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

На правах рукописи

## Акмаев Марк Александрович

# Экситонная динамика в монослоях дихалькогенидов переходных металлов

Специальность 1.3.8 — Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте имени П. Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН).

Научный руководитель: доктор физико-математических наук

Белых Василий Валерьевич

Официальные оппоненты: Семина Марина Александровна,

доктор физико-математических наук,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт

им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,

ведущий научный сотрудник

Смирнов Александр Михайлович,

доктор физико-математических наук,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет

им. М. В. Ломоносова,

старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное обра-

зовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится 05 июня 2023 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.1.262.01 на базе Физического института им. П. Н. Лебедева Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53.

C диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН, а также на сайте института www.lebedev.ru.

Автореферат разослан "	·,		2023	года.
------------------------	----	--	------	-------

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.262.01, доктор физико-математических наук

## Общая характеристика работы

#### 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 – MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub>) 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 приковывают 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], биэкситон [11], электронно-дырочная плазма и электронно-дырочная жидкость [12], межслоевой экситон [13] (в случае ван-дерваальсовых 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 MoS<sub>2</sub> и WSe<sub>2</sub>.

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

1. Получение и характеризация 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  $MoS_2$ , 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  $MoS_2$  исследована пространственно-временная динамика связанных экситонных состояний, которые имеют большое время жизни ( $\sim 1$  мкс) 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 WSe<sub>2</sub> не связана с процессами бимолекулярной рекомбинации.
- Неэкспоненциальная динамика ФЛ монослоев WSe<sub>2</sub> 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 WSe<sub>2</sub> 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  $MoS_2$  и  $WSe_2$  на кремниевой подложке доминируют локализованные экситонные состояния, которые характеризуются долгоживущей неэкспоненциальной временной динамикой.
- Распространение свободных экситонов в монослоях MoS<sub>2</sub> при комнатной температуре имеет диффузионный характер, с коэффициентом диффузии в диапазоне 20–40 см<sup>2</sup>/с, который увеличивается при увеличении мощности.
- 3. Динамика фотолюминесценции связанных экситонов в монослоях  $MoS_2$  при низких температурах характеризуется длительным (до  $\sim 1$  мкс) неэкспоненциальным характером затухания и имеет субдиффузионный характер пространственного распространения на расстояния в несколько десятков микрон.
- Долгоживущая неэкспоненциальная временная динамика фотолюминесценции в монослоях WSe<sub>2</sub> 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 WSe<sub>2</sub> при комнатной температуре, с коэффициентом диффузии в диапазоне 10–50 см<sup>2</sup>/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 "Нанофизика 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 "Нанофизика 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 "Нанофизика и наноэлектроника". 14–17 марта 2022, Нижний Новгород.

<u>Личный вклад.</u> 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 в публикации [A2] принадлежат научному коллективу из центра "Высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов" им. В. Л. Гинзбурга, ФИАН.

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

## Основное содержание работы

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационного исследования, формулируется цель и ставятся задачи исследования, излагаются научная новизна и практическая значимость диссертационной работы. Также во введении представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится литературный обзор по теме диссертационного исследования. В начале главы кратко описываются атомарно тонкие ван-дер-ваальсовы материалы и приводятся основные свойства монослоев ДХПМ [4; 7]. В разделе 1.1 приводятся основные методы получения монослоев ДХПМ [23], среди которых подробно описываются методы механического отщепления и химического осаждения из газовой фазы (CVD). В разделе 1.2 описывается кристаллическая структура, зонная диаграмма монослоев ДХПМ и связанные с этим эффекты [5; 7]. В разделе 1.3 приводится информация об экситонной физике в монослоях ДХПМ [4; 14]. При этом делается упор на экситонных эффектах, вызванных двумерностью системы, оптических свойствах экситонов, динамике и пространственном распространении экситонов. Также описываются различные экситонные компоненты [6]. В последнем разделе 1.4 кратко приводится обзор гетероструктур на основе монослоев ДХПМ [13].

Во второй главе описываются исследуемые образцы, способы их получения и методы исследования. В качестве исследуемых образцов выступали монослои  $WSe_2$ ,  $MoS_2$  и монослой  $WSe_2$ , заключенный между слоями гексагонального нитрида бора (h-BN). В разделе 2.1.1 описывается получение монослоев  $WSe_2$  с помощью метода механического отщепления от объемного материала [A1]. Для этого объемные кристаллы  $WSe_2$  расщеплялись с помощью скотча и переносились на подложку  $Si/SiO_2$ . В результате этого на подложке оставалось множество чешуек различной толщины, среди которых производился поиск монослойных чешуек. Первоначальный поиск монослоев осуществлялся с помощью оптического

микроскопа по цвету, после чего кандидаты в монослои исследовалась с помощью атомно-силовой микроскопии (ACM), по результатам которой толщина монослоев составила  $\sim 1$  нм. Окончательное подтверждение наличия монослоя осуществлялось с помощью стационарной  $\Phi \Pi$ , что будет описано далее. Латеральный размер полученных монослоев составлял примерно  $\sim 3-5$  мкм. На рис. 1 (а) показано оптическое изображение монослоя  $WSe_2$ .

