Министерство образования и науки Российской Федерации Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Физтех-школа физики и исследований им. Ландау (ЛФИ) Кафедра физики твердого тела ИФТТ РАН Лаборатория Неравновесных Электронных Процессов (ЛНЭП)

Выпускная квалификационная работа бакалавра

Исследование нейтральных и заряженных экситонов в гетероструктурах на основе дихалькогенидов переходных металлов

Автор: Студент Б02-821тт группы Голышков Григорий Михайлович

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Черненко Александр Васильевич

Научный консультант:



Москва 2022

Аннотация

Исследование нейтральных и заряженных экситонов в гетероструктурах на основе дихалькогенидов переходных металлов Голышков Григорий Михайлович

Дихалькогениды переходных металлов являются перспективными материалами для применения в оптоэлектронных устройствах. В данной работе исследовалась зависимость спектров фотолюминесценции (ФЛ) монослоя $MoSe_2$, от внешнего электрического поля в широком диапазоне температур. Линии ФЛ нейтрального и заряженного экситонов хорошо разрешаются и демонстрируют квадратичный штарковский сдвиг от приложенного поля. Наблюдается гистерезис в зависимости от направления изменения электрического поля. Получены значения поляризуемости для нейтрального и заряженного экситонов. Измеренная температурная зависимость положений линий ФЛ экситона и триона хорошо описывается выражением для зависимости ширины щели Еg от температуры.

Оглавление

1	Вве	дение	4
2	Ли 2.1 2.2 2.3	гературный обзор Зонная стуктура монослойного ДПМ	6 . 6 . 7 . 10 . 10 . 12
	2.4	2.3.3 Трионы (заряженные экситоны)	13 14
3	Цел	и и задачи	15
4	Экс 4.1 4.2	спериментальная часть Образец	16 16 17
5	Pe 3 5.1 5.2	ультаты Штарковский сдвиг линии ФЛ экситона в гетероструктуре на основе ДПМ	19 19 22
6	Зак	лючение	24

Введение

Дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) известны человечеству довольно давно. Будучи слоистыми материалами, они имеют сходство с графитом. Как и графит, ДПМ применялись в качестве твердой смазки. Ситуация изменилась после открытия графена К.С. Новоселовым и А.К. Геймом, за открытие уникальных свойств которого они были удостоены Нобелевской премии в 2010 году. Успех графена вызвал интерес к другим двумерным материалам. Среди них слоистые ДПМ, монослои которых можно легко отделить благодаря ван-дер-ваальсовому взаимодействию между атомными слоями. ДПМ охватывает широкий спектр свойств: от изоляторов и полупроводников до металлов. Среди этих материалов полупроводниковые ДПМ с химической формулой MX₂, где М (Мо, W и др.) – переходный металл, а Х (S, Se, Te) – халькоген, представляют особый интерес. Зонная стуктура этих соединений резко меняется от 3D к 2D, приводя к переходу от непрямой щели в объемных материалах к прямой щели в монослоях [1]. Кроме того, сильное квантовое ограничение приводит к чрезвычайно высоким энергиям связи экситонов, а уменьшение диэлектрического экранирования в монослое делает экситонные эффекты особенно сильными, что позволяет наблюдать их при высоких температурах вплоть до комнатной. В настоящее время активно изучаются ван-дер-ваальсовы гетеростуктуры на основе монослоев различных материалов. Метод механической эксфолиации (отшелушевания) позволят получить монослойные кристаллы с поперечным размером в десятки микрометров, что позволяет аккуратно изучить их свойства методом микрофотолюминесценции. Эти структуры оказываются стабильными в окружающей среде и устойчивыми к термоциклированию.

Возможность динамической настройки свойств поглощения и излучения этих материалов является очень важной характеристикой для реализации перестраиваемых оптоэлектронных устройств. Квантоворазмерный эффект Штарка (QCSE) является одним из таких явлений, когда внешнее электрическое поле используется для изменения электронной структуры и сдвига линии ФЛ вниз по энергии. QCSE находит широкое применение в сверхбыстрых оптических модуляторах, перестраеваемых лазерах и детекторах. Это представляет интерес как для фундаментальных исследований, так и для создания новых оптоэлектронных устройств, таких как светоизлучающие диоды и квантовые логические устройства.

