Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»
Физтех-школа физики и исследований им. Ландау
Кафедра проблем теоретической физики

Направление подготовки / специальность: 03.04.01 Прикладные математика и физика
Направленность (профиль) подготовки: Общая и прикладная физика

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСИТОННЫХ КОМПЛЕКСОВ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(магистерская диссертация)

Студент:
Голышков Григорий Михайлович

_____
(подпись студента)

Научный руководитель:
Черненко Александр Васильевич,
канд. физ.-мат. наук

_____
(подпись научного руководителя)

Консультант *(при наличии)*:

_____

_____
(подпись консультанта)

Москва 2024

Аннотация

Исследование экситонных комплексов в гетероструктурах на основе дихалькогенидов переходных металлов

Голышков Григорий Михайлович

В работе представлены результаты измерений микрофотолюминесценции и спектров отражения гетероструктур, содержащих монослои $MoSe_2$ и WSe_2. Подбором толщины инкапсулирующего слоя hBN удалось добиться уменьшения неоднородного уширения линий фотолюминесценции в монослое. В спектрах отражения наблюдались основные состояния A- и B-экситонов, а также их возбужденные состояния A:2s, A:3s, B:2s. Выбор оптимальных параметров структуры позволил наблюдать возбужденные экситонные состояния в спектрах отражения вплоть до комнатной температуры. Энергия связи экситона была определена путем численного решения уравнения Шредингера. Кроме того, сравнение экспериментальных и расчетных результатов позволило определить ширину запрещенной зоны и поляризуемость двумерного слоя.

Содержание

1 Введение **4**

2 Обзор литератруы **6**

3 Изготовление образцов и методика эксперимента **12**

3.1 Изготовление мономолекулярных слоев дихалькогенидов переходных металлов и создание Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур на их основе . . . 12

3.2 Методика эксперимента 18

3.2.1 Термостатирование в диапазоне температур 4.2K – 295 K 18

3.2.2 Оптическая схема установки 19

3.2.3 Спектроскопия отражения и пропускания 21

3.2.4 Фотолюминесценция 22

4 Основные экспериментальные результаты **23**

4.1 Фотолюминесценция. Влияние параметров структуры и температуры . . 23

4.2 Спектроскопия отражения гетероструктур с монослоями $MoSe_2$ и WSe_2 27

4.3 Моделирование ридберговской серии экситонных состояний в монослое ДПМ 36

5 Заключение **43**

1 Введение

В последнее десятилетие после прорывных исследований графена большой интерес привлекают материалы, состоящие из мономолекулярных слоев. К настоящему времени доступно более сотни двумерных материалов с широким спектром разнообразных свойств (рис. 1), что позволяет рассчитывать на использование данных материалов в различных приборах. Графен является перспективным материалом для транзисторов и терагерцовых детекторов, а дихалькогениды переходных металлов - для детекторов видимого и инфракрасного (ИК) диапазонов.

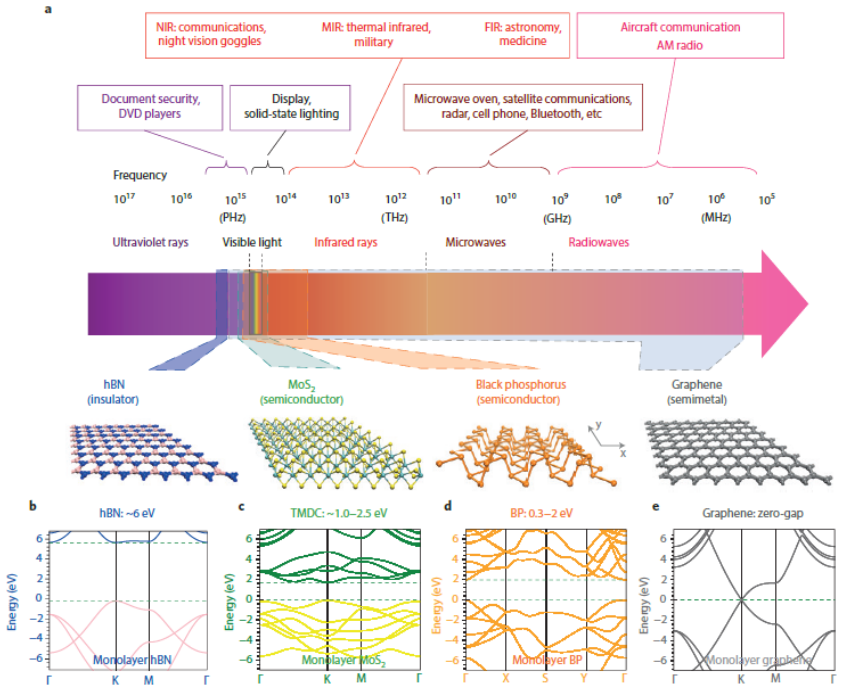


Рис. 1: a) Спектральный диапазон, охватываемый различными двумерными материалами. Зонная структура представленных двумерных материалов изображена на b, c, d и e соответственно. [1]

Среди двумерных материалов дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) особенно интересны своими оптическими свойствами, поскольку они обладают шириной запрещенной зоны, способствующей поглощению света видимого спектрального диапазона. Наиболее распространенным методом получения тонких слоев с поперечными размерами в десятки микрометров является метод механического отшелушивания (эксфолиации). В слоистых материалах моноатомные или мономолекулярные слои связаны между собой Ван-дер-Ваальсовой связью, которая является слабой по сравнению с ковалентными связями, образующими монослои. Это позволяет складывать слои различных

Ван-дер-Ваальсовых материалов в гетероструктуру с новыми физическими свойствами, что является преимуществом по сравнению, например, с молекулярено-пучковой эпитаксией, где необходимым требованием является согласование решеток.

С точки зрения создания на основе Ван-дер-Ваальсовых материалов новых ультратонких устройств, знание фундаментальных параметров материала является необходимым. Одной из методик, позволяющих определить ключевые величины, является оптическая спектроскопия.

Целью работы является исследование экситонных комплексов в монослоях $MoSe_2$ и WSe_2, инкапсулированных гексагональным нитридом бора (hBN), методами микрофотолюминесценции и спектроскопии отражения в широком диапазоне температур.

Были поставлены следующие задачи:

1 Измерение спектров отражения и микрофотолюминесценции для различных типов структур в широком диапазоне температур.

2 Идентификация основных и возбужденных экситонных состояний в спектрах отражения.

3 Обработка и анализ полученных экспериментальных результатов методами математического моделирования.

4 Модификация системы стабилизации температуры для проведения измерений в широком диапазоне температур вплоть до комнатной.

2 Обзор литературы

Открытие графена привело к появлению целого направления физики низкоразмерных систем, а именно физики моноатомных и мономолекулярных двумерных слоев [2].В настоящее время активно изучается большой класс двумерных полупроводниковых материалов, называемых дихалькогениды переходных металлов (ДПМ). Эти материалы описываются химической формулой MX_2, где M - атом переходного металла (Mo, W и другие), а X - атом халькогена (S, Se, Te) (рис. 2 а, б) [3], [4]. Такие кристаллы являются непрямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны около 1 эВ. При уменьшении количества слоев до одного запрещенная зона становится прямой с шириной $\sim$ 2 эВ (рис. 2 г) [5]. Это связано с тем, что объемные кристаллы и монослои ДПМ имеют разную кристаллическую симметрию.

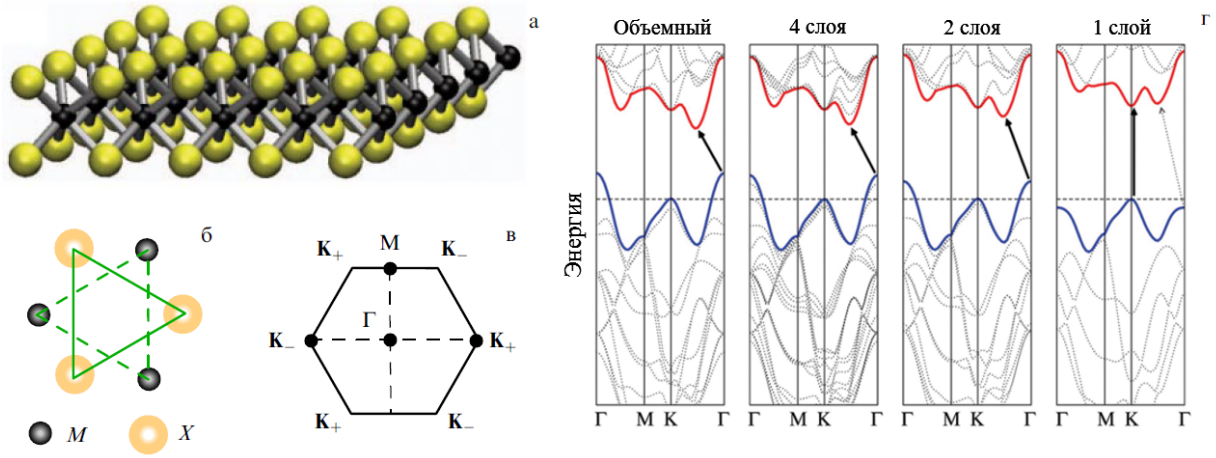


Рис. 2: а) схема кристаллической структуры монослоя ДПМ, б) вид сверху, в) шестиугольная зона Бриллюэна [3], г) зонная структура MX_2 для объёмного кристалла и для разного количества слоев MoS_2. Красной и синей линиями отмечены края зоны проводимости и валентной зоны, соответственно. Прямая запрещенная зона образуется только в случае монослоя MoS_2 [5]

В отличие от графена, который является полуметаллом, в монослоях ДПМ в $K_\pm$-точках на краю зоны Бриллюэна реализуется запрещенная зона (рис. 2 в) [3]. Ширина запрещенной зоны в таких структурах находится в видимом спектральном диапазоне, что позволяет исследовать их свойства методами оптической спектроскопии. Отсутствие инверсионной симметрии монослоя MX_2 снимает спиновое вырождение зон, что приводит к расщеплению как зоны проводимости, так и валентной зоны в точках $K_\pm$

за счет спин-орбитального взаимодействия (рис. 3 а) [6], [7]. В валентной зоне (VB) спин-орбитальное расщепление между верхней и нижней подзонами $\Delta_v \sim 200$ мэВ (в соединениях на основе Mo) и ~ 400 мэВ (в соединениях с W) (рис. 3) [2]. Спиновое расщепление зоны проводимости (CB) значительно меньше чем у VB, однако знак этого расщепления оказывается разным для соединений с Mo и W. Рассмотрим переходы между верхней валентной зоной и двумя спиновыми подзонами зоны проводимости: $\Omega_{\uparrow\downarrow}$ обозначает энергию запрещенного по спину перехода, а $\Omega_{\uparrow\uparrow}$ - энергия разрешенного перехода. Энергетическое расщепление между данными переходами выражается в виде $\Delta_{dark-bright} = \Omega_{\uparrow\downarrow} - \Omega_{\uparrow\uparrow}$ и определяется расщеплением зоны проводимости CB (Δ_c) (рис. 3 б)[6]. В этом случае спин-орбитальное расщепление CB имеет два вклада с противоположными знаками: p-орбиталь атома халькогена дает отрицательный вклад, а d-орбиталь атома переходного металла - положительный. Вклад атома Mo оказывается меньше вклада, который дает халькоген. Однако для более тяжелого атома W соотношение вкладов оказывается противоположным, и знак расщепления становится отрицательным. Такое расщепления зоны проводимости приводит к тому, что для MoX_2 основной переход будет оптически активным («светлым»), а для WX_2 - запрещенным по спину оптически неактивным переходом («темным»). [4].

Для монослоев ДМП в каждой из долин $K_\pm$ существуют два типа оптически активных экситонов: A и B. Это экситоны с нулевым спином, состоящие из электронов и дырок с противоположными спинами, по-разному ориентированными в каждой из долин.

Оптические правила отбора для межзонных переходов в долинах $K_\pm$ определяются симметрией системы [3]. A-экситоны в долине K_+ могут быть возбуждена светом с циркулярной поляризацией σ^+, а в долине K_- — светом с поляризацией σ^- (рис. 3), B-экситоны - наоборот. Эти особенности зонной структуры ДПМ являются важными для создания устройств спинтроники.

Кулоновское взаимодействие влияет на энергию межзонных переходов. Концепция экситонов малого радиуса (характерный размер - период решетки, ~ 0.1 нм) была предложена Френкелем [8], [9]. Подобные экситоны обладают большой энергией связи и обычно встречаются в изоляторах и органических молекулярных кристаллах. Экситоны Ванье-Мотта [10] имеют размер нескольких постоянных решетки, энергия связи составляет десятки мэВ [11]. Экситоны большого размера были обнаружены в Cu_2O Гроссом и Каррыевым в 1952 году, что открыло целое направление для исследований, которое с тех пор активно развивается [3].

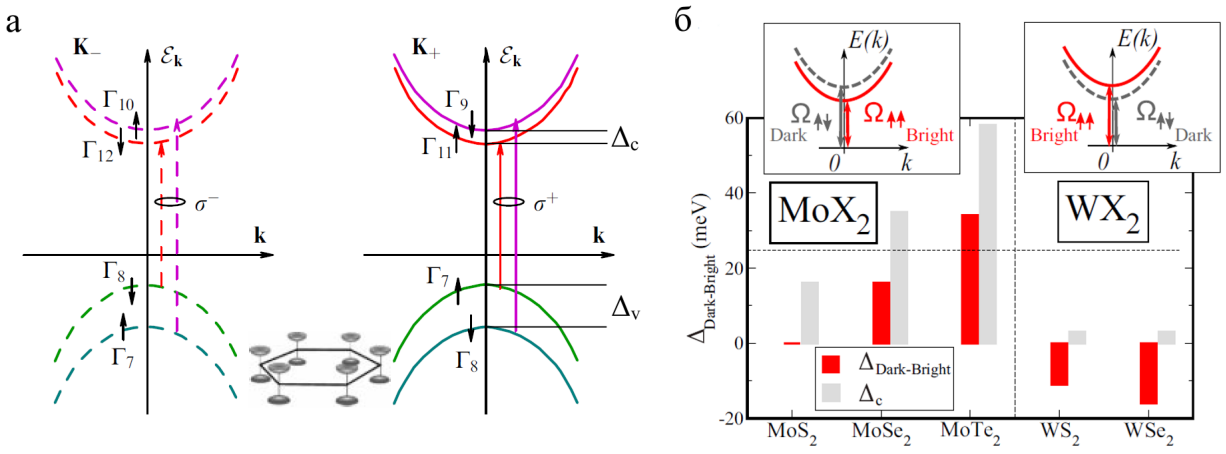


Рис. 3: а) схематическое изображение параболической энергетической дисперсии вблизи $K_\pm$ точек зоны Бриллюэна и правил отбора при возбуждении светом с циркулярной поляризацией для монослоев MoX_2 (для монослоев на основе вольфрама WX_2 порядок спиновых подзон зоны проводимости будет другим) [3]. б) Расщепление между запрещенными и разрешенными переходами в монослоях MoX_2 и WX_2. На вставке представлены соответствующие качественные зонные структуры экситонов. Запрещенные и разрешенные переходы показаны красным и серым цветом соответственно. [6]

В монослоях дихалькогенидов переходных металлов боровский радиус экситона составляет несколько периодов решетки, и экситон имеет природу близкую к экситонам Ванье-Мотта [2].

В оптических спектрах экситонные переходы наблюдаются при энергиях, меньших чем ширина запрещенной зоны E_g на энергию связи экситона E_b. Энергии экситона при рассмотрении двумерного случая в приближении эффективной массы записывается в следующем виде [11]:

$$E_{ex}^{2D}(n,\mathbf{K}_{ex}) = E_g - R_y \frac{1}{\left(n-\frac{1}{2}\right)^2} + \frac{\hbar^2|\mathbf{K}_{ex}|^2}{2M_{ex}} \tag{1}$$

где $\mathbf{K}_{ex}$ - волновой вектор экситона, E_g - ширина запрещенной зоны, M_{ex} - масса экситона, n - главное квантовое число. $R_y = 13.6\frac{\mu}{m_0}\frac{1}{\varepsilon^2}(eV)$ - постоянная Ридберга для экситона ε - диэлектрическая проницаемость среды, $\mu = m_e m_h/(m_e+m_h)$ - приведенная масса экситона.

