

12,09,03

Поляризованная люминесценция наноточек MoS₂

© А.Н. Старухин, Д.К. Нельсон, Д.А. Курдюков, Е.Ю. Стовпяга

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.starukhin@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 25 июля 2021 г.

В окончательной редакции 25 июля 2021 г.

Принята к публикации 27 июля 2021 г.

Исследовано влияние температуры на поляризацию люминесценции коллоидной системы наноточек MoS₂ в н-метилпирролидоне в условиях линейно поляризованной накачки. Наноточки получены путем химической эксфолиации и диспергирования микрокристаллов MoS₂ в жидкой среде под действием ультразвука. Спектр фотолюминесценции ансамбля наноточек MoS₂ существенно смещен в сторону более коротких длин волн по отношению к спектру свечения объемных кристаллов, что объясняется квантово-размерными эффектами в электронном спектре нанокристаллов MoS₂. Показано, что зависимость анизотропии излучения наноточек от температуры описывается уравнением Левшина–Перрена, учитывающим вращательную диффузию люминесцирующих частиц в жидкой матрице. Размер фотозобужденных наноточек в рамках модели Левшина–Перрена оказывается ≥ 1.5 nm и увеличивается с увеличением длины волны излучения. Показано, что размеры наноточек MoS₂, полученные на основе анализа температурной зависимости анизотропии излучения удовлетворительно согласуются с данными, полученными на основе анализа квантово-размерного эффекта в электронном спектре наноточек.

Ключевые слова: поляризованная люминесценция, дисульфид молибдена, наноточки, коллоидные системы.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51683.194

1. Введение

Дисульфид молибдена относится к группе слоистых кристаллов, характеризующихся ярко выраженной анизотропией механических и кристаллографических свойств. Слоистые кристаллы легко расщепляются по плоскостям, параллельным кристаллическим слоям. Такая особенность кристаллов демонстрирует, что химические связи атомов внутри слоя много сильнее, чем связи между слоями, и, таким образом, некоторые физические свойства слоистых кристаллов (не обязательно все) имеют двумерный характер [1]. Слоистая структура дисульфида молибдена обуславливает, в частности, превосходные антифрикционные свойства этого соединения, широко используемые в технике [2].

Открытие уникальных свойств монослойного графита — графена [3] дало импульс исследованию свойств тонких пленок и монослоев других слоистых кристаллов, в том числе дисульфида молибдена [4–9]. Переход от объемного кристалла MoS₂ к монослою сопровождается изменениями в зонной структуре кристалла, в частности, в отличие от объемного кристалла монослой MoS₂ является прямозонным полупроводником, что существенно для его применения в фотонике и оптоэлектронике [10].

Оптические свойства наноточек MoS₂ [11–13] и особенности их электронной структуры изучены в меньшей степени. Впервые квантово-размерный эффект в спектрах поглощения наночастиц MoS₂ наблюдался, по-видимому, в золях, образовавшихся в результате растворения кристаллических порошков MoS₂ в ацетонит-

риле [14,15]. Позднее были разработаны другие методы получения наночастиц MoS₂ [16–18], исследованы возможности применения наноточек MoS₂ для катализа, в устройствах накопления энергии и оптоэлектронике (см. обзор [19]). Учитывая малую токсичность дисульфида молибдена, наноточки на его основе рассматриваются как перспективные материалы для применения в биомедицине [20].

Фундаментальной задачей исследования фотофизических свойств наноточек MoS₂ является установление свойств излучательных состояний в этих объектах. Спектры оптического поглощения и люминесценции наноточек MoS₂ представляют собой широкие полосы. Эффективным методом изучения свойств излучательных состояний, формирующих широкополосные спектры, является изучение влияния внешних факторов (температуры, поляризации и интенсивности оптического возбуждения) на их люминесцентные свойства. В частности, метод поляризованной люминесценции [21,22] позволяет получать информацию о свойствах элементарных излучателей, их взаимодействии между собой и с окружающей средой даже в случае широкополосных спектров. Целью настоящей работы явилось исследование влияния температуры на поляризацию люминесценции наноточек MoS₂, полученных методом химической эксфолиации массивного MoS₂. Установлено, что повышение температуры приводит к деполяризации люминесценции (в условиях линейно поляризованного возбуждения). Показано, что деполяризация излучения описывается уравнением Левшина–Перрена, связывающего деполяризацию излучения люминофора с его вращением. В рамках модели

Левшина–Перрена оценен размер излучающих наночастиц, который находится в удовлетворительном согласии с результатами анализа спектра излучения наноточек MoS₂ с учетом квантово-размерного эффекта.

