

Низкотемпературная фотолюминесценция монослоя WSe_2 , полученного механическим слоением с использованием золота

© С.Н. Николаев, В.С. Багаев, М.А. Чернопицкий, И.И. Усманов, Е.Е. Онищенко, А.А. Деева, В.С. Кривобок

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: nikolaev-s@yandex.ru

Поступила в Редакцию 16 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 20 ноября 2021 г.

Принята к публикации 20 ноября 2021 г.

На основе измерений спектров комбинационного рассеяния света, низкотемпературной фотолюминесценции и микроотражения исследованы оптические свойства атомарно тонкой пленки WSe_2 , полученной механическим слоением с использованием золота. При комнатной температуре оптические свойства такой пленки воспроизводят свойства монослоев WSe_2 , полученных механическим слоением без использования золота. Показано, что при гелиевых температурах спектры излучения полученной пленки определяются стандартными механизмами излучательной рекомбинации с участием свободных экситонов, связанных экситонов и трионов. Тем не менее, в отличие от комнатных температур, наблюдается существенное различие в спектральной ширине и интенсивности линий по сравнению с монослоями WSe_2 , отщепленными без использования золота из того же исходного материала. Обнаруженные отличия, демонстрирующие значительное усиление фонового легирования и структурного беспорядка при использовании золота, могут быть существенны для целого ряда оптоэлектронных применений атомарно тонких пленок WSe_2 .

Ключевые слова: слоистые полупроводники, люминесценция, монослой, экситоны.

DOI: 10.21883/FTP.2022.03.52120.9772

1. Введение

Дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) представляют собой класс слоистых материалов, которые в последние несколько лет вызвали большой интерес благодаря своим электрическим и механическим свойствам, а также широким возможностям инженеринга гетероструктур [1,2]. Слои в ДПМ удерживаются вместе слабыми ван-дер-ваальсовыми (ВДВ) силами, которые позволяют разделять их до монослоя (единого целого из трех атомных плоскостей одной плоскости с атомами переходного металла, зажатого между двумя плоскостями атомов халькогена). Монослой многих ДПМ, такие как MoS_2 , WS_2 , WSe_2 и $MoSe_2$, особенно интересны, поскольку они являются полупроводниками с прямой запрещенной зоной [3,4], что делает их перспективными для ряда применений в современной оптоэлектронике.

Наиболее распространенной технологией получения монослоев является механическое слоение с использованием скотча, так называемая „top-down“ технология [5]. Пленки ДПМ толщиной 1 монослой, получаемые стандартным путем механического слоения, имеют небольшой латеральный размер (~ 5 мкм). Кроме того, процесс слоения достаточно сложно контролировать, и вероятность получения монослоев невелика. Сравнительно недавно было продемонстрировано, что как латеральный размер, так и вероятность получения монослоев при механическом слоении ВДВ материалов могут быть радикально повышены при напылении золотых пленок [6]. Возможность такого подхода определяется тем, что золото обладает сильным сродством к халькогенам, с которыми оно образует ковалентную связь. Тем не менее,

несмотря на успешное получение сравнительно больших монослоев с помощью данного метода, их структурные и оптические свойства практически не обсуждались.

В данной работе приведены результаты анализа оптических свойств атомарно тонкой пленки WSe_2 , полученной с использованием золота. В работе показано, что при комнатной температуре оптические свойства такой пленки характерны для стандартных монослоев WSe_2 . В то же время при гелиевых температурах спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленки, полученной с использованием золота, радикально отличаются от таковых для монослоев, полученных по „классической“ технологии. Обнаруженные отличия, связанные как с заметным увеличением фонового легирования, так и с усилением роли структурного беспорядка, могут быть существенны для целого ряда оптоэлектронных применений атомарно тонких пленок WSe_2 .

2. Методика получения и предварительная характеристика

Исследуемый образец был получен расщеплением объемного кристалла WSe_2 с помощью золота. Затем он был перемещен на подложку SiO_2/Si с толщиной оксидного слоя 300 нм. Известно, что золото обладает сильным сродством к халькогенам, с которыми оно образует ковалентную связь. Схематически процесс получения тонких пленок слоистых полупроводников с большим латеральным размером показан на рис. 1. Терморезистивным методом золото напыляется на объемный кристалл WSe_2 , находящийся на скотче. Атомы

