

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе  
Санкт-Петербургский  
государственный университет

С. В. Микушев

\_\_\_\_\_ 2023 г.



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертацию Акмаева Марка Александровича «Экситонная динамика в монослоях дихалькогенидов переходных металлов», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Диссертационная работа Акмаева М. А. «Экситонная динамика в монослоях дихалькогенидов переходных металлов» посвящена исследованию кинетики фотолюминесценции (ФЛ) свободных и локализованных экситонов в монослоях дихалькогенидов переходных металлов  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WSe}_2$ .

**Актуальность темы** диссертационного исследования обусловлена большим научным интересом к атомарно тонким слоям дихалькогенидов переходных металлов (ДХПМ), которые рассматриваются, как перспективная замена традиционных полупроводников в электронике и оптоэлектронике. В монослоях ДХПМ экситонные эффекты проявляются вплоть до комнатных температур, что делает данные материалы интересными с точки зрения изучения экситонных свойств. К тому же одной из особенностей атомарно тонких слоев ДХПМ является прямой оптический переход в монослойном пределе. Помимо изучения свободных экситонов в диссертационной работе исследуются локализованные экситонные состояния, которым, как правило, уделяется меньше внимания в литературе. Большое внимание уделено изучению пространственно-временных характеристик как свободных, так и локализованных экситонов с помощью прямого наблюдения пространственно-временных профилей ФЛ. В литературе имеется мало данных об экспериментальном наблюдении пространственных характеристик экситонов в монослоях ДХПМ, а для локализованных экситонов данная информация отсутствует полностью. При этом для свободных экситонов существующие экспериментальные результаты по пространственному

распространению довольно противоречивы. Результаты исследований Акмаева М. А. могут помочь в прояснении этого вопроса.

**Достоверность** полученных результатов в диссертации Акмаева М. А. основывается на использовании современных экспериментальных методов исследования. Сравнение полученных результатов с уже известными литературными данными показывает их полное соответствие, что позволяет говорить о достоверности новых данных.

**Практическая значимость** диссертационной работы состоит в более полном описании свойств монослоев ДХПМ за счет определения новых характеристик экситонной системы, что может помочь в разработке новых устройств электроники и оптоэлектроники. Результаты имеют высокую научную значимость и могут быть рекомендованы для использования в исследованиях, проводимых в ФИАН им. П. Н. Лебедева, МГУ им. М. В. Ломоносова, МФТИ, ИОФ РАН им. А. М. Прохорова, ИФТТ РАН, ФТИ им. А. Ф. Иоффе, СПбГУ, ИТМО, СВФУ им. М. К. Аммосова и в других учреждениях, проводящих исследования двумерных экситонов и атомарно тонких слоев ДХПМ.

Результаты, полученные Акмаевым М.А., прошли **апробацию**. Они были представлены шестью докладами на ведущих российских и международных конференциях. Результаты опубликованы в трех статьях в научных журналах, входящих в базу данных Web of Science.

Диссертация хорошо структурирована и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и списка публикаций автора по теме диссертации. Объем диссертации составляет 109 страниц, включая 38 рисунков. Список литературы содержит 157 наименований.

Во **введении** описана актуальность исследования, цель исследования, практическая значимость, поставлены решаемые задачи, обоснована достоверность, полученных данных. Также во введении приведены положения, выносимые на защиту, описана научная новизна, полученных результатов, описан личный вклад и представлена апробация работы.

**Первая глава** посвящена литературному обзору по теме диссертационного исследования. Сделан очень подробный обзор литературы, в котором рассмотрены результаты исследований в данной области за последние 10 лет. В обзоре определены все необходимые понятия, связанные как с монослоями ДХПМ, так и с физикой экситонов в этих материалах.