2. Методика

Наночастицы MoS₂ получали путем химической эксфолиации и диспергирования массивного MoS₂ (метод „top-down“) в растворах щелочей под действием ультразвука [23]. Порошок дисульфида молибдена (MoS₂, размер частиц < 2 μm, 98%, Aldrich) массой 1.5 g помещали в 10M водный раствор LiOH и NaOH (мольное соотношение 1:2). Полученную суспензию подвергали ультразвуковой обработке (22 kHz, 250 W) при 30°C в течение 80 часов при постоянном перемешивании. Наночастицы MoS₂ были отделены от грубодисперсных фракций центрифугированием при 8000 g на центрифуге Sigma 6–16 в течение 30 min, целевую фракцию осаждали при 12000 g в течение 1 часа. Для очистки от ионов Na⁺ и Li⁺ наночастицы трижды редиспергировали в деионизованной воде с последующим центрифугированием. После этого полученные наночастицы MoS₂ высушивали при 70°C и диспергировали в н-метилпирролидоне (NMP, Aldrich, spectrophotometric grade, ≥ 99%), содержащем 0.2M NaOH. Концентрация наночастиц MoS₂ в NMP составила 1 mg/ml.

Для исследований люминесценции синтезированные образцы помещались в тонкостенные кварцевые кюветы. Исследования поляризованной люминесценции коллоидных растворов MoS₂ в NMP выполнены при возбуждении наноточек непрерывным излучением полупроводникового лазера с длиной волны λ_{exc} = 405 nm (hν_{exc} = 3.061 eV). Мощность излучения составляла ~ 0.1 W. Степень поляризации люминесценции измерялась с помощью кварцевого модулятора [24] и линейного поляризатора в сочетании с двухканальной системой счета фотонов. Возбуждающий свет, поляризованный с **E** || *z*, распространялся вдоль оси *y*, излучение образца регистрировалось под прямым углом, в направлении оси *x*. Регистрация спектров проводилась с использованием дифракционного спектрометра.

3. Результаты и обсуждение

Спектр люминесценции коллоидного раствора наноточек MoS₂ в NMP при возбуждении светом с hν_{exc} = 3.061 eV представлен на рис. 1. Он состоит из широкой слабо структурированной полосы с основным максимумом при ~ 2.8 eV, расположенной в области фундаментального поглощения объемного кристалла дисульфида молибдена. Спектр существенно отличается от спектра фотолюминесценции объемного дисульфида молибдена, в котором доминирует широкая полоса излучения с максимумом при hν = 1.3 eV [25], расположенная в области края не прямых межзонных

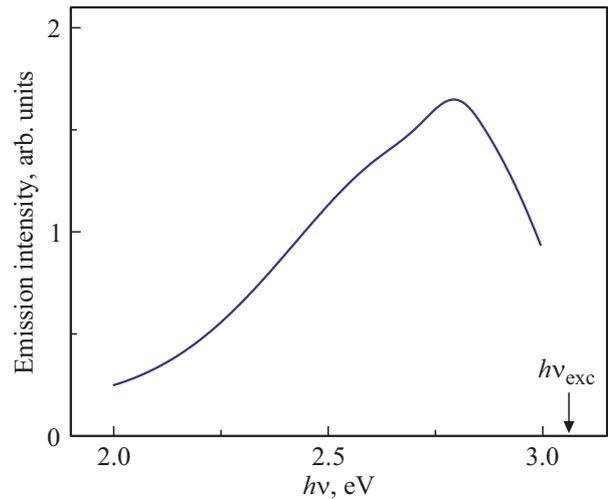


Рис. 1. Спектр излучения коллоидного раствора наноточек MoS₂ в NMP. hν_{exc} = 3.061 eV. T = 303 K.

