

УДК 535.2

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА ИНТЕРФЕЙСОВ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ МОНОСЛОЕВ MoSe_2

© 2023 г. А. В. Черненко¹, *, А. С. Бричкин¹, Г. М. Голышков¹, А. Ф. Шевчун¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 17.09.2022 г.

После доработки 05.10.2022 г.

Принята к публикации 26.10.2022 г.

Исследованы спектры фотолюминесценции экситонов и трионов в инкапсулированных гексагональным нитридом бора монослоях MoSe_2 при нерезонансном лазерном возбуждении. При уменьшении размера пятна лазерного возбуждения с 8 до 3 нм, в спектрах фотолюминесценции начинают разрешаться отдельные пики, с шириной линии ~ 2 мэВ, которые при большем пятне не были разрешимы. Исследования поверхности образца с помощью сканирующего электронного микроскопа выявили существование большого количества особенностей на интерфейсах структур, с характерными размерами в диапазоне от субмикронных до микронных и больше. Ожидалось, что линии, проявляющиеся в спектре при малых размерах пятна возбуждения, связаны с подобными субмикронными неоднородностями. Исследования специально изготовленной гетероструктуры с напыленной на ее поверхность металлической маской с отверстиями диаметром 1.6 мкм подтвердили выдвинутое предположение.

DOI: 10.31857/S0367676522700351, EDN: AEIHOH

ВВЕДЕНИЕ

Ширина линий фотолюминесценции (ФЛ) является важнейшей характеристикой качества полупроводниковых слоистых структур. Структуры высокого качества характеризуются малым неоднородным уширением линий. В случае квантовых ям, полученных одним из эпитаксиальных методов, неоднородное уширение линий ФЛ связано с флуктуациями ширины ямы, дефектами, неоднородной деформацией [1]. Гетероструктуры на основе дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), полученные с помощью механической эксфолиации, также характеризуются значительным неоднородным уширением линий ФЛ. Времена жизни экситонов в них определяются излучательной рекомбинацией и лежат в диапазоне 1–10 пс, поэтому радиационная ширина линии ФЛ в таких структурах не превышает 1 мэВ [2]. Межэкситонное взаимодействие и взаимодействие экситонов с фононами дает дополнительный вклад в однородное уширение, который не превышает 1 мэВ. Таким образом, ширина линии ФЛ, превышающая 3 мэВ при гелиевых температурах связана с неоднородным уширением, в которое дают вклад различные процессы, в первую очередь пузыри на интерфейсах [3]. Существенное неоднородное уширение оказывается глав-

ным препятствием для спектроскопического изучения различных эффектов в ДПМ.

Многочисленные исследования показывают, что ширина линий фотолюминесценции неинкапсулированных монослоев ДПМ в атмосфере порядка 20–30 мэВ даже при гелиевых температурах [4]. Инкапсулирование монослоев, то есть помещение их между слоями гексагонального нитрида бора (hBN), позволяет существенно уменьшить ширину линий ФЛ [4, 5]. Ширина линий ФЛ инкапсулированных слоев при температуре 10 К – 3–15 мэВ, тогда как при комнатной температуре ~ 35 мэВ. Ширина линий ФЛ инкапсулированных структур, измеренная при гелиевых температурах, сильно зависит от технологии их изготовления [4].

Уширение линий ФЛ вызвано, в первую очередь, пузырями на интерфейсах, приводящими к неоднородной деформации, а также иными дефектами. Пузыри на интерфейсах структур хорошо разрешимы оптически, как это показано на рис. 1. Для того чтобы добиться минимальной ширины линии ФЛ, естественно выбирать однородные места на поверхности структур, то есть такие, где пузыри отсутствуют. Для этого пятно лазерного возбуждения уменьшалось с 8 до 3 мкм с помощью выбора фокусирующего объектива с максимальным увеличением и минимальным фо-