В двумерном случае оба носителя заряда локализуются в одной плоскости и находятся пространственно гораздо ближе, что приводит к сильному кулоновскому взаимо-

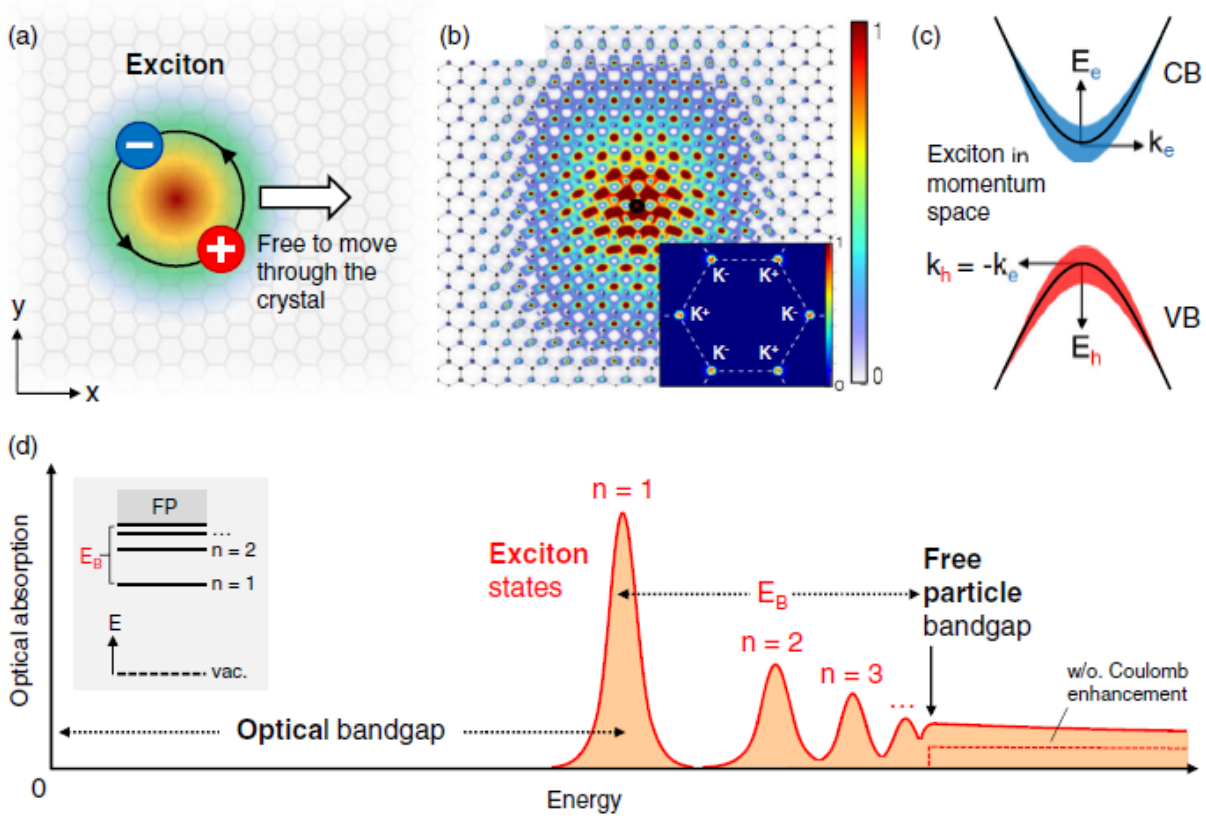


Рис. 4: a) Схематическое изображение экситона b) Волновая функция экситона, рассчитанная для монослоя MoS_2. c) представление экситона в обратном пространстве d) схематическая иллюстрация оптического поглощения идеального 2D-полупроводника, включая серию экситонных переходов, находящихся в запрещенной зоне. На вставке показана атомоподобная схема энергетических уровней экситонных состояний, обозначенных их главным квантовым числом n [4]

действию. На энергию связи значительное влияние также оказывает диэлектрическая среда, в которой находится двухмерный экситон. Использование гексагонального нитрида бора (hBN) с меньшей диэлектрической проницаемостью по сравнению с ДПМ уменьшает диэлектрическое экранирование двумерных экситонов по сравнению с экситонами в свободном монослое ДПМ.

Экситон в монослоях ДПМ обладает энергией связи порядка сотен мэВ [2], что вызвано большими эффективными массами электрона и дырки в данных материалах [3]. Эффективный потенциал взаимодействия ведет себя по-разному для больших и малых относительных расстояний между электроном и дыркой [15], [28], при малых расстояниях отклоняясь от закона $1/r$. Энергия основного состояния экситона значительно отклоняется от полученной в водородоподобной модели [28].

Оптические методы исследования (люминесценция и отражение) являются основ-

ными для изучения экситонных свойств монослоев ДПМ и гетероструктур на их основе. В оптических спектрах можно наблюдать как основные экситонные резонансы A- и B-экситонов, так и возбужденные экситонные состояния, которые позволяют сравнить теоретические и экспериментальные значения энергии связи экситонов Ридберговской серии [13], [14], [17], [16], [34].

Наличие в монослое свободных электронов или дырок приводит к необходимости учитывать взаимодействие экситонов с носителями заряда. Это взаимодействие приводит к образованию экситонных комплексов, которые можно рассматривать как трехчастичные возбуждения - трионы или Ферми-поляроны, когда учитывается взаимодействие экситона с ферми-морем свободных частиц. При трионном рассмотрении фотовозбужденный экситон подхватывает электрон из соответствующего ферми-моря (в K_+ или K_-) и способен образовать внутри- и междолинные трионы, показанные на рис. 5.

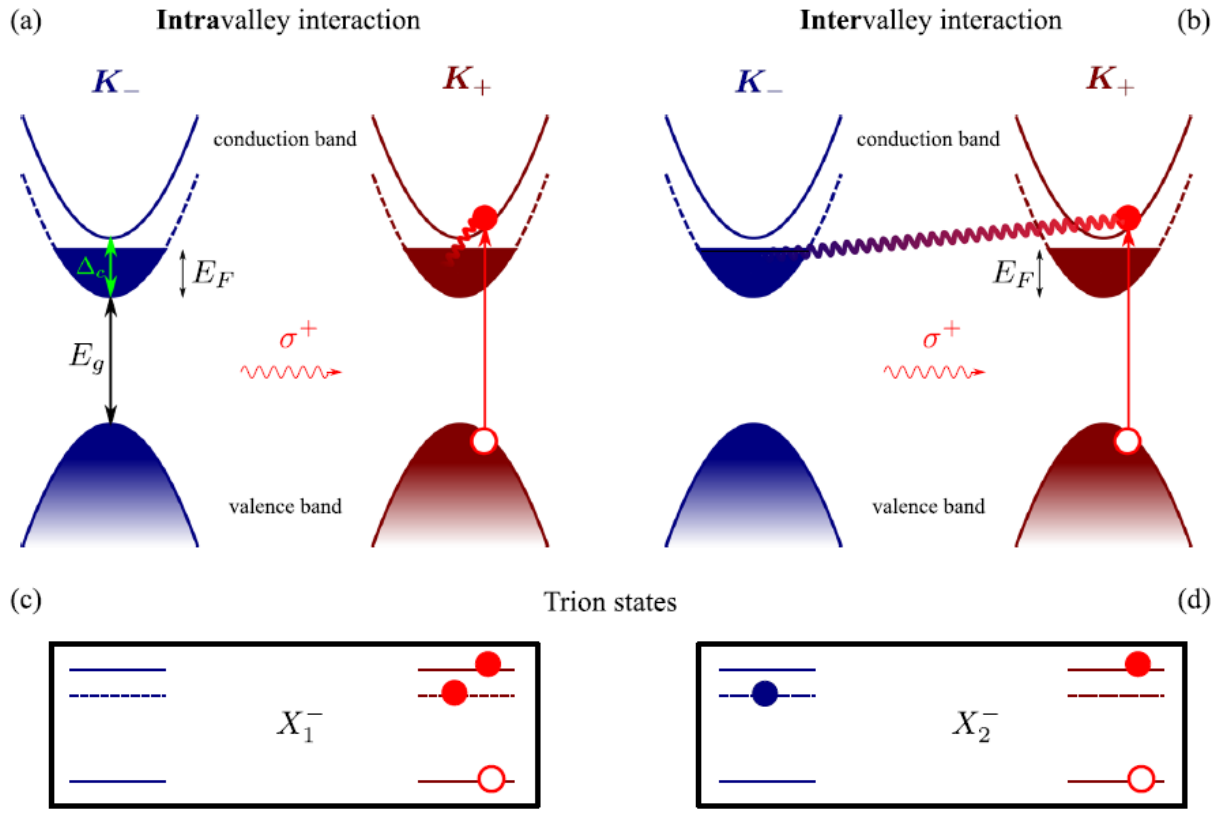


Рис. 5: a) и b) Схематическое изображение зонной структуры монослоя WX_2 (нижняя спиновая подзона валентной зоны не учитывается). Вертикальной стрелкой показан переход в σ^+ поляризации, толстая волнистая линия обозначает взаимодействие фотовозбужденного экситона с ферми-морем: a) и b) междолинное. c) и d) Соответствующие внутридолинные и междолинные трионы. [18]

Если плотность электронов достаточно мала, и выполняется условие

$$E_X \gg E_{tr} \gg E_F \tag{2}$$

где E_X - энергия связи экситона, E_{tr} - энергия связи триона, E_F - энергия Ферми электрона, то концепции триона и Ферми-полярона эквивалентны[18].

3 Изготовление образцов и методика эксперимента

3.1 Изготовление мономолекулярных слоев дихалькогенидов переходных металлов и создание Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур на их основе

В объемных Ван-дер-Ваальсовых кристаллах мономолекулярные слои связаны между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса, что дает возможность объединять слои разных материалов в стабильные гетероструктуры (рис. 6) [19]. Одной из проблем, связанной с мономолекулярными кристаллами является возможное накопление адсорбентов на поверхности, что ухудшает качество материала. Инкапсулирование hBN монослоев ДПМ позволяет защитить монослой от воздействия подложки и окружающей среды [2]. Такая методика не требует согласования решеток, что позволяет конструировать различные оптоэлектронных устройства с множеством функциональных возможностей.

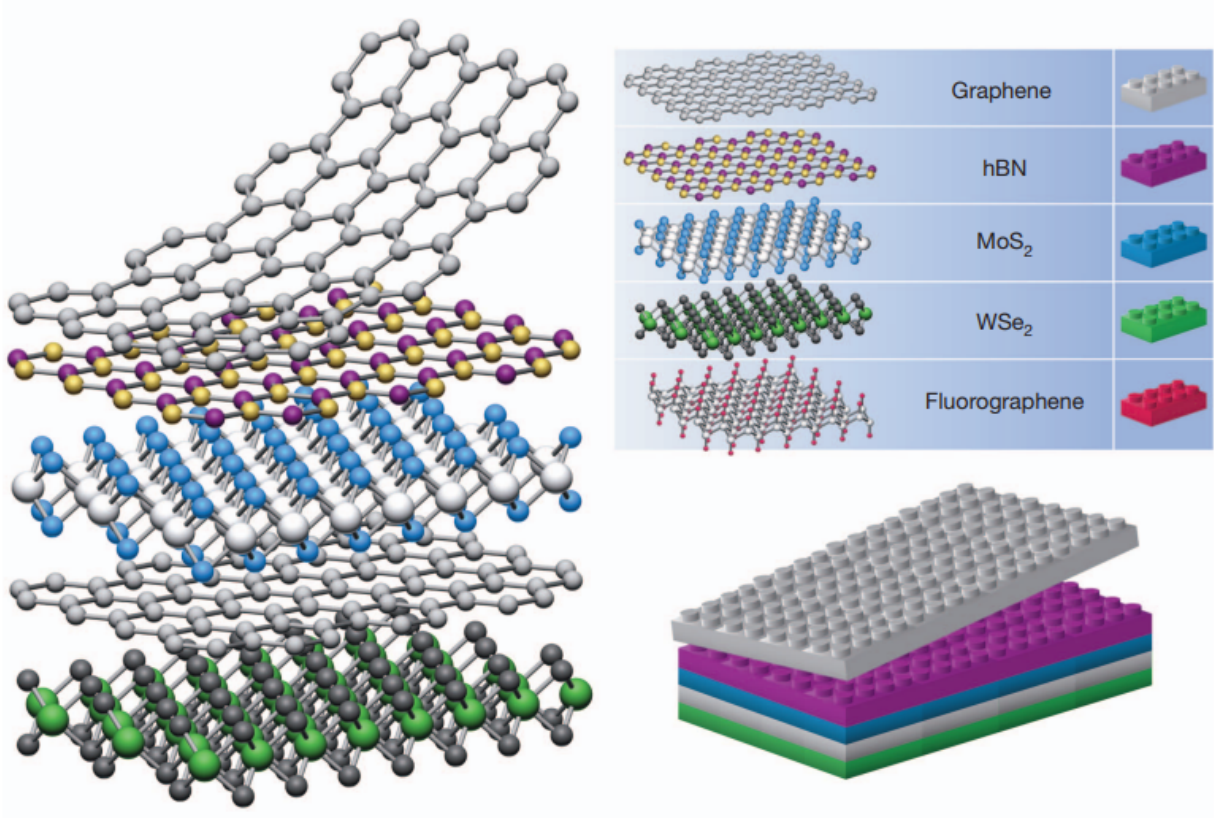


Рис. 6: Процесс создания Ван-дер-Ваальсовой структуры, принцип которого похож на сборку конструктора «Лего», где слои, подобно кирпичикам, кладутся друг на друга. [19]

Возросшая популярность двумерных материалов в различных направлениях исследований привела к появлению разных методов их изготовления. Наиболее распространенный способом получения монослоев является метод механической эксфолиации

(отшелушивания) объемного кристалла [2], [20], [21].

Данная методика впервые была использована для создания моноатомного кристалла графена в работе [19] и позволяет получать монослои и других Ван-дер-Ваальсовых материалов размером более 100×100 мкм в плоскости.

Для получения двумерных материалов используется скотч, которым отщепляется небольшая часть объемного кристалла. Скотч несколько раз складывается, так что образуется множество реплик (рис. 7 a) исходного отщеплённого объемного кристалла. Изготовленные реплики переносятся со скотча на подложку и производится поиск монослоев. Такой метод считается базовым, однако он является достаточно трудоемким.

В данной работе для изготовления образцов использовался модифицированный метод, в котором эксфолиация производится на подложку полидиметилсилоксана (ПДМС) (рис. 7 b). Этот метод позволяет значительно упростить изготовление образцов и существенно увеличить количество и размер рабочих чешуек с монослоями, поскольку эксфолиация на ПДМС проходит значительно эффективнее, чем на подложку SiO_2/Si. Поиск монослоев осуществляется с помощью оптического микроскопа с увеличением от $\times$ 5 (рис. 7 c, d) до $\times$ 100 (рис. 7 e, f). Подложка ПДМС имеет ещё одно значительное преимущество, поскольку позволяет проводить повторную эксфолиацию и эффективно зачищать рабочие чешуйки с монослоем (рис. 7 c - до зачистки рабочих флейков, рис. 7 d - после). Аналогичным образом были изготовлены и слойки гексагонального нитрида бора в широком диапазоне толщин от 5 до 300 нм и размером в плоскости 100-200 мкм. Толщина получаемых слоев определяется с помощью профилометра и атомно-силового микроскопа (АСМ) (рис. 8).

Сборка многослойной Ван-дер-Ваальсовой структуры осуществляется посредством последовательного переноса полученных слоев на подложку SiO_2/Si (или кварцевую подложку). Система переноса представляет собой манипулятор с прецизионными трехосевыми подвижками с возможностью поворота для лучшего позиционирования образца (рис. 9 а). В процессе переноса полимерная подложка с готовыми чешуйками крепится к верхнему манипулятору, после чего производится контакт между слоем и Ван-дер-Ваальсовой сборкой на подложке.