переходов объемного MoS₂ (E_{gi} ≈ 1.3 eV [26]). Две слабые коротковолновые полосы излучения при 1.8 и 2.0 eV связывают с прямыми экситонными переходами в точке К зоны Бриллюэна гексагонального кристалла MoS₂ [25]. Существенное смещение спектра излучения наноточек MoS₂ в коротковолновую сторону по отношению к спектру объемных кристаллов естественно связать с квантово-размерным эффектом в электронных спектрах наноточек. Уменьшение размеров полупроводникового нанокристалла сопровождается увеличением ширины его запрещенной зоны [27], что влечет за собой смещение спектра краевого излучения кристалла в коротковолновую сторону. Эффект особенно заметен при достижении нанокристаллом размеров, сравнимых или меньших боровского радиуса экситона в объемном кристалле.

При возбуждении линейно поляризованным светом излучение наноточек в растворе оказывается преимущественно линейно поляризованным в той же плоскости, что и возбуждающий свет. Состояние линейной поляризации излучения удобно характеризовать анизотропией излучения *r*, связанной со степенью линейной поляризации *P* соотношением:

$$r = \frac{I_z - I_y}{I_z + 2I_y} = \frac{2P}{3 - P}, \quad (1)$$

где *I_z* и *I_y* — интенсивности компонент излучения, поляризованных с **E** || *z* и **E** || *y* соответственно. При постоянной температуре анизотропия излучения наноточек в NMP максимальна на коротковолновом краю полосы излучения и уменьшается по мере увеличения длины волны. Повышение температуры коллоидного раствора приводит к деполаризации излучения, при этом зависимость *r*(hν_{emis}) становится менее выраженной (рис. 2). Отметим, что при возбуждении наноточек циркулярно поляризованным светом циркулярная поляризация

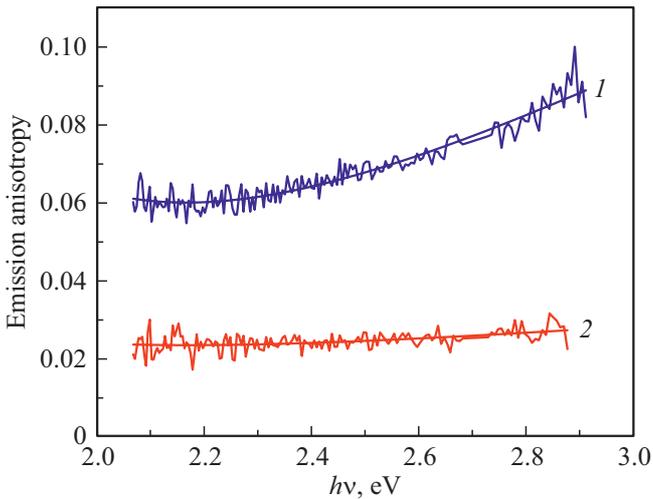


Рис. 2. Зависимость анизотропии излучения наноточек MoS₂ в NMP от энергии излучаемых фотонов при $T = 254$ К (1) и $T = 303$ К (2). $h\nu_{\text{exc}} = 3.061$ eV.

излучения отсутствовала (при измерении циркулярной поляризации люминесценции детектирование излучения осуществлялось под малым углом к направлению распространения возбуждающего света).

Известно, что в отсутствие внешних полей коллоидная система с жидкой средой оптически изотропна [28]. Наблюдаемая фотоиндуцированная линейная поляризация излучения указывает на скрытую оптическую анизотропию системы. Особенности поляризованной люминесценции наноточек могут быть объяснены в рамках осцилляторной модели [21]. В рамках этой модели ансамбль фотовозбужденных наноточек следует рассматривать как систему линейных полностью анизотропных дипольных осцилляторов, ориентация которых в пространстве носит случайный характер. Линейно поляризованный свет возбуждает преимущественно осцилляторы, дипольные моменты которых ориентированы параллельно вектору \mathbf{E} световой волны. Если за время жизни излучательного состояния (время затухания осциллятора) ориентации дипольных моментов существенно не изменятся, излучение системы осцилляторов будет преимущественно поляризовано в той же плоскости, что и возбуждающий свет.

