

УДК 537.311.322:535.37:535-47

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОСЛОЕВ MoSe₂: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И МОЩНОСТИ НАКАЧКИ

© 2025 г. В. Е. Бисти*, А. С. Бричкин, Г. М. Гольшков, А. В. Черненко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела
имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: bisti@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.09.2024 г.

После доработки 18.10.2024 г.

Принята к публикации 28.10.2024 г.

Изучена люминесценция экситонов и трионов в монослое MoSe₂, инкапсулированном hBN, при нерезонансном фотовозбуждении электронно-дырочных пар в зависимости от температуры и интенсивности накачки. Сдвиг линий люминесценции и перераспределение интенсивностей можно объяснить влиянием как ферми-газа свободных электронов, так и локализованных состояний электронов, обусловленных наличием примесей в нитриде бора hBN.

Ключевые слова: ван-дер-ваальсовы гетероструктуры, люминесценция, экситон, трион.

DOI: 10.31857/S0367676525020106, **EDN:** CXDOCC

ВВЕДЕНИЕ

Монослои дильталогенидов переходных металлов (ДПМ) являются двумерными полупроводниками с шириной запрещенной зоны, соответствующей энергии межподзонных переходов в видимом диапазоне. Изучаются как моно-молекулярные подвешенные слои ДПМ, так и гетероструктуры на основе ДПМ. Гетероструктуры бывают разных типов: слои ДПМ на подложке из SiO₂/Si; монослои ДПМ, инкапсулированные гексагональным нитридом бора (hBN) и затем помещенные на подложку; гетероструктуры, дополнительно покрытые слоями графена. Кулоновское взаимодействие в монослоях ДПМ за счет диэлектрического окружения может быть усилено или ослаблено по сравнению с объемными материалами или подвешенными монослоями. Покрытие таких структур слоями графена позволяет прикладывать к гетероструктурам электрическое поле. Параметры двумерных электронов могут изменяться в широких пределах. Энергия связи экситона достигает несколько сотен мэВ (миллиэлектронвольт), что позволяет наблюдать экситонные эффекты при температурах вплоть до комнатной. Ван-дер-Ваальсовые гетероструктуры на основе ДПМ – перспективные объекты как с точки зрения фундаментальных исследований, так и для развития технологий [1–3].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В монослоях ДПМ находятся равновесные носители заряда – электроны или дырки, попадаю-

щие из примесных центров, находящихся в окружающих слоях hBN [4,5]. Часть из них локализованы за счет взаимодействия с ионизированными центрами, а часть – свободны и образуют ферми-газ. Также концентрация зарядов может изменяться приложением напряжения непосредственно к слою ДПМ [6]. В дальнейшем для конкретизации будут рассматриваться только электроны, как более часто встречающийся случай. Основными возбуждениями в рассматриваемых системах являются межзонные экситоны. Создавать их можно с помощью резонансного или нерезонансного фотовозбуждения. Взаимодействие с электронами может приводить к образованию других типов возбуждений. Существуют два подхода к учету кулоновского взаимодействия экситонов с электронами: образование ферми-поляронов за счет взаимодействия экситонов с ферми-морем [7] или трионов (связанных состояний экситона и электрона) [8–10]. При выполнении условия $E_x \gg E_{tr} \gg E_F$ при небольшой концентрации электронов оба подхода эквивалентны [3] (E_x , E_{tr} , E_F – энергии экситона, триона и энергия Ферми соответственно). Трионы, связанные с положительно заряженными донорными центрами в окружающих монослоем MoSe₂ барьерах hBN, могут рассматриваться как четырехчастичные комплексы типа биэкситонов [8]. Все типы возбуждений могут быть представлены в люминесценции. Спектр люминесценции зависит от величины и типа накачки и от температуры системы.

В данной работе изучена люминесценция гетероструктур hBN-MoSe₂-hBN на подложке при

нерезонансном фотовозбуждении электронно-дырочных пар в монослое MoSe₂. Исследовалась зависимость спектров люминесценции от температуры в диапазоне $T = 10\text{--}70\text{ K}$ при постоянной накачке и зависимость от интенсивности накачки в широких пределах при $T = 4\text{ K}$. Вследствие туннелирования электронов с донорных примесей из окружающих слоев hBN в слое MoSe₂ имеются двумерные электроны. В работе [4] рассматривались примеси *n*-типа — атомы кислорода O и углерода C, замещающие атомы азота или бора, соответственно, и их влияние на электронные свойства полупроводниковых монослоев ДПМ, в частности, на допирование их электронами.