В разделе 2.1.2 описывается заключение монослоя  $WSe_2$  между слоями h-BN, то есть сборка гетероструктуры h-BN/ $WSe_2$ /h-BN [A2]. Для этого предварительно были получены монослой  $WSe_2$  и атомарно тонкие слои h-BN с помощью механического отщепления. Сборка гетероструктуры осуществлялась с помощью метода сухого переноса. На рис. 1 (b) показано оптическое изображение полученной гетероструктуры.

В разделе 2.1.3 описывается процесс выращивания монослоев  $MoS_2$  с помощью CVD метода [24]. На рис. 1 (с) показано оптическое изображение образца на границе роста монослоя. На подложке находится монослой  $MoS_2$  в виде отдельных островов размерами в несколько десятков микрон, которые затем формируют в правой части изображения непрерывную монослойную пленку, размеры которой достигают нескольких миллиметров. Наличие монослоя  $MoS_2$  подтверждалось с помощью ACM и рамановской спектроскопии [24].

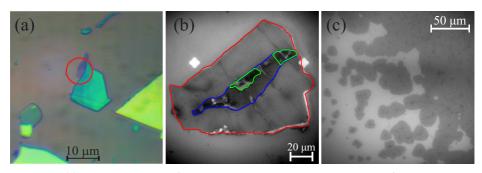


Рис. 1-(a) Оптическое изображение монослоя WSe $_2$ , который обведен красной окружностью (b) Оптическое изображение гетероструктуры h-BN/WSe $_2$ /h-BN. Красным цветом выделен нижний слой h-BN, синим—верхний слой h-BN, а зеленым—области с монослоем WSe $_2$ . (c) Оптическое изображение монослоя  $MoS_2$ .

В разделе 2.2 описываются методики изучения образцов. В качестве основных методик измерений применялись стационарная и разрешенная по времени спектроскопия микро  $\Phi$ Л в широком диапазоне температур и мощностей возбуждения. Для достижения температур ниже комнатной использовался продувной гелиевый криостат, в котором в вакууме на хладопроводе находился образец. Для получения высокого пространственного разрешения использовалась конфокальная схема возбуждения с микрообъективом ( $50\times$ ), который использовался как для

фокусировки лазерного возбуждения, так и для сбора излучения ФЛ, как показано на рис. 2. 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. 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. При исследовании стационарной микро ФЛ для возбуждения образца использовалось непрерывное лазерное излучение (457 нм) от полупроводникового лазера. Для регистрации ФЛ использовался спектрометр, сопряженный с охлаждаемой жидким азотом кремниевой матрицей на основе прибора с зарядовой связью. Спектральное разрешение достигало 0.5 мэВ. Для исследования разрешенной по времени ФЛ образец возбуждался второй гармоникой (400 нм) излучения от импульсного титан-сапфирового лазера с частотой повторения импульсов 76 МГц и длительностью импульса 2 пс. Для регистрации использовалась стрик-камера фирмы Hamamatsu Photonics с временным разрешением до 3 пс, которая была сопряжена со спектрометром. 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. Для исследования временной динамики ФЛ в широком временном диапазоне (до 1 мкс) частота повторения лазерных импульсов уменьшалась с помощью селектора импульсов вплоть до 0.76 МГц, а стрик-камера работала с модулем одиночной развертки, позволяющим варьировать временной диапазон измерений в широких пределах. На рис. 2 показана схема для измерения разрешенной по времени микро ФЛ.

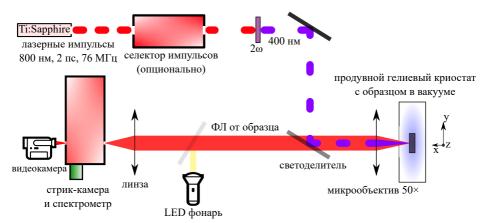


Рис. 2 — Схема установки для измерения разрешенной по времени микро ФЛ.

Третья глава посвящена исследованию пространственно-временной динамики свободных и связанных экситонов в монослоях МоS<sub>2</sub> [А3]. В разделе 3.1 описываются результаты исследования монослоя MoS<sub>2</sub> с помощью стационарной ФЛ. При комнатной температуре в спектрах монослоя  $MoS_2$ , выращенного CVD методом, наблюдается линия свободного А-экситона (рис. 3 (a)), положение которой (~ 1.830 эВ) совпадает с литературными данными [25]. При низких температурах появляется широкая низкоэнергетическая линия, которая приписывается излучению связанных экситонов [8; 21] (рис. 3 (а)). На рис. 3 данная линия обозначена как L-экситон и имеет энергетическое положение  $\sim 1.725 \pm 0.015~{
m 3B}$ и ширину  $\sim 120$  мэВ при гелиевой температуре (5 К). При низких температурах (< 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 [26], 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  $\Phi$ Л 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.