В разбавленных растворах можно пренебречь миграцией энергии между различными наноточками. В этом случае, как показывает опыт молекулярной спектроскопии, определяющим механизмом деполяризации излучения коллоидных растворов является броуновское вращение частиц (и соответственно связанных с ними дипольных осцилляторов). Тепловое движение молекул раствора нарушает первоначальное (созданное светом) анизотропное распределение осцилляторов по направлениям их дипольных моментов, стремясь к изотропизации функции распределения. Деполяризация излучения есть следствие этой изотропизации. Степень деполяризации определяется углом поворота светящейся

частицы, который зависит от ее размера, времени жизни излучательного состояния, температуры и вязкости среды. Зависимость анизотропии излучения наночастиц в форме жесткой сферы (или сплюснутого эллипсоида [29]) от температуры раствора описывается уравнением Левшина–Перрена [22]:

$$\frac{1}{r(T)} = \frac{1}{r_0} + \frac{kT\tau(T)}{r_0\eta(T)V} = \frac{1}{r_0} + \frac{x}{r_0V}. \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура раствора, $\tau(T)$ — время жизни излучательного состояния, $\eta(T)$ — динамическая вязкость растворителя, V — объем наночастицы, $x \equiv kT\tau/\eta$, r_0 — предельное значение анизотропии (при $\eta \rightarrow \infty$). При случайной ориентации молекул в растворе максимальное значение $r_0 = 0.4$ достигается при одинаковой ориентации фотовозбужденного и излучающего свет диполей. Повышение температуры приводит к усилению броуновского движения и уменьшению вязкости среды, что в соответствии с (2) способствует уменьшению анизотропии излучения.

Экспериментальные зависимости $r^{-1}(x)$ для различных спектральных участков полосы излучения наноточек MoS₂ в NMP (в максимуме и на длинноволновом краю полосы) представлены на рис. 3. Значения переменной x вычислялись с учетом температурной зависимости $\eta(T)$ [30]. Величина τ в исследованном температурном интервале 254 К–323 К принималась независимой от температуры $\tau \approx 5.5$ ns [31]. Как видно из рис. 3 экспериментальные зависимости $r^{-1}(x)$ хорошо описываются уравнением (2), что доказывает „вращательный механизм“ деполяризации излучения наноточек. Теоретические зависимости на рис. 3 получены при значениях параметров: $V = 1.8$ nm³ ($h\nu_{\text{emis}} = 2.82$ eV) и $V = 2.7$ nm³ ($h\nu_{\text{emis}} = 2.14$ eV). Параметр V зависит от

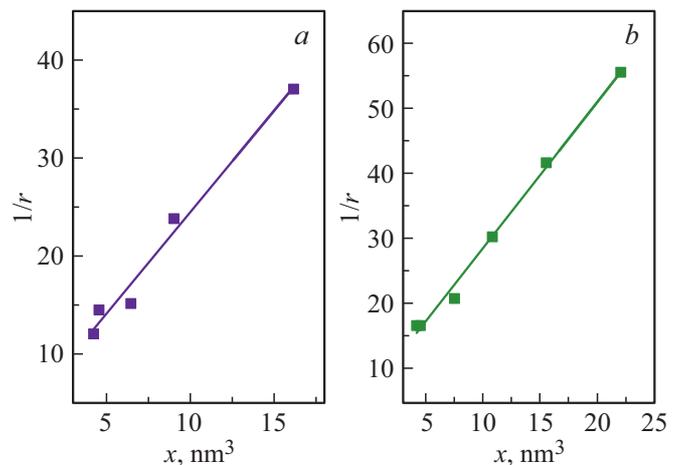


Рис. 3. Зависимости $r^{-1}(x)$ для различных спектральных участков полосы излучения наноточек MoS₂ в NMP: $h\nu_{\text{emis}} = 2.82$ eV (a) и $h\nu_{\text{emis}} = 2.14$ eV (b). $x \equiv kT\tau/\eta$, $h\nu_{\text{exc}} = 3.061$ eV. Точки — экспериментальные значения, сплошные линии — аппроксимации экспериментальных зависимостей уравнением (2).