Во **второй главе** описываются методики стационарной и разрешенной по времени микро ФЛ, которые применялись для исследования изучаемых образцов. Следует подчеркнуть, что для исследования образцов использована современная экспериментальная техника, позволяющая регистрировать стационарную ФЛ с хорошим пространственным разрешением вплоть до 3 мкм и ее кинетику с высоким временным разрешением, начиная от 3-х пикосекунд. В работе экспериментально исследовано несколько образцов,

полученных из других лабораторий в рамках научной кооперации. Образцы приготовлены различными методами и состоят из различных материалов – монослой  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WSe}_2$ , а также монослой  $\text{WSe}_2$ , заключенных между слоями  $\text{h-BN}$ . В диссертационной работе получено много интересных экспериментальных данных.

**Третья глава** посвящена описанию результатов исследования ФЛ монослоя  $\text{MoS}_2$ . В разделе 3.1 диссертации описываются результаты исследования стационарной ФЛ монослоя  $\text{MoS}_2$  при различных температурах и различных мощностях возбуждения. Наблюдаются две широкие полосы ФЛ, которые, со ссылкой на литературу, приписываются свободным А-экситонам и локализованным (или связанным на дефектах) L-экситонам. Поведение полос, в частности, их длинноволновый сдвиг и перераспределение интенсивностей ФЛ с ростом температуры, описываются качественно, также со ссылкой на литературу. Утверждается, что более быстрый красный сдвиг полосы L обусловлен термической активацией L-экситонов с последующим их захватом на более глубокие ловушки. На страницах 57, 58 диссертации описываются результаты измерения ФЛ при различных мощностях накачки. Делается утверждение, что красный сдвиг А-экситона может быть вызван взаимодействием экситонов и локальным нагревом. Для L-экситонов наблюдается голубой сдвиг вплоть до мощности накачки около 2 мВт. Делается предположение, что в потенциальных ловушках имеется несколько (видимо, размерно-квантованных) состояний экситонов, которые заселяются при мощном возбуждении, что и вызывает голубой сдвиг L-полосы. Наблюдается насыщение интенсивности L-полосы, что объясняется конечным числом состояний для локализованных экситонов. В разделе 3.2 диссертации описаны результаты измерения кинетики ФЛ образца  $\text{MoS}_2$ . Обнаружено, что высвечивание А-экситона характеризуется двух-экспоненциальным распадом с характерными временами в единицы и десятки пикосекунд. Затухание ФЛ L-полосы является очень медленным (ФЛ наблюдается вплоть до 1 мкс) и не экспоненциальным. В качестве физической причины медленного затухания ФЛ называется непрямой оптический переход в обратном пространстве (стр. 63). В теоретической модели, развитой для описания динамики ФЛ в разделе 3.4, рассматриваются такие процессы как аномальная диффузия и оже-рекомбинация (стр. 66-68). В разделе 3.3 диссертации рассмотрена пространственная диффузия экситонов. Для А-экситонов обнаружено увеличение коэффициента диффузии с ростом мощности накачки. Делается предположение, что это может быть не реальное увеличение коэффициента диффузии, а некое эффективное из-за быстрого «выгорания» экситонов в центре пятна накачки вследствие оже-процессов (стр. 65). В разделе 3.4 описана теоретическая модель прыжковой диффузии локализованных экситонов, с учетом оже-рекомбинации, которая корректно описывает наблюдаемые экспериментально временные зависимости затухания L-экситонов и субдиффузионный характер распространения этих экситонов от точки

возбуждения. Из сравнения с экспериментом получены значения параметров модели.