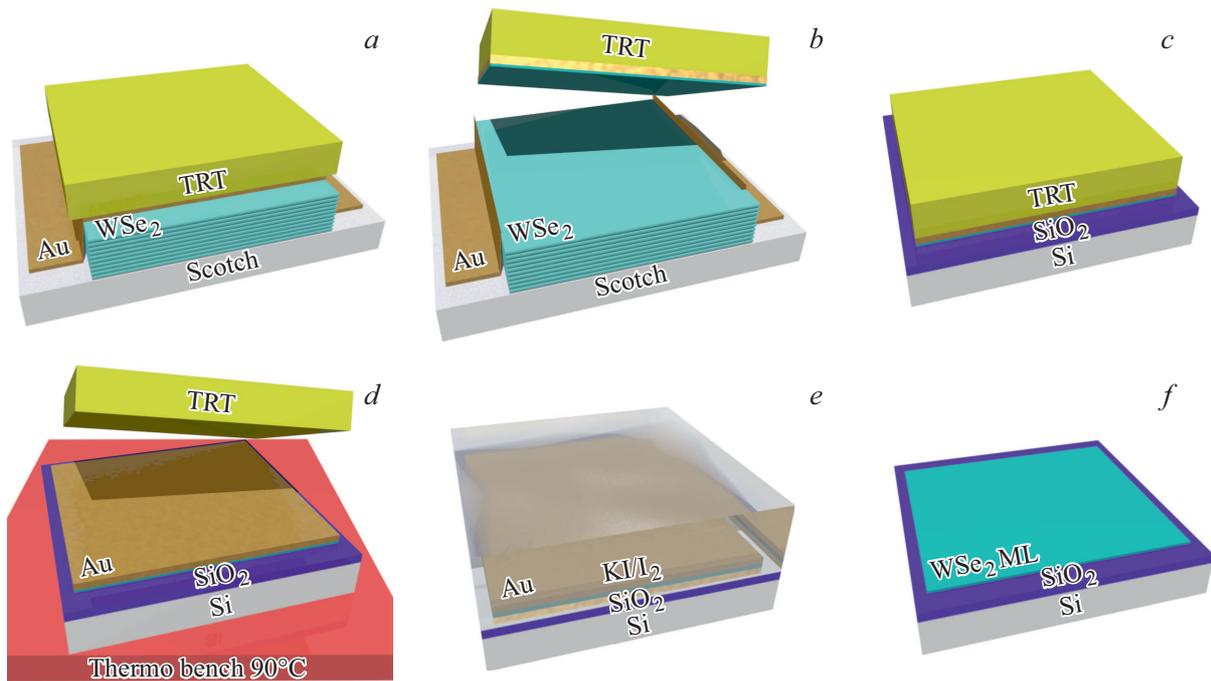


Рис. 1. Получение латерально больших монослоев слоистых полупроводников: *a* — объемный кристалл наносится на скотч, запыляется золотом и приводится в контакт с терморазъемной лентой; *b* — терморазъемная лента удаляется вместе с золотой пленкой и верхним слоем объемного кристалла; *c* — терморазъемная лента с монослоем переносится на целевую подложку; *d* — терморазъемная лента удаляется при помощи нагрева до 90°C на термостоле; *e* — золотая пленка стравливается в растворе KI/I_2 ; *f* — на последнем этапе происходит финальная очистка подложки с монослоем.

