, атомно-слоевое осаждение
CVD	chemical vapor deposition, химическое осаждение из газовой фазы
h-BN	гексагональный нитрид бора
MOCVD	metal-organic chemical vapour deposition, металлоорганическое химическое осаждение из газовой фазы
PDMS	polydimethylsiloxane, полидиметилсилоксан
PPC	polypropylene carbonate, полипропиленкарбонат
$R_y$	постоянная Ридберга
TTS	transparent temporary substrates, прозрачная временная подложка
АСМ	атомно-силовой микроскоп (микроскопия)
ДХПМ	дихалькогениды переходных металлов
ФЛ (PL)	фотолюминесценция
ЭЭА	экситон-экситонная аннигиляция

## Публикации автора по теме диссертации

### Статьи в рецензируемых изданиях

- A1. Неэкспоненциальная динамика фотолюминесценции неоднородного экситонного ансамбля в монослоях  $WSe_2$  / М. А. Акмаев, М. В. Кочиев, А. И. Дулебо, М. В. Пугачев, А. Ю. Кунцевич, В. В. Белых // Письма в ЖЭТФ. — 2020. — Т. 112, № 10. — С. 650—657.
- A2. Making van Der Waals Heterostructures Assembly Accessible to Everyone / S. G. Martanov, N. K. Zhurbina, M. V. Pugachev, A. I. Duleba, M. A. Akmaev, V. V. Belykh, A. Y. Kuntsevich // Nanomaterials. — 2020. — Vol. 10. — P. 2305.
- A3. Spatiotemporal dynamics of free and bound excitons in CVD-grown  $MoS_2$  monolayer / М. А. Акмаев, М. М. Глазов, М. В. Кочиев, Р. В. Винокуров, С. А. Смагулова, В. В. Бельих // Applied Physics Letters. — 2021. — Vol. 119, no. 11. — P. 113102.

### Тезисы докладов в сборниках трудов конференций

- B1. Динамика фотолюминесценции одно- и двухатомных слоев дихалькогенидов переходных металлов / М. В. Кочиев, М. А. Акмаев, В. В. Белых, А. И. Дулебо, М. В. Пугачев, А. Ю. Кунцевич // Труды XXIV Международного симпозиума “Нанофизика и нанoeлектроника”. Т. 2. — Нижний Новгород, 2020. — С. 615—616.
- B2. Exciton dynamics in MOCVD-grown monolayer  $MoS_2$  / М. А. Акмаев, М. В. Кочиев, Р. В. Винокуров, С. А. Смагулова, Р. В. Федотов, Е. Д. Образцова, В. В. Бельих // 28th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”. — Minsk, Republic of Belarus, 2020. — P. 156—157.
- B3. Неоднородная динамика фотолюминесценции монослоев  $WSe_2$  / М. А. Акмаев, М. В. Кочиев, А. И. Дулебо, М. В. Пугачев, А. Ю. Кунцевич, В. В. Белых // Труды XXV Международного симпозиума “Нанофизика и нанoeлектроника”. Т. 2. — Нижний Новгород, 2021. — С. 544—545.

- B4. Inhomogeneous exciton dynamics in WSe<sub>2</sub> monolayers / M. A. Akmaev, M. V. Kochiev, A. I. Duleba, M. V. Pugachev, A. Y. Kuntsevich, V. V. Belykh // 17th International Conference on Optics of Excitons in Confined Systems. — Dortmund, Germany, 2021. — P. 81.
- B5. Long-lived exciton dynamics in CVD-grown monolayer MoS<sub>2</sub> / M. A. Akmaev, M. V. Kochiev, P. V. Vinokurov, S. A. Smagulova, V. V. Belykh // 17th International Conference on Optics of Excitons in Confined Systems. — Dortmund, Germany, 2021. — P. 153.
- B6. Пространственно-временная динамика свободных и связанных экситонов в монослоях MoS<sub>2</sub> / М. А. Акмаев, М. М. Глазов, М. В. Кочиев, П. Винокуров, С. Смагулова, В. В. Белых // Труды XXVI Международного симпозиума “Нанопфизика и наноэлектроника”. Т. 2. — Нижний Новгород, 2022. — С. 676–677.

