

08

Спектроскопия ван-дер-ваальсовых структур на основе дихалькогенида переходного металла WS_2

© Д.Д. Белова^{1,2}, Т.Э. Зедоми¹, Л.В. Котова^{1,2}, В.П. Кочерешко¹¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия² Балтийский государственный технический университет „ВОЕНМЕХ“ им. Д.Ф. Устинова, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kotova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 13 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 3 апреля 2025 г.

Принято к публикации 8 апреля 2025 г.

Исследованы спектры низкотемпературной фотолюминесценции и отражения света от тонких слоев (вплоть до монослоев) WS_2 на подложках из окисленного кремния. В спектрах отражения наблюдалась богатая интерференционная структура. Путем сравнения спектров отражения от подложки SiO_2/Si и от WS_2 по известному показателю преломления света определены толщины этих слоев. Установлено, что большая часть линий в спектрах отражения связана со слоем Si/SiO_2 . В спектрах фотолюминесценции и спектрах отражения от WS_2 наблюдалась серия линий, которые ранее приписывались основному и возбужденным состояниям экситона. Установлено, что эти линии связаны с интерференцией света вблизи экситонного резонанса в WS_2 на энергии 2.15 eV.

Ключевые слова: спектроскопия, дихалькогениды переходных металлов, экситоны.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.13.60704.20224

В основе реализации новых технологий микроэлектроники лежит изучение и выявление фундаментальных свойств перспективных материалов, особенно материалов с пониженной размерностью. В классических компьютерах используется кремневая элементная база, прогресс которой в настоящее время подходит к своему технологическому и физическому завершению. Одним из наиболее перспективных направлений развития современной электроники является переход к оптическим компонентам.

Как показывают многочисленные исследования, частота переключения оптических элементов будет на два-три порядка выше, чем у кремниевых, при тех же энергетических затратах [1]. Создание и исследование новых материалов, в частности низкоразмерных систем, с возможностью управления их оптическими и электронными свойствами оптическими методами является одной из приоритетных задач современной нанофотоники и нанoeлектроники. Особый интерес представляют полупроводниковые нанокристаллы различной формы и размерности. Помимо таких хорошо изученных нульмерных полупроводниковых структур, как квантовые точки различной морфологии и состава [2,3], в настоящее время активно исследуется новый тип полупроводниковых наноструктур — двумерные слои дихалькогенидов переходных металлов [4,5].

Характерными особенностями таких наносистем являются возможность перестройки их оптических резонансов, высокая энергия связи экситонов, а также возможность эффективной перекачки энергии между резонансами [6–8].

В последние годы активно исследовались ван-дер-ваальсовы гетероструктуры [9], представляющие

собой комбинацию различных 2D-кристаллов дихалькогенидов переходных металлов [10,11] и ряда других материалов [12]. Гомоструктуры на основе одного и того же материала начали привлекать все большее внимание исследователей в настоящее время. В случае традиционных полупроводников они формируются из слоев, которые имеют одинаковую зонную структуру, но различаются легированием. В отличие от них 2D-кристаллы дают еще одну возможность: создание гомоструктур из фрагментов, содержащих различное число монослоев, поскольку их зонная структура радикально изменяется при переходе от монослоя к объемному материалу или при повороте слоев относительно друг друга.

В настоящей работе исследованы ван-дер-ваальсовы гомоструктуры, состоящие из объемного кристалла и нескольких обособленных слоев атомарной толщины на его поверхности. Структуры формировались методом отслаивания (экслоиацией) чешуек из высококачественных кристаллов WS_2 , который применялся в работе по исследованию образцов на основе MoS_2 [13]. Из-за слабой связи между слоями при механической эксфолиации верхние слои могли немного отслоиться от нижележащих. В результате межслоевое расстояние для верхних слоев могло оказаться больше, чем в объемном WS_2 (рис. 1).

