

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ЖИДКОСТИ В МОНОСЛОЙНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

П. Л. Пех^{a*}, П. В. Ратников^{b**}, А. П. Силин^{a,c***}

^a Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^b Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^c Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 30 апреля 2021 г.,
после переработки 2 июня 2021 г.
Принята к публикации 30 июня 2021 г.

В последние несколько лет интерес к мономолекулярным слоям дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) был обусловлен их необычными электронными и оптическими свойствами, которые очень привлекательны для создания функциональных элементов нанoeлектроники нового поколения. Недавно появились экспериментальные доказательства образования высокотемпературной сильносвязанной электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ) в монослоях ДПМ. Сильное связывание носителей тока обусловлено существенным уменьшением экранирования кулоновского взаимодействия в монослойных гетероструктурах. В настоящей работе рассмотрен фазовый переход газ–жидкость в системе электронов и дырок в квазидвумерных гетероструктурах на основе ДПМ и рассчитаны критические параметры такого перехода. Описан переход диэлектрик–металл и построена фазовая диаграмма для таких гетероструктур.

DOI: 10.31857/S004445102110014X

1. ВВЕДЕНИЕ

Последние полтора десятка лет ознаменовались интенсивными исследованиями двумерного (2D) углеродного материала графена в качестве основы нанoeлектроники нового поколения [1]. Возникла обширная деятельность по изучению 2D-материалов, таких как монослои гексагонального нитрида бора, черного фосфора, дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), а также многих других соединений [2]. Перспективным направлением этой деятельности стало создание и изучение вертикальных (ван-дер-ваальсовых) гетероструктур, в которых в заданной последовательности комбинируются различные 2D-материалы [3].

Особое место в проводимых ныне исследованиях 2D-материалов заняли мономолекулярные слои

ДПМ. Они имеют структуру сэндвича со слоем атомов переходного металла M , заключенного между слоями атомов халькогена X , и описываются химической формулой MX_2 . Наиболее изученными представителями этого класса веществ являются соединения с атомами металла VI группы ($M = Mo, W$) и S, Se, Te в качестве халькогена. Объемные слоистые ДПМ, такие как $MoS_2, WS_2, MoSe_2, WSe_2$, имеют непрямую энергетическую щель $E_g \sim 1$ эВ [4, 5], а их мономолекулярные слои становятся прямозонными полупроводниками с E_g около 2 эВ [6].

В монослоях ДПМ можно добиться селективного по долинам возбуждения носителей тока циркулярно-поляризованной электромагнитной волной [7–11]. Это подтолкнуло исследователей к разработке приборов нанoeлектроники нового типа — долиноэлектроники, где наряду с переносом электрического заряда осуществлялся бы селективный перенос носителей тока с определенным долинным индексом [1, 12–14].

* E-mail: pavel.pekh@phystech.edu

** E-mail: ratnikov@lpi.ru

*** E-mail: a.p.silin@mail.ru

Оптические свойства мономолекулярных слоев ДПМ во многом определяются экситонами и трионами. Энергия связи экситона E_x в ДПМ составляет сотни мэВ, а триона — десятки мэВ [6]. Включение тонких слоев ДПМ в ван-дер-ваальсовы гетероструктуры позволяет наблюдать многочастичные эффекты в системах с большим временем жизни носителей тока. Благодаря этим обстоятельствам структуры на основе ДПМ считаются идеальными системами для исследования высокотемпературной электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ).

Обычно [15–20] энергия одной электрон-дырочной ($e-h$) пары в ЭДЖ $|E_{EHL}| \gtrsim E_x$, а критическая температура фазового перехода газ–жидкость $T_c \sim 0.1 |E_{EHL}|$. Поэтому можно ожидать, что в монослоях ДПМ будет наблюдаться ЭДЖ даже при комнатных температурах.

В 2019 году был опубликован ряд работ касательно ЭДЖ в монослоях ДПМ. Остановимся на них подробнее для освещения текущей ситуации.

Отметим статью [21], в которой изложены результаты наблюдения электронно-дырочной плазмы (ЭДП) в монослое MoS_2 . Хотя в этой публикации не заявлялось о наблюдении ЭДЖ, были получены важные для дальнейшего исследования результаты. В частности, было продемонстрировано, что фотовозбуждение монослоя MoS_2 приводит к переходу от прямой к непрямой энергетической щели, что способствует образованию ЭДЖ.

В работе [22] показано, что возрастание интенсивности непрерывного оптического возбуждения монослоя MoS_2 в подщелевом режиме инициирует переход диэлектрического газа экситонов в металлическую ЭДП.

Была исследована высокотемпературная сильно-связанная ЭДЖ с $T_c \simeq 500$ К в подвешенном монослое MoS_2 [23]. Наблюдался фазовый переход первого рода газ–жидкость, характеризующийся критической плотностью и температурой. При одинаковом возбуждении ЭДЖ отличается от ЭДП большей плотностью носителей тока, а следовательно, и большей фотолюминесценцией. В эксперименте наблюдалось резкое скачкообразное увеличение фотолюминесценции, когда мощность накачки возросла примерно до 3 кВт/см². Была продемонстрирована несжимаемость ЭДЖ: при дальнейшем возрастании мощности накачки площадь, занимаемая ЭДЖ, возросла пропорционально числу рожденных $e-h$ -пар, а плотность ЭДЖ сохранялась постоянной. В экспериментах наблюдалось возникновение люминесцентного кольца, обусловленного фо-

нонным ветром (см., например, обзор [18] и приведенные в нем ссылки).

В работе [24] при комнатной температуре была изучена ЭДЖ в ультратонких фотоячейках графен–тонкая (несколько монослоев) пленка MoTe_2 -графен. Когда мощность возбуждающего лазера достигала $P = 3$ мВт, плотность $e-h$ -пар становилась настолько большой, что среднее расстояние между ними $a_{xx} = 1-3$ нм было сопоставимо с боровским радиусом экситонов $a_x = 2.3$ нм [25]. При этих условиях наблюдалась аннигиляция экситонов (переход диэлектрического экситонного газа в металлическую ЭДП). Затем при большем значении мощности лазера $P_c = 6$ мВт ЭДП претерпевала переход газ–жидкость. Формирование 2D-капли ЭДЖ было доказано появлением характерной зависимости фототока от мощности возбуждающего лазера и динамикой фототока на пикосекундном масштабе. Подобное поведение наблюдалось при образовании капель ЭДЖ в традиционных полупроводниках (Si, Ge, GaAs и др.) при низких температурах [16, 17].

Теоретическая работа [26] посвящена расчету фазовой диаграммы ЭДЖ в подвешенном монослое MoS_2 . Работа была мотивирована экспериментальными результатами, изложенными в статье [23]. Для расчета свойств ЭДЖ авторы работы [26] использовали потенциал, описывающий кулоновское взаимодействие носителей тока в пленках конечной толщины (потенциал Келдыша [27–29]), который хорошо себя зарекомендовал для объяснения значительного отклонения энергии нескольких первых экситонных уровней от ридберговской серии [6].

Согласно оценкам [26] переход металл–диэлектрик в MoS_2 происходит в жидкой фазе при плотности выше критической для перехода газ–жидкость. Отметим, что ЭДП в ультратонкой пленке MoTe_2 во многом подобна ЭДП в монослое MoS_2 , поэтому вероятнее всего в обеих системах переход металл–диэлектрик предшествует переходу газ–жидкость.

По нашему мнению, такое качественное расхождение вызвано неоправданным использованием в расчетах ЭДЖ [26] потенциала Келдыша, что приводит к смещению критической точки в сторону меньших плотностей и температур. При расчете экситона и ЭДЖ главные вклады дают существенно различные диаграммы теории возмущений — соответственно лестничные и петлевые [30].

Влияние диэлектрического окружения, а также электронного легирования (когда плотности электронов и дырок не равны) на фазовую диаграмму ЭДЖ (переходы газ–жидкость и металл–диэлект-

рик) исследовались в работе [31] методом спектральных функций. Фазовая диаграмма ЭДЖ в легированных многодолинных полупроводниках рассматривалась ранее в работах [32–34].

В предыдущей нашей работе [30] было показано, что в монослойных гетероструктурах на основе ДПМ образование высокотемпературной сильноносжатой и сильносвязанной ЭДЖ обусловлено ослаблением экранирования кулоновского взаимодействия. Кулоновское взаимодействие носителей тока в монослойных пленках определяется полусуммой диэлектрических проницаемостей окружения (для образца на подложке это вакуум и подложка, а для подвешенного образца это вакуум). В обоих случаях эффективная диэлектрическая проницаемость существенно меньше, чем у пленок ДПМ. Вследствие этого образуется ЭДЖ с аномально большой энергией основного состояния $|E_{EHL}|$, составляющей доли электронвольт, и большой плотностью n_{EHL} . Например, для подвешенного монослоя MoS_2 были получены экспериментальные значения $|E_{EHL}| = 0.48$ эВ и $n_{EHL} = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ [23].

Опираясь на свои предыдущие результаты, в настоящей статье мы исследуем фазовую диаграмму ЭДЖ в квазидвумерных гетероструктурах на основе ДПМ.

Возникновение ЭДЖ происходит путем фазового перехода первого рода, когда плотность носителей тока, свободных и/или связанных в экситоны, достигает некоторого зависящего от температуры критического значения $n_C(T)$ плотности насыщенного пара [15]. При критической температуре T_c достигается критическая плотность e - h -пар $n_G(T_c) = n_c$.

В настоящей работе мы исследуем переход металл-диэлектрик (переход Мотта), который происходит при плотности e - h -пар $n_{dm}(T)$. Этот переход при увеличении плотности обычно предшествует переходу газ-жидкость ($n_{dm}(T) < n_c$) и происходит в газовой фазе [15, 16].

Мы проведем поиск полупроводников, в пленках которых ЭДЖ будет характеризоваться наибольшей энергией связи и, следовательно, самой высокой критической температурой. Для этого мы рассмотрим модельные полупроводники с различным числом электронных и дырочных долин и неравными эффективными массами электронов и дырок.

2. МОДЕЛЬНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Мы описываем модельную квазидвумерную неравновесную e - h -систему гамильтонианом [35, 36]

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\mathbf{p}sk} \frac{1+\zeta}{2} \mathbf{p}^2 a_{\mathbf{p}sk}^\dagger a_{\mathbf{p}sk} + \sum_{\mathbf{p}sl} \frac{1-\zeta}{2} \mathbf{p}^2 b_{\mathbf{p}sl}^\dagger b_{\mathbf{p}sl} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'\mathbf{q}ss'} V(\mathbf{q}) \left\{ \sum_{kk'}^{v_e} a_{\mathbf{p}sk}^\dagger a_{\mathbf{p}'s'k'}^\dagger a_{\mathbf{p}'+\mathbf{q}s'k'} a_{\mathbf{p}-\mathbf{q}sk} + \right. \\ & + \sum_{ll'}^{v_h} b_{\mathbf{p}sl}^\dagger b_{\mathbf{p}'s'l'}^\dagger b_{\mathbf{p}'+\mathbf{q}s'l'} b_{\mathbf{p}-\mathbf{q}sl} - \\ & \left. - 2 \sum_{kl}^{v_e v_h} a_{\mathbf{p}sk}^\dagger b_{\mathbf{p}'s'l'}^\dagger b_{\mathbf{p}'+\mathbf{q}s'l} a_{\mathbf{p}-\mathbf{q}sk} \right\}. \quad (1) \end{aligned}$$

Здесь $a_{\mathbf{p}sk}$ ($a_{\mathbf{p}sk}^\dagger$) и $b_{\mathbf{p}sl}$ ($b_{\mathbf{p}sl}^\dagger$) — фермиевские операторы уничтожения (рождения) электрона и дырки с квазиимпульсом \mathbf{p} и спином s соответственно в долинах k и l . Число электронных долин равно v_e , а число дырочных долин равно v_h . В общем случае $v_e \neq v_h$.

Нормировочная площадь слоя положена равной единице. Используется система единиц с постоянной Планка $\hbar = 1$ и удвоенной приведенной массой $2m = 1$ ($m^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$). В данной работе, наряду с отношением эффективных масс электрона и дырки $\sigma = m_e/m_h$, мы используем параметр $\zeta = (1 - \sigma)/(1 + \sigma)$.

В модельном гамильтониане (1) масса электрона (дырки) полагается одинаковой для всех долин и спиновых состояний. Следует отметить, что в монослоях ДПМ существует хотя и малая, но конечная разница в массах для верхней и нижней спиновых веток данной долины. Например, в расчетах, использующих теорию функционала плотности, для монослоя MoS_2 получены эффективные массы электрона $m_e^\uparrow = 0.520m_0$, $m_e^\downarrow = 0.449m_0$ и дырки $m_h^\uparrow = 0.537m_0$, $m_h^\downarrow = 0.624m_0$ (\uparrow для спина вверх и \downarrow для спина вниз в точке K_+ ; m_0 — масса свободного электрона) [37]. Поскольку точность проводимых вычислений параметров ЭДЖ около 20%, то учет такого небольшого различия в массах носителей тока привел бы лишь к более громоздким выражениям и едва заметному улучшению точности расчетов. При этом массы носителей тока, получаемые из экспериментальных данных, имеют значительную погрешность. Для монослоя MoS_2 $m_e/m_0 = 0.67 \pm 0.08$ и $m_h/m_0 = 0.6 \pm 0.08$ [38].

Отметим, что в монослоях ДПМ имеются также и непрямые оптические переходы с рождением электрона в долине A -точки (посередине отрезка Γ - K). Эта долина находится близко по энергии к долине K -точки. В частности, в WSe_2 она лежит ниже примерно на 80 мэВ долины K -точки [39]. Однако эти переходы существенно более редкие, чем пря-

мые переходы в K -точке (необходимо участие фононов с большим волновым вектором около четверти зоны Бриллюэна). Поэтому число электронов в долине A -точки значительно меньше, чем в долине K -точки (вероятно, как минимум на два порядка). Учет электронов в долине A -точки был бы значительным превышением точности расчетов ЭДЖ, поэтому мы учитываем электроны только в долине K -точки.

В этой работе для учета взаимодействия в ЭДЖ мы используем обычный кулоновский 2D-потенциал $V(\mathbf{q}) = 2\pi\tilde{e}^2/|\mathbf{q}|$, а не потенциал Келдыша [26–30]

$$V(\mathbf{q}) = \frac{2\pi\tilde{e}^2}{|\mathbf{q}|(1+r_0|\mathbf{q}|)}, \quad (2)$$

где $r_0 = d/2\delta$ — «длина экранирования», d — толщина пленки, $\delta = \varepsilon_{eff}/\varepsilon$, ε — диэлектрическая проницаемость материала пленки, $\varepsilon_{eff} = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$ — эффективная диэлектрическая проницаемость сред, окружающих пленку (например, $\varepsilon_1 = 1$ — диэлектрическая проницаемость вакуума, ε_2 — диэлектрическая проницаемость подложки), $\tilde{e}^2 = e^2/\varepsilon_{eff}$. Применительно к системам с монослоями ДПМ величина r_0 является подгоночным параметром, который был использован для расчета экситонов [6].

В предыдущей работе [30] мы рассчитали характеристики ЭДЖ с использованием обычного кулоновского 2D-потенциала и потенциала Келдыша в случае одинаковых кратностей вырождения электронов и дырок. Оказалось, что при помощи одного подгоночного параметра невозможно согласовать с экспериментальными обе рассчитываемые характеристики: энергию связи ЭДЖ и ее равновесную плотность. Следует отметить, что длина экранирования r_0 очень мала (менее 1 Å) и потенциал Келдыша фактически совпадает с обычным потенциалом.

Мы уточнили свои расчеты энергии связи ЭДЖ в подвешенном монослое MoS_2 с учетом разной кратности вырождения электронов $g_e = 4$ (есть две долины и вырождение по спину) и дырок $g_h = 2$ (есть две долины, но нет вырождения по спину в каждой долине). Для $r_0 \approx 0.30$ Å энергия связи ЭДЖ совпадает с экспериментальной 480 мэВ [23], хотя расчетная равновесная плотность ЭДЖ $2.4 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ получается ниже экспериментальной. Дальнейший рост r_0 приводит к уменьшению $|E_{EHL}|$ и n_{EHL} . При $r_0 \approx 0.66$ Å энергия связи ЭДЖ сравнивается с энергией связи экситона и при больших r_0 ЭДЖ не образуется.

Расчет показал [40], что для экситона $r_0 = 41.47$ Å. Такое расхождение может быть качест-

венно объяснено тем, что помимо различия в классе диаграмм [30] в r_0 входят еще и разные диэлектрические проницаемости материала пленки: для экситона статическая ε_0 , а для ЭДЖ высокочастотная ε_∞ [41]. Поскольку ДПМ являются полярными полупроводниками, в них может быть $\varepsilon_0 \gg \varepsilon_\infty$. В частности, для MoS_2 $\varepsilon_0 = 14.29$ [40] и $\varepsilon_\infty = 4.2$ [42].

При определении системы единиц также положим $\tilde{e}^2 = 1$. Тогда автоматически энергия связи и радиус 2D-экситона равны единице: $E_x = 2me^4/\hbar^2 = 1$ и $a_x = \hbar^2/2m\tilde{e}^2 = 1$. Ниже подразумевается, что энергия и температура измеряются в E_x , а плотность e - h -пар — в a_x^{-2} .

В двух следующих разделах мы сконцентрируемся на расчете энергии основного состояния ЭДЖ и ее термодинамике в монослое ДПМ, используя в том числе полученные ранее результаты для квази-двумерных систем [43–45].

3. ЭНЕРГИЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ

Мы рассматриваем полупроводник, у которого число электронных и дырочных долин не обязательно равно. В дальнейшем без ограничения общности будем считать, что $\nu_e \geq \nu_h$ (т.е. назовем носители тока с большим числом долин электронами). Импульсы q будем измерять в единицах $q_F = q_F^e \leq q_F^h$, где q_F^e и q_F^h — импульсы Ферми соответственно электронов и дырок, $q_F^{e,h} = \sqrt{2\pi n/\nu_{e,h}}$. Частоту ω будем измерять в единицах $q_F^2/2m$. Мы вводим безразмерное расстояние между частицами $r_s = \sqrt{\nu_e/\pi n}$, где n — 2D-плотность носителей тока.

Здесь и далее мы полагаем, что и для электронов, и для дырок имеется вырождение по спину.

В ряде случаев спин-орбитальное расщепление валентной зоны в ДПМ весьма велико (например, в MoS_2 оно равно 148 мэВ [26]), тогда вместо ν_h следует использовать $\nu_h/2$ (мы учитываем только верхние спиновые ветви валентной зоны).

При интенсивном фотовозбуждении пленки MoTe_2 дырки стекаются в Γ -точку, поэтому $\nu_h = 1$, в то время как число электронных долин не меняется и $\nu_e = 2$ [24].