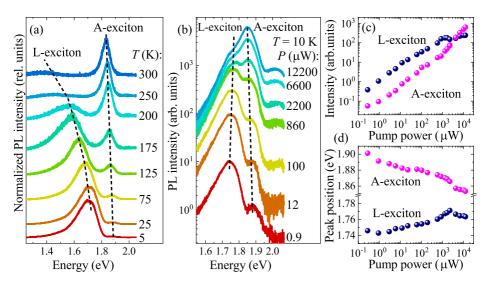


Рис. 3 — (а) Спектры ФЛ монослоя  $MoS_2$  при различных температурах. Спектры ФЛ нормированы на максимум интенсивности. P=30 мкВт. (b) Спектры ФЛ монослоя  $MoS_2$  при различных уровнях возбуждения при T=10 К. (c) Зависимость интенсивности ФЛ А-экситона и L-экситона от мощности накачки. (d) Зависимость энергетического положения А-экситона и L-экситона от мощности.

При увеличении температуры от гелиевой (5 K) до комнатной (300 K) линия L-экситонов испытывает сильный красный сдвиг (до 300 мэВ) по сравнению с линией A-экситонов (рис. 3 (а)), в результате чего энергетическая разница между A-экситоном и L-экситоном увеличивается со 170 мэВ до 450 мэВ при увеличении температуры от 5 до 300 К. Красный сдвиг экситонных линий ФЛ в первую очередь обусловлен температурным уменьшением ширины запрещенной зоны полупроводников. Более сильный красный сдвиг линии L-экситонов может быть вызван термической активацией локализованных экситонов с их последующим захватом в более глубокие ловушки. Также при увеличении температуры до 300 К экспоненциально увеличивается отношение интенсивности A-экситона к интенсивности L-экситона более чем на 2 порядка, 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 [26].

На рис. 3 (b) 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 (с)). 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. При увеличении мощности возбуждения линия А-экситона испытывает красный сдвиг (рис. 3 (d)), что может быть вызвано эффектами взаимодействия экситонов и локальным перегревом. С другой стороны, линия L-экситона испытывает синий сдвиг (рис. 3 (d)), 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.

Приведенные выше факты, а именно зависимости L-экситона от температуры (рис. 3 (а)) и мощности (рис. 3 (b)–(d)), указывают на то, что линия L-экситонов действительно вызвана рекомбинацией связанных экситонов, которые могут локализоваться на дефектах или примесях [8; 20].

В разделе 3.2 описываются результаты исследования динамики ФЛ свободных и связанных экситонов в монослоях  $MoS_2$ . Динамика ФЛ монослоя  $MoS_2$  характеризуется двумя временными масштабами: первый — до 100 пс, а второй — до 1 мкс (рис. 4). В интервале примерно до 100 пс доминирует динамика ФЛ от свободных А-экситонов (рис. 4 (a)), после чего они перестают вносить вклад в общую динамику ФЛ, тогда как динамика ФЛ L-экситонов наблюдается на масштабе

до 1 мкс (рис. 4 (b)). Динамика ФЛ линии свободных А-экситонов имеет две компоненты: быструю, время жизни которой меньше 3 пс, и медленную, с временем жизни порядка нескольких десятков пикосекунд (рис. 4 (а)). Скорее всего, быстрая компонента соответствует собственному радиационному затуханию экситонов  $au_0$  внутри светового конуса, 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 (а)), поэтому данная медленная компонента не может соответствовать излучению связанных L-экситонов. При увеличении температуры динамика ФЛ А-экситонов замедляется из-за уменьшения амплитуды быстрой компоненты относительно медленной компоненты, что может быть вызвано уменьшением доли экситонов внутри светового конуса при увеличении температуры [27]. Аналогичное уменьшение амплитуды медленной компоненты наблюдается и в экспериментах с исследуемыми монослоями WSe<sub>2</sub> (рис. 6 (b)). При комнатной температуре при увеличении мощности накачки динамика ФЛ ускоряется за счет увеличения амплитуды быстрой компоненты, что может быть вызвано эффектом экситон-экситонной аннигиляции [17; 18].

