

**PROPRIETĂȚILE LUMINESCENTE ALE
MONOCRISTALELOR WSe_2 ȘI $MoSe_2$ DOPATE
CU IONI AI METALELOR DE TRANZIȚIE (Cr)**

Vitalie NEDELEA

Crystals were obtained by the CVT method, iodine as the transport agent. Incorporation of Cr and halogen, into crystals takes place during the growth. The research of near-infrared light PL has established the presence of two distinct spectral regions: the exciton region, located in the vicinity of the indirect band, consisting of narrow lines and

phonon replicas, and broad band of deep levels, in the region of lower energies of PL spectra.

Introducere. Dicalcogenurile metalelor de tranziție sunt utilizate pe scară largă în numeroase domenii, de exemplu: catalizatorul de hidrosulfurare, celula fotovoltaică, fotocatalizatorul, nanotribologia, acumulate pe bază de litium și lubrifianți uscați, datorită proprietăților lor electrice distinctive, optice și catalitice [1]. Publicațiile privind sinteza nanotuburilor de dicalcogenuri ale metalelor de tranziție au declanșat o cercetare amplă a nanostructurilor anorganice, inclusiv nanotuburi, puncte cuantice, nanofire și a unui singur strat (monostrat), datorită proprietăților remarcabile fizice și chimice.

Monostraturile MX_2 (M – atomul de metal, X – atomul de calcogenură) au generat un interes sporit, din cauza aplicațiilor sale potențiale în dispozitivele bidimensionale, deși au fost obținute și studiate în ultimele câteva decenii. Mobilitatea purtătorilor de sarcină a monostratului MX_2 poate fi cel puțin de $200 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. La temperatura camerei, tranzistorul monostrat cu efect de câmp a demonstrat o rată de comutare a curentului de 10^8 și disipare de putere în regim de așteptare ultrajoasă, în calitate de dielectric a grilei a fost folosit oxid de hafniu (HfO). Realizările experimentale au stimulat interese teoretice asupra proprietăților fizice și chimice ale nanostructurilor bidimensionale (2D) pentru descrierea proprietăților electrice, optice, mecanice și magnetice observate în aceste materiale, care va permite proiectarea dispozitivelor noi în baza materialelor 2D. Recent, a fost raportat un circuit integrat: microprocesor, pe baza a 115 tranzistoare fabricate din materiale bidimensionale. Mobilitatea purtătorilor de sarcină în tranzistorul cu efect de câmp este de $3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, tensiunea de prag $V_T \sim 0,65 \text{ V}$ și rata de comutare de 10^8 . Frecvența maximă de funcționare estimată, la sarcină cu capacitatea tipică (externă) de $CL \approx 1-10 \text{ pF}$, este de 2-20kHz.

I. Tehnologia de obținere. Cristalele dicalcogenurilor metalelor de tranziție au fost crescute prin metoda reacțiilor chimice de transport în faza gazoasă cu iodul în calitate de agent transportor. În calitate de materie primă, au fost utilizate W/Mo, Cr și Se. Elementele chimice au fost lăsate să reacționeze în fiolă de cuarț, evacuată și sudată, cu diametrul interior de 20 mm și lungimea de 200 mm pentru a exclude

creșterea cantității a unui singur material transportat per unitate de timp în procesul de creștere. Tuburile au fost încălzite încet până la temperatura de sinteză de $T = 1050^{\circ}\text{C}$ pentru MoSe_2 și $T = 1110^{\circ}\text{C}$ pentru WSe_2 , timp de două zile și menținute în aceste condiții încă două zile. Au fost utilizate molecule de halogen ca agent de transport în concentrație de 5 mg/cm^3 . Cromul, în calitate de material dopant a fost adăugat în proporție de 0,3% pentru MoSe_2 și 0,5% pentru WSe_2 odată cu materialele inițiale. Ulterior, fiolele cu material policristalin au fost plasate în cuptorul bizonal prevăzut cu profilul de temperatură corespunzător. În funcție de materialele de creștere a MX_2 , temperatura camerei de cristalizare la zona de încărcare și zona de creștere a fost stabilită la valorile $T_2 = 1050^{\circ}\text{C}$ și $T_1 = 1000^{\circ}\text{C}$, pentru MoSe_2 și $T_2 = 1110^{\circ}\text{C}$, $T_1 = 1050^{\circ}\text{C}$, pentru WSe_2 . Fiolele au fost ținute în interiorul cuptoarelor de la 12 la 14 zile, după care au fost răcite lent la temperatura camerei.