Предполагается, что концентрация электронов невелика. При стационарном возбуждении в системе в динамическом равновесии существуют экситоны, трионы и электронный ферми-газ, а также локализованные электроны и трионы. В спектрах люминесценции различаются две линии, интерпретируемые как линии экситона и триона (или экситон-полярона, что эквивалентно). Высокоэнергетичная линия идентифицируется как возникающая вследствие рекомбинации экситона. Линия с меньшей энергией объясняется рекомбинацией электронно-дырочной пары, входящей в состав триона. С ростом температуры интенсивность люминесценции обеих линий падает, причем для триона быстрее, чем для экситона. При низких температурах преобладает трион, при высоких — экситон (рис. 1). Линии люминесценции с ростом температуры сдвигаются в сторону меньших энергий, сдвиг сильнее для линии триона (рис. 2). При значительном увеличении накачки интенсивность люминесценции растет, при меньших накачках преобладает трион, при больших — экситон (рис. 3). С ростом интенсивности накачки наблюдается сдвиг линий в сторо-

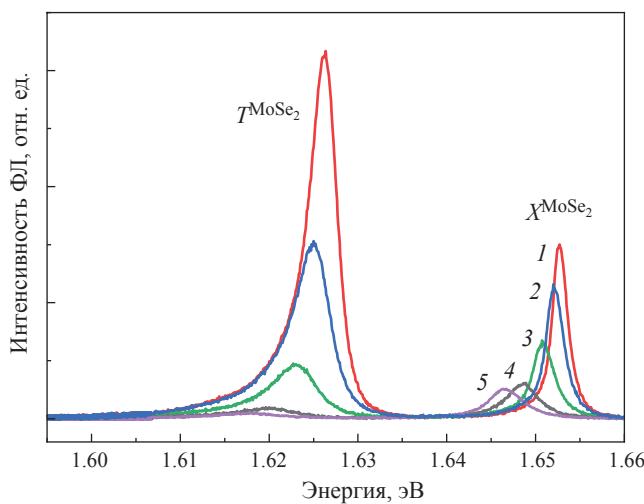


Рис. 1. Люминесценция экситона и триона в зависимости от температуры: 12 (1), 27 (2), 43 (3), 55 (4) и 64 K (5).

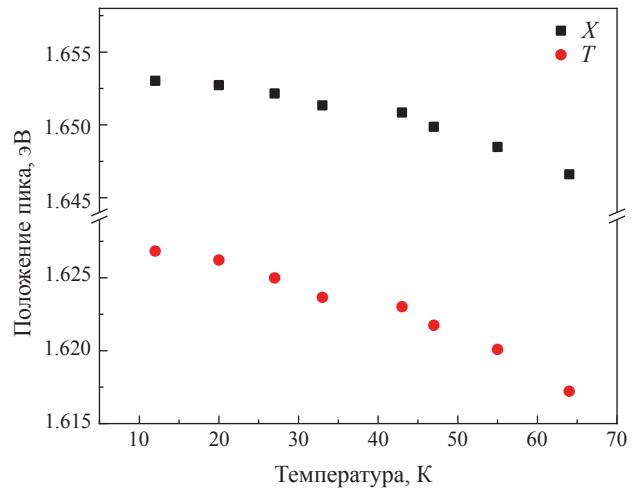


Рис. 2. Зависимость энергии линий люминесценции экситона и триона от температуры.

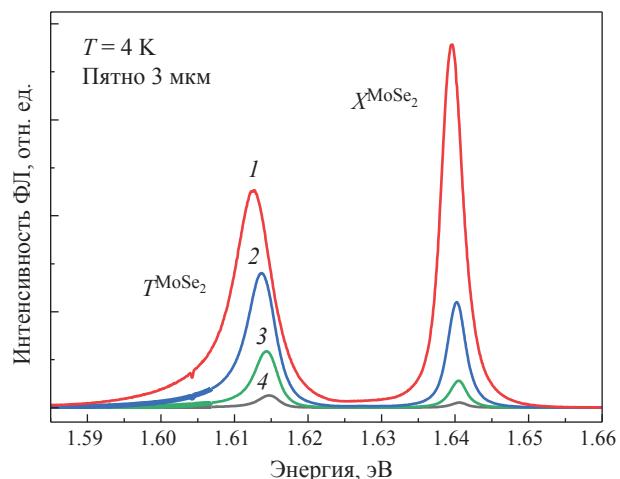


Рис. 3. Люминесценция экситона и триона в зависимости от мощности накачки: 1100 (1), 240 (2); 50 (3), 8 мкВт (4).

ну меньших энергий, более сильный для триона (рис. 4). Люминесценция слоев MoSe₂, инкапсулированных hBN, определяется концентрациями экситонов, трионов и электронов и их распределением по энергиям, в общем случае неравновесным.

