

УДК 537.311.322:535.37:535-47

СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ДВУМЕРНЫХ ЭКСИТОНОВ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ С МОНОСЛОЯМИ MoSe_2 И WSe_2

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

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

*E-mail: golyshkov.gm@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.09.2024 г.

После доработки 18.10.2024 г.

Принята к публикации 28.10.2024 г.

Разработана и освоена методика спектроскопии отражения и пропускания гетероструктур с монослоями MoSe_2 и WSe_2 . Проведено сравнение полученных спектров со спектрами микрофотолюминесценции. Показано, что трионная линия, доминирующая в спектрах микрофотолюминесценции, отсутствует в спектрах отражения. Также представлена зависимость спектров отражения от толщины инкапсулирующих слоев.

Ключевые слова: ван-дер-ваальсова гетероструктура, дихалькогениды переходных металлов, люминесценция, экситон, трион.

DOI: 10.31857/S0367676525020126, EDN: CWYGUD

ВВЕДЕНИЕ

Двумерные слоистые материалы привлекают большое внимание на протяжении последнего десятилетия благодаря своим уникальным свойствам, связанным с их анизотропией, особенностями зонной структуры, слабым экранированием электронно-дырочного взаимодействия. Среди таких материалов дихалькогениды переходных металлов (ДПМ), которые описываются химической формулой MX_2 , где М – атом переходного металла (Mo, W и другие), а X – атом халькогена (S, Se, Te) [1, 2]. Они особенно интересны своими оптическими свойствами, поскольку обладают шириной запрещенной зоны, способствующей поглощению света видимого спектрального диапазона. При уменьшении количества слоев до одного запрещенная зона становится прямой с шириной ≈ 2 эВ [2]. Экситон в монослоях ДПМ обладает энергией связи порядка сотен мэВ (миллиэлектронвольт), что вызвано большими эффективными массами электрона и дырки и малой диэлектрической проницаемостью в данных материалах. Это позволяет наблюдать экситонные эффекты при температурах вплоть до комнатной [1, 2].

Инкапсулирование монослоев ДПМ гексагональным нитридом бора (hBN) является общепринятым решением при изготовлении подобных структур, поскольку приводит к значительному сужению экситонных линий ввиду уменьшения неоднородного уширения [3–5], связан-

ного с воздействием атмосферы и подложки, а кроме того, такие структуры оказываются гораздо более устойчивыми к окружающей среде и многократному термоциклированию.

Оптические методы исследования (люминесценция и отражение) – одни из основных для изучения экситонных свойств гетероструктур на основе монослоев ДПМ [3, 6, 7]. Сравнение результатов данных методик позволяет оценить качество полученных структур, а также изучить свойства нейтральных и заряженных экситонов. В данной работе методами микрофотолюминесценции (микро-ФЛ) и спектроскопии отражения исследовались структуры hBN- MoSe_2 (или WSe_2)-hBN на подложках SiO_2/Si с разными толщинами оксида кремния, а также подложке из кварца. Высокое качество исследуемых структур проявляется в ширине экситонной линии, не превышающей 4 мэВ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые гетероструктуры с одиночными монослоями MoSe_2 и WSe_2 получены методом механической эксфолиации и представляли собой инкапсулированные монослои ДПМ, помещенные на подложке SiO_2/Si с различной толщиной SiO_2 или подложке из кварца рис. 1а и 1б. Сборка многослойной ван-дер-ваальсовой структуры осуществлялась посредством последовательного переноса полученных слоев на подложку [5, 8–9].

