

# Исследование возбужденных состояний экситонов в гетероструктурах с монослоями $\text{MoSe}_2$

© Г.М. Голышков, А.С. Бричкин, А.В. Черненко

Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Россия

E-mail: golyshkov.gm@phystech.edu

Поступила в Редакцию 26 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 27 апреля 2024 г.

Принята к публикации 27 апреля 2024 г.

Методом оптической спектроскопии отражения исследованы гетероструктуры на основе монослоев  $\text{MoSe}_2$ , изучены возбужденные состояния экситонов. Показано, что форма спектра отражения основного и возбужденных состояний определяется толщиной используемого в гетероструктуре гексагонального нитрида бора. Численное моделирование с помощью расчета коэффициента отражения гетероструктуры методом матриц переноса дает хорошее совпадение экспериментальной формы линий с теоретической, что подтверждает универсальность данного метода и делает его удобным для дальнейшего исследования ван-дер-ваальсовых структур с другими материалами и параметрами.

**Ключевые слова:** экситон, гетероструктура, монослой, прямозонный полупроводник.

DOI: 10.61011/FTP.2024.05.58757.6339H

## 1. Введение

Монослои дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) — прямозонные полупроводники, обладающие уникальными свойствами благодаря особенностям зонной структуры и имеющие ширину запрещенной зоны, способствующую сильному поглощению света в видимом спектральном диапазоне. Сильное оптическое поглощение обусловлено экситонами (коррелированными электронно-дырочными парами). Благодаря малой эффективной диэлектрической проницаемости и большой эффективной массе энергия связи экситона достигает нескольких сотен мэВ, что позволяет наблюдать экситонные эффекты при температурах вплоть до комнатной [1]. Это делает монослои ДПМ перспективными объектами как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в плане реализации на их основе оптоэлектронных устройств.

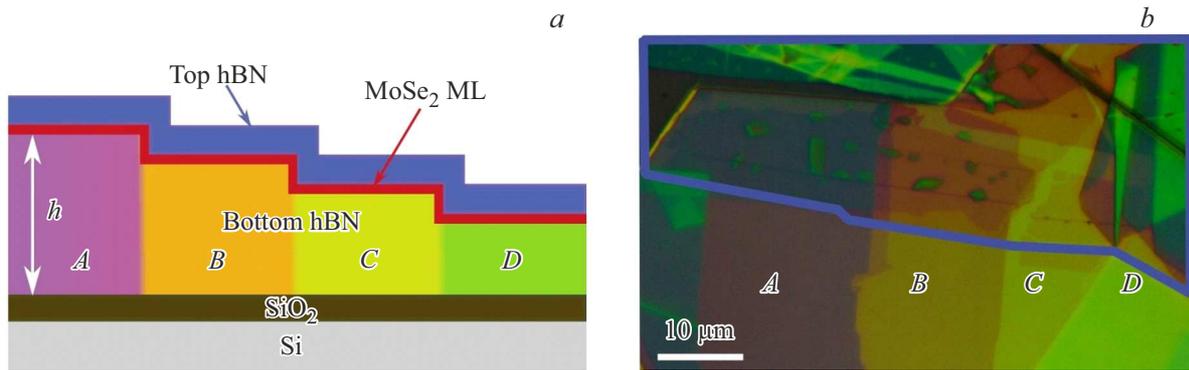
Инкапсулирование монослоев ДПМ гексагональным нитридом бора ( $h\text{BN}$ ) является общепринятым решением при изготовлении подобных структур, поскольку приводит к значительному сужению экситонных линий ввиду уменьшения неоднородного уширения, связанных с подложкой, а кроме того, такие структуры оказываются гораздо более устойчивыми к окружающей среде и многократному термоциклированию.

Различные ДПМ структуры с инкапсулированными монослоями исследовались как в спектрах фотолуминесценции, так и в спектрах отражения. Помимо основного экситонного резонанса А-экситона в спектре отражения наблюдается также линия В-экситона, отщепленного от А-экситона спин-орбитальным взаимодействием в валентной зоне [1]. Большой интерес для исследователей представляют возбужденные экситонные состояния, которые наблюдаются в спектрах отражения

и позволяют оценить энергию связи экситона. Во многих работах возбужденные состояния плохо различимы, и чаще всего их удается качественно идентифицировать не в исходном спектре, а только с помощью усреднения, сглаживания и в спектре 1-й производной [4]. В данной работе представлены результаты исследования экситонных резонансов в спектрах отражения структур  $h\text{BN-ML MoSe}_2-h\text{BN}$  со ступенчатым нижним слоем  $h\text{BN}$ . Благодаря высокому качеству этих структур в исходном спектре отчетливо наблюдаются линии А- и В-экситона, а также возбужденные состояния А-экситона.