## Список литературы

1. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K. S. Novoselov [et al.] // *Science*. — 2004. — Vol. 306, no. 5696. — P. 666–669.
2. *Cheiwchanchamnangij, T.* Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS<sub>2</sub> / T. Cheiwchanchamnangij, W. R. L. Lambrecht // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 85, no. 20. — P. 205302.
3. *Mak, K. F.* Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides / K. F. Mak, J. Shan // *Nature Photonics*. — 2016. — Vol. 10, no. 4. — P. 216–226.
4. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides / G. Wang [et al.] // *Reviews of Modern Physics*. — 2018. — Vol. 90, no. 2. — P. 021001.
5. Spin and valley dynamics of excitons in transition metal dichalcogenide monolayers / M. M. Glazov [et al.] // *physica status solidi (b)*. — 2015. — Vol. 252, no. 11. — P. 2349–2362.
6. Many-Body Complexes in 2D Semiconductors / J. Pei [et al.] // *Advanced Materials*. — 2019. — Vol. 31, no. 2. — P. 1706945.
7. *Дурнев, М. В.* Экситоны и трионы в двумерных полупроводниках на основе дихалькогенидов переходных металлов / М. В. Дурнев, М. М. Глазов // *Успехи физических наук*. — 2018. — Т. 188, № 9. — С. 913–934.
8. Defects activated photoluminescence in two-dimensional semiconductors: interplay between bound, charged and free excitons / S. Tongay [et al.] // *Scientific Reports*. — 2013. — Vol. 3, no. 1. — P. 2657.
9. Experimental Evidence for Dark Excitons in Monolayer WSe<sub>2</sub> / X.-X. Zhang [et al.] // *Physical Review Letters*. — 2015. — Vol. 115, no. 25. — P. 257403.
10. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor / J. S. Ross [et al.] // *Nature Communications*. — 2013. — Vol. 4, no. 1. — P. 1474.
11. Observation of biexcitons in monolayer WSe<sub>2</sub> / Y. You [et al.] // *Nature Physics*. — 2015. — Vol. 11, no. 6. — P. 477–481.

12. Room-Temperature Electron–Hole Liquid in Monolayer MoS<sub>2</sub> / Y. Yu [et al.] // ACS Nano. — 2019. — Vol. 13, no. 9. — P. 10351–10358.
13. Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer MoSe<sub>2</sub>–WSe<sub>2</sub> heterostructures / P. Rivera [et al.] // Nature Communications. — 2015. — Vol. 6, no. 1. — P. 6242.
14. Exciton optics, dynamics, and transport in atomically thin semiconductors / R. Perea-Causin [et al.] // APL Materials. — 2022. — Vol. 10, no. 10. — P. 100701.
15. Exciton radiative lifetime in transition metal dichalcogenide monolayers / C. Robert [et al.] // Physical Review B. — 2016. — Vol. 93, no. 20. — P. 205423.
16. Guide to optical spectroscopy of layered semiconductors / S. Shree [et al.] // Nature Reviews Physics. — 2021. — Vol. 3, no. 1. — P. 39–54.
17. Observation of Rapid Exciton–Exciton Annihilation in Monolayer Molybdenum Disulfide / D. Sun [et al.] // Nano Letters. — 2014. — Vol. 14, no. 10. — P. 5625–5629.
18. Exciton Diffusion and Halo Effects in Monolayer Semiconductors / M. Kulig [et al.] // Physical Review Letters. — 2018. — Vol. 120, no. 20. — P. 207401.
19. Defect engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides / Z. Lin [et al.] // 2D Materials. — 2016. — Vol. 3, no. 2. — P. 022002.
20. How defects influence the photoluminescence of TMDCs / M. Zhou [et al.] // Nano Research. — 2021. — Vol. 14, no. 1. — P. 29–39.
21. Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS<sub>2</sub> / T. Korn [et al.] // Applied Physics Letters. — 2011. — Vol. 99, no. 10. — P. 102109.
22. Optically active quantum dots in monolayer WSe<sub>2</sub> / A. Srivastava [et al.] // Nature Nanotechnology. — 2015. — Vol. 10, no. 6. — P. 491–496.
23. *Geim, A. K.* Van der Waals heterostructures / A. K. Geim, I. V. Grigorieva // Nature. — 2013. — Vol. 499, no. 7459. — P. 419–425.
24. Van der Waals heterostructures and devices / Y. Liu [et al.] // Nature Reviews Materials. — 2016. — Vol. 1, no. 9. — P. 16042.
25. 2D materials and van der Waals heterostructures / K. S. Novoselov [et al.] // Science. — 2016. — Vol. 353, no. 6298. — aac9439.

