УДК 538.958

МЕХАНИЗМЫ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ, СВЯЗАННЫЕ С ЭКСИТОННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ ПРЯМОГО КРАЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В БИСЛОЕ WSe_2

С. Н. Николаев, В. С. Кривобок, Е. Е. Онищенко,
М. А. Чернопицский, В. С. Багаев

Отработаны методы получения и оптического контроля толщины атомарно-тонких пленок WSe_2. Для пленок WSe_2 толщиной 2 монослоя получены спектры фотолюминесценции, сформированные излучением экситонных состояний прямого края собственного поглощения при температуре 5–70 *K. Наряду с излучением собственных экситонов бислоя обнаружены новые линии излучения, связанные с дефектами в пленке.*

Ключевые слова: слоистые полупроводники, люминесценция, экситон, многочастичные эффекты.

Введение. В последнее время большое развитие получило направление физики твердого тела, связанное с исследованием слоистых полупроводников, в частности дихалькогенидов переходных металлов (ДХПМ). Интерес к этим материалам определяется возможностью получения истинно двумерных полупроводниковых систем, а также их необычными свойствами. Так, зонная структура большинства ДХКП претерпевает существенные изменения при уменьшении толщины до 1 монослоя (МС, ML). При этом энергия связи экситонов в таких материалах составляет сотни мэВ, что позволяет исследовать экситонные эффекты в них при комнатной температуре. С другой стороны, при низкой температуре, кроме экситонных линий излучения, в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) пленок ДХПМ могут наблюдаться полосы излучения трионов, биэкситонов и локализованных состояний. Отличительным свойством дихалькогенидов вольфрама является падение интенсивности люминесценции МС при снижении температуры, так как основное экситонное состояние является “темным”, а наблюдаемое излучение связано с

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: nikolaev-s@yandex.ru.

рекомбинацией возбужденного состояния A-экситона. С другой стороны, низкий темп излучательной рекомбинации позволяет надеяться на получение более плотной экситонной системы в атомарно-тонких слоях WX_2 (X=S, Se). При температурах жидкого гелия в спектрах фотолюминесценции WSe_2 наблюдается набор относительно узких линий, которые приписываются экситонам, трионам, биэкситонам и локализованным на примесях экситонам [1, 2]. Однако спектры, приведенные независимыми группами, могут значительно отличаться друг от друга. Данная работа посвящена прояснению природы линий излучения вблизи прямого края собственного поглощения атомарно-тонких пленок WSe_2 при низких температурах.

Образцы и описание эксперимента. Для получения чешуек WSe_2 была использована top-down технология при которой объемный материал расщеплялся на тонкие чешуйки при помощи скотча. После переноса этих чешуек на подложки Si/SiO_2 (толщина SiO_2 300 нм) их размер и толщина определялись оптическими методами. Наиболее простой метод оценки толщины пленок ДХПМ основан на измерении контраста изображений чешуек в красном, зеленом и синем спектральных диапазонах, полученных на оптическом микроскопе [3]. В частности, пленки WSe_2 толщиной 1–8 МС должны быть темнее, чем подложка, что позволяет легко отличать их от более толстых чешуек.

Для получения изображения чешуек использовался оптический микроскоп, работающий в отраженном свете. Регистрация изображения проводилась цветной КМОП-камерой. Тот же микроскоп был оснащен компактным КРС-спектрометром Enspectr 532. В качестве источника лазерного возбуждения использовался непрерывный одномодовый лазер с длиной волны 532 нм.

Аналогичный лазерный источник использовался и для получения спектров ФЛ. Для исследования низкотемпературной ФЛ образец вместе с микрообъективом располагался в гелиевом криостате Утрекс, позволяющем работать при температурах 5–300 K. Оптическое возбуждение и сбор излучения образцов осуществлялись по конфокальной схеме одним и тем же микрообъективом. Лазерное излучение фокусировалось на поверхности образца в пятно размером 3–4 мкм, плотность мощности $\sim$100 Вт/см^2. Люминесцентное излучение анализировалось при помощи решеточного спектрометра и регистрировалось охлаждаемым ПЗС-приемником. Для перемещения пятна по поверхности образца и корректировки фокусировки лазерного пучка использовалась схема $4f$-сканера.