Литературный обзор

2.1 Зонная стуктура монослойного ДПМ

Атомы в монослоях MX_2 , подобно графену, составляют гексагональную решетку (рис. (2.1а,б). Элементарная ячейка состоит из трех атомов (атома переходного металла (М) и двух атомов халькогена (Х)). Симметрия монослоя MX_2 описывается точечной группой D_{3h} без центра инверсии [2]. Данная группа состоит из следующих элементов симметрии: горизонтальная плоскость отражения σ_h (проходит через атомы металла (М)), ось вращения третьего порядка C_3 (перпендикулярна монослою), зеркально-поворотная ось S_3 , три оси вращения второго порядка C_2 (лежат в плоскости σ_h), три плоскости отражения σ_h (содержат оси C_2).

Зона Бриллюэна монослойного ДПМ имеет форму правильного шестиугольника (рис. (2.1в)). В точках \mathbf{K}_{\pm} зоны Бриллюэна открывается прямая энергетическая щель (неэквивалентные долины \mathbf{K}_{+} и \mathbf{K}_{-} связаны инверсией времени). Зона проводимости и валентная зона в точках \mathbf{K} сформированы из d-орбиталей атома переходного металла. За счет сильного спин-орбитального взаимодействия в MX_2 происходит снятие спинового вырождения валентной зоны и зоны проводимости (рис. (2.1г)). Причем, для валентной зоны это расщепление составляет ~ 100 мэВ, а для зоны проводимости спиновое подзонное расщепление составляет $\sim 1-10$ мэВ [3]. Из-за расщепления зоны проводимости происходит разделение энергии между разрешенным по спину оптически активным («светлым») переходом и запрещенным по спину оптически неактивным переходом («темным»). Для $MoSe_2$ переход с самой низкой энергией будет оптически активным.



Рис. 2.1: а) Схематическое изображение кристаллической структуры монослоя MX_2 , б) вид сверху, в) зона Бриллюэна, г) схематическое изображение энергетической дисперсии вблизи \mathbf{K}^{\pm} – точек зоны Бриллюэна (из работы [2]).

2.2 Экситоны в объемных полупроводниках

Идея экситона как элементарного бестокового возбуждения принадлежит советскому физику Я.И. Френкелю. Модель Френкеля соответствует экситонам малого радиуса, который сравним с постоянной решетки [4]. Однако в полупроводниковых кристаллах реализуется водородоподобный экситон Ванье-Мотта, размер которого в несколько раз превышает постоянную решетки. В этой модели рассматривается связанное состояние электрона и дырки, между которыми есть кулоновское взаимодействие. Это состояние можно описать на языке квазичастиц. В данной работе рассматриваются экситоны последнего типа.



Рис. 2.2: а) одноэлектронная зонная схема с вертикальным разрешенным переходом б) схематическое изображение водородоподобного спектра экситонов Ванье-Мотта

[4]

При низких температурах (по сравнению с шириной запрещеной зоны) для собственного полупроводника (рассматривается двухзонная модель) валентная зона полностью занята электронами (рис. (2.2а)), а зона проводимости полностью свободна. При переносе электрона с волновым вектором \mathbf{k}_i из валентной зоны в зону проводимости в валентной зоне образуется дырка с волновым вектором $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_i$. Электрон и дырка связываются в экситон, волновую функцию которого можно записать в виде линейной комбинации блоховских функций электрона и дырки:

$$\Psi_{exc} = \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \sum_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} C_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} \psi_{\mathbf{k}_e}(\mathbf{r}_e) \psi_{\mathbf{k}_h}(\mathbf{r}_h)$$
(2.1)

где **k**_e, **k**_h, **r**_e, **r**_h - волновые векторы и радиус-векторы электрона и дырки Будем предполагать, что зона проводимости и валентная зона являются сферическими и имеют квадратичный закон дисперсии. Уравнение в приближении эффективной массы для огибающей волновой функции Ф имеет вид уравнения Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_e}{2m_e^*} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_h}{2m_h^*} - \frac{e^2}{\varepsilon |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}\right] \Phi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = E \Phi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$$
(2.2)

где m_e^*, m_h^* – эффективные массы электрона и дырки, а ε – диэлектрическая проницаемость материала.