26. *Kolobov, A. V.* Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides / A. V. Kolobov, J. Tominaga. — Springer International Publishing, 2016. — (Springer Series in Materials Science).
27. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications / K. Zhang [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. — 2017. — Vol. 5, no. 46. — P. 11992—12022.
28. GaS and GaSe Ultrathin Layer Transistors / D. J. Late [et al.] // Advanced Materials. — 2012. — Vol. 24, no. 26. — P. 3549—3554.
29. *Zhuang, H. L.* Single-Layer Group-III Monochalcogenide Photocatalysts for Water Splitting / H. L. Zhuang, R. G. Hennig // Chemistry of Materials. — 2013. — Vol. 25, no. 15. — P. 3232—3238.
30. High electron mobility, quantum Hall effect and anomalous optical response in atomically thin InSe / D. A. Bandurin [et al.] // Nature Nanotechnology. — 2017. — Vol. 12, no. 3. — P. 223—227.
31. Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility / H. Liu [et al.] // ACS Nano. — 2014. — Vol. 8, no. 4. — P. 4033—4041.
32. *Frindt, R. F.* Single Crystals of MoS<sub>2</sub> Several Molecular Layers Thick / R. F. Frindt // Journal of Applied Physics. — 1966. — Vol. 37, no. 4. — P. 1928—1929.
33. *Wilson, J.* The Transition Metal Dichalcogenides Discussion and Interpretation of the Observed Optical, Electrical and Structural Properties / J. Wilson, A. Yoffe // Advances in Physics. — 1969. — Vol. 18, no. 73. — P. 193—335.
34. *Калихман, В. Л.* Халькогениды переходных металлов со слоистой структурой и особенности заполнения их бриллюэновской зоны / В. Л. Калихман, Я. С. Уманский // Успехи физических наук. — 1972. — Т. 108, № 11. — С. 503—528.
35. *Bromley, R. A.* The band structures of some transition metal dichalcogenides. III. Group VI A: trigonal prism materials / R. A. Bromley, R. B. Murray, A. D. Yoffe // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1972. — Vol. 5, no. 7. — P. 759.
36. *Joensen, P.* Single-layer MoS<sub>2</sub> / P. Joensen, R. F. Frindt, S. R. Morrison // Materials Research Bulletin. — 1986. — Vol. 21, no. 4. — P. 457—461.

37. Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor / K. F. Mak [et al.] // Physical Review Letters. — 2010. — Vol. 105, no. 13. — P. 136805.
38. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS<sub>2</sub> / A. Splendiani [et al.] // Nano Letters. — 2010. — Vol. 10, no. 4. — P. 1271–1275.
39. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides / Q. H. Wang [et al.] // Nature Nanotechnology. — London, 2012. — Vol. 7, no. 11. — P. 699–712.
40. Чернозатонский, Л. А. Квазидвумерные дихалькогениды переходных металлов: структура, синтез, свойства и применение / Л. А. Чернозатонский, А. А. Артюх // Успехи физических наук. — 2018. — Т. 188, № 1. — С. 3–30.
41. Глазов, М. М. Долинная ориентация электронов и экситонов в атомарно-тонких дихалькогенидах переходных металлов (Миниобзор) / М. М. Глазов, Е. Л. Ивченко // Письма в ЖЭТФ. — 2021. — Т. 113, № 1. — С. 10–20.
42. Group 6 transition metal dichalcogenide nanomaterials: synthesis, applications and future perspectives / M. Samadi [et al.] // Nanoscale Horizons. — 2018. — Vol. 3, no. 2. — P. 90–204.
43. Ultrafast dynamics in van der Waals heterostructures / C. Jin [et al.] // Nature Nanotechnology. — 2018. — Vol. 13, no. 11. — P. 994–1003.
44. Семина, М. А. Локализованные экситоны и трионы в полупроводниковых наносистемах / М. А. Семина, Р. А. Сурис // Успехи физических наук. — 2022. — Т. 192, № 2. — С. 121–142.
45. Ramasubramaniam, A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides / A. Ramasubramaniam // Physical Review B. — 2012. — Vol. 86, no. 11. — P. 115409.
46. Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS<sub>2</sub> / A. Chernikov [et al.] // Physical Review Letters. — 2014. — Vol. 113, no. 7. — P. 076802.
47. Qiu, D. Y. Optical Spectrum of MoS<sub>2</sub>: Many-Body Effects and Diversity of Exciton States / D. Y. Qiu, F. H. da Jornada, S. G. Louie // Physical Review Letters. — 2013. — Vol. 111, no. 21. — P. 216805.

48. Exciton Dynamics, Transport, and Annihilation in Atomically Thin Two-Dimensional Semiconductors / L. Yuan [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2017. — Vol. 8, no. 14. — P. 3371–3379.
49. Valleytronics in 2D materials / J. R. Schaibley [et al.] // *Nature Reviews Materials*. — 2016. — Vol. 1, no. 11. — P. 16055.
50. *Zhu, Z. Y.* Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors / Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, U. Schwingenschlögl // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84, no. 15. — P. 153402.
51. Valley dynamics of excitons in monolayer dichalcogenides / G. Plechinger [et al.] // *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. — 2017. — Vol. 11, no. 7. — P. 1700131.
52. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heterostructures / X. Hong [et al.] // *Nature Nanotechnology*. — 2014. — Vol. 9, no. 9. — P. 682–686.
53. Thermal dissociation of inter-layer excitons in MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> hetero-bilayers / S. Mouri [et al.] // *Nanoscale*. — 2017. — Vol. 9, no. 20. — P. 6674–6679.
54. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications / W. Choi [et al.] // *Materials Today*. — 2017. — Vol. 20, no. 3. — P. 116–130.
55. Prospects of spintronics based on 2D materials / Y. P. Feng [et al.] // *WIREs Computational Molecular Science*. — 2017. — Vol. 7, no. 5. — e1313.
56. Two-dimensional atomic crystals / K. S. Novoselov [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2005. — Vol. 102, no. 30. — P. 10451–10453.
57. *Shi, Y.* Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques / Y. Shi, H. Li, L.-J. Li // *Chemical Society Reviews*. — 2015. — Vol. 44, no. 9. — P. 2744–2756.
58. A library of atomically thin metal chalcogenides / J. Zhou [et al.] // *Nature*. — 2018. — Vol. 556, no. 7701. — P. 355–359.

