11

Спектры экситонного отражения в тонких слоях WS_2

© Л.В. Котова, Т.Э. Зедоми, В.П. Кочерешко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kotova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 13 мая 2025 г.
В окончательной редакции 14 мая 2025 г.
Принята к публикации 14 мая 2025 г.

Исследованы спектры поляризованного отражения света от мультислоев WS_2 помещенных на подложку Si/SiO_2. Показано, что особенности спектров фотолюминесценции и отражения на энергиях в области 1.9−2.1 eV связаны размерным квантованием поляритонов в слое WS_2 толщиной 0.32 mkm. Определены параметры экситонных поляритонов, такие как резонансная частота, сила осциллятора и затухание. При изучении спектральной зависимости круговой поляризации отраженного от образца света обнаружено проявление оптической анизотропии.

Ключевые слова: спектроскопия, дихалькогениды переходных металлов, поляризация, экситоны.

DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60757.113-25

1. Введение

Мультислойные дихалькогениды переходных металлов [1], такие как WS_2, MoS_2 и другие, представляют собой класс материалов с уникальными физическими и химическими свойствами [2–4], которые делают их особенно привлекательными для применения в наноэлектронике, оптоэлектронике и каталитических процессах. Эти материалы характеризуются двумерной структурой, где атомы расположены в плоскости, а межслойные взаимодействия определяются слабым ван-дер-ваальсовым притяжением. В результате, изменение числа слоев в таких системах приводит к значительным изменениям в их электронных и оптических характеристиках, что делает их объектом интенсивных исследований [5–8].

Оптическая спектроскопия является важным инструментом для изучения мультислойных дихалькогенидов. Эти методы позволяют исследовать различные аспекты материалов, включая их кристаллическую структуру, электронные переходы, взаимодействие между слоями и эффекты, связанные с экситонами. В зависимости от числа слоев, свойства экситонов могут значительно варьироваться, что открывает новые возможности для разработки оптоэлектронных устройств. Например, благодаря наличию ярко выраженных пиков экситонного поглощения в оптических спектрах монослойных дихалькогенидов переходных металлов становится возможным разработка высокоэффективных фотодетекторов и лазерных устройств с повышенной чувствительностью [9,10]. В многослойных структурах, напротив, экситонные эффекты могут ослабляться, но при этом может появляться экситонный транспорт перпендикулярно слоям.

Мультислойные дихалькогениды обладают уникальными свойствами, такими как наличие прямого и непрямого экситонного перехода в зависимости от числа слоев [5]. В монослоях, как правило, наблюдается прямой переход, что приводит к высокой эффективности излучения и поглощения света. В многослойных структурах переход к непрямому переходу может значительно изменить оптические характеристики, что имеет важные последствия для разработки новых оптоэлектронных устройств.

Особый интерес представляют собой муаровые слои дихалькогенидов, когда соседние слои оказываются повернутыми друг относительно друга на некоторый угол [11,12]. Это может приводить к появлению муаровых квантовых точек, эффекту двулучепреломления, а также линейному и даже круговому дихроизму [13,14].

В данной статье методами спектроскопии отражения света изучались мультислои дихалькогенида WS_2. Были определены параметры экситона в мультислоях такие как сила осциллятора и энергия экситонного резонанса. Обнаружено явление двулучепреломления света.

2. Экспериментальные данные

В данной работе исследовались спектры отражения от тонких слоев дисульфида вольфрама (WS2), расположенных на подложках из окисленного кремния (Si/SiO_2). Структуры были получены методом механической эксфолиации объемного WS_2, после чего слои были перенесены на подложку Si/SiO_2. В процессе эксфолиации от объемного куска отделялись от одного до десяти монослоев WS_2, что позволяло получать различные толщины слоев (рис. 1).