## 2. Методика эксперимента

Исследуемые гетероструктуры  $h\text{BN-ML MoSe}_2-h\text{BN}$ , полученные методом механической эксфолиации, представляют собой инкапсулированные монослои  $\text{MoSe}_2$ , помещенные на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  285 нм. Согласно методике, описанной в работе [2], на подложку сначала кладется нижний слой  $h\text{BN}$ , затем на него накладывается монослой  $\text{MoSe}_2$ , который затем сверху покрывается верхним слоем  $h\text{BN}$ . Главной особенностью исследуемых структур является то, что нижний слой специально выбирался в виде „ступенчатой“ структуры (см. рис. 1), т.е. толщина нижнего слоя  $h\text{BN}$  контролируется варьировалась в диапазоне толщин от 20 до 260 нм. Верхний слой  $h\text{BN}$  выбирался однородным и относительно тонким (7–10 нм) для всех образцов. Таким образом, получалось, что целый набор структур с разной толщиной  $h\text{BN}$  собирался в одинаковых условиях для минимизации неконтролируемых воздействий на процесс сборки. На рис. 1, *b* изображена фотография образца с отмеченными слоями, на которой отчетливо видны разноцветные „ступеньки“ А, В, С, D, соответствующие различной толщине нижнего слоя  $h\text{BN}$ .



**Рис. 1.** *a* — схема гетероструктуры  $h\text{BN-MoSe}_2-h\text{BN}$  с градиентом толщины (со ступенчатой структурой) нижнего слоя  $h\text{BN}$ . *b* — фотография образца со ступенчатой структурой на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  с толщиной оксида кремния 285 нм. Синей линией отмечена граница слоя верхнего  $h\text{BN}$ . Области образца с разной толщиной нижнего слоя  $h\text{BN}$  имеют четкое разделение по цветам. На фотографии отмеченные области нижнего  $h\text{BN}$  имеют толщины, нм: *A* — 130, *B* — 115, *C* — 100, *D* — 90. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

Толщина слоев  $h\text{BN}$  определялась с помощью профилометра и атомного силового микроскопа (АСМ). Измерения проводились в гелиевом заливочном криостате для оптических измерений с системой стабилизации температуры в диапазоне 2–295 К. Измерение спектров отражения велось с помощью галогеновой лампы, свет от которой пропусклся через скрещенную щель и фокусировался на поверхности структуры с помощью объектива Mitutoyo ( $\times 50$ ) в пятно с размером 2–3 мкм. Сигнал отражения фокусировался на входную щель монохроматора и детектировался охлаждаемым прибором с зарядовой связью (ПЗС-камерой). Положение линий отражения основного и возбужденных состояний экситона в спектре может существенно варьироваться в зависимости от позиции на образце. Это связано с неоднородностями структуры, в первую очередь с формированием „пузырей“ на интерфейсах [2,6], поэтому для каждой „ступеньки“ (области образца с однородным по толщине нижним слоем  $h\text{BN}$ ) выбиралась одна позиция на образце, оптимальная по интенсивности сигнала, ширине линии. Необходимым условием для наблюдения возбужденных состояний была „острая“ фокусировка светового пучка (в пятно не более 3 мкм). К каждому спектру для выбранной точки на образце записывался соответствующий „фонный“ сигнал с позиции без монослоя с теми же толщинами слоев  $h\text{BN}$  (см. вставку на рис. 2). Система стабилизации температуры и наличие прецизионных пьезоподвижек позволяет контролировать положение на образце с точностью до 1 мкм и наблюдать возбужденные состояния в диапазоне температур 2–110 К.

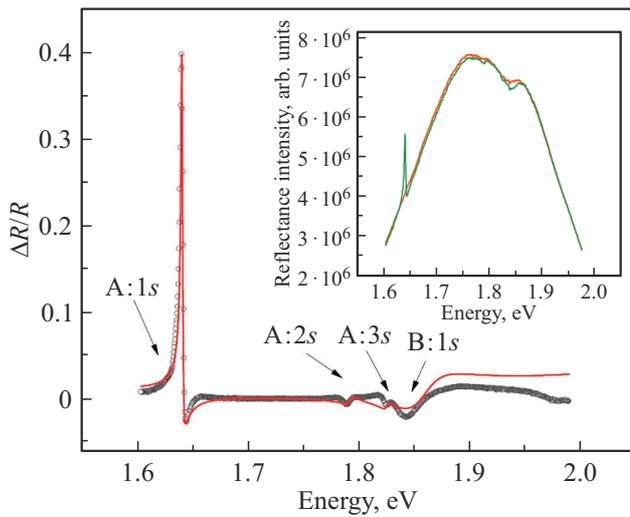
### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Линии экситонных резонансов хорошо разрешаются в спектрах отражения, как это показано на рис. 2–4.

