

09

## Оптическая диагностика монослоев $WSe_2$

© К.А. Брехов, К.А. Гришунин, Н.А. Ильин, А.П. Шестакова,  
С.Д. Лавров, Е.Д. Мишина

Московский технологический университет (МИРЭА)  
E-mail: brekhov\_ka@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 июля 2017 г.

Представлены результаты исследования пленки  $WSe_2$  методом генерации второй гармоники при комнатной температуре в диапазоне длин волн излучения накачки 1200–1420 нм. Предварительные исследования методами фотолюминесцентной и атомно-силовой микроскопии показали, что пленка состоит из протяженных микрокристаллитов, а ее толщина составляет порядка 1 нм, т.е. соответствует толщине одного монослоя. Спектральная зависимость интенсивности генерации второй оптической гармоники позволила определить наличие в спектре  $1s$  (В)-экситона с энергией 1.95 eV.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.24.45340.16956

Открытие графена послужило толчком к возникновению большого интереса к слоистым материалам. При понижении размерности такие материалы приобретают новые свойства, значительно отличающиеся от свойств их трехмерных аналогов. С момента открытия графен рассматривается как альтернативный кремнию функциональный материал благодаря высокой подвижности заряда [1] и значительной механической прочности. Однако из-за отсутствия в графене запрещенной зоны его применение в устройствах нанoeлектроники ограничено. Почти сразу после открытия графена значительные усилия были направлены на исследования других двумерных слоистых кристаллов, обладающих запрещенной зоной. Примером таких материалов являются дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) [2]. Отличительной чертой двумерных ДПМ является увеличение ширины запрещенной зоны при уменьшении количества атомных слоев из-за эффекта размерного квантования, что приводит к переходу от непрямозонного полупроводника в объемных структурах к прямозонному в однослойных [3,4]. Многочисленные исследования показывают огромный потенциал применения моноатомных слоев ДПМ при формировании функциональных элементов и устройств

оптоэлектроники, наноэлектроники и спинтроники. Однако для этого требуется всестороннее тщательное изучение их свойств.

Оптические микроскопические методы играют важную роль в характеристике двумерных ДПМ в силу уникальных оптических свойств этих материалов.

Характеристики фотолюминесценции косвенно могут служить мерой толщины слоя. При комнатной температуре в спектрах фотолюминесценции двумерных ДПМ наблюдаются экситонные линии, причем наибольшая интенсивность этих линий соответствует монослоям, затем она уменьшается на несколько порядков уже при увеличении числа слоев до 5 [5–7]. Так, например, в работах [8,9] было обнаружено усиление квантового выхода фотолюминесценции в монокатомных слоях ДПМ более чем в  $10^4$  раз по сравнению с таковым для их объемных аналогов. Методика люминесцентной микроскопии позволяет исследовать большие площади образца за более короткие сроки, чем методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), однако она не может однозначно определить наличие отдельного монослоя из-за возможности расслоения верхней части объемного образца.

Лазерное излучение в тонких монослойных пленках дихалькогенидов возбуждает ряд экситонных состояний при облучении образцов фотонами с энергией больше ширины запрещенной зоны. Возбуждению этих экситонов напрямую соответствуют узкие линии в спектре фотолюминесценции монослоев ДПМ. Если энергия экситона совпадает с удвоенной энергией фотона накачки, то процесс генерации второй гармоники (ГВГ) является резонансным. В спектре ГВГ могут проявиться дополнительные переходы, к которым фотолюминесценция не чувствительна в силу правил отбора. Эта особенность делает ГВГ эффективной методикой для исследования монослоев ДПМ.

В настоящей работе представлены результаты оптической диагностики монослоев  $WSe_2$ , полученных методом химического осаждения из газовой фазы на подложке  $Si/SiO_2$ , с помощью люминесцентной, атомно-силовой микроскопии и генерации второй оптической гармоники.

Для исследования фотолюминесценции монослойных пленок  $WSe_2$  использовалось излучение непрерывного твердотельного лазера с длиной волны 532 nm.