Важно отметить, что верхние, более тонкие слои могли частично отслоиться от нижних, что приводило к увеличению межслойного расстояния для верхних слоев по сравнению с более толстыми. Кроме того, в результате эксфолиации слои могли быть повернуты друг относительно друга на небольшой угол, не превышающий одного градуса. Этот поворот создает муаровую структуру, которая может проявляться в образовании

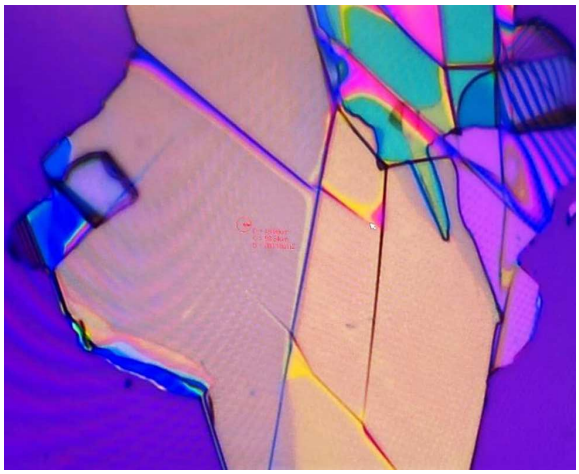


Рис. 1. Фотография поверхности образца мультислоев WS_2 на подложке из окисленного кремния. Разные цвета соответствуют разным толщинам слоев. (Сине-фиолетовые — более тонкие, по сравнению с желто-оранжевыми).

латеральных квантовых точек [14], а также вызывать оптическую анизотропию [15] и даже оптическую активность [16].

Измерения спектров поляризованного отражения проводились при нормальном падении света при температуре 10 K. В результате были получены спектральные зависимости параметров Стокса для отраженного света, включая степень линейной поляризации (P_{lin}), степень круговой поляризации (P_{cir}) и степень линейной поляризации в осях, повернутых на 45° относительно направления поляризации падающего света ($P_{\text{lin}'}$).

Образец помещался в криостат замкнутого цикла, что обеспечивало стабильные температурные условия для эксперимента. В качестве источника света использовалась галогенная лампа, свет от которой фокусировался на образце. Отраженный сигнал собирался с помощью микроскопа, затем проходил через диафрагму и регистрировался с помощью спектрометра с фокусным расстоянием 0.5 m и ПЗС-детектора. Подбирая размер и положение диафрагмы, мы могли выбирать оптимальные точки на образце для регистрации спектров, что позволяло получать точные и репрезентативные данные.

На рис. 2 представлены спектры отражения от мультислоев WS_2, (кривая *1*) и подложки Si/SiO_2 (кривая *2*), полученные при нормальном падении света. Экспериментальные данные демонстрируют сложную картину спектра отражения, обусловленную интерференцией света как в слоях WS_2, так и в подложке Si/SiO_2. Некоторые из наблюдаемых особенностей спектров отражения от WS_2 совпадают с теми, что наблюдаются для подложки Si/SiO_2, и связаны с интерференцией света в слое SiO_2. Однако некоторые особенности наблюдаются только в спектре WS_2.

В статье [17] было проведено сравнительное исследование этих спектров, в ходе которого были определены толщины слоев SiO_2 и WS_2, а также идентифицированы интерференционные особенности, относящиеся как к подложке Si/SiO_2, так и к WS_2. Были выявлены специфические особенности в спектре отражения WS_2, связанные с интерференцией света вблизи экситонного резонанса. Эти особенности обозначены стрелками на рис. 2.

Зная положения этих особенностей, можно восстановить дисперсию показателя преломления вблизи экситонного резонанса, аналогично методике, описанной в работе [18]. В результате были определены ключевые параметры экситона в мультислое WS_2, включая энергию экситонного резонанса, величину продольно-поперечного расщепления и экситонное затухание. На рис. 3 представлена зависимость показателя преломления света от энергии фотонов $n(\omega)$ в области экситонного резонанса, рассчитанная в пренебрежении пространственной дисперсией. Из-за слабой связи между слоями WS_2 можно пренебречь движением экситона поперек слоев и не учитывать пространственную дисперсию и наличие добавочных волн [19]

$$n^2(\omega) = \varepsilon(\omega) = \varepsilon_0\left(1 + \frac{\omega_{LT}}{\omega_0 - \omega - i\Gamma}\right). \qquad (1)$$

Здесь $\varepsilon(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость учитывающая наличие экситонного резонанса, ε_0 — фоновая диэлектрическая проницаемость на частоте экситонного резонанса, $\hbar\omega_{LT}$ — величина продольно поперечного расщепления, $\hbar\omega_0$ — энергия экситонного резонанса, $\hbar\Gamma$ — экситонное затухание.