Оптическая характеризация пленок WSe_2. На рис. 1(а) приведены изображения нескольких чешуек, полученные с помощью оптического микроскопа. На основе кон-

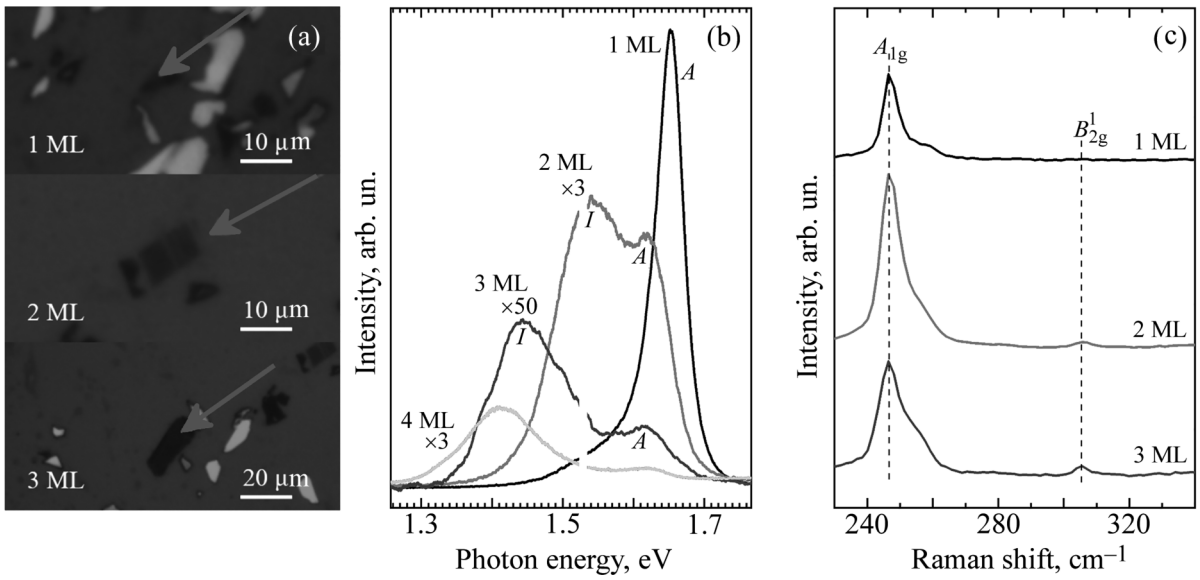


Рис. 1: *Оптическая микроскопия (слева), спектры ФЛ (по центру) и КРС (справа) атомарно-тонких слоев* WSe_2 *при температуре* 300 *K.*

траста в трех цветовых каналах изображения была сделана оценка их толщины, которая составила 1, 2 и 3 МС. Для проверки качества полученных образцов и верности определения их толщины при комнатной температуре была проведены предварительная характеризация образцов. Так были проведены измерения спектров ФЛ и комбинационного рассеяния света (КРС) в чешуйках, отмеченных стрелками на рис. 1(а) (см. рис. 1(б), (в)).

В спектрах ФЛ чешуек WSe_2 можно выделить 2 полосы, соответствующие излучению непрямого (I) и прямого (A) в k-пространстве экситонов. Так как прямой край A-экситона является основным состоянием в пленках WSe_2 толщиной 1 МС, то в их спектрах ФЛ кроме линии A-экситона других линий не наблюдается. При увеличении толщины происходит трансформация зонной структуры, при этом основным состоянием валентной зоны становится минимум в центре зоны Бриллюэна (Г-точке). Так как зонная структура и энергия связи экситонов зависят от толщины пленки WSe_2, то ее можно контролировать по положению пиков ФЛ I- и A-экситонов. Спектральное положение линии A-экситона (1.65 эВ) и непрямого перехода I (1.4–1.55 эВ) хорошо согласуется с результатами [4] и подтверждает оценки, сделанные по микроскопии. Характерная для монослоя перестройка наблюдается и в спектрах КРС: линия ИК-активного фонона B^1_{2g} не регистрируется в спектрах 1 МС [5], но появляется в чешуйках толщиной N МС (объясняется давыдовским расщеплением этой моды на N близколежащих

мод, половина из которых наблюдается в КРС). Наиболее интересными для последующих исследований оказались пленки толщиной 2 МС, так как они демонстрировали достаточную интенсивность люминесценции в области излучения как непрямого, так и прямого края собственного поглощения.

Низкотемпературная фотолюминесценция WSe_2. На рис. 2 представлены спектры низкотемпературной люминесценции одной из чешуек, толщиной 2 МС. В длинноволновой области наблюдается излучение непрямого в k-пространстве экситона I, соответствующего переходу $\Lambda_c - \Gamma_v$ (при комнатной температуре основным состоянием является экситон, состоящий из дырок в Г-точке и электронов в K-точке зоны Бриллюэне [4]). Наличие тонкой структуры мы связываем с излучательными процессами, сопровождающимися испусканием оптических и акустических фононов в Λ-точке.

