

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЯ WSe_2 , ПОЛУЧЕННОГО МЕХАНИЧЕСКИМ СЛОЕНИЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛОТА

М. А. Чернопицкий, С. Н. Николаев, В. С. Кривобок,
И. И. Усманов, А. А. Деева

На основе измерений спектров низкотемпературной (5 К) фотолюминесценции и отражения продемонстрировано изменение оптических свойств монослоя WSe_2 в результате отжига в вакууме при температуре 300 °С. Исходные монослои были получены механическим слоением из объемного материала с использованием золота. Показано, что отжиг приводит к сужению резонанса, связанного с А-экситоном, подавлению трионной люминесценции монослоя и появлению поляризованной примесно-дефектной люминесценции.

Ключевые слова: слоистые полупроводники, люминесценция, монослой, экситон, трион.

Введение. Атомарно тонкие пленки слоистых кристаллов дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) представляют собой уникальный класс материалов с потрясающими возможностями как в фундаментальной науке, так и в технологии. В последнее десятилетие семейство двумерных материалов неуклонно растёт и насчитывает около сотни материалов, которые были получены в однослойной форме. Создание гетероструктур из двух или более этих атомарно тонких материалов может быть интересно для достижения широкого спектра свойств, подходящих для электронных и фотонных применений [1, 2].

Микромеханическое расщепление липкой лентой на текущий момент является одним из основных методов, применяемых для получения монослоев ДПМ. Технология основана на возможности расщепления объемного кристалла таким образом, что только монослой переносится на целевую подложку, а все остальные слои кристалла остаются на липкой ленте. Размер монослоев, получаемых таким методом, относительно

мал (~ 5 мкм), их выход невелик, а сам процесс не является селективным в отношении количества слоев получаемой пленки. Было продемонстрировано, что эффективность получения монослоев ДПМ при микромеханическом слоении повышается при предварительном нанесении тонкого слоя золота (0.2–0.3 мкм) на кристалл между ним и терморазъемной лентой, с которой монослой переносится на подложку [3]. Возможность такого подхода определяется тем, что золото обладает сильным сродством к халькогенам. Тем не менее, несмотря на успешное получение сравнительно больших монослоев с помощью данного метода, их структурные и оптические свойства могут претерпевать ряд изменений по сравнению с монослоями, полученными без использования золота. В случае WSe_2 эти изменения включают резкое увеличение роли трионных состояний, сопровождающееся тушением и уширением основной линии экситонной люминесценции [4]. Вероятной причиной данных изменений является образование вакансий халькогена, которые формируют в монослое сравнительно мелкие акцепторные уровни [5]. В данной работе показано, что отжиг WSe_2 в вакууме позволяет подавить трионные состояния и, следовательно, снизить роль побочного легирования монослоя акцепторными центрами. Тем не менее, термообработка монослоя сопровождается появлением новых люминесцентных центров, для которых характерна заметная степень линейной поляризации рекомбинационного излучения.

Описание эксперимента. Образец получен микромеханическим расщеплением объемного кристалла WSe_2 с использованием золота. Взаимодействие между верхним слоем кристалла и золотом сильнее, чем взаимодействие Ван-дер-Ваальса со следующими слоями WSe_2 . Это позволяет избирательно отслаивать верхний монослой кристалла и, с помощью терморазъемной ленты, переносить на целевую подложку (SiO_2/Si с толщиной оксидного слоя 300 нм). После позиционирования монослоя терморазъемная лента удаляется, а подложка обрабатывается в кислородной плазме для удаления загрязнений с поверхности. Далее золотая пленка стравливается и производится очистка ацетоном, изопропиловым спиртом и дистиллированной водой.

Описанная выше технологическая процедура не подразумевает нагрев образца до температур, больших 90 градусов. По этой причине дефекты монослоя, вызванные механическим слоением, не являются равновесными и могут претерпевать изменения при сравнительно невысоких температурах отжига. В данной работе для перестройки примесно дефектной подсистемы монослоя мы апробировали отжиг при температуре 300 °С. Отжиг проводился в вакууме в течение 10 минут.