Уравнение (2.2) решается так же, как и в случае атома водорода. Перейдем к координатам:

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{r}_e m_e^* + \mathbf{r}_h m_h^*}{m_e^* + m_h^*}, \qquad \overrightarrow{\rho} = \mathbf{r}_e + \mathbf{r}_h$$
(2.3)

В результате огибающую волновой функции в новых координатах можно представить в виде произведения двух функций $\Phi(\mathbf{R}, \overrightarrow{\rho}) = \psi(\mathbf{R})\varphi(\overrightarrow{\rho})$, уравнение Шредингера (2.2) при этом разбивается на два независимых уравнения для движения центра масс экситона и относительного движения электрона и дырки:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\psi(\mathbf{R}) = E_R\psi(\mathbf{R})$$
(2.4)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\rho}^2 - \frac{e^2}{\varepsilon\rho}\right]\varphi(\overrightarrow{\rho}) = E_{\rho}\varphi(\overrightarrow{\rho})$$
(2.5)

где $M = m_e^* + m_h^*$, $\mu^{-1} = (m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}$ – приведенная масса экситона, $E = E_R + E_\rho$.

Уравнению (2.4), описывающему свободную частицу, удовлетворяет волновая функция плоской волны:

$$\psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{R}) = \frac{exp(i\mathbf{K}\mathbf{R})}{\sqrt{N}} \tag{2.6}$$

энергия равна:

$$E_R = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} \tag{2.7}$$

где $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$.

Уравнение (2.5) полностью совпадает с уравнением Шредингера для атома водорода, если принять μ за приведенную массу электрона, а $(e/\sqrt{\varepsilon})$ за эффективный заряд ядра. Решение этого уравнения нумеруют три квантовых числа n, l, m (главное квантовое число, орбитальный момент и проекция орбитального момента). Волновая функция в полярных координатах принимает вид:

$$\varphi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{2.8}$$

при этом энергетический спектр будет дискретным:

$$E_{\rho} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2} = -\frac{R_{ex}}{n^2} \tag{2.9}$$

где n – натуральное число. Постоянная Ридберга для экситона:

$$R_{ex} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2} = -\frac{\mu}{m_0 \varepsilon^2} R_H \tag{2.10}$$

 R_{H} – постоянная Ридберга для атома водорода. Полная энергия экситона равна:

$$E_{ex} = E_g - \frac{R_{ex}}{n^2} + \frac{\hbar \mathbf{K}^2}{2M}$$
(2.11)

Энергия отсчитывается от края зоны ионизованных электронно-дырочных состояний Eg (рис. (2.26)). Боровский радиус для экситона:

$$a_{ex} = \varepsilon \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{\varepsilon m_0}{\mu} a_H \tag{2.12}$$

где a_H – боровски радиус атома водорода.

Поскольку у экситонов, двигающихся по кристаллу, есть статистический разброс скоростей, то их уровни энергии обладают конечной шириной, тем большей, чем выше температура кристалла. Это проявляется в зависимости ширины линий поглощения и люминесценции экситонов от температуры. При больших энергиях экситон распадатся на свободный электрон и свободную дырку, поэтому R_{ex} можно понимать как энергию связи экситона.

2.3 Экситоны в двумерных полупроводниках

2.3.1 Кулоновское взаимодействие в тонких пленках

Электрическое взаимодейстие при переходе от трехмерного случая к двумерному модифицируется. Важную роль играет тот факт, что электрическое поле, создаваемое зарядом в мономолекулярном слое, выходит за его пределы (рис. (2.36)). Как следствие, вид эффективного потенциала взаимодействия между электроном и дыркой в экситоне сильно зависит от диэлектрических свойств окружающей среды.

