

## ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭКСИТОНОВ В МОНОСЛОЯХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СПЕКТРАХ ОТРАЖЕНИЯ ВПЛОТЬ ДО КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2025 г. А. С. Бричкин\*, Г. М. Голышков, А. В. Черненко, В. Е. Бисти

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела  
имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

*\*E-mail: brich@issp.ac.ru*

Поступила в редакцию 27.09.2024 г.

После доработки 18.10.2024 г.

Принята к публикации 28.10.2024 г.

Методом оптической спектроскопии отражения исследованы основные и возбужденные состояния А- и В-экситонов в монослоях  $\text{MoSe}_2$  и  $\text{WSe}_2$  в широком диапазоне температур вплоть до комнатной. Показано, что возбужденные состояния наблюдаются в спектре даже при комнатной температуре. В зависимости от подобранных параметров структуры линия В-экситона может оказаться сравнимой по интенсивности с линией А-экситона.

**Ключевые слова:** полупроводник, монослой, экситон, запрещенная зона

**DOI:** 10.31857/S0367676525020118, **EDN:** CXCWNQ

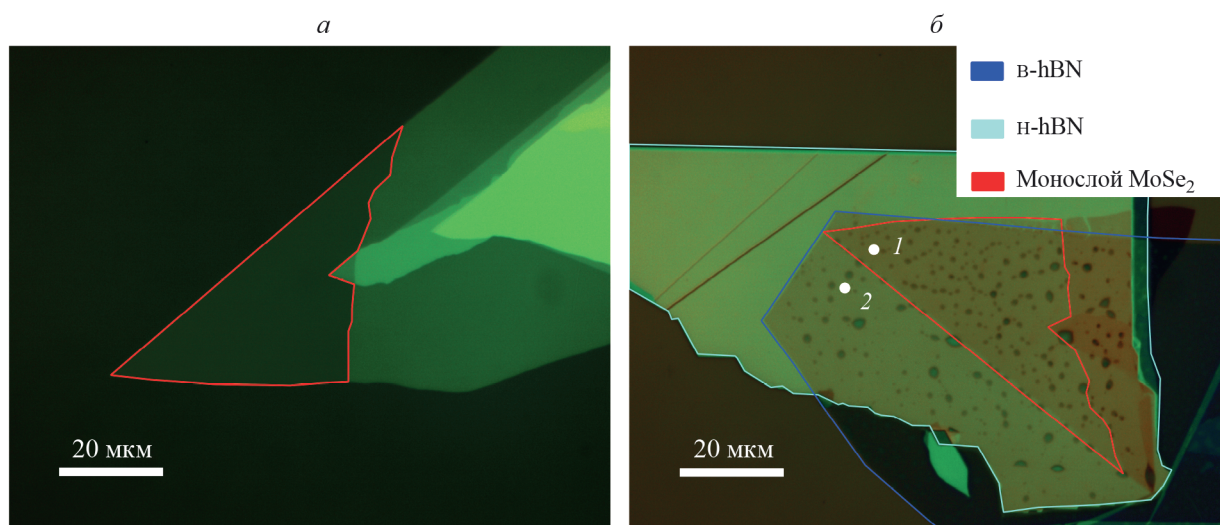
### ВВЕДЕНИЕ

Гетероструктуры на основе монослоев дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) представляют собой новый класс материалов, привлекающий внимание как перспективный объект как для фундаментальных исследований, так и для создания на их основе разнообразных оптоэлектронных устройств. Монослои ДПМ – прямозонные двумерные полупроводники с шириной запрещенной зоны в видимом спектральном диапазоне. Благодаря малой эффективной диэлектрической проницаемости и большой эффективной массе энергия связи экситона в монослоях ДПМ составляет несколько сотен мэВ. Это позволяет наблюдать и исследовать различные экситонные комплексы при высоких температурах вплоть до комнатной [1–3], что вызывает особый интерес в плане практического применения. В монослоях ДПМ вследствие сильного спин-орбитального расщепления как валентной зоны, так и зоны проводимости, существует два типа оптически активных экситона: А-экситон (A:1s) и В-экситон (B:1s), которые наблюдались экспериментально в спектрах отражения [4,5]. Помимо основных состояний А- и В-экситонов в спектрах отражения также можно наблюдать и возбужденные экситонные состояния A:2s [6], B:2s [7], в данной работе исследовано поведение этих экситонных комплексов в за-