Были также исследованы спектры поляризованного отражения от этих структур и определены параметры Стокса отраженного света. Было обнаружено, что при

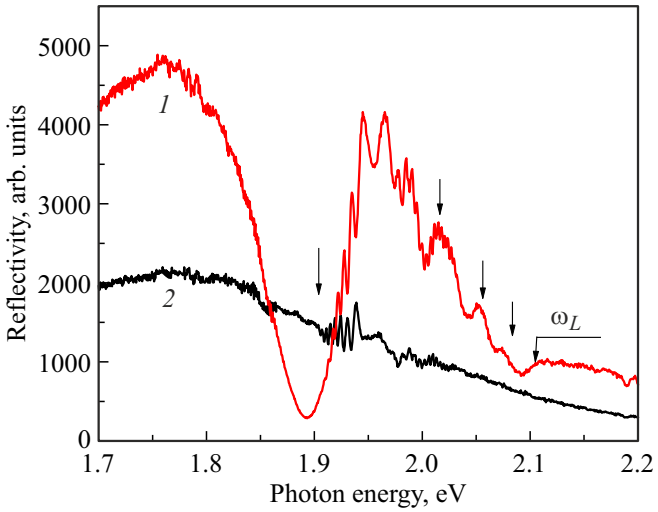


Рис. 2. Спектры отражения, снятые при температуре 10 K, при нормальном падении света. Красная кривая (*1*) снята от мультислоев WS_2 помещенных на подложку. Черная кривая (*2*) снята от подложки из окисленного кремния. Стрелки указывают положение интерференционных особенностей. Символом ω_L отмерена продольная частота экситона.

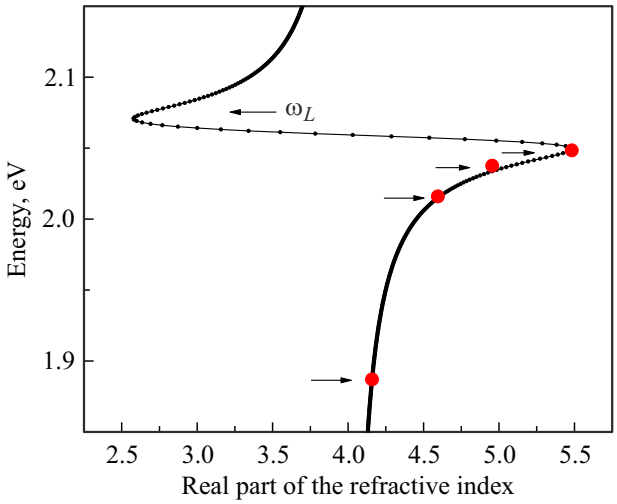


Рис. 3. Дисперсия показателя преломления вблизи экситонного резонанса и положение интерференционных особенностей в спектре отражения в слое WS_2. Точки — эксперимент. Кривая — расчет с параметрами (энергия экситонного резонанса $\hbar\omega_0 = 2.06$ eV, фоновая диэлектрическая проницаемость [20,21], величина продольно поперечного расщепления $\hbar\omega_{LT} = 15$ meV [22], экситонное затухание $\hbar\Gamma = 10$ meV, толщина слоя WS_2 $d = 0.32\,\mu$). Величины полученных параметров демонстрируют хорошее соответствие с данными, представленными в ранее опубликованных исследованиях [22–24].

падении на образец линейно поляризованного света отраженный сигнал оказывался поляризованным по кругу.

Степени круговой поляризации P_{cir}, отраженного от образца света, определяется как:

$$P_{\text{cir}}(\omega) = \frac{I_+(\omega) - I_-(\omega)}{I_+(\omega) + I_-(\omega)}.$$

Здесь $I_+(\omega), I_-(\omega)$ — интенсивности отраженного света, измеренные в правой и левой круговых поляризациях.

Выяснилось, что степень круговой поляризации линий, ассоциированных с отражением от WS_2, зависит от направления поляризации падающего света относительно определенной оси в образце. При определенном направлении поляризации степень поляризации достигает максимального значения, при повороте плоскости поляризации на 45 градусов, она обращается в нуль, а при повороте на 90 градусов меняет знак (рис. 4).