59. Disassembling 2D van der Waals crystals into macroscopic monolayers and reassembling into artificial lattices / F. Liu [et al.] // *Science*. — 2020. — Vol. 367, no. 6480. — P. 903–906.
60. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors / B. Radisavljevic [et al.] // *Nature Nanotechnology*. — 2011. — Vol. 6, no. 3. — P. 147–150.
61. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX<sub>2</sub> semiconductors ( $M = \text{Mo, W}$ ;  $X = \text{S, Se, Te}$ ) / W. S. Yun [et al.] // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 85, no. 3. — P. 033305.
62. Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides / G.-B. Liu [et al.] // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 88, no. 8. — P. 085433.
63. **k**·**p** theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors / A. Kormányos [et al.] // *2D Materials*. — 2015. — Vol. 2, no. 2. — P. 022001.
64. Coupled Spin and Valley Physics in Monolayers of MoS<sub>2</sub> and Other Group-VI Dichalcogenides / D. Xiao [et al.] // *Physical Review Letters*. — 2012. — Vol. 108, no. 19. — P. 196802.
65. Spin-orbit engineering in transition metal dichalcogenide alloy monolayers / G. Wang [et al.] // *Nature Communications*. — 2015. — Vol. 6, no. 1. — P. 10110.
66. Excitonic resonances in thin films of WSe<sub>2</sub>: from monolayer to bulk material / A. Arora [et al.] // *Nanoscale*. — 2015. — Vol. 7, no. 23. — P. 10421–10429.
67. Magnetic brightening and control of dark excitons in monolayer WSe<sub>2</sub> / X.-X. Zhang [et al.] // *Nature Nanotechnology*. — 2017. — Vol. 12, no. 9. — P. 883–888.
68. Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity / K. F. Mak [et al.] // *Nature Nanotechnology*. — 2012. — Vol. 7, no. 8. — P. 494–498.
69. Exciton fine structure and spin decoherence in monolayers of transition metal dichalcogenides / M. M. Glazov [et al.] // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 89, no. 20. — P. 201302.

70. Spin Physics in Semiconductors. Vol. 157 / ed. by M. I. Dyakonov. — Cham : Springer International Publishing, 2017. — (Springer Series in Solid-State Sciences).
71. *Ivchenko, E. L.* Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures / E. L. Ivchenko. — UK : Harrow: Alpha Science Int'l Ltd., 2005.
72. *Рытова, Н. С.* Экранированный потенциал точечного заряда в тонкой пленке / Н. С. Рытова // Вестник МГУ, Серия 3. Физика. Астрономия. — 1967. — Т. 3, № 30. — С. 30—32.
73. *Келдыш, Л. В.* Кулоновское взаимодействие в тонких пленках полупроводников и полуметаллов / Л. В. Келдыш // Письма в ЖЭТФ. — 1979. — Т. 29, № 11. — С. 716—719.
74. *Berkelbach, T. C.* Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides / T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman // Physical Review B. — 2013. — Vol. 88, no. 4. — P. 045318.
75. Optical spectroscopy of excited exciton states in MoS<sub>2</sub> monolayers in van der Waals heterostructures / C. Robert [et al.] // Physical Review Materials. — 2018. — Vol. 2, no. 1. — P. 011001.
76. Excitonic Linewidth Approaching the Homogeneous Limit in MoS<sub>2</sub>-Based van der Waals Heterostructures / F. Cadiz [et al.] // Physical Review X. — 2017. — Vol. 7, no. 2. — P. 021026.
77. Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> / W. Zhao [et al.] // ACS Nano. — 2013. — Vol. 7, no. 1. — P. 791—797.
78. Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides / H. Zeng [et al.] // Scientific Reports. — 2013. — Vol. 3, no. 1. — P. 1608.
79. The Effect of Preparation Conditions on Raman and Photoluminescence of Monolayer WS<sub>2</sub> / K. M. McCreary [et al.] // Scientific Reports. — 2016. — Vol. 6, no. 1. — P. 35154.
80. Dielectric Screening of Excitons and Trions in Single-Layer MoS<sub>2</sub> / Y. Lin [et al.] // Nano Letters. — 2014. — Vol. 14, no. 10. — P. 5569—5576.