Энергия основного состояния двумерной ЭДЖ, приходящаяся на одну e - h -пару, равна [30, 35, 36]

$$E_{gs} = E_{kin} + E_{exch} + E_{corr}. \quad (3)$$

Первое слагаемое — кинетическая энергия ($\varkappa = \nu_e/\nu_h$ и $\varkappa \geq 1$)

$$E_{kin} = \frac{1 + \varkappa\sigma}{1 + \sigma} r_s^{-2}. \quad (4)$$

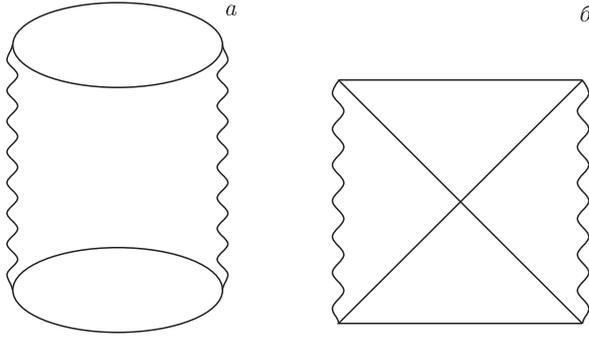


Рис. 1. Диаграммы второго порядка по взаимодействию, определяющие функцию $I(q)$ при $q \gg 1$: а) прямая кольцевая диаграмма; б) обменная диаграмма

Второе слагаемое — обменная энергия

$$E_{exch} = -\frac{4\sqrt{2}}{3\pi} (1 + \sqrt{\varkappa}) r_s^{-1}. \quad (5)$$

Третье слагаемое — корреляционная энергия, которую представим в виде интеграла по передаваемому импульсу [30, 35, 36, 46, 47]

$$E_{corr} = \int_0^\infty I(q) dq. \quad (6)$$

При $q \ll 1$ мы используем приближение хаотических фаз (ПХФ) [35, 36, 46, 47]. Функция $I(q)$ при $q \gg 1$ определяется суммой диаграмм второго порядка по взаимодействию (рис. 1). В промежуточной области функция $I(q)$ аппроксимируется отрезком касательной [30, 35, 36].

Для произвольных значений σ и \varkappa разложение функции $I(q)$ при малых q получается весьма громоздким. Для случая равных масс электрона и дырки ($\sigma = 1$) и равного числа электронных и дырочных долин ($\varkappa = 1$) оно приведено в нашей предыдущей работе [30].

Слагаемые в $I(q)$ при $q \ll 1$ с полуцелыми степенями q являются вкладом от 2D-плазмона:

$$\omega(q) = 2^{1/4}(\nu_e r_s q)^{1/2} + \frac{3}{2^{5/4}(\nu_e r_s)^{1/2}} \left(\frac{1}{\eta_e^3} + \frac{\varkappa}{\eta_h^3} \right) q^{3/2}. \quad (7)$$

Здесь $\eta_e = m_e/m = 1 + \sigma$ и $\eta_h = m_h/m = 1 + \sigma^{-1}$.

Интересно отметить, что в отличие от трехмерного в двумерном случае существует также ветвь затухающих возбуждений

$$\omega_1(q) = \frac{2}{\eta_e} q - \frac{1}{\eta_e} q^2 + \frac{1}{\eta_e} \left(1 + \frac{1}{\varkappa\sigma} \right)^2 q^3. \quad (8)$$

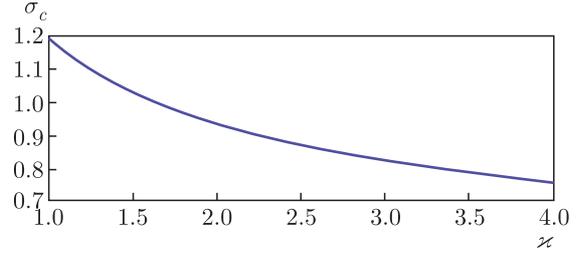


Рис. 2. (В цвете онлайн) Численный расчет $\sigma_c(\varkappa)$

При выполнении неравенств

$$\begin{aligned} 1 + \varkappa\sigma &< \sigma\sqrt{\varkappa(1 + 2\varkappa\sigma)}, \\ 1 + \varkappa\sigma &> \frac{\sigma^2 \varkappa^{3/2}}{\sqrt{\sigma^2 \varkappa - 1}} \end{aligned} \quad (9)$$

возможны еще две ветви затухающих колебаний:

$$\begin{aligned} \omega_2(q) = & \frac{2(1 + \varkappa\sigma)}{\eta_e \sqrt{1 + 2\varkappa\sigma}} q - \frac{2\sqrt{2}\varkappa^3 \sigma^3 q^2}{\nu_e \eta_e^2 r_s (1 + 2\varkappa\sigma)^{3/2}} - \\ & - \frac{2(1 + \varkappa\sigma)}{\eta_e \sqrt{1 + 2\varkappa\sigma}} \left[\frac{3\varkappa^6 \sigma^6}{\nu_e^2 \eta_e^2 r_s^2 (1 + 2\varkappa\sigma)^3} + \frac{1}{8} \right] q^3, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \omega_3(q) = & \frac{2\sqrt{\varkappa}}{\eta_h} q - \frac{1}{\eta_h} q^2 + \\ & + \frac{1}{\eta_h \sqrt{\varkappa}} \left(1 + \varkappa\sigma - \frac{\sigma^2 \varkappa^{3/2}}{\sqrt{\sigma^2 \varkappa - 1}} \right)^2 q^3. \end{aligned} \quad (11)$$

Мы предполагали, что реализуется наиболее частый случай $\sigma\sqrt{\varkappa} > 1$ (для многих ДПМ $\sigma = 0.73-1.12$ и при $\nu_e \neq \nu_h$ отношение $\varkappa \geq 2$).

Неравенства (9) выполняются при $\sigma > \sigma_c(\varkappa)$,

$$\sigma_c(\varkappa) \approx \frac{1.032\varkappa^{3/4}}{\varkappa - 0.136}. \quad (12)$$

В частности, $\sigma_c(2) = 0.931$. График функции $\sigma_c(\varkappa)$ представлен на рис. 2.

По-видимому, наличие дополнительных ветвей (8), (10), (11), которые отсутствуют в трехмерном случае, обеспечивает сильное связывание двумерной ЭДЖ.

Равновесная энергия ЭДЖ E_{EHL} является минимумом энергии основного состояния E_{gs}

$$\left. \frac{\partial E_{gs}}{\partial n} \right|_{n_{EHL}} = 0, \quad E_{EHL} = E_{gs}(n_{EHL}),$$

где n_{EHL} — равновесная плотность ЭДЖ.

Уравнение для n_{EHL}

$$\left. \frac{1 + \varkappa\sigma}{1 + \sigma} \frac{\pi}{\nu_e} - \frac{2\sqrt{2}(1 + \sqrt{\varkappa})}{3\sqrt{\pi\nu_e n_{EHL}}} + \frac{\partial E_{corr}}{\partial n} \right|_{n_{EHL}} = 0$$

очень громоздко и ради краткости мы его здесь не приводим. В случае равного числа электронных и дырочных долин для определения n_{EHL} и E_{EHL} можно использовать соответственно формулы (21) и (22) нашей работы [30].

4. ТЕРМОДИНАМИКА МОНОСЛОЯ

Исходя из аналогии неравновесных носителей тока в полупроводниках с электронами и ионами в кристаллах, Келдыш высказал предположение [48], что при уменьшении температуры или увеличении плотности газа экситонов или экситонных молекул (биэкситонов) будет происходить сжижение этого газа в ЭДЖ — система будет претерпевать фазовый переход первого рода газ–жидкость. С конца 1960-х годов образование ЭДЖ наблюдалось во многих полупроводниках (см., например, [16–20] и приведенные там ссылки).

На плоскости (n, T) переходу газ–жидкость соответствует колокообразная кривая с критической точкой (n_c, T_c) в вершине. Эта кривая проходит через точки $n = n_0$ и $n = n_{EHL}$ при $T = 0$. Величина n_0 определяется равенством $|E_{EHL}| = E_x + E_D/2$, где E_D — энергия диссоциации биэкситона [17]. Область левее ветви n_G , выходящей из точки $(n_0, 0)$, отвечает (би)экситонному диэлектрическому газу; правее ветви n_L , выходящей из точки $(n_{EHL}, 0)$, находится область ЭДЖ. Под «колоколом» находится неустойчивая область, в которой происходит расслоение на капли ЭДЖ с плотностью n_L и насыщенный пар экситонов или e - h -пар с плотностью n_G .

Фазовая диаграмма также содержит вторую колокообразную кривую, которая соответствует экситонно-плазменному переходу (переходу металл–диэлектрик). Построение этой кривой при произвольных плотностях и температурах затруднительно и мы ограничимся лишь оценками в наиболее интересных областях. В классической области ($T \gg E_F$, E_F — энергия Ферми e - h -пар) эта кривая определяется реакцией образования экситона из свободных электрона и дырки. При повышении плотности при заданной температуре электроны и дырки связываются в экситоны. В квантовой области ($T \ll E_F$) повышение плотности экситонов приводит к их диссоциации (происходит переход Мотта). Возможность перехода металл–диэлектрик в жидкой фазе обсуждалась в работах [49, 50].

В области $T \sim E_x$ экситоны испытывают тепловую диссоциацию, поэтому переход экситонов в ЭДП существенно размывается и экситонные спектры

при подходе к n_c носят размытый (диффузный) характер [51]. Отметим, что в реальных гетероструктурах на основе монослоев ДПМ диссоциация экситонов происходит при заметно меньших температурах из-за энтропийного фактора [52].

Наиболее перспективными для наблюдения экситонно-плазменного перехода являются полупроводники, в которых из-за снятия вырождения зон уменьшается стабильность ЭДЖ и понижается T_c . Благодаря этому в таких полупроводниках при достаточно низких температурах можно реализовать близкие к n_c плотности экситонного газа. Например, в односно деформированном Ge было экспериментально обнаружено, что переход металл–диэлектрик происходит при $r_s = 2 \pm 0.1$. Это хорошо согласуется с оценкой $r_s \approx 1.8$, полученной при использовании диэлектрической экранировки экситонов [49].

Трехкомпонентная система (ЭДЖ, свободные экситоны и свободные носители тока) была рассмотрена в работах [53, 54].

