

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

© 2025 г. А. С. Бричкін*, 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-экспитонов в монослоях MoSe_2 и 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-экспитона может оказаться сравнимой по интенсивности с линией А-экспитона.

Ключевые слова: полупроводник, монослои, экспитон, запрещенная зона

DOI: 10.31857/S0367676525020118, EDN: CXCWHQ

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 экспитона в монослоях ДПМ составляет несколько сотен мэВ. Это позволяет наблюдать и исследовать различные экспитонные комплексы при высоких температурах вплоть до комнатной [1–3], что вызывает особый интерес в плане практического применения. В монослоях ДПМ вследствие сильно-го спин-орбитального расщепления как валентной зоны, так и зоны проводимости, существует два типа оптически активных экспитона: А-экспитон (A:1s) и В-экспитон (B:1s), которые наблюдались экспериментально в спектрах отражения [4,5]. Помимо основных состояний А- и В-экспитонов в спектрах отражения также можно наблюдать и возбужденные экспитонные состояния A:2s [6], B:2s [7], в данной работе исследовано поведение этих экспитонных комплексов в за-

висимости от температуры в диапазоне 10К–295К в hBN-инкапсулированных монослоях MoSe_2 и WSe_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

В данной работе методом оптической спектроскопии отражения исследованы экспитоны в монослоях MoSe_2 и WSe_2 . Исследуемые структуры, изготовленные методом механической эксфолиации, представляют собой hBN-инкапсулированные монослои MoSe_2 или WSe_2 на кварцевой подложке или подложке SiO_2/Si . Слои hBN толщиной 5–260 нм, а также монослои MoSe_2 или WSe_2 изготавливаются на промежуточной подложке полидиметилсилоксана [8], затем методом последовательного переноса [9] на подложку сначала помещается нижний слой hBN, затем монослои ДПМ, который затем накрывается верхним слоем hBN. Толщина нижнего слоя hBN контролируется 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 (ACM), толщина слоя ДПМ (т.е. изготовление монослоя) контролировалась с помощью флуоресцентного микроскопа и по цветовому контрасту между монослоями и бислоями на оптическом микроскопе (рис. 1a).

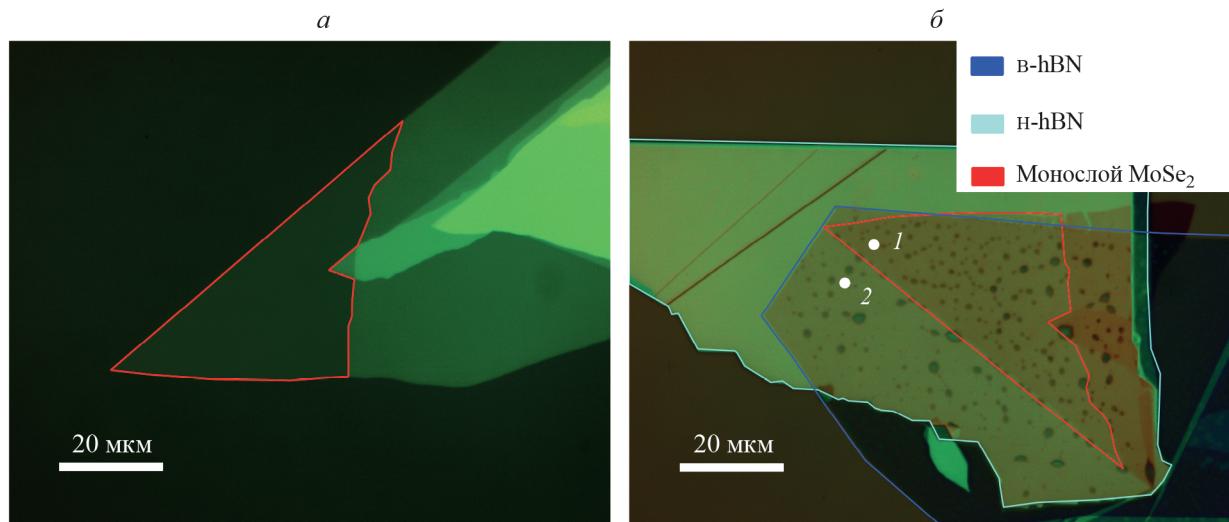


Рис. 1. Фотография образца с оптического микроскопа с увеличением $\times 100$. Флейк (чешуйка) с монослоем MoSe_2 на промежуточной подложке полидиметилсилоксана, до сборки структуры (а). Контуры монослоя отмечены красным цветом хорошо виден цветовой контраст монослоя и бислоя (и более толстых слоев). Целиком собранная структура $\text{hBN} - \text{MoSe}_2 - \text{hBN}$ на подложке SiO_2/Si (б). Контуры монослоя также отмечены красным цветом, контуры нижнего (толщиной 100 нм) и верхнего (толщиной 7 нм) слоев 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 hBN , с которого снимается фоновый сигнал (белая точка 2). Контуры монослоя MoSe_2 , а также нижнего и верхнего слоев 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 пропускался через скрещенную щель и фокусировался на поверхности образца с помощью промежуточного и фокусирующего объективов. Необходимым условием наблюдения возбужденных экситонных состояний была «острый» 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 мм^{-1}) и детектировался охлаждаемой ПЗС-камерой.