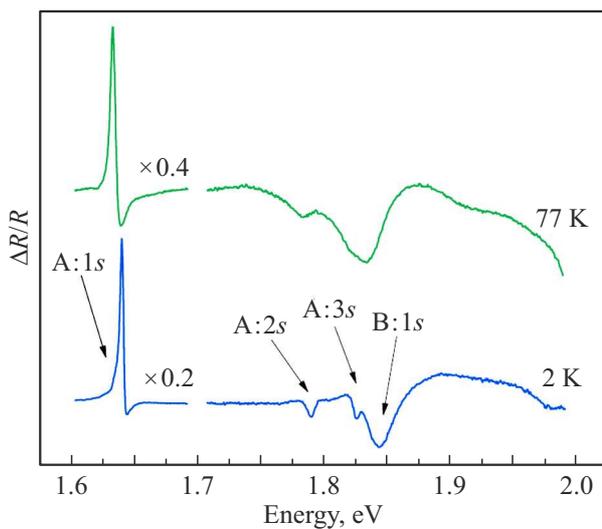
Для большинства структур в спектрах при гелиевых температурах наблюдается интенсивная линия, соответствующая основному экситонному состоянию  $A:1s$  с энергией  $\sim 1.64$  эВ. Также в спектре хорошо видны переходы с более высокими энергиями, которые относятся к возбужденным экситонным состояниям [8]. Линия с энергией  $\sim 1.85$  эВ соответствует основному состоянию  $B$ -экситона ( $B:1s$ ). Остальные линии связаны с возбужденными состояниями  $A$ -экситона ( $A:2s$  и  $A:3s$ ). Расщепление между  $A:2s-A:1s$  и  $A:3s-A:2s$  составляет  $150 \pm 1$  мэВ и  $34 \pm 1$  мэВ соответственно. С ростом температуры экситонные резонансы уширяются и смещаются в сторону меньших энергий (рис. 3). При температуре 77 К уже не удается разрешить  $A:3s$  на фоне широкой  $B:1s$ , однако величина расщепления вплоть до 110 К  $A:2s-A:1s$  остается такой же, как и при низкой температуре. Из этого следует, что энергия связи экситона с ростом температуры меняется незначительно, а основной вклад в сдвиг экситонной линии определяется температурным уменьшением ширины запрещенной зоны [2].

Для позиций на образце с разными толщинами нижнего слоя  $h\text{BN}$  наблюдается значительная вариация формы экситонных резонансов в спектрах. На рис. 4 показано, что для позиции № 1 (160 нм) экситонные резонансы проявляются более чем на порядок отчетливее, чем для позиции № 2 (122 нм), а при изменении толщины от позиции № 2 (122 нм) до позиции № 3 (100 нм) форма линии  $A:2s$  меняется от „провала“ до „пика“. Форма линии основного состояния  $B$ -экситона также претерпевает значительные изменения. Это связано с тем, что спектр отражения от слоистой ван-дер-ваальсовой структуры формируется не только за счет самого монослоя ДПМ, но и за счет слоев  $h\text{BN}$  и подложки проницаемости.

Анализ дифференциальных коэффициентов отражения, приведенных на рис. 2 и 4, производился посредством численного моделирования коэффициента отражения слоистой структуры с использованием формализма