Расчеты термодинамических свойств ЭДЖ в квазидвумерных системах были проведены ранее в работах [43–45]. Такие материалы, как монослой ДПМ и графен, являются 2D-кристаллами. Термодинамика e - h -систем применима в равной степени как к квазидвумерным гетероструктурам, так и 2D-кристаллам. Однако для последних возникает сомнение в их устойчивости по отношению к колебаниям атомов поперек плоскости кристалла [55]. Кроме того, в процессе интенсивного фотовозбуждения может возникать локальный перегрев образца. Это может привести к локальной деформации кристаллической решетки и к плавлению 2D-кристалла [56–60]. Экспериментально наблюдаемая интенсивная фотолюминесценция позволяет сделать вывод о почти полном отсутствии дефектов в монослоях ДПМ. Безызлучательная рекомбинация носителей тока на дефектах привела бы к гашению люминесценции. Мы полагаем, что температура плавления существенно превышает критическую температуру перехода газ–жидкость T_c , а интенсивное фотовозбуждение 2D-кристалла может привести лишь к снятию долинного вырождения, которое наблюдалось, например, в ультратонкой пленке MoTe_2 [24].

В рассматриваемых нами системах e - h -пары в разных спиновых и долинных состояниях обладают различными временами жизни. Характерные для них времена релаксации лежат в пределах 10 фс [61], что значительно меньше времен их жизни. Поэтому мы предполагаем, что термодинамическое равновесие успевает установиться для всех носителей тока.

Таблица 1. Критическая точка перехода газ–жидкость и параметры двумерной ЭДЖ в монослоях ДПМ

(ν_e, ν_h)	(1, 1)	(2, 1)	(2, 2)	(4, 1)	(4, 4)
n_c	0.035	0.054	0.089	0.075	0.242
T_c	0.136	0.164	0.196	0.198	0.294
n_{EHL}	0.164	0.264	0.450	0.394	1.302
$ E_{EHL} $	1.090	1.340	1.661	1.606	2.545
n_{EHL}/n_c	4.686	4.889	5.056	5.253	5.379
$ E_{EHL} /T_c$	8.015	8.171	8.111	8.070	8.718

Химический потенциал ансамбля e - h -пар в монослое ДПМ представим в виде [44, 45]

$$\mu(n, T) = T \ln \left[\left(e^{\frac{2\pi n}{(1+\sigma)\nu_e T}} - 1 \right) \left(e^{\frac{2\pi \sigma n}{(1+\sigma)\nu_h T}} - 1 \right) \right] - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{\sqrt{\nu_e}} + \frac{1}{\sqrt{\nu_h}} \right) \sqrt{n} + \frac{\partial}{\partial n} (nE_{corr}). \quad (13)$$

Правая часть (13) представляет собой химический потенциал невзаимодействующих частиц μ_{kin} (первое слагаемое) вместе с обменным μ_{exch} и корреляционным μ_{corr} вкладами (соответственно второе и третье слагаемые). Мы пренебрегли в (13) зависимостью μ_{exch} и μ_{corr} от температуры, поскольку температурные поправки к μ_{exch} и μ_{corr} взаимно сокращаются при $T \ll E_F$. Это находится в согласии с полученными ранее результатами для трехмерного случая [17, 62, 63].

Критическая точка (n_c, T_c) перехода газ–жидкость определяется двумя уравнениями:

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_{n=n_c, T=T_c} = \left. \frac{\partial^2 \mu}{\partial n^2} \right|_{n=n_c, T=T_c} = 0. \quad (14)$$

Для проверки наших методов исследования фазовой диаграммы ЭДЖ в монослоях ДПМ мы рассчитали характерное для перехода газ–жидкость вообще (см. примечание на с. 296 книги [64]) соотношение подобия $T_c \simeq 0.1|E_{EHL}|$ [15], а также характерное для низкотемпературной ЭДЖ отношение критической плотности к равновесной $n_c/n_{EHL} \simeq \simeq 0.2$ [17].

В табл. 1 приведены результаты численного решения уравнений (14) для $\sigma = 1$. Отметим, что для относительно небольшого числа долин отношение $|E_{EHL}|/T_c$ почти не зависит от числа долин. Максимум этого отношения достигается при $\nu_e = \nu_h = 4$, что возможно для сплавов $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ с эквивалентными по энергии долинами MoS_2 и WS_2 .

Результаты численного расчета отношений n_{EHL}/n_c и $|E_{EHL}|/T_c$ для различного числа долин представлены на рис. 3.

При $\sigma = 1$ область $\nu_e \approx \nu_h \gg 1$ (правый верхний угол на верхних панелях рис. 3) соответствует близким к максимальным n_{EHL}/n_c и $|E_{EHL}|/T_c$.

При $\nu_e = 1, \nu_h \gtrsim 5$ или при $\nu_h = 1, \nu_e \gtrsim 5$ отношение n_{EHL}/n_c близко к максимуму, а $|E_{EHL}|/T_c$ стремится к минимуму. Это объясняется более быстрым нарастанием T_c по сравнению с $|E_{EHL}|$ в этих областях.

При $\sigma \neq 1$ (здесь взято $\sigma = 0.8$, см. нижнюю левую панель рис. 3) заметно изменяется n_{EHL}/n_c : минимум перемещается в область с большими ν_e и малыми ν_h ; максимумы остаются в области больших ν_h и малых ν_e ; при $\nu_e \approx \nu_h \gg 1$ значения промежуточные. Интересно отметить, что подобной перестройки для более фундаментального отношения $|E_{EHL}|/T_c$ не происходит — изменения возникают в основном в области $\nu_e = 1, \nu_h \gtrsim 5$ (см. нижнюю правую панель рис. 3).

В пределе большого числа долин ($\nu_e = \nu_h = \nu \rightarrow \infty$) корреляционная энергия в выражении (13) является степенной функцией плотности:

$$E_{corr} = -A(\sigma)n^\gamma. \quad (15)$$

Для 2D-систем показатель степени $\gamma = 1/3$. Функция $A(\sigma)$ была нами определена в предыдущей нашей работе [30]. В частности, $A(1) \approx 4.774$.

В пределе $\nu \rightarrow \infty$ можно пренебречь обменным вкладом как в энергию, так и в химический потенциал. При этом пара уравнений (14) сводится [15] к уравнению

$$z_c = (1 - \gamma) \times \frac{(\text{ch } z_c - \text{ch}(\zeta z_c))(e^{z_c} - \text{ch}(\zeta z_c) - \zeta \text{sh}(\zeta z_c))}{(1 + \zeta^2)(\text{ch } z_c \text{ch}(\zeta z_c) - 1) - 2\zeta \text{sh } z_c \text{sh}(\zeta z_c)} \quad (16)$$

с неизвестным $z_c = \pi n_c/\nu T_c$. Здесь $\zeta = (1 - \sigma)/(1 + \sigma)$.

Критические параметры ЭДЖ выражаются через z_c формулами

$$n_c = \left[\frac{\gamma(1 + \gamma)A\nu}{\pi} \times \frac{\text{ch } z_c - \text{ch}(\zeta z_c)}{e^{z_c} - \text{ch}(\zeta z_c) - \zeta \text{sh}(\zeta z_c)} \right]^{1/(1-\gamma)}, \quad (17)$$

$$T_c = \frac{\pi\nu^{\gamma/(1-\gamma)}}{z_c} \left[\frac{\gamma(1 + \gamma)A}{\pi} \times \frac{\text{ch } z_c - \text{ch}(\zeta z_c)}{e^{z_c} - \text{ch}(\zeta z_c) - \zeta \text{sh}(\zeta z_c)} \right]^{1/(1-\gamma)}, \quad (18)$$