Еще одним методом переноса чешуек, используемым при изготовлении структур в данной работе, является использование карбонат полипропилена (Polypropylene carbonate (PPC)) в виде капли (рис. 9 б) [22]. Таким способом можно поднимать и переносить отдельные слои с подложки. Структуры, изготавливаемые данным методом не уступают по качеству структурам, изготовленным при помощи ПДМС, однако данный метод яв-

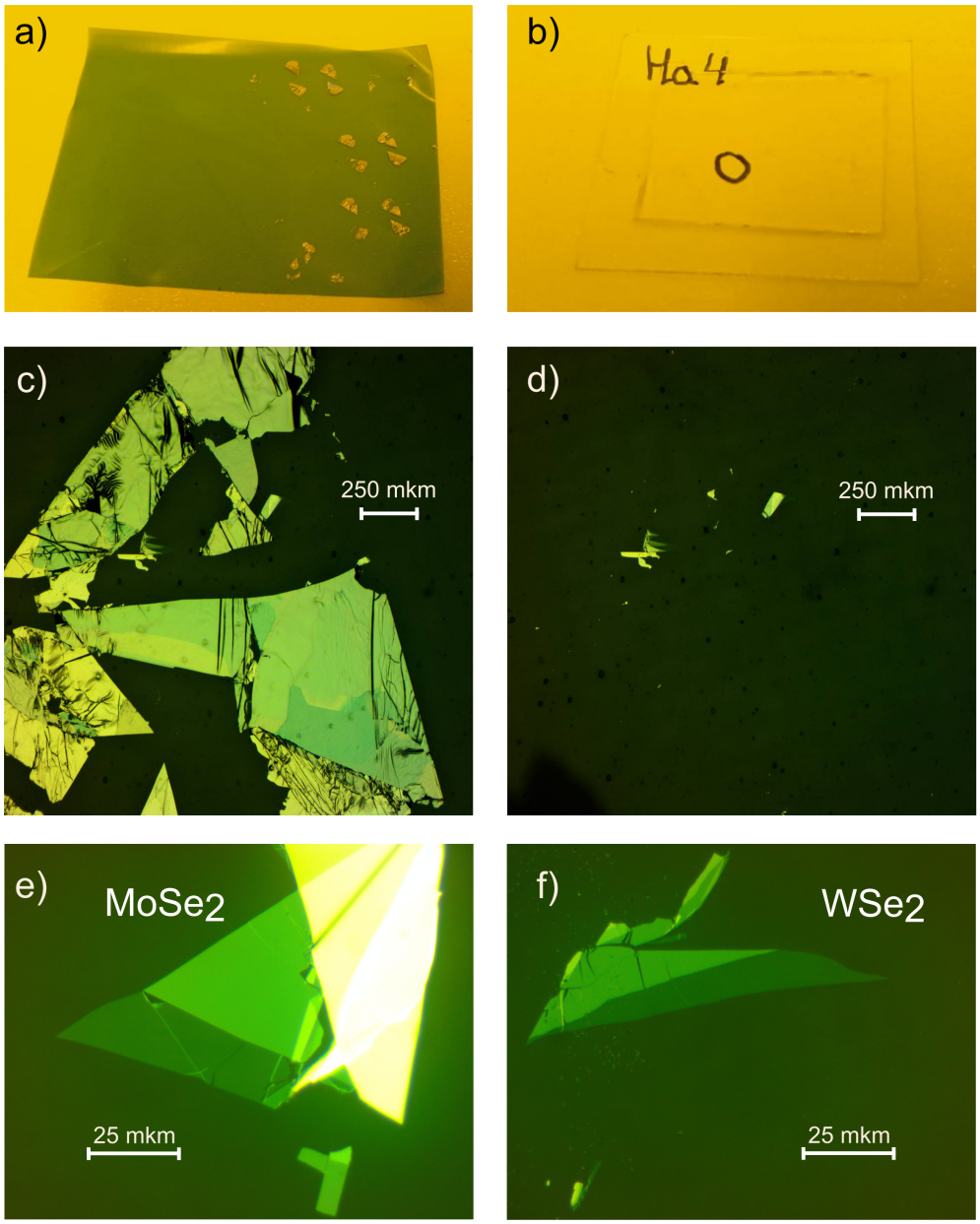


Рис. 7: a) кристалл ДПМ, расщепленный на скотче путем механической экфолиацией. b) чешуйка (отмечена кружком) на подложке ПДМС. c) и d) фотография подложки из ПДМС в оптическом микроскопе до и после очистки от лишних частей расщепленного кристалла. e) и f) фотографии чешуек с монослоями $MoSe_2$ и WSe_2 на подложке из ПДМС, полученные с помощью оптического микроскопа в отражённом свете.

ляется более трудоемким.

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, связанного с воздействием атмосферы и подложки, а кроме того, такие структуры

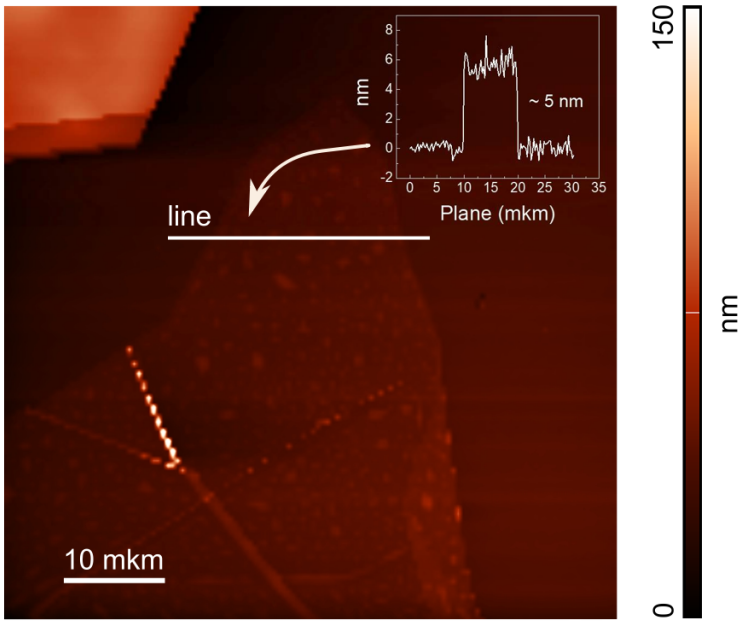


Рис. 8: Изображение тонкой чешуйки hBN на подложке SiO_2/Si, полученное с помощью атомно-силового микроскопа в контактном режиме. На вставке приведен профиль высоты слоя hBN

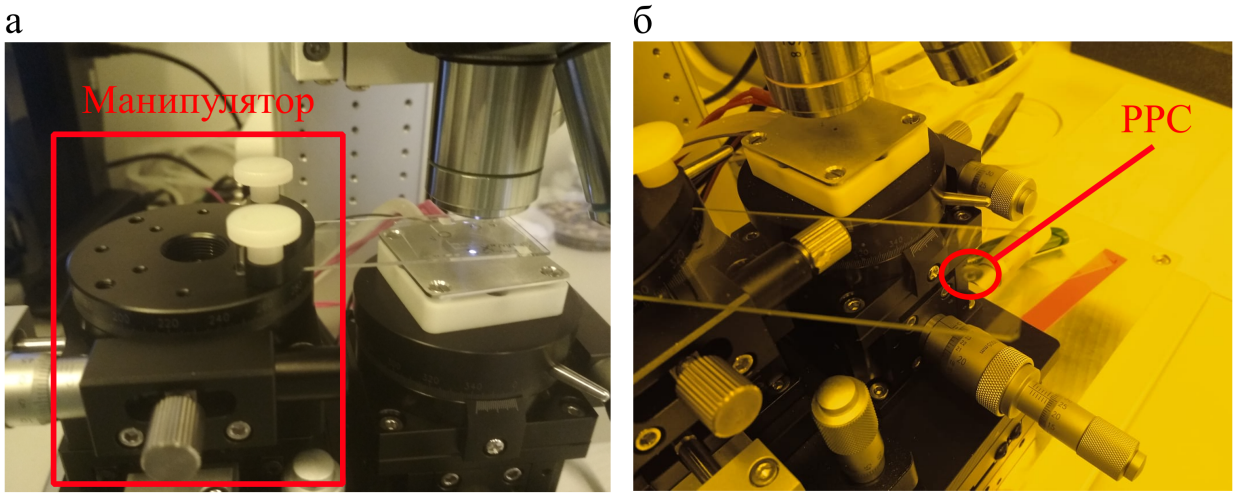


Рис. 9: а) схема переноса слоев Ван-дер-Ваальсовых материалов. б) предметное стекло с каплей PPC для переноса слоев с подложки

оказываются гораздо более устойчивыми к окружающей среде и многократному термоциклированию.

В данной работе исследовались структуры с hBN-инкапсулированными одиночными монослоями $MoSe_2$ и WSe_2 на подложках SiO_2/Si с разными толщинами оксида кремния (рис. 10), а также подложке из кварца.

На фотографиях готовых структур, полученных с помощью оптического микроскопа, хорошо различимы дефекты микронного масштаба (пузыри, складки и др.) (рис. 10

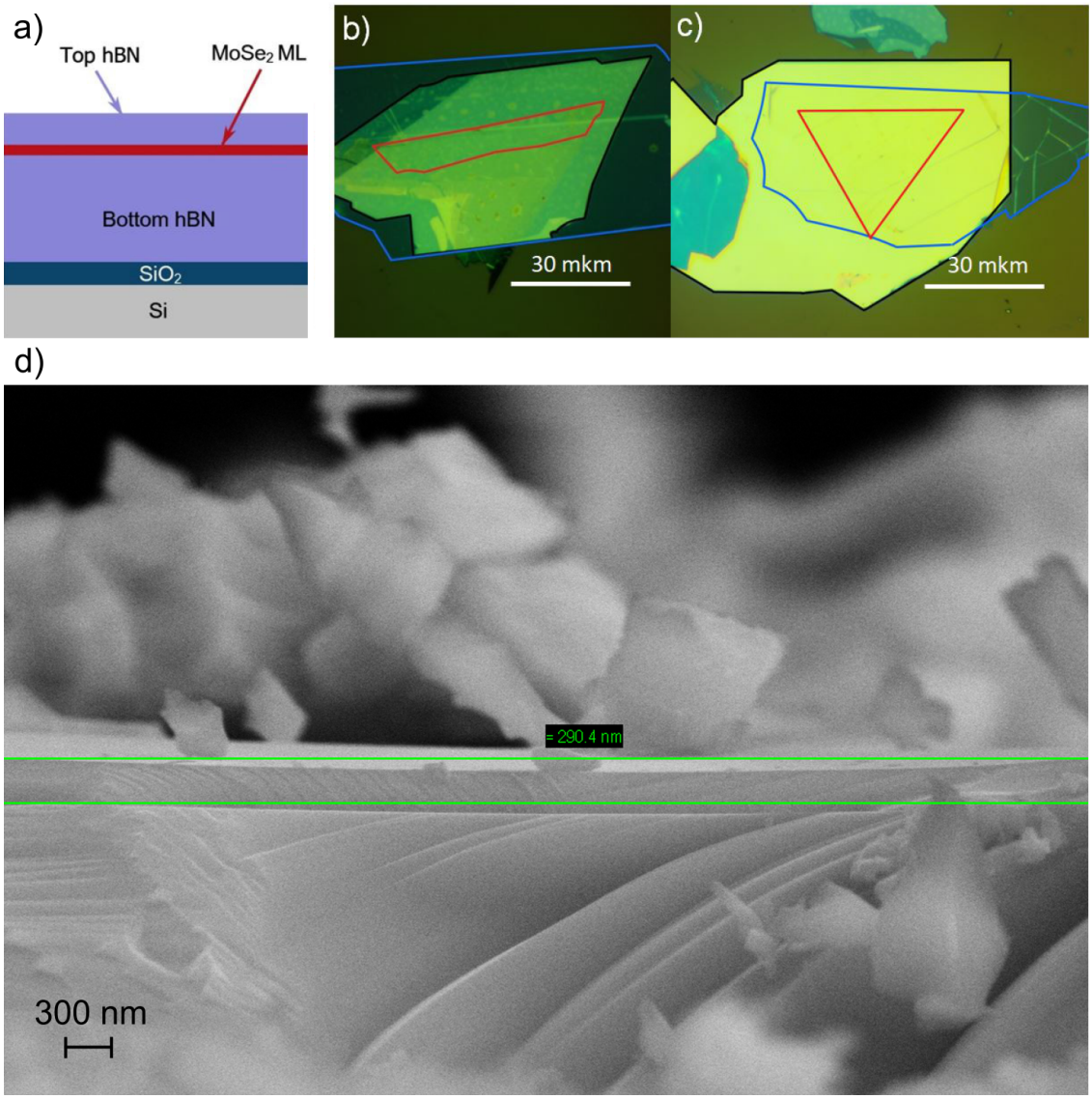


Рис. 10: a) Схема гетероструктуры, состоящая из hBN-инкапсулированного монослоя $MoSe_2$ на подложке SiO_2/Si. b) и c) фотографии исследуемых гетероструктур с отмеченными слоями. Красная, синяя и черная линии обозначены границы монослоя $MoSe_2$, верхнего и нижнего слоев hBN соответственно. d) фотография сколотого торца подложки $SiO_2(290nm)/Si$, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

b, c, рис. 11 a). Для оптических измерений необходимо выделять определенные позиции на образце (с размером в несколько мкм). Одной из методик, позволяющих выделить такие позиции, является нанесение непрозрачной золотой маски (рис. 11) на готовую гетероструктуру.

Для исследования свойств экситонов в монослоях в электрическом поле с помощью описанной выше методики изготавливались hBN-инкапсулированные монослои $MoSe_2$ с обкладками из графита и графена (рис. 12). Электрические контакты были изготовлены

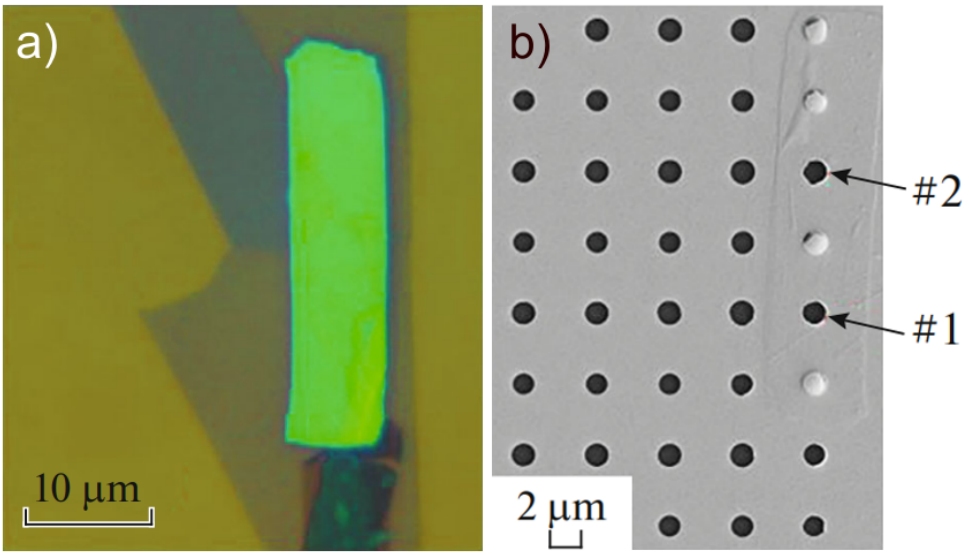


Рис. 11: a) фотография hBN-инкапсулированного монослоя на подложке SiO_2/Si в оптическом микроскопе, перед напылением маски b) фотография структуры, полученная с помощью сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) после напыления маски из золота (толщина 500 нм). В маске вытравлены отверстия диаметром 1.6 мкм, расстояние между центрами 5 мкм.

с помощью оптической литографии и термического осаждения слоев Cr (50 нм)/Au (300 нм).

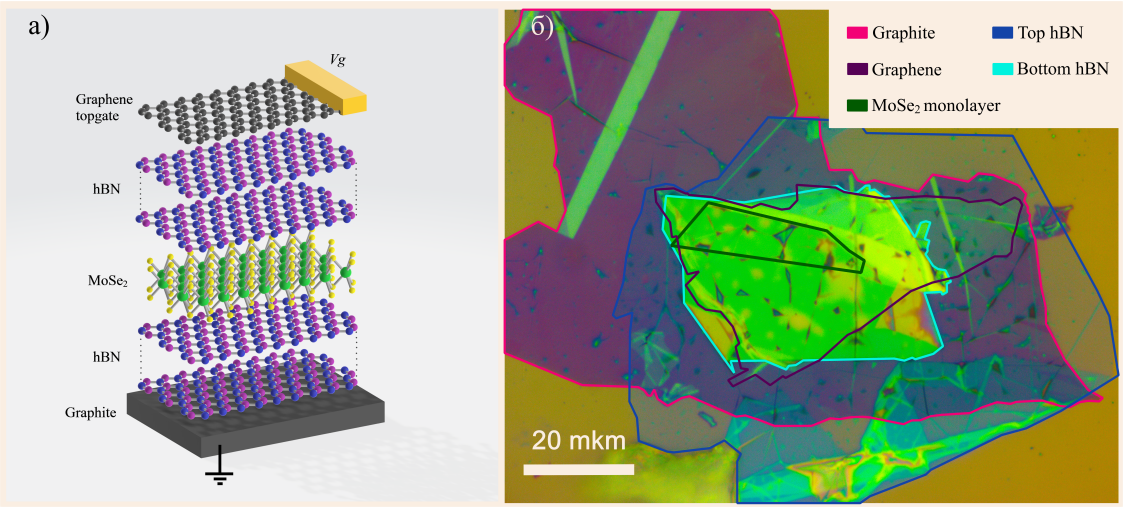


Рис. 12: a) схема гетероструктуры с контактами для приложения электрического поля, перпендикулярного плоскости монослоя. б) фотография образца с отмеченными слоями (толщины слоев: графит 3 нм, нижний hBN 100 нм, монослой $MoSe_2$ 0.3 нм, верхний hBN 10 нм, графен 1 нм.