Экспериментально исследовались спектры отражения и фотолюминесценции (ФЛ) от ван-дер-ваальсовых структур, содержащих один или несколько монослоев WS_2 . Структуры помещались на подложке из кремния толщиной порядка 0.5–1 мкм, поверхность которой была подвергнута окислению для получения слоя SiO_2 . Для возбуждения ФЛ использовался лазер с длиной волны 530 нм. Источником света при регистрации спектров от-

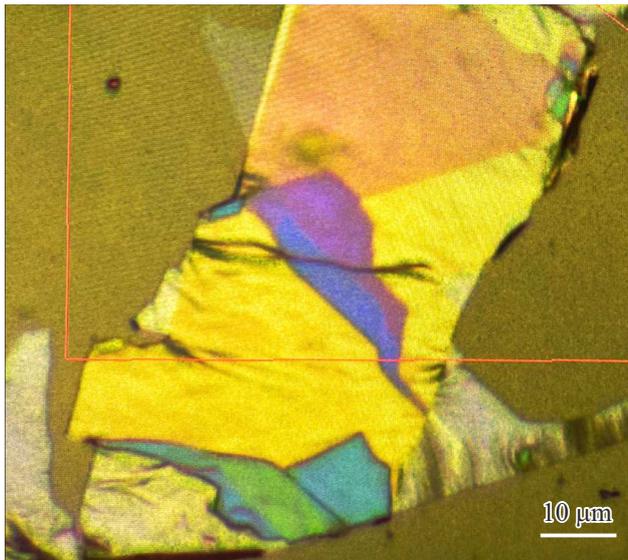


Рис. 1. Фотография поверхности образца мультислоев WS_2 на подложке из окисленного кремния. Разные цвета соответствуют разным толщинам слоев (сине-фиолетовые слои более тонкие, чем желто-оранжевые). Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

ражения служила галогенная лампа. Спектры микро-ФЛ и спектры отражения снимались при $T = 10$ К с помощью конфокального микроскопа с пространственным разрешением порядка $1 \mu m$, диспергировались в спектрометре с фокусным расстоянием $0.5 m$ и регистрировались CCD-камерой. Ширина входной щели спектрометра составляла $0.1 mm$.

На рис. 2, *a* представлен спектр ФЛ в области прямого экситонного перехода от образца, содержащего

несколько моноатомных слоев WS_2 при плотности возбуждения $6 W/cm^2$. В спектре видна широкая полоса ФЛ (шириной $400 meV$) с максимумом при энергии порядка $1.95 eV$ (штриховая линия). Эта полоса промодулирована набором более узких линий. На длинноволновом краю этой полосы, при энергии $1.9 eV$, наблюдается глубокий минимум сигнала ФЛ, доходящий почти до нуля. Выше этого минимума наблюдается серия узких сбегающихся линий. В работе [13] основной пик при $1.9 eV$ связывали с поглощением света в основном состоянии экситона, а линии, находящиеся выше по энергии, приписывались возбужденным („ридберговским“ [14]) состояниям экситона в монослое WS_2 . В настоящей работе мы подвергаем сомнению такую интерпретацию. Анализ энергетического положения этих линий показывает, что оно зависит от номера линии n как $E_0 - \beta/\sqrt{n}$, где E_0 — энергия, к которой сбегаются эти линии, β — некоторый коэффициент. Если связывать набор провалов в спектре ФЛ с экситонным поглощением света приповерхностными слоями WS_2 , а саму полосу ФЛ с экситонным излучением из нижележащего объемного WS_2 (как в [15]), то коэффициент экситонного поглощения света на энергии $1.9 eV$ должен составлять $\alpha \approx 10^7 - 10^8 cm^{-1}$. Это на три-четыре порядка превышает типичные величины коэффициента экситонного поглощения света в полупроводниках.

В спектрах отражения также наблюдается богатая интерференционная структура из узких линий отражения (рис. 2, *b*). В спектре можно выделить три группы линий.

1. В области от 1.89 до $1.975 eV$ наблюдается набор разбегающихся интерференционных линий. Энергетическое положение этих линий растет пропорционально квадрату номера линии: $\propto n^2$ (рис. 3, *a*). Амплитуда этих линий также растет с ростом номера.

