

К. Шварц<sup>1</sup>, А. Даулетбекова<sup>2</sup>, М. Сорокин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Центр по изучению тяжёлых ионов им. Гельмгольца, Дармштадт, Германия

<sup>2</sup> Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

<sup>3</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

## Экситоны в двумерном селениде вольфрама $WSe_2$

Экситон является связанной парой электрон-дырка в изоляторе или полупроводнике. Это элементарное возбуждение, генерируемое светом или ионизирующим излучением (электронами,  $\gamma$ -лучами и др.). Экситон может двигаться в кристалле как нейтральная частица без переноса заряда. Локализованный экситон имеет характерное поглощение и люминесцирует при оптическом возбуждении. При распаде экситона могут образоваться дефекты решетки – вакансии и междоузельный ион. Экситоны образуются также при захвате электрона проводимости дыркой в валентной зоне.

Экситоны в ионных кристаллах описал всемирно известный российский физик Яков Ильич Френкель (1894 -1952), один из основателей современной физики твердого тела, в 1931 году (Рис. 1а) [1]. Чуть позже швейцарский физик Грегори Ванье (*Gregory Hugh Wannier*, 1911 - 1996) и английский Нобелевский лауреат Невилл Мотт (*Nevill Francis Mott*, 1905 - 1996, Нобелевская премия по физике в 1977 году) описали экситоны в полупроводниках (Рис. 1б). Первые наблюдения экситонов Ванье-Мотта в кристаллах  $CuO_2$  опубликовал российский физик Евгений Федорович Гросс (1897 - 1972).

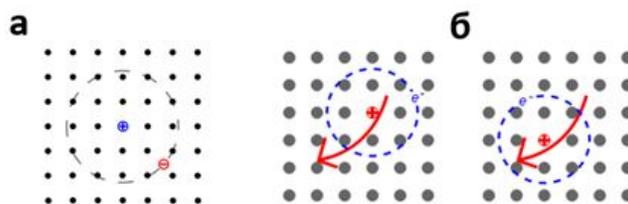


Рисунок 1 – а - Френкелевские экситоны - это пары электрон-дырка, созданные возбуждением света или облучением электронами. Экситоны могут локализоваться на атомах решетки или дефектов решетки [1]. б - Экситоны Ванье-Мотта - это электронно-дырочные пары в полупроводниках; они имеют более низкую энергию связи чем френкелевские экситоны. На рисунке показана диффузия экситона [2]

Экситоны играют важную роль в ионных кристаллах и определяют их радиационную стойкость. В щелочно-галогидных кристаллах экситоны ответственны за многие процессы преобразования энергии при оптическом возбуждении или облучении ионизирующим излучением. При облучении щелочно-галогидных кристаллов экситонный механизм создания радиационных дефектов является доминирующим [3].

Чувствительность ионных кристаллов к облучению ионизирующим излучением выше в кристаллах с автолокализованными экситонами (Рис. 2). Для эффективного дефекто - образования в ионных кристаллах энергия экситона должна быть больше энергии генерации френкелевской пары – вакансии и междоузельного иона ( $E_{Ex} > E_{Def}$ ), что выполняется для щелочно - галогидных кристаллов. Но, например, в кристаллах оксида магния ( $MgO$ ) энергия экситона меньше энергии образования френкелевской пары ( $E_{Ex} < E_{Def}$ ), что определяет высокую радиационную стойкость кристаллов  $MgO$  [4].

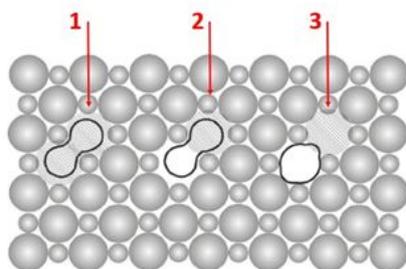


Рисунок 2 – Три различных автолокализованных экситонов Френкеля в щелочно - галоидных кристаллах [3]

## Структура кристаллического $WSe_2$

Диселенид вольфрама ( $WSe_2$ ) представляет собой полупроводник с гексагональной симметрией ( $P6_3/mmc$ ) и слоями вольфрама (W) и селена (Se) с ковалентной связью и слабой связью Ван-дер Ваальса между ними (Рис. 3). Слабая связь между слоями делает возможным получение атомных слоев  $WSe_2$  путем отслаивания, аналогично графену. Запрещенная зона кристаллического  $WSe_2$  ( $E_g$ ) составляет 1.2 эВ, а в двумерном атомарном слое  $E_g = 1.7$  эВ [6].