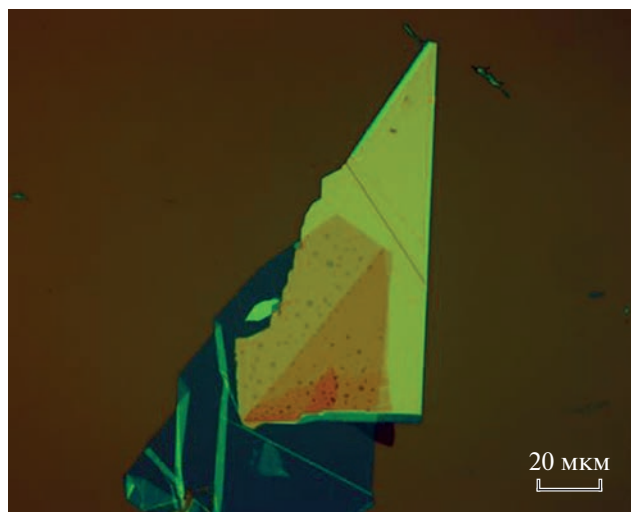


Рис. 1. Фотография типичной гетероструктуры hBN-MoSe₂-hBN, сделанная с помощью оптического микроскопа. Отчетливо видны пузыри на интерфейсах.

кусным расстоянием. Оказалось, что в этом случае линии ФЛ перестают быть однородными, у них могут появляться плечи как с высокоэнергетической, так и с низкоэнергетической сторон. Так же в спектре начинают разрешаться линии, не разрешимые при большем размере пятна. Естественно предположить, что эти линии связаны с неоднородностями, не разрешимыми оптически. Для того чтобы подтвердить это предположение, в дополнение к измерениям ФЛ поверхность структур была изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа. Кроме того, на поверхность одной из структур была оптически напылена непрозрачная маска с отверстиями диаметром 1.6 мкм. Эти исследования позволили установить, что тонкие линии, появляющиеся в спектре, связаны с неоднородностями субмикронного размера, которые являются центрами локализации экситонов и трионов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Образцы, фотография одного из которых представлена на рис. 1, представляли собой инкапсулированные hBN монослои MoSe₂, которые помещались на подложку Si/SiO₂ с толщиной слоя SiO₂ 285 нм. Характерные толщины нижнего слоя hBN составляли 100–250 нм, верхний слой hBN, через который осуществлялось возбуждение ФЛ и сбор сигнала, выбирался толщиной 10–15 нм. Технология сборки таких гетероструктур описана в [4].

Измерения микроФЛ проводились при нерезонансном возбуждении одномодовым лазером с длиной волны 532 нм, который фокусировался на

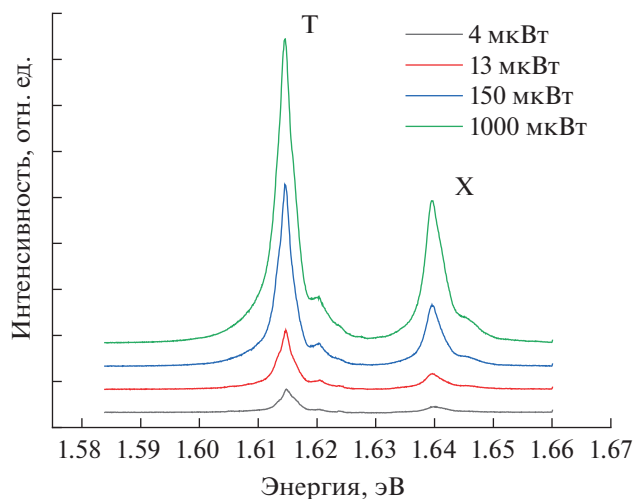


Рис. 2. Спектры ФЛ инкапсулированного монослоя MoSe₂ при различных уровнях лазерного возбуждения, лежащего в диапазоне от 4 мкВт до 1 мВт. X и T-линии экситона и триона, соответственно. Диаметр пятна возбуждения ~6 мкм.

поверхности образца с помощью одного из объективов Mitutoyo ($\times 10$, $\times 20$ или $\times 50$) в пятно диаметром 3–8 мкм в диаметре. Измерения проводились в оптическом криостате при $T = 2$ К или в проточном криостате в диапазоне температур от 10 до 120 К. Сигнал люминесценции анализировался с помощью спектрометра и детектировался Пельтье-охлаждаемой ПЗС камерой.

Характерные спектры ФЛ инкапсулированных структур при разных уровнях накачки приведены на рис. 2. В спектрах ФЛ хорошо разрешаются линии ФЛ экситона X и отрицательно заряженного триона T. При повышении температуры линии ФЛ уширяются, а интенсивность линии триона относительно экситона постепенно падает из-за диссоциации трионов.