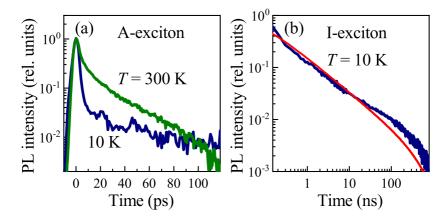


Рис. 4-(a) Динамика ФЛ свободного А-экситона при высокой и низкой температурах на коротком временном интервале. (b) Динамика ФЛ связанного L-экситона на широком временном интервале. Красная кривая — теоретический расчет.  $T=10~{\rm K}.$ 

В отличие от относительно быстрой динамики ФЛ свободных А-экситонов, динамика ФЛ связанных L-экситонов довольно медленная и наблюдается на временном интервале до 1 мкс (рис. 4 (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 [28].

В разделе 3.3 приводятся результаты исследования динамики пространственного распространения свободных и связанных экситонов в монослоях  $MoS_2$ . Стрик-камера позволяет прямое наблюдение пространственного распространения экситонов в зависимости от времени путем регистрации пространственно-временных профилей  $\Phi \Pi$  (рис. 5 (a), (c) и (d)).

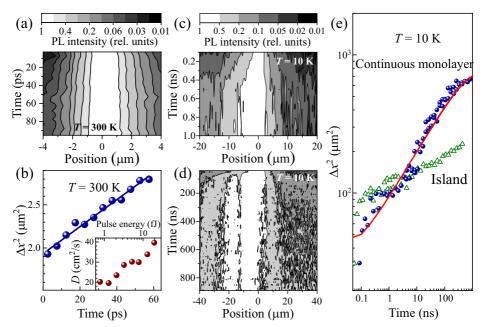


Рис. 5 — (а), (c), (d) Пространственно-временные профили динамики ФЛ (а) свободных А-экситонов при 300 K, (c), (d) связанных L-экситонов при 10 K на разных временных интервалах. Пространственные профили в каждый момент времени нормированы на максимум интенсивности. (b) Квадрат ширины пространственного распределения ФЛ  $\Delta x^2(t)$  как функция от времени для свободных А-экситонов при 300 K и энергии импульса 13 фДж. Вставка показывает зависимость коэффициента диффузии D от мощности. (e) Квадрат ширины пространственного распределения ФЛ  $\Delta x^2(t)$  как функция от времени для L-экситонов при 10 K. Пустые треугольники соответствуют динамике экситонов, ограниченных монослойным островком. Красная линия — результат теоретического расчета.

На рис. 5 (а) 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 рис. 5 (b). Значение  $\Delta x^2(t)$  получено из аппроксимации пространственных профилей распределения ФЛ функцией Гаусса  $\sim \exp\left(\frac{(x-x_0)^2}{\Delta x^2(t)}\right)$ .

Зависимость  $\Delta x^2(t)$  от времени является линейной  $\Delta x^2(t) = \Delta x_0^2 + 4Dt$ , что указывает на диффузионный характер [14] распространения свободных A-экситонов с коэффициентом диффузии D, который увеличивается от  $\sim$  20 см²/с до  $\sim$  40 см²/с при увеличении мощности накачки от 0.8 фДж до 20 фДж (вставка на рис. 5 (b)). Эффект увеличения коэффициента диффузии с мощностью накачки также наблюдался и в других монослоях ДХПМ [14; 18] и описывался как результат экситон-экситонной аннигиляции [18]. При низких температурах диффузия свободных A-экситонов подавлена и с трудом поддается регистрации из-за короткого времени жизни.

Так как при низких температурах начинает доминировать ФЛ от связанных экситонов, которая наблюдается на временах вплоть до 1 мкс, то можно проследить за пространственным распространением 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 рис. 5 (c) и (d) показаны пространственно-временные профили ФЛ связанных L-экситонов на коротком временном интервале (1 нс) и на длинном (1 мкс) при T=10 К. На рис. 5 (е) 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). 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.

В разделе 3.4 описывается теоретическая модель субдиффузионного распространения связанных экситонов в монослоях  $MoS_2$ , которая основана на учете взаимодействия диффузии и экситон-экситонной аннигиляции (оже-рекомбинации) [18], и которая хорошо согласуется с экспериментальными данными. Результаты расчета на основе модели приведены на рис. 4 (b) и 5 (e) красными кривыми.

Четвертая глава посвящена описанию неэкспоненциальной динамики ФЛ неоднородного экситонного ансамбля в монослоях WSe<sub>2</sub> [A1]. В разделе 4.1 описывается характеризация монослоя WSe<sub>2</sub>, полученного методом механического отщепления, с помощью исследования стационарной микро ФЛ. На рис. 6 (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 [26]. Ширина экситонной линии при комнатной температуре составляет примерно  $\sim 80$  мэВ, что является характерным значением для отщепленных монослоев, которые находятся непосредственно на подложке [26]. Так как исследуемые монослои WSe<sub>2</sub> находятся непосредственно на подложке Si/SiO<sub>2</sub> и не заключены в 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 [26], 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. При увеличении температуры наблюдается красный сдвиг линии ФЛ из-за уменьшения ширины запрещенной зоны полупроводника и уширение линии ФЛ из-за экситон-фононного рассеяния [26].