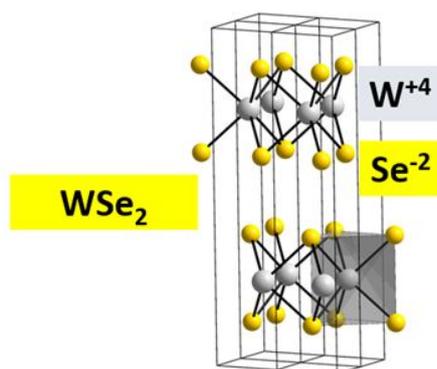


Рисунок 3 – Кристаллический селенид вольфрама  $WSe_2$  имеет гексагональную структуру с периодическими слоями вольфрама (W) и селена (Se) с ковалентной связью в слоях и слабой связью Ван дер Ваалса между слоями. Связь Ван-дер Ваалса позволяет создать монослои  $WSe_2$  путем отслаивания

Кристаллический  $WSe_2$  синтезируется на основе пленок вольфрама (W) под давлением в газообразной атмосфере селена (Se) при температуре выше 800 К методом осаждения напылением (англ. – *sputtering deposition*).  $WSe_2$  используется в солнечных элементах и в фотонике [6].

Моноатомные слои  $WSe_2$  создаются путем механического отслаивания (англ. - *mechanical exfoliation*), химическим осаждением из паровой фазы (англ. - *chemical vapour deposition*, CVD) или молекулярно-лучевой эпитаксией (англ. - *molecular beam epitaxy*, MBE). В качестве подложки используются металлы (Au, Ag, Cu и другие) или диэлектрики ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ). Часто в качестве субстрата используют комбинацию кремния (Si) с тонким слоем  $SiO_2$  ( $SiO_2/Si$ ) [5]. Слои двумерного  $WSe_2$  очень чувствительны к окислению и должны быть покрыты защитным слоем. Часто используется прозрачный слой нитрида бора (BN).

Дефекты в объемном и двумерном  $WSe_2$  всесторонне исследованы оптическими и люминесцентными методами, а также в электронном микроскопе. Однако отсутствовали

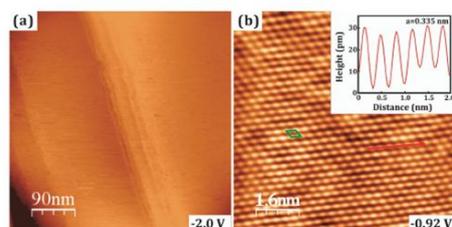


Рисунок 4 – а – свежеосколотая поверхность монослоя  $WSe_2$  со слоями скола толщиной в несколько сотен нанометров в электронном микроскопе. б - свежеосколотая поверхность  $WSe_2$  в электронном микроскопе (англ. - *scanning tunneling microscope*, STM) с атомарным разрешением; хорошо видно межатомное расстояние между атомами Se - показано с зеленым параллелограммом (0.335 нм). Образец  $WSe_2$  находится под небольшим напряжением (пьезоэлектрический эффект в  $WSe_2$  фиксирует поверхность) [7]

количественные данные по микроструктуре дефектов и статистике. Для двумерного  $WSe_2$  их впервые получили китайские ученые из университета *Xiangtan University, Huan* [5]. Наиболее распространенными дефектами являются вакансии селена (Se). Концентрация дефектов в  $WSe_2$  зависит от способа получения слоя: самая высокая концентрация образуется в  $WSe_2$ , полученным методом CVD (1.48 мол.%), затем следуют слои, полученные методом МБЕ (0.85 мол.%). Самая низкая концентрация обнаружена в слоях  $WSe_2$ , полученных методом отслаивания (0.49 мол.%). В качестве примера дефекты в двумерном  $WSe_2$ , которые были исследованы в Монгольском университете (Mongolian University of Science and Technology) в сотрудничестве с Институтом квантовых технологий (Южная Корея) показаны на рис. 5 [7].