В четвертой главе описываются результаты исследований монослоев  $WSe_2$ . В кинетике ФЛ также наблюдаются быстрая и долгоживущая компоненты ФЛ, причем затухание долгоживущей компоненты, как установлено, хорошо описывается обратной временной зависимостью. Такая зависимость, в принципе, получается в рамках модели, в которой бимолекулярная рекомбинация экситонов (безызлучательная рекомбинация за счет оже-процессов) играет определяющую роль. Диссертант, однако, убедительно показал (раздел 4.3), что эта модель не описывает все явления, наблюдаемые экспериментально. В работе предложена другая модель, описанная в разделе 4.4. В ней рассматривается статистическое распределение потенциальных ловушек и показывается, что радиационное время жизни экситонов и энергия размерного квантования экситонов в этих ловушках линейно связаны между собой. Это позволяет построить модель динамики всего с одним подгоночным параметром. Модель хорошо описывает динамику ФЛ при различных температурах. В разделе 4.5 описаны исследования диффузии экситонов в монослоях  $WSe_2$ . Использована та же методика исследования, что и для монослоев  $MoS_2$ . Обнаружено, что, также как и для монослоев  $MoS_2$ , коэффициент диффузии растет с ростом мощности накачки. Более того, его значения для монослоев  $WSe_2$  (рис. 4.6(d)) имеют тот же порядок величины, что и значения для монослоев  $MoS_2$  (рис. 3.9(b)). В разделе 4.6 описаны исследования гетероструктуры, состоящей из монослоя  $WSe_2$ , инкапсулированного между слоями нитрида бора. Как и ожидалось, для такой гетероструктуры наблюдается резкое сужение полос ФЛ. Это позволило разделить полосы экситонной и трионной люминесценции и исследовать их динамику. Установлено, что динамика экситонной ФЛ имеет такую же неэкспоненциальную зависимость, как и для не инкапсулированных слоев. Динамика трионной ФЛ является экспоненциальной с характерным временем затухания 20 пс.

В заключении представлены результаты диссертационной работы.

Результаты, полученные Акмаевым М. А., являются **новыми**. Среди них можно выделить следующие результаты:

1. С помощью прямой регистрации пространственно-временной динамики ФЛ экситонов определены коэффициенты диффузии свободных экситонов при комнатной температуре в монослоях  $MoS_2$ , выращенных методом осаждения из газовой фазы. Показано, что коэффициент диффузии увеличивается от 20 до 40  $cm^2/s$  при увеличении мощности накачки.

2. Впервые в монослоях  $MoS_2$  исследована пространственно-временная динамика связанных экситонов, которые характеризуются большим временем жизни ( $\sim 1$  мкс) и неэкспоненциальным характером затухания ФЛ. Для связанных экситонов обнаружен субдиффузионный характер

распространения, который может быть объяснен с учетом процессов диффузии и оже-рекомбинации.

3. Впервые показано, что неэкспоненциальная долгоживущая динамика ФЛ экситонов в монослоях  $WSe_2$ , вопреки распространенному представлению, не связана с процессами бимолекулярной рекомбинации и может быть описана на основе представления о разбросе времен излучательной рекомбинации локализованных экситонных состояний, зависящих от степени локализации экситонов.

4. Впервые в отщепленных монослоях  $WSe_2$  с помощью прямой регистрации пространственно-временной динамики ФЛ экситонов получены коэффициенты диффузии свободных экситонов при комнатной температуре. Показано, что коэффициент диффузии увеличивается от 10 до 50  $см^2/с$  при увеличении мощности накачки.

По тексту диссертации можно сделать следующие замечания.

1) В ряде случаев при анализе экспериментальных данных автор ограничился лишь качественными рассуждениями. При анализе сдвигов полос А- и L-экситонов в зависимости от температуры и мощности накачки (раздел 3.1) обработка экспериментальных данных не представляется убедительной, т.к. не приведено разложение спектров на контуры (рис. 3.1 и рис. 3.3) и не построены аппроксимирующие кривые для полученных экспериментальных зависимостей.

2) Сделанное в разделе 3.1 предположение о термической активации L-экситонов, как причине более быстрого красного сдвига полосы L, в принципе, допускает проверку с помощью простого моделирования случайного рельефа потенциала для экситонов, как это делалось, например, для тройных растворов в полупроводниках  $A_2B_6$ . Утверждение о термической диссоциации локализованных L-экситонов при комнатной температуре (стр. 56) вызывает сомнение, т.к. глубина локализации этих экситонов составляет величину порядка 200 мэВ, в то время как тепловая энергия при комнатной температуре менее 30 мэВ.