Экспериментально было обнаружено, что наиболее узкие линии ФЛ получаются в структурах с толщиной нижнего слоя hBN более 100 нм. Точная причина этого не ясна и требует дополнительного изучения, возможно, она связана с особенностями процесса приготовления гетероструктур.

Оказалось, что при уменьшении размера пятна лазерного возбуждения с 8 до 3 мкм, в линиях ФЛ начинают проявляться внутренняя структура и разрешаются линии, которые не были разрешимы при большем пятне. Кроме того, смещением лазерного пятна возбуждения на ~1 мкм с помощью прецизионной пьезо-подвижки можно добиться переигрывания разрешившихся узких линий, как это показано на рис. 3. Естественно предположить, что причиной этого является наличие латеральных неоднородностей на поверхности образца.

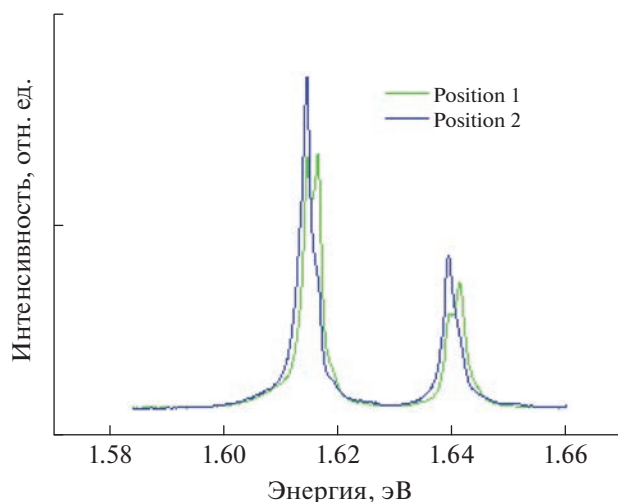


Рис. 3. Спектры ФЛ инкапсулированного слоя MoSe_2 в двух точках образца (position 1 и position 2), расстояние между которыми не превышает 1 мкм. Спектр существенно меняется при смещении пятна лазерного возбуждения от position 1 к position 2 прецизионной пьезо-подвижкой на ~ 1 мкм. Спектры такого типа характерны для исследованных структур. Это — следствие латеральных субмикронных неоднородностей и флуктуаций их распределения.

На фотографии образца на рис. 1 хорошо различимы пузыри большого масштаба, диаметром более микрона. Однако описанные выше особенности линий ФЛ наводят на мысль о том, что кроме крупных пузырей, возможно существование неоднородностей субмикронного масштаба, не наблюдаемых визуально.

Для того чтобы проверить эту гипотезу, были проведены исследования поверхности инкапсулированных слоев MoSe_2 с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Результаты анализа поверхности, представленные на рис. 4, выявили существование пузырей субмикронных размеров на интерфейсах структур. Скорее всего, эти пузыри ответственны за узкие линии, которые начинают разрешаться при уменьшении размера пятна возбуждения и которые отвечают за тонкую перестройку спектра при микронных смещениях, как показано на рис. 3. В то время как неоднородности размером более микрона могут заметно изменять форму линии приводить к сдвигу ее максимума по энергии до 8 мэВ в зависимости от позиции на образце, внутри самих относительно однородных островков образца тоже возможна тонкая перестройка спектра, за которую отвечают неоднородности субмикронного размера. Этот вид неоднородностей стимулировал нас создать и исследовать структуру с напыленной на ней непрозрачной маской.

Для этого был приготовлен образец, содержащий инкапсулированный слой MoSe_2 , с нанесен-

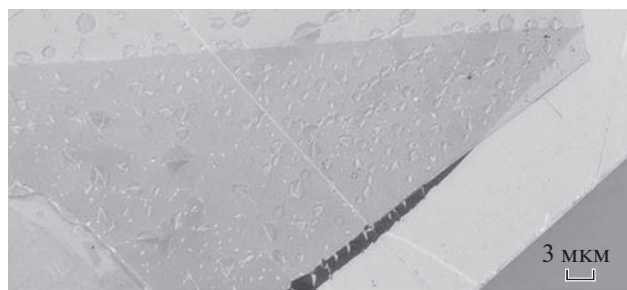


Рис. 4. Фотография структуры $\text{hBN-MoSe}_2\text{-hBN}$ на подложке Si/SiO_2 полученная СЭМ. Хорошо видны пузыри субмикронного размера на интерфейсах.