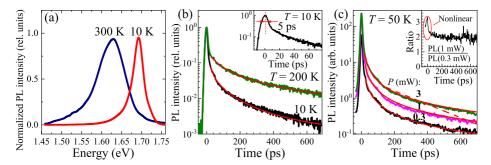


Рис. 6 — (а) Спектры ФЛ монослоев WSe2 при высокой (300 K) и низкой (10 K) температурах. Спектры ФЛ нормированы на максимум интенсивности. (b) Динамика ФЛ монослоев WSe2. Мощность возбуждения P=1 мВт. Красные кривые — теоретический расчет в соответствии с ур. (5). Во вставке показан начальный участок динамики. Зависимости нормированы на максимум интенсивности. (c) Динамика ФЛ при различных мощностях возбуждения. T=50 К. Красные сплошные кривые — аппроксимация обратной временной зависимостью. Пунктирная линия — аппроксимация двойной экспоненциальной функцией. Во вставке показана временная зависимость отношения интенсивностей при P=1 мВт и 0.3 мВт.

В разделе 4.2 представлены результаты исследования динамики ФЛ в монослоях WSe<sub>2</sub>. На рис. 6 (b) представлена динамика излучения монослоя WSe<sub>2</sub> при температурах 10 и 200 К. Динамика является неэкспоненциальной, с ярко выраженным быстрым участком, после которого скорость затухания уменьшается. Более подробно начальный участок динамики представлен во вставке на рис. 6 (b). Самая быстрая компонента динамики характеризуется временем затухания менее 5 пс и связана, по-видимому, с собственным радиационным затуханием экситонов [15]. Вклад быстрой компоненты увеличивается при понижении температуры кинетика затухания ускоряется, что согласуется с температурными зависимостями быстрой компоненты динамики ФЛ монослоев MoS<sub>2</sub> (рис. 4 (a)). Динамика излучения при различных мощностях возбуждения представлена на рис. 6 (с). 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 рис. 6 (с) 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  $\Phi$ Л как при низкой (рис. 7 (a)), так и при высокой температуре.

Обратная зависимость интенсивности от времени  $I(t) \sim 1/(t+t_0)$  в монослоях ДХПМ [17] часто объясняется бимолекулярным процессом, требующим участия двух экситонов при рекомбинации, например, экситон-экситонной аннигиляцией. Проверка данной гипотезы проводится в **разделе 4.3**. Динамика концентрации экситонов n при бимолекулярной рекомбинации описывается уравнением

$$\frac{dn}{dt} = -Cn^2 - \frac{n}{\tau}. (1)$$

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:

$$n(t) = [(C\tau + 1/n_0)\exp(t/\tau) - C\tau]^{-1},$$
(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  $n(t)=(C\tau+1/n_0)^{-1}\exp(-t/\tau)$ . 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. 6 (c)) 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 о бимолекулярной рекомбинации.

Из аппроксимаций экспериментальных кривых обратной временной зависимостью можно определить ожидаемый коэффициент бимолекулярной рекомбинации  $C=-(dn/dt)/n^2$ . Обнаружено, что при увеличении мощности:  $C\sim 1/P$ , что противоречит гипотезе о бимолекулярной рекомбинации, так как увеличение мощности возбуждения эквивалентно увеличению начальной концентрации и не должно сопровождаться существенным изменением коэффициента C. На рис. 7 (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.

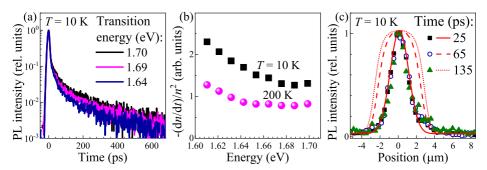


Рис. 7 — (а) Динамика ФЛ при различных энергиях оптического перехода при  $T=10~\rm K$ . Зависимости нормированы на максимум интенсивности. (b) Зависимость ожидаемого коэффициента бимолекулярной рекомбинации от энергии излучения при температурах  $10~\rm u$   $200~\rm K$ . (c) Профили пятна ФЛ в различные моменты времени после импульса возбуждения, нормированные на максимальное значение: измерения (символы) и расчет (линии) при  $T=10~\rm K$ .

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. Измеренные и рассчитанные пространственные распределения ФЛ, нормированные на максимум, в различные моменты времени показаны на рис. 7 (с). 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.

В разделе 4.4 представлена линейная модель неэкспоненциальной динамики ФЛ. 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,

$$I(t) = \int_0^\infty \frac{n_0(\tau)}{\tau} \exp(-t/\tau) d\tau, \tag{3}$$

где  $n_0(\tau)d\tau$  — концентрация экситонов в момент времени t=0 в состояниях, характеризующихся временем затухания  $\tau$  в интервале  $d\tau$ .