висимости от температуры в диапазоне 10К–295К в hBN-инкапсулированных монослоях  $\text{MoSe}_2$  и  $\text{WSe}_2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

В данной работе методом оптической спектроскопии отражения исследованы экситоны в монослоях  $\text{MoSe}_2$  и  $\text{WSe}_2$ . Исследуемые структуры, изготовленные методом механической эксфолиации, представляют собой hBN-инкапсулированные монослои  $\text{MoSe}_2$  или  $\text{WSe}_2$  на кварцевой подложке или подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Слои hBN толщиной 5–260 нм, а также монослои  $\text{MoSe}_2$  или  $\text{WSe}_2$  изготавливаются на промежуточной подложке полидиметилсилоксана [8], затем методом последовательного переноса [9] на подложку сначала помещается нижний слой hBN, затем монослой ДПМ, который затем накрывается верхним слоем hBN. Толщина нижнего слоя hBN контролируемо варьировалась в диапазоне 20–260 нм, верхний слой выбирался более тонким и однородным в диапазоне 7–10 нм. Толщина слоев hBN определялась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ), толщина слоя ДПМ (т.е. изготовление монослоя) контролировалась с помощью флуоресцентного микроскопа и по цветовому контрасту между монослоями и бислоями на оптическом микроскопе (рис. 1а).



**Рис. 1.** Фотография образца с оптического микроскопа с увеличением  $\times 100$ . Флейк (чешуйка) с монослоем  $\text{MoSe}_2$  на промежуточной подложке полидиметилсилоксана, до сборки структуры (а). Контуры монослоя отмечены красным цветом хорошо виден цветовой контраст монослоя и бислоя (и более толстых слоев). Целиком собранная структура  $\text{hBN} - \text{MoSe}_2 - \text{hBN}$  на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (б). Контуры монослоя также отмечены красным цветом, контуры нижнего (толщиной 100 нм) и верхнего (толщиной 7 нм) слоев  $\text{hBN}$  отмечены голубым и синим цветами соответственно. Показан участок на образце размером 2–3 мкм с которого снимается спектр отражения (белая точка 1), а также место на образце без монослоя, но с теми же толщинами слоев  $\text{hBN}$ , с которого снимается фоновый сигнал (белая точка 2). Контуры монослоя  $\text{MoSe}_2$ , а также нижнего и верхнего слоев  $\text{hBN}$  отмечены красным, голубым и синим цветами соответственно.

Исследования проводились в оптическом криостате с системой стабилизации температуры в диапазоне 5–295 К. Измерение спектров отражения проводилось с помощью галогеновой лампы, свет от которой пропусклся через скрещенную щель и фокусировался на поверхности образца с помощью промежуточного и фокусирующего объективов. Необходимым условием наблюдения возбужденных экситонных состояний была «острая» фокусировка светового пучка в пятно размером 2–3 микрона. Система визуализации и прецизионные микрометрические пьезо-подвижки позволяли контролировать положение пятна на образце в серии по температуре с точностью до 1 мкм. Сигнал отражения фокусировался на входную щель монохроматора (с набором дифракционных решеток с числом штрихов 300, 600 и  $1200 \text{ мм}^{-1}$ ) и детектировался охлаждаемой ПЗС-камерой.