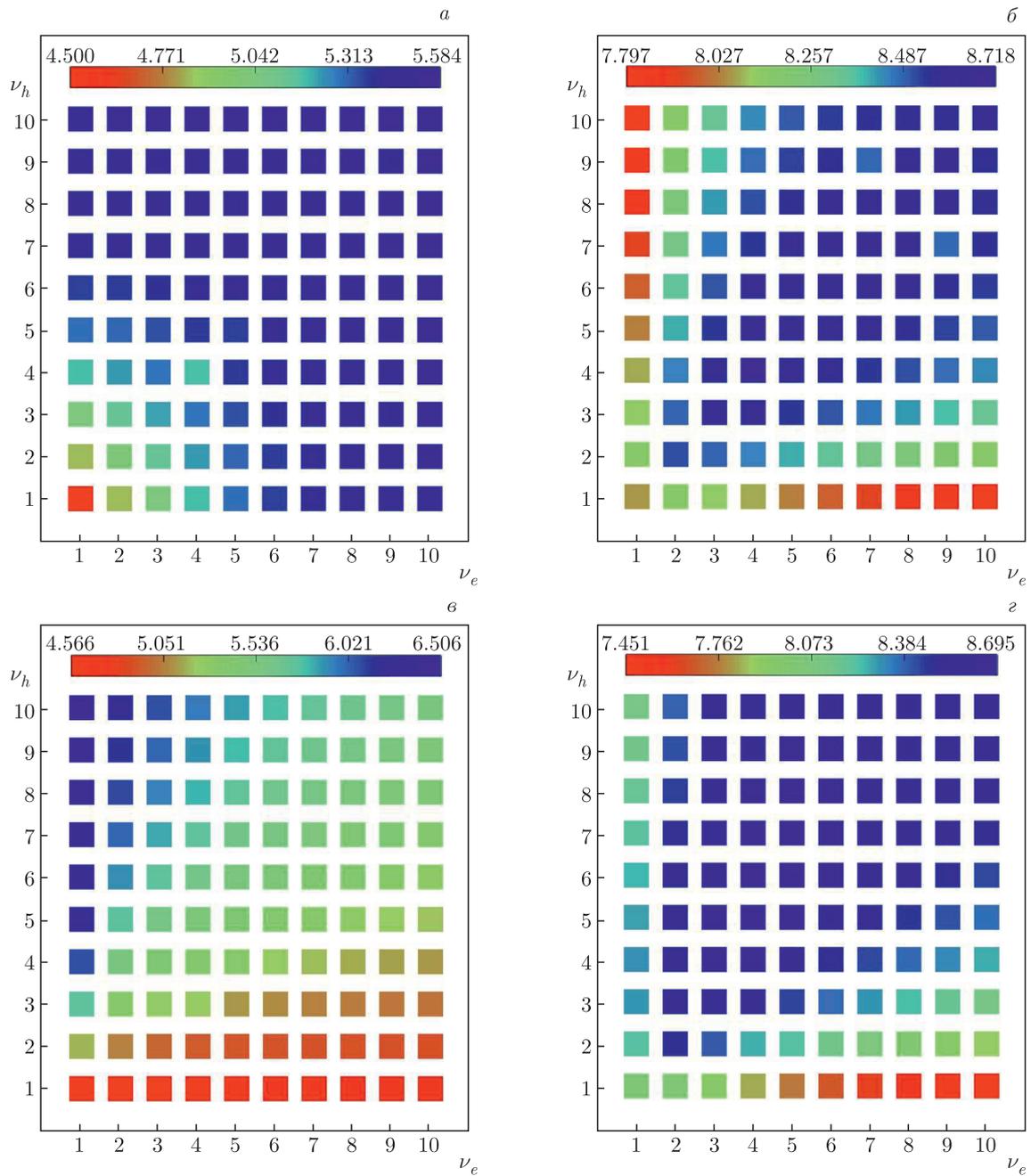


Рис. 3. (В цвете онлайн) Зависимость отношений n_{EHL}/n_c и $|E_{EHL}|/T_c$ от числа электронных ν_e и дырочных ν_h долин: *а* – n_{EHL}/n_c при $\sigma = 1$; *б* – $|E_{EHL}|/T_c$ при $\sigma = 1$; *в* – n_{EHL}/n_c при $\sigma = 0.8$; *г* – $|E_{EHL}|/T_c$ при $\sigma = 0.8$

$$\mu_c = -T_c \left\{ \left(\frac{1}{\gamma} - 1 + \frac{1}{\gamma} \frac{\text{sh } z_c - \zeta \text{ sh}(\zeta z_c)}{\text{ch } z_c - \text{ch}(\zeta z_c)} \right) z_c - \ln 2 - \ln(\text{ch } z_c - \text{ch}(\zeta z_c)) \right\}. \quad (19)$$

Заметим, что в пределе $\nu \rightarrow \infty$ отношения n_{EHL}/n_c и $|E_{EHL}|/T_c$ не зависят от A :

$$\frac{n_{EHL}}{n_c} = \left[\frac{e^{z_c} - \text{ch}(\zeta z_c) - \zeta \text{ sh}(\zeta z_c)}{(1 + \gamma)(\text{ch } z_c - \text{ch}(\zeta z_c))} \right]^{1/(1-\gamma)}, \quad (20)$$

$$\frac{|E_{EHL}|}{T_c} = \frac{1 - \gamma}{\gamma} z_c \left[\frac{e^{z_c} - \text{ch}(\zeta z_c) - \zeta \text{ sh}(\zeta z_c)}{(1 + \gamma)(\text{ch } z_c - \text{ch}(\zeta z_c))} \right]^{1/(1-\gamma)}, \quad (21)$$

и слабо зависят от σ (см. рис. 4).

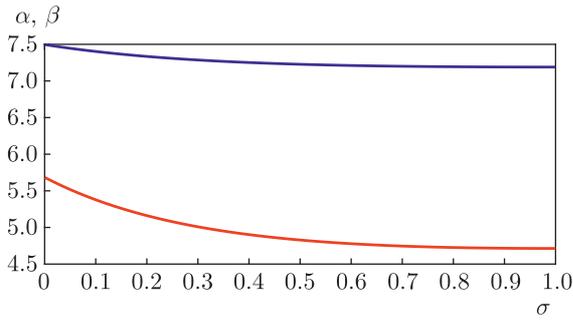


Рис. 4. (В цвете онлайн) Численный расчет зависимости от σ отношений $\alpha = n_{EHL}/n_c$ (красная кривая) и $\beta = |E_{EHL}|/T_c$ (синяя кривая) при $\nu \rightarrow \infty$

В частном случае $\sigma = 1$ уравнение (16) значительно упрощается:

$$z_c = (1 - \gamma) (e^{z_c} - 1). \quad (22)$$

Для $\gamma = 1/3$ оно имеет решение $z_c = 0.7627$, при этом $n_{EHL}/n_c = 4.7133$ и $|E_{EHL}|/T_c = 7.1896$,

$$n_c = \left[\frac{\gamma(1+\gamma)A\nu}{2\pi(1-\gamma)} z_c e^{-z_c} \right]^{1/(1-\gamma)} \approx 0.077\nu^{3/2}, \quad (23)$$

$$T_c = \left(\frac{\nu z_c}{\pi} \right)^{\gamma/(1-\gamma)} \left[\frac{\gamma(1+\gamma)A}{2(1-\gamma)} e^{-z_c} \right]^{1/(1-\gamma)} \approx 0.315\nu^{1/2}, \quad (24)$$

$$\mu_c = -2 \left\{ \frac{1-\gamma}{\gamma} + \frac{z_c}{\gamma} - \ln \frac{z_c}{1-\gamma} \right\} T_c \approx -8.307T_c. \quad (25)$$

С хорошей точностью функция $z_c(\sigma)$ получается разложением правой части (16) в ряд по z_c вплоть до членов третьего порядка:

$$z_c(\sigma) \approx \frac{3}{2(1+\zeta^2)} \times \left[\sqrt{1 + \frac{8\gamma}{3(1-\gamma)}(1+\zeta^2)} - 1 \right], \quad (26)$$

тогда

$$n_c \approx \left[\frac{\gamma(1-\gamma^2)A\nu}{2\pi} \left(1 + \frac{1+\zeta^2}{12} z_c^2 \right) \right]^{1/(1-\gamma)}, \quad (27)$$

$$T_c \approx \frac{\pi\nu^{\gamma/(1-\gamma)}}{z_c} \times \left[\frac{\gamma(1-\gamma^2)A}{2\pi} \left(1 + \frac{1+\zeta^2}{12} z_c^2 \right) \right]^{1/(1-\gamma)}, \quad (28)$$

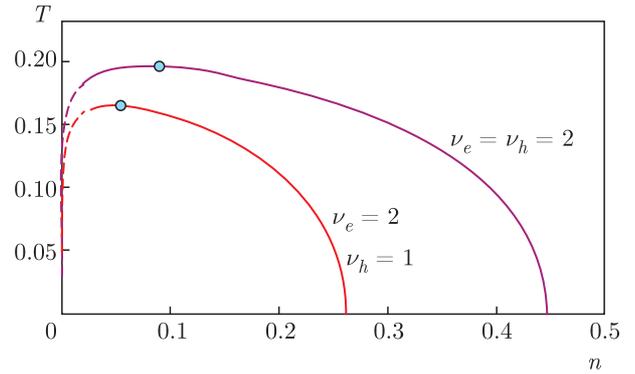


Рис. 5. (В цвете онлайн) Численный расчет $n_G(T)$ и $n_L(T)$ для $\nu_e = 2$ и $\nu_h = 1$ (красная кривая) и $\nu_e = \nu_h = 2$ (фиолетовая кривая) при $\sigma = 1$. Точками указаны критические точки перехода газ-жидкость. Штриховыми линиями выделены части кривых в области малых плотностей носителей тока, где ПХФ становится неприменимым

$$\mu_c \approx -T_c \left\{ \frac{2}{\gamma(1-\gamma)} \left(1 - \frac{1+\zeta^2}{12} z_c^2 \right) - z_c - \ln \left[(1-\zeta^2) z_c^2 \left(1 + \frac{1+\zeta^2}{12} z_c^2 \right) \right] \right\}. \quad (29)$$

Для получения температурной зависимости плотности e - h -пар в газовой $n_G(T)$ и в жидкой $n_L(T)$ фазах воспользуемся правилом Максвелла:

$$\int_{n_G}^{n_L} \mu(n, T) dn = \mu(T)(n_L - n_G), \quad (30)$$

где $\mu(T) = \mu(n_G, T) = \mu(n_L, T)$.

Набор пар точек n_G и n_L образует колоколообразную кривую на плоскости (n, T) . Две типичные кривые для монослоя ДПМ с $\nu_e = 2$ и $\nu_h = 1$ и $\nu_e = \nu_h = 2$ в случае $\sigma = 1$ представлены на рис. 5.

При $\nu \gg 1$ находим с той же точностью, что и (26), температурные зависимости плотности e - h -пар в газовой и в жидкой фазах и химического потенциала вблизи критической точки $T_c - T \ll T_c$:

$$n_c - n_G(T) = n_L(T) - n_c \approx \sqrt{\frac{6}{\gamma}} \left(1 - \frac{1+\zeta^2}{12\gamma} z_c^2 \right) n_c \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2}, \quad (31)$$

$$\mu(T) - \mu_c = \left\{ 2 - \ln \left[(1-\zeta^2) z_c^2 \right] + \frac{1+\zeta^2}{12} z_c^2 \right\} \times (T_c - T). \quad (32)$$

При низких температурах, $T \ll T_c$, плотность в газовой фазе экспоненциально мала:

$$n_G(T) \approx \frac{\nu T}{\pi \sqrt{1-\zeta^2}} e^{-|\mu_0|/2T}, \quad (33)$$

где $\mu_0 = \mu(n_{EHL}, T = 0) = E_{EHL}$. В жидкой фазе она отклоняется от равновесной плотности ЭДЖ n_{EHL} квадратично по температуре:

$$n_L(T) = n_{EHL} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{6(1-\zeta^2)} \left(\frac{1-\gamma}{2} \right)^{(1+\gamma)/(1-\gamma)} \times \right. \\ \times (1+\gamma)^{2/(1-\gamma)} z_c^{2\gamma/(1-\gamma)} \left(1 + \frac{1+\zeta^2}{6(1-\gamma)} z_c^2 \right) \times \\ \left. \times \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right\}. \quad (34)$$

Поправка к химическому потенциалу также квадратична по температуре:

$$\mu(T) = \mu_0 \left\{ 1 + \frac{\pi^2\gamma}{6(1-\zeta^2)} \left(\frac{1-\gamma}{2} \right)^{(1+\gamma)/(1-\gamma)} \times \right. \\ \times (1+\gamma)^{2/(1-\gamma)} z_c^{2\gamma/(1-\gamma)} \left(1 + \frac{1+\zeta^2}{6(1-\gamma)} z_c^2 \right) \times \\ \left. \times \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right\}. \quad (35)$$

Формулы (16)–(22) и (26)–(35) нами были выписаны для произвольного γ с той целью, что эти формулы нам понадобятся при рассмотрении трехмерных слоистых систем, когда $\gamma = 1/4$. Соответствующие формулы приведены в работе [15].