3) Из диссертационной работы неясно, наблюдается ли отмеченное поведение полос ФЛ для разных участков образца (разных флейков), что позволило бы оценить влияние шероховатости подложки  $SiO_2$ , а также роль дефектов монослоя  $MoS_2$ , на которых могут быть связаны L-экситоны.

4) Приведенное на страницах 57, 58 диссертации объяснение насыщения интенсивности L-полосы с ростом мощности накачки конечностью числа состояний для локализованных экситонов кажется противоречащим эксперименту, поскольку естественно ожидать, что плотность глубоких потенциальных ловушек для экситонов (например, для энергии переходов 1.6 эВ) существенно меньше, чем мелких ловушек (с энергией 1.75 эВ). Соответственно, более глубокие должны заполняться быстрее, что должно приводить к насыщению интенсивности ФЛ

длинноволнового хвоста полосы L. Однако это не наблюдается в эксперименте.

5) Для монослоев  $WSe_2$  и  $MoS_2$  получены одинаковые по порядку величины коэффициенты диффузии экситонов. Этот факт представляется удивительным, имея ввиду различие материалов монослоев. К сожалению, он никак не комментируется в диссертации. Также не обсуждается роль возможного сильного нагрева образца лазерным излучением мощностью в единицы мВт, сфокусированного в пятно диаметром 3 мкм.

Данные замечания не влияют на общую положительную оценку работы и не уменьшают научную значимость полученных результатов.

Диссертационное исследование Акмаева Марка Александровича «Экситонная динамика в монослоях дихалькогенидов переходных металлов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу. Работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. № 335; от 02.08.2016 г. № 748; от 01.10.2018 г. № 1168), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Акмаев Марк Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации и правильно отражает основные результаты и выводы работы.

Доклад Акмаева М. А. по материалам диссертации был заслушан на научном семинаре Лаборатории Оптики Спина Санкт-Петербургского государственного университета 25 апреля 2023 г.

Отзыв составлен заведующим кафедрой ФТТ, профессором кафедры ФТТ, Вербиным Сергеем Юрьевичем, профессором кафедры ФТТ Игнатьевым Иваном Владимировичем, и доцентом кафедры ФТТ, Чербуниным Романом Викторовичем. Отзыв одобрен на совместном заседании кафедры ФТТ и лаборатории Оптики Спина Санкт-Петербургского государственного университета, Протокол заседания № 44/12/15-02-3 от 02.05.2023

Профессор кафедры ФТТ,  
с возложением обязанностей зав. кафедрой  
Доктор физ.-мат. наук  
тел.: 88123636000 (9205)  
email: s.verbin@spbu.ru

/Сергей Юрьевич Вербин/

Профессор кафедры ФТТ,  
Доктор физ.-мат. наук  
тел.: 88123636000 (9243)  
email: i.ignatiev@spbu.ru

Иван Владимирович Игнатьев/

Доцент кафедры ФТТ,  
Кандидат физ.-мат. наук  
тел.: 88123636000 (9243)  
email: r.cherbunin@spbu.ru

/Роман Викторович Чербунин/

Заместитель руководителя  
Лаборатории Оптики Спина,  
Старший научный сотрудник,  
Кандидат физ.-мат. наук  
тел.: 88123636000 (9243)  
email: m.s.kuznetsova@spbu.ru

/Мария Сергеевна Кузнецова/

Подписи заверяю:



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»,  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9.  
Телефон: 7 (812) 328-91-01  
email: spbu@spbu.ru

Список работ сотрудников ведущей организации Санкт-Петербургского государственного университета по тематике диссертации Акмаева М. А.