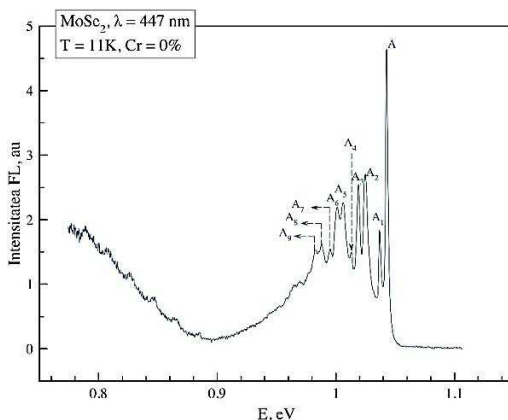


Fig.1. Spectrul de fotoluminescență a 2H-MoSe_2 la temperatura $T = 11 \text{ K}$

II. Rezultatele și interpretare. Figura 1 ilustrează spectrul de fotoluminescență al cristalului 2H-MoSe_2 la temperatura 11 K . Pentru proba dată, spectrul de fotoluminescență este compus din două părți caracteristice: pe de o parte, regiunea lungimilor de undă scurte (energiilor mari) care cuprinde linii înguste. Prima linie, atribuită recombinării excitonilor legați pe impuritatea neutră, formată de

moleculele de halogen I₂, situată la 57 meV mai jos de banda interzisă indirectă $E_{gind} = 1,1$ eV, a MoSe₂. Pe de altă parte, regiunea ce cuprinde o bandă largă, deplasată spre lungimi de undă mai mari (energii mai mici) ale spectrului, este atribuită vacanței calcogenului, în cazul dat seleniu, situată în banda interzisă.

Regiunea excitonică, foarte proeminentă în spectrul de fotoluminescență, la temperatura 11 K, constă de obicei piscul de recombinare, în cazul dat la $E_A = 1,043$ eV, urmată de repetițiile fononice, care sunt calculate în Tabel. Analiza spectrului, în domeniul repetărilor fononice ale liniei excitonice, denotă prezența fononilor cu energia: $E_{ph1} = 6$ meV, $E_{ph2} = 18$ meV, $E_{ph3} = 24$ meV, $E_{ph4} = 30$ meV, $E_{ph5} = 37$ meV, $E_{ph6} = 42$ meV, $E_{ph7} = 48$ meV, $E_{ph8} = 61$ meV. Fononii cu energia 6, 18, 24 meV diferă de energiile fononilor măsurate cu ajutorul spectroscopiei IR și spectroscopiei Raman, și poate fi atribuit modei locale induse de către halogenul intercalat în rețeaua cristalină [2].

Tabel

Energiile repetărilor fononice ale liniei rezonante a excitonului (A) în spectrul de fotoluminescență la T=11 K

Notarea	Energia fononului, eV	Diferența, meV	Interpretarea
A	1.043	6	Recombinarea
A1	1.036	18	excitonului
A2	1.025	24	Modă locală
A3	1.019	30	Modă locală
A4	1.013	37	Modă locală
A5	1.006	42	A _{1g}
A6	1.001	48	A ₁ + A _{1g}
A7	0.995	55	2A ₁ +A _{1g}
A8	0.988	61	2A ₃
A9	0.982		E _{1g} + E' _{2g}
			2A _{1g}

Fotoluminescența staționată, normată la unitate, a probelor MoSe₂, cu concentrația de Cr 0% și 0,3% sunt prezentate în Figura 2a. Spre deosebire de probele care nu conțin crom, se observă o diminuare drastică a fotoluminescenței în regiunea excitonică și o amplificare a luminescenței în regiunea benzii largi. Acest fapt se datorează creșterii concentrației impurității, în cazul dat Cr 0,3%, care duce la formarea

unui nivel adânc adițional, ce servește în calitate de canal de șuntare a fotoluminescenței excitonice.