81. Photoluminescence properties and exciton dynamics in monolayer WSe<sub>2</sub> / T. Yan [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Vol. 105, no. 10. — P. 101901.
82. A direct comparison of CVD-grown and exfoliated MoS<sub>2</sub> using optical spectroscopy / G. Plechinger [et al.] // *Semiconductor Science and Technology*. — 2014. — Vol. 29, no. 6. — P. 064008.
83. Approaching the intrinsic photoluminescence linewidth in transition metal dichalcogenide monolayers / O. A. Ajayi [et al.] // *2D Materials*. — 2017. — Vol. 4, no. 3. — P. 031011.
84. Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS<sub>2</sub> / H. J. Conley [et al.] // *Nano Letters*. — 2013. — Vol. 13, no. 8. — P. 3626–3630.
85. *O'Donnell, K. P.* Temperature dependence of semiconductor band gaps / K. P. O'Donnell, X. Chen // *Applied Physics Letters*. — 1991. — Vol. 58, no. 25. — P. 2924–2926.
86. In-Plane Propagation of Light in Transition Metal Dichalcogenide Monolayers: Optical Selection Rules / G. Wang [et al.] // *Physical Review Letters*. — 2017. — Vol. 119, no. 4. — P. 047401.
87. Tightly bound trions in monolayer MoS<sub>2</sub> / K. F. Mak [et al.] // *Nature Materials*. — 2013. — Vol. 12, no. 3. — P. 207–211.
88. *Saigal, N.* Evidence for two distinct defect related luminescence features in monolayer MoS<sub>2</sub> / N. Saigal, S. Ghosh // *Applied Physics Letters*. — 2016. — Vol. 109, no. 12. — P. 122105.
89. Defect-Induced Photoluminescence in Monolayer Semiconducting Transition Metal Dichalcogenides / P. K. Chow [et al.] // *ACS Nano*. — 2015. — Vol. 9, no. 2. — P. 1520–1527.
90. *Huang, J.* Probing the origin of excitonic states in monolayer WSe<sub>2</sub> / J. Huang, T. B. Hoang, M. H. Mikkelsen // *Scientific Reports*. — 2016. — Vol. 6, no. 1. — P. 22414.
91. Microsecond Valley Lifetime of Defect-Bound Excitons in Monolayer WSe<sub>2</sub> / G. Moody [et al.] // *Physical Review Letters*. — 2018. — Vol. 121, no. 5. — P. 057403.

92. Single quantum emitters in monolayer semiconductors / Y.-M. He [et al.] // Nature Nanotechnology. — 2015. — Vol. 10, no. 6. — P. 497–502.
93. *Palummo, M.* Exciton Radiative Lifetimes in Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides / M. Palummo, M. Bernardi, J. C. Grossman // Nano Letters. — 2015. — Vol. 15, no. 5. — P. 2794–2800.
94. Intrinsic homogeneous linewidth and broadening mechanisms of excitons in monolayer transition metal dichalcogenides / G. Moody [et al.] // Nature Communications. — 2015. — Vol. 6, no. 1. — P. 8315.
95. Resonant internal quantum transitions and femtosecond radiative decay of excitons in monolayer WSe<sub>2</sub> / C. Poellmann [et al.] // Nature Materials. — 2015. — Vol. 14, no. 9. — P. 889–893.
96. Radiative lifetimes of excitons and trions in monolayers of the metal dichalcogenide MoS<sub>2</sub> / H. Wang [et al.] // Physical Review B. — 2016. — Vol. 93, no. 4. — P. 045407.
97. *Andreani, L. C.* Radiative lifetime of free excitons in quantum wells / L. C. Andreani, F. Tassone, F. Bassani // Solid State Communications. — 1991. — Vol. 77, no. 9. — P. 641–645.
98. Carrier and Polarization Dynamics in Monolayer MoS<sub>2</sub> / D. Lagarde [et al.] // Physical Review Letters. — 2014. — Vol. 112, no. 4. — P. 047401.
99. Valley dynamics probed through charged and neutral exciton emission in monolayer WSe<sub>2</sub> / G. Wang [et al.] // Physical Review B. — 2014. — Vol. 90, no. 7. — P. 075413.
100. Exciton Dynamics in Suspended Monolayer and Few-Layer MoS<sub>2</sub> 2D Crystals / H. Shi [et al.] // ACS Nano. — 2013. — Vol. 7, no. 2. — P. 1072–1080.
101. Nonlinear photoluminescence in atomically thin layered WSe<sub>2</sub> arising from diffusion-assisted exciton-exciton annihilation / S. Mouri [et al.] // Physical Review B. — 2014. — Vol. 90, no. 15. — P. 155449.
102. *Slobodeniuk, A. O.* Exciton-phonon relaxation bottleneck and radiative decay of thermal exciton reservoir in two-dimensional materials / A. O. Slobodeniuk, D. M. Basko // Physical Review B. — 2016. — Vol. 94, no. 20. — P. 205423.
103. Near-unity photoluminescence quantum yield in MoS<sub>2</sub> / M. Amani [et al.] // Science. — 2015. — Vol. 350, no. 6264. — P. 1065–1068.