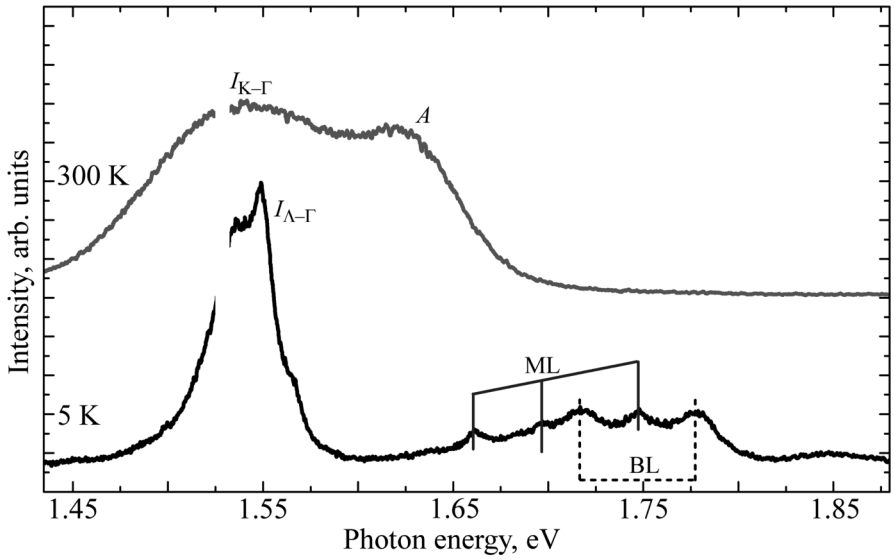


Рис. 2: *Спектры фотолюминесценции пленки WSe_2 при температуре* 5, 300 *K. Обозначены линии люминесценции, связанные с непрямым краем собственного поглощения I и прямыми в k-пространстве переходами, связанными с монослоем (ML) и бислоем (BL).*

Группу линий в коротковолновой области обычно связывают с экситонными состояниями в K-точке зоны Бриллюэна. Однако, как было обнаружено при сравнении различных бислоев (БС) WSe_2, только часть линий наблюдается во всех чешуйках. Поэтому такие линии, обозначенные “BL” на рис. 2, мы связываем с излучением непосредственно бислоя. Остальные в некоторых случаях не регистрируются вовсе, поэтому мы считаем, что они могут быть связаны с излучением небольших участков МС, попада-

ющих в область лазерного пятна. Эту гипотезу подтверждает спектральное положение одной из полос (1.748 эВ), которое совпадает с положением экситонной особенности в спектрах отражения [1]. Кроме того, в спектре ФЛ обнаружена коротковолновая (1.778 эВ) по отношению к A-экситону в МС линия. Для прояснения природы этой линии были исследовано влияние температуры на спектры ФЛ бислоев с фрагментами МС WSe_2 (БС+МС).