Для исследований низкотемпературной фотолюминесценции, отражения и комбинационного рассеяния света образец располагался в проточном гелиевом криостате. Оптическое возбуждение и сбор излучения образца осуществлялись по конфокальной схеме. Лазерное излучение фокусировалось на поверхности образца в пятно диаметром ~ 2 мкм при помощи микрообъектива, расположенного на вставке вместе с образцом. В качестве возбуждения использовался непрерывный лазер с длиной волны 532 нм. Для измерения спектров микроотражения источником света служила галогеновая лампа. Излучение фотолюминесценции, рассеянное и отраженное от образца излучение анализировалось при помощи решеточного спектрометра Acton2500 и регистрировалось охлаждаемым ПЗС приемником PyLoN 100B.

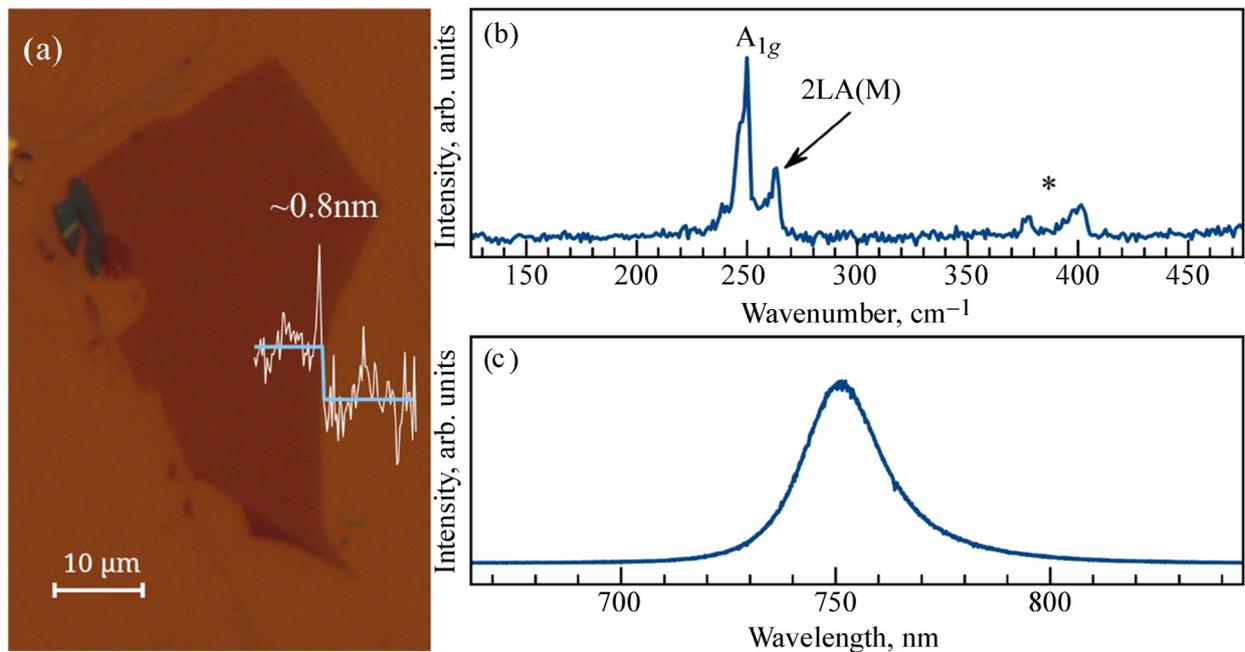


Рис. 1: (a) Изображение монослоя WSe_2 в оптический микроскоп, на вставке АСМ профиль границы монослоя; (b) спектр комбинационного рассеяния света при длине волны возбуждения 532 нм; (c) спектр фотолюминесценции при комнатной температуре.