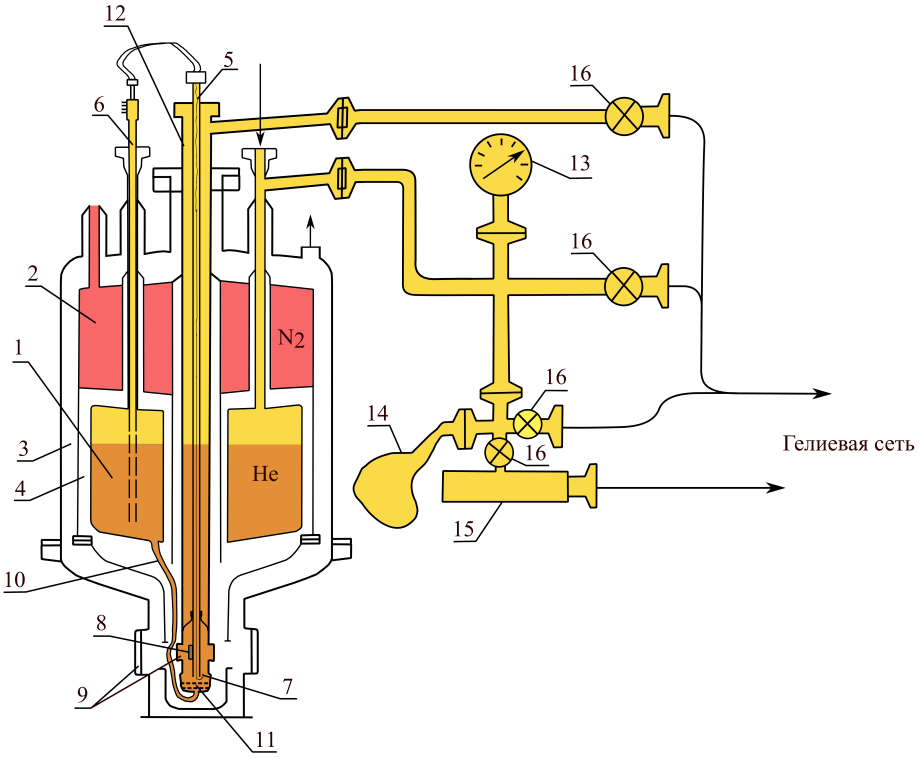
3.2 Методика эксперимента

В данной работе использовались две основные экспериментальные методики: микрофотолюминесценция и спектроскопия отражения. Измерения проводились с помощью двух оптических криостатов, сконструированных в ИФТТ РАН: проточного криостата (где образец помещен на "холодном пальце") и заливочного гелиевого криостата с узким хвостовиком с возможностью работы в широком диапазоне температур, схема которого изображена на рис. 13.

3.2.1 Термостатирование в диапазоне температур 4.2K – 295 K

Для стабилизации температуры в заливочном гелиевом криостате была собрана система термостатирования (рис. 13), которая позволяет проводить измерения в диапазоне температур 4.2 K – 295 K. Процесс стабилизации температуры в шахте криостата, где находится исследуемый образец, выглядит следующим образом.

При закрытии вентиля, соединяющего шахту с гелиевой сетью, за счет испарения происходит увеличение давления паров гелия в этой камере. Следствием этого является вытеснение жидкого гелия из объема шахты и ее последующий медленный нагрев. Если приоткрыть вентиль, то гелий из бачка (гелиевая полость) начнет поступать через капилляр (подводящая трубка) в коллектор, находящийся на дне шахты. Таким образом образец будет находиться в потоке холодных паров гелия, испаряющегося в коллекторе. С помощью вентиля осуществляется регулировка потока гелия , а следовательно и скорость охлаждения образца. Для того, чтобы повысить температуру в шахте, а следовательно и температуру образца, на нижней части штока намотана печь подогрева. Пропуская ток через обмотку печи, мы повышаем температуру в камере. Таким образом, если температура образца выше необходимой, требуется открыть вентиль, в результате чего образец охлаждается. Если же температура образца ниже требуемой, необходимо включить ток в обмотке печи подогрева и немного закрыть вентиль. О величине температуры во внутренней камере криостата судят по показателям откалиброванной медно – константановой дифференциальной термопары. Один спай этой термопары, который находится в бачке, погружен в жидкий гелий. Второй спай находится на штоке в шахте вблизи образца. Термопара изолирована от металлических частей криостата. Более точный контроль температуры осуществлялся с помощью калиброванного терморезистора (в диапазоне 4 – 300 K), сопротивление которого отслеживалось с помощью комбинированного цифрового прибора Щ300.



1. гелиевая полость
2. азотная полость
3. вакуумная полость
4. азотный экран
5. основной шток
6. шток с термопарой
7. спай дифференциальной термопарой
8. образец
9. кварцовые окна
10. подводящая трубка
11. коллектор
12. шахта
13. манометр
14. шарик
15. насос
16. вакуумные краны

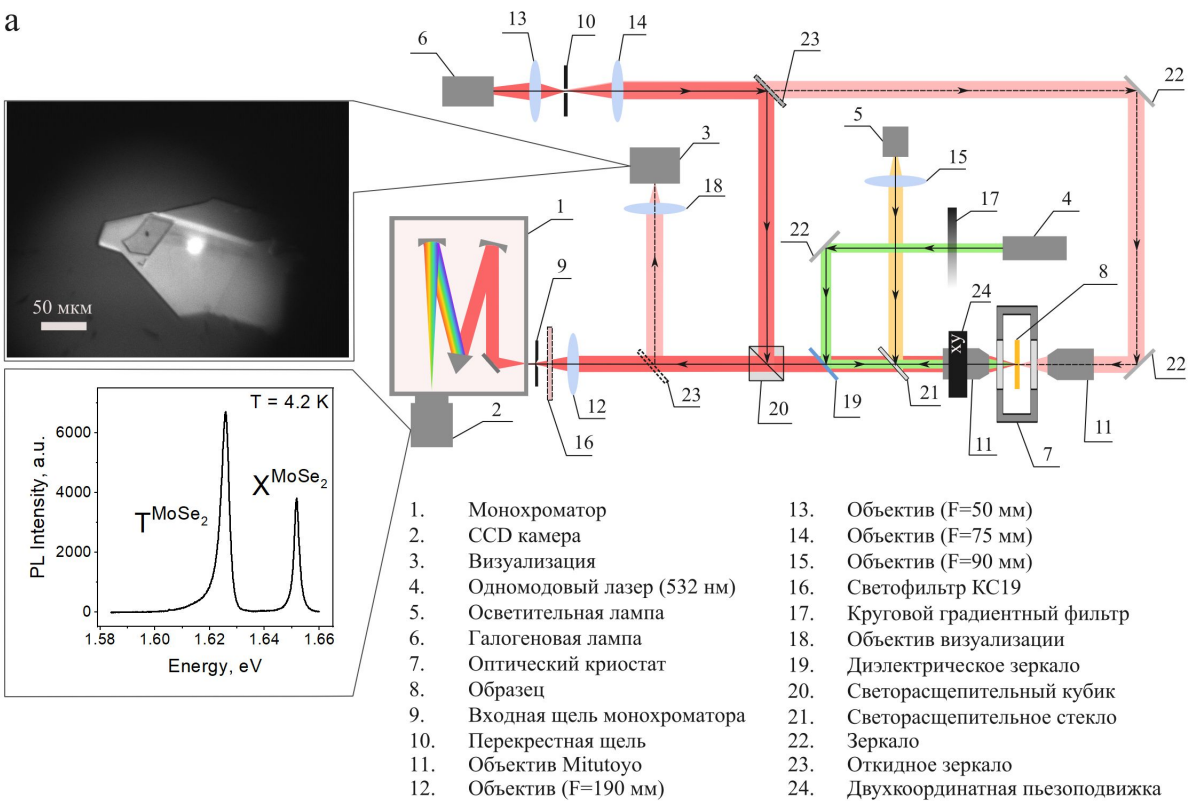
Рис. 13: Принципиальная схема криостата

Такая схема стабилизации температуры довольно проста в применении и позволяет контролировать позицию на образце с точностью до 1 мкм, чего не удаётся достичь в более сложных схемах с игольчатым клапаном из-за возникающих при его работе вибраций.

3.2.2 Оптическая схема установки

Для измерения спектров микрофотолюминесценции (микро ФЛ) и отражения, а также спектров пропускания была собрана установка, схема которой представлена на рисунке (14).

Для измерения спектров микро ФЛ использовалось излучение одномодового зеленого лазера ($\lambda = 532$ нм) в широком диапазоне оптических накачек от 0.2 до 5000 мкВт.



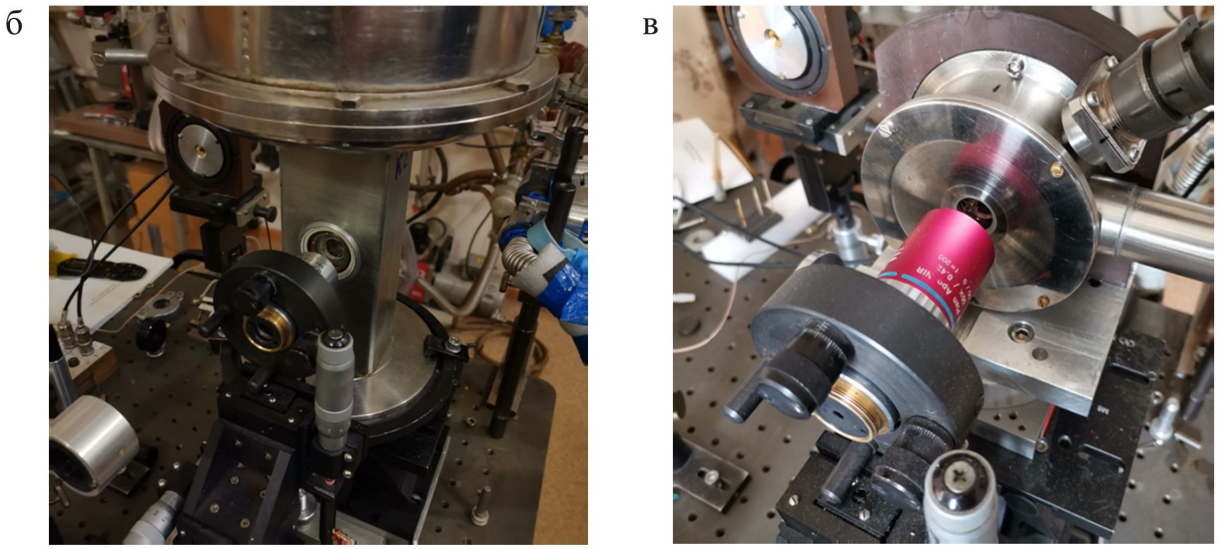


Рис. 14: а) Схема установки для измерения спектров микрофотолюминесценции, а также спектров отражения (пропускания) гетероструктур с монослоями ДПМ в диапазоне температур 2–295 К. б) и в) фотографии заливочного гелиевого криостата с узким хвостовиком и проточного криостата соответственно.

Объектив Mitutoyo (10×, 50×) позволял получить лазерное пятно с поперечным размером от 2 до 8 мкм, плотность энергии фотовозбуждения при этом варьировалась от 0.4 Вт/см^2 до 16 кВт/см^2. Числовая апертура NA для данных объективов Mitutoyo 10× и 50× составляла 0.28 и 0.42 соответсвенно. Использование полосового светофильтра

760 нм с окном пропускания 10 нм при измерении микро-ФЛ позволяло наблюдать на визуализации сигнал микрофотолюминесценции на исследуемом образце.

Измерение спектров отражения велось с помощью галогеновой лампы, свет от которой пропускался через скрещенную щель и фокусировался на поверхности структуры с помощью объектива Mitutoyo (10×, 50×). Необходимым условием для наблюдения возбужденных экситонных состояний была «острая» фокусировка светового пучка в пятно 2-3 мкм (Mitutoyo (50×)). При измерении спектров пропускания использовались два объектива Mitutoyo (10×). Для дальнейшего исследования выбирались определенные позиции на образце, оптимальные по интенсивности сигнала и ширине линии, что вызвано неоднородностями структуры, в первую очередь, с формированием «пузырей» на интерфейсах. Пятно лазерного возбуждения и пятно от галогеновой лампы с высокой точностью совмещались на образце с помощью системы визуализации, а наличие прецизионных пьезоподвижек (рис. 14 а) позволило контролировать положение на образце с точностью до 1 мкм в широком диапазоне температур.

Сигнал от исследуемой структуры фокусировался на входную щель монохроматора (в работе использовались дифракционные решетки с числом штрихов 300 мм$^{-1}$, 600 мм$^{-1}$, 1200 мм$^{-1}$) и детектировался охлаждаемой ПЗС-камерой. Спектральное разрешение системы составило 0.2 мэВ.

3.2.3 Спектроскопия отражения и пропускания

Измерение спектров пропускания требует использования прозрачной подложки, поскольку возбуждение и сбор сигнала осуществятся с разных сторон образца с использованием двух объективов. Однако такая методика требует не только правильного позиционирования образца, но и правильной фокусировки как возбуждающего, так и собирающего объективов, что является достаточно сложной задачей. Более простым методом оказывается спектроскопия отражения, которая не требует наличия прозрачной подложки.

Оптические свойства монослоя ДПМ определяются взаимодействием света с экситонами. Большая сила осциллятора и энергия связи позволяют наблюдать серию ридберговских состояний A- и B-экситонов в спектрах отражения при температурах вплоть до комнатной [2]. Однако оптические переходы, связанные с примесными состояниями в запрещенной зоне или другими экситонными комплексами, которые обладают слабой силой осциллятора или меньшей плотностью состояний, в спектрах отражения просле-

дить трудно, поэтому для их исследования используют другие методики (например, фотолюминесценцию).

3.2.4 Фотолюминесценция

Измерения фотолюминесценции (ФЛ) широко используются для изучения макроскопических оптических свойств материалов, оценки качества и тестирования новых оптоэлектронных устройств [2]. Люминесценция определяется как избыток электромагнитного излучения (света) над равновесным тепловым, описываемым законом Планка [11]. В процессе люминесценции электроны переводятся в более высокое энергетическое состояние (для фотолюминесценции - светом), после чего носители релаксируют по энергии (за счет рассеяния на фононах) и рекомбинируют. Процессы релаксации и эмиссии длятся относительно долго, что является основным отличием от других типов вторичного излучения (отражения, комбинационного рассеяния (КР)). В спектрах отражения доминируют оптические переходы с большой силой осциллятора и высокой плотностью состояний.

Одной из важнейших характеристик, отражающих качество полупроводниковой структуры, является ширина линии фотолюминесценции. Общее уширение линии ФЛ для гетероструктур с монослоями ДПМ обусловлено как однородными вкладами, определяемыми временем жизни $\simeq$ 1 пс (что соответствует радиационной ширине линии $\simeq$ 1 мэВ), так и неоднородным вкладом, обусловленным наличием пузырей на интерфейсе, подложкой, а также другими дефектами. Значительное неоднородное уширение является главным препятствием для изучения различных эффектов в ДПМ методом оптической спектроскопии. Инкапсулирование монослоев гексагональным нитридом бора (hBN), позволяет существенно уменьшить ширину линий ФЛ [19].

4 Основные экспериментальные результаты

4.1 Фотолюминесценция. Влияние параметров структуры и температуры

Проведены измерения спектров ФЛ на серии образцов с монослоями $MoSe_2$ и WSe_2, помещенными между однородными слоями верхнего и нижнего hBN с толщинами, лежащими в широком диапазоне значений от 5 до 300 нм (рис. 10).

На рис. 15 представлены экспериментальные спектры отражения, пропускания и ФЛ для hBN-инкапсулированного монослоя WSe_2 на подложке из кварца, измеренные в геометрии, показанной на рис. 14 для одной позиции на образце. Для монослоя WSe_2 основной оптически активный экситонный переход A:1s, доминирующий в спектрах отражения и пропускания (рис. 15), оказывается слабым в спектрах ФЛ при гелиевых температурах, поскольку электронно-дырочные пары релаксируют в "темные"состояния с более низкой энергией [4].