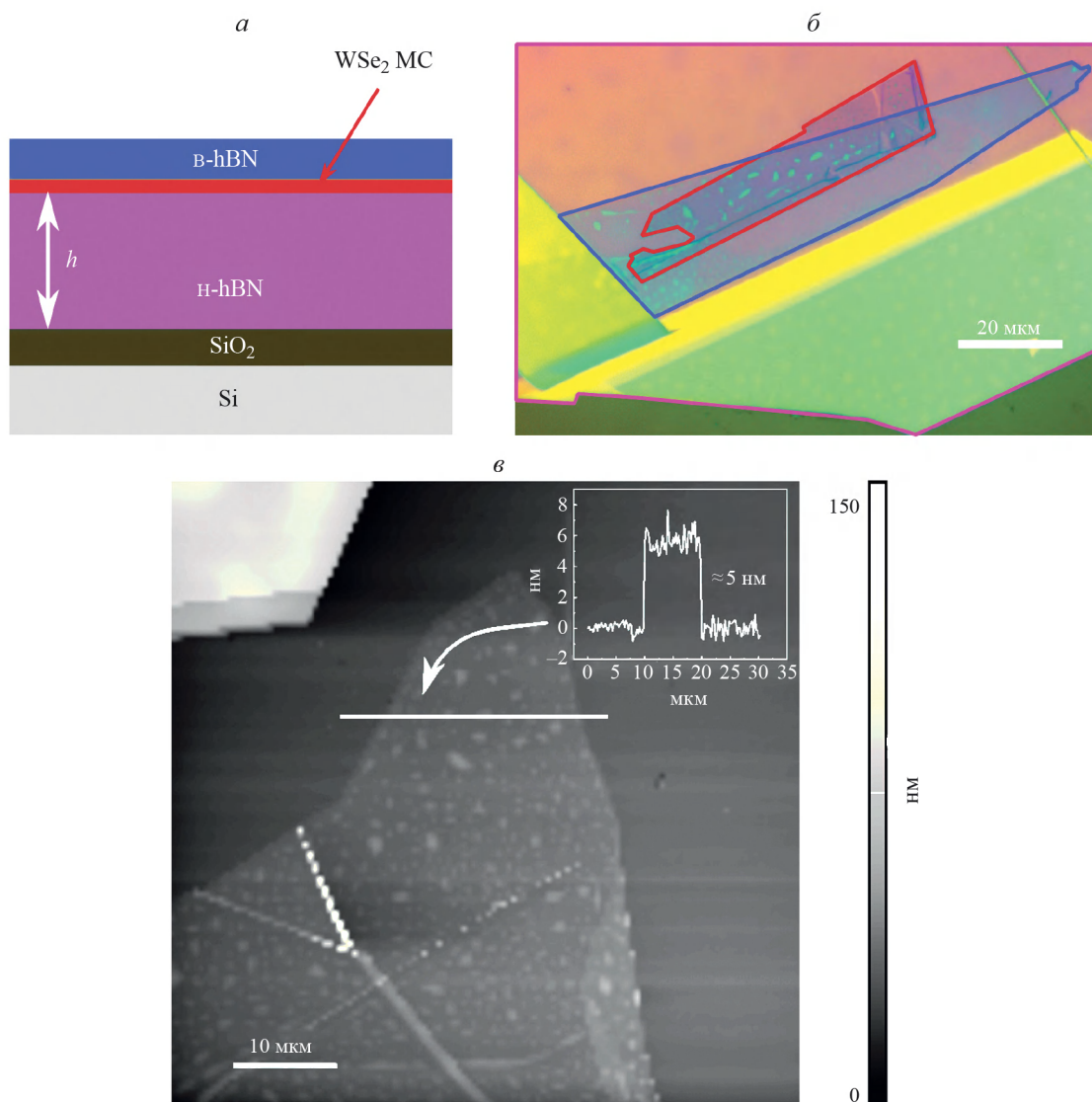


Рис. 1. Схема гетероструктуры, состоящая из hBN-инкапсулированного монослоя WSe_2 на подложке SiO_2/Si (a). Фотографии исследуемой гетероструктуры с отмеченными слоями. Красная, синяя и фиолетовая линии обозначают границы монослоя WSe_2 , верхнего и нижнего слоев hBN соответственно (б). Изображение тонкой чешуйки hBN на подложке SiO_2/Si , полученное атомно-силовым микроскопом в контактном режиме. На вставке приведен профиль высоты слоя hBN (в).

Исследования спектров отражения проводились для серии гетероструктур с однородными слоями нижнего и верхнего hBN (рис. 1a), а также для гетероструктур со «ступенчатой» формой нижнего слоя hBN [8], в которых толщина нижнего слоя изменялась в диапазоне толщин от 20 до 260 нм. Верхний слой hBN выбирался однородным и относительно тонким (7–10 нм) для всех исследуемых образцов. Таким образом получался набор структур с разной толщиной hBN в одинаковых условиях для минимизации неконтролируемых воздействий на процесс сборки. Толщина получаемых слоев определялась с помощью профилометра и атомно-силового микроскопа (АСМ) (рис. 1в).