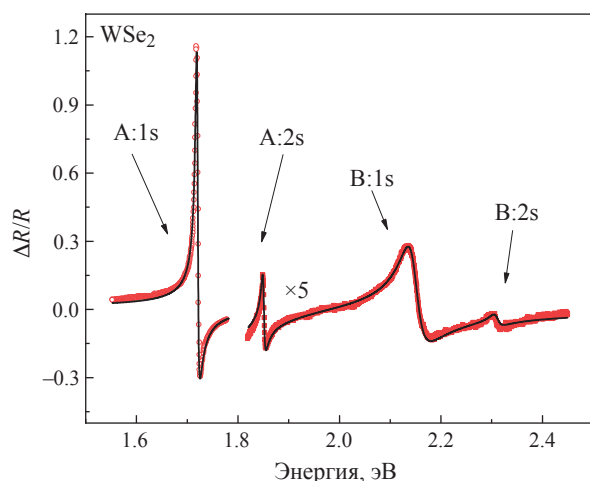
Из всего набора образцов с разными толщинами нижнего слоя  $\text{hBN}$  выбирались такие, при которых в спектре наблюдается возбужденное состояние А-экситона. Поскольку образцы обычно недостаточно однородны ввиду флуктуаций случайного потенциала в монослоях, возникающих на интерфейсах «пузырей», неоднородностей и адсорбированных атомов [10], то на образце выбиралась одна или несколько оптимальных позиции, которая затем контролировалась с высокой точностью, этим же обусловлена и необходимость «острой» фокусировки (рис. 1б). К каж-

дому спектру для выбранной позиции на образце (1 на рис. 1б) записывался «фоновый» сигнал с позиции на образце без монослоя ДПМ, но с теми же толщинами слоев  $\text{hBN}$  (2 на рис. 1б). В результате определялся дифференциальный коэффициент отражения  $\Delta R/R = (R_{\text{ML}} - R_{\text{sub}})/R_{\text{sub}}$ , где  $R_{\text{ML}}$  — амплитудный коэффициент отражения с позиции на образце с монослоем ДПМ, а  $R_{\text{sub}}$  — для позиции с теми же толщинами слоев  $\text{hBN}$ , но без монослоя.

Спектр отражения слоистой гетеструктуры формируется не только за счет монослоя ДПМ, но и за счет слоев  $\text{hBN}$  и подложки, поэтому его форма существенно зависит от толщин всех компонентов структуры. Подгонка и анализ экспериментальных спектров отражения и соответствующих дифференциальных коэффициентов отражения осуществлялись посредством численного моделирования коэффициента отражения слоистой структуры методом матриц переноса [11].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерный дифференциальный спектр отражения и соответствующий результат численного моделирования представлен на рис. 2 для  $\text{hBN}$ -инкапсулированного монослоя  $\text{WSe}_2$  при температуре 10 К. В исходном спектре хорошо видны резонансы А:1s, А:2s и В:1s, В:2s — их энергетическое положение и величины расщеплений



**Рис. 2.** Дифференциальный спектр отражения для образца hBN-ML WSe<sub>2</sub> - hBN с монослоем WSe<sub>2</sub> на кварцевой подложке при  $T=10$  К. Черным цветом показан экспериментальный спектр, красным – подгонка методом матриц переноса. В спектре отчетливо видны экситонные резонансы A:1s, A:2s, B:1s, B:2s. Линия A:1s доминирует в спектре, поэтому интенсивность высокоэнергетической части спектра умножена на 5. Наблюдается хорошее совпадение эксперимента и результатов численного моделирования.

и ширина резонансов находятся в хорошем соответствии с результатами работ [6,7,8,11]. Результаты численного моделирования хорошо (красная кривая на рис. 2) описывают форму линии дифференциального спектра. Подгоночными параметрами были радиационное  $\gamma_0$  и безызлучательное  $\gamma$  затухания экситонных состояний A:1s и B:1s, энергия экситонных резонансов  $w_{\text{res}}$ , а также толщина нижнего слоя hBN. Выяснилось, что наилучшее согласие моделирования с экспериментом достигается при значениях толщин hBN определенных с помощью АСМ, т.е. реальные параметры изготовляемых структур находятся в хорошем соответствии с расчетными, полученными в результате обработки экспериментального спектра. Это важное соответствие позволяет в дальнейшем развивать эту методику и изготавливать образцы с уже подобранными параметрами толщин слоев hBN и подложки.