Общий для экситона и триона сдвиг можно объяснить изменением ширины запрещенной зоны монослоя MoSe₂ с температурой [11,12]:

$$E_g(T) = E_g(0) - S \langle \hbar \omega \rangle \left[\coth \left(\frac{\langle \hbar \omega \rangle}{2kT} \right) - 1 \right]. \quad (1)$$

$E_g(0)$ — ширина запрещенной зоны при $T = 0$; $S = 1.96$ — безразмерная константа; $\langle \hbar \omega \rangle = (14.2 \pm 0.3)$ МэВ — средняя энергия фононов. Энергия связи экситона в рассматриваемом диапазоне температур $E_x = 211$ мэВ не зависит от температуры [13]. На сдвиг линии триона, кроме измене-

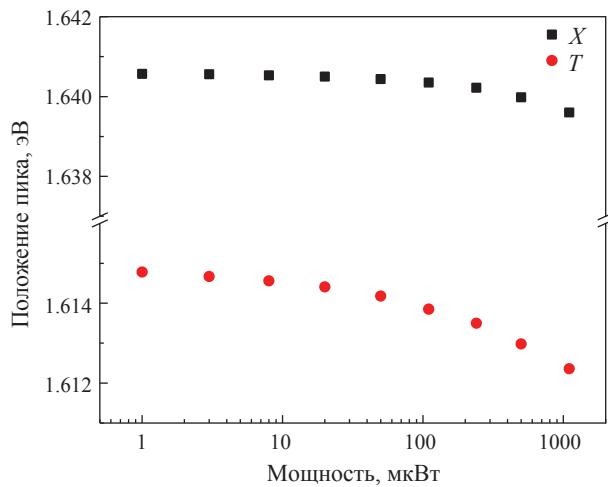


Рис. 4. Зависимость энергии линий люминесценции экситона и триона от интенсивности накачки.

ния ширины запрещенной зоны, дает вклад изменение концентрации двумерных электронов. Изменение расстояния между линиями экситона и триона ΔE_{X-T} при низких температурах пропорционально энергии Ферми электронов [3, 14], что дает возможность оценить рост концентрации свободных электронов Δn :

$$\Delta n = \Delta E_{X-T} \cdot \pi \hbar^2 / (2m). \quad (2)$$

Изменение концентрации электронов при изменении T от 10 до 70 К:

$$\Delta n = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}.$$

Изменение положения линий в зависимости от накачки также можно объяснить разогревом двумерной системы. При изменении интенсивности накачки в 1000 раз наблюдается незначительный сдвиг ΔE_X . Следует отметить, что эта величина невелика по сравнению с шириной линий, поэтому оценка разогрева по формуле (1) дает значение температуры $T_{\max} \approx 25-35$ К. Оценка изменения концентрации электронов согласно (2): $\Delta n = (2-3) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Падение интенсивности с ростом температуры можно объяснить усилением безызлучательной рекомбинации. С ростом накачки интенсивность линии экситонов растет быстрее, поскольку число трионов ограничено числом электронов. С ростом температуры увеличивается влияние распределения частиц по энергиям. Также возможен зависящий от температуры вклад в люминесценцию с участием локализованных состояний.

Следует заметить, что высокоеэнергетичная линия является линией люминесценции экситона, сомнений не вызывает. Это общепринятая точка зрения, подтвержденная теоретически и экспериментально [1–3, 7–10]. Однако относитель-

но линии, трактуемой как линия триона, возможны другие объяснения. Так, при изучении люминесценции квантовых ям в GaAs/AlGaAs [15, 16] при исследовании температурной и магнитопольевой зависимости было показано, что линии, которые ранее приписывались свободному триону, отвечают связанному состоянию многочастичного комплекса, а именно экситону, связанному на нейтральном доноре или акцепторе в барьере. Линия рекомбинации свободного триона должна быть асимметрично уширена вследствие эффекта отдачи на величину не меньше $2kT$, чего не наблюдалось в работе [15]. В рамках вычислительной модели показано, что примесный центр располагается на определенном расстоянии от ямы.

Асимметрия линии триона вследствие эффекта отдачи в монослое MoSe₂ и влияние концентрации свободных электронов за счет приложения электрического поля, а также за счет взаимодействия с фононами рассматривались экспериментально и теоретически в работе [17]. За счет приложения электрического поля в монослое возникали дополнительные свободные электроны. В нашей работе заметной асимметрии не наблюдалось, что может свидетельствовать в пользу того, что значительная часть электронов, также, как и участвующие в люминесценции трионы, локализованы.