Структуры на основе монослоев MX_2 характеризуются большой диэлектрической проницаемостью $\varepsilon \sim 10$ [5], которая значительно превышает диэлектрическую проницаемость окружения. Общий вид потенциальной энергии взаимодействия задается следующим выражением (для монослоя в вакууме) [2]:

$$V(\overrightarrow{\rho}) = -\frac{\pi e^2}{2r_0} \left[H_0\left(\frac{\overrightarrow{\rho}}{r_0}\right) - Y_0\left(\frac{\overrightarrow{\rho}}{r_0}\right) \right]$$
(2.13)

где $H_0(x)$ и $Y_0(x)$ – спецфункции Струве и Неймана, а

$$r_0 = 2\pi\alpha_{2D} \tag{2.14}$$

 r_0 – эффективная длина экранирования, которая составляет ~ 30 – 80 Å (рис. (2.3а)) На больших масштабах $\left(\frac{\rho}{r_0} \gg 1\right)$, потенциальная энергия взаимодействия имееет вид:

$$V(\overrightarrow{\rho}) \simeq -\frac{e^2}{\rho} \tag{2.15}$$

На малых масштабах $\left(\frac{\rho}{r_0}\ll 1\right)$, когда электрон и дырка находятся близко друг к

другу, поле преимущественно находится внутри слоя (рис. (2.3a)). При этом потенциальная энергия имеет логарифмическую асимптотику:

$$V(\overrightarrow{\rho}) \simeq \frac{e^2}{r_0} ln\left(\frac{\rho}{2r_0}\right)$$
 (2.16)

В случае, когда пленка окружена двумя слоями с диэлектрическими проницаемостями ε_1 и ε_2 , то в потенциале (2.13) r_0 заменяется на:

$$r_0' = \frac{2r_0}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \tag{2.17}$$



Рис. 2.3: а) Энергия взаимодействия электрона и дырки в тонкой пленке, находящихся на расстоянии *ρ* друг от друга (пунктирными линиями отмечены две асимптотики потенциальной энергии), б) Изображение силовых линий электрического поля, которые выходят за пределы монослоя [2]

2.3.2 "Ридберговская" серия экситона

Оптические свойства полупроводников и полупроводниковых наноструктур в значительной степени определяются наличием экситонных эффектов. Энергия связи экситона в распространенных полупроводниках составляет 1 ~ 10 мэВ. В двумерных структурах энергия связи экситона возрастает благодаря локализации электрона и дырки в плоскости и увеличению потенциального взаимодействия между ними. В результате эта энергия может достигать ~ 500 мэВ [6], что позволяет наблюдать экситонные эффекты при комнатной температуре. Далее будем рассматривать экситоны в мономолекулярных слоях ДПМ, которые сформированы из электронов и дырок с волновыми векторами вблизи \mathbf{K}_{\pm} зоны Бриллюэна. По аналогии с задачей для экситона в объемном полупроводнике, изложенной в предыдущем разделе, запишем уравнение для функции относительного движения электрона и дырки в приближении эффективной массы [2]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\rho}^2 - V(\overrightarrow{\rho})\right]\varphi(\overrightarrow{\rho}) = E_{\rho}\varphi(\overrightarrow{\rho})$$
(2.18)

где V($\overrightarrow{\rho}$) – электростатическое взаимодействие между электроном и дыркой (2.13). Из уравнения (2.18) следуют два предельных случая. В пределе слабого экранирования, когда энергия взаимодействия имеет вид (2.15), получаем серию водородоподобных связанных состояний с энергией:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon_{eff}^2 (n - \frac{1}{2})^2} = -\frac{R_{ex}}{(n - \frac{1}{2})^2}$$
(2.19)

В противоположном пределе сильного экранирования, когда энергия взаимодействия имеет логарифмическую асимптотику (2.16), спектр экситонных уровней становится неводородоподобным. На рисунке (2.4а) приведена серия энергетических уровней экситона в WS_2 , полученная из экспериментальных данных в работе [6]. Данная серия хорошо описывается численным решением уравнения (2.18). Для приближенного описания энергии неводородоподобных состояний авторы используют эффективную диэлектрическую проницаемость образца ε_n , которая зависит от энергии E_n . Экситонные состояния с n = 3-5 хорошо описываются водородоподобной моделью (2.19). Расчет энергии связи экситона для разных материалов проведен в работе [2]. Найденные значения энергии связи и радиуса экситона для монослоя $MoSe_2$, находящегося в вакууме, составили $R_{exc}^{MoSe_2} \simeq 0.5$ эВ и $r_{exc}^{MoSe_2} \simeq 10$ Å. Поскольку рассчитанный боровский радиус ~ 1нм, волновая функция распространяется на несколько постоянных решеток ($a_{MoSe_2} = 3,29$ Å). Это делает модель Ванье-Мотта применимой в нашем случае.