На рис. 3 представлена температурная зависимость дифференциального спектра отражения в диапазоне 10–295 К. С ростом температуры все экситонные резонансы демонстрируют характерный температурный сдвиг, связанный с уменьшением ширины запрещенной зоны

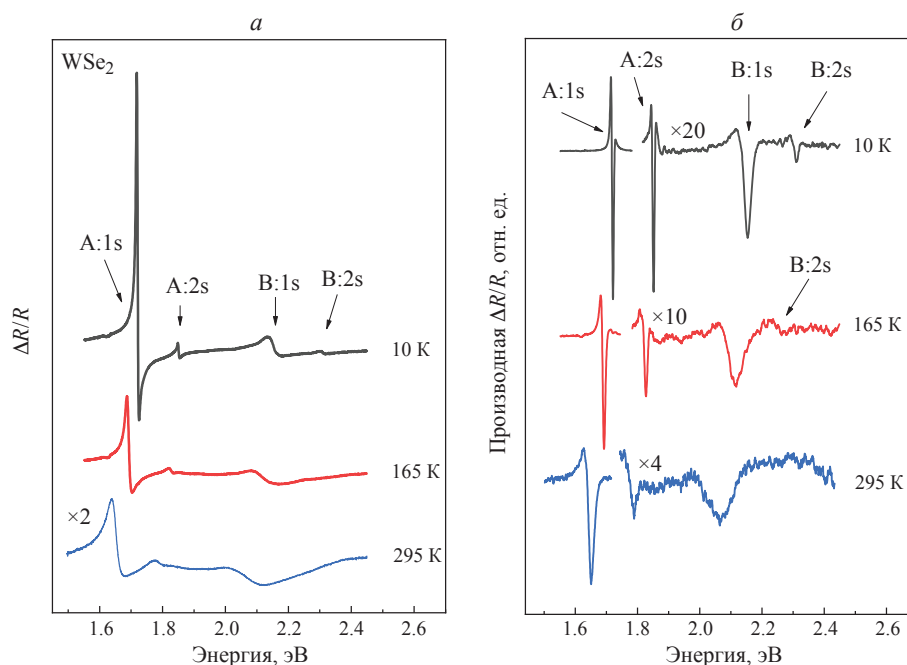
$$E_g(T) = E_g(0) - S \langle \hbar\omega \rangle \left[ \coth \left( \frac{\langle \hbar\omega \rangle}{2kT} \right) - 1 \right]. \quad (1)$$

$E_g(0)$  – ширина запрещенной зоны при  $T = 0$ ;  $S = 1.96$  – безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия;  $\langle \hbar\omega \rangle = 14.2 \pm 0.3$  мэВ – средняя энергия фононов. Получен-

ная температурная зависимость дифференциального спектра отражения совпадает с подобной зависимостью для спектров люминесценции в монослоях ДПМ [8].

Важным результатом является то, что не только состояния А- и В-экситона, но и возбужденные экситонные резонансы прослеживаются в спектрах отражения вплоть до комнатной температуры. Это, как указывалось выше, является следствием их большой энергии связи. С ростом температуры экситонные резонансы заметно уширяются и ослабевают по интенсивности, тем не менее линии A:1s, A:2s, B:1s могут быть видны в исходном дифференциальном спектре и при комнатной температуре (рис. 3а). Возбужденное состояние В-экситона B:2s обычно заметно слабее, и при комнатной температуре не наблюдается. Однако, B:2s удается идентифицировать в спектре производной дифференциального отражения по крайней мере до  $T = 165$  К (рис. 3б). Спектр производной дифференциального отражения является удобным и широко применяемым [5,6] инструментом для анализа положений экситонных резонансов, как видно из сравнения рис. 3а и 3б в спектре производной линии заметно уже и значительно лучше различимы. Основным результатом является то, что величина расщепления между основным и возбужденным состоянием A:1s – A:2s и B:1s – B:2s практически не меняется с температурой, в широком диапазоне, в случае A:1s – A:2s вплоть до комнатной, как это видно на рис 3б. Величина расщепления для монослоя WSe<sub>2</sub> составляет  $132 \pm 1$  мэВ для A:1s - A:2s и  $147 \pm 1$  мэВ для B:1s - B:2s, для монослоя MoSe<sub>2</sub>  $150 \pm 1$  мэВ для A:1s – A:2s и  $168 \pm 1$  мэВ для B:1s – B:2s.