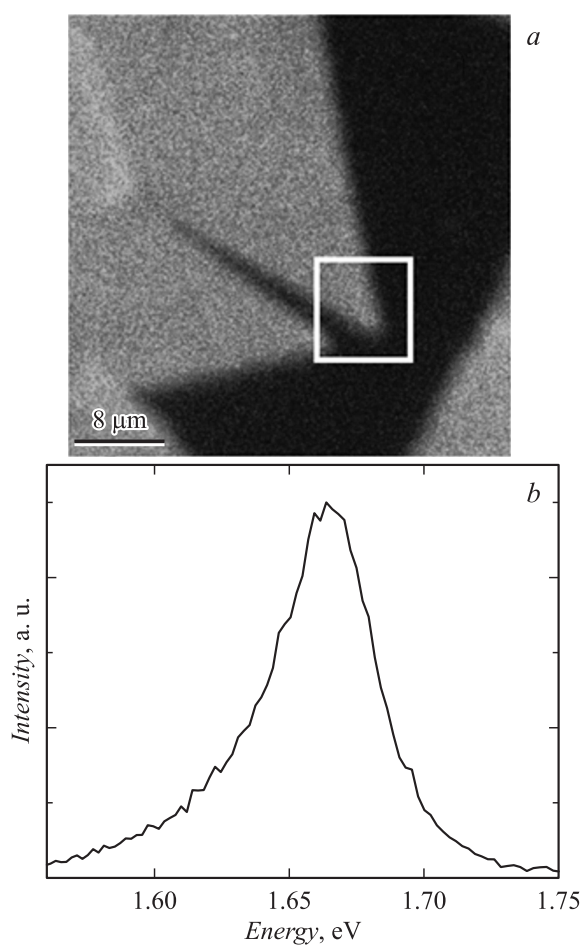
Лазерное излучение направлялось в сканирующий конфокальный оптический микроскоп Alpha300s+ производства „WITec“, модифицированный для использования с фемтосекундным лазером. Возбуждающее излучение фокусировалось на исследуемых образцах с помощью

ахроматического объектива с числовой апертурой 0.75. Исследуемые образцы фиксировались на сканирующем пьезостолке микроскопа, позволявшем перемещать их в пространстве. Оптическое излучение, отраженное и сформированное исследуемым образцом, собиралось объективом в обратном направлении, где с помощью NOTCH-фильтров отсекалось излучение накачки. Данные фильтры позволяют выделить из оптического спектра только необходимый в ходе эксперимента оптический сигнал. Далее оптическое излучение через многомодовое оптическое волокно, выполняющее роль диафрагмы, направлялось в фотоэлектронный умножитель (ФЭУ).

Для проведения экспериментов по генерации второй оптической гармоники используются импульсные лазеры, длительность импульса которых определяет спектральное разрешение методики. В настоящей работе для проведения спектральных исследований интенсивности ГВГ монослойной пленкой  $WSe_2$  использовалась установка, в которой источником излучения служила система производства ООО „Авеста-Проект“, состоящая из титан-сапфирового лазера, регенеративного усилителя и оптического параметрического усилителя. Излучение титан-сапфирового лазера имело следующие параметры: длина волны 800 nm, частота повторения импульсов 80 MHz, длительность импульсов 35 fs. Затем излучение заводилось в регенеративный усилитель, где усиливалось и на выходе имело частоту повторения импульсов 3 kHz. Далее излучение заводилось в оптический параметрический усилитель, который при данной длине волны накачки на выходе обеспечивает излучение в диапазоне 1200–2400 nm. Для выделения необходимой длины волны из спектра излучения образца использовался решетчатый монохроматор МДР. В качестве приемника сигнала использовался ФЭУ.