Рис. 2.4: Энергия состояний экситона в монослое ДПМ а) Экспериментальные значения энергий и соответстующий теоретический расчет. Сплошной линией показан спектр экситонных состояний для кулоновского потенциала. б) потенциал (2.13) в тонкой пленке и кулоновский потенциал ~ 1/ρ. Также изображены волновые функций для нескольких состояний экситона (из работы [2])

2.3.3 Трионы (заряженные экситоны)

При наличии свободных носителей заряда экситон может связаться с электроном или дыркой и образовать отрицательно (или положительно) заряженное трехчастичное состояние – трион (X^+ или X^-). Трион аналогичен водородоподобным ионам H_2^+ и H^- . В объемных полупроводниках энергия связи трионов очень мала, однако при переходе от 3D к 2D возрастает роль кулоновского взаимодействия. Энергия связи трионов в распространенных полупроводниковых наноструктурах обычно составляет $\frac{1}{10}$ от энергии связи экситона, что составляет единицы мэВ [2]. В монослоях ДПМ увеличение кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, которое описывается (2.13), приводит к увеличению энергии связи трионов, которая достигает 30 мэВ.



Рис. 2.5: Иллюстрация нейтрального и заряженных экситонов $(X^+ u X^-)$ [7]

2.4 Штарковский сдвиг линий фотолюминесценции экситонов и трионов в двумерных системах

При приложении перпендикулярного (слоям гетероструктуры) электрического поля к двумерной квантовой яме, пик линии ФЛ экситонов смещается в сторону низких энергий. Такое поведение можно объяснить штарковским сдвигом энергии основного состояния экситона ([8], [9]). Энергетический сдвиг линии ФЛ экситона сопровождается заметным уширением линии, что обусловлено уменьшением времени жизни экситона в результате ионизации. Аналогия между штарковским сдвигом водородоподобного атома и экситона формально точна в рамках приближения эффективной массы. В квантоворазмерном эффекте Штарка (QCSE) электрическое поле прикладывается перпендикулярно квантовой яме. Общий энергетический сдвиг ΔE , который возникает из-за противоположного энергетического сдвига электрона (в зоне проводимости) и дырки (в валентной зоне) при приложении электрического поля **F**:

$$\Delta E = -\frac{1}{2}\alpha \mathbf{F}^2 \tag{2.20}$$

где α – поляризуемость (для состояний с s-симметрией нечетные члены в штарковском сдвиге равны нулю).

Однако возможно смещение в сторону больших энергий, которое возникает из-за подавления энергии связи экситона благодаря противоположному движению волновых функций электрона и дырки, составляющих экситон [10].

Глава З

Цели и задачи

Целью данной работы было изучение свойств нейтральных и заряженных экситонов в гетероструктурах на основе монослоев $MoSe_2$ при различных температурах и при приложении внешнего поля, перпендикулярного слоям структуры. Были поставлены следующие задачи:

- I Освоить методику измерения микрофотолюминесценции (МФЛ).
- II Собрать схему для измерения $M\Phi\Pi$ с высоким пространственным разрешением.
- III Провести измерение зависимости спектров ФЛ экситонов и трионов в MoSe₂ от прикладываемого внешнего электрического поля и от температуры.

Экспериментальная часть

4.1 Образец

Образцы, исследуемые в даной работе, были изготовлены методом механической эксфолиации и последовательной сборки на подложку. Образец представляет собой гетероструктуру, в которой монослои MoSe₂ инкапсулировались слоями гексагонального нитрида бора hBN. Инкапсулированные слои помещались между нижним слоем графита и верхним слоем графена, выполняющими роль обкладок конденсатора, к которым приложена разность потенцалов V_g (рис. (4.1a)). Процесс создания структуры можно представить себе как сборку конструктора Лего, где слои, подобно кирпичикам, кладутся друг на друга. Подложкой для гетероструктуры служил Si/SiO₂.