Fotoluminescența staționată, a probei 2H-WSe₂ cu concentrația de Cr 0,5% și 0%, este prezentată în Figura 2b. Spre deosebire de probele pe bază de Mo, probă cu conținutul de Cr 0,5%, a fost supusă tratării termice. Astfel, din spectrul de fotoluminescență se observă lipsa regiunii excitonului, în schimb apar două benzi largi care sunt atribuite fotoluminescenței nivelelor impuritate. Ele pot fi explicate la fel prin diagramele configuraționale menționate mai sus, doar că aceste nivele sunt deplasate unul de altul. Astfel în spectrele de fotoluminescență a WSe₂ dopat cu crom apar două piscuri distincte, pe când în WSe₂ fără crom este doar unul singur, cel asociat nivelului adânc determinat de locurile vacante ale seleniului.

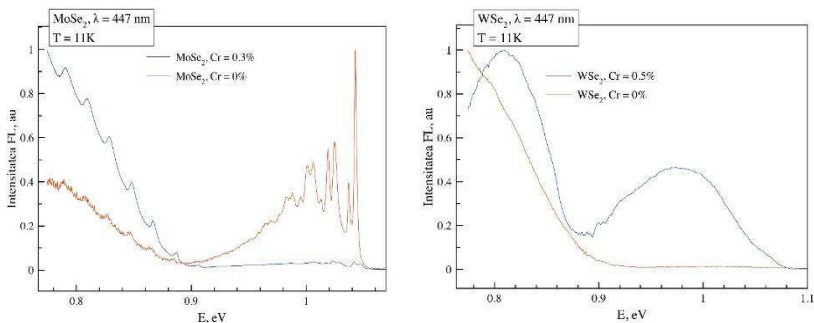


Fig.2. Spectrul de fotoluminescență normalizat la unitate, a 2H-MoSe₂ și 2H-WSe₂ la T = 11 K

Concluzii. Cristalele studiate (MoSe₂ și WSe₂) au fost crescute prin metoda CVT. În spectrele de fotoluminescență a fost identificată linia excitonică rezonantă situată la 1,043 eV, în cristalele MoSe₂. Aceste linii se datorează recombinării excitonilor legați pe centre neutre, formate de moleculele de halogen – I₂. Aceste centre formează nivele energetice plasate la aproximativ 50 meV mai jos de banda de conducție și ca rezultat manifestă recombinare radiativă eficientă. În cristalele MoSe₂ dopate cu crom, linia excitonică este suprimată odată cu creșterea concentrației cromului. Aceasta denotă lipsa halogenului în nodurile rețelei cristaline. Creșterea temperaturii probelor duce la redistribuirea intensității liniilor excitonice și a benzilor largi. În cadrul

lucrării a fost propusă diagrama configurațională a nivelelor adânci ce apar în urma dopării cu crom.

Referințe:

1. KOLOBOV, V., TOMINAGA, J. *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*. Springer, 2016, vol. 239.
2. KULYUK, L., CHARRON, L., FORTIN, E. Radiative properties of MoS₂ layered crystals. In: *Physical Review B*, 2003, vol. 68, no. 7, pp. 75-314.
3. ANGHEL, S. et al. Site-selective luminescence spectroscopy of bound excitons and local band structure of chlorine intercalated 2H-and 3R-MoS₂ polytypes. In: *Journal of Luminescence*, 2016, vol. 177, pp. 331-336.