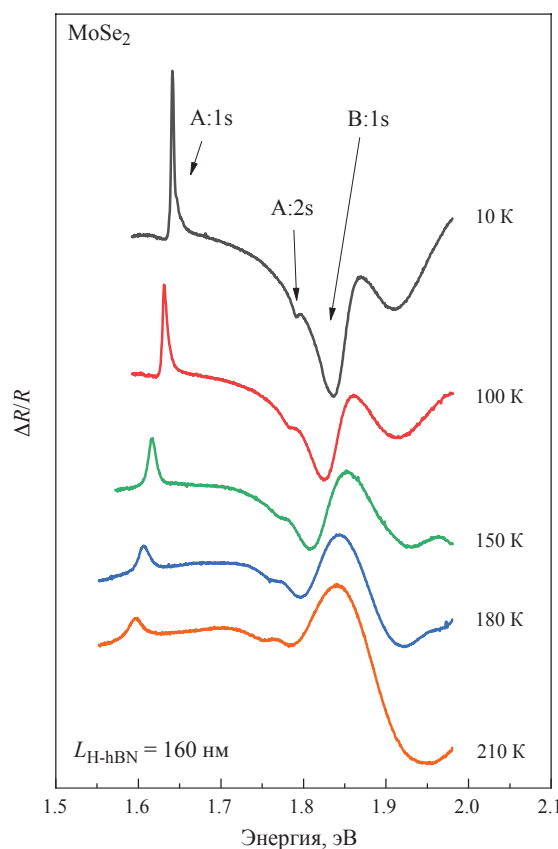
Большой интерес вызывает наличие в спектре отщепленного спин-орбитальным взаимодействием В-экситона и его возбужденного состояния. В отличие от основного А-экситона который наблюдается в большинстве экспериментальных работ по данной тематике В-экситон изучен значительно хуже, а в температурных сериях до комнатной температуры представлен лишь в работе [12] для монослоев MoS<sub>2</sub>. Вероятно, это связано с чисто техническими трудностями при проведении эксперимента, поскольку в исходном спектре до вычета фонового сигнала обычно видна лишь доминирующая линия А-экситона (рис. 2а) и для спектрального диапазона, в котором находится В-экситон гораздо сложнее записать корректный фоновый сигнал. В работе [12] В-экситон представлен в спектре при температурах 200–300 К, но при этом авторы вынужденно оговариваются, что В-экситон у них практически не виден на фоне более сильного возбужденного состояния A:2s, которое в этом материале находится близко по энергии с B:1s. В нашем случае для WSe<sub>2</sub> картина гораздо лучше, поскольку состояния A:2s и B:1s спектрально



**Рис. 3.** Спектр отражения для образца hBN - WSe<sub>2</sub> - hBN с монослоем WSe<sub>2</sub> на кварцевой подложке при температурах 10, 165 и 295 К. Исходный дифференциальный спектр отражения  $\Delta R/R = (R_{ML} - R_{sub})/R_{sub}$  (а), усредненный и сглаженный спектр производной (б). Резонансы A:1s, A:2s и B:1s – различимы вплоть до комнатной температуры, B:2s – до 165 К.

хорошо разделены (рис. 2 и 3) и мы можем наблюдать их во всем диапазоне температур 10–295 К. Однако, надо заметить, что в большинстве случаев B:1s заметно слабее A:1s, так на рис. 2 часть спектра, на которой показан В-экситон для удобства восприятия домножена в пять раз по сравнению с частью спектра для А-экситона.