Рис. 4.1: а) схема структуры с контактами для приложения вертикального электрического поля. б) фотография образца с отмеченными слоями (толщины слоев: графит 3 нм, нижний hBN 100 нм, монослой $MoSe_2$ 0,3 нм, верхний hBN 10 нм, графен 1 нм.)

Готовый образец изображен на рисунке (4.16) соответствующими цветовыми линиями отмечены контуры каждого из пяти слоев гетероструктуры. Свойства подобных структур сильно зависят от множества факторов, таких как толщина слоев гексагонального hBN, угол рассогласования, отжиг и пр.

4.2 Схема установки

В работе исследовался спектр фотолюминесценции ($\Phi \Pi$) гетероструктур на основе ДПМ. Схема установки представлена на рисунке (4.2). Фотовозбуждение велось од-



Рис. 4.2: Схема установки

номодовым лазером с длиной волны $\lambda = 532$ нм. Мощность накачки была в диапазоне от 0,2 мкВт до 2000 мкВт и регулировалась с помощью градиентного фильтра. Короткофокусный объектив Mitutoyo (10х, 20х, 50х) позволял получить лазерное пятно с поперечным размером от 3 мкм до 7 мкм (плотноть энергии при этом варьировалась от 520 Вт/см² до 28 МВт/см²). Сигнал ФЛ от образца, проходя через объектив Mitutoyo, попадал на «холодное» зеркало и фокусировался объективом (F = 190мм) на входную щель монохроматора с ССD камерой PIXIS 256. «Холодное» зеркало эффективно вырезает лазерное излучение (532 нм) и пропускает полезный сигнал ФЛ. В результате на входной щели проецировалось увеличенное в 190/f (~ 9,5 – 45) раз изображение образца. В работе применялись дифракционные решетки с числом штрихов 600 мм⁻¹ и 1200 мм⁻¹. Для предотвращения попадания лазерного излучения в монохроматор перед входной щелью монохроматра использовался светофильтр КС19. Спектральное разрешение системы составило 0,2 мэВ.

Для контроля положения образца и поиска сигнала применялась фотокамера визуализации. Для ее работы использовалась фронтальная осветительная лампа и ставилось откидное зеркало. В результате отраженный от образца свет попадал на матрицу фотокамеры визуализации, и на экране системы визуализауции получалось увеличенное изображение образца. При применении светофильтра 760 нм с полосой пропускания 10 нм на экране компьютера наблюдались сама гетероструктура и область фотолюминесценции . Это позволяло корректировать положение образца и сигнала относительно оптической оси.

Результаты

5.1 Штарковский сдвиг линии ФЛ экситона в гетероструктуре на основе ДПМ

Образец характеризуется значительными вариациями положения линий нейтрального и заряженного экситонов и их интенсивностями, что связано с распределением поля продольных деформаций. В результате на образце были найдены два положения, при которых в спектре ФЛ наблюдается одиночный экситонный пик (pos1) и хорошо разрешенные линии ФЛ экситона и отрицательно заряженного триона X^- (pos2) (рис. (5.1)). Наличие X^- триона объясняется преобладанием свободных электронов в монослое.



Рис. 5.1: Спектры ФЛ а) одиночных экситонов (X) (роs1) б) экситонов (X) и трионов (T) (роs2) в гетероструктуре с монослоями $MoSe_2$ при разных значениях разности потенциалов Vg. T=13 K, накачка лазером с $\lambda = 532$ нм, и плотность мощности 15,6 кВт/см².