ной на поверхность золотой маской, как показано на рис. 5. Толщина слоя золота 500 нм. В маске вытравлены отверстия диаметром 1.6 мкм, которые показаны при большом увеличении на рис. 6. Расстояния между центрами отверстий 10 мкм, что превышает размер лазерного пятна. На рис. 7 приведены спектры ФЛ, полученные при избирательном возбуждении каждого из двух отверстий, #1 и #2, указанных на рис. 5 стрелками, расстояние между центрами которых 10 мкм. Для сравнения на рис. 7 приведен спектр ФЛ, снятый на этом же образце при такой же температуре 10 К и сравнимом уровне лазерного возбуждения до нанесения металлической маски. Во-первых, видно, что внутренняя структура линий не видна в интегральном спектре, во-вторых, у линии ФЛ из отверстия #2, становится заметно плечо. Изображение электронного микроскопа на рис. 6 действительно показывает неоднородную внутреннюю структуру поверхности в отверстии #2, в то время как поверхность в отверстии #1 выглядит однородной. Действительно, линия ФЛ из отверстия #1 не имеет плеч. Таким образом, линии ФЛ,

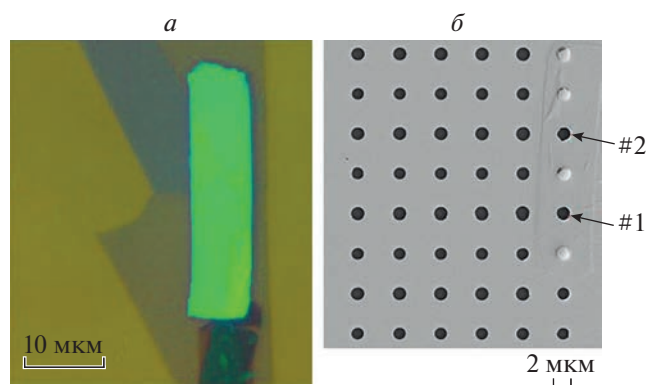


Рис. 5. Фотография образца, содержащего инкапсулированный монослой MoSe_2 , полученная с помощью оптического микроскопа перед напылением маски (а), на СЭМ после напыления маски (б). Стрелками указаны отверстия #1 и #2.

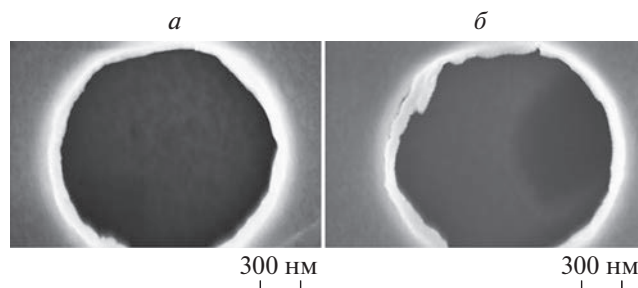


Рис. 6. Фотография образца, полученная СЭМ а) отверстия #1, б) отверстия #2 в маске, нанесенной на поверхности образца $\text{hBN-MoSe}_2\text{-hBN}$, см. рис. 5

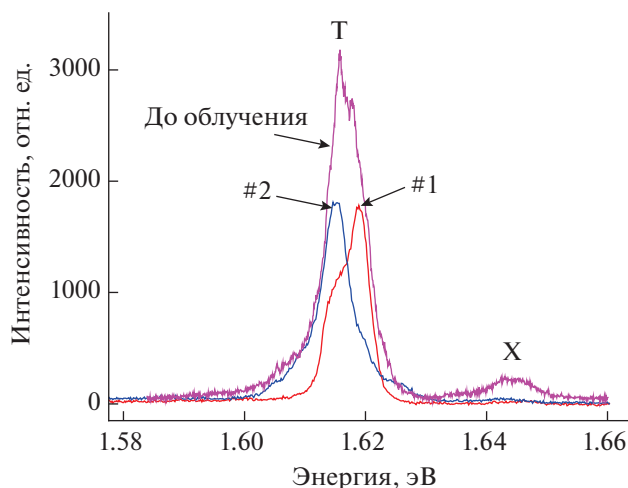


Рис. 7. Спектры, полученные при возбуждении ФЛ при $T = 10$ К из разных отверстий, отверстия #1 и отверстия #2, образца с маской, изображенного на рис. 5, а также спектр ФЛ из той же области образца до нанесения на него литографической маски.