Низкотемпературная фотолюминесценция монослоя WSe_2 . Как уже отмечалось выше, за счет того, что золото, напыленное на поверхность кристалла WSe_2 , связывается с самым верхним слоем, удается получать монослои, имеющие сравнительно большой латеральный размер. Снимок такого монослоя, сделанный с помощью оптического микроскопа, приведен на рис. 1(a). Латеральный размер слоя составляет прибли-

зительно $\sim 20 \times 30$ мкм². Толщина слоя ~ 0.8 нм подтверждается измерениями методом атомно-силовой микроскопии, см. вставку рис. 1(а).

На рис. 1(б) представлен спектр комбинационного рассеяния света исследуемого монослоя WSe₂, полученный при комнатной температуре. В спектре регистрируются пики с максимумами в районе 250 и 263 см⁻¹. Из литературных данных [6] известно, что линия 250 см⁻¹ обусловлена вырожденными фононными модами A_{1g} и E_{2g}¹, а пик при 263 см⁻¹ соответствует 2LA(M) фононам в WSe₂. Отсутствие сигнала в районе 310 см⁻¹, связанного с колебательной модой B_{2g}¹, подтверждает то, что полученный образец является монослоем [6]. На несколько более высоких частотах мы можем наблюдать группу из двух пиков в районе 375 и 395 см⁻¹. Предварительную интерпретацию этих полос можно найти в работе [7], но точное происхождение этих особенностей второго порядка пока еще не установлено.

Спектр фотолюминесценции полученного монослоя WSe₂ при комнатной температуре показан на рис. 1(с). Спектр характеризуется пиком с максимумом в районе 750 нм. Положение и полуширина пика однозначно позволяют связать его с A-экситоном прямой зоны, являющимся основным состоянием в монослоях WSe₂ [8]. Следует отметить, что измерения при комнатной температуре не выявляют изменений оптических свойств монослоя до и после отжига. По этой причине в работе была проведена серия низкотемпературных измерений, основные результаты которых изложены далее.

На рис. 2(а) представлены отношения спектров микроотражения, записанных при температуре 5 К, из областей SiO₂/Si подложки с монослоем WSe₂ и без него. Светло-красная кривая соответствует исходному образцу после расщепления золотом, тёмно-синяя кривая – монослою, подвергнутому отжигу в вакууме. Представленные кривые демонстрируют малые изменения спектров отражения, вызванные наличием монослоя, и позволяют отследить спектральное положение резонансов, связанных с экситонными состояниями. Как видно из рисунка и до, и после отжига регистрируется только одна резонансная особенность, соответствующая дну зоны A-экситонов. В пределах погрешности эксперимента спектральное положение дна экситонной зоны (“центр тяжести” резонансной особенности) после отжига остается неизменным. Тем не менее, при переходе от исходного образца к отожженному наблюдается уменьшение ширины резонанса. Данное наблюдение указывает на уменьшение роли рассеяния экситонных состояний в отожженном образце.

Рис. 2(б) иллюстрирует спектры низкотемпературной (5 К) люминесценции для исходного монослоя (красная кривая) и монослоя, подвергнутого отжигу (синяя кривая).