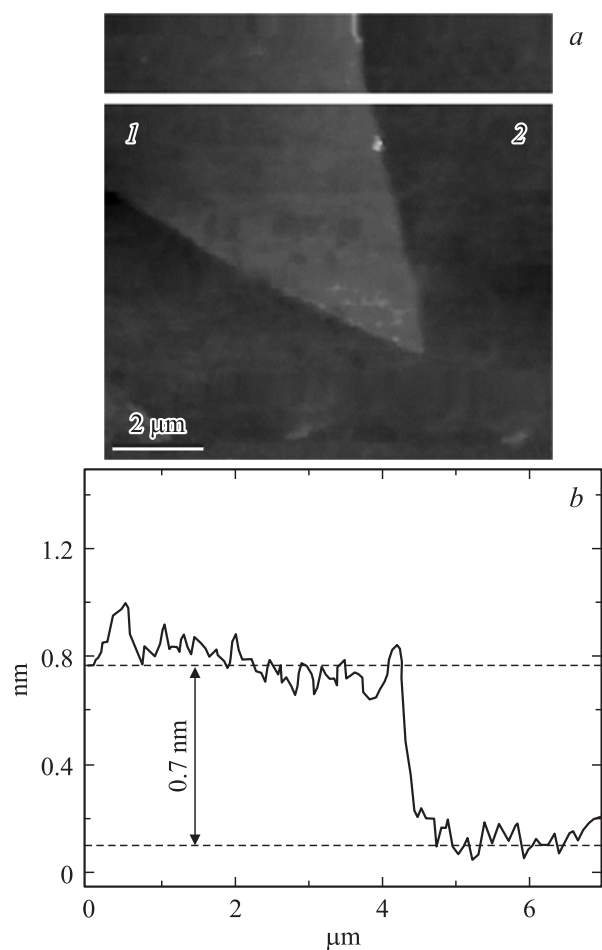
На рис. 1, *a* представлено изображение монослойной пленки  $WSe_2$  на подложке Si/SiO<sub>2</sub>, полученное методом фотолюминесцентной микроскопии на длине волны 750 nm с использованием подхода, предложенного в работе [10]. На изображении отчетливо видны темная и светлая области. Светлая область, где интенсивность генерации фотолюминесценции высокая, соответствует пленке  $WSe_2$ , спектр которой представлен на рис. 1, *b*. Темная область означает отсутствие сигнала фотолюминесценции и отвечает подложке.

Выделенная на рис. 1, *a* область исследована более детально методом АСМ для подтверждения монослойной толщины исследуемой пленки. Топография поверхности, полученная методом АСМ, показана



**Рис. 1.** *a* — изображение монослойной пленки  $WSe_2$ , полученное методом люминесцентной микроскопии на длине волны 750 nm; *b* — спектр фотолюминесценции, полученный от пленки при возбуждении излучением с длиной волны 532 nm.

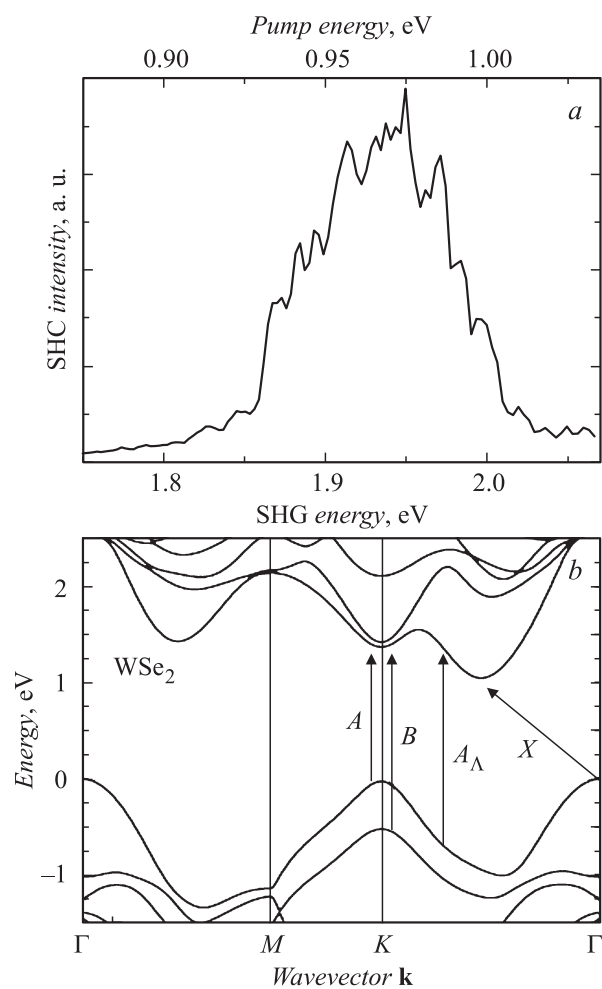
на рис. 2, *a*. На рис. 2, *b* представлено сечение по линии 1–2, приведенной на рис. 2, *a*. Видно, что толщина исследуемого слоя  $WSe_2$  составляет 0.7 nm, что хорошо согласуется с литературными данны-