Двумерные электроны в слое MoSe₂ появляются вследствие туннелирования с донорных примесей из окружающих слоев hBN. Число примесей в объеме hBN оценивается как $N = 10^{18}-10^{19} \text{ см}^{-3}$ [18]. Для суммарной концентрации свободных и локализованных электронов $n = 10^{12} \text{ см}^{-2}$ оценка дает от 30 до 3 слоев положительно заряженных центров при расстоянии между слоями hBN $a = 3.33 \text{ \AA}$ [19]. Как общее число электронов, так и число локализованных электронов зависит от температуры. Трионы, связанные с положительно заряженными донорными центрами в окружающих монослоем MoSe₂ барьерах hBN, могут рассматриваться как четырехчастичные комплексы типа биэкситонов. Существование локализованных многочастичных комплексов весьма вероятно, однако проблема требует дальнейшего исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следует отметить, что люминесценция в монослое MoSe₂, инкапсулированном hBN, при нерезонансном фотовозбуждении электронно-дырочных пар демонстрирует сильную зависимость от температуры. Общий сдвиг для двух наблюдаемых линий (экситона и триона) можно объяснить изменением ширины запрещенной зоны монослоя MoSe₂ с температурой (при накачке – незначительный сдвиг за счет разогрева). Изменение расстояния между линиями экситона

и триона может говорить о росте концентрации свободных электронов с температурой. Низкотемпературная линия в спектре люминесценции зависит от концентрации электронов в монослое, но вполне может быть обусловлена трионами, локализованными на положительно заряженных донорах, находящихся в слоях hBN.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang G., Chernikov A., Glazov M.M. et al. // Rev. Mod. Phys. 2018. V. 90. Art. No. 021001.
2. Дурнев М.В., Глазов М.М. // УФН. 2018. Т. 188. № 9. С. 913; Durnev M.V., Glazov M.M. // Phys. Usp. 2018. V. 61. No. 9. P. 825.
3. Glazov M.M. // J. Chem. Phys. 2020. Art. No. 153034703.
4. Gillen R., Robertson J., Maultzsch J. // Phys. Stat. Sol. B. 2014. V. 251. P. 2620.
5. Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A. // J. Luminescence. 2021. V. 230. Art. No. 117623.
6. Wang Z., Chiu Y.-H., Honz K. et al. // Nano Lett. 2018. V. 18. No. 1. P. 137.
7. Efimkin D.K., MacDonald A.H. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. Art. No. 035417.
8. Семина М.А., Сурис Р.А. // УФН. 2022. Т. 192. № 2. С. 121; Semina M.A., Suris R.A. // Phys. Usp. 2022. V. 65. No 2. P. 111.
9. Fey C., Schmelcher P., Imamoglu A., Schmidt R. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. Art. No. 195417.
10. Wagner K., Wietek E., Ziegler J.D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 125. Art. No. 267401.
11. O'Donnell K.P., Chen X. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. No. 25. P. 2924.
12. Ross J.S., Wu S., Yu H. et al. // Nature Commun. 2013. V. 4. Art. No. 1474.
13. Голышков Г.М., Бричкин А.С., Черненко А.В. // Физ. и техн. полупровод. 2024. Т. 58. № 5. С. 233.
14. Черненко А.В., Бричкин А.С., Голышков Г.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2024. Т. 88. № 2. С. 247; Chernenko A.V., Brichkin A.S., Golyshkov G.M. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2024. V. 88. No. 2. P. 209.
15. Волков О.В., Житомирский В.Е., Кукушкин И.В. и др. // Письма в ЖЭТФ 1997. Т. 66. № 11. С. 730; Volkov O.V., Zhitomirski V.E., Kukushkin I. V. et al. // JETP Lett. 1997. V. 66. No. 11. P. 730.
16. Волков О.В., Кукушкин И.В., фон Клитцинг К., Эберл К. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 68. № 3. С. 223; Volkov O.V., Kukushkin I.V., von Klitzing K., Eberl K. // JETP Lett. 1998. V. 68. No 3. P. 236.
17. Zipfel J., Wagner K., Semina M.A. et al. // Phys. Rev. B. 2022. V. 105. Art. No. 075311.
18. Onodera M., Isayama M., Taniguchi T. et al. // Carbon. 2020. V. 167. P. 785.
19. Maity A., Grenadier S.J., Li J. et al. // Progr. Quantum Electron. 2021. V. 76. Art. No. 100302.

Luminescence of MoSe₂: effect of temperature and pumping value

V. E. Bisti*, A. S. Brichkin, G. M. Golyshkov, A. V. Chernenko

Osipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

*e-mail: bisti@issp.ac.ru

The luminescence of excitons and trions in a MoSe monolayer encapsulated with hBN was studied under non-resonant photoexcitation of electron-hole pairs depending on the temperature and pumping intensity. The shift of luminescence lines and the redistribution of intensities can be explained by the influence of both the Fermi gas of free electrons and localized states of electrons caused by the presence of impurities in boron nitride hBN.

Keywords: Van der Waals heterostructure, luminescence, exciton, trion.