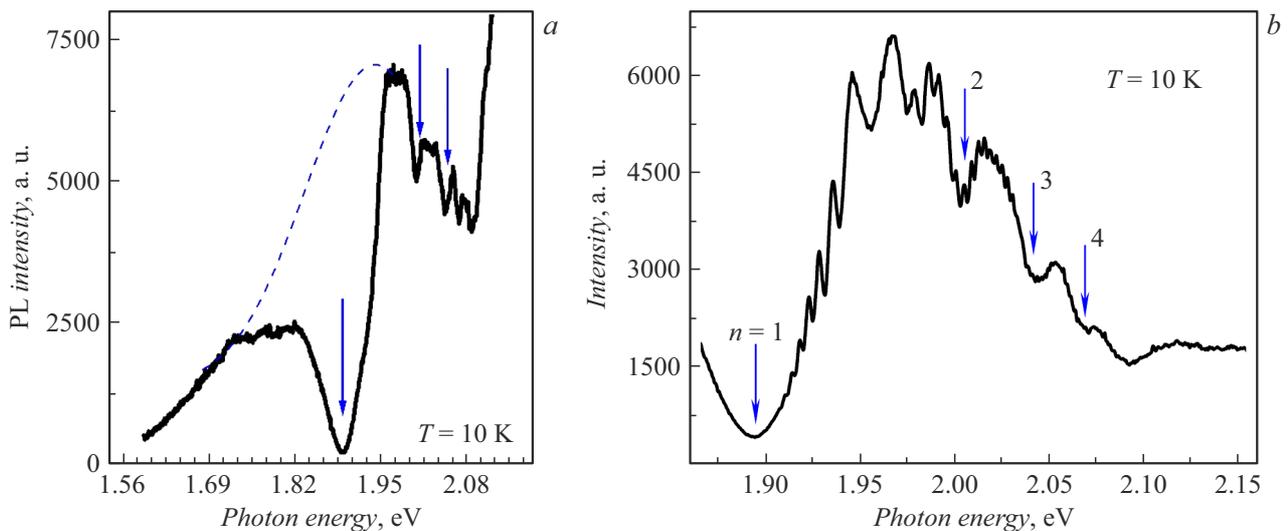


Рис. 2. *a* — спектр фотолуминесценции в области прямых экситонных переходов мультислоев WS_2 на подложке из окисленного кремния. Штриховой линией показана огибающая сигнала ФЛ, промодулированная интерференцией. Стрелками отмечены интерференционные особенности в WS_2 . *b* — спектры отражения в области $1.7 - 2.2 eV$, измеренные при температуре $10 K$, при нормальном падении света от подложки из окисленного кремния. Стрелками отмечены интерференционные особенности.