Измерения спектров микро ФЛ и отражения проводились в гелиевом криостате для оптических исследований при температуре 7 К. Измерения ФЛ проводились при нерезонансном возбуждении одномодовым лазером с длиной волны 532 нм, который фокусировался на поверхности образца с помощью объектива Mitutoyo ($\times 50$) в пятно размером 2–3 мкм в диаметре. Измерения спектров отражения проводились с помощью галогеновой лампы, свет от которой пропусклся через скрещенную щель и фокусировался на поверхности структуры в пятно с размером не более 3 мкм. Сигнал от исследуемой структуры фокусировался на входную щель монохроматора и детектировался охлаждаемой ПЗС-камерой.

Пятно лазерного возбуждения и пятно от галогеновой лампы с высокой точностью совмещался на образце с помощью системы визуализации, а наличие прецизионных пьезоподвижек дало возможность контролировать положение на образце с точностью до 1 мкм.

При измерении спектров отражения определялся дифференциальный коэффициент отражения $\Delta R/R = (R_{ML} - R_{sub})/R_{sub}$, где R_{ML} — амплитудный коэффициент отражения с позиции на образце с монослоем ДПМ, а R_{sub} — для позиции с теми же толщинами слоев hBN и SiO₂/Si, но без монослоя (рис. 2а) [8,9]. Для анализа спектров пропускания гетероструктур на кварцевой подложке определялся коэффициент пропускания $T/T_0 = T_{ML}/T_{sub}$, T_{ML} — амплитудный коэффициент пропускания с позиции на образце с монослоем ДПМ, а T_{sub} — для позиции с теми же толщинами слоев hBN, но без монослоя (рис. 2б).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены экспериментальные спектры отражения, пропускания и ФЛ для hBN-инкапсулированного монослоя WSe₂ на подложке из кварца, измеренные для одной позиции на образце. Высокоэнергетическая линия в спектре микро-ФЛ соответствует основному оптически активному экситонному переходу A:1s [1]. Для монослоя WSe₂ экситонный переход A:1s, доминирующий в спектрах отражения и пропускания, оказывается слабым в спектрах ФЛ при гелиевых температурах, поскольку электронно-дырочные

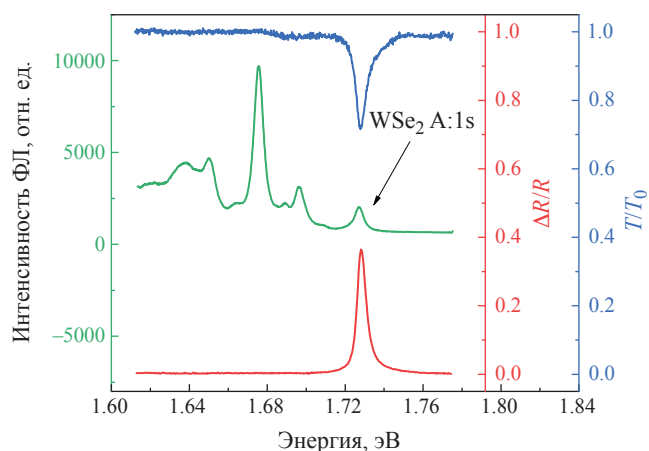


Рис. 3. Спектры микрофотолюминесценции (зеленая линия), отражения (красная линия) и пропускания (синяя линия) для одной позиции на образце hBN(10 нм)/WSe₂/hBN(45 нм) на кварцевой подложке при температуре 7 К.

пары релаксируют в «темные» состояния с более низкой энергией [1, 10].

Для определения влияния толщины hBN на микро-ФЛ, а также на спектры отражения были выполнены измерения на образцах с монослоями MoSe₂ со ступенчатой формой нижнего слоя hBN рис. 4а — 130 нм, рис. 4б — 145 нм, рис. 4в — 160 нм. В спектрах микро-ФЛ наблюдаются две интенсивные линии. Высокоэнергетическая линия относится к основному состоянию нейтрального экситона (X), а особенность с более низкой энергией соответствует рекомбинации отрицательно заряженного экситона — триона (Т).