проявляющиеся при уменьшении размеров пятна возбуждения, связаны с ФЛ из пузырей субмикронного размера.

Распределение поля деформации в окрестности пузыря приводит к тому, что в пузыре расположен минимум энергии, в котором локализуются экситоны [6]. С учетом достаточно высокой плотности пузырей субмикронного размера возникает вопрос о том, существуют ли в данных структурах свободные, то есть нелокализованные экситоны и трионы.

То, что свободные экситоны существуют в подобных структурах доказывают измерения закона дисперсии экситонных поляритонов в широком диапазоне температур от 10 до 150 К, проведенные, например, в [7]. Согласно этой работе, спектры не демонстрируют никаких скачкообразных изменений, которые можно было бы ожидать при делокализации экситонов с температурой. Рас-

щепление Раби и типичный поляритонный закон дисперсии наблюдался в составных структурах в работе [8], где исследовались поляритоны в гибридных слоях $\text{WSe}_2\text{-hBN}$, помещенных между высокочастотными брэгговскими зеркалами. Ответ на вопрос о свободных трионах не столь очевиден. В частности, в работе [8] наблюдается сильная связь между экситонами и фотонами микрорезонатора, в то время как для трионов эта связь слабая, что указывает на их сильную локализацию. Очевидно, что доля свободных и локализованных экситонов зависит от качества интерфейсов и может меняться от образца к образцу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование ФЛ инкапсулированных hBN монослоев MoSe_2 выявило зависимость спектров от размера пятна возбуждения: при его уменьшении у линий ФЛ экситонов и трионов возникали плечи или появлялись тонкие пики, весьма чувствительные к смещениям пятна возбуждения. Было выдвинуто предположение, что подобное поведение спектра является следствием наличия субмикронных пузырей на интерфейсах структур, не видимых оптическими методами. Изображения, полученные с помощью электронного сканирующего микроскопа, подтвердили это предположение. Они выявили существование пузырей размером меньше микрона. Кроме того, на одну из исследованных гетероструктур была нанесена непрозрачная металлическая маска с отверстиями диаметром 1.6 мкм и расстоянием между ними, превышающим размер лазерного пятна. Измерения ФЛ из каждого из отверстий и сопоставление полученных спектров со снимками поверхности с помощью СЭМ подтвердили то, что пузырьки субмикронных размеров ответственны за наблюдаемые особенности в поведении спектров.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivchenko E.L.* Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures. Harrow: Alpha Science International Ltd, 2005. 350 p.
2. *Kolobov A.V., Tominaga J.* Two-dimensional transition-metal dichalcogenides. SSMaterials. V. 239. Berlin: Springer, 2016.
3. *Khestanova E., Guinea F., Fumagalli L. et al.* // Nature Commun. 2016. V. 7. Art. No. 12587.
4. *Geim A.K., Grigorieva I.V.* // Nature. 2013. V. 499. P. 419.
5. *Черненко А.В., Бричкин А.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 2. С. 245.
6. *Tyrnina A.V., Bandurin D.A., Khestanova E. et al.* // ACS Photonics. 2019. V. 6. No. 2. P. 516.

7. *Schneider L., Esdaille S., Rhodes D. et al. // Opt. Express. 2019. V. 27. No. 26. Art. No. 37131.*
8. *Dufferwiel S., Schwarz S., Withers F. et al. // Nature Commun. 2015. V. 6. Art. No. 8579.*

Effect of interface quality on photoluminescence of encapsulated MoSe₂ monolayers

A. V. Chernenko^{a, *}, A. S. Brichkin^a, G. M. Golyshkov^a, A. F. Shevchun^a

^a *Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

^{*}*e-mail: chernen@issp.ac.ru*

Photoluminescence spectra of excitons and trions in MoSe₂ monolayers encapsulated with hexagonal boron nitride under nonresonant laser excitation were studied. When the size of the laser excitation spot decreases from 8 to 3 nm, individual peaks with a line width of ~2 meV emerge in the photoluminescence spectra, which were unresolved with a larger spot. Studies of the sample surface using a scanning electron microscope revealed the existence of a large number of features at the interfaces of structures with characteristic sizes ranging from submicron to micron and more. It was expected that the lines appearing in the spectrum at small excitation spot sizes were associated with similar submicron inhomogeneities. A study of a specially made heterostructure covered by a metal mask with holes of 1.6 microns in diameter confirmed this assumption.