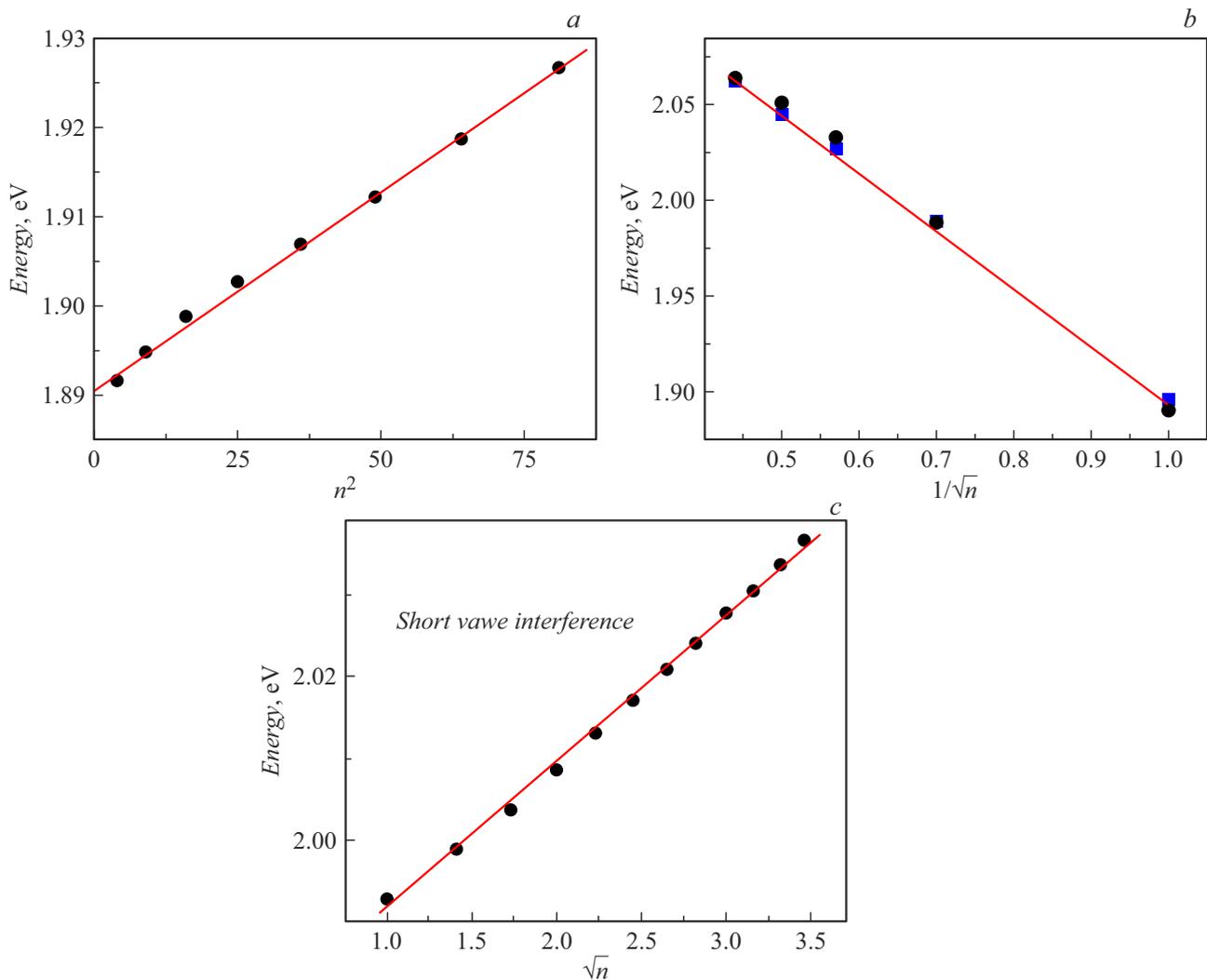


Рис. 3. *a* — зависимость энергетического положения линий в области 1.89–1.93 eV в спектре отражения WS_2 на подложке Si/SiO_2 от квадрата номера уровня. *b* — энергетическое положение линий „ридберговских экситонов“ как функция номера уровня. Кружки — данные, полученные из спектра фотолюминесценции, квадраты — из спектра отражения. *c* — зависимость энергетического положения линий в области 1.99–2.04 eV в спектре отражения WS_2 на подложке Si/SiO_2 от квадратного корня из номера уровня.

2. В области от 1.975 до 2.10 eV наблюдается слабо сбегающаяся интерференционная структура, совпадающая со структурой сбегающихся линий в спектре ФЛ. Энергетическое положение этих линий пропорционально $E_0 - \beta/\sqrt{n}$, $E_0 = 2.15$ eV (рис. 3, *b*). Амплитуда этих линий падает.

3. Мелкомасштабная структура в области энергий от 1.975 до 2.025 eV модулирует интерференционную структуру, указанную в предыдущем пункте рис. 3, *c*).

Были также измерены спектры отражения непосредственно от окисленной кремниевой подложки (рис. 2, *b*). Оказалось, что энергетическое положение некоторых интерференционных особенностей спектра отражения от подложки совпадает с энергетическим положением особенностей от самого образца WS_2 . Однако (рис. 4) они имеют противоположные фазы (максимумы соответствуют минимумам, и наоборот).

Очевидно, что линии в спектре отражения в области 1.89–1.975 eV имеют интерференционную природу. Особенно выделяется провал интенсивности почти до нуля на энергии 1.890 eV. Столь глубокий провал сигнала отражения можно объяснить только явлением интерференции при слабом поглощении или даже при его отсутствии. Этот провал отсутствует в спектре отражения от подложки, при этом все остальные, более узкие линии в спектрах от образца WS_2 и от подложки, совпадают по энергии (рис. 4). Мы связываем максимумы отражения на энергиях 1.899 eV ($n = 1$), 1.989 eV ($n = 2$), 2.003 eV ($n = 3$), 2.045 eV ($n = 4$), 2.069 eV ($n = 5$) с интерференцией света в слоях WS_2 . Значительная амплитуда этих линий указывает на слабое поглощение WS_2 в данной спектральной области. Диэлектрическая проницаемость WS_2 в этой спектральной области равна $\epsilon \approx 13$ [16–18]. Энергетическое положение указанных линий позволяет