**Рис. 2.** *a* — топография поверхности пленки  $\text{WSe}_2$ , полученная методом АСМ; *b* — сечение по линии 1–2.

ми [11]. Таким образом, методом АСМ подтверждено, что исследуемая пленка  $\text{WSe}_2$  действительно является монослойной.

На рис. 3, *a* приведена спектральная зависимость интенсивности генерации второй оптической гармоники монослойной пленки  $\text{WSe}_2$



**Рис. 3.** *a* — спектральная зависимость интенсивности ГВГ при комнатной температуре; *b* — энергетическая диаграмма экситонных уровней  $WSe_2$  [12].

с толщиной слоя 1 nm в диапазоне длин волн излучения накачки 1200–1420 nm. Видно, что в спектре наблюдается значительное усиление сигнала ГВГ в области 1.82–2.02 eV. Это усиление становится

двадцатикратным при энергии фотона ГВГ 1.95 eV. На рис. 3, *b* показана энергетическая диаграмма экситонных уровней WSe<sub>2</sub> из работы [12]. Согласно этой диаграмме, усиление интенсивности ГВГ при энергии фотона 1.95 eV соответствует 1s(B)-экситону, что согласуется с литературными данными [13].

Таким образом, в работе исследована пленка ДПМ WSe<sub>2</sub>, полученная методом химического осаждения из газовой фазы. Методами люминесцентной и атомно-силовой микроскопии установлено, что пленка WSe<sub>2</sub> состоит из протяженных микрокристаллитов, а ее толщина составляет порядка 1 nm, т.е. соответствует толщине одного монослоя. Спектральная зависимость интенсивности генерации второй оптической гармоники при комнатной температуре демонстрирует двадцатикратное усиление сигнала с энергией фотонов 1.95 eV, что соответствует 1s(B)-экситону.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант 14.Z50.31.0034, госзадание 3.7500.2017/9.10).

## Список литературы

- [1] Bolotin K.I., Sikes K.J., Jiang Z. et al. // Solid State Commun. 2008. V. 146. Iss. 9-10. P. 351.
- [2] Lee H.S., Min S.-W., Chang Y.-G. et al. // Nano Lett. 2012. V. 12. N 7. P. 3695.
- [3] Mak K.F., Lee C., Hone J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. Iss. 13. P. 136805.
- [4] Mak K.F., He K., Shan J. et al. // Nature Nanotechnol. 2012. V. 7. N 8. P. 494.
- [5] Splendiani A., Sun L., Zhang Y. et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. N 4. P. 1271.
- [6] Gutiérrez H.R., Perea-Lopez N., Elias A.L. et al. // Nano Lett. 2013. V. 13. N 8. P. 3447.
- [7] Dumcenco D., Ovchinnikov D., Marinov K. et al. // ACS Nano. 2015. V. 9. N 4. P. 4611.
- [8] Zeng H., Cui X., Novoselov K.S. et al. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. N 9. P. 2629.
- [9] Zhao W., Ghorannevis Z., Chu L. et al. // ACS Nano. 2013. V. 7. № 1. P. 791.
- [10] Xie L.M. // Nanoscale. 2015. V. 7. Iss. 44. P. 18392.
- [11] Clark G., Wu S., Rivera P. et al. // APL Mater. 2014. V. 2. Iss. 10. P. 101101.
- [12] Dybafa F., Polak M.P., Kopaczek J. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 26663.
- [13] Li Y., Chernikov A., Zhang X. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. Iss. 20. P. 205422.