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  $|k| < \omega/c$  [4], где  $\omega$  — частота

светового кванта, c — скорость света, 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  $\sim k_{\rm B}T$ , а время затухания полной экситонной концентрации может быть оценено как  $au \sim au_0 k_{\rm B} T/(\hbar^2 \omega^2/2mc^2) \gg au_0$  [27], где  $m \approx 0.8 m_0$  — масса экситона [4],  $m_0$  — масса свободного электрона,  $k_{\rm B}$  — постоянная Больцмана. Это объясняет достаточно длинную динамику ФЛ и увеличение собственного радиационного времени затухания ФЛ с увеличением температуры. В случае неинкапсулированного монослоя WSe2 на подложке Si/SiO2 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. 8). 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  $E \sim \hbar^2/2mL^2 \sim (\tau/\tau_0)(\hbar\omega)^2/2mc^2$ . Таким образом, для неоднородной системы, в предположении, что неоднородность связана с разбросом размеров локализующего потенциала, характерное время рекомбинации экситона составит:

$$\tau/\tau_0 \sim \alpha E,$$
 (4)

где  $\alpha=2mc^2/(\hbar\omega)^2\approx 400~{\rm MpB^{-1}}$ . Учет не только разброса размера локализующего потенциала, но и разброса его глубины приведет к разбросу значений  $\tau$ , однако не изменит общей тенденции соотношения (4). На рис. 8 показано схематическое изображение экситонов в локализующем потенциале различной протяженности, то есть ситуация, описанная выше. Стоит отметить, что увеличение характерного времени затухания  $\Phi\Pi$  с увеличением энергии излучающих состояний подтверждается экспериментальными данными (рис. 7 (a)).

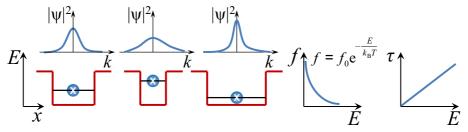


Рис. 8 — Схема экситонов в локализующем потенциале различной протяженности. При уменьшении протяженности потенциала возрастает энергия экситона, ширина импульсного распределения (верхняя часть рисунка) и время излучательной рекомбинации  $\tau$ , но уменьшается заселенность таких состояний f.

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

$$I(t) = \int_0^\infty \frac{f_0}{\tau} \exp\left(-\frac{E}{k_{\rm B}T}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) g(E) dE =$$

$$= A \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\tau}{\alpha \tau_0 k_{\rm B}T} - \frac{t}{\tau}\right) \frac{d\tau}{\tau}, \tag{5}$$

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,  $A=f_0g/\alpha\tau_0$ . На рис. 6 (b) красными линиями показан результат расчета интенсивности в соответствии с ур. (5), который хорошо совпадает с экспериментальными данными. 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.

В разделе 4.5 описываются результаты исследования диффузии экситонов в монослоях WSe<sub>2</sub> (рис. 9). Как было показано выше, при низкой температуре не наблюдается диффузия экситонов (рис. 7 (с)), однако при комнатной температуре удается зарегистрировать пространственное распространение экситонов. Это становится возможным из-за увеличения времени жизни экситонов при повышении температуры (рис. 6 (b)). К тому же при комнатной температуре происходит делокализация экситонов, то есть экситоны становятся свободными. Вследствие делокализации экситонов увеличивается скорость пространственного распространения.

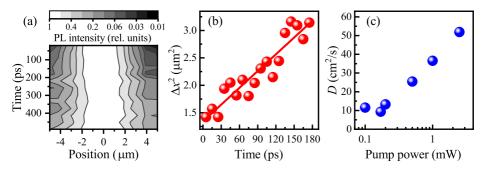


Рис. 9 — (а) Пространственно-временные профили динамики ФЛ при  $T=300~{\rm K}$ . Пространственные профили в каждый момент времени нормированы на максимум интенсивности. (b) Квадрат ширины пространственного распределения ФЛ  $\Delta x^2(t)$  как функция от времени для экситонов в монослое WSe $_2$  при  $T=300~{\rm K}$  и  $P=0.5~{\rm MBT}$ . (c) Зависимость коэффициента диффузии D от мощности.

На рис. 9 (а) показано пространственно-временное распределение ФЛ экситонов при температуре 300 К. Определение значения  $\Delta x(t)$ , которое соответствует ширине пространственного распределения, происходило так же, как и в случае исследования пространственного распространения экситонов в монослоях  $\text{MoS}_2$ , что было описано выше. На рис. 9 (b) показана зависимость  $\Delta x^2(t)$  от времени для динамики ФЛ экситонов в монослое WSe2 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  $25 \pm 5$  см²/с. Коэффициент диффузии увеличивается от  $\sim 10$  см²/с до  $\sim 50$  см²/с при увеличении мощности накачки от 0.1 мВт до 2.5 мВт (рис. 9 (c)). Эффект увеличения коэффициента диффузии с мощностью накачки также наблюдается в монослое  $\text{MoS}_2$ , результаты изучения которого описаны выше.

В разделе 4.6 приводится сравнение ФЛ гетероструктуры h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN и монослоев WSe<sub>2</sub> (опубликовано частично в [A2]). 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. Идея заключения атомарно тонких слоев между слоями h-BN связана с тем, что h-BN уменьшает влияние окружения, в особенности подложки [26]. На рис. 10 (а) и (b) показано сравнение стационарных спектров ФЛ гетероструктуры h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN и монослоя WSe<sub>2</sub> при температурах 10 К и 300 К. При заключении монослоев ДХПМ в h-BN уменьшается влияние неоднородностей и, как следствие этого, уменьшается величина неоднородного уширения, что приводит к сужению линий [26] 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. 10 (а)), тогда как при высокой температуре наблюдается одна экситон/трионная линия (рис. 10 (b)). В монослое WSe<sub>2</sub> наблюдается только экситон/трионная линия, причем сложно сказать, какой вклад вносят экситоны, а какой трионы.

Для получения информации о ширине линий спектры ФЛ были аппроксимированы распределением Фойгта, чтобы учесть как однородное, так и неоднородное уширение. На рис. 10 (а) пунктирными кривыми показаны отдельные пики аппроксимации распределением Фойгта. При комнатной температуре наблюдается сужение линии ФЛ практически в 2 раза ( $\sim$  80 мэВ для незаключенного монослоя WSe2 и  $\sim$  47 мэВ для заключенного в h-вN монослоя WSe2.) Для экситонной линии в гетероструктуре h-вN/WSe2/h-вN наблюдается синий сдвиг по сравнению с монослоем WSe2. Это может быть вызвано изменением диэлектрического окружения вокруг монослоя WSe2 [26] и уменьшением механических напряжений. В гетероструктуре h-вN/WSe2/h-вN при увеличении температуры уменьшается интенсивность ФЛ трионов относительно экситонов, что может быть вызвано как диссоциацией трионов при увеличении температуры, так и тем, что основное состояние экситона в монослое WSe2 темное [9] и при увеличении температуры должна увеличении интенсивность ФЛ экситона [9]. 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>.

Так как в гетероструктуре h-BN/WSe $_2$ /h-BN спектрально разрешаются экситон и трион, то возможно изучить их динамику независимо друг от друга. На рис. 10 (c) показана экситонная и трионная динамика ФЛ в гетероструктуре h-BN/WSe $_2$ /h-BN (зеленая и синяя кривые соответственно) и суммарная экситон/трионная динамика ФЛ в монослое WSe $_2$  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, такой же характер затухания имеет и динамика ФЛ монослоя WSe $_2$ , которая показана на рис. 10 (c) черной кривой. На рис. 10 (c) красной пунктирной линией показана аппроксимация обратной временной зависимостью динамики ФЛ экситона как в монослое WSe $_2$ , так и в гетероструктуре h-BN/WSe $_2$ /h-BN.

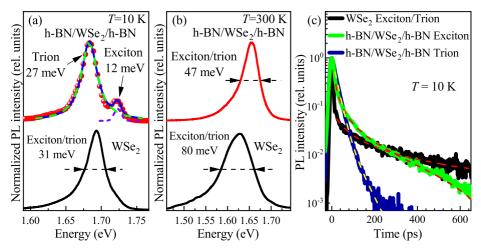


Рис. 10-(a), (b) Сравнение спектров ФЛ гетероструктуры h-BN/WSe<sub>2</sub>/h-BN (верхние красные кривые) и монослоя WSe<sub>2</sub> (нижние черные кривые) при различных температурах: (a)  $T=10~{\rm K}$ , (b)  $T=300~{\rm K}$ . Сплошной синей кривой показан результат аппроксимации распределением Фойгта с двумя максимумами (пунктирные кривые). (c) 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 температуре  $T=10~{\rm K}$ . Красные пунктирные линии — аппроксимация обратной временной зависимостью. Желтая пунктирная линия — аппроксимация двойной экспоненциальной функцией.  $P=300~{\rm mkBr}$ . Все зависимости нормированы на максимум интенсивности.

В то же время динамика трионов (рис. 10 (с) синяя кривая) кардинально отличается от динамики экситонов. Затухание ФЛ трионов имеет экспоненциальный характер с временем затухания ~ 20 пс. При увеличении температуры различия в динамике как экситонов и трионов в гетероструктуре h-BN/WSe₂/h-BN, так и суммарной экситон/трионной динамики в монослое WSe₂ становятся малозаметными. Динамика ФЛ во всех этих случаях является неэкспоненциальной с примерно равными временами затухания. Сравнивая вышеописанные динамики ФЛ трионов и экситонов в гетероструктуре h-BN/WSe₂/h-BN и характер их затухания, можно сделать вывод, что несмотря на то, что в монослое WSe₂ на кремниевой подложке не удается спектрально разделить излучение экситонов и трионов, основной вклад в динамику ФЛ на больших временах (≥ 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 линейная модель неэкспоненциальной динамики ФЛ справедлива для результатов, полученных в монослоях WSe₂.