длины волны излучения: чем больше длина волны, тем больше V . Учитывая, что объем элементарной кристаллической ячейки гексагонального дисульфида молибдена $v_0 = 0.106 \text{ nm}^3$ [32], для наноточки с $V = 2.7 \text{ nm}^3$ имеем $V \approx 25v_0$ (или 50 молекул MoS₂). Для сферических наночастиц $V = 4\pi R^3/3$, откуда размер (диаметр) наночастиц, излучающих в области $h\nu_{\text{emis}} = 2.82 \text{ eV}$ и $h\nu_{\text{emis}} = 2.14 \text{ eV}$ составляет $d = 2R = 1.5 \pm 0.3 \text{ nm}$ и $d = 2R \approx 1.7 \pm 0.2 \text{ nm}$ соответственно. С другой стороны, если допустить, что наноточки MoS₂ имеют форму сплюснутого эллипсоида вращения („диска“) с малой осью („толщиной“) равной толщине монослоя MoS₂ ($\sim 0.6 \text{ nm}$ [32]), их большие оси (диаметры „дисков“) составят $\sim 2.4 \text{ nm}$ при $V = 1.8 \text{ nm}^3$ и $\sim 2.9 \text{ nm}$ при $V = 2.7 \text{ nm}^3$.

Предельные значения анизотропии r_0 , соответствующие анизотропии излучения неподвижных наноточек, также отличаются для различных спектральных участков полосы излучения: $r_0 \cong 0.26$ для $h\nu_{\text{emis}} = 2.82 \text{ eV}$, $r_0 \cong 0.25$ для $h\nu_{\text{emis}} = 2.61 \text{ eV}$ и $r_0 \cong 0.16$ для $h\nu_{\text{emis}} = 2.14 \text{ eV}$. В рамках осцилляторной модели падение r_0 в этом ряду можно объяснить увеличением угла между поглощающим и излучающим диполями по мере увеличения разности энергий соответствующих оптических переходов. Значения $r_0 > 0.1$ позволяют считать, что поляризационные свойства соответствующих оптических переходов действительно обладают свойствами линейного осциллятора. Излучательные переходы в низкоразмерных структурах на основе MoS₂ обычно связывают [19,31,33] с прямыми электронными переходами между состояниями, соответствующими в объемных кристаллах зоне проводимости (K_5) и валентной зоне (K_4, K_1 [34]) в точке К зоны Бриллюэна. Излучательные переходы $K_5 \rightarrow K_{1,4}$ разрешены в поляризации света $\mathbf{E} \perp c$ (c — оптическая ось кристалла) [35] и равновероятны для любой ориентации вектора \mathbf{E} в плоскости слоя („плоский осциллятор“). В этом случае, если поляризационные характеристики излучения наноточек аналогичны характеристикам излучения объемного кристалла в К точке, максимальная анизотропия излучения ансамбля наноточек в условиях линейно поляризованного возбуждения не может превышать 0.1 [36]. Очевидно, значения $r_0 \leq 0.1$ не согласуются с приведенными выше значениями r_0 . С другой стороны, известно, что в объемном MoS₂ ширина запрещенной зоны в точке К (E_{gK0}) весьма близка к ширине запрещенной зоны в точке Н зоны Бриллюэна (E_{gH0}): $E_{gH0} - E_{gK0} \approx 50 \text{ meV}$ [37]. Излучательные переходы в Н точке объемного кристалла $H_3 \rightarrow H_3$ [34] поляризованы с $\mathbf{E} \parallel c$ и поляризационные свойства соответствующего излучения могут быть описаны на языке линейных осцилляторов, ансамбль которых характеризуется $r_0 \leq 0.4$. В связи с этим, можно предположить, что переход от объемного дисульфида молибдена к нанокристаллу сопровождается модификацией его электронного спектра, приводящей к доминирующему вкладу в излучательные переходы состояний в Н точке (переходы типа $H_3 \rightarrow H_3$).

Анализ поляризованной люминесценции наноточек дисульфида молибдена показывает, что имеется корреляция между энергией испускаемых фотонов и объемом точек: чем больше энергия фотона, тем меньше объем точки. Данную корреляцию естественно связать с квантово-размерным эффектом в электронном спектре наноточек, приводящим к зависимости ширины запрещенной зоны наноточки от ее размера. В условиях сильного квантового ограничения ширина запрещенной зоны (энергия основного состояния электронно-дырочной пары) сферической полупроводниковой наноточки определяется соотношением [38]:

$$E_{gND}(R) = E_{g0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1.786 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} - 0.248 E_{Ry}, \quad (3)$$