Однако, с помощью вариации толщины нижнего слоя hBN мы можем добиться условий, при которых В-экситон заметно усилен и сравним по интенсивности с А-экситоном, подробнее об этом рассказывалось в работе [13], посвященной исследованию «ступенчатых» структур с монослоями MoSe<sub>2</sub>. На рис. 4 представлена температурная зависимость для монослоя MoSe<sub>2</sub> в диапазоне 10–210 К для такого случая, когда толщина нижнего слоя hBN выбрана так, чтобы В-экситон был максимален по интенсивности относительно А-экситона. С ростом температуры наблюдается достаточно неожиданная картина, а именно: В-экситон становится заметно сильнее, чем А-экситон. При этом соотношение интенсивностей A:1s и A:2s практически не меняется в представленном диапазоне температур 10–210 К. Вопрос о причинах наблюдаемого в эксперименте относительного усиления В-экситона остается открытым. Также остается открытым вопрос об изменении силы осциллятора экситонных резонансов при температурах близких к комнатной. По какой-то причине в одних случаях резонансы остаются сильными вплоть до комнатной температуры, а в других происходит заметное угасание. Этот вопрос требует дополнительного изучения.



**Рис. 4.** Спектры отражения для образца hBN- MoSe<sub>2</sub> - hBN с монослоем MoSe<sub>2</sub> на подложке SiO<sub>2</sub>/Si в зависимости от температуры в диапазоне 10–210 К. При высоких температурах в спектре начинает доминировать линия B:1s.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ДПМ-структурах с монослоями  $\text{MoSe}_2$  и  $\text{WSe}_2$  исследованы дифференциальные спектры отражения, в широком диапазоне температур вплоть до комнатной наблюдаются основные и возбужденные состояния А- и В-экситонов. Показано, что возбужденные состояния могут наблюдаться в как в исходном дифференциальном спектре, так и в спектре производной даже при комнатной температуре. В зависимости от подбравших параметров гетероструктуры линия В-экситона, может оказаться сравнимой по интенсивности с линией А-экситона и даже доминировать в спектре при температуре близкой к комнатной.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИФТТ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дурнев М.В., Глазов М.М. // УФН. 2018. Т. 188. № 9. С. 913; Durnev M.V., Glazov M.M. // Phys. Usp. 2018. V. 61. No. 9. P. 825.
2. Glazov M.M. // J. Chem. Phys. 2020. Art. No. 153034703.
3. Wang G., Chernikov A., Glazov M.M. et al. // Rev. Mod. Phys. 2018. V. 90. Art. No. 021001.
4. Zhao W., Ghorannevis Z., Chu L. et al. // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 791.
5. Chernikov A., Berkelbach T.C., Hill H.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. Art. No. 076802.
6. Chernikov A., van der Zande A.M., Hill H.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. Art. No. 126802.
7. Goryca M., Li J., Stier A.V. et al. // Nature Commun. 2019. V. 10. P. 4172.
8. Бричкин А.С., Голышков Г.М., Черненко А.В. // ЖЭТФ. 2023. Т. 163. № 3. P. 852; Brichkin A.S., Golyshkov G.M., Chernenko A.V. // JETP. 2023. V. 136. No. 6. P. 760.
9. Черненко А.В., Бричкин А.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 2. С. 245;
10. Черненко А.В., Бричкин А.С., Голышков Г.М., Шевчук А.Ф. // Изв. РАН. Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 2. С. 189; Chernenko A.V., Brichkin A.S., Golyshkov G.M., Shevchun A.F. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 2. P. 161.
11. Robert C., Semina M.A., Cadiz F. et al. // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. Art. No. 011001.
12. Gerber I.C., Courtade E., Shree S. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. Art. No. 035443.
13. Голышков Г.М., Бричкин А.С., Черненко А.В. // Физ. и техн. полупровод. 2024. Т. 58. № 5. С. 233.

## Excited states of excitons in monolayers of transition metal dichalcogenides in reflectance spectra up to room temperature

A. S. Brichkin\*, G. M. Golyshkov, A. V. Chernenko, V. E. Bisti

*Osipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

*\*e-mail: brich@issp.ac.ru*

The ground and excited states of A- and B-excitons in monolayers of  $\text{MoSe}_2$  and  $\text{WSe}_2$  were studied by optical reflectance spectroscopy in a wide range of temperatures up to room temperature. It has been shown that excited states are observed in the spectrum even at room temperature. Depending on the selected parameters of the heterostructure, the B-exciton line may be comparable in intensity to the A-exciton line.

**Keywords:** semiconductor, monolayer, exciton, band gap.