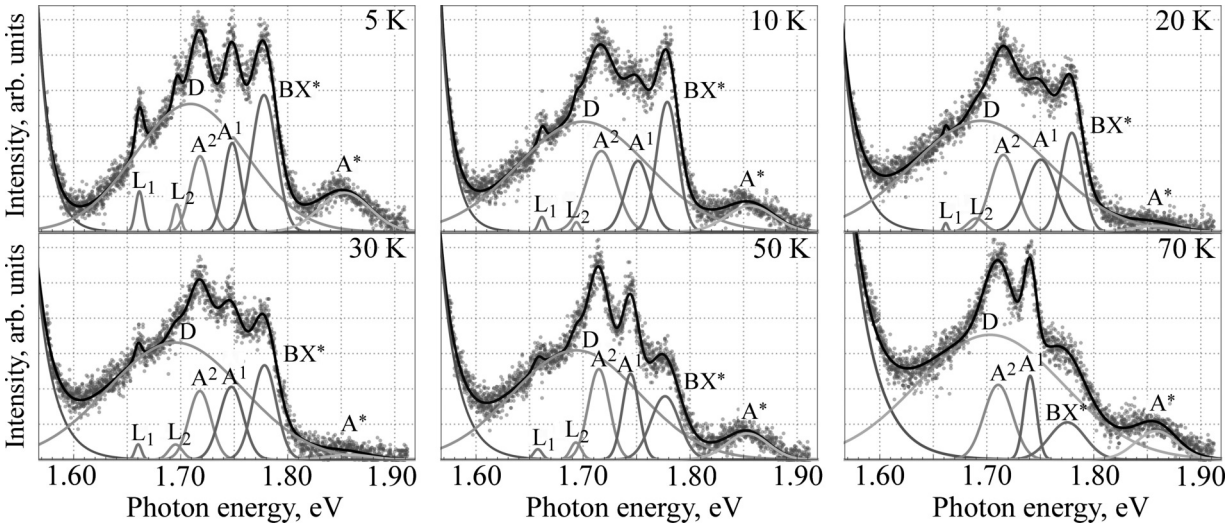


Рис. 3: *Аппроксимация низкотемпературной люминесценции WSe_2, содержащей БС и МС, набором гауссианов. Их интенсивность, ширина линии и спектральное положение показаны на рис. 4.*

На рис. 3 приведены спектры ФЛ БС+МС в диапазоне температур 5–70 К. Для анализа вклада различных каналов излучательной рекомбинации в спектр ФЛ образца проведена аппроксимация полученных данных набором гауссианов (ширина линии определяется, в первую очередь, неоднородным уширением [6]). Удовлетворительного согласия аппроксимационной кривой с экспериментальными данными удается достичь только при учете вклада широкой полосы (FWHM ∼150 мэВ), лежащей в области 1.70 эВ. Основной предпосылкой к этому является существенно менее резкий спад длинноволнового крыла полосы прямозонной люминесценции, по сравнению с коротковолновым. Длинноволновые хвосты могут, например, наблюдаться у линий излучения биэкситонов (и других многоэкситонных комплексов) ввиду передачи энергии отдачи оставшемуся экситону после рекомбинации электрона и дырки. Такой хвост должен иметь вид обратного распределения Больцмана (e^E/kT). Температура экситонов и носителей заряда T^* в прямозонных материалах может существенно отличаться от тем-

пературы решетки, поэтому она оценивалась по коротковолновому крылу излучения непрямого I-экситона (экспонента в области энергий < 1.6 эВ) и составила 120–240 K. При такой температуре спад интенсивности должен быть существенно более резким. Существенно большая ширина полосы D по сравнению с экситонными линиями A^1, A^2 может указывать на сильное взаимодействие с локальным кулоновским потенциалом, что характерно для примесных переходов e–A и h–D.

Линии L_1 и, особенно, L_2 хорошо разрешаются в спектре только при температуре 5 K. Снижение интенсивности линий L_1 (1.662 эВ) и L_2 (1.696 эВ) с ростом температуры и их отсутствие в излучении некоторых бислоев согласуется с интерпретаций этих полос, как полос излучения локализованного на примеси и отрицательно заряженного экситонов в МС WSe_2 [2].

Три основные линии, которые определяют тонкую структуру полосы прямозонной люминесценции БС+МС WSe_2 обозначены на рис. 3 как A^2 (1.718 эВ), A^1 (1.748 эВ) и BX* (1.778 эВ). A^2 и A^1 полосы были отнесены к излучению A-экситона в БС и МС соответственно. С повышением температуры обе этих линии претерпевают уширение более, чем в 1.5 раза при температуре образца 10–20 K. При дальнейшем увеличении температуры ширина экситонных линий, особенно A^1, спадает. Это является признаком уменьшения эффектов локализации экситонов на локальных неоднородностях и их перемещения в более низкие по энергии области. Обе экситонные линии A^1 и A^2 претерпевают температурный сдвиг, который при температуре 70 K составил 7.5 мэВ.

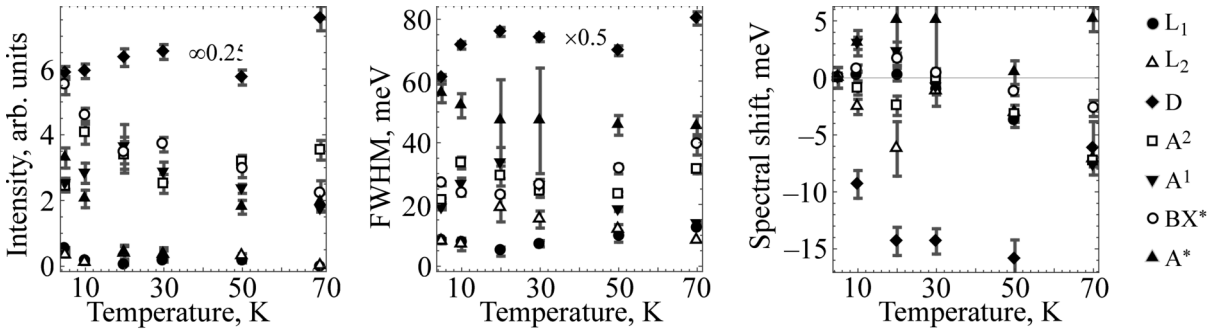


Рис. 4: *Относительная интенсивность, ширина на полувысоте и температурный сдвиг линий фотолюминесценции WSe_2 в диапазоне температур* 5–70 *K.*