Энергия связи триона при нулевом напряжении составляет 30 мэВ. Из рис.(5.1) видно, что при приложении электрического поля к образцу появляется смещение положения экситонного и трионного пиков, а также их уширение. Помимо этого происходит существенное изменение интенсивности их линий ФЛ. При напряжении $V_g = -4$ В трион почти полностью подавляется и при меньшем напряжении не наблюдается. Электрическое поле в образце:

$$F = \frac{V_g}{d_{MoSe_2} + d_{hBN} \frac{\varepsilon_{\perp MoSe_2}}{\varepsilon_{\perp hBN}}}$$
(5.1)

где d_{hBN} – общая толщина верхнего и нижнего слоев hBN, d – толщина монослоя, $\varepsilon_{\perp hBN}$ (= 3,76) и $\varepsilon_{\perp MoSe_2}$ (= 7.4) – это статические нормальные диэлектрические проницаемости для гексагонального hBN и монослоя $MoSe_2$. Чтобы наиболее точно отразить спектральные особенности пиков, линии ФЛ были приближены функцией Фойгта. Ошибка от такого приближения является пренебрежимо малой по сравнению со сдвигом. На рисунке (5.2) представлены штарковские сдвиги для (pos1) и (pos2) в зависимости от поля F.





Приблизив экспериментальные данные квадратичной зависимостью, получаем значения поляризуемостей для экситона в (pos1): $\alpha_1^X = (2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \frac{meVcm^2}{kV^2}$, для (pos2) поляризуемость экситона $\alpha_2^X = (2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \frac{meVcm^2}{kV^2}$ и триона $\alpha_2^T = (2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \frac{meVcm^2}{kV^2}$. Полученные данные хорошо согласуются с теоретичесими предсказаниями [11]. Однако, в работах [10], [12], [13] имеется разброс экспериментальных значений поляризуемости. Это может быть связано с тем, что энергия экситонов зависит от плотности носителей заряда в монослое, которая меняется при приложении напряжения [14].

Также заметен гистерезис в зависимости от направления изменения поля. Этот эффект наблюдается и в работах [12], [15]. Есть несколько механизмов, которые могут приводить к гистерезису: 1) туннелирование заряда из графена в монослой через hBN, 2) фотоиндуцированное допирование из-за того, что в слое hBN есть примеси, которые под воздействием лазерного излучения ионизуются и высвобождают заряд, скапливающийся в монослое [15].

Также было проведено измерение штарковского сдвига при температуре 260 К (5.3). При данной температуре трион уже не наблюдается. Поляризуемость в этом случае составила $\alpha_3^X = (1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \frac{meV cm^2}{kV^2}$, что на порядок меньше, чем при низкой температуре.



Рис. 5.3: Штарковский сдвиг линии ФЛ экситона при T = 260 K

5.2 Температурная зависимость ФЛ монослоя ДПМ

Наблюдаемые экситонные состояния демонстрируют некоторые особенности, такие как зависящее от температуры положние пика и относительный «вес» триона. На рисунке (5.4) изображено изменение линий ФЛ экситона (X) и отрицательно заряженного триона (T) (нормированная ФЛ).



Рис. 5.4: Нормированные спектры $\Phi \Pi$ экситона (X) и триона (T) в зависимоти от температуры (Vg = 0 B).

При повышении температуры интенсивность линии ФЛ триона падает (линия ФЛ триона разрешается до T = 55 K) и при большей температуре он не наблюдается. Это связано с разрушением связанного состояния за счет тепловых флуктуаций и экранированием свободными электронами, концентрация которых растет с температурой [7]. Зависимость положений и ширин экситонного и трионного пиков от температуры представлена на рис. (5.5)

Данная зависимость хорошо приближается формулой для ширины запрещенной зоны от температуры [16]:

$$E_g(T) = E_g(0) - S \left\langle \hbar \omega \right\rangle \left[\coth\left(\frac{\left\langle \hbar \omega \right\rangle}{2kT}\right) - 1 \right]$$
(5.2)

Еg(0) – энергия перехода в основное состояние при 0 К, S – безразмерная константа, а $\langle \hbar \omega \rangle$ - средняя энергия фононов. Из аппроксимации зависимости, представленной на (рис. (5.5)) с помощью выражения (5.2), получаем $Eg^X(0) = (1,6417 \pm 0,0002)eV$ $(Eg^T(0) = (1,61444 \pm 0,0002)eV), S^X = (1,96 \pm 0,01)$ $(S^T = (1,4 \pm 0,9)), \langle \hbar \omega \rangle = (14,2 \pm 0,3)meV$ ($\langle \hbar \omega \rangle = (11 \pm 4)meV$). Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными в работе [7].