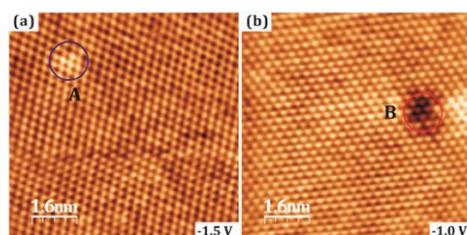


Рисунок 5 – Микродефекты в атомарном слое  $WSe_2$ : а - вакансия атома Se; б - дефектный кластер (B) [7]

### Экситоны в двумерном $WSe_2$

Экситоны в двумерном  $WSe_2$  имеют сильное взаимодействие с акустическими фононами, что приводит к спектрам экситонов с боковыми полосами фононов (англ. - *phonon side bands/PSB*). Экситоны с боковой полосой фононов имеют запрещенные квантовые переходы и поэтому слабые полосы поглощения. Их называют "темные экситоны" (англ. - *dark excitons*). Эти экситоны изучаются по фотолюминесценции, которая из-за запрещенных переходов имеет длительность (время жизни возбужденного состояния)  $\tau$  до несколько сотен пикосекунд, в отличие от ярких экситонов (англ. - *bright excitons*), высвечивающихся за время  $\tau$  около пикосекунды ( $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ c}$ ). Миграция экситонов ограничена рассеянием на акустических фононах, что требует проведения экспериментов при низких температурах [8].

Экситоны в двумерном  $WSe_2$  исследовались несколькими группами Университета Регенсбурга (*Universitat Regensburg*, Германия). Недавно исследовательская группа университета под руководством Коломана Вагнера (*Koloman Wagner*) в сотрудничестве с учеными из пяти стран (Германия, США, США, Россия, Швеция, Япония), включая Национальную лабораторию Беркли (*Lawrence Berkeley National Laboratory, USA*) и Институт физики твердого тела РАН им. А.Ф. Иоффе (Россия), закончили исследовательский проект по диффузии темных экситонов в двумерном  $WSe_2$  и опубликовали результаты в *Phys. Rev. Let.* [9].

Для исследования были выбраны темные экситоны с продолжительностью жизни возбужденного состояния  $\tau$  от 500 до 800 пикосекунд (рис. 6). Для возбуждения был использован 140 фс сапфировый лазер с длиной волны  $\lambda = 718.4$  нм (1.726 эВ). Миграция экситонов исследовалась в оптическом микроскопе в сочетании с электронно-оптической камерой (англ. – *streak camera*). Электронно-оптическая камера – это устройство с синхронной разверткой изображений и высоко скоростным фоторегистратором для изучения пространственно - временных процессов (рис. 7). Лазерный луч в микроскопе имел диаметр около 1 мкм, временное разрешение составляло несколько фемтосекунд [9]. Для исследований миграции были использованы три темных экситона ( $X_{intra}^D$ ,  $P_{inter}$ ,  $P_{intra}$ , Рис. 6) с  $\tau$  от 500 до 800 пс в диапазоне температур от 5 до 50К (при температуре выше 50 К экситоны распадаются) [9]. Был определен коэффициент диффузии при 5 К:  $D = 2.4 \pm 0.5$  см<sup>2</sup>/с, который хорошо совпал с разработанной теоретической моделью. При повышении температуры коэффициент диффузии уменьшается из-за рассеяния на акустических фононах. Также была определена средняя длина диффузии  $\langle l \rangle$  (рис. 8). Для экситона  $X_{intra}^D$  при 5 К  $\langle l \rangle = 440$  нм, что соответствует более чем тысяче межатомных расстояний Se-Se [9].

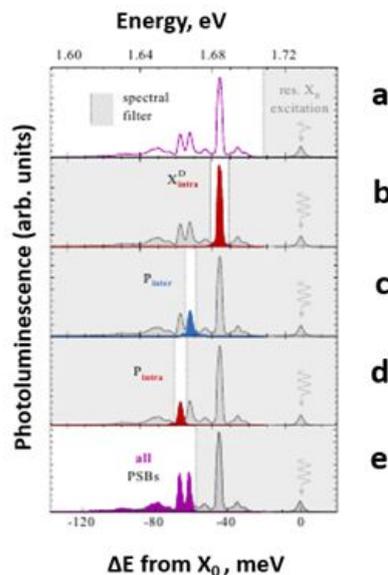


Рисунок 6 – Темные экситоны в двумерном WSe<sub>2</sub> отличаются от экситонов в щелочно-галогидных кристаллах: а - спектры люминесценции всех экситонов (серый цвет - оптический фильтр с пропусканием выбранного диапазона света), б - излучение экситона  $X_{intra}^D$ ; в - излучение экситона  $P_{inter}$ ; д - излучение экситона  $P_{intra}$ ; е - излучение более коротковолновых экситонов (англ. - *higher-order PSBs*). Верхняя ось абсцисс дает энергию в эВ, нижняя шкала показывает смещение относительно энергии возбуждения  $X_0$  ( $h\nu = 1.726$  эВ,  $\lambda = 718$  нм) [9].