где μ — приведенная масса экситона, \hbar — постоянная Планка, e — заряд электрона, ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ — диэлектрическая постоянная материала наноточки, E_{Ry} — экситонный ридберг. При комнатной температуре энергии излучательных переходов, ответственных за полосы люминесценции в объемных кристаллах MoS₂ [25], близки E_{g0} : $h\nu_{\text{emis}} \approx E_{g0}$. Полагая для простоты, что для наноточек $h\nu_{\text{emis}}(R) \approx E_{gND}(R)$, оценим на основе (3) размеры (диаметры) наноточек d , формирующих различные участки спектра излучения на рис. 1. Оценка дает $d = 2R = 1.6 \text{ nm}$ ($h\nu_{\text{emis}} = 2.82 \text{ eV}$), $d = 1.9 \text{ nm}$ ($h\nu_{\text{emis}} = 2.41 \text{ eV}$) и $d = 2.3 \text{ nm}$ ($h\nu_{\text{emis}} = 2.14 \text{ eV}$), что близко к значениям, полученным на основе поляризационных измерений. При оценке использовались следующие параметры MoS₂: $E_{g0} = E_{gH0} = 2.0 \text{ eV}$ [39,40], $\mu = 0.33m_0$ [41,42] (m_0 — масса свободного электрона), $\epsilon = 3.3$ [43], $E_{Ry} = 0.05$ [44]. Следует заметить, что уравнение (3) завышает величину E_{gND} [45], не учитывая, в частности, зависимости эффективной массы μ [46,47] и ϵ [48] от размера наночастицы.

В приближении $h\nu_{\text{emis}}(R) \approx E_{gND}(R)$ соотношение (3) позволяет получить функцию плотности распределения фотовозбужденных наноточек в растворе по размерам. Интенсивность излучения ансамбля наноточек

$$I(E) \propto N(E)W_r(E), \quad (4)$$

где $N(E)$ — плотность распределения фотовозбужденных наноточек по энергии $E \equiv h\nu_{\text{emis}}(R) \approx E_{gND}(R)$, $W_r(E)$ — вероятность излучательной электронно-дырочной рекомбинации в наноточке. В свою очередь плотность распределения фотовозбужденных наноточек по размерам $N(R)$ связана с $N(E)$ соотношением $N(E)|dE| = N(R)|dR|$, откуда

$$N(R) = N(E(R)) \left| \frac{dE(R)}{dR} \right| \propto I(E(R))W_r^{-1}(R) \left| \frac{dE(R)}{dR} \right|, \quad (5)$$

где $E(R)$ описывается соотношением (3). При известной зависимости $W_r(R)$ [49] соотношение (5) позволяет определить основные особенности функции $N(R)$.

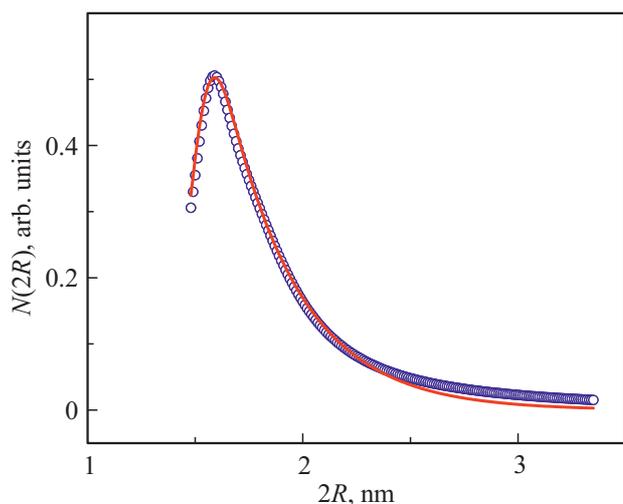


Рис. 4. Распределение фотовозбужденных наноточек MoS₂ в NMP по размерам при возбуждении светом с $h\nu_{\text{exc}} = 3.061$ eV. Точки — плотность распределения $N(2R)$, вычисленная на основе (5), сплошная линия — аппроксимация $N(2R)$ функцией плотности вероятности экспоненциально модифицированного нормального распределения.

Вычисленная на основе (5) функциональная зависимость $N(2R)$, характеризующая распределение фотовозбужденных наноточек MoS₂ по размерам, приведена на рис. 4. Форма распределения $N(2R)$ хорошо аппроксимируется экспоненциально модифицированным нормальным распределением с максимумом при $d_M = 1.6$ nm, показанным на рис. 4 сплошной линией.