Из всего набора образцов с разными толщинами нижнего слоя 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 позиций, 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 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_{ML} – амплитудный коэффициент отражения с позиции на образце с монослоем ДПМ, а R_{sub} – для позиции с теми же толщинами слоев hBN , но без монослоя.

Спектр отражения слоистой гетероструктуры формируется не только за счет монослоя ДПМ, но и за счет слоев 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 hBN -инкапсулированного монослоя 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

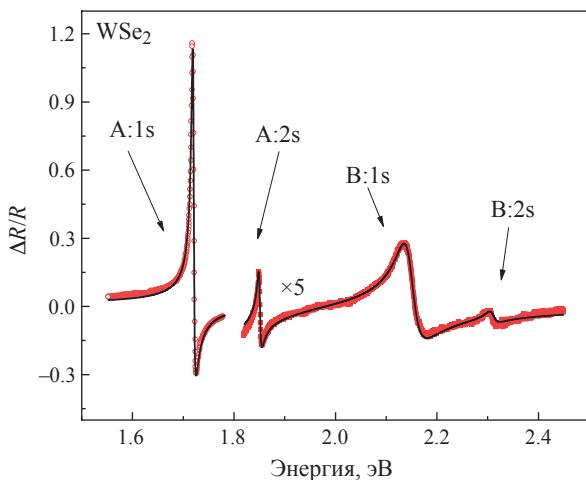


Рис. 2. Дифференциальный спектр отражения для образца hBN-ML WSe₂ - hBN с монослоем WSe₂ на кварцевой подложке при $T=10$ К. Чёрным цветом показан экспериментальный спектр, красным – подгонка методом матриц переноса. В спектре отчетливо видны экситонные резонансы A:1s, A:2s, B:1s, B:2s. Линия A:1s доминирует 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 γ_0 и безызлучательное γ затухания экситонных состояний A:is и B:is, энергия экситонных резонансов w_{res} , а также толщина нижнего слоя hBN. Выяснилось, что наилучшее согласие моделирования с экспериментом достигается при значениях толщин hBN определенных с помощью ACM, т.е. реальные параметры изготавляемых 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 A- и B-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. 3a). Возбужденное состояния B-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. 3a 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 WSe₂ составляет 132 ± 1 мэВ для A:1s – A:2s и 147 ± 1 мэВ для B:1s – B:2s, для монослоя MoSe₂ 150 ± 1 мэВ для A:1s – A:2s и 168 ± 1 мэВ для B:1s – B:2s.

Большой интерес вызывает наличие в спектре отщепленного спин-орбитальным взаимодействием B-экситона и его возбужденного состояния. В отличие от основного A-экситона который наблюдается в большинстве экспериментальных работ по данной тематике B-экситон изучен значительно хуже, а в температурных сериях до комнатной температуры представлен лишь в работе [12] для монослоев MoS₂. Вероятно, это связано с чисто техническими трудностями при проведении эксперимента, поскольку в исходном спектре до вычета фонового сигнала обычно видна лишь доминирующая линия A-экситона (рис. 2a) и для спектрального диапазона, в котором находится B-экситон гораздо сложнее записать корректный фоновый сигнал. В работе [12] B-экситон представлен в спектре при температурах 200–300 К, но при этом авторы вынужденно оговариваются, что B-экситон у них практически не виден на фоне более сильно-го возбужденного состояния A:2s, которое в этом материале находится близко по энергии с B:1s. В нашем случае для WSe₂ картина гораздо лучше, поскольку состояния A:2s и B:1s спектрально