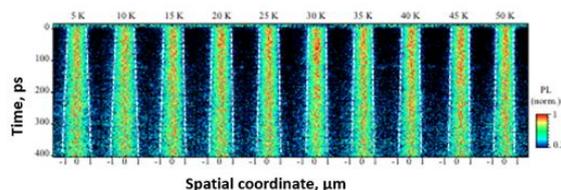


Рисунок 7 – Диффузия экситонов исследовалась в оптическом микроскопе в сочетании с электронно-оптической камерой [9]

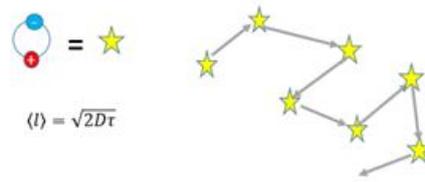


Рисунок 8 – Иллюстрация диффузии и рассеяния экситонов: наверху, слева, показан возбужденный экситон как желтая звездочка. Средняя длина диффузии  $\langle l \rangle$  зависит от коэффициента диффузии ( $D$ ) и времени жизни экситона ( $\tau$ ) [9]

Теоретические расчеты и предлагаемая модель показали, что миграция экситонов осуществляется как полуклассическая диффузия свободных частиц [9]. Это отличается от френкелевских экситонов в щелочно-галлоидных кристаллах, где миграция происходит в виде термически активированных прыжков (англ. - *thermally activated hopping*) [3, 9]. Диффузия экситонов показана на рис. 8. Определена также эффективная масса экситона  $X_{intra}^D$  ( $m_{eff} = 0.75 m_e^0$ , где  $m_e^0$  масса электрона).

Исследования дают новую информацию о свойствах экситонов в двумерном  $WSe_2$ . Наблюдаемое необычное поведение экситонов объясняется связью Ван дер Ваальса в двумерном  $WSe_2$  [9].

## Список литературы

- 1 Frenkel J. On the Transformation of light into Heat in Solids. I, Physical Review, 1(37), 17–44 (1931).
- 2 Wannier G.H. The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals, Physical Review, 3(52), 191-197 (1957).
- 3 Schwartz K., Trautmann C., Neumann R. Electronic excitations and heavy-ion-induced processes in ionic crystals, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 209, 73–84 (2003).
- 4 Lushchik A., Karner T., Lushchik Ch., Schwartz K., Savikhin F., Shablonin E., Shugai A., Vasil'chenko E. Electronic excitations and defect creation in wide-gap MgO and Lu3Al5O12 crystals irradiated with swift heavy ions, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 286, 200–208 (2012).
- 5 Sujuan Ding, Fang Lin, Chuanhong Jin. Quantify point defects in monolayer tungsten diselenide, Nanotechnology, 32, 25 (2021). doi: 10.1088/1361-6558/abeb2
- 6 Kan Fai Mak, Jie San. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides, Nature Photonics, 4(10), 216 – 226 (2016). doi:10.1038/nphoton.2015.282.
- 7 Gonchigsuren M., Dugerjav O., Bayarsaikhan O., Ragchaa B., Dagviikhorol N. Scanning Tunneling Microscopy Observation of  $WSe_2$  Surface, Solid State Phenomena, 323, 140–145 (2021). doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.323.14
- 8 Shuai Zhang, Chen-Guang Wang, Ming-Yang Li, Di Huang, Lain-Jong Li, Wei Ji and Shiwei Wu. Defect Structure of Localized Excitons in a  $WSe_2$  Monolayer, Phys. Rev. Lett., 119, 046101 (2017).
- 9 Wagner K., Zipfel J., Rosati R., Wietek E., Ziegler J.D., Brem S., Perea-Causin R., Taniguchi T., Watanabe K., Glazov M.M., Malic E. and Chernikov A. Nonclassical Exciton Diffusion in Monolayer  $WSe_2$ , Phys. Rev. Lett., 127, 076801 (2021).

### Сведения об авторах:

*Шварц К.* - академик Латвийской академии наук, доктор физико-математических наук, профессор GSI (Центр по изучению тяжелых ионов имени Гельмгольца), Дармштат, Германия.

*Даулетбекова А.К.* - кандидат физико-математических наук, профессор кафедры технической физики, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, Нур-Султан, Казахстан.

*Сорокин М.* - кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия.

*Schwartz K.* - Academician of the Latvian Academy of Sciences, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of GSI (Helmholtz Centre for Heavy Ion Research), Darmstadt, Germany.

*Dauletbekova A.* - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazhymukhan str., 13, Nur-Sultan, Kazakhstan.

*Sorokin M.* - Candidate of Physical and Mathematical Sciences. Senior Researcher at the National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia.