

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ИНКАПСУЛИРУЮЩИХ СЛОЕВ НА КАЧЕСТВО ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ MoSe_2

А. С. Бречкин, Г. М. Гольшиков, А. В. Черненко*

*Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 17 ноября 2022 г.,
после переработки 10 февраля 2023 г.
Принята к публикации 13 февраля 2023 г.

Исследована зависимость ширины линий фотолюминесценции экситонов и трионов в монослоях MoSe_2 от толщины инкапсулирующих слоев гексагонального нитрида бора. Проверена возможность вариации ширины линии фотолюминесценции экситонов за счет их взаимодействия с модами резонаторов, образованных кремниевой подложкой и верхним слоем нитрида бора. Это взаимодействие может приводить к существенным изменениям ширины линий фотолюминесценции за счет эффекта Парселла. Измерения, выполненные на серии образцов с разной толщиной верхнего и нижнего слоев нитрида бора, не выявили влияния эффекта Парселла на ширину линии. Тем не менее оказалось, что ширина линий уменьшается в несколько раз при увеличении толщины нижнего слоя нитрида бора с 10 до 100 нм и при толщине 100 нм достигает порядка 2 мэВ. Такое сужение линий фотолюминесценции предположительно связано с уменьшением плотности пузырей субмикронного размера из-за релаксации продольного напряжения в толстом слое нитрида бора.

DOI: 10.31857/S0044451023060111
EDN: DHDYOE

1. ВВЕДЕНИЕ

Монослои дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) привлекают внимание исследователей уникальными свойствами, которые делают их перспективным материалом для оптоэлектронных приложений и интересным объектом для исследований. В первую очередь это определяется большой энергией связи экситонов, на полтора-два порядка превышающей энергию связи экситонов в квантовых ямах, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [1]. Благодаря этому, экситоны в монослоях ДПМ наблюдаются при температурах вплоть до комнатной. Сильное взаимодействие света с двумерными экситонами делает монослои ДПМ перспективным материалом для оптоэлектронных приложений [2].

Ван-дер-ваальсова связь между монослоями позволяет создавать сложные многослойные гетероструктуры с монослоями ДПМ механической эксфо-

лиацией, являющейся доступной и недорогой технологией. Двухслойные структуры, созданные таким способом, дают возможность наблюдать внутрислойные (прямые) и межслойные (непрямые) экситоны и трионы, существующие при комнатных температурах, и изучать их свойства. Гетероструктуры на основе MoSe_2 перспективны для этих целей.

Качественные ван-дер-ваальсовы гетероструктуры характеризуются минимальным неоднородным уширением линий фотолюминесценции (ФЛ). Однородная ширина линии ФЛ экситонов в монослоях MoSe_2 , определяемая временем экситонной когерентности, лежит в диапазоне 2–4 мэВ [3, 4]. Ширина линии ФЛ экситона сильно зависит от температуры из-за экситон-фононного взаимодействия и минимальна при $T \rightarrow 0$ К. При гелиевых температурах в ширину линии ФЛ, превышающую однородную, помимо экситон-фононного взаимодействия, дают вклад неоднородная деформация, рассеяние на дефектах двумерной решетки, экситон-экситонное взаимодействие, рассеяние экситонов на свободных носителях. Существенное неоднородное уширение оказывается главным препятствием для спектроскопического изучения различных эффектов в ДПМ.

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

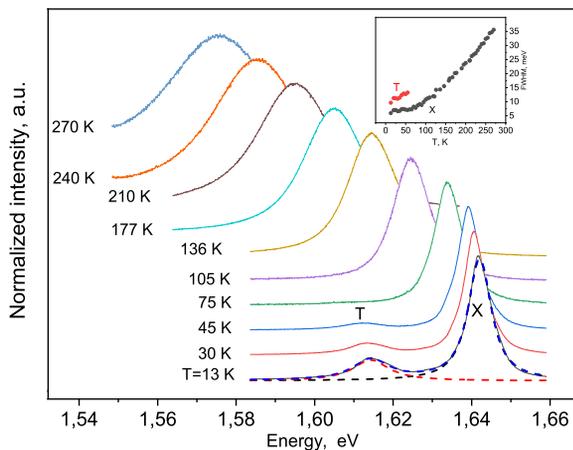


Рис. 1. Спектры ФЛ инкапсулированного слоя MoSe_2 при разных температурах и фиксированной плотности накачки. Линии X и T соответствуют ФЛ экситона и отрицательно заряженного триона. Форма линии лучше всего аппроксимируется функцией Фойхта. Такая аппроксимация для линии экситона (красная линия), триона (зеленая линия) и суммарная (черная линия), приведена для спектра, записанного при $T = 13$ K. Зависимость ширины линий ФЛ на полувысоте (FWHM) от температуры приведена на вставке

Важнейшим шагом на пути к уменьшению ширины линии ФЛ экситонов в ДМП является инкапсулирование монослоев, то есть помещение их между слоями гексагонального нитрида бора (hBN), что изолирует монослои от контакта с атмосферой [2, 5–7]. Толщина инкапсулирующих слоев hBN лежит в широком диапазоне значений от единиц до сотен нанометров.

Типичная ширина линий ФЛ экситонов и трионов в инкапсулированных монослоях MoSe_2 с толщиной верхнего и нижнего слоев hBN ~ 5 –30 нм при гелиевых температурах и умеренном уровне оптической накачки составляет 6–7 мэВ. Она существенно зависит от температуры, как это видно на рис. 1.

Несмотря на усилия по улучшению качества интерфейсов инкапсулированных слоев MoSe_2 посредством аккуратного взаимного выравнивания слоев, минимизации контакта монослоев с атмосферой, высокотемпературного отжига в атмосфере, получить линии ФЛ шириной менее 6 мэВ при гелиевых температурах в таких структурах не удавалось.

Инкапсулированные монослои ДМП, подобные исследованным в данной работе, собираются на подложке SiO_2/Si [5–8]. Недавно в работе [8] было высказано предположение, что верхний инкапсулирующий слой hBN и поверхность кремния подложки могут служить зеркалами микрорезонатора, меж-

ду которыми находится слой ДМП. Согласно этой работе, эффект Парселла, т. е. изменение времени излучательной рекомбинации из-за взаимодействия с оптическими модами резонатора, должен приводить к осцилляциям времени жизни 2D-экситонов в монослое и, как следствие, к осцилляциям ширины линии ФЛ экситона при монотонном увеличении толщины слоя hBN. Это верно при условии, что влияние неоднородного уширения незначительно. Согласно [8] ширина линии ФЛ осциллирует с изменением толщины нижнего слоя hBN с периодом порядка 150 нм.

Для того чтобы проверить эти выводы и добиться возможного уменьшения ширины линий, были проведены измерения ФЛ образцов, содержащих инкапсулированные монослои MoSe_2 , помещенные между слоями hBN различной толщины.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для поиска возможного влияния эффекта Парселла на спектры ФЛ инкапсулированных слоев были созданы серии образцов двух типов. Образцы первого типа, показанные на рис. 2, представляли собой инкапсулированные монослои, которые помещались на подложку $\text{SiO}_2(285 \text{ нм})/\text{Si}$. Образцы в серии отличались друг от друга толщиной нижнего слоя hBN, находящейся в диапазоне 10–250 нм с шагом 20–30 нм. Толщина слоев hBN определялась с помощью профилометра и атомного силового микроскопа. Образцы второго типа являлись инкапсулированными монослоями MoSe_2 со «ступенчатым» нижним слоем толщиной от 10 до 300 нм (см. рис. 3), аналогичным использованным в работе [8]. Толщина верхнего слоя hBN для обеих серий была примерно одинакова и составляла около 10 нм. Преимуществом структур второго типа являлось то, что все слои собирались в одинаковых условиях для минимизации неконтролируемых воздействий на процесс сборки. Серия образцов первого типа содержала 12 структур разной толщины, кроме того, было исследовано 6 образцов второго типа с индивидуальным набором «ступенек» нижнего слоя hBN, по 4–6 шт. у каждого образца. Кроме этих двух серий была исследована серия из четырех образцов с одинаковой толщиной нижнего слоя hBN порядка 100 нм и различной толщиной верхнего слоя от 10 до 100 нм с шагом около 30 нм.

Образцы изготавливались методом механической эксфолиации слоев hBN и монослоев MoSe_2 на промежуточную подложку полидиметилсилоксана с

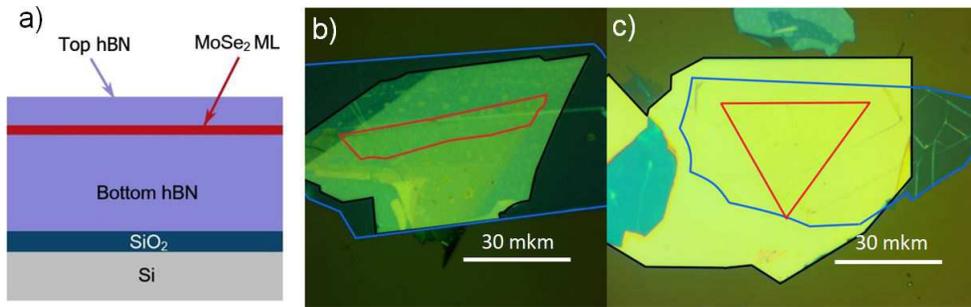


Рис. 2. Схема гетероструктуры hBN–MoSe₂–hBN (a). Фотография такой гетероструктуры с тонким нижним слоем hBN 10 нм (b) и с толстым нижним слоем hBN ~ 100 нм (c). Красной линией обведены контуры монослоя MoSe₂, синей — верхнего слоя hBN, черной — нижнего. На рис b видны характерные пузыри, возникающие на интерфейсах структуры, на рис c они не видны

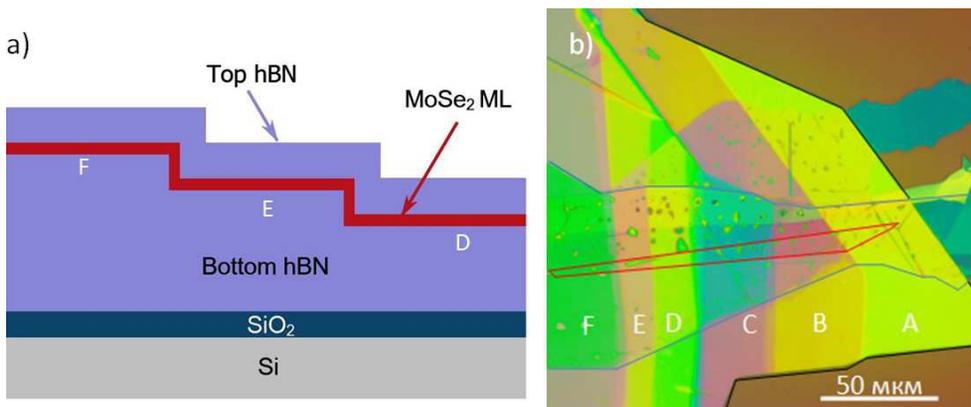


Рис. 3. Схема гетероструктуры hBN–MoSe₂–hBN с градиентом толщины нижнего слоя (a). Фотография образца с разной толщиной нижнего слоя hBN (b): А — 100 нм, В — 130 нм, С — 160 нм, D — 200 нм, Е — 230 нм, F — 260 нм. Красной линией обведены контуры монослоя, синей — верхнего слоя hBN, черной — нижнего

помощью специального скотча [6]. Этот метод позволял получить набор слоев hBN в широком диапазоне размеров в плоскости структуры от 10 до 200 мкм и толщиной от 10 нм до 300 нм, в том числе со ступенчатым градиентом толщины. Каждой толщине слоя hBN в диапазоне от 10 до 300 нм, как на промежуточной подложке полидиметилсилоксана, так и на подложке SiO₂(285 нм)/Si, соответствует свой характерный цвет, как это видно на рис. 3 b, что позволяло быстро подобрать нужную толщину слоя hBN. Для изготовления слоев использовался коммерческий материал фирмы HQgraphene, для сборки гетероструктур — система переноса той же фирмы. Из всего набора слоев hBN подбирались слои требуемой толщины, схожей формы и размеров с выбранным для данной гетероструктуры монослоем MoSe₂ и последовательно собирались на подложке SiO₂/Si. Каждый слой переносился и накладывался контролируемо в необходимом направлении с высокой точностью по положению (~ 1–2 мкм) и уг-

лу поворота (~ 1 град.), особой аккуратности требовал перенос монослоя MoSe₂ на слой hBN со ступенчатым градиентом толщины, поскольку в этом случае повышалась вероятность того, что монослой MoSe₂ разорвется при наложении на ступенчатую поверхность. После сборки гетероструктуры отжигались на воздухе при температуре 150° – 180° С.

Измерения ФЛ проводились при нерезонансном возбуждении одномодовым лазером с длиной волны 532 нм, который фокусировался в пятно размером 2–8 мкм в диаметре с помощью объективов с различными фокусными расстояниями. Измерения ФЛ проводились при температуре 2 К в заливочном криостате для оптических исследований или в проточном криостате для температурных измерений в диапазоне 10–295 К. Для записи спектров использовался однорешеточный монохроматор, сигнал детектировался охлаждаемой ПЗС-камерой.

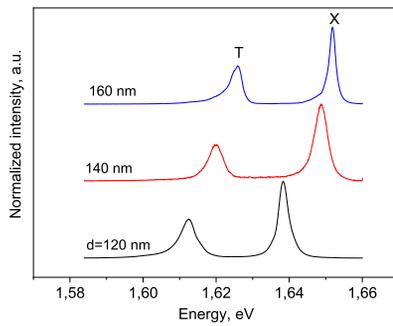


Рис. 4. Спектры ФЛ одного из образцов с монослоем MoSe_2 и градиентом нижнего слоя hBN при $T = 2 \text{ K}$, X и T — линии экситонов и трионов соответственно. Положение линий экситонов и трионов скачком сдвигаются при переходе от одного слоя к другому из-за изменения их энергии связи

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно на рис. 4, при переходе от слоя к слою происходит скачок положения линии ФЛ в спектре, вызванный изменением диэлектрического экранирования электронно-дырочного взаимодействия [1].

Характерные спектры ФЛ инкапсулированных структур при разных уровнях оптического возбуждения приведены на рис. 5 *a*. Зависимости интегральной интенсивности и ширины линий трионов и экситонов от плотности оптического возбуждения представлены на рис. 5 *a* и *b* соответственно. Серия спектров, записанная при разных температурах, свидетельствует о том, что при повышении температуры примерно до 100 К линия ФЛ трионов T исчезает. В спектре остается только линия X экситонов, как это видно на рис. 1. Отношение интенсивностей линий X и T при фиксированной температуре и плотности накачки меняется от образца к образцу и может быть неодинаковым в разных точках одной структуры вследствие неоднородности. Исчезновение линии триона из спектра происходит при температурах существенно меньших, чем энергия связи триона $\sim 30 \text{ мэВ}$. Скорее всего, это связано с быстрым уменьшением плотности электронов в монослое с температурой, а не термической диссоциацией трионов.

Измерения не выявили закономерностей в поведении ширины линий, подобных наблюдаемым в [8]. Спектры ФЛ демонстрируют заметный, до 8 мэВ, разброс положения линий для образцов с близкими параметрами, т. е. помещенных на одинаковую под-

ложку и имеющих одинаковые толщины инкапсулирующих слоев.

Выяснилось, что при уменьшении диаметра пятна лазерного возбуждения с 8 до 2 мкм, в линиях ФЛ начинают проявляться плечи и разрешаться линии, которые не были разрешимы ранее. Естественно предположить, что причиной такого поведения линий является наличие латеральных неоднородностей на интерфейсах образцов. На фотографии образца на рис. 2 *b* хорошо различимы пузыри диаметром в единицы и десятки микрон. Кроме пузырей микронного размера, возможно существование пузырей субмикронного и даже нанометрового размера [9]. Например, на фотографии образца на рис. 2 *c* пузыри не заметны, тем не менее, наблюдаемый разброс положения линий ФЛ при сканировании поверхности и флуктуации ширины линий ФЛ, сравнимы с таковыми для образца на рис. 2 *b*.

Кроме измерений образцов ФЛ двух описанных выше серий, были проведены измерения нескольких образцов с различной толщиной верхнего инкапсулирующего слоя, поскольку он также является элементом микрорезонатора. Спектры ФЛ таких структур характеризуются заметным энергетическим смещением линии ФЛ экситонов с ростом толщины верхнего слоя hBN , что связано с изменением экранировки электронно-дырочного взаимодействия [1]. Однако ширины линий ФЛ в этом случае оказались достаточно большими и не демонстрировали регулярной зависимости от толщины слоя hBN .

Несмотря на это, выяснилось, что можно добиться уменьшения ширины линий вплоть до примерно 2 мэВ увеличением толщины слоя hBN более 100 нм. Главным фактором, влияющим на флуктуации ширины и положения линий ФЛ, являются пузыри на интерфейсах, размеры которых варьируются в широких пределах от нанометров до десятков микрон. Скорее всего, улучшение качества структур с ростом толщины слоя нитрида бора связано с уменьшением плотности пузырей субмикронного размера, не видимых визуально. Это означает, что сужение линий ФЛ вызвано релаксацией продольного напряжения в толстом слое hBN , приводящего к меньшей плотности пузырей субмикронного размера, и не связано с эффектом Парселла.

Типичная зависимость ширины линии ФЛ от температуры для одного из образцов, представленная на рис. 1, показывает сверхлинейный рост ширины линии ФЛ экситонов и трионов с температурой. Такой рост наблюдался и в других работах и объяснялся экситон-фононным взаимодействием [10]. Со-

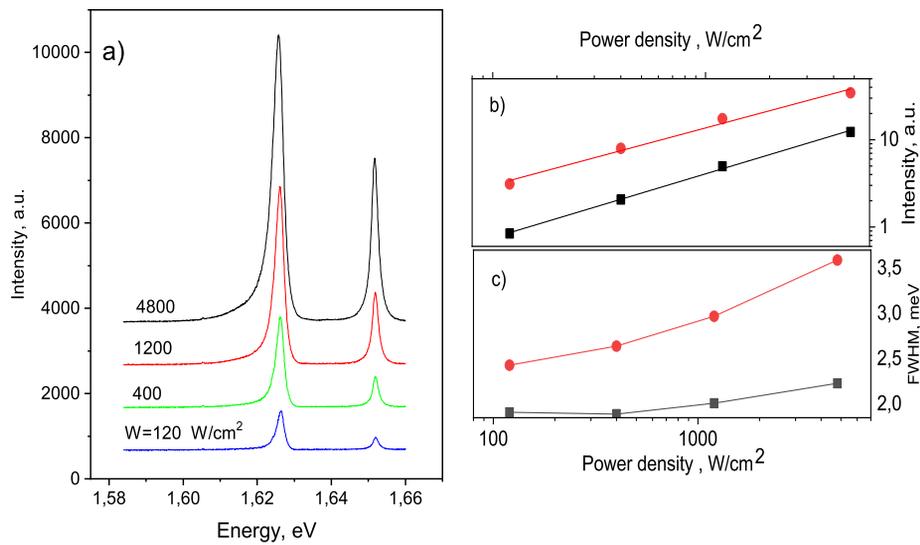


Рис. 5. Спектры ФЛ инкапсулированного слоя MoSe_2 , записанные при температуре 2 К и разной плотности оптического возбуждения W (a), X и T — линии экситона и триона соответственно. Зависимость интегральной интенсивности (b) и ширины (c) линий экситона и триона от W . Красные кружки соответствуют значениям для трионов, черные квадраты — для экситонов. Прямые линии — результаты линейной аппроксимации

гласно теоретической модели из работы [11], главный вклад в сверхлинейный рост ширины линии с температурой дает междолинное рассеяние экситонов на оптических фононах, под которым понимается рассеяние электронов или дырок, составляющих экситон, из долины в другие точки зоны Бриллюэна. В этой работе наряду с междолинным рассеянием также рассматривались механизмы уширения, связанные с внутримолиновым рассеянием экситонов на акустических и оптических фононах и радиационная рекомбинация экситонов. В [11] утверждается, что в MoSe_2 рост ширины линии с температурой ФЛ должен быть фактически линейным, поскольку междолинное рассеяние в этом ДПМ достаточно слабое. Однако результаты, представленные на рис. 1, указывает на значимость процессов междолинного рассеяния.

Кроме перечисленных механизмов в уширение линий ФЛ с температурой может давать вклад экситон-экситонное взаимодействие, роль которого возрастает с ростом плотности экситонов. Действительно, линии ФЛ экситонов и трионов уширяются с ростом плотности оптического возбуждения, как это видно на рис. 5 c.

На рис. 5 b приведена зависимость интегральной интенсивности ФЛ от плотности мощности накачки W для спектров на рис. 5 a. Она хорошо приближается степенной зависимостью $I \propto W^\alpha$, где пока-

затель степени $\alpha_X = 0.73 \pm 0.03$ для экситонов и $\alpha_T = 0.65 \pm 0.04$ для трионов. Степенная зависимость интенсивности ФЛ от накачки типична для краевой ФЛ полупроводников [12]. Такая зависимость наблюдалась ранее в ДПМ [13,14]. Показатели степени для экситонов $\alpha_{X,T}$ в [13] находились в диапазоне 0.7–1 и близки к найденным выше значениям. Интенсивность линии экситона X растет с накачкой быстрее интенсивности линии триона T из-за конечной плотности свободных носителей, необходимых для образования трионов, что типично для квантовых ям и монослоев.