Линия BX* ранее в литературе не обсуждалась и не может быть связана с излучением собственных состояний пленок WSe_2. С ростом температуры до 70 K интенсивность линии BX* упала более чем в 2 раза, а ее ширина выросла примерно в 1.5 раза (см. рис. 4). Тушение люминесценции более высоколежащей линии указывает на наличие

энергетического барьера для перехода системы из этого состояния в более низколежащие. Для оценки энергии активации состояния BX* в качестве температуры была использована температура экситонной подсистемы непрямого края T^*. Энергия активации определялась по наклону кривой в координатах логарифма интенсивности от обратной температуры $1/T^*$ и составила 16 ± 7 мэВ (см. рис. 5).

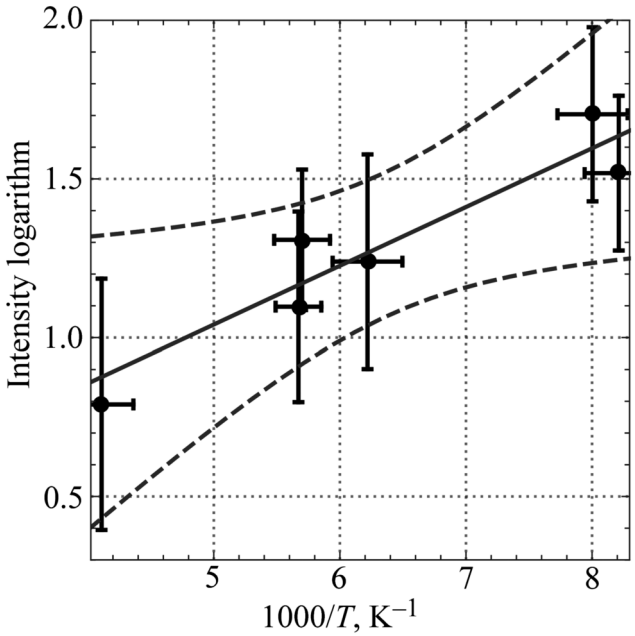


Рис. 5: *Зависимость логарифма интенсивности линии BX* от обратной температуры экситонной подсистемы. Серой прямой на графике показан тренд, соответствующий энергии активации* 16 *мэВ, и доверительный интервал 90% – штриховой линией.*

Заключение. Таким образом, top-down методом были получены атомарно-тонкие (1–3 монослоя) чешуйки WSe_2, проведена их оптическая характеризация при комнатной температуре. При исследовании низкотемпературной фотолюминесценции бислоев WSe_2 обнаружено 2 новых линии. Первая представляет собой достаточно широкую полосу (∼150 мэВ), расположенную в области 1.7 эВ. Ввиду большой ширины мы связываем эту линию с переходами зона-примесь. Вторая линия (1.778 эВ) расположена выше по энергии, чем полосы A-экситона в монослое и бислое, поэтому не может быть связана с собственным излучением WSe_2. Оценка энергии активации этой линии составила 16 мэВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№ 18-72-00235).

Л И Т Е Р А Т У Р А

[1] A. Arora, M. Koperski, K. Nogajewski, et al., Nanoscale **7**, 10421 (2015).

[2] D. Van Tuan, B. Scharf, Z. Wang, et al., Phys. Rev. B **99**, 085301 (2019).

[3] H. Li, J. Wu, X. Huang, et al., ACS Nano **7**, 10344 (2013).

[4] W. Zhao, R. M. Ribeiro, M. Toh, et al., Nano Lett. **13**, 5627 (2013).

[5] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, et al., Opt. Express **21**, 4908 (2013).

[6] F. Cadiz, E. Courtade, C. Robert, et al., Phys. Rev. X **7**, 021026 (2017).

Поступила в редакцию 15 мая 2019 г.
После доработки 8 июля 2019 г.
Принята к публикации 8 июля 2019 г.