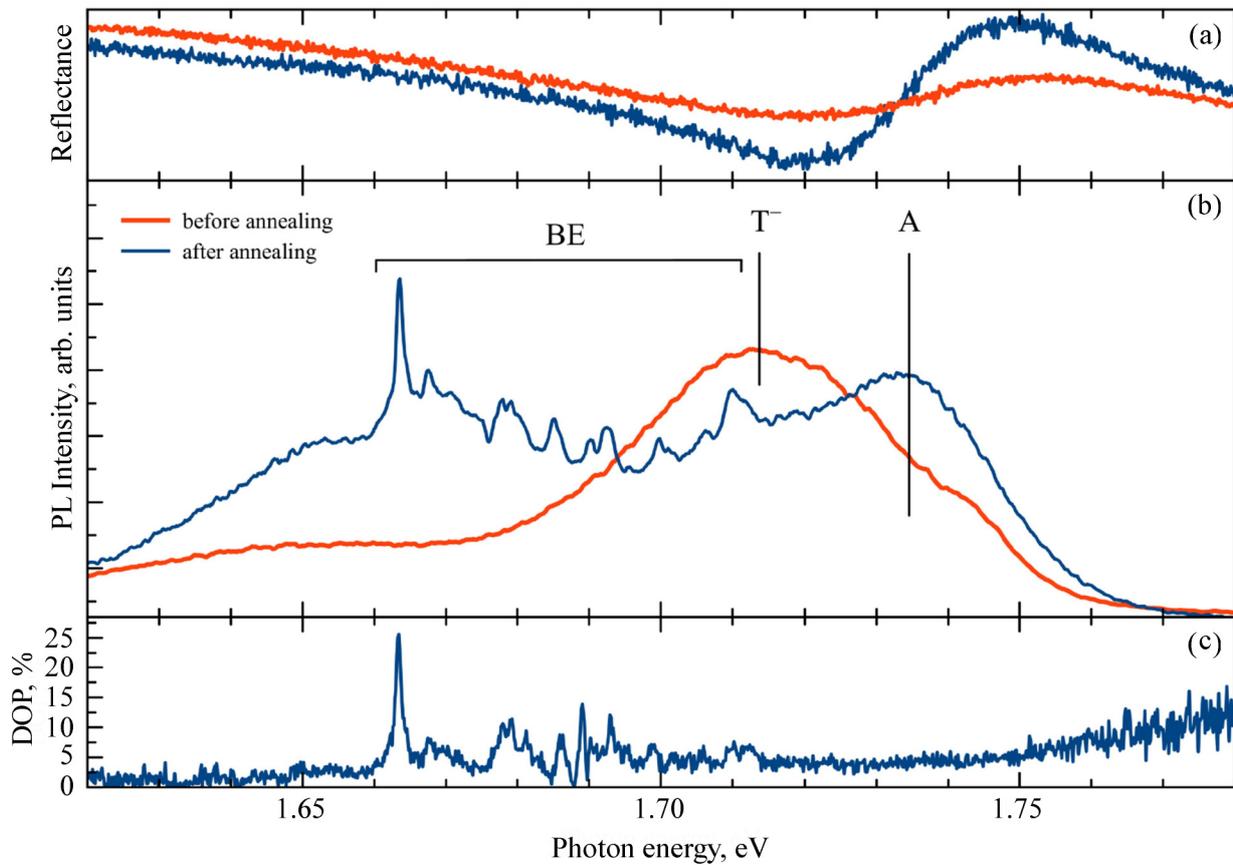


Рис. 2: (a) Спектры отражения монослоя WSe_2 до (светло-красные) и после (тёмно-синие) отжига, нормированные на спектр подложки; (b) спектры низкотемпературной фотолюминесценции до и после отжига; (c) степень линейной поляризации (Degree Of Polarisation, DOP) излучения фотолюминесценции после отжига.

Из рисунка видно, что до отжига в спектре излучения доминирует линия с максимумом в районе 1.713 эВ. Согласно литературным данным эта линия соответствует отрицательно заряженному триону T^- [9]. При этом в районе дна экситонной зоны регистрируется лишь плечо со сравнительно низкой интенсивностью. Качественно иная картина наблюдается после отжига: трионная люминесценция полностью исчезает, и в спектре излучения начинает доминировать люминесценция А-экситонов. Совокупность данных, представленных на рис. 2((a), (b)), указывает на то, что отжиг монослоя стимулирует резкое уменьшение в нем концентрации несвязанных дырок. В результате подавляется и роль трионных состояний, и рассеяние А-экситонов свободными носителями.