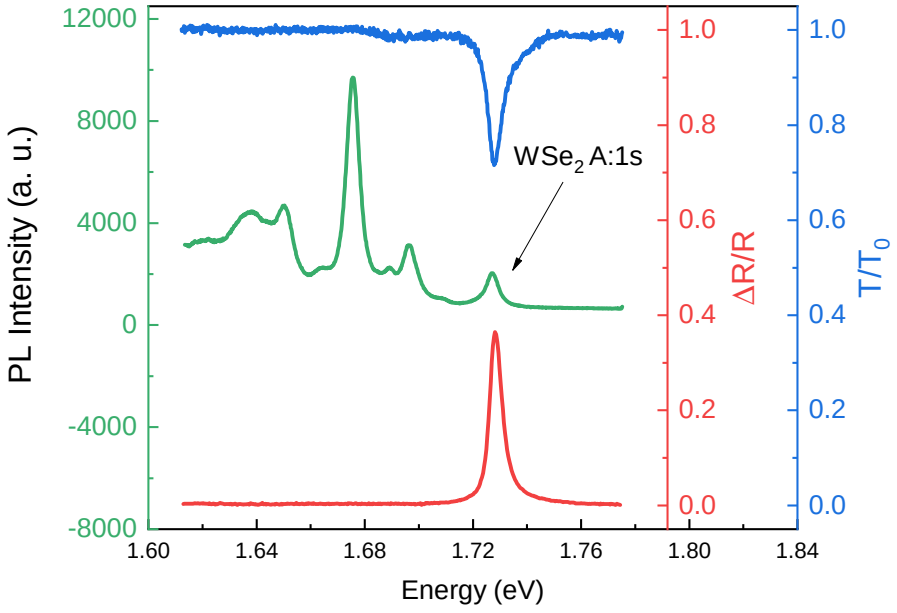


Рис. 15: Спектры микрофотолюминесценции (зеленая линия), отражения (красная линия) и пропускания (синяя линия) для одной позиции на образце hBN/ML WSe_2/hBN на кварцевой подложке при температуре 4K.

В экспериментах по ФЛ для hBN-инкапсулированного монослоя $MoSe_2$ при изменении размера пятна с 8 до 3 мкм проявляется внутренняя структура линий фотолюминесценции экситона и триона. Для позиций на образце, находящихся в пределах размера пятна оптического возбуждения наблюдается значительное "переигрывание"данных

экситонных линий (рис. 16 a). Такое поведение вызвано наличием пузырей и складок, которые образуют потенциал деформации в hBN-инкапсулированных монослоях.

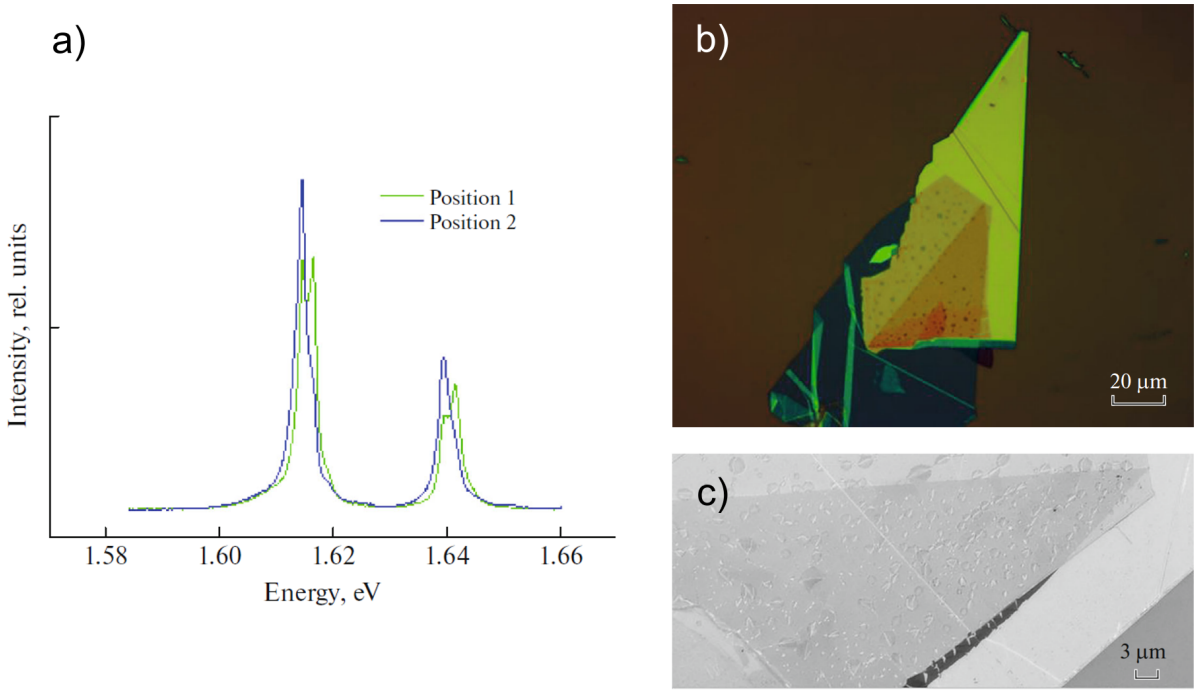


Рис. 16: a) Спектры фотолюминесценции hBN-инкапсулированного монослоя $MoSe_2$, записанные для двух позиций на образце (position 1 и position 2), находящихся на расстоянии $\sim$ 1 мкм. b) и c) фотографии образца, полученные с помощью оптического микроскопа и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

На рис. 16 b представлена фотография образца, полученная с помощью оптического микроскопа с увеличением $\times 50$, на которой хорошо заметны пузыри с размером более 1 мкм. Однако исследования поверхности образца, проведенные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 16 c), демонстрируют наличие пузырей субмикронного размера.

Значительно уменьшить ширину экситонных линий можно за счет выбора подходящих толщин слоев hBN. Измерения, проведенные на серии образцов с монослоями $MoSe_2$, помещенными между однородными слоями верхнего и нижнего hBN с толщинами, лежащими в диапазоне значений от 5 до 300 нм, показали, что с увеличением толщины нижнего слоя hBN свыше 100 нм наблюдается уменьшение ширины линии ФЛ вплоть до 2 мэВ. При увеличении толщины слоев hBN наблюдается изменение положения линий ФЛ. Основным фактором, влияющим на изменение ширины, а также на положения этих линий, является распределенный потенциал деформаций, связанный с

пузырями на интерфейсе. Уменьшение неоднородного уширения линий ФЛ с увеличением толщины слоев hBN, скорее всего, вызвано уменьшением плотности пузырей субмикронного размера в толстом слое hBN.

Кроме того, вклад в уширение линий ФЛ может давать экситон-экситонное взаимодействие, влияние которого увеличивается с ростом плотности экситонов рис. 17 a, c).

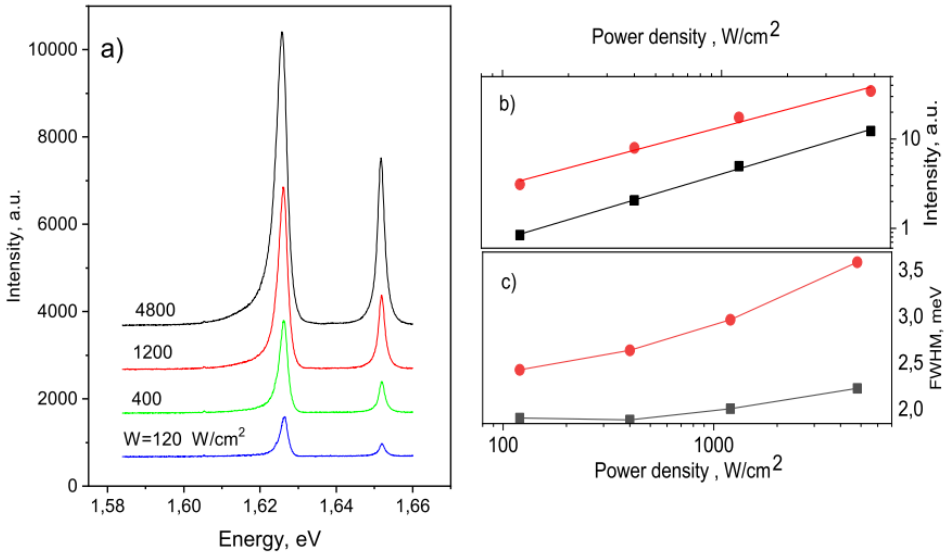


Рис. 17: a) Спектры ФЛ hBN-инкапсулированного слоя $MoSe_2$ при температуре 2 K, записанные для разной плотности оптического возбуждения W b) и c) зависимость интегральной интенсивности и ширины линии экситона и триона от W. Красными точками обозначены значения для экситона, а черными - для триона, определенные из экспериментальных данных. Линиями изображены результаты линейной аппроксимации.

Зависимость интегральной интенсивности линий ФЛ от плотности мощности оптического возбуждения хорошо приближается степенной зависимостью $I \propto W^{\alpha}$, где показатели степени для экситонов $\alpha_X = 0.73 \pm 0.03$ и трионов $\alpha_T = 0.65 \pm 0.04$ определены из экспериментальных результатов, представленных на рис. 17 b. Полученные величины $\alpha_{X,T}$ близки к значениям, определенным в работе [23].

С ростом температуры усиливается роль экситон-фононного взаимодействия, которая приводит к уширению линий ФЛ и их характерному температурному сдвигу, связанному с изменением ширины запрещенной, который описывается выражением [24], [25]:

$$E_g(T) = E_g(0) - S\,\langle\hbar\omega\rangle\left[coth\left(\frac{\langle\hbar\omega\rangle}{2kT}\right) - 1\right] \tag{3}$$

$Eg(0)$ – энергия перехода в основное состояние при 0 K, S – безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия, а $\langle\hbar\omega\rangle$ - средняя энергия фононов. Сопоставление данных на рис. 18 a, b с уравнением 3 позволяет определить значения параметров. Полученные величины (табл. 22) согласуются с результатами предыдущих исследований температурной зависимости спектров ФЛ [25]. Для экситона в монослое WSe_2 наблюдается увеличение интенсивности линии ФЛ с ростом температуры (рис. 18). Это связано с тем, что в монослоях WX_2 основное состояние экситона является "темным". При нерезонансном возбуждении большая часть экситонов термализуется в этом темном состоянии, что резко снижает интенсивность ФЛ. По мере повышения температуры все больше экситонов занимают светлое состояние, что приводит к увеличению интенсивности ФЛ.

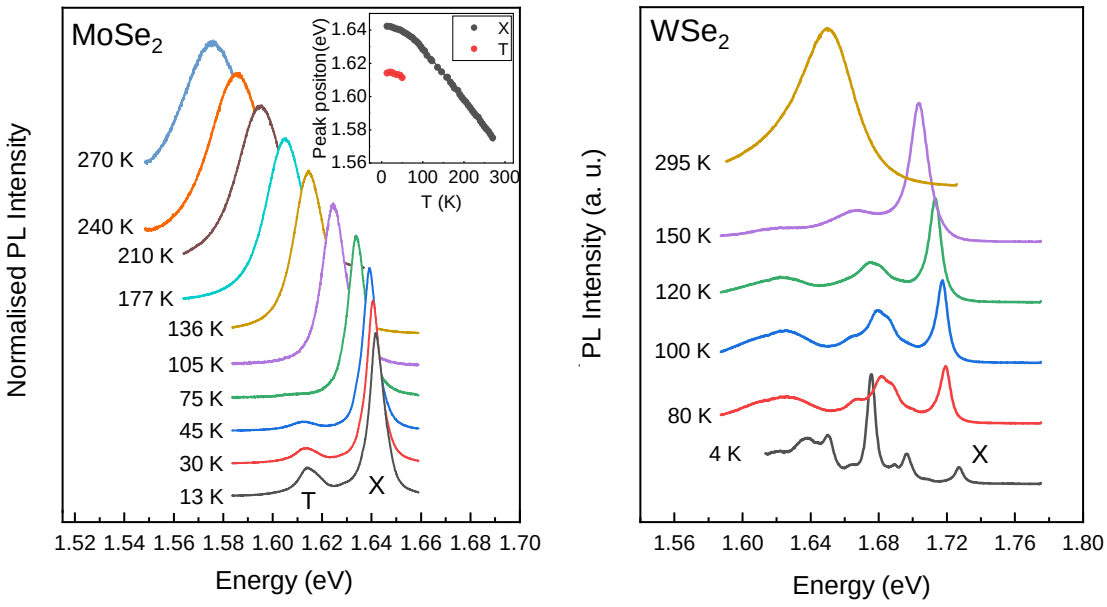


Рис. 18: Спектры ФЛ инкапсулированного слоя a)$MoSe_2$ и b) WSe_2 разных температурах и фиксированной плотности оптического возбуждения. Линии X и T соответствуют ФЛ экситона и отрицательно заряженного триона. Зависимость положения линий ФЛ от температуры приведена на вставке рис. a

Таблица 1: Параметры аппроксимации температурных зависимостей положения линий ФЛ экситонов для hBN-инкапсулированных монослоев $MoSe_2$ и WSe_2

Материал	E_0 (эВ)	S	$\hbar\omega$ мэВ
$MoSe_2$	1.615	1.96	14.2
WSe_2	1.719	2.04	14.2

4.2 Спектроскопия отражения гетероструктур с монослоями $MoSe_2$ и WSe_2

Спектроскопия отражения предоставляет возможность изучать возбужденные состояния экситона, которые не наблюдаются в спектрах ФЛ.

Исследования спектров отражения проводились для гетероструктур с монослоями $MoSe_2$ и WSe_2 с однородными слоями нижнего и верхнего hBN (рис. 10), а также для гетероструктур со «ступенчатой» формой нижнего слоя hBN (рис. 19), 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 образцов. Таким образом получалось, что целый набор структур с разной толщиной hBN собирался в одинаковых условиях для минимизации неконтролируемых воздействий на процесс сборки.

При измерении спектров отражения определяется 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 SiO_2, но без монослоя (рис. 20).

На рис. 21 приведена численная производная сглаженного дифференциального коэффициента отражения $\partial/\partial E(\Delta R/R)$. Определить положение экситонного резонанса можно путем взятия соответствующих точек перегиба. Величины энергий экситонных резонансов приведены в таблице 2.

В монослоях ДПМ экситонные резонансы обладают высокой силой осциллятора, что позволяет наблюдать их в широком диапазоне температур. Линии экситонных резонансов хорошо разрешаются в спектрах отражения для hBN-инкапсулированных монослоев $MoSe_2$ и WSe_2, как это показано на рис. 22, 21, 24, 25. Для большинства структур в спектрах при гелиевых температурах наблюдаются интенсивная линия, соответствующая основному состоянию A-экситона (A:1s), а также высокоэнергетическая слабая и более широкая особенность, связанная с основным состоянием B-экситона (B:1s), что

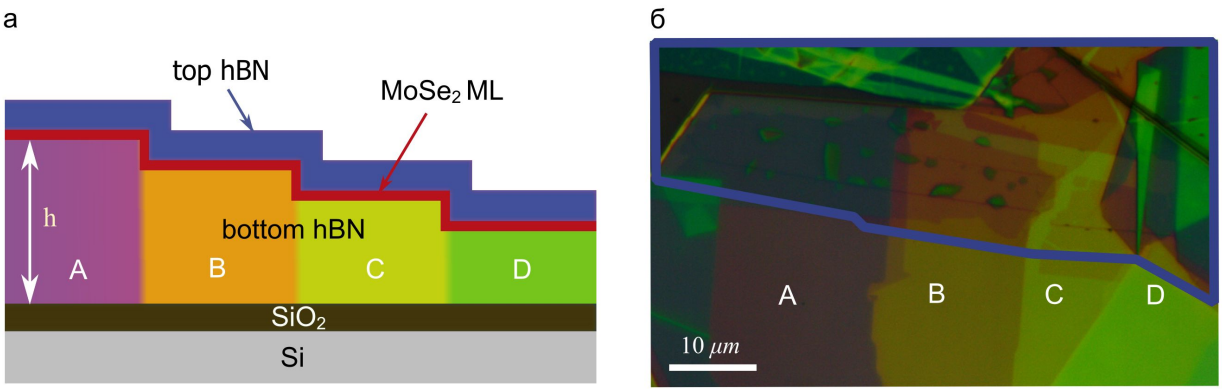


Рис. 19: а) Схема гетероструктуры hBN-$MoSe_2$-hBN с градиентом толщины (со ступенчатой структурой) нижнего слоя hBN. б) Фотография образца со ступенчатой структурой на подложке SiO_2/Si с толщиной оксида кремния 285 нм. Синей линией отмечена граница слоя верхнего hBN. Области образца с разной толщиной нижнего слоя hBN имеют четкое разделение по цветам. На фотографии отмеченные области нижнего hBN имеют толщины: A – 130 нм, B – 115 нм, C – 100 нм, D – 90 нм. Используемые при моделировании показатели преломления $n_{hBN} = 2.2$; $n_{SiO_2} = 1.46$ и $n_{Si} = 3.5$.