4. Заключение

Химическая эксфолиация и диспергирование микропорошка MoS₂ в растворах под действием ультразвука позволяют получить наноточки дисульфида молибдена, люминесценция которых охватывает широкий диапазон спектра, расположенный в области фундаментального поглощения объемных кристаллов. Исследования поляризованной люминесценции коллоидной системы наноточек в условиях линейно поляризованного возбуждения показывают, что различные спектральные участки полосы излучения формируются наноточками различного объема. Это указывает на существенно неоднородное уширение спектра, связанное с дисперсией размеров светящихся наноточек. Анализ спектров поляризованной люминесценции наноточек MoS₂ показывает, что в предположении их сферичности диаметр фотовозбужденных точек лежит в диапазоне 1.5–1.7 nm. Зависимость длины волны излучения наноточек от их размера может быть объяснена квантово-размерным эффектом. Учитывая связь формы спектра люминесценции с плотностью распределения фотовозбужденных наноточек MoS₂ по размерам, оценена форма функции плотности распределения и показано, что она характеризуется максимумом при $d_M = 1.6$ nm. Показано, что результаты оценки размеров наноточек MoS₂ методом поляризованной люминесценции и на основе соотношения (3) находятся в удовлетворительном согласии друг с другом.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 20-03-00656).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Electrons and phonons in layered crystal structures (Physics and chemistry of materials with layered structures. V. 3) / Eds T.J. Wieting, M. Schlüter. D. Reidel. Publishing Company, Dordrecht, Holland (1979). 474 p.
- [2] M.R. Vazirisereshk, A. Martini, D.A. Strubbe, M.Z. Baykara. *Lubricants* **7**, 57 (2019).
- [3] M. Sharon, M. Sharon. *Graphene: An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications*. Scrivener Publishing, Wiley (2015). 320 p.
- [4] R. Ganatra, Q. Zhang. *ACS Nano* **8**, 4074 (2014).
- [5] K.-C. Chiu, X.-Q. Zhang, X. Liu, V.M. Menon, Y.-F. Chen, J.-M. Wu, Y.-H. Lee. *IEEE J. Quantum Electronics* **51**, 1 (2015).
- [6] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla. *Nano Lett.* **11**, 5111 (2011).
- [7] G.W. Mudd, S.A. Svatek, T. Ren, A. Patané, O. Makarovskiy, L. Eaves, P.H. Beton, Z.D. Kovalyuk, G.V. Lashkarev, Z.R. Kudrynskiy, A.I. Dmitriev. *Adv. Mater.* **25**, 40, 5714 (2013).
- [8] T. Mueller, E. Malic. *NPJ 2D Mater. Appl.* **2**, 29 (2018).
- [9] O.V. Yazyev, A. Kis. *Mater. Today* **18**, 20 (2015).
- [10] X. Yang, B. Li. *Nanophotonics* **9**, 1557 (2020).
- [11] S. Mukherjee, R. Maiti, A. Midya, S. Das, S.K. Ray. *ACS Photonics* **2**, 760 (2015).
- [12] D. Gopalakrishnan, D. Damien, B. Li, H. Gullappalli, V.K. Pillai, P.M. Ajayan, M.M. Shaijumon. *Chem. Commun.* **51**, 6293 (2015).
- [13] D. Bhattacharya, S. Mukherjee, R.K. Mitra, S.K. Ray. *Nanotechnology* **31**, 145701 (2020).
- [14] M.W. Peterson, M.T. Nenadovic, T. Rajh, R. Herak, O.I. Micic, J.P. Goral, A.J. Nozik. *J. Phys. Chem.* **92**, 1400 (1988).
- [15] *Photoelectrochemistry and photovoltaics of layered semiconductors* / Ed. A. Aruchamy. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands (1992). 360 p.
- [16] W. Gu, Y. Yan, C. Zhang, C. Ding, Y. Xian. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 11272 (2016).
- [17] H. Lin, C. Wang, J. Wu, Z. Xu, Y. Huang, C. Zhang. *New J. Chem.* **39**, 8492 (2015).
- [18] S. Yadav, P. Chaudhary, K.N. Uttam, A. Varma, M. Vashistha, B.C. Yadav. *Nanotechnology* **30**, 295501 (2019).
- [19] J. Kabel, S. Sharma, A. Acharya, D. Zhang, Y.K. Yap. *C-J. Carbon Res.* **7**, 45 (2021).
- [20] Y. Guo, J. Li. *Mater. Sci. Eng. C* **109**, 110511 (2020).