**Рис. 2.** Дифференциальный коэффициент отражения  $\Delta R/R_{\text{sub}}$  для инкапсулированных монослоев  $\text{MoSe}_2$ . Точками обозначены экспериментальные результаты, полученные при  $T = 2 \text{ К}$ . Низкоэнергетический пик соответствует основному экситонному резонансу  $A:1s$ . Особенности с более высокой энергией относятся к первым двум возбужденным состояниям  $A$ -экситона ( $A:2s$  и  $A:3s$ ) и основному состоянию  $B$ -экситона. Красной линией обозначен дифференциальный коэффициент отражения, смоделированный численно с использованием значений толщин слоев (толщина верхнего слоя  $h\text{BN}$  — 10 нм, нижнего  $h\text{BN}$  — 130 нм, толщина  $\text{SiO}_2$  — 285 нм), близких к значениям, определенным с помощью АСМ. Параметры экситонных резонансов  $\gamma_{A:1s} = 3 \text{ мэВ}$ ,  $\gamma_{0,A:1s} = 0.7 \text{ мэВ}$ ,  $\gamma_{0,A:2s} = 0.06 \text{ мэВ}$ ,  $\gamma_{0,A:3s} = 0.03 \text{ мэВ}$ ,  $\gamma_{B:1s} = 0.9 \text{ мэВ}$ ,  $\gamma_{0,B:1s} = 22 \text{ мэВ}$ . На вставке изображены спектры отражения образца для позиции с монослоем (зеленая линия) и без монослоя (оранжевая линия). Показатели преломления  $n_{h\text{BN}} = 2.2$ ;  $n_{\text{SiO}_2} = 1.46$  и  $n_{\text{Si}} = 3.5$ .



**Рис. 3.** Дифференциальные коэффициенты отражения для гетероструктуры с монослоем  $\text{MoSe}_2$ , записанные при двух разных температурах  $T = 2 \text{ К}$  (синий цвет) и  $77 \text{ К}$  (зеленый цвет). Основное состояние  $A:1s$  домножено на соответствующие коэффициенты.

метода матриц переноса [3,7]. При нормальном падении света матрицы переноса отдельных слоев структуры выглядят следующим образом:

для однородных слоев —

$$\hat{T}_{\text{hom}} = \begin{pmatrix} e^{ikL} & 0 \\ 0 & e^{-ikL} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$k = \frac{\omega n}{c}$  — волновое число,  $n$  — показатель преломления,  $L$  — толщина слоя;

для границы между слоями —

$$\hat{T}_{n_1 \rightarrow n_2} = \frac{1}{2n_1} \begin{pmatrix} n_1 + n_2 & n_2 - n_1 \\ n_2 - n_1 & n_2 + n_1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

при прохождении света из слоя с показателем преломления  $n_1$  в слой с показателем преломления  $n_2$ ;

для монослоя ДПМ —

$$\hat{T}_{\text{TMD}} = \frac{1}{t} \begin{pmatrix} t^2 - r^2 & r \\ -r & 1 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где  $t$  и  $r$  — коэффициенты поглощения и отражения,  $t = 1 + r$ . Амплитудный коэффициент отражения монослоев ДПМ включает в себя независимые вклады серии  $A$ - и  $B$ -экситонов, которые хорошо разделены.

$$r(\hbar\omega) = \sum_{j=1}^3 \frac{i \cdot \gamma_{0,A:j_s}}{\hbar\omega_{A:j_s} - \hbar\omega - i \cdot (\gamma_{0,A:j_s} + \gamma_A)} + \frac{i \cdot \gamma_{0,B:1s}}{\hbar\omega_{B:1s} - \hbar\omega - i \cdot (\gamma_{0,B:1s} + \gamma_B)}, \quad (4)$$

$\omega_{A:j_s}$  и  $\omega_{B:1s}$  — резонансные частоты,  $\gamma_0$  и  $\gamma$  — радиационное и безызлучательное затухание экситонов.

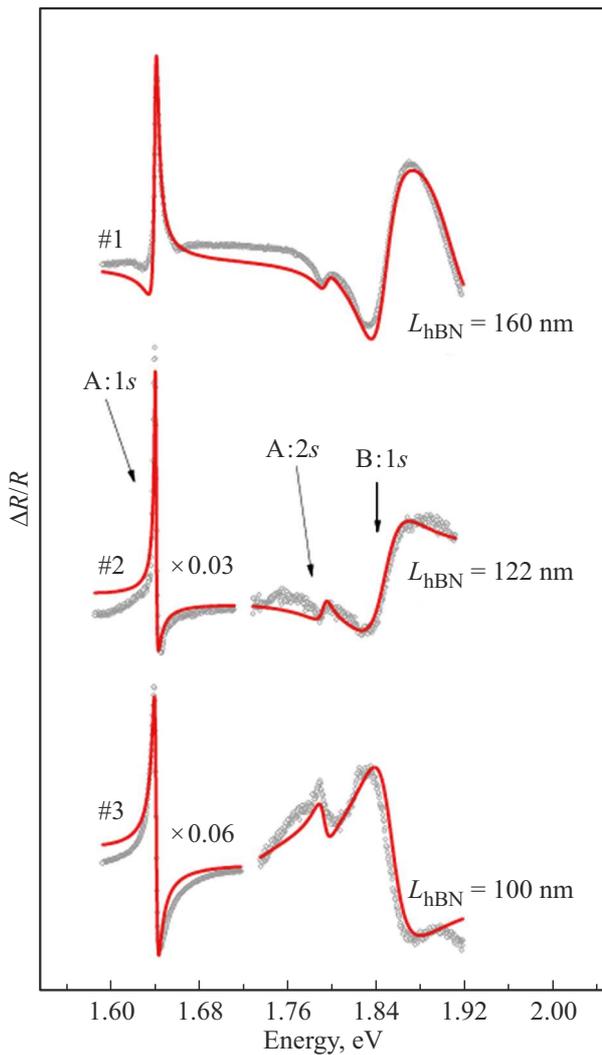
Матрица переноса для гетероструктуры с монослоем ДПМ записывается в виде