Монослой ДПМ, вообще говоря, представляет собой «трехслойную» систему, в которой между двумя слоями атомов халькогена вставлен слой атомов переходного металла. Поэтому может оказаться, что релевантное значение показателя степени в корреляционной энергии будет промежуточным между $1/4$ и $1/3$.

В случае конечного числа долин можно подобрать эффективный показатель степени γ в выражении для корреляционной энергии (15), чтобы простые приближенные расчеты согласовались с точными. Для этого можно предложить два критерия: 1) по совпадению n_{EHL}/n_c с полученным из уравнения (20); 2) по совпадению $|E_{EHL}|/T_c$ с полученным из уравнения (21).

Опираясь на данные табл. 1, для случая $\sigma = 1$ мы провели расчеты эффективных значений γ по обоим критериям: γ_n по первому критерию, γ_T по второму (см. табл. 2).

Случай конечных ν может сильно отличаться от предельного случая $\nu \rightarrow \infty$. В однодолинном полупроводнике, когда формула (15) для корреляционной энергии вряд ли работает, $\gamma_n > 1/3$. Совпадение γ_n и γ_T улучшается при увеличении числа долин.

Таблица 2. Значения эффективного показателя степени и константы в корреляционной энергии

(ν_e, ν_h)	(1, 1)	(2, 1)	(2, 2)	(4, 1)	(4, 4)
γ_n	0.341	0.320	0.305	0.291	0.281
γ_T	0.300	0.296	0.285	0.299	0.280
A_n	2.976	3.006	3.021	3.121	3.313
A_T	2.763	2.910	2.974	3.143	3.314

При $\nu_e = \nu_h = 4$ число долин достаточно велико и $\gamma_n \approx \gamma_T \approx 0.28$ и вопрос о выборе критерия несуществен. При этом эффективный показатель степени ближе к слоистому $\gamma = 1/4$, чем к $1/3$, что указывает на аналогию между многодолинными и многослойными системами.

В случае малого числа (одной или двух электронных (дырочных) долин) следует определиться с выбором критерия. Численные расчеты фазовых диаграмм для систем с $\nu_e = 2, \nu_h = 1$ и $\nu_e = \nu_h = 2$ с использованием выражения (15) продемонстрировали лучшее согласие с рассчитанными ранее кривыми (см. рис. 5) для эффективного показателя степени γ_T . Таким образом, по нашему мнению, второй критерий является более точным.

Полученные результаты для эффективного показателя степени γ могут быть использованы при расчете обменно-корреляционного вклада в методе функционала плотности [65–68].

5. ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ–ДИЭЛЕКТРИК В МОНОСЛОЕ

Во Введении мы указали на качественное расхождение между теоретической работой [26] и экспериментом [24]. В эксперименте при увеличении возбуждения переход металл–диэлектрик предшествовал переходу газ–жидкость, т.е. переход металл–диэлектрик происходил в газовой фазе, а теоретические расчеты предсказывали, что этот переход происходит в жидкой фазе. Мы отметили, что указанное расхождение возникло из-за неоправданного использования потенциала Келдыша при вычислении энергии основного состояния ЭДЖ.

В качестве критерия возникновения перехода металл–диэлектрик в работе [26] было взято равенство $|\delta E_g| = E_x$, где δE_g – перенормировка запрещенной зоны, $E_g = E_g^{(0)} + \delta E_g$ ($E_g^{(0)}$ – затравочная величина запрещенной зоны), $\delta E_g = \mu_{exch} + \mu_{corr}$. Качест-

венно это соответствует «наползанию» дна зоны проводимости при увеличении плотности $e-h$ -пар на уровень экситона, если его положение считать неизменным. По нашему мнению такой критерий некорректен, потому что не учитывает экранировку кулоновского взаимодействия при большой плотности $e-h$ -пар. Мы «подходим» к переходу металл-диэлектрик со стороны низких плотностей. Перенормировкой запрещенной зоны в этой области плотностей можно пренебречь ввиду того, что в диэлектрической (экситонной) фазе плотность свободных $e-h$ -пар мала.

Мы используем в качестве критерия перехода металл-диэлектрик обращение в нуль энергии основного состояния (энергии связи) экситона

$$E_{exc}(n_{dm}) = 0. \quad (36)$$

Здесь n_{dm} — плотность этого перехода.

Для нахождения зависимости $E_{exc}(n)$ мы решаем уравнение Шредингера вариационным методом в импульсном представлении

$$\frac{p^2}{2m}\psi(\mathbf{p}) - \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} V(\mathbf{q})\psi(\mathbf{q} - \mathbf{p}) = E_{exc}\psi(\mathbf{p}) \quad (37)$$

(m — приведенная масса электрона и дырки).

Экранированный кулоновский потенциал при большой плотности $e-h$ -пар [44, 45, 69]

$$V(\mathbf{q}) = \frac{V_0(\mathbf{q})}{1 + f(\mathbf{q})V_0(\mathbf{q})\Pi_0(\mathbf{q})}, \quad (38)$$

где исходное неэкранированное кулоновское взаимодействие $V_0(\mathbf{q})$ берется в виде потенциала Келдыша (2), $\Pi_0(\mathbf{q})$ — статический двумерный поляризационный оператор электронов и дырок:

$$\Pi_0(\mathbf{q}) = \nu_e \Pi_0^e(\mathbf{q}) + \nu_h \Pi_0^h(\mathbf{q}), \quad (39)$$

$$\Pi_0^{e,h}(\mathbf{q}) = \frac{m_{e,h}}{\pi} \times \left\{ 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{2q_F^{e,h}}{q}\right)^2} \theta\left(q - 2q_F^{e,h}\right) \right\}.$$

Здесь $\theta(x)$ — функция Хевисайда,

$$\theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ 1, & x > 0. \end{cases}$$

Поляризационный оператор берется в статическом пределе, поскольку нас интересует обращение в нуль энергии связи экситона. $\Pi_0(\mathbf{q})$ отличается от

использованного в работах [44, 69] тем, что в выражении для $\Pi_0(\mathbf{q})$ учтено наличие нескольких долин (ν_e электронных и ν_h дырочных).

Функция $f(\mathbf{q})$ — поправка Хаббарда к ПХФ, учитывающая вклад обменных диаграмм при больших передаваемых импульсах [44, 69, 70]. В случае равного числа долин $\nu_e = \nu_h = \nu \geq 1$

$$f(\mathbf{q}) = 1 - \frac{1}{4\nu} \frac{q}{q + q_F}. \quad (40)$$

Здесь учтено, что число обменных диаграмм растет линейно по ν , в то время как число кольцевых диаграмм растет квадратично по ν . Поэтому относительный вклад первых уменьшается как $1/\nu$.

В случае $\nu_e \neq \nu_h$ импульсы Ферми электронов и дырок разные и удобно взять их среднее геометрическое $\bar{q}_F = \sqrt{q_F^e q_F^h}$, тогда

$$f(\mathbf{q}) = 1 - \frac{1}{2(\nu_e + \nu_h)} \frac{q}{q + \bar{q}_F}. \quad (41)$$

Пробная волновая функция выбирается в виде фурье-образа экспоненциально убывающей волновой функции двумерного экситона (a — вариационный параметр):

$$\psi(\mathbf{p}) = \frac{\sqrt{8\pi}a^2}{(a^2 + p^2)^{3/2}}. \quad (42)$$

Сначала мы проверили правильность вариационных расчетов на случае нулевой плотности носителей тока ($n = 0$). В табл. 3 собраны расчетные и экспериментальные данные по энергии связи экситонов для восьми гетероструктур.

Для расчетов энергии связи экситона в монослое MoS_2 на подложке SiO_2 ($\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$) эффективные массы электрона и дырки были взяты из эксперимента [38]. Значение длины экранирования r_0 бралось из теоретической работы [40]. Полученный нами результат сравнивался с экспериментальной энергией связи экситонов [71]. Близкое значение энергии связи (340 мэВ) было получено путем вариационного решения уравнения Шредингера в координатном пространстве [72].

Для монослоев ДПМ, инкапсулированных тонкими слоями гексагонального нитрида бора ($h\text{BN}$), экспериментальные данные были взяты из работы [73].

Для WS_2 и WSe_2 на подложке SiO_2 (WS_2/SiO_2 и $\text{WSe}_2/\text{SiO}_2$) расчетные параметры были взяты из работ [40, 74]. Экспериментальные энергии связи экситонов в WS_2/SiO_2 и $\text{WSe}_2/\text{SiO}_2$ были получены соответственно в работах [71] и [75].