3. Обсуждение результатов

Мы идентифицируем особенности спектров отражения от мультислоев WS_2 как проявление размерного квантования экситонных поляритонов в тонких кристаллических пластинках [18]. Зная толщину пластинки [17], можно восстановить кривые дисперсии поляритона вблизи резонансной энергии. Полученные из подгонки параметры экситона хорошо согласуются с литературными данными.

Появление круговой поляризации в спектре отражения при падении линейно поляризованного света на образец свидетельствует о явлении двулучепреломления и указывает на наличие оптической оси в данном образце.

Наличие оптической оси может быть связано с образованием муарового узора в мультислоях WS_2. Механическое расщепление объемного образца дисульфида вольфрама с помощью липкой ленты: во-первых, может приводить к увеличению межслоевого расстояния, во-вторых, к их смещению друг относительно друга как по углу, так и в плоскости при нанесении на подложку. Эти факторы могут проявляться в образовании оптической оси и приводить к двулучепреломлению.

4. Заключение

В работе исследованы спектры поляризованного отражения от мультислоев WS_2 помещенных на подложку

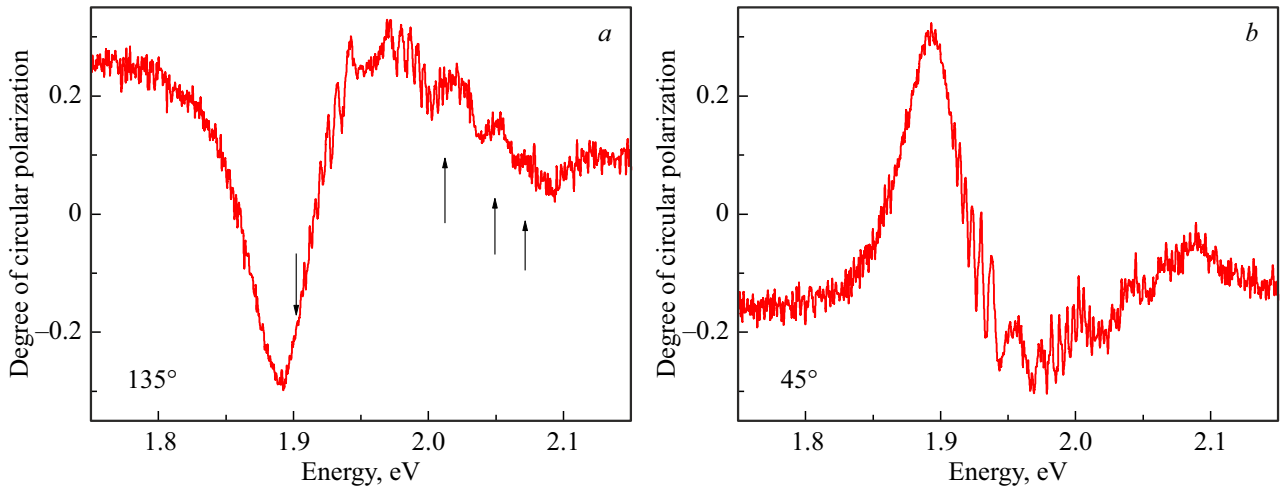


Рис. 4. *a*) Степень круговой поляризации отраженного от образца света и *b*) при повороте плоскости поляризации падающего света на 90°. Стрелками отмечены особенности спектра отражения присущие только слою WS_2.

Si/SiO_2. Был подтвержден вывод статьи [17] о том, что особенности спектров фотолюминесценции и отражения в области энергий 1.9–2.1 eV обусловлены размерным квантованием поляритонов в достаточно тонком слое WS_2. Были определены параметры таких экситонных поляритонов, такие как резонансная частота, сила осциллятора и затухание. Полученные величины согласуются с величинами из работы [22] для монослоев MoS_2.

При изучении спектральной зависимости круговой поляризации отраженного от образца света обнаружено проявление оптической анизотропии.