$$\hat{T}_{\text{tot}} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} = \hat{T}_{\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}} \cdot \hat{T}_{\text{SiO}_2} \cdot \hat{T}_{h\text{BN} \rightarrow \text{SiO}_2} \times \hat{T}_{\text{bott } h\text{BN}} \cdot \hat{T}_{\text{TMD}} \cdot \hat{T}_{\text{top } h\text{BN}} \cdot \hat{T}_{\text{air} \rightarrow h\text{BN}}. \quad (5)$$

В работе [3] в итоговую матрицу переноса дополнительно включаются матрицы  $\hat{T}_{\text{air} \rightarrow h\text{BN}}$  и  $\hat{T}_{h\text{BN} \rightarrow \text{air}}$  вокруг монослоя. Однако эти факторы не оказывают существенного влияния на коэффициент отражения. Также предполагается, что толщина слоя  $\text{Si}$  больше глубины поглощения, поэтому отражение на границе  $\text{Si}$  и воздуха не учитывается. Коэффициент отражения от гетероструктуры определяется как

$$R_{\text{tot}} = \left| \frac{T_{21}}{T_{22}} \right|^2. \quad (6)$$

Для расчета дифференциального коэффициента отражения требуется вычислить коэффициент отражения от



**Рис. 4.** Дифференциальные коэффициенты отражения инкапсулированных монослоев MoSe<sub>2</sub>, отличающихся толщиной нижнего слоя hBN. Состояния 1s, 2s А-экситона и 1s В-экситона указаны стрелками. Красные линии — результаты аппроксимации спектра с помощью модели, описанной в тексте. Толщина слоя SiO<sub>2</sub> — 285 нм, толщина верхнего слоя hBN — 7 нм, толщина нижнего слоя hBN являлась подгоночным параметром наряду с параметром  $\gamma$ , характеризующим ширину линий отражения. Толщины слоев hBN, найденные таким образом, приведены на рисунке для каждого спектра.

структуры без монослоя  $R_{\text{sub}}$ . Матрица переноса в этом случае записывается в виде

$$\hat{T}_{\text{tot}} = \hat{T}_{\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}} \cdot \hat{T}_{\text{SiO}_2} \cdot \hat{T}_{h\text{BN} \rightarrow \text{SiO}_2} \cdot \hat{T}_{\text{bott } h\text{BN}} \cdot \hat{T}_{\text{top } h\text{BN}} \cdot \hat{T}_{\text{air} \rightarrow h\text{BN}}. \quad (7)$$

Коэффициент отражения для структуры без монослоя вычисляется аналогично (6). Итоговый дифференциальный коэффициент отражения имеет вид

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{\text{tot}} - R_{\text{sub}}}{R_{\text{sub}}}. \quad (8)$$

В расчетах подгоночными параметрами были радиационное и безызлучательное затухания основного и возбужденных состояний экситонов  $\gamma_{0A:s}$ ,  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$ , где  $s = 1, 2, 3$ , определяющие ширину линии экситонного резонанса в дифференциальном коэффициенте отражения; толщина нижнего слоя hBN  $d_{h\text{BN}}$ , которая входит в  $\hat{T}_{\text{bott}}$ , а также энергии экситонных резонансов  $\omega_{\text{res}}$ . Толщина верхнего слоя hBN определялась с помощью АСМ и выбиралась равной 7–10 нм. Оптимальная форма аппроксимирующей линии определялась методом наименьших квадратов. Найденные таким образом значения толщины нижнего слоя hBN оказались в хорошем соответствии со значениями, измеренными с помощью АСМ.