Рис. 5.5: Температурые зависимости
а) положений линий ФЛ экситона (X) триона (T) б) их ширины линий пр
и $\rm Vg=0~B$

Заключение

За время выполнения бакалаврской дипломной работы:

- Были измерены спектры микро ФЛ структур hBN $MoSe_2$ hBN на подложке $Si0_2/Si$ при различных температурах при нерезонансном возбуждении.
- Обнаружен штарковский сдвиг линий ФЛ экситона и триона, штарковский сдвиг квадратичен по полю.
- Определена поляризуемость экситона и триона. Она согласуется с результатами теоретического расчета
- Наблюдается изменение интенсивности линий ФЛ экситона и триона, связанное с изменением плотности носителей заряда при изменении температуры и внешнего поля.
- Наблюдается гистерезис положения линий ФЛ в зависимости от направления изменения разности потенциалов.
- Обнаружено, что поляризуемость уменьшается с увеличением температуры.
- Измерена температурная зависимость спектров ФЛ

Литература

- Kolobov, A. Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides / A. Kolobov, Tominaga J.; Ed. by R. Hull, C. Jagadish, et al. — Switzerland: Springer International Publishing, 2016.
- [2] Дурнев, М. Экситоны и трионы в двумерных полупроводниках на основе дихакольгенидов переходных металлов / М. Дурнев, М. Глазов // УФН. — 2018. — Vol. 188, no. 9. — Рр. 913–934.
- [3] Wang, G. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides / G. Wang, A. Chernikov, et al. // Rev. Mod. Phys. - 2018. - Vol. 90, no. 2. -P. 021001.
- [4] Тимофеев, В. Оптическая спектроскопия объемных полупроводников и наноструктур / В. Тимофеев; Ed. by Е. Виноградов, Н. Сибельдин. — СПб., ЛАНЬ, 2014.
- [5] Laturia, A. Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides: from monolayer to bulk / A. Laturia, M. Van de Put, W. Vandenberghe // Npj 2D Materials and Applications. - 2018. - Vol. 6.
- [6] Chernikov, A. Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS2 / A. Chernikov, T Berkelbach // Phys. Rev. Lett. - 2014. - Vol. 113.
- [7] Ross, J. S. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor / J. S. Ross, S. Wu, et al. // Nat. Commun. - 2013.
- [8] Miller, D. A. B. Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures: The Quantum-Confined Stark Effect / D. A. B. Miller, D. S. Chemla, et al. // Phys. Rev. Lett. - 1984. - Vol. 53, no. 22.
- [9] Miller, D. A. B. Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures / D. A. B. Miller, D. S. Chemla, et al. // Phys. Rev. B. – 1985. — Vol. 32, no. 2.

- [10] Abraham, N. Anomalous Stark shift of excitonic complexes in monolayer WS2 / N. Abraham, K. Watanabe, et al. // Phys. Rev. B. 2021. Vol. 103.
- [11] Cavalcante, L. S. R. Stark shift of excitons and trions in two-dimensional materials /
 L. S. R. Cavalcante, da Costa D. R., et al. // Phys. Rev. B. 2018. Vol. 98.
- [12] Roch, J. G. Quantum-Confined Stark Effect in a MoS2 Monolayer van der Waals Heterostructure / J. G. Roch, N. Leisgang, et al. // Nano Lett. - 2018. - Vol. 18.
- [13] Massicotte, M. Dissociation of two-dimensional excitons in monolayer WSe2 / M. Massicotte, F. Vialla, et al. // Nat. Commun. - 2018.
- [14] Chernikov, A. Electrical Tuning of Exciton Binding Energies in Monolayer WS2 / A. Chernikov, A. van der Zande, et al. // Appl. Phys. Let. 2015. Vol. 115.
- [15] L. Ju, L. J. Velasco Jr. Photoinduced doping in heterostructures of graphene and boron nitride / L. J. Velasco Jr L. Ju, et al. // Nature Nanotech. - 2010. - Vol. 9.
- [16] O'Donnell, K. Temperature dependence of semiconductor band gaps / K. O'Donnell,
 X. Chen // Appl. Phys. Let. 1991. Vol. 58, no. 25.