В заключении приведены основные результаты работы.

#### Заключение

В ходе диссертационной работы исследовались свободные и локализованные состояния в монослоях  $MoS_2$  и  $WSe_2$ . Главный результат работы заключается в том, что локализованные экситонные состояния доминируют в низкотемпературной  $\Phi$ Л монослоев  $MoS_2$  и  $WSe_2$  на кремниевой подложке. При этом данные состояния характеризуются долгоживущей неэкспоненциальной временной динамикой. Помимо этого можно выделить следующие основные результаты диссертационной работы:

- 1. В монослоях MoS<sub>2</sub>, 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 MoS<sub>2</sub>, и показано, что при увеличении мощности возбуждения коэффициент диффузии увеличивается от 20 до 40 см<sup>2</sup>/с.
- 2. При низкой температуре в монослоях  $MoS_2$  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.
- В отщепленных монослоях WSe<sub>2</sub> впервые показано, что, вопреки распространенному представлению, неэкспоненциальная долгоживущая динамика ФЛ экситонов не связана с процессами бимолекулярной рекомбинации.

- 4. При низких температурах в монослоях WSe<sub>2</sub> наблюдается ФЛ от локализованных состояний. Неэкспоненциальная динамика ФЛ монослоев WSe<sub>2</sub> 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 WSe<sub>2</sub> 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  $WSe_2$ , заключенном между слоями h-BN, наблюдается сужение линий  $\Phi \Pi$ , в результате чего удается спектрально разделить линии  $\Phi \Pi$  от трионов и экситонов. При этом наблюдается кардинальное отличие динамики  $\Phi \Pi$  трионной линии от динамики  $\Phi \Pi$  экситонной линии. Динамика  $\Phi \Pi$  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  $WSe_2$ . Остается открытым вопрос о том, является ли оптический переход связанных состояний в монослоях  $MoS_2$  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.

## Публикации автора по теме диссертации

#### Статьи в рецензируемых изданиях

- А1. 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<sub>2</sub> monolayer / M. A. Akmaev, M. M. Glazov, M. V. Kochiev, P. V. Vinokurov, S. A. Smagulova, V. V. Belykh // Applied Physics Letters. 2021. Vol. 119, no. 11. P. 113102.

## Тезисы докладов в сборниках трудов конференций

- В1. 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 наноэлектроника". Т. 2. Нижний Новгород, 2020. С. 615—616.
- B2. Exciton dynamics in MOCVD-grown monolayer MoS<sub>2</sub> / M. A. Akmaev, M. V. Kochiev, P. V. Vinokurov, S. A. Smagulova, P. V. Fedotov, E. D. Obraztsova, V. V. Belykh // 28th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology". Minsk, Republic of Belarus, 2020. P. 156—157.
- ВЗ. Неоднородная динамика фотолюминесценции монослоев WSe<sub>2</sub> / М. А. Акмаев, М. В. Кочиев, А. И. Дулебо, М. В. Пугачев, А. Ю. Кунцевич, В. В. Белых // Труды XXV Международного симпозиума "Нанофизика и наноэлектроника". 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.
- Вб. Пространственно-временная динамика свободных и связанных экситонов в монослоях MoS<sub>2</sub> / M. A. Акмаев, М. М. Глазов, М. В. Кочиев, П. Винокуров, С. Смагулова, В. В. Белых // Труды XXVI Международного симпозиума "Нанофизика 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  $MoS_2$  / 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.

- 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.
- 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  $WSe_2$  / Y. You [et al.] // Nature Physics. -2015. Vol. 11, no. 6. P. 477-481.
- 12. Room-Temperature Electron–Hole Liquid in Monolayer  $MoS_2$  / 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.
- Exciton optics, dynamics, and transport in atomically thin semiconductors / R. Perea-Causin [et al.] // APL Materials. — 2022. — Vol. 10, no. 10. — P. 100701.
- 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  $MoS_2$  / 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. 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.
- 24. Исследование свойств двумерных пленок  $MoS_2$  и  $WS_2$ , синтезированных химическим газофазным методом / С. Смагулова [и др.] // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54, № 4. С. 376.
- 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.
- 26. 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.
- 27. *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.
- 28. Well separated trion and neutral excitons on superacid treated  $MoS_2$  monolayers / F. Cadiz [et al.] // Applied Physics Letters. -2016. Vol. 108, no. 25. P. 251106.