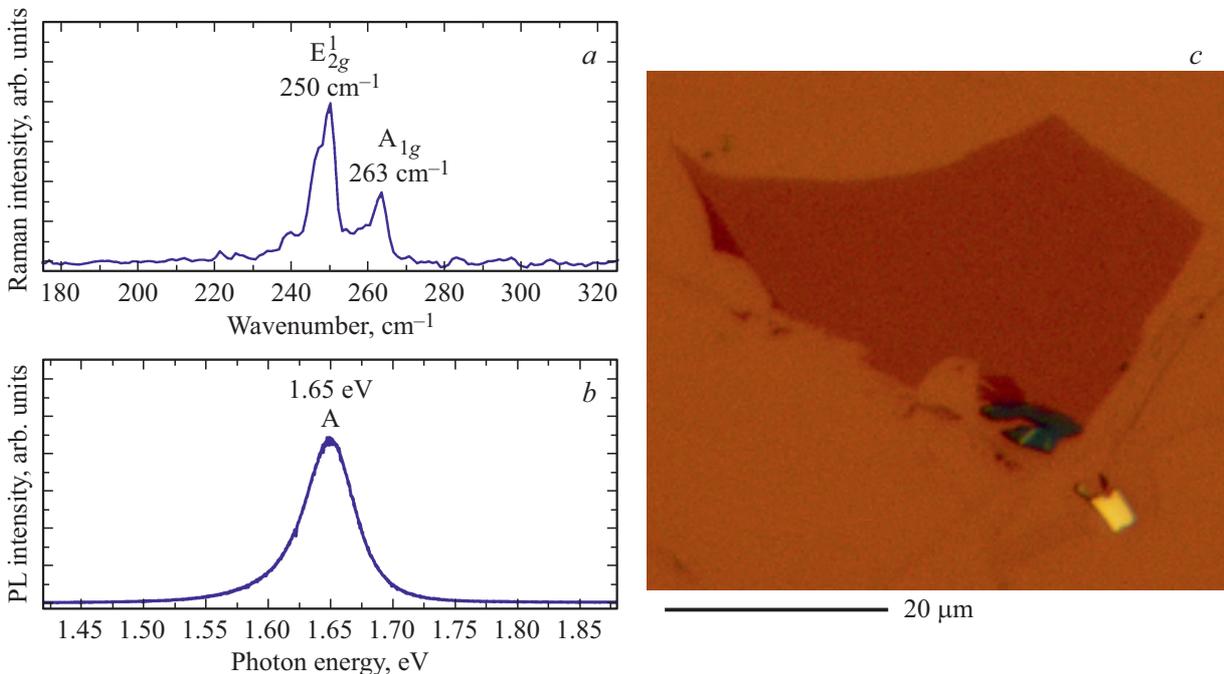


Рис. 2. *a* — спектр комбинационного рассеяния света при длине волны возбуждения 532 nm ; *b* — спектр фотолюминесценции при комнатной температуре; *c* — изображение полученного монослоя WSe_2 .

золота связываются с атомами халькогена самого верхнего слоя объемного кристалла. Взаимодействие между верхним слоем и золотом сильнее, чем взаимодействие

ван-дер-Ваальса с нижними слоями WSe_2 . Это позволяет избирательно отслаивать верхний слой с помощью терморазъемной ленты, которая затем переносится на

подложку SiO_2/Si . После этого терморазъемную ленту убирают при помощи нагрева до $90^\circ C$ на термостол, а подложка обрабатывается в кислородной плазме для удаления остатков ленты с поверхности. На следующем шаге золотая пленка травится с использованием иодида калия (KI). На последнем этапе производится очистка ацетоном, изопропиловым спиртом и дистиллированной водой для удаления остатков клея.

Относительно сильное связывание золота с самым верхним слоем WSe_2 увеличивает вероятность того, что кристалл расщепится именно в самом верхнем слое, и таким образом удастся получить монослой, размеры которого теоретически ограничиваются только исходным кристаллом. На рис. 2, *c* представлено изображение полученного монослоя WSe_2 в оптическом микроскопе. Размер слоя составляет приблизительно $\sim 20 \times 30$ мкм. Толщина слоя ~ 1 нм была подтверждена атомно-силовой микроскопией.

На рис. 2, *a* представлен спектр комбинационного рассеяния света полученного образца при комнатной температуре. В эксперименте по комбинационному рассеянию света были обнаружены два пика в районе 250 и 263 cm^{-1} . Из литературных данных [7] известно, что пик 250 cm^{-1} обусловлен фононной модой E_{2g}^1 , а пик при 263 cm^{-1} соответствует моде A_{1g} . Отсутствие сигнала в районе 310 cm^{-1} , связанного с колебательной модой B_{2g}^1 , подтверждает то, что полученный образец является монослоем. На спектре фотолюминесценции (рис. 2, *b*) при комнатной температуре имеется единственная линия с энергией фотона 1.65 эВ. Положение пика, а также его полуширина однозначно отождествляют его с А экситоном прямой зоны, являющегося основным состоянием в пленках WSe_2 толщиной в один монослой [8].

3. Низкотемпературная фотолюминесценция монослоя WSe_2

Для исследований низкотемпературной фотолюминесценции образец помещался в проточный гелиевый криостат Утрекс, позволяющий работать в диапазоне температур $5-300$ К. Оптическое возбуждение и сбор излучения образца осуществлялись по конфокальной схеме. Лазерное излучение фокусировалось на поверхности образца в пятно диаметром $2-3$ мкм при помощи микрообъектива, расположенного вместе с образцом в криостате. Для корректировки фокусировки лазерного пучка использовалась схема $4f$ -сканера. В качестве возбуждения использовался непрерывный лазер Cobolt Samba с длиной волны 532 нм. Излучение фотолюминесценции, комбинационное рассеяние света и микроотражения образца анализировались при помощи решеточного спектрометра Acton 2500 и регистрировались охлаждаемым ПЗС приемником PyLoN 100B.