104. Suppression of exciton-exciton annihilation in tungsten disulfide monolayers encapsulated by hexagonal boron nitrides / Y. Hoshi [et al.] // *Physical Review B*. — 2017. — Vol. 95, no. 24. — P. 241403.
105. Exciton-exciton annihilation in MoSe<sub>2</sub> monolayers / N. Kumar [et al.] // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 89, no. 12. — P. 125427.
106. Fundamental limits of exciton-exciton annihilation for light emission in transition metal dichalcogenide monolayers / Y. Yu [et al.] // *Physical Review B*. — 2016. — Vol. 93, no. 20. — P. 201111.
107. Diffusion dynamics of valley excitons by transient grating spectroscopy in monolayer WSe<sub>2</sub> / J. Wang [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2019. — Vol. 115, no. 13. — P. 131902.
108. Control of the Exciton Radiative Lifetime in van der Waals Heterostructures / H. H. Fang [et al.] // *Physical Review Letters*. — 2019. — Vol. 123, no. 6. — P. 067401.
109. Exciton-polaritons in van der Waals heterostructures embedded in tunable microcavities / S. Dufferwiel [et al.] // *Nature Communications*. — 2015. — Vol. 6, no. 1. — P. 8579.
110. Strong light-matter coupling in two-dimensional atomic crystals / X. Liu [et al.] // *Nature Photonics*. — 2015. — Vol. 9, no. 1. — P. 30–34.
111. Fermi polaron-polaritons in charge-tunable atomically thin semiconductors / M. Sidler [et al.] // *Nature Physics*. — 2017. — Vol. 13, no. 3. — P. 255–261.
112. *Goodman, A. J.* Exciton trapping is responsible for the long apparent lifetime in acid-treated MoS<sub>2</sub> / A. J. Goodman, A. P. Willard, W. A. Tisdale // *Physical Review B*. — 2017. — Vol. 96, no. 12. — P. 121404.
113. Well separated trion and neutral excitons on superacid treated MoS<sub>2</sub> monolayers / F. Cadiz [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2016. — Vol. 108, no. 25. — P. 251106.
114. *Ginsberg, N. S.* Spatially Resolved Photogenerated Exciton and Charge Transport in Emerging Semiconductors / N. S. Ginsberg, W. A. Tisdale // *Annual Review of Physical Chemistry*. — 2020. — Vol. 71, no. 1. — P. 1–30.

115. Exciton diffusion in monolayer semiconductors with suppressed disorder / J. Zipfel [et al.] // *Physical Review B*. — 2020. — Vol. 101, no. 11. — P. 115430.
116. Neutral Exciton Diffusion in Monolayer MoS<sub>2</sub> / S. Z. Uddin [et al.] // *ACS Nano*. — 2020. — Vol. 14, no. 10. — P. 13433–13440.
117. Exciton transport in strained monolayer WSe<sub>2</sub> / D. F. Cordovilla Leon [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2018. — Vol. 113, no. 25. — P. 252101.
118. Transient Absorption Microscopy of Monolayer and Bulk WSe<sub>2</sub> / Q. Cui [et al.] // *ACS Nano*. — 2014. — Vol. 8, no. 3. — P. 2970–2976.
119. Exciton diffusion in WSe<sub>2</sub> monolayers embedded in a van der Waals heterostructure / F. Cadiz [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2018. — Vol. 112, no. 15. — P. 152106.
120. Hot exciton transport in WSe<sub>2</sub> monolayers / D. F. Cordovilla Leon [et al.] // *Physical Review B*. — 2019. — Vol. 100, no. 24. — P. 241401.
121. Negative effective excitonic diffusion in monolayer transition metal dichalcogenides / R. Rosati [et al.] // *Nanoscale*. — 2020. — Vol. 12, no. 1. — P. 356–363.
122. Non-equilibrium diffusion of dark excitons in atomically thin semiconductors / R. Rosati [et al.] // *Nanoscale*. — 2021. — Vol. 13, no. 47. — P. 19966–19972.
123. Exciton Propagation and Halo Formation in Two-Dimensional Materials / R. Perea-Causín [et al.] // *Nano Letters*. — 2019. — Vol. 19, no. 10. — P. 7317–7323.
124. *Glazov, M. M.* Phonon wind and drag of excitons in monolayer semiconductors / M. M. Glazov // *Physical Review B*. — 2019. — Vol. 100, no. 4. — P. 045426.
125. Dielectric Engineering for Manipulating Exciton Transport in Semiconductor Monolayers / Z. Li [et al.] // *Nano Letters*. — 2021. — Vol. 21, no. 19. — P. 8409–8417.
126. Enhanced Neutral Exciton Diffusion in Monolayer WS<sub>2</sub> by Exciton–Exciton Annihilation / S. Z. Uddin [et al.] // *ACS Nano*. — 2022. — Vol. 16, no. 5. — P. 8005–8011.