- [21] П.П. Феофилов. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. Физматгиз, М. (1959) 288 с. [P.P. Feofilov. The Physical Basic of Polarized Emission. Consultants Bureau, N. Y. (1961). 274 p.]
- [22] J.R. Lakowicz. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer Science & Business Media (2006). 954 p.
- [23] P. Wu, Z. Liu, Z.-L. Cheng. ACS Omega **4**, 9823 (2019).
- [24] S.N. Jasperson, S.E. Schnatterly. Rev. Sc. Instr. **40**, 761 (1969).
- [25] M. Placidi, M. Dimitrievska, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, A. Castellanos-Gomez, A. Pérez-Tomás, A. Pérez-Rodríguez. 2D Materials **2**, 035006 (2015).
- [26] J. Kopaczek, S.J. Zelewski, M.P. Polak, A. Gawlik, D. Chiappe, A. Schulze, M. Caymax, R. Kudrawiec. J. Appl. Phys. **125**, 135701 (2019).
- [27] C.F. Klingshirn. Semiconductor Optics. Springer Science & Business Media (2007). 816 p.
- [28] Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. Химия, Л., (1984). 568 с.
- [29] G. Weber. Adv. Protein Chem. **8**, 415 (1953).
- [30] J.R. Langan, G.A. Salmon. J. Chem. Eng. Data **32**, 420 (1987).
- [31] D. Gopalakrishnan, D. Damien, M.M. Shaijumon. ACS Nano **8**, 5297 (2014). Supporting information.
- [32] N. Wakabayashi, H.G. Smith, R.M. Nicklow. Phys. Rev. B **12**, 659 (1975).
- [33] Y. Guo, J. Li. Mater. Sci. Eng. C **109**, 110511 (2020).
- [34] R. Coehoorn, C. Haas, J. Dijkstra, C.J.F. Flipse. Phys. Rev. B **35**, 6195 (1987).
- [35] R. Coehoorn, C. Haas, R.A. de Groot. Phys. Rev. B **35**, 6203 (1987).
- [36] Б.И. Степанов, В.П. Грибковский. Введение в теорию люминесценции. Изд-во АН БССР, Минск (1963). 444 с.
- [37] J. Kopaczek, M.P. Polak, P. Scharoch, K. Wu, B. Chen, S. Tongay, R. Kudrawiec. J. Appl. Phys. **119**, 235705 (2016).
- [38] Y. Kayanuma. Phys. Rev. B **38**, 9797 (1988).
- [39] N. Saigal, V. Sugunakar, S. Ghosh. Appl. Phys. Lett. **108**, 132105 (2016).
- [40] B.L. Evans, P.A. Young. Proc. Roy. Soc. A **284**, 402 (1965).
- [41] Goryca, J. Li, A.V. Stier, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Courtade, S. Shree, C. Robert, B. Urbaszek, X. Marie, S.A. Crooker. Nature Commun. **10**, 4172 (2019).
- [42] N. Saigal, V. Sugunakar, S. Ghosha. Appl. Phys. Lett. **108**, 132105 (2016). Supplementary materials.
- [43] Molybdenum Disulfide. Kee Hing Cheung Kee Co., Ltd: Hong Kong.
<http://www.khck.hk/adgoogle/Molybdenum-Disulfide.htm>.
- [44] Optical and electrical properties (Physics and chemistry of materials with layered structures. v. 4) / Ed. P.A. Lee. D. Reidel. Publishing Company, Dordrecht, Holland (1976). 464 p.
- [45] U. Woggon. Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1997). 251 p.
- [46] С.И. Покутний. ФТП **41**, 1341 (2007).
- [47] N. Nishiguchi, K. Yoh. Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 3928 (1997).
- [48] H.A. Abid, S.N.T. Al-Rashid. Chalcogenide Lett. **17**, 623 (2020).
- [49] A.F. van Driel, G. Allan, C. Delerue, P. Lodahl, W.L. Vos, D. Vanmaekelbergh. Phys. Rev. Lett. **95**, 236804 (2005).

Редактор Т.Н. Василевская