На рис. 3 приведены спектры ФЛ трех монослоев WSe_2 , один из которых получен по технологии, описанной ранее в статье. Спектральные линии монослоев

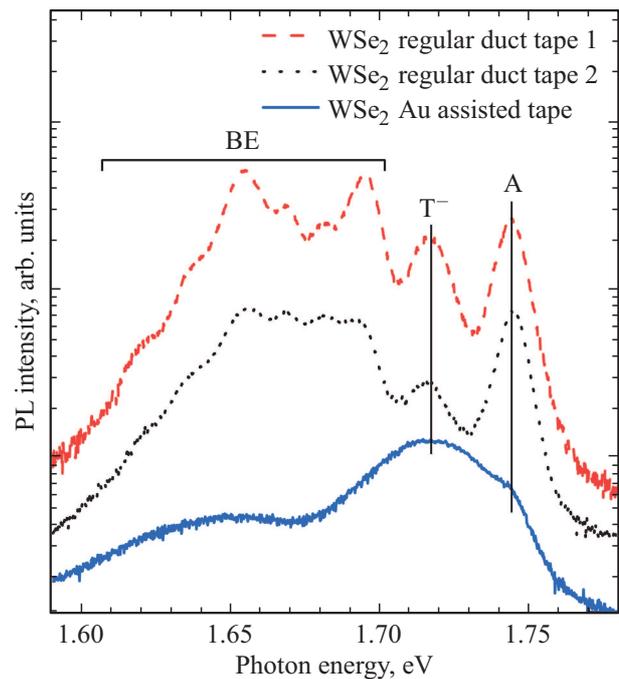


Рис. 3. Сравнение низкотемпературной (5 К) фотолюминесценции монослоев WSe_2 , полученных при помощи обычного скотча, и монослоя WSe_2 , изготовленного методом микромеханического слоения с использованием золота.

WSe_2 на SiO_2/Si с энергиями 1.745 и 1.715 эВ приписывают А-экситонам и отрицательно заряженным трионам T^- [9], а линии в области $1.6-1.7$ эВ — локализованным на дефектах состояниям [10] или многочастичным состояниям [11]. Видно, что спектральное положение линий излучения экситона и триона не претерпели существенных изменений. В то же время их ширина заметно увеличилась при использовании золота. В спектре пленки, полученной при помощи золота, доминирует полоса излучения триона, что указывает на увеличение плотности свободных электронов в ней. Соотношение интенсивности линий свободных и связанных экситонов слабо зависит от метода получения пленки, однако уширение линий локализованных состояний не позволяет теперь их разрешить.

Отношение спектров микроотражения, записанных при температуре 5 К, из областей SiO_2/Si подложки с WSe_2 монослоем и без него представлено на рис. 4, *a*. Данные спектры, иллюстрирующие малые изменения спектра отражения в области, содержащей монослой, наглядно демонстрируют появление резонансной особенности в районе $1.68-1.80$ эВ. Особенность вызвана резким изменением диэлектрической функции WSe_2 вблизи основного состояния светлого экситона [12]. Для ее последовательного анализа необходимо моделирование спектров отражения, тем не менее оценка спектрального положения основного экситонного резонанса может быть сделана исходя из положения „центра тяжести“ резонансной особенности. Как видно из рис. 4, *a*, он