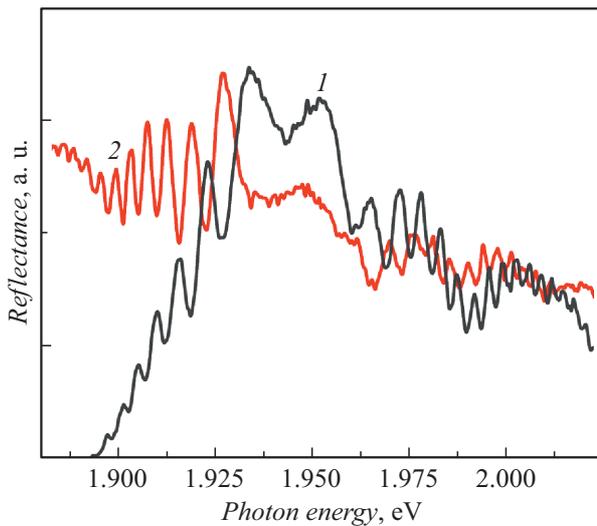


Рис. 4. Сравнение спектров отражения от образца (1) и от подложки (2).

определить эффективную толщину слоя WS_2 , равную $\times 0.34 \mu\text{m}$.

Интерференционная картина в спектрах отражения подложки также позволяет оценить толщину Si/SiO_2 . Выбрав показатель преломления света равным $n = 1.7$, можно оценить, что толщина слоя SiO_2 равна примерно 300 nm . Обращает на себя внимание, что максимумы в спектре отражения от слоев WS_2 совпадают с минимумами в спектре отражения от подложки SiO_2/Si (рис. 4). Такое поведение прямо указывает на то, что эта интерференция относится именно к слою SiO_2/Si . Действительно, показатель преломления света WS_2 больше показателя преломления света SiO_2 , но показатель преломления света SiO_2 больше показателя преломления света в вакууме. В результате при отражении света на границе SiO_2-WS_2 и на границе SiO_2 -вакуум фаза отраженного света имеет противоположные знаки. Последующее прохождение света через слой WS_2 не меняет это соотношение.

Удивление вызывают особенности в спектре ФЛ и отражения в области $1.89-2.10 \text{ eV}$. Очевидно, эти линии связаны с интерференцией света и не могут принадлежать возбужденным состояниям экситона в монослоях WS_2 . Характер зависимости указывает на то, что данная интерференционная структура „сбегается“ к некоторой резонансной энергии $E_0 \approx 2.15 \text{ eV}$. Эта энергия соответствует энергии прямого экситона в слое WS_2 [19]. Мы считаем, что широкая полоса ФЛ в области $1.6-2.1 \text{ eV}$ с максимумом при 2 eV (штриховая линия на рис. 2, а) принадлежит излучению из пористого кремния. Пористый кремний получается из обычного кремния при его окислении, как подробно описано в [20]. Таким образом, в подложке под слоем SiO_2 при его окислении должен образоваться слой пористого Si . При прохождении этого излучения через слой WS_2 имеет место интерференция света, сбегаящаяся к резонансной энергии экситона в

указанном слое. С ростом энергии затухание этой волны растет, и амплитуда линий падает.

Таким образом, исследованы спектры фотolumинесценции и отражения света от тонких слоев (вплоть до монослоев) WS_2 на подложках из окисленного кремния. В спектрах отражения наблюдалась богатая интерференционная структура. Путем сравнения спектров отражения от подложки SiO_2/Si и от WS_2 измерены толщины этих слоев. Установлено, что большая часть линий в спектрах отражения связана со слоем SiO_2 . В спектрах фотolumинесценции и спектрах отражения от WS_2 наблюдалась серия линий, которые ранее приписывались основному и возбужденным состояниям экситона. Эти линии сбегались к экситонному резонансу при энергии 2.15 eV . Показано, что указанные линии связаны с интерференцией света в слое WS_2 толщиной $0.34 \mu\text{m}$.