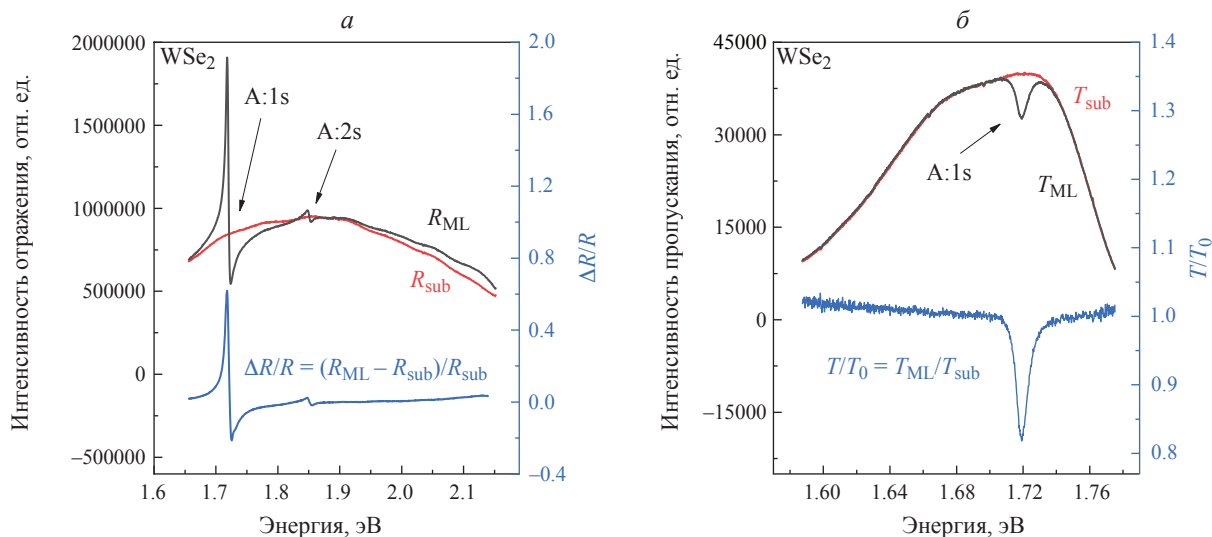


Рис. 2. Спектры отражения (а) и пропускания (б) для hBN-инкапсулированного монослоя WSe₂ на подложке из кварца при $T = 7$ К. На графиках R_{ML} (T_{ML}) и R_{sub} (T_{sub}) изображены серой и красной линиями соответственно. Дифференциальный коэффициент отражения $\Delta R/R$ (а) и коэффициент пропускания T/T_0 (б) обозначены синей линией и относятся к правой шкале. Стрелками отмечены переходы, соответствующие основному и возбужденным экситонным резонансам.

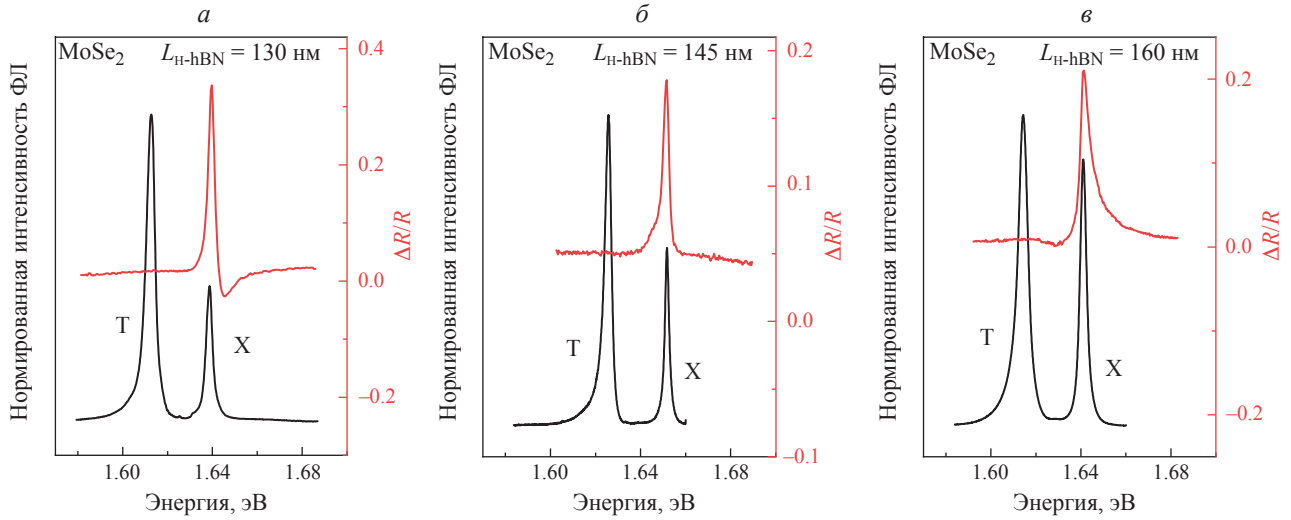


Рис. 4. Нормированные спектры микро-ФЛ и дифференциальные коэффициенты отражения инкапсулированного монослоя MoSe_2 на подложке $\text{SiO}_2(290 \text{ нм})/\text{Si}$ для толщин нижнего hBN: 130 (а), 145 (б) и 160 нм (в). Толщина верхнего слоя hBN – 7 нм. Дифференциальные коэффициенты отражения $\Delta R/R$ обозначены красной линией и относятся к правой шкале. Линии X и T соответствуют ФЛ экситона и отрицательно заряженного триона.