соответсвует предыдущим исследованиям [12], [13], [14]. Однако наблюдение возбужденных экситонных состояний является сложной задачей, требующей высокого качества исследуемой структуры. В недавней работе [14] для разрешения высоко возбужденных экситонных состояний (A:3s, A:4s и A:5s) в спектрах поглощения использовали сильные магнитные поля до 100 Тл. В нашей работе в спектрах отражения в нулевом магнитном поле наблюдаются переходы, которые мы относим к возбужденным экситонным состояниям A:2s, A:3s, B:2s (рис. 22), что согласуется с измерениями, выполненными в работах [14], [13].

Важным отличием WSe_2 от $MoSe_2$ является заметно большее спин-орбитальное расщепление валентной зоны, которое в значительной степени определяет разность энергий A и B -экситонных переходов. Благодаря этому в спектре hBN-инкапсулированного монослоя WSe_2 все упомянутые экситонные линии отделены друг от друга, в отличие от MoX_2, где линии A:3s, A:4s перекрываются с широкой линией B:1s из-за их близкого расположения, что затрудняет их обнаружение [17], [16].

Рассмотрим отражение от образца со ступенчатой формой нижнего слоя hBN (рис. 19 а), в котором толщина слоя hBN контролируемо варьировалась в диапазоне толщин от 20 до 260 нм. На рис. 19 б изображена фотография образца с отмеченными слоями,

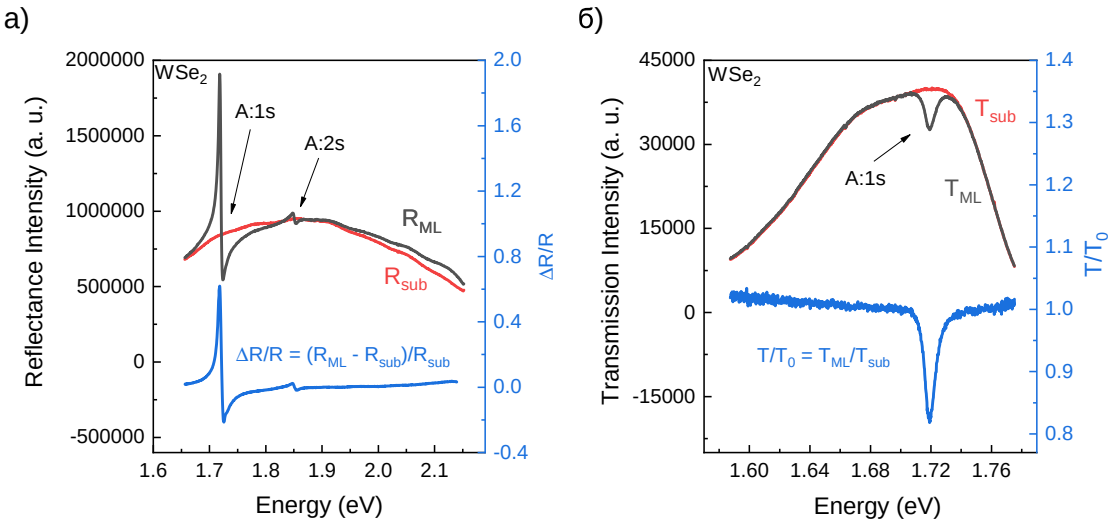


Рис. 20: Спектры отражения (а) и пропускания (б) для hBN-инкапсулированного монослоя WSe_2 на подложке из кварца при различных температурах (а) $T = 7$ K, б) $T = 100$ K). На графиках R_{ML} (T_{ML}) и R_{sub} (T_{sub}) изображены серой и красной линиями соответственно. Дифференциальный коэффициент отражения $\Delta R/R$ (коэффициент пропускания T/T_0) обозначены синей линией и относятся к правой шкале. Стрелками отмечены переходы, соответствующие основным и возбужденным экситонным резонансам.

на которой отчетливо видны области с разными цветами («ступеньки») A, B, C, D, соответствующие различной толщине нижнего слоя hBN.

Для позиций на образце с разными толщинами нижнего слоя hBN наблюдается значительная вариация формы экситонных резонансов в спектрах. На рис. 24 а показано, что для позиции №1 (160 нм) экситонные резонансы проявляются более чем на порядок отчетливее, чем для позиции №2 (122 нм), а при изменении толщины от позиции №2 (122 нм) до позиции №3 (100 нм) форма линии A:2s меняется с «провала» до «пика». Форма линии основного состояния B-экситона также претерпевает значительные изменения. Это 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 [12].

Анализ дифференциальных коэффициентов отражения, приведенных на рис. 22, 24, 25, производился посредством численного моделирования коэффициента отражения слоистой структуры с использованием метода матриц переноса [12], [26]. Рассмотрим

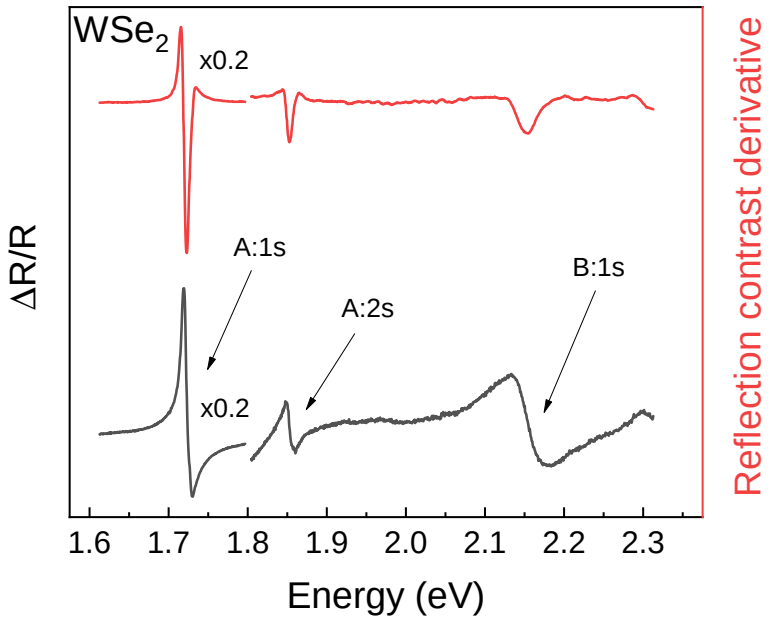


Рис. 21: Дифференциальный коэффициент отражения hBN-инкапсулированного монослоя WSe_2 на кварцевой подложке (серая линия). Красной линией обозначена численная производная сглаженного дифференциального коэффициента отражения $\partial/\partial E(\Delta R/R)$. Интенсивность основного состояния A:1s домножена на соответствующие коэффициенты.

многослойную систему hBN-ML TMD-hBN-SiO_2/Si (рис.23).При нормальном падении света решение волнового уравнения в каждом слое можно записать как $E(z) = E_+e^{\imath kL} + E_-e^{-\imath kL}$.

Матрицы переноса отдельных слоев структуры выглядят следующим образом:

матрица переноса, учитывающая фазовый сдвиг в среде с толщиной слоя L (n – показатель преломления, $k = \frac{\omega n}{c}$ - волновой вектор):

$$\widehat{T}_{hom} = \begin{pmatrix} e^{\imath kL} & 0 \\ 0 & e^{-\imath kL} \end{pmatrix} \tag{4}$$

для границы между слоями при прохождении света из слоя с показателем преломления n_1 в слой с показателем преломления n_2:

$$\widehat{T}_{n_1 \to n_2} = \frac{1}{2n_1} \begin{pmatrix} n_1 + n_2 & n_2 - n_1 \\ n_2 - n_1 & n_2 + n_1 \end{pmatrix} \tag{5}$$

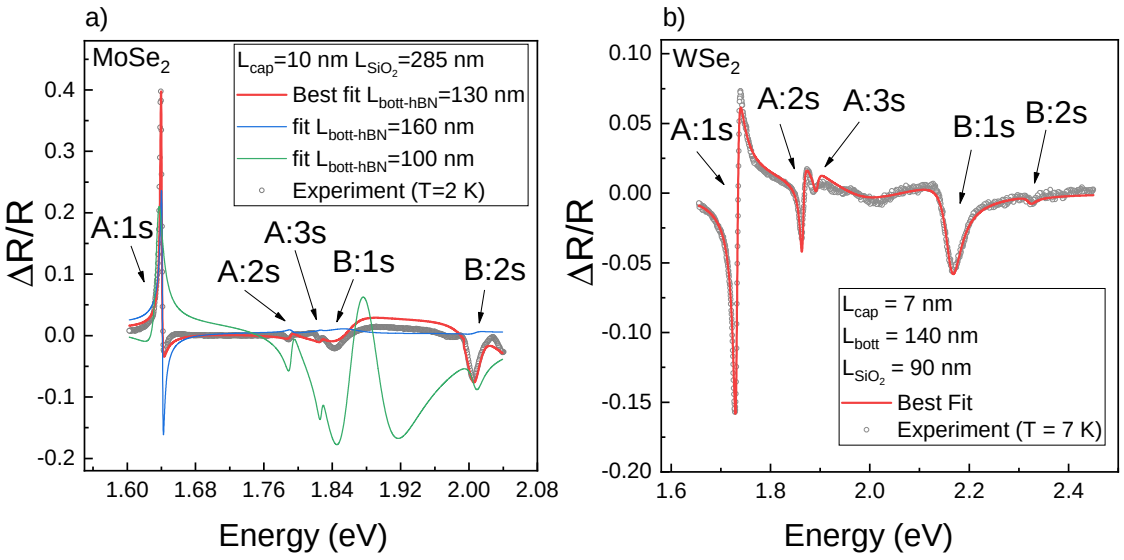


Рис. 22: Дифференциальные коэффициенты отражения $\Delta R/R_{sub}$ для hBN-инкапсулированных монослоев a)$MoSe_2$ и b) WSe_2 на подложках SiO_2/Si с разными толщинами. Точками обозначены экспериментальные результаты, полученные при a) T = 2 K и b) T = 7 K. Низкоэнергетический пик соответствует основному экситонному резонансу A:1s. Особенности с более высокой энергией относятся к первым двум возбужденным состояниям A–экситона (A:2s и A:3s) и основному состоянию B–экситона. Красной линией обозначен дифференциальный коэффициент отражения, смоделированный численно с использованием значений толщин слоев, указанных на вставках рис. a) и b). На рис. a) приведено дополнительное моделирование для разных толщин нижнего слоя hBN (синяя и зеленая линии).

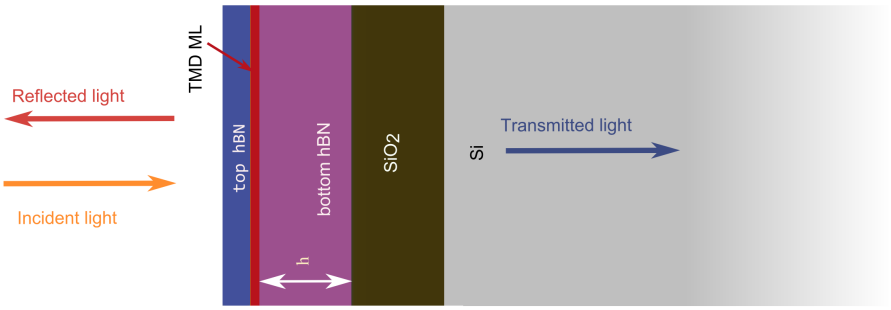


Рис. 23: Схема распространения света в Ван-дер-Ваальсовой гетероструктуре.

для монослоя ДПМ:

$$\widehat{T}_{TMD} = \frac{1}{t}\begin{pmatrix} t^2 - r^2 & r \\ -r & 1 \end{pmatrix} \tag{6}$$

где t и r - коэффициенты поглощения и отражения, $t = 1 + r$. Амплитудный коэффициент отражения монослоев ДПМ включает в себя независимые вклады серии A-экситонов, и B–экситонов, которые хорошо разделены.

$$r(\hbar\omega) = \sum_{j=1}^{3} \frac{\imath \cdot \gamma_{0,A:js}}{\hbar\omega_{A:js} - \hbar\omega - \imath \cdot (\gamma_{0,A:js} + \gamma_{A:js})} + \sum_{i=1}^{2} \frac{\imath \cdot \gamma_{0,B:is}}{\hbar\omega_{B:is} - \hbar\omega - \imath \cdot (\gamma_{0,B:is} + \gamma_{B:is})} \tag{7}$$

$\omega_{A:js}$ и $\omega_{B:is}$ – резонансные частоты, γ_0 и γ – радиационное и безызлучательное затухание экситонов. Матрица переноса для гетероструктуры с монослоем ДПМ записывается в виде:

$$\widehat{T}_{tot} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} = \widehat{T}_{SiO_2 \to Si}\widehat{T}_{SiO_2} \cdot \widehat{T}_{hBN \to SiO_2} \cdot \widehat{T}_{bott-hBN} \cdot \widehat{T}_{TMD} \cdot \widehat{T}_{top-hBN} \cdot \widehat{T}_{hBN \to air} \tag{8}$$

Предполагается, что толщина слоя Si больше глубины поглощения, поэтому отражение на границе Si и воздуха не учитывается. Коэффициент отражения гетероструктуры определяется как:

$$R_{tot} = \left| \frac{T_{21}}{T_{22}} \right|^2 \tag{9}$$

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

$$\widehat{T}^{sub}_{tot} = \widehat{T}_{SiO_2 \to Si} \cdot \widehat{T}_{SiO_2} \cdot \widehat{T}_{hBN \to SiO_2} \cdot \widehat{T}_{bott-hBN} \cdot \widehat{T}_{top-hBN} \cdot \widehat{T}_{hBN \to air} \tag{10}$$

Коэффициент отражения для структуры без монослоя вычисляется аналогично (9). Итоговый дифференциальный коэффициент отражения имеет вид:

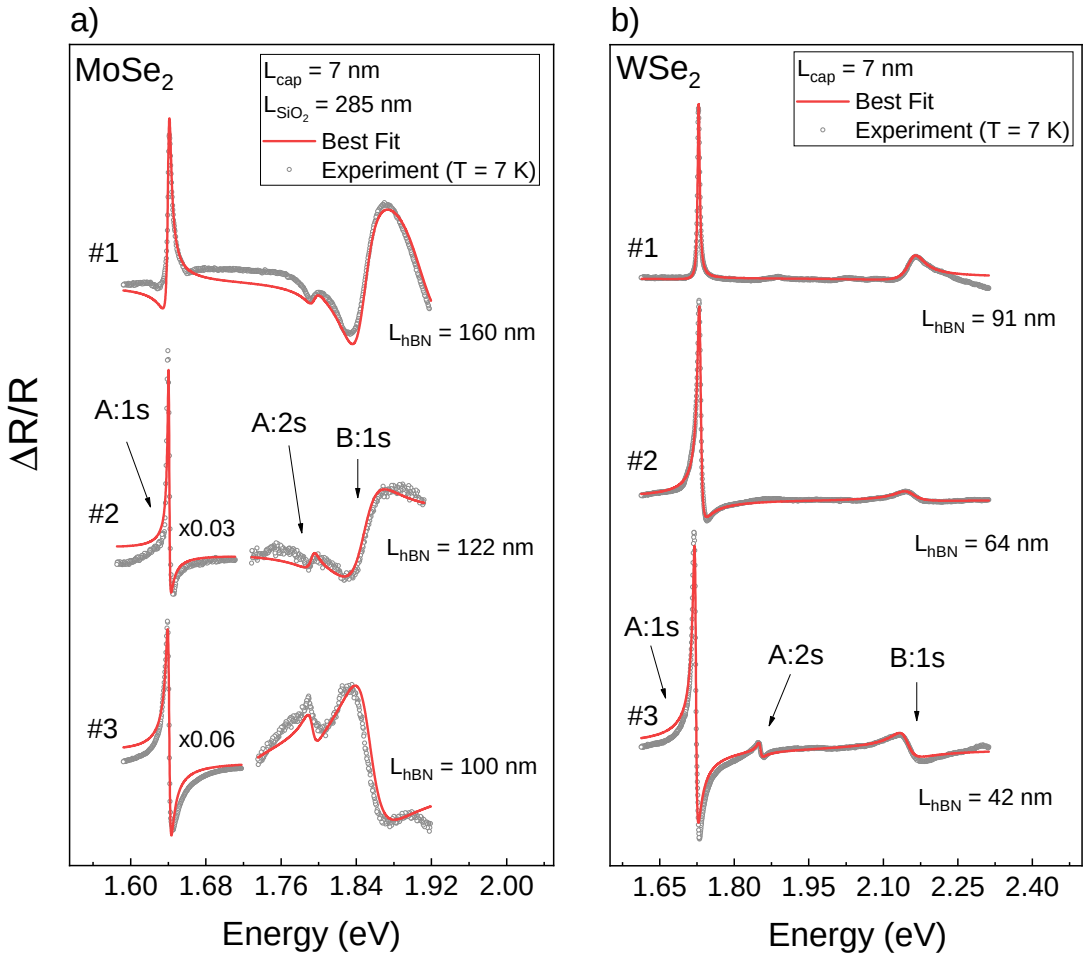


Рис. 24: Дифференциальные коэффициенты отражения инкапсулированных монослоев a) $MoSe_2$ на подложке $SiO_2(290nm)/Si$ и b)WSe_2 на подложке из кварца. На графиках приведены спектры для позиций, отличающихся толщиной нижнего слоя hBN. Состояния 1s,2s A-экситона и 1s B-экситона указаны стрелками. Красные линии - результаты аппроксимации спектра с помощью модели, описанной в тексте. Точками обозначены экспериментальные результаты, полученные при температуре 7K. Толщина верхнего слоя hBN 7 нм в обоих случаях, толщина нижнего слоя hBN, являлась подгоночным параметром наряду с параметрами γ и γ_0, характеризующим ширину линий отражения. Толщины слоев hBN, найденные таким образом, приведены на рисунке для каждого спектра.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{tot} - R_{sub}}{R_{sub}} \tag{11}$$

Подгоночными параметрами при аппроксимации формы линии были радиационное и безызлучательное затухания основного и возбужденных состояний экситонов $\gamma_{0,A:js}$, $\gamma_{0,B:is}$ $\gamma_{A:js}$, $\gamma_{B:is}$, где j = 1,2,3, i = 1,2, определяющие ширину линии экситонного резонанса в дифференциальном коэффициенте отражения, энергии экситонных резонансов ω_{res}, приведенные в таблице 2. Также в некоторых случаях варьировалась толщина нижнего слоя hBN. Показатели преломления, используемые при моделировании, n_{hBN} = 2.2; n_{SiO_2} = 1.46 и n_{Si} = 3.5. Оптимальная форма аппроксимирующей линии определялась методом наименьших квадратов. Найденные таким образом значения толщины нижнего слоя hBN оказались в хорошем соответствии со значениями, измеренными с помощью АСМ.