Благодарности

Авторы благодарят М.О. Жукову за предоставленное экспериментальное оборудование.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 24-22-20059) и гранта Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с договором № 24-22-20059 от 22 мая 2024 г.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J.A. Wilson, A.D. Yoffe. Adv. Phys. **18**, 193–335 (1969).
[2] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O.V. Yazyev, A. Kis. Nat. Rev. Mater. **2**, 17033 (2017).
[3] М.В. Дурнев, М.М. Глазов. УФН **188**, 913 (2018).
[4] X. Duan, H. Zhang. Chem. Rev. **124**, *19*, 10619–10622, (2024).
[5] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz. Phys. Rev. Lett. **105**, 136805 (2010).
[6] K.F. Mak, J. Shan. Nat. Photonics **10**, 216–226 (2016).
[7] A. Rani, A. Verma, B.C. Yadav. Mater. Adv. **5**, 3535–3562 (2024).
[8] V. Agarwal, K. Chatterjee. Nanoscale **10**, 16365–16397 (2018).
[9] S. Aftab, S. Hussain, F. Kabir, Y. Kuznetsova, A.G. Al-Sehemi. J. Mater. Chem. C **12**, 1211–1232 (2024).
[10] L. Hou, W. Xu, Q. Zhang, V. Shautsova, J. Chen, Yu Shu, X. Li, H. Bhaskaran, J.H. Warner. ACS Appl. Electron. Mater. **4**, *3*, 1029–1038 (2022).
[11] T. Devakul, V. Crépel, Y. Zhang, L. Fu. Nat. Commun. **12**, 6730 (2021).
[12] K.F. Mak, J. Shan. Nat. Nanotechnol. **17**, 686–695 (2022).
[13] J. Michl, C.C. Palekar, S.A. Tarasenko, F. Lohof, C. Gies, M. von Helversen, R. Sailus, S. Tongay, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Heindel, B. Rosa, M. Rödel, T. Shubina, S. Höfling, S. Reitzenstein, C. Anton-Solanas, C. Schneider. Phys. Rev. B **105**, L241406 (2022).
[14] Sh. Zhao, Zh. Li, X. Huang, A. Rupp, J. Goser, I.A. Vovk, S.Yu. Kruchinin, K. Watanabe, T. Taniguchi, I. Bilgin, A.S. Baimuratov, A. Hogele. Nat. Nanotechnol. **18**, 572–579 (2023).
[15] L.V. Kotova, M.V. Rakhlin, A.I. Galimov, I.A. Eliseyev, B.R. Borodin, A.V. Platonov, D.A. Kirilenko, A.V. Poshakinskiy, T.V. Shubina. Nanoscale **13**, 17566 (2021).
[16] P.K. Barman, P.V. Sarma, M.M. Shaijumon, R.N. Kini. Sci. Rep. **9**, 2784 (2019).
[17] Д.Д. Белова, Т.Э. Зедоми, Л.В. Котова, В.П. Кочерешко. ПЖТФ **13** (2025). (принята в печать)
[18] В.А. Киселев, Б.С. Разбирин, И.Н. Уральцев. Письма в ЖЭТФ **18**, 504–507 (1973).
[19] С.И. Пекар. ЖЭТФ **33**, *4*, 1022–1036 (1957).
[20] G.A. Ermolaev, D.I. Yakubovsky, Yu.V. Stebunov, A.V. Arsenin, V.S. Volkov. J. Vac. Sci. Technol. B **38**, 014002 (2020).
[21] C. Hsu, R. Frisenda, R. Schmidt, A. Arora, S.M. de Vasconcellos, R. Bratschitsch, H.S.J. van der Zant, A. Castellanos-Gomez. Adv. Optical Mater. **7**, 1900239 (2019).
[22] H.M. Hill, A.F. Rigosi, C. Roquelet, A. Chernikov, T.C. Berkelbach, D.R. Reichman, M.S. Hybertsen, L.E. Brus, T.F. Heinz. Nano Lett. **15**, 2992–2997 (2015).
[23] K. He, N. Kumar, L. Zhao, Z. Wang, K.F. Mak, H. Zhao, J. Shan, Phys. Rev. Lett. **113**, 026803 (2014).
[24] M. Koperski, M.R. Molas, A. Arora, K. Nogajewski, A.O. Slobodeniuk, C. Faugeras, M. Potemski. Nanophotonics **6**, *6*, 1289–1308 (2017).

Редактор А.Н. Смирнов