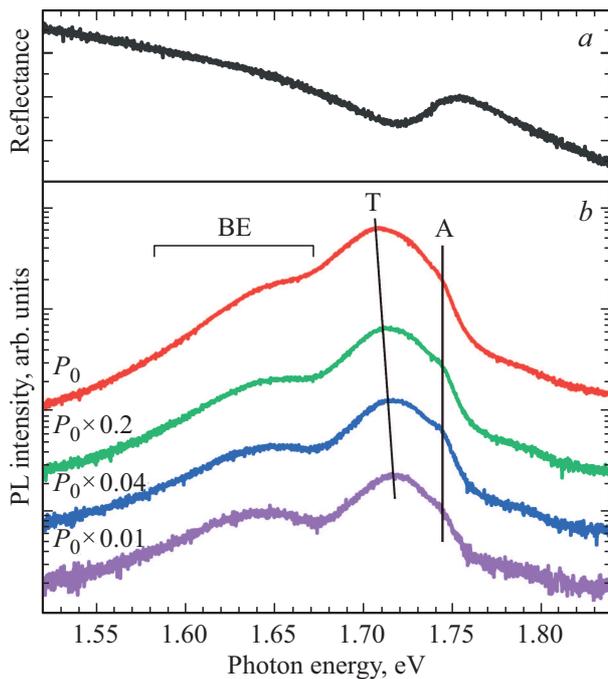


Рис. 4. *a* — спектр микроотражения монослоя WSe_2 ; *b* — зависимость спектров низкотемпературной (5 K) фотолюминесценции от плотности мощности лазерного возбуждения, $P_0 = 32 \text{ кВт/см}^2$.

расположен в районе $\sim 1.745 \text{ эВ}$, что соответствует А-линии в спектрах фотолюминесценции.

Таким образом, измерения спектров микроотражения от монослоя, полученного с использованием золота, подтверждают связь А-линии именно с основным (светлым) экситонным резонансом.

На рис. 4, *b* приведены зависимости спектров фотолюминесценции от плотности мощности возбуждения лазерным излучением с длиной волны 472 нм. Из рисунка хорошо видно, что структура спектра, включающая три основные линии, практически не меняется при изменении оптической накачки, по крайней мере на 2 порядка. Это означает, что отличия, наблюдаемые на рис. 3, не являются артефактом, вызванным разной плотностью мощности возбуждения и (или) изменением темпа безызлучательной рекомбинации.

С увеличением плотности мощности возбуждения интенсивность полос растет сверхлинейно по закону $\sim P^{1.2}$. Для монослоев WSe_2 сверхлинейный рост интенсивности экситонной люминесценции при низких температурах обычно объясняется необходимостью заселения светлых экситонных состояний оже-процессами. Так как для оже-процессов необходимо взаимодействие трех и более неравновесных носителей, их скорость резко возрастает с увеличением плотности мощности возбуждения. Тем не менее для нелегированного (собственного) WSe_2 , в котором определяющую роль играют экситонные состояния, данная зависимость должна быть близка к квадратичной. Сверхлинейная зависимость со степенным показателем ~ 1.2 указывает

на то, что основные оже-процессы, заселяющие светлые экситонные состояния, определяются столкновениями с участием экситонов и неравновесных носителей. Причем концентрация последних заметно выше концентрации экситонов, генерируемых оптическим возбуждением. Данная особенность монослоя, полученного с использованием золота, подтверждает наличие в нем заметной концентрации носителей одного знака. Так как наиболее яркой линией в спектрах излучения является T^- -трион, данными носителями являются электроны.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 3, 4, свидетельствуют о увеличении неоднородности пленки, сопровождающейся ростом поверхностной плотности в ней электронов проводимости. Известно, что вакансии халькогенов в пленках ДХМ являются основным дефектом, приводящем к *n*-типу проводимости [13]. Кроме того, эти дефекты являются центрами адсорбции кислорода и воды из атмосферы, что с течением времени будет приводить к изменению диэлектрического окружения пленки вблизи вакансий. Поэтому обнаруженные отличия между спектрами люминесценции монослоев, полученных по стандартной технологии и с использованием золота, следует предварительно приписать повышению плотности вакансий Se.