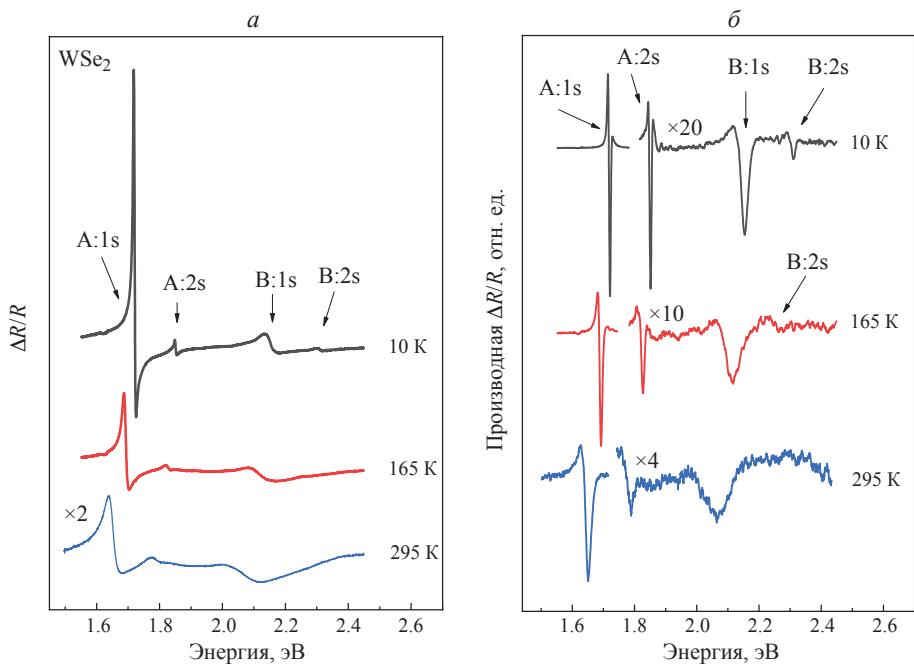


Рис. 3. Спектр отражения для образца hBN - WSe₂ - hBN с монослоем WSe₂ на кварцевой подложке при температурах 10, 165 и 295 К. Исходный дифференциальный спектр отражения $\Delta R/R = (R_{\text{ML}} - R_{\text{sub}})/R_{\text{sub}}$ (a). усредненный и сглаженный спектр производной (b). Резонансы A:1s, 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 B-экситон для удобства восприятия домножена в пять раз по сравнению с частью спектра для A-экситона.

Однако, с помощью вариации толщины нижнего слоя hBN мы можем добиться условий, при которых B-экситон заметно усилен и сравним по интенсивности с A-экситоном, подробнее об этом рассказывалось в работе [13], посвященной исследованию «ступенчатых» структур с монослоями MoSe₂. На рис. 4 представлена температурная зависимость для монослоя MoSe₂ в диапазоне 10–210 К для такого случая, когда толщина нижнего слоя hBN выбрана так, чтобы B-экситон был максимальен по интенсивности относительно A-экситона. С ростом температуры наблюдается достаточно неожиданная картина, а именно: B-экситон становится заметно сильнее, чем A-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 B-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.

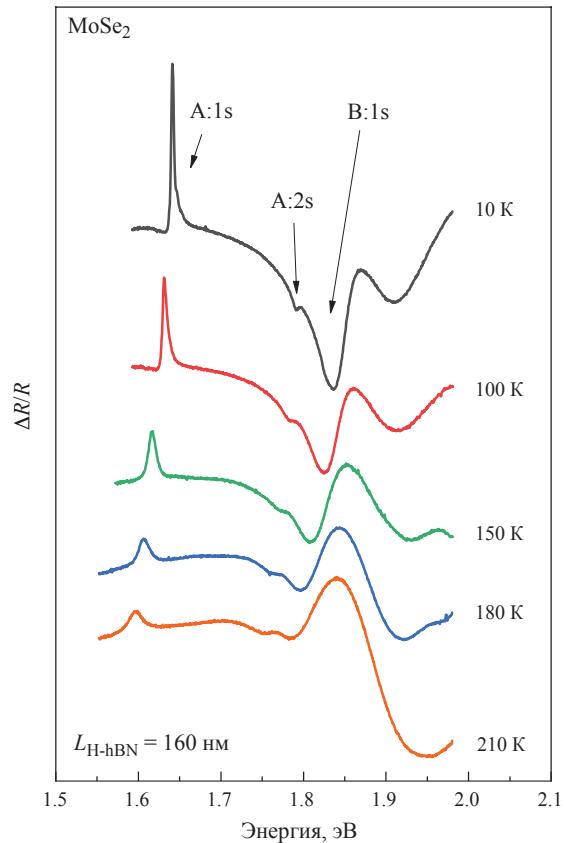


Рис. 4. Спектры отражения для образца hBN- MoSe₂ - hBN с монослоем MoSe₂ на подложке SiO₂/Si в зависимости от температуры в диапазоне 10–210 К. При высоких температурах в спектре начинает доминировать линия B:1s.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ДПМ-структурах с монослоями MoSe_2 и 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 подобранных 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. Бричкін А.С., Голышков Г.М., Черненко А.В. // ЖЭТФ. 2023. Т. 163. № 3. Р. 852; Brichkin A.S., Golyshkov G.M., Chernenko A.V. // JETP. 2023. V. 136. No. 6. P. 760.
9. Черненко А.В., Бричкін А.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 2. С. 245;
10. Черненко А.В., Бричкін А.С., Голышков Г.М., Шевчун 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., Бричкін 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 MoSe_2 and 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.