127. Strain-dependent exciton diffusion in transition metal dichalcogenides / R. Rosati [et al.] // *2D Materials*. — 2021. — Vol. 8, no. 1. — P. 015030.
128. Substrate-Dependent Exciton Diffusion and Annihilation in Chemically Treated MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> / A. J. Goodman [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2020. — Vol. 124, no. 22. — P. 12175–12184.
129. Spatiotemporal dynamics of excitons in monolayer and bulk WS<sub>2</sub> / J. He [et al.] // *Nanoscale*. — 2015. — Vol. 7, no. 21. — P. 9526–9531.
130. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping / A. Castellanos-Gomez [et al.] // *2D Materials*. — 2014. — Vol. 1, no. 1. — P. 011002.
131. *Liu, Y.* Van der Waals metal-semiconductor junction: Weak Fermi level pinning enables effective tuning of Schottky barrier / Y. Liu, P. Stradins, S.-H. Wei // *Science Advances*. — 2016. — Vol. 2, no. 4. — e1600069.
132. Polarization switching and electrical control of interlayer excitons in two-dimensional van der Waals heterostructures / A. Ciarrocchi [et al.] // *Nature Photonics*. — 2019. — Vol. 13, no. 2. — P. 131–136.
133. Micromask Lithography for Cheap and Fast 2D Materials Microstructures Fabrication / M. V. Pugachev [et al.] // *Micromachines*. — 2021. — Vol. 12, no. 8. — P. 850.
134. Electronic Properties of Graphene Encapsulated with Different Two-Dimensional Atomic Crystals / A. V. Kretinin [et al.] // *Nano Letters*. — 2014. — Vol. 14, no. 6. — P. 3270–3276.
135. The hot pick-up technique for batch assembly of van der Waals heterostructures / F. Pizzocchero [et al.] // *Nature Communications*. — 2016. — Vol. 7, no. 1. — P. 11894.
136. Dry release transfer of graphene and few-layer h-BN by utilizing thermoplasticity of polypropylene carbonate / K. Kinoshita [et al.] // *npj 2D Materials and Applications*. — 2019. — Vol. 3, no. 1. — P. 1–8.
137. Исследование свойств двумерных пленок MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub>, синтезированных химическим газофазным методом / С. Смагулова [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. — 2020. — Т. 54, № 4. — С. 376.

138. Thickness-Dependent Differential Reflectance Spectra of Monolayer and Few-Layer MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> / Y. Niu [et al.] // *Nanomaterials*. — 2018. — Vol. 8, no. 9. — P. 725.
139. Substrate-induced strain and charge doping in CVD-grown monolayer MoS<sub>2</sub> / W. H. Chae [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2017. — Vol. 111, no. 14. — P. 143106.
140. Energy relaxation of localized excitons at finite temperature / S. A. Tarasenko [et al.] // *Semiconductor Science and Technology*. — 2001. — Vol. 16, no. 6. — P. 486–492.
141. Evidence of the direct-to-indirect band gap transition in strained two-dimensional WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub> / E. Blundo [et al.] // *Physical Review Research*. — 2020. — Vol. 2, no. 1. — P. 012024.
142. Direct–indirect bandgap transition in monolayer MoS<sub>2</sub> induced by an individual Si nanoparticle / C. Ma [et al.] // *Nanotechnology*. — 2020. — Vol. 31, no. 6. — P. 065204.
143. Moderate strain induced indirect bandgap and conduction electrons in MoS<sub>2</sub> single layers / J. Pető [et al.] // *npj 2D Materials and Applications*. — 2019. — Vol. 3, no. 1. — P. 1–6.
144. Intrinsic Properties of Suspended MoS<sub>2</sub> on SiO<sub>2</sub>/Si Pillar Arrays for Nanomechanics and Optics / J. Chaste [et al.] // *ACS Nano*. — 2018. — Vol. 12, no. 4. — P. 3235–3242.
145. Mechanical and electronic properties of monolayer MoS<sub>2</sub> under elastic strain / Q. Yue [et al.] // *Physics Letters A*. — 2012. — Vol. 376, no. 12. — P. 1166–1170.
146. *Шкловский, Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. — Москва : Наука, 1979. — (Физика полупроводников и полупроводниковых приборов).*
147. Impact of Photon Recycling, Grain Boundaries, and Nonlinear Recombination on Energy Transport in Semiconductors / D. W. deQuilettes [et al.] // *ACS Photonics*. — 2022. — Vol. 9, no. 1. — P. 110–122.
148. Impeding Exciton–Exciton Annihilation in Monolayer WS<sub>2</sub> by Laser Irradiation / Y. Lee [et al.] // *ACS Photonics*. — 2018. — Vol. 5, no. 7. — P. 2904–2911.