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] A.D. McAulay, *Optical computer architectures. The application of optical concepts to next generation computers* (John Wiley & Sons, N.Y. 1991).
- [2] W.A.A. Mohamed, H. Abd El-Gawad, S. Mekkey, H. Galal, H. Handal, H. Mousa, A. Labib, *Nanotechnol. Rev.*, **10** (1), 1926 (2021). DOI: 10.1515/ntrev-2021-0118
- [3] A.L. Efros, L.E. Brus, *ACS Nano*, **15** (4), 6192 (2021). DOI: 10.1021/acsnano.1c01399
- [4] M. Koperski, M.R. Molas, A. Arora, K. Nogajewski, A.O. Slobodeniuk, C. Faugeras, M. Potemski, *Nanophotonics*, **6** (6), 1289 (2017). DOI: 10.1515/nanoph-2016-0165
- [5] 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, Z. Liu, C.L. Hinkle, S.-H. Oh, P.D. Ye, S.J. Koester, Y.H. Lee, P. Avouris, X. Wang, T. Low, *npj 2D Mater. Appl.*, **4**, 29 (2020). DOI: 10.1038/s41699-020-00162-4
- [6] C. Palacios-Berraquero, D.M. Kara, A.R.-P. Montblanch, M. Barbone, P. Latawiec, D. Yoon, A.K. Ott, M. Loncar, A.C. Ferrari, M. Atatüre, *Nat. Commun.*, **8**, 15093 (2017). DOI: 10.1038/ncomms15093
- [7] P. Moon, M. Koshino, *Phys. Rev. B*, **90**, 155406 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.155406

- [8] C. Ronning, A.D. Banks, B.L. McCarson, R. Schlessler, Z. Sitar, R.F. Davis, B.L. Ward, R.J. Nemanich, *Appl. Phys.*, **84**, 5046 (1998). DOI: 10.1063/1.368752
- [9] A.K. Geim, I.V. Grigorieva, *Nature*, **499**, 419 (2013). DOI: 10.1038/nature12385
- [10] М.В. Дурнев, М.М. Глазов, *УФН*, **188** (9), 913 (2018). DOI: 10.3367/UFNr.2017.07.038172 [M.V. Durnev, M.M. Glazov, *Phys. Usp.*, **61** (9), 825 (2018). DOI: 10.3367/UFNe.2017.07.038172].
- [11] G. Wang, A. Chernikov, M.M. Glazov, T.F. Heinz, X. Marie, T. Amand, B. Urbaszek, *Rev. Mod. Phys.*, **90**, 021001 (2018). DOI: 10.1103/RevModPhys.90.021001
- [12] Z. Dong, H. Xu, F. Liang, C. Luo, C. Wang, Z.-Y. Cao, X.-J. Chen, J. Zhang, X. Wu, *Molecules*, **24**, 88 (2019). DOI: 10.3390/molecules24010088
- [13] 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). DOI: 10.1039/D1NR05439B
- [14] E. Liu, J. van Baren, Z. Lu, T. Taniguchi, K. Watanabe, D. Smirnov, Y.-C. Chang, C.H. Lui, *Nat. Commun.*, **12**, 6131 (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-26304-w
- [15] Л.В. Котова, М.В. Рахлин, А.И. Галимов, А.В. Пошакинский, А.В. Платонов, Т.В. Шубина, в сб. *Материалы XXVI Междунар. симп. „Нанозфизика и наноэлектроника“* (Н. Новгород, 2022), т. 2, с. 860–861.
- [16] Y. Yu, Y. Yu, L. Huang, H. Peng, L. Xiong, L. Cao, *Nano Lett.*, **17**, 3613 (2017). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b00768
- [17] P.K. Nayak, C.-H. Yeh, Y.-C. Chen, P.-W. Chiu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 160206 (2014). DOI: 10.1021/am5039483
- [18] Yu.V. Morozov, M. Kuno, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 083103 (2015). DOI: 10.1063/1.4929700
- [19] 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 (2015). DOI: 10.1021/nl504868p
- [20] L. Canham, *Roy. Soc. Chem.*, **222**, 10 (2022). DOI: 10.1039/D0FD00018C