Результаты численного моделирования хорошо описывают влияние не только основного состояния A- и B-экситонов (рис. 24), но и возбужденных состояний на форму спектров отражения. В таблице 2 приведены значения параметров, полученных при подгонке, γ_0 и γ для спектров, представленных на рис. 22. Дополнительное моделирование для различных толщин hBN и SiO_2 и фиксированных параметров γ_0 и γ, приведенное на рис. 22 a, показывает, как глубина и форма экситонных резонансов зависят от толщины отдельных слоев. При увеличении толщины с 100 нм до 122 нм (см рис. 24 a) форма возбужденных состояний меняется с «пика» на «провал», что соответствует экспериментальным результатам для позиций №3 и №2, приведенных на рисунке 24.

Данная модель оказывается универсальной и может использоваться для других материалов и типов подложек. На рис. 24 b приведены экспериментальные и расчетные спектры отражения для разных позиций hBN-инкапсулированного монослоя WSe_2 на кварцевой подложке. Варьируя параметры структуры, можно найти более подходящие условия для наблюдения экситонных переходов. В ходе исследований данный подход использовался для определения подходящих толщин слоев hBN и SiO_2 для улучшения видимости экситонных резонансов в спектрах отражения гетероструктур.

С ростом температуры экситонные резонансы демонстрируют характерный температурный сдвиг в сторону меньших энергий (рис. 25) [16] и, как правило, уширяются и ослабляются. Возбужденные экситонные резонансы прослеживаются в спектрах отражения вплоть до комнатной температуры, что согласуется с их высокой энергией связи. Однако важным фактором для наблюдения возбужденных состояний в широком диапазоне температур является подбор правильных толщин слоев hBN и SiO_2. На рисунке 25 представлены температурные зависимости спектров отражения hBN-

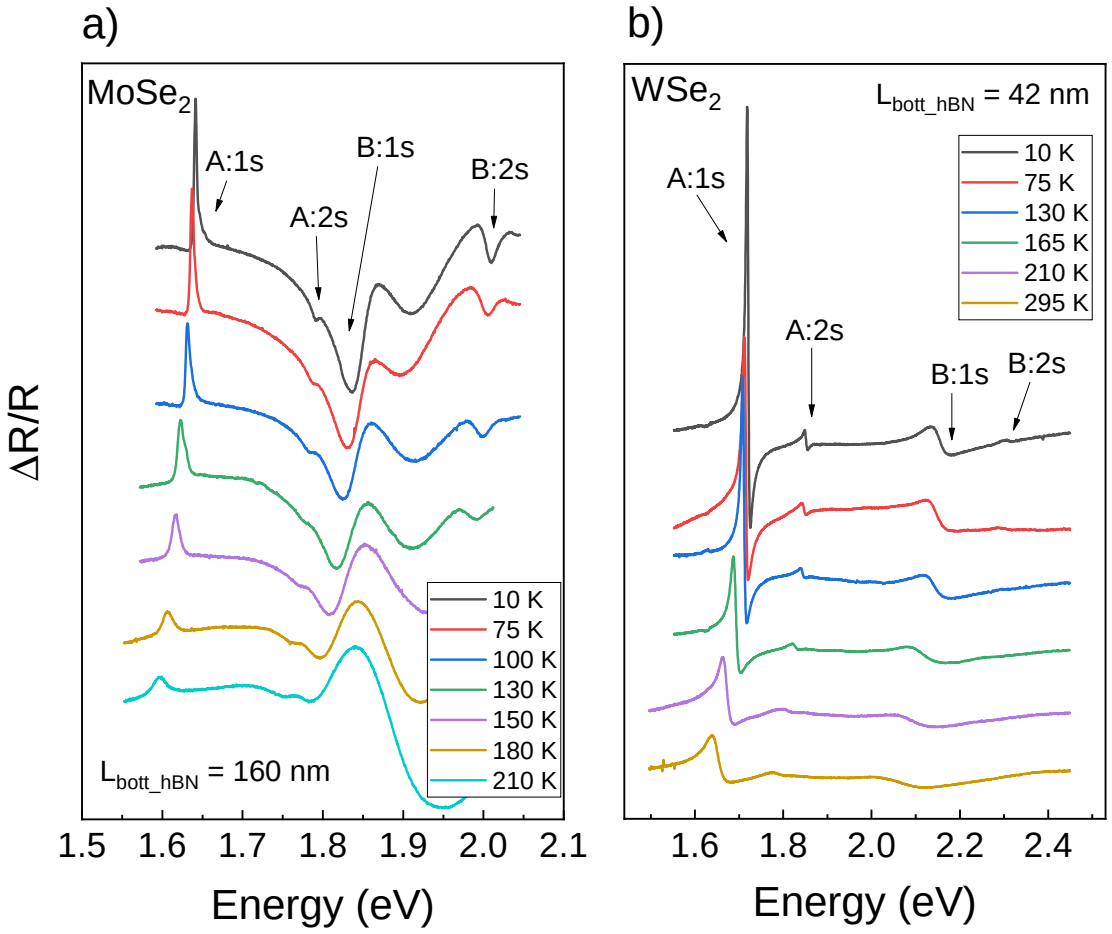


Рис. 25: Температурные зависимости для дифференциальных коэффициентов отражения гетеростуктур a) hBN(10 nm)-$MoSe_2$-hBN(160 nm)-SiO_2(290 nm)-Si b) hBN(10 nm)-WSe_2-hBN(42 nm)-SiO_2.

инкапсулированных монослоев $MoSe_2$ (на подложке $SiO_2(290nm)/Si$) и WSe_2 (на кварцевой подложке) для позиций №1 (рис. 24 a) и №3 (рис. 24 b). Для данных позиций благодаря «правильным» толщинам структуры возбужденные экситонные состояния в спектрах отражения обладают большой относительной интенсивностью, что позволяет наблюдать их при температурах вплоть до комнатной.Как упоминалось выше, экситонные резонансы испытывают характерный температурный сдвиг. Изменение положения линии? а также изменение показателей преломления с ростом температуры может создать условия для усиления или подавления контраста экситонных резонансов в спектрах отражения. В нашей работе состояния A:1s, A:2s а также B:1s видны в спектрах отражения при температуре 295 K, в отличие от работы [16], в которой

Таблица 2: Параметры аппроксимации дифференциальных коэффициентов отражения структур с $MoSe_2$ и WSe_2, приведенных на рис. 22

Материалы	Параметры моделирования	Экситонные резонансы				
		A:1s	A:2s	A:3s	B:1s	B:2s
$MoSe_2$	γ_0 (meV)	1.30	0.10	0.03	1.10	0.84
	γ (meV)	4.3	4.0	3.0	24.0	8.0
	ω_{res} (eV)	1.6419	1.7919	1.8242	1.8411	2.007
WSe_2	γ_0 (meV)	0.39	0.03	0.01	0.22	0.02
	γ (meV)	4.5	4.2	5.5	18.7	10
	ω_{res} (eV)	1.7323	1.8648	1.8867	2.1626	2.30952

утверждается, что B-экситон при комнатной температуре не наблюдается. Состояния A:3s и B:2s исчезают из спектра с ростом температуры, однако их можно разрешить в производной спектра отражения.

Величина расщепления основного и первого возбужденного состояний изменяется слабо с изменением температуры. Из этого следует, что энергия связи экситона с ростом температуры меняется незначительно, а основной вклад в сдвиг экситонной линии определяется температурным уменьшением ширины запрещенной зоны.

Наблюдение возбужденных состояний свидетельствует о высоком качестве исследованных структур. На это же указывают ширины линий в спектрах, приближающиеся к радиационной ширине [27]

4.3 Моделирование ридберговской серии экситонных состояний в монослое ДПМ

Наиболее точное определение энергии связи экситона и зонных параметров в hBN - инкапсулированном монослое ДПМ достигается сравнением экспериментальных данных, полученных из спектров отражения, и численного решения уравнения Шредингера с эффективным двумерным потенциалом электронно-дырочного взаимодействия.

В работе был проведен расчет энергий основного и возбужденных состояний S-экситонов в монослоях $MoSe_2$ и WSe_2 методом конечных разностей.

Гамильтониан относительного движения электронно-дырочной пары в сферических координатах принимает вид [3], [13]:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\partial_r^2 + \frac{1}{r}\partial_r - \frac{m^2}{r^2}\right) + V_{2D}^{eff}(r) \tag{12}$$

где $\mu = (m_e^{-1} + m_h^{-1})^{-1}$ приведенная масса экситона, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ – магнитное квантовое число. В спектрах отражения мы наблюдаем только s – состояния экситона ($m = 0$), и для этого случая гамильтониан (12) принимает простой вид:

$$\widehat{H}^{(s)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\partial_r^2 + \frac{1}{r}\partial_r\right) + V_{2D}^{eff}(r) \tag{13}$$

Соответствующее гамильтониану (13) уравнение Шредингера для радиальной части волновой функции плавной огибающей экситона записывается следующим образом:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2R(r)}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dR(r)}{dr}\right) + V_{2D}^{eff}(r)R(r) = ER(r) \tag{14}$$

Для радиальных функций должно выполняться условие нормировки:

$$\int_0^\infty rR^*(r)R(r)\,dr = 1 \tag{15}$$

Для упрощения решения дифференциального уравнения второго порядка (14) разделим его на два уравнения первого порядка, введя функцию:

$$\phi(r) = \partial_r R(r) \tag{16}$$

В методе конечных разностей дифференциальные уравнения (14) и (16) преобразуются в систему конечно-разностных линейных уравнений для их решения на эквидистантной сетке $\left\{r_i | i = \overline{1, N}\right\}$ где $r_1 = 0$ и $r_N = r_{max}$, решение которой ищется в виде сеточной функции, которая определенна только на конечном множестве точек сетки. В рамках данного метода значения всех переменных и производных функций рассматриваются только в узлах этой сетки, поэтому все переменные заменяются сеточными функциями, а производные — конечными разностями (вторая производная преобразуется в конечные разности второго порядка, что приводит к системе квадратичных уравнений, что сильно усложняет решение в отличии от линейных уравнений). Поскольку конечно-разностные уравнения вычисляются между точками сетки, уравнение (16) преобразуется в систему $N - 1$ линейных уравнений:

$$\frac{\phi(r_{i+1}) - \phi(r_i)}{2} - \frac{R(r_{i+1}) - R(r_i)}{r_{i+1} - r_i} = 0 \qquad \left\{r_i | i = \overline{1, N-1}\right\} \tag{17}$$

Уравнение Шредингера (14) также преобразуется в систему $N-1$ линейных уравнений:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\phi(r_{i+1}) - \phi(r_i)}{r_{i+1} - r_i} + \frac{\phi(r_{i+1}) + \phi(r_i)}{r_{i+1} + r_i}\right) + V_{2D}^{eff}\left(\frac{r_{i+1} + r_i}{2}\right) \times \tag{18}$$
$$\times \left[\frac{R(r_{i+1}) + R(r_i)}{2}\right] = E\left[\frac{R(r_{i+1}) + R(r_i)}{2}\right] \qquad \left\{r_i | i = \overline{1, N-1}\right\}$$

В такой конечно-разностной схеме ни одна функция не вычисляется непосредственно при $r = 0$, что исключает появления особенности исходного гамильтониана (13). Полученная система состоит из $2N - 2$ уравнений с $2N$ неизвестными. Дополнительные уравнения получим из граничных условий: (i) для радиальной части волновой функции, которая должна обращаться в ноль на бесконечности $R(r_{max}) = 0$; и (ii) для производной (16), которая при $r = 0$ должна обращаться в ноль $\phi(0) = 0$. Система, содержащая уравнения (17) (18), а также граничные условия, не является стандартной матричной задачей на поиск собственных значений, поскольку только некоторые уравнения содержат собственную энергию E. Вследствие этого формулируется обобщенная задача на собственные значения:

$$\widehat{A}x = E\widehat{B}x \tag{19}$$

матрица $\widehat{A}$ состоит из левых частей уравнений конечных разностей (17) (18) и уравнений граничных условий, а x - вектор размера $2N$, состоящий из значений сеточных функций $R(r_i)$ и $\phi(r_i)$, определенных в узлах сетки $\left\{r_i | i = \overline{1, N}\right\}$. Элементы матрицы $\widehat{A}$ равны нулю за исключением элементов, относящихся к правой части уравнения (18). Решение данной задачи сводится к поиску собственных значений для матрицы $\widehat{B}^{-1}\widehat{A}$, и было выполнено в Wolfram Matematica. Вычисляемая собственная система зависит от степени детализации дискретизации и требует уменьшения величины шага сетки и увеличения размера области. Однако вычисление для более мелкой сетки требует увеличения вычислительных мощностей, которые были ограничены.

Решение для волновых функций и энергий связи экситонных состояний определяется видом кулоновского потенциала взаимодействия. Для вычислений используется

потенциал Рытовой-Келдыша [15], [28], хорошо описывающий взаимодействие монослоев ДПМ, окруженных толстыми слоями диэлектрика:

$$V_{eff}^{2D}(r) = -\frac{\pi e^2}{2\kappa r_0}\left[H_0\left(\frac{r}{r_0}\right) - Y_0\left(\frac{r}{r_0}\right)\right] \tag{20}$$

где H_0 и Y_0 - функции Струве и Неймана. Средняя диэлектрическая проницаемость окружения определяется соотношением $\kappa = \frac{1}{2}(\varepsilon_{top} + \varepsilon_{bottom})$, а диэлектрические свойства гетероструктуры с монослоем ДПМ характеризует длина экранирования $r_0 = 2\pi\alpha_{2D}/\kappa$, где α_{2D} -двумерная поляризуемость материала. При больших расстояниях между электроном и дыркой ($r \gg r_0$) потенциал (20) имеет асимптотику $-\frac{1}{\kappa r}$. Однако при $r \ll r_0$ потенциал начинает расходиться значительно медленнее и асимптотически стремится к $log(r/r_0)$. Такой потенциал приводит к появлению спектра экситонных состояний, с энергетическими расщеплениями, которые заметно отличаются от водородоподобного экситонного спектра.

В расчетах используются значения приведенной массы экситонов, полученные в работах [13], [14] с помощью магнитооптической спектроскопии (табл. 3).

Таблица 3: Фундаментальные оптоэлектронные параметры hBN-инкапсулированных монослоев $MoSe_2$ и WSe_2, определенные в работах [14] и [13])

Материал	μ/m_0	E_0 (эВ)	E_B (мэВ)	E_{gap} (эВ)	κ	r_0 (нм)	r_{1s} (нм)
$MoSe_2$	0.35	0.265	211	1.847	4.3	4.9	0.9
WSe_2	0.2	0.134	168	1.895	4.5	4.2	1.5

Диэлектрическое окружение вблизи монослоя ДПМ существенно влияет на энергию связи экситона. Энергии связи и ширина запрещенной зоны при наличии диэлектрического окружения оказываются меньше, чем в свободно подвешенном монослоях.