1. S. Kurdyubov, A. V. Trifonov, A. V. Mikhailov, Yu. P. Efimov, S. A. Eliseev, V. A. Lovtcius, and I. V. Ignatiev, *Nonlinear Behavior of the Nonradiative Exciton Reservoir in Quantum Wells*, Phys. Rev. B **107**, 075302 (2023).
2. A. Solovev, I. I. Yanibekov, I. A. Babenko, B. V. Stroganov, S. A. Eliseev, V. A. Lovcjus, Yu. P. Efimov, S. V. Poltavtsev, Yu. V. Kapitonov, and I. A. Yugova, *Manipulation of Optical Coherence of Quantum-Well Excitons by Transverse Magnetic Field*, Phys. Rev. B **106**, 115401 (2022).
3. D. S. Smirnov et al., *Valley-Magnetophonon Resonance for Interlayer Excitons*, 2D Mater. **9**, 045016 (2022).
4. M. N. Bataev, M. A. Chukeev, M. M. Sharipova, P. A. Belov, P. S. Grigoryev, E. S. Khramtsov, I. V. Ignatiev, S. A. Eliseev, V. A. Lovtcius, and Yu. P. Efimov, *Heavy-Hole-Light-Hole Exciton System in GaAs/AlGaAs Quantum Wells*, Phys. Rev. B **106**, 085407 (2022).
5. S. Kurdyubov et al., *Optical Control of a Dark Exciton Reservoir*, Phys. Rev. B **104**, 035414 (2021).
6. V. Kravtsov et al., *Spin-Valley Dynamics in Alloy-Based Transition Metal Dichalcogenide Heterobilayers*, 2D Mater. **8**, 025011 (2021).
7. F. Gribakin, E. S. Khramtsov, A. V. Trifonov, and I. V. Ignatiev, *Exciton-Exciton and Exciton-Charge Carrier Interaction and Exciton Collisional Broadening in GaAs/AlGaAs Quantum Wells*, Phys. Rev. B **104**, 205302 (2021).
8. Anton-Solanas et al., *Bosonic Condensation of Exciton-Polaritons in an Atomically Thin Crystal*, Nat. Mater. **20**, 9 (2021).
9. V. Trifonov, A. S. Kurdyubov, I. Ya. Gerlovin, D. S. Smirnov, K. V. Kavokin, I. A. Yugova, M. Aßmann, and A. V. Kavokin, *Exciton Energy Oscillations Induced by Quantum Beats*, Phys. Rev. B **102**, 205303 (2020).
10. Rupprecht et al., *Manipulation of Room-Temperature Valley-Coherent Exciton-Polaritons in Atomically Thin Crystals by Real and Artificial Magnetic Fields*, 2D Mater. **7**, 035025 (2020).
11. S. V. Poltavtsev, Y. V. Kapitonov, I. A. Yugova, I. A. Akimov, D. R. Yakovlev, G. Karczewski, M. Wiater, T. Wojtowicz, and M. Bayer, *Polarimetry of Photon Echo on Charged and Neutral Excitons in Semiconductor Quantum Wells*, Sci Rep **9**, 1 (2019).
12. S. Kutrovskaya et al., *Excitonic Fine Structure in Emission of Linear Carbon Chains*, Nano Lett. **20**, 6502 (2020).
13. P. Yu. Shapochkin, S. A. Eliseev, V. A. Lovtcius, Yu. P. Efimov, P. S. Grigoryev, E. S. Khramtsov, and I. V. Ignatiev, *Excitonic Probe for Characterization of High-Quality Quantum-Well Heterostructures*, Phys. Rev. Appl. **12**, 034034 (2019).
14. N. Lundt et al., *Optical Valley Hall Effect for Highly Valley-Coherent Exciton-Polaritons in an Atomically Thin Semiconductor*, Nat. Nanotechnol. **14**, 8 (2019).



15. S. Khramtsov, P. S. Grigoryev, D. K. Loginov, I. V. Ignatiev, Yu. P. Efimov, S. A. Eliseev, P. Yu. Shapochkin, E. L. Ivchenko, and M. Bayer, *Exciton Spectroscopy of Optical Reflection from Wide Quantum Wells*, Phys. Rev. B **99**, 035431 (2019).