Таблица 3. Параметры монослоев ДПМ, рассчитанные ($|E_{exc}(0)|$) и экспериментальные (E_b) энергии связи экситонов; m_0 — масса свободного электрона

Гетероструктура	m, m_0	$r_0, \text{Å}$	ε_{eff}	$ E_{exc}(0) , \text{мэВ}$	$E_b, \text{мэВ}$	Ссылки
MoS ₂ /SiO ₂	0.320±0.04	16.926	2.45	336	310±40	[38, 40, 71]
hBN/MoS ₂ /hBN	0.275±0.015	7.640	4.45	215	221±3	[73]
hBN/MoSe ₂ /hBN	0.350±0.015	8.864	4.4	226	231±3	[73]
hBN/MoTe ₂ /hBN	0.360±0.04	14.546	4.4	173	177±3	[73]
WS ₂ /SiO ₂	0.220	15.464	2.45	310	360±60	[40, 71, 74]
hBN/WS ₂ /hBN	0.175±0.007	7.816	4.35	175	180±3	[73]
WSe ₂ /SiO ₂	0.230	18.414	2.45	283	370	[40, 74, 75]
hBN/WSe ₂ /hBN	0.200±0.01	10	4.5	158	167±3	[73]

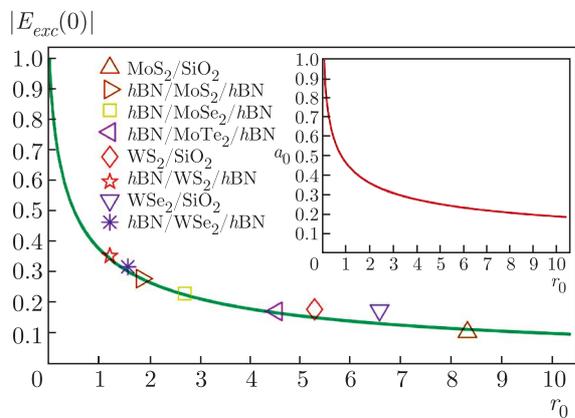


Рис. 6. (В цвете онлайн) Численный расчет зависимости энергии связи экситона при нулевой плотности носителей тока $|E_{exc}(0)|$ от длины экранирования r_0 . Выделены точки, соответствующие нескольким системам, которые были изучены в эксперименте. На вставке показана зависимость вариационного параметра a_0 , отвечающего максимуму энергии связи, от r_0

Для гетероструктур MoS₂/SiO₂ и WS₂/SiO₂ рассчитанные нами энергии связи попадают в интервал погрешностей экспериментальных величин. Для других гетероструктур также получилось хорошее соответствие расчетных значений с экспериментальными за исключением WSe₂/SiO₂, для которой не был приведен интервал погрешностей [75]. Как следует из табл. 3, в целом достигнуто хорошее согласие наших расчетов с экспериментом.

Мы также рассчитали зависимость энергии связи $|E_{exc}(0)|$ от r_0 (см. рис. 6). Следует отметить, что интервалы погрешностей для безразмерных экспериментальных значений энергии связи появились также по оси абсцисс, так как единица измерения a_x , на которую мы безразмеривали r_0 , имеет

погрешность, обусловленную неточностью в измерении эффективных масс носителей тока. В силу той же причины неточности в E_x также вносят дополнительную погрешность в безразмерную величину $E_{exc}(0)$. Экспериментальные точки для всех гетероструктур (кроме WSe₂/SiO₂) с учетом погрешностей совпадают с расчетной кривой. Для гетероструктуры WSe₂/SiO₂ авторы работы [75], по-видимому, рассчитали энергию связи экситонов E_b для подвешенного образца в вакууме, что дало завышенное значение E_b .

Мы приходим к выводу, что описанный выше метод вариационного решения уравнения Шредингера применим к нахождению энергии связи экситонов при нулевой плотности e - h -пар.

Нами были исследованы зависимости плотности перехода металл-диэлектрик n_{dm} при нулевой температуре от длины экранирования r_0 для различных чисел электронных и дырочных долин и отношения масс носителей тока ($\sigma = 0.8 \div 1.1$). Результирующие кривые $n_{dm}(r_0)$ для различных ν_e, ν_h и σ оказались очень близкими. Мы сравнили результаты наших расчетов для $\nu_e = \nu_h = 2$ с опубликованными в работе [69] для $\nu_e = \nu_h = 1$ (см. рис. 7). В интересующей нас области $1 \lesssim r_0 \lesssim 10$ значения n_{dm} также весьма близки к расчетной кривой. Это позволяет сделать вывод о слабой зависимости n_{dm} от ν_e, ν_h и σ .

Для вычисления зависимости энергии связи экситона от плотности e - h -пар при $T \neq 0$ нам понадобится поляризационный оператор при конечной температуре. После суммирования по дискретным мадубаровским частотам и аналитического продолжения на вещественные частоты находим его вещественную часть на нулевой частоте в виде

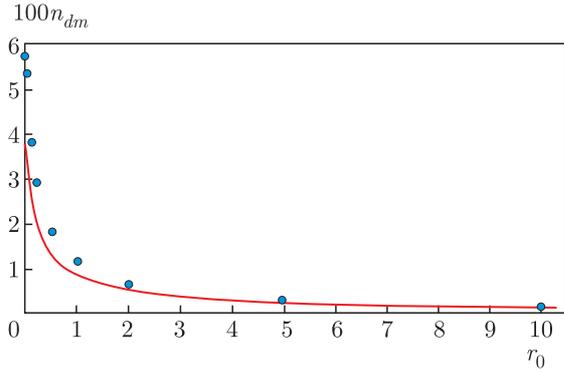


Рис. 7. (В цвете онлайн) Численный расчет зависимости плотности перехода металл–диэлектрик n_{dm} от r_0 для системы с двумя электронными и двумя дырочными долинами и равными массами электронов и дырок. Точками нанесены значения n_{dm} из работы [69] для системы с одной электронной и одной дырочной долиной и равными массами электронов и дырок

$$\Pi_0(\mathbf{q}, T) = \nu_e \Pi_0^e(\mathbf{q}, T) + \nu_h \Pi_0^h(\mathbf{q}, T), \quad (43)$$

$$\Pi_0^\alpha(\mathbf{q}, T) = 2 \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \frac{n_F^\alpha(\mathbf{k}) - n_F^\alpha(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\alpha - \varepsilon_{\mathbf{k}}^\alpha}, \quad (44)$$

где

$$n_F^\alpha(\mathbf{p}) = 1 / [\exp((\varepsilon_{\mathbf{p}}^\alpha - \mu_{kin}^\alpha) / T) + 1]$$

— фермиевская функция распределения α -го сорта частиц ($\alpha = e, h$) с химическим потенциалом μ_{kin}^α (рассчитанного для газа невзаимодействующих частиц),

$$\varepsilon_{\mathbf{p}}^\alpha = p^2 / \eta_\alpha = \frac{1 \pm \zeta}{2} p^2$$

— закон дисперсии частиц α -го сорта (плюс для электронов, минус для дырок). Черта у интеграла означает, что он взят в смысле главного значения.

Используя значения m, r_0 и ε_{eff} , приведенные в табл. 3, мы рассчитали температурные зависимости плотности перехода металл–диэлектрик $n_{dm}(T)$ для гетероструктур $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ и $h\text{BN}/\text{MoS}_2/h\text{BN}$ и сопоставили их с кривой перехода газ–жидкость на рис. 8. Точки пересечения кривых на фазовой диаграмме (n, T) : для первой гетероструктуры $n_{dm} = 0.029$ ($2.8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$) при $T_{dm} = 0.164$ (638 K) и для второй $n_{dm} = 0.060$ ($4.6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$) при $T_{dm} = 0.165$ (412 K). Критическая точка перехода газ–жидкость $n_c = 0.055$ ($5.5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и $4.2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ соответственно для первой и второй гетероструктур) и $T_c = 0.165$ (644 K и 412 K соответственно для первой и второй гетероструктур) находится между ними. Следовательно, в $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ переход происходит в газовой фазе, а в $h\text{BN}/\text{MoS}_2/h\text{BN}$ — в жидкой фазе.

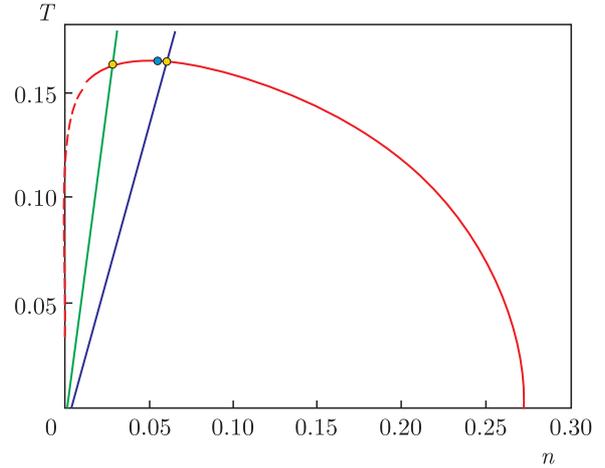


Рис. 8. (В цвете онлайн) Температурные зависимости плотности перехода металл–диэлектрик $n_{dm}(T)$ для гетероструктур $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ (зеленая кривая) и $h\text{BN}/\text{MoS}_2/h\text{BN}$ (синяя кривая) и кривая перехода газ–жидкость (красная кривая). Бирюзовой точкой указана критическая точка. Желтыми точками указаны точки пересечения кривых $n_{dm}(T)$ с кривой перехода газ–жидкость

Отметим, что величины n_c и n_{dm} для гетероструктуры $h\text{BN}/\text{MoS}_2/h\text{BN}$ очень близки (отличие $\lesssim 10\%$), и мы не можем строго утверждать, что переход происходит в жидкой фазе. Уточнение расчетов n_{dm} с использованием диэлектрической экранировки [50] заслуживает отдельного рассмотрения.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы рассчитали фазовую диаграмму ЭДЖ в монослойных гетероструктурах на основе ДПМ для произвольного отношения масс электрона и дырки и числа долин.

Мы продемонстрировали, что в многодолинном случае главный вклад в образование ЭДЖ дает корреляционная энергия. Расчет показал, что энергия связи и равновесная плотность ЭДЖ тем больше, чем больше число долин в ДПМ. Отметим, что при равном суммарном числе долин максимальные значения достигаются при одинаковом числе электронных и дырочных долин.

Мы показали, что соотношение между критической температурой перехода газ–жидкость и энергией связи ЭДЖ $T_c \simeq 0.1 |E_{EHL}|$ выполняется с хорошей точностью для различных гетероструктур.