4. Заключение

Таким образом, при помощи микромеханического слоения с использованием золотой пленки получен атомарно тонкий слой WSe_2 с латеральным размером $\sim 20 \times 30 \text{ мкм}$. Слой охарактеризован с помощью оптической контрастной микроскопии, измерений спектров комбинационного рассеяния света, отражения и низкотемпературной фотолюминесценции. Показано, что при комнатной температуре оптические свойства не отличаются от таковых для монослоев WSe_2 , полученных стандартным методом механического слоения. При гелиевых температурах в спектрах фотолюминесценции полученного слоя доминирует широкая полоса с максимумом 1.715 эВ, которая связана с излучательной рекомбинацией отрицательно заряженных трионов. На ее коротковолновом и длинноволновом крыльях регистрируются менее интенсивные линии излучения, связанные с рекомбинацией, соответственно, свободных ($\sim 1.745 \text{ эВ}$) и связанных (1.65 эВ) экситонов. Несмотря на типичные положения основных линий, их относительные интенсивности и ширины радикально отличаются от таковых для монослоев WSe_2 полученных стандартным методом из того же исходного материала. Обнаруженные отличия указывают на то, что механическое слоение с использованием золота способствует увеличению роли структурного беспорядка и дополнительной инжекции электронов, по-видимому, за счет генерации вакансий халькогенов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90215.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Chaves, J.G. Azadani, H. Alsalman, D.R. da Costa, R. Frisenda, A.J. Chaves, S.H. Song, Y.D. Kim, D. He, J. Zhou, A. Castellanos-Gomez, F.M. Peeters, Zheng Liu, C.L. Hinkle, Sang Hyun Oh, Peide D. Ye, S.J. Koester, Young Hee Lee, Ph. Avouris, Xinran Wang. *npj 2D Mater. Appl.*, **4**(1), 29 (2020).
- [2] D. Waters, Y. Nie, F. Lütpke, Y. Pan, S. Fölsch, Y.-C. Lin, B. Jariwala, K. Zhang, C. Wang, H. Lv, K. Cho, D. Xiao, J.A. Robinson, R.M. Feenstra. *ACS Nano*, **14**(6), 7564 (2020).
- [3] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz. *Phys. Rev. Lett.*, **105**(13), 136805 (2010).
- [4] W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P.-H. Tan, G. Eda. *ACS Nano*, **7**(1), 791 (2013).
- [5] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science*, **306**(5696), 666 (2004).
- [6] Z. Lin, A. McCreary, N. Briggs, S. Subramanian, K. Zhang, Y. Sun, X. Li, N. J. Borys, H. Yuan, S.K. Fullerton-Shirey, A. Chernikov, H. Zhao, St. McDonnell, A.M. Lindenberg, K.Xiao, B.J. Le Roy, M. Drndic, J. CM Hwang, J. Park, M. Chhowalla, R.E. Schaak, A. Javey, M.C. Hersam, J. Robinson, M. Terrones. *2D Materials*, **3**(4), 042001 (2016).
- [7] X. Luo, Y. Zhao, J. Zhang, M. Toh, C. Kloc, Q. Xiong, S.Y. Quek. *Phys. Rev. B*, **88**(19), 195313 (2013).
- [8] W. Zhao, R.M. Ribeiro, M. Toh, A. Carvalho, C. Kloc, A.H. Castro Neto, G. Eda. *Nano Lett.*, **13**(11), 5627 (2013).
- [9] G. Wang, L. Bouet, D. Lagarde, M. Vidal, A. Balocchi, T. Amand, X. Marie, B. Urbaszek. *Phys. Rev. B*, **90**(7), 075413 (2014).
- [10] S. Tongay, J. Suh, C. Ataca, W. Fan, A. Luce, J.S. Kang, J. Liu, C. Ko, R. Raghunathanan, J. Zhou, F. Ogletree, J. Li, J.C. Grossman, J. Wu. *Sci. Rept.*, **3**(1), 2657 (2013).
- [11] Y. You, X.-X. Zhang, T.C. Berkelbach, M.S. Hybertsen, D.R. Reichman, T.F. Heinz. *Nature Physics*, **11**(6), 477 (2015).
- [12] A. Arora, M. Koperski, K. Nogajewski, J. Marcus, C. Faugeras, M. Potemski. *Nanoscale*, **7**(23), 10421 (2015).
- [13] W. Zhou, X. Zou, S. Najmazi, Z. Liu, Y. Shi, J. Kong, J. Lou, P.M. Ajayan, B.I. Yakobson, J.-C. Idrobo. *Nano Lett.*, **13**(6), 2615 (2013).

Low-temperature photoluminescence of WSe_2 monolayer obtained by gold-assisted exfoliation

S.N. Nikolaev, V.S. Bagaev, M.A. Chernopitskii, I.I. Usmanov, E.E. Onishchenko, A.A. Deeva, V.S. Krivobok

Lebedev Physical Institute
of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract We studied the optical properties of an atomically thin WSe_2 film obtained by gold-assisted mechanical exfoliation. Raman scattering spectra, low-temperature photoluminescence, and micro-reflection from large-scale monolayer are investigated. At room temperature, the optical properties of such a film reproduce the properties of WSe_2 monolayers obtained by regular mechanical exfoliation. It is shown that at low temperatures, the radiation spectra of the resulting film are determined by standard mechanisms of radiative recombination involving free excitons, bound excitons, and trions. However, in contrast to room temperatures, there is a significant difference in the spectral width and intensity of the lines compared to monolayers WSe_2 , obtained regular way from the same source material. The differences found, demonstrating a significant increase in background doping and structural disorder when using gold-assisted exfoliation, may be meaningful for a number of optoelectronic applications of atomically thin WSe_2 films.