С увеличением толщины нижнего слоя hBN можно добиться уменьшения ширины линий ФЛ вплоть до примерно 2 мэВ (миллиэлектрон-вольт), что вызвано релаксацией продольного напряжения в толстом слое hBN, приводящего к меньшей плотности пузырей субмикронного размера [5]. Спектры отражения также претерпевают изменения с изменением толщины нижнего слоя hBN, что связано с тем, что спектр отражения от слоистой ван-дер-ваальсовой структуры формируется не только за счет самого монослоя ДПМ, но и за счет интерференционных эффектов, связанных со слоями hBN и подложкой [8, 9]. В этом случае спектр отражения, а также спектр пропускания слоистой ван-дер-ваальсовой структуры формируется как за счет самого монослоя ДПМ, так и за счет инкапсулирующих слоев hBN и подложки, поэтому форма спектров существенно зависит от всех составляющих структуры. Анализ дифференциальных коэффициентов отражения и коэффициентов пропускания производился посредством численного моделирования коэффициента отражения и пропускания слоистой структуры методом матриц переноса [6, 8, 9]. Для многослойной системы hBN–ML–hBN на подложке SiO_2/Si или подложке из кварца (здесь ML – исследуемый монослой ДПМ) при нормальном падении света матрица переноса в базисе волн, распространяющихся в положительном и отрицательном направлениях вдоль оси z

$$\hat{T}^{\text{tot}} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} = \hat{T}_{\text{bott}} \cdot \hat{T}_{\text{ML}} \cdot \hat{T}_{\text{top}}$$

где матрица переноса верхнего слоя

$$\hat{T}_{\text{top}} = \hat{T}_{\text{top hBN}} \cdot \hat{T}_{\text{air} \rightarrow \text{hBN}},$$

а матрица переноса для нижнего слоя и подложки SiO_2/Si

$$\hat{T}_{\text{bott}}^{\text{SiO}_2/\text{Si}} = \hat{T}_{\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}} \cdot \hat{T}_{\text{SiO}_2} \cdot \hat{T}_{\text{hBN} \rightarrow \text{SiO}_2} \cdot \hat{T}_{\text{bott hBN}}$$

в случае подложки из кварца матрица переноса имеет следующий вид

$$\hat{T}_{\text{bott}}^{\text{SiO}_2} = \hat{T}_{\text{hBN} \rightarrow \text{SiO}_2} \cdot \hat{T}_{\text{bott hBN}}.$$

Матрицы переноса отдельных слоев структуры выглядят следующим образом: для однородных слоев:

$$\hat{T}_{\text{hom}} = \begin{pmatrix} e^{ikL} & 0 \\ 0 & e^{-ikL} \end{pmatrix},$$

$k = \frac{\omega \cdot n}{c}$ – волновое число, n – показатель преломления, L – толщина слоя, для границы между слоями

$$\hat{T}_{n_1 \rightarrow n_2} = \frac{1}{2n_1} \begin{pmatrix} n_1 + n_2 & n_2 - n_1 \\ n_2 - n_1 & n_2 + n_1 \end{pmatrix}$$

при прохождении света из слоя с показателем преломления n_1 в слой с показателем преломления n_2 , для монослоя ДПМ

$$\hat{T}_{\text{ML}} = \frac{1}{t} \begin{pmatrix} t^2 - r^2 & r \\ -r & 1 \end{pmatrix},$$

где t и r – коэффициенты поглощения и отражения, $t = 1 + r$.

$$r(\hbar\omega) = \sum_{j=1}^3 \frac{i \cdot \gamma_{0,A;js}}{\hbar\omega_{A;js} - \hbar\omega - i \cdot (\gamma_{0,A;js} + \gamma_A)} + \sum_{i=1}^2 \frac{i \cdot \gamma_{0,B;is}}{\hbar\omega_{B;is} - \hbar\omega - i \cdot (\gamma_{0,B;is} + \gamma_B)}.$$

Амплитудный коэффициент отражения включает в себя вклады серии А- и В-экситонов, которые хорошо разделены по энергии и могут рассматриваться независимо. $\omega_{A;js}$ и $\omega_{B;is}$ — резонансные частоты, γ_0 и γ — радиационное и безызлучательное затухание экситонов.