Разработанный нами метод позволил определить степенной закон зависимости корреляционной энергии от плотности $E_{corr} = -An^\gamma$ и оценить показатель степени γ . Расчеты показали, что он ограничен значениями для трехмерного (слоистого или много-

долинного) и двумерного случаев, $1/4 < \gamma < 1/3$. Исключением являются однодолинные ДПМ, для которых степенной закон для корреляционной энергии неприменим ввиду отсутствия малого параметра.

Мы исследовали зависимость энергии связи экситона в монослойных гетероструктурах на основе ДПМ от их параметров и обнаружили хорошее согласие расчетных значений с экспериментальными.

Мы изучили переход металл–диэлектрик. В качестве критерия такого перехода мы использовали обращение в нуль при повышении плотности носителей тока энергии связи экситона. Соответствующая плотность n_{dm} слабо зависит от числа долин и отношения масс электрона и дырки.

Обычно переход металл–диэлектрик происходит в газовой фазе. Мы показали, что диэлектрическое окружение монослоя ДПМ может определять, в какой фазе (газовой или жидкой) происходит переход из диэлектрической в металлическую фазу. Примером такого поведения являются гетероструктуры на основе монослоя MoS_2 . Если монослой находится на подложке SiO_2 , то переход металл–диэлектрик происходит в газовой фазе, а если монослой инкапсулирован $h\text{BN}$, то переход, по-видимому, происходит в жидкой фазе. Следует отметить, что в инкапсулированном монослое точка перехода металл–диэлектрик очень близка к критической точке перехода газ–жидкость и полученные результаты не очень надежны и требуют уточнения.

По нашему мнению, наиболее интересными для исследования ЭДЖ и перехода металл–диэлектрик являются гетероструктуры, основанные на монослое MoS_2 , свободно подвешенном или находящемся на подложке SiO_2 , как обладающая максимальными $|E_{EHL}|$ и n_{EHL} .

Интересно исследовать, как внешнее диэлектрическое окружение и электронное допирование влияет на переход металл–диэлектрик, и выяснить, в какой фазе (газовой или жидкой) он происходит.

Финансирование. П. В. Ратников благодарит за поддержку Фонд развития теоретической физики и математики «БАЗИС» (грант № 20-1-3-68-1).

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Ратников, А. П. Силян, УФН **188**, 1249 (2018).
2. P. Miró, M. Audiffred, and T. Heine, Chem. Soc. Rev. **43**, 6537 (2014).
3. A. K. Geim and I. V. Grigorieva, Nature **499**, 419 (2013).
4. Л. Н. Булаевский, УФН **116**, 449 (1975).
5. Л. Н. Булаевский, УФН **120**, 259 (1976).
6. М. В. Дурнев, М. М. Глазов, УФН **188**, 913 (2018).
7. H. Zeng, J. Dai, W. Yao et al., Nature Nanotechnol. **7**, 490 (2012).
8. K. F. Mak, K. He, J. Shan, and T. F. Heinz, Nature Nanotechnol. **7**, 494 (2012).
9. D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 196802 (2012).
10. T. Cao, G. Wang, W. Han et al., Nature Commun. **3**, 887 (2012).
11. A. M. Jones, H. Yu, N. J. Ghimire et al., Nature Nanotechnol. **8**, 634 (2013).
12. Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis et al., Nature Nanotechnol. **7**, 699 (2012).
13. K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park, and P. L. McEuen, Science **344**, 1489 (2014).
14. K. F. Mak and J. Shan, Nature Photon. **10**, 216 (2016).
15. Е. А. Андрияшин, Л. В. Келдыш, А. П. Силян, ЖЭТФ **73**, 1163 (1977).
16. Т. Райс, Дж. Хенсел, Т. Филлипс, Г. Томас, *Электронно-дырочная жидкость в полупроводниках*, Мир, Москва (1980).
17. *Электронно-дырочные капли в полупроводниках*, под ред. К. Д. Джеффрис, Л. В. Келдыш, Наука, Москва (1988).
18. С. Г. Тиходеев, УФН **145**, 3 (1985).
19. Н. Н. Сибельдин, ЖЭТФ **149**, 678 (2016).
20. Н. Н. Сибельдин, УФН **187**, 1236 (2017).
21. A. W. Bataller, R. Younts, A. Rustagi et al., Nano Lett. **19**, 1104 (2019).
22. R. Younts, A. Bataller, H. Ardekani et al., Phys. Stat. Sol. B **256**, 1900223 (2019).
23. Y. Yu, A. W. Bataller, R. Younts et al., ACS Nano **13**, 10351 (2019).
24. T. B. Arp, D. Pleskot, V. Aji, and N. M. Gabor, Nature Photon. **13**, 245 (2019).
25. Y. Sun, J. Zhang, Z. Ma et al., Appl. Phys. Lett. **110**, 102102 (2017).
26. A. Rustagi and A. F. Kemper, Nano Lett. **18**, 455 (2018).

27. Н. С. Рыгова, Вестн. Моск. ун-та, сер. 3, Физ. Астрон. №3, 30 (1967).
28. А. В. Чаплик, М. В. Энтин, ЖЭТФ **61**, 2496 (1971).
29. Л. В. Келдыш, Письма в ЖЭТФ **29**, 716 (1979).
30. П. Л. Пех, П. В. Ратников, А. П. Силин, Письма в ЖЭТФ **111**, 80 (2020).
31. A. Steinhoff, M. Florian, M. Rösner et al., Nature Comm. **8**, 1166 (2017).
32. Е. А. Андрюшин, А. П. Силин, ФТТ **32**, 3010 (1990).
33. E. A. Andryushin and A. P. Silin, J. Moscow Phys. Soc. **1**, 57 (1991).
34. Е. А. Андрюшин, А. П. Силин, ФТТ **32**, 3579 (1990).
35. Е. А. Андрюшин, А. П. Силин, ФТТ **18**, 2130 (1976).
36. E. A. Andryushin and A. P. Silin, Solid State Comm. **20**, 453 (1976).
37. N. Zibouche, A. Kuc, J. Musfeldt, and T. Heine, Ann. Phys. **526**, 395 (2014).
38. T. Eknapakul, P. D. C. King, M. Asakawa et al., Nano Lett. **14**, 1312 (2014).
39. C. Zhang, Y. Chen, A. Johnson et al., Nano Lett. **15**, 6494 (2015).
40. T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, and D. R. Reichman, Phys. Rev. **88**, 045318 (2013).
41. Е. А. Андрюшин, А. П. Силин, ФТТ **21**, 839 (1979).
42. X. Yan, L. Zhu, Y. Zhou et al., Appl. Opt. **54**, 6732 (2015).
43. А. В. Ключник, Ю. Е. Лозовик, ФТТ **20**, 625 (1978).
44. Е. А. Андрюшин, А. П. Силин, ФТТ **21**, 219 (1979).
45. А. П. Силин, Труды ФИАН **188**, 11 (1988).
46. M. Combescot and P. Nozières, J. Phys. C **5**, 2369 (1972).
47. Е. А. Андрюшин, А. П. Силин, ФТТ **19**, 1405 (1977).
48. L. V. Keldysh, Proc. 9th Int. Conf. Phys. Semicond. Nauka L. (1968), p. 1307.
49. В. Е. Бисти, А. П. Силин, ФТТ **20**, 1850 (1978).
50. А. Н. Лобаев, А. П. Силин, ФТТ **26**, 2910 (1984).
51. И. В. Кукушкин, В. Д. Кулаковский, Т. Г. Тратас, В. Б. Тимофеев, ЖЭТФ **84**, 1145 (1983).
52. J. Zipfel, M. Kulig, R. Perea-Causin et al., Phys. Rev. B **101**, 115430 (2020).
53. Л. В. Келдыш, А. А. Маненков, В. А. Миляев, Г. Н. Михайлова, ЖЭТФ **66**, 2178 (1974).
54. В. Д. Санина, Труды ФИАН **161**, 3 (1985).
55. Ю. Е. Лозовик, С. П. Меркулова, А. А. Соколик, УФН **178**, 757 (2008).
56. В. Л. Березинский, ЖЭТФ **59**, 907 (1970).
57. В. Л. Березинский, ЖЭТФ **61**, 1144 (1971).
58. J. M. Kostelitz and D. J. Thouless, J. Phys. C **11**, 1181 (1973).
59. D. R. Nelson and B. I. Halperin, Phys. Rev. Lett. **41**, 121 (1978).
60. D. R. Nelson and B. I. Halperin, Phys. Rev. B **19**, 2457 (1979).
61. M. Danovich, I. L. Aleiner, N. D. Drummond, and V. I. Fal'ko, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **23**, 168 (2017).
62. G. A. Thomas, T. M. Rice, and J. C. Hensel, Phys. Rev. Lett. **33**, 219 (1974).
63. T. M. Rice, Nuovo Cimento **23B**, 226 (1974).
64. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (1995).
65. E. S. Kryachko and E. V. Ludeña, Phys. Rep. **544**, 123 (2014).
66. R. O. Jones, Rev. Mod. Phys. **87**, 897 (2015).
67. J.-L. Bretonnet, AIMS Mater. Sci. **4**, 1372 (2017).
68. *Density Functional Theory*, ed. by D. Glossman-Mitnik, IntechOpen, Zagreb (2019).
69. Е. А. Андрюшин, А. П. Силин, В. А. Санина, ФТТ **23**, 1200 (1981).
70. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **243**, 336 (1957).
71. A. F. Rigosi, H. M. Hill, K. T. Rim et al., Phys. Rev. **94**, 075440 (2016).
72. P. V. Ratnikov, Phys. Rev. B **102**, 085303 (2020).
73. M. Goryca, J. Li, A. V. Stier et al., Nature Comm. **10**, 4172 (2019).
74. F. A. Rasmussen and K. S. Thygesen, J. Phys. Chem. C **119**, 13169 (2015).
75. K. He, N. Kumar, L. Zhao et al., Phys. Rev. Lett. **113**, 026803 (2014).