Как видно из рис. 2(b), восстановление экситонной люминесценции монослоя сопровождается появлением достаточно узких линий излучения в длинноволновой части спектра ВЕ. Точное спектральное положение данных линий меняется при сканировании пятном возбуждения по образцу, что указывает на связь каждой линии с индивидуальным (структурным) дефектом монослоя. Кроме того, связь данных линий именно со структурными дефектами подтверждается наличием у них заметной степени линейной поляризации. Данную особенность иллюстрирует рис. 2(c). На нем приведена зависимость степени линейной поляризации от энергии кванта, соответствующая спектру излучения отожженного монослоя на рис. 2(b). Из данного рисунка следует, что для каждой из узких линий на рис. 2(c) степень линейной поляризации заметно возрастает на фоне обычного примесно-дефектного излучения.

В целом, представленные на рис. 2 спектроскопические данные позволяют подтвердить, что оптические свойства монослоев WSe_2 , полученных механическим слоением с использованием золота, определяются вакансиями халькогенов. В исходных монослоях донорные уровни, формируемые данными вакансиями, приводят к появлению несвязанных электронов и, как следствие, перестройке экситонных состояний. Отжиг неизбежно стимулирует диффузию вакансий с последующей их агломерации и/или выходом на границы монослоя. В результате концентрация несвязанных электронов заметно уменьшается, свойства экситонной подсистемы восстанавливаются, но в локальных областях монослоя возникают структурные дефекты.

Заключение. Таким образом, был получен атомарно тонкий слой WSe_2 с латеральным размером $\sim 20 \times 30$ мкм². Для перестройки примесно-дефектной подсистемы монослой подвергнут отжигу при температуре 300 °С в течение 10 минут. До и после отжига полученный образец охарактеризован с помощью оптической контрастной микроскопии, измерений спектров комбинационного рассеяния света, отражения и низкотемпературной фотолюминесценции. Показано, что при комнатной температуре заметных изменений оптических свойств не регистрируется. Тем не менее, при низких (5 К) температурах обнаружено стимулированное отжигом сужение резонанса, сформированного А-экситоном, подавление трионной люминесценции и появление поляризованного излучения, связанного со структурными дефектами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-32-90215.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Л. А. Чернозатонский, А. А. Артюх, Успехи физических наук **188**(01), 3 (2018). DOI: 10.3367/ufnr.2017.02.038065.
- [2] M. N. Gjerding, A. Taghizadeh, A. Rasmussen, et al., 2D Materials **8**(4), 044002 (2021). DOI: 10.1088/2053-1583/ac1059.
- [3] S. B. Desai, S. R. Madhvarathy, M. Amani, et al., Advanced Materials **28**(21), 4053 (2016). DOI: 10.1002/adma.201506171.
- [4] С. Н. Николаев, В. С. Багаев, М. А. Чернопицкий и др., Физика и техника полупроводников **56**(3), 335 (2022). DOI: 10.21883/FTP.2022.03.52120.9772 (inRussian).
- [5] Z. Lin, B. R. Carvalho, E. Kahn, et al., 2D Materials **3**(2), 022002 (2016). DOI: 10.1088/2053-1583/3/2/022002.
- [6] W. Zhao, Z. Ghorannevis, K. K. Amara, et al., Nanoscale **5**(20), 9677 (2013). DOI: 10.1039/c3nr03052k.
- [7] E. del Corro, H. Terrones, A. Elias, et al., ACS Nano **8**(9), 9629 (2014). DOI: 10.1021/nn504088g.
- [8] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, et al., Optics Express **21**(4), 4908 (2013). DOI: 10.1364/OE.21.004908.
- [9] G. Wang, L. Bouet, D. Lagarde, et al., Physical Review B **90**(7), (2014.) DOI: 10.1103/PhysRevB.90.075413.

Поступила в редакцию 15 июня 2022 г.

После доработки 4 июля 2022 г.

Принята к публикации 5 июля 2022 г.