Коэффициент отражения от гетероструктуры определяется как

$$R_{ML} = \left| \frac{T_{21}}{T_{22}} \right|^2.$$

Для расчета дифференциального коэффициента отражения требуется вычислить коэффициент отражения от структуры без монослоя R_{sub} . Матрица переноса в этом случае записывается в виде:

$$\hat{T}_{sub}^{tot} = \hat{T}_{bott} \cdot \hat{T}_{top}$$

Коэффициент пропускания гетероструктуры на кварцевой подложке выражается через элементы обратной матрицы $(\hat{T}^{tot})^{-1}$

$$T_{ML} = \left| T'_{11} - \frac{T'_{12}T'_{21}}{T'_{22}} \right|^2$$

аналогично вычисляется коэффициент пропускания для структуры без монослоя T_{sub} .

Подгоночными параметрами при аппроксимации формы линии спектров отражения были радиационное и безызлучательное затухания основного и возбужденных состояний экситонов $\gamma_{0A;s}$, γ_A , γ_B , где $s = 1, 2, 3$, определяющие ширину линии экситонного резонанса в дифференциальном коэффициенте отражения; толщина нижнего слоя hBN d_{hBN} , которая входит в T_{hom} , а также энергии экситонных резонансов ω_{res} .

Особенность, связанная с отрицательно заряженными экситонами, доминирует в спектрах микро-ФЛ для всех толщин hBN, представленных на рис. 4, что свидетельствует о высокой концентрации электронов в монослое MoSe₂.

Однако данная трионная особенность, не разрешается в спектрах отражения. Как и для WSe₂, причиной такому поведению может служить то, что проявление триона в спектрах отражения имеет более высокий порядок по параметру взаимодействия света с электронно-дырочной системой [10]. Исходя из этого в отсутствие электрического поля и при постоянном легировании (отсутствие контакта к монослою) трионные линии не наблюдаются в спектрах отражения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы спектры микро-ФЛ, отражения и пропускания структур, содержащих одиночные монослои MoSe₂ и WSe₂ с различными толщинами слоев hBN. Установлено отсутствие в дифференциальных спектрах отражения особенностей, связанных с трионами, в то время как в спектрах микро-ФЛ данные особенности доминируют.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-12-00411, <https://rscf.ru/project/24-12-00411>.

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. Fang H.H., Han B., Robert C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 123. Art. No. 067401.
4. 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.
5. Бричкин А.С., Голышков Г.М., Черненко А.В. // ЖЭТФ. 2023. Т. 163. № 6. С. 852; Brichkin A.S., Golyshkov G.M., Chernenko A.V. // JETP. 2023. V. 136. No. 6. P. 760.
6. Robert C., Semina M.A., Cadiz F. et al. // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. Art. No. 011001.
7. Han B., Robert C., Courtade E. et al. // Phys. Rev. X. 2018. V. 8. Art. No. 031073.
8. Голышков Г.М., Бричкин А.С., Черненко А.В. // Физ. и техн. полупровод. 2024. Т. 58. № 5. С. 233.
9. Голышков Г.М., Бричкин А.С., Бисти В.Е., Черненко А.В. // Письма в ЖЭТФ. 2024. Т. 120. № 4. С. 279; Golyshkov G.M., Brichkin A.S., Bisti V.E., Chernenko A.V. // JETP Lett. 2024. V. 120. No. 4. P. 277.
10. Glazov M.M. // J. Chem. Phys. 2020. Art. No. 153034703.

Reflectance spectra of two-dimensional excitons in heterostructures with MoSe₂ and WSe₂ monolayers

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

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

**e-mail: golyshkov.gm@issp.ac.ru*

A method of reflection and transmission spectroscopy of heterostructures with MoSe₂ and WSe₂ monolayers were developed and mastered. The obtained spectra were compared with microphotoluminescence spectra. It was shown that the trion line, which dominates in the microphotoluminescence spectra, is absent in the reflection spectra. The dependence of the reflection spectra on the thickness of the encapsulating layers is also presented.

Keywords: Van der Waals heterostructure, transition metal dichalcogenides, luminescence, exciton, trion.