149. *Huntley, D. J.* An explanation of the power-law decay of luminescence / D. J. Huntley // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2006. — Vol. 18, no. 4. — P. 1359–1365.
150. *Phillips, J. C.* Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses / J. C. Phillips // *Reports on Progress in Physics*. — 1996. — Vol. 59, no. 9. — P. 1133.
151. Donor-acceptor-like behavior of electron-hole pair recombinations in low-dimensional (Ga,In)N/GaN systems / A. Morel [et al.] // *Physical Review B*. — 2003. — Vol. 68, no. 4. — P. 045331.
152. Carrier recombination dynamics in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  multiple quantum wells / C.-N. Brosseau [et al.] // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82, no. 8. — P. 085305.
153. Exciton and trion dynamics in atomically thin  $\text{MoSe}_2$  and  $\text{WSe}_2$ : Effect of localization / T. Godde [et al.] // *Physical Review B*. — 2016. — Vol. 94, no. 16. — P. 165301.
154. *Moody, G.* Exciton dynamics in monolayer transition metal dichalcogenides [Invited] / G. Moody, J. Schaibley, X. Xu // *JOSA B*. — 2016. — Vol. 33, no. 7. — P. C39–C49.
155. *Belykh, V. V.* Heating by exciton and biexciton recombination in GaAs/AlGaAs quantum wells / V. V. Belykh, M. V. Kochiev // *Physical Review B*. — 2015. — Vol. 92, no. 4. — P. 045307.
156. Momentum-Dark Intervalley Exciton in Monolayer Tungsten Diselenide Brightened via Chiral Phonon / Z. Li [et al.] // *ACS Nano*. — 2019. — Vol. 13, no. 12. — P. 14107–14113.
157. Distinctive Signatures of the Spin- and Momentum-Forbidden Dark Exciton States in the Photoluminescence of Strained  $\text{WSe}_2$  Monolayers under Thermalization / G.-H. Peng [et al.] // *Nano Letters*. — 2019. — Vol. 19, no. 4. — P. 2299–2312.

## Список рисунков

1.1	Методы получения атомарно тонких слоев ДХПМ . . . . .	12
1.2	Метод механического отщепления . . . . .	14
1.3	Метод CVD роста . . . . .	16
1.4	Кристаллическая структура ДХПМ . . . . .	19
1.5	Зона Бриллюэна, зонная диаграмма и правила отбора для монослоев ДХПМ . . . . .	21
1.6	2D экситоны . . . . .	25
1.7	Определение энергии связи экситона через спектры отражения . . . . .	27
1.8	Экситонная ФЛ в монослоях ДХПМ . . . . .	29
1.9	Детектирование темных экситонов . . . . .	32
1.10	Динамика экситонов в монослоях ДХПМ . . . . .	35
1.11	Пространственное распространение экситонов в монослоях ДХПМ . . . . .	38
1.12	Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры на основе монослоев ДХПМ . . . . .	41
2.1	Монослой WSe <sub>2</sub> . . . . .	44
2.2	Этапы процесса сухого переноса . . . . .	45
2.3	Оптическое изображение гетероструктуры h-BN/WSe <sub>2</sub> /h-BN . . . . .	46
2.4	Монослой MoS <sub>2</sub> . . . . .	48
2.5	Схема установки для измерения стационарной микро ФЛ . . . . .	50
2.6	Схема установки для измерения разрешенной по времени микро ФЛ . . . . .	51
2.7	Схема работы стрик-камеры . . . . .	52
3.1	Спектры ФЛ монослоя MoS <sub>2</sub> при различных температурах . . . . .	55
3.2	Температурная зависимость параметров линий ФЛ свободных А-экситонов и связанных L-экситонов . . . . .	56
3.3	Спектры ФЛ монослоя MoS <sub>2</sub> при различных уровнях возбуждения . . . . .	57
3.4	Зависимость параметров ФЛ свободных А-экситонов и связанных L-экситонов от мощности возбуждения . . . . .	58
3.5	Отсутствие деградации монослоя MoS <sub>2</sub> при высоком уровне возбуждения . . . . .	59
3.6	Динамика ФЛ монослоя MoS <sub>2</sub> на разных временных интервалах . . . . .	60
3.7	Зависимость динамики ФЛ свободных А-экситонов от температуры . . . . .	61
3.8	Зависимость динамики ФЛ свободных А-экситонов от энергии возбуждающего импульса . . . . .	62

3.9	Пространственно-временная динамика свободных А-экситонов . . . . .	64
3.10	Пространственно-временная динамика связанных L-экситонов . . . . .	65
4.1	Спектры ФЛ монослоев WSe <sub>2</sub> . . . . .	70
4.2	Динамика ФЛ монослоев WSe <sub>2</sub> . . . . .	72
4.3	Проверка гипотезы бимолекулярной рекомбинации в монослоях WSe <sub>2</sub>	74
4.4	Зависимость эффективного времени динамики ФЛ $t_0$ от энергии излучения . . . . .	76
4.5	Схематическое изображение экситонов в локализирующем потенциале различной протяженности . . . . .	78
4.6	Диффузия экситонов в монослое WSe <sub>2</sub> . . . . .	81
4.7	Сравнение спектров ФЛ гетероструктуры h-BN/WSe <sub>2</sub> /h-BN и монослоя WSe <sub>2</sub> при различных температурах . . . . .	83
4.8	Спектры ФЛ гетероструктуры h-BN/WSe <sub>2</sub> /h-BN при различных температурах . . . . .	84
4.9	Сравнение динамик ФЛ гетероструктуры h-BN/WSe <sub>2</sub> /h-BN и монослоя WSe <sub>2</sub> при различных температурах . . . . .	85