Из-за неоднородного поля деформации пузыри субмикронного размера являются минимумами энергии для экситонов [15,16], что приводит к их локализации при низких температурах. Локализацией экситонов на пузырьках объясняется заметная вариация спектрального положения их линий ФЛ (до 8 мэВ), наблюдаемых в исследуемых структурах, а также уширение линий.

Несмотря на влияние пузырей на спектры ФЛ, возможную локализацию экситонов и уширение линий ФЛ, существование свободных экситонов в образцах ДПМ подтверждается измерениями закона дисперсии последних в монослоях [17], а также исследованиями экситонных поляритонов в слоях ДПМ, помещенных в резонаторы [18,19]. Вопрос о существовании свободных трионов в таких

структурах остается открытым. Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что линия ФЛ триона в среднем шире линии ФЛ экситонов, что может быть следствием их сильной локализации.

Таким образом, были исследованы спектры ФЛ инкапсулированных hBN слоев MoSe₂ двух типов: с различными толщинами нижнего слоя hBN и со «ступеньками» разной толщины на одной подложке. Эти измерения не выявили осциллирующей зависимости ширины линий ФЛ от толщины слоев hBN, как это предполагалось при учете эффекта Парселла. Было установлено, что ширину линий ФЛ экситонов и трионов можно уменьшить с 6–7 мэВ вплоть до 2 мэВ при увеличении толщины нижнего слоя hBN до 100 нм и более. Главным фактором, влияющим на флуктуации ширины и положения линий ФЛ, является неоднородная деформация, вызванная пузырями на интерфейсах, размеры которых варьируются в широких пределах от нанометров до десятков микрон. Улучшение качества структур с ростом толщины слоя нитрида бора связано, по нашему мнению, с уменьшением плотности пузырей субмикронного размера, не наблюдаемых визуаль-

Финансирование. Работа была выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wang, A. Chernikov, M. Glazov et al., *Rev. Mod. Phys.* **90**, 021001 (2018).
2. Arash Rahimi-Iman, *Semiconductor Photonics of Nanomaterials and Quantum Structures Applications in Optoelectronics and Quantum Technologies*, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer Science and Business Media Deutschland GmbH (2021).
3. G. Moody, D. C. Kavir, K. Hao et al., *Nat. Commun.* **6**, 8315 (2015).
4. T. Jakubczyk, V. Delmonte, M. Koperski et al., *Nano Lett.* **16**, 5333 (2016).
5. F. Cadiz, E. Courtade, C. Robert et al., *Phys. Rev. X* **7**, 021026 (2017).
6. А. В. Черненко, А. С. Бричкин, *Изв. РАН, сер. физ.* **85**, 245 (2021).
7. J. Wierzbowski, J. Klein, F. Sigger et al., *Sci. Rep.* **7**, 12383 (2017).
8. H. H. Fang, B. Han, C. Robert et al., *Phys. Rev. Lett.* **123**, 067401 (2019).
9. G. D. Shepard, A. A. Obafunso, Li Xiangzhi et al., *2D Mater.* **4**, 021019 (2017).
10. M. Selig, G. Berghaeuser, A. Raja et al., *Nat. Commun.* **7**, 13279 (2016).
11. J. C. G. Henriques, N. A. Mortensen, and N. M. R. Peres, *Phys. Rev. B* **103**, 235402 (2021).
12. T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehne, *Phys. Rev. B* **45**, 8989 (1992).
13. S. Lippert, L. M. Schneider, D. Renaud et al., *2D Mater.* **4**, 025045 (2017).
14. D. Kaplan, Y. Gong, K. Mills et al., *2D Mater.* **3**, 015005 (2016).
15. E. Khestanova, F. Guinea, L. Fumagalli et al., *Nat. Commun.* **7**, 12587 (2016).
16. A. V. Tyurnina, D. A. Bandurin, E. Khestanova et al., *ACS Photonics* **6**, 516 (2019).
17. L. Schneider, S. Esdaille, D. Rhodes et al., *Opt. Express* **23**, 37131 (2019).
18. S. Dufferwiel, S. Schwarz, F. Withers, et al., *Nat. Commun.* **6**, 8579 (2015).
19. T. LaMountain, J. Nelson, E. J. Lenferink et al., *Nat. Commun.* **12**, 4530 (2021).