Варьируя κ и r_0, определяем их значения, при которых величины энергии и расщеплений экситонных состояний лучше всего совпадают с экспериментальными. Параметр κ влияет на все энергии экситонов (аналогично объемным полупроводникам), а r_0 в первую очередь влияет на энергию основного состояния экситона, и в основном определяет только расщепление A:2s-A:1s. Из данной модели можно непосредственно получить ширину запрещенной зоны hBN-инкапсулированных монослоев ДПМ в $K_\pm$ точках (табл. 3). Полученные значение κ хорошо согласуются со значением диэлектрической проницаемости $\kappa = 4.5$, определенным из измерений в инфракрасном диапазоне

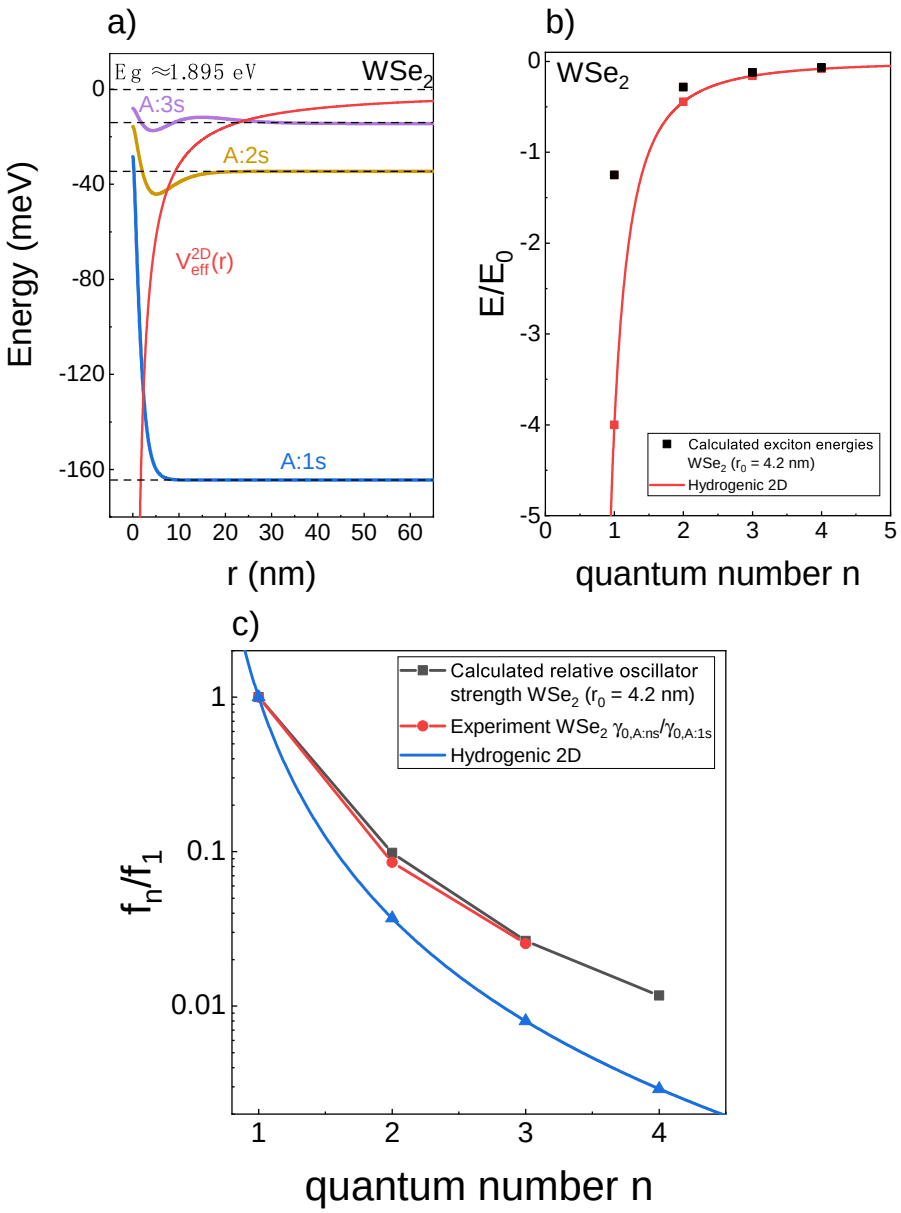


Рис. 26: (a) Графики радиальных волновых функций $R_{ns}(r)$ 1s (синяя линия), 2s (желтая линия), 3s (фиолетовая линия) для нейтрального A-экситона в hBN-инкапсулированном монослое WSe_2, рассчитанные с использованием $V_{eff}^{2D}(r)$ (красная линия). b) Результаты расчетов энергий экситонов для экранированного и не экранированных двумерного кулоновского потенциала. c) расчет отношения силы осцилляторов для экранированного и неэкранированных 2D - потенциалов. Красным цветом обозначены отношение γ_{ns}/γ_{1s}, полученное из экспериментальных данных для WSe_2 из табл. 2

[29]. Однако использование фиксированного значения κ является упрощением, поскольку ε_{hBN} изменяется при изменении энергии на 100 мэВ из-за оптических фононных мод, поэтому эффективное κ будет отличаться для разных экситонных состояний A:ns.

Из наших расчетов мы можем также определить радиус экситона, который определяется выражением $r_{ns} = \sqrt{\langle\psi_{ns}|r_{ns}^2|\psi_{ns}\rangle}$. Также можно оценить соотношение сил осцилляторов возбужденных экситонных состояний к основному f_{ns}/f_1, которое выражается через отношение квадратов "амплитуды"волновых функций в нуле $|R_{ns}(0)/R_1(0)|^2$. Данные моделирования, приведенные на рис. 25 b и в таблице 4, подтверждают, что соотношение энергий связи экситонов A:1s, A:2s и A:3s в hBN-инкапсулированных монослоях отклоняется от водородоподобной серии с кулоновским потенциалом $1/r$ (рис. 25). Силы осциллятора также отклоняются от двумерной водородоподобной модели $f_{ns} = f_1/(2n-1)^3$. На рисунке 25 c приведены отношения сил осцилляторов f_{ns}/f_1, демонстрирующие сильное увеличение относительных сил осцилляторов для рассчитанного случая с монослоем WSe_2 по сравнению с двумерной водородоподобной моделью. На данном рисунке также приведены соотношения для радиационного затухания экситона в WSe_2 $\gamma_{0,A:ns}/\gamma_{0,A:1s}$ (табл. 2), что может служить оценкой отношения сил осцилляторов в эксперименте.

Таблица 4: Энергетические расщепления между экситонными переходами, определенные из экспериментальных данных и на основе численного расчета

Экситоны	Расщепление экситонных состояний			
	$MoSe_2$		WSe_2	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
A:2s - A1s	150.0	151.4	132.5	130.1
A:3s - A2s	32.3	31.9	21.9	21.8
B:1s - A1s	215.1	-	430.0	-
B:2s - B:1s	168.1	-	146.9	-

Благодаря высокому качеству и правильно подобранным толщинам слоев hBN и SiO_2 в спектрах отражения hBN-инкапсулированных монослоев $MoSe_2$ и WSe_2 мы можем наблюдать возбужденное состояние спин-отщепленного B-экситона (B:2s). Однако линии B:1s и B:2s достаточно широкие, что приводит к большой ошибке в определении параметров при аппроксимации линии отражения. Различие расщеплений 2s-1s для A- и B-экситонов (таблица 4) предполагает их разные эффективные массы, что согласуется

с теоретическими оценками.

5 Заключение

В ходе данной работы исследовались спектры микрофотолюминесценции и отражения гетероструктур с монослоями $MoSe_2$ и WSe_2 в температурном диапазоне от 2 до 295 K.

Исследования спектров ФЛ набора гетероструктур с широким диапазоном толщин слоев hBN позволили добиться уменьшения неоднородного уширения линий ФЛ.

Измерение спектров отражения и их математическая обработка позволила определить оптимальные параметры структуры для наблюдения возбужденных экситонных состояний A- и B-экситонов (A:2s, A:3s, B:2s) в широком диапазоне температур.

Определены энергии, эффективные радиусы и соотношение сил осцилляторов экситонных состояний с помощью численного решения уравнения Шредингера.

Сравнение экспериментальных и расчетных результатов позволило определить ширину запрещенной зоны и поляризуемость двумерного слоя.

Благодарности

Автор выражает признательность научному руководителю А. В. Черненко за предоставленную возможность выполнения интересной научной работы. Особой благодарности заслуживают А. С. Бричкин за неоценимую помощь в проведении эксперимента, В. Е. Бисти за ценные научные консультации, М. М. Глазов за помощь в написании программы для обработки спектров отражения, И. И. Тартаковский и А. А. Максимов за ценные советы, связанные с созданием системы термостабилизации. Также хочется поблагодарить всех сотрудников кафедры физики твердого тела МФТИ и лаборатории нелинейных электронных процессов ИФТТ РАН за дружную рабочую атмосферу.

Список публикаций

1 Черненко А. Влияние качества интерфейсов на фотолюминесценцию инкапсулированных монослоев $MoSe_2$ / А. Черненко, А. Бричкин, Г. Голышков, А.Шевчун // Известия РАН. Серия физическая – 2023, – Vol. 87, no 2, – Pp. 189-193

2 Бричкин А. Влияние толщины инкапсулирующих слоев на качество гетероструктур на основе $MoSe_2$ / А. Бричкин, Г. Голышков, А. Черненко // ЖЭТФ – 2023, – Vol. 163, no 6, – Pp. 852-857

Список литературы

[1] Two-dimensional material nanophotonics / F. Xia, H. Wang, D. Xiao et al. // *Nat. Photonics*. — 2014. — Vol. 8. — P. 899–907.

[2] *Kolobov, A.* Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides / A. Kolobov, Tominaga J.; Ed. by R. Hull, C. Jagadish, et al. — Switzerland: Springer International Publishing, 2016.

[3] *Дурнев, М.* Экситоны и трионы в двумерных полупроводниках на основе дихакольгенидов переходных металлов / М. Дурнев, М. Глазов // *УФН*. — 2018. — Vol. 188, no. 9. — Pp. 913–934.

[4] Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides / G. Wang, A. Chernikov, M. Glazov et al. // *Rev. Mod. Phys.* — 2018. — Vol. 90, no. 2. — P. 1001.

[5] Emerging photoluminescence in monolayer MoS2 / A. Splendiani, A. Sun, Y. Zhang et al. // *Nano Lett.* — 2010. — Vol. 10, no. 4. — Pp. 1271–5.

[6] Splitting between bright and dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers / J. Echeverry, B. Urbaszek, T. Amand, T. Marie, I. Gerber // *Phys. Rev. B*. — 2016. — Vol. 93, no. 12. — P. 1107.

[7] *Kosmider, K.* Large spin splitting in the conduction band of transition metal dichalcogenide monolayers / K. Kosmider, J. Gonzalez, J Fernandez-Rossier // *Phys. Rev. B*. — 2013. — Vol. 88, no. 24. — P. 5436.

[8] *Frenkel, J.* On the Transformation of light into Heat in Solids. I / J. Frenkel // *Phys. Rev.* — 1931. — Vol. 37, no. 17.

[9] *Frenkel, J.* On the Transformation of Light into Heat in Solids. II / J. Frenkel // *Phys. Rev.* — 1931. — Vol. 37, no. 1276.

[10] *Wannier, G.* The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals / G. Wannier // *Phys. Rev.* — 1937. — Vol. 52, no. 191.

[11] *Тимофеев, В.* Оптическая спектроскопия объемных полупроводников и наноструктур / В. Тимофеев; Ed. by Е. Виноградов, Н. Сибельдин. — СПб., ЛАНЬ, 2014.

[12] Optical spectroscopy of excited exciton states in MoS2 monolayers in van der Waals heterostructures / C. Robert, M. Semina, F. et Cadiz et al. // *Phys. Rev. Materials.* — 2018. — Vol. 2, no. 1. — P. 1001(R).

[13] Magneto-Optics of Exciton Rydberg States in a Monolayer Semiconductor / A. Stier, N. Wilson, K. Velizhanin et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2018. — Vol. 120, no. 5. — P. 7405.

[14] Revealing exciton masses and dielectric properties of monolayer semiconductors with high magnetic fields / M. Goryca, J. Li, A. et Stier et al. // *Nat. Commun.* — 2019. — Vol. 10, no. 1. — P. 4172.

[15] *Рытова, Н.* Экранированный потенциал точечного заряда в тонкой пленке / Н. Рытова // *Вестн. МГУ Сер. физ.* — 1967. — Vol. 3, no. 30.

[16] Interlayer excitons in bilayer MoS2 with strong oscillator strength up to room temperature / I. Gerber, E. Courtade, S. Shree et al. // *Phys. Rev. B.* — 2019. — Vol. 99, no. 3. — P. 5443.

[17] Exciton States in Monolayer MoSe2 and MoTe2 Probed by Upconversion Spectroscopy / B. Han, C. Robert, E. Courtade et al. // *Phys. Rev. X.* — 2018. — Vol. 8, no. 3. — P. 1073.

[18] *Glazov, M.* Optical properties of charged excitons in two-dimensional semiconductors / M. Glazov // *J. Chem. Phys.* — 2020. — Vol. 153, no. 3. — P. 4703.

[19] *Geim, A.* The Rise of Graphene / A. Geim, K. Novoselov // *Nat. Mater,.* — 2007. — Vol. 6, no. 3. — Pp. 183–91.

[20] Recent progress on the mechanical exfoliation of 2D transition metal dichalcogenides / M. Yi, G. Kuang, Z. et Jiao et al. // *Mater. Res. Express.* — 2022. — Vol. 9, no. 12.

[21] *Yi, M.* A review on mechanical exfoliation for scalable production of graphene / M. Yi, Z. Shen // *J. Mater. Chem. A.* — 2015. — Vol. 3, no. 22.

[22] *Черненко, А.* Улучшенный метод механического переноса монослоев дихалькогенидов переходных металлов для получения качественных гетероструктур на их основе / А. Черненко, А. Бричкин // *Изв. РАН. Сер. физ.* — 2021. — Vol. 85, no. 2. — Pp. 245–248.

[23] Influence of the Substrate Material on the Optical Properties of Tungsten Diselenide Monolayers / S. Lippert, L. Schneider, D. Renaud et al. // *2D Materials*. — 2017. — Vol. 4, no. 2.

[24] *O'Donnell, K.* Temperature dependence of semiconductor band gaps / K. O'Donnell, X. Chen // *Appl. Phys. Let.* — 1991. — Vol. 58, no. 25.

[25] Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor / J. Ross, S. Wu, H. Yu et al. // *Nat. Commun.* — 2013.

[26] *Ivchenko, E.* Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures / E. Ivchenko. — Alpha Science, 2005.

[27] Energy Spectrum of Two-Dimensional Excitons in a Nonuniform Dielectric Medium / M. Molas, A. Slobodeniuk, K. Nogajewski et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2019. — Vol. 123, no. 13. — P. 6801.

[28] *Келдыш, Л.* Кулоновские взаимодействия в тонких пленках полупроводников и полуметаллов / Л. Келдыш // *Письма в ЖЭТФ*. — 1979. — Vol. 29, no. 11. — Pp. 716–719.

[29] *Geick, R.* Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride / R. Geick, C. Perry, G. Rupprecht // *Phys. Rev.* — 1966. — Vol. 146, no. 543.

[30] Impact of substrates and quantum effects on exciton line shapes of 2D semiconductors at room temperature / J. Groep, Q. Li, Jung-Hwan et Song et al. // *Nanophotonics*. — 2023. — Vol. 12, no. 16. — P. 3291–3300.

[31] Enabling valley selective exciton scattering in monolayer WSe2 through upconversion / M. Manca, M. Glazov, C. Robert et al. // *Nat. Commun.* — 2017. — Vol. 8, no. 1. — P. 4927.

[32] Excited Rydberg States in MoSe2/WSe2 Heterostructures / J. Viner, L. McDonnell, Ruiz-Tijerina D. et al. // *2D Mater.* — 2021. — Vol. 12, no. 1. — P. 6131.

[33] Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS2 / A. Chernikov, T Berkelbach, H. Hill et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2014. — Vol. 113.

[34] Electrical Tuning of Exciton Binding Energies in Monolayer WS2 / A. Chernikov, A. van der Zande, H. Hill et al. // *Appl. Phys. Let.* — 2015. — Vol. 115.

[35] Photoinduced doping in heterostructures of graphene and boron nitride / L. Ju, Velasco J., S. Kahn et al. // *Nature Nanotech.* — 2010. — Vol. 9.

[36] *Henriques, J.* Analytical description of the 1s exciton linewidth temperature dependence in transition metal dichalcogenides / J Henriques, N. Mortensen, N Peres // *Phys. Rev. B.* — 2021. — Vol. 102, no. 23. — P. 5402.