Результаты численного моделирования хорошо описывают не только форму основного состояния А- и В-экситонов (рис. 4), но и форму возбужденных состояний, которая при увеличении толщины от 100 нм до 122 нм меняется с „пика“ на „провал“, что соответствует экспериментальным результатам, приведенным на рис. 4 для позиций № 3 и 2 соответственно. Следует ожидать, что эта модель достаточно универсальна и будет хорошо работать и для других материалов ДМП, и других типов и толщин подложек.

Наблюдение возбужденных состояний свидетельствует о высоком качестве исследованных структур. На это же указывают ширины линий в спектрах, приближающиеся к радиационной ширине [5].

## 4. Заключение

Исследования спектров отражения структур, содержащих монослой MoSe<sub>2</sub>, позволили наблюдать в исходном спектре отражения основные состояния А- и В-экситонов, а также идентифицировать линии отражения 2s, 3s А-экситонов. Установлено, что энергия связи возбужденных состояний экситона практически не зависит от температуры в диапазоне 2–110 К.

Спектры отражения многослойных структур хорошо аппроксимируются с помощью модели, основанной на методе матриц переноса. Результат теоретического моделирования, проведенный для различных толщин hBN, показывающий, как глубина и форма экситонных резонансов зависят от толщины отдельных слоев [3], в данной работе подтвержден экспериментально. Показано, что выбор подходящих толщин слоев hBN и SiO<sub>2</sub> при изготовлении структур позволяет добиться усиления или подавления экситонных резонансов. Полученные результаты открывают широкие возможности для дальнейшего исследования спектров отражения ДМП структур с другими материалами и параметрами.

## Благодарности

Авторы работы выражают благодарность М. Глазову за бесценные обсуждения, касающиеся методики обработки.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] G. Wang, A. Chernikov, M. Glazov, T.F. Heinz, X. Marie, T. Amand, B. Urbaszek. *Rev. Mod. Phys.*, **90**, 021001 (2018).
- [2] А.С. Бричкин, Г.М. Гольшшков, А.В. Черненко. *ЖЭТФ*, **163**, 852 (2023).
- [3] C. Robert, M.A. Semina, F. Cadiz, M. Manca, E. Courtade, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Cai, S. Tongay, B. Lassagne, P. Renucci, T. Amand, X. Marie, M.M. Glazov, B. Urbaszek. *Phys. Rev. Mater.*, **2**, 0110 (2018).
- [4] A. Chernikov, A.M. van der Zande., H.M. Hill, A.F. Rigosi, A. Velauthapillai, J. Hone, T.F. Heinz. *Phys. Rev. Lett.*, **115**, 126802 (2015).
- [5] G. Moody, D.C. Kavr, K. Hao, C.-H. Chen, L.-J. Li, A. Singh, K. Tran, G. Clark, X. Xu, G. Berghäuser, E. Malic, A. Knorr, X. Li. *Nature Commun.*, **6**, 8315 (2015).
- [6] А.В. Черненко, А.С. Бричкин, Г.М. Гольшшков, А.Ф. Шевчун. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **87**, 189 (2023).
- [7] H.H. Fang, B. Han, C. Robert, M.A. Semina, D. Lagarde, E. Courtade, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Amand, B. Urbaszek, M.M. Glazov, X. Marie. *Phys. Rev. Lett.*, **123**, 067401 (2019).
- [8] B. Han, C. Robert, E. Courtade, M. Manca, S. Shree, T. Amand, P. Renucci, T. Taniguchi, K. Watanabe, X. Marie, L.E. Golub, M.M. Glazov, B. Urbaszek. *Phys. Rev. X*, **8**, 031073 (2018).

*Редактор Г.А. Оганесян*

## Study of excitonic excited states in heterostructures with MoSe<sub>2</sub> monolayers

*G.M. Golyshkov, A.S. Brichkin, A.V. Chernenko*

Osipyan Institute of Solid State Physics  
Russian Academy of Sciences,  
142432 Chernogolovka, Moscow District, Russia

**Abstract** Heterostructures based on MoSe<sub>2</sub> monolayers were studied using the method of optical reflection spectroscopy, and the excited states of excitons were studied. It is shown that the shape of the reflection spectrum of the ground and excited states is determined by the thickness of the hexagonal boron nitride used in the heterostructure. Numerical modeling using the calculation of the reflectance of a heterostructure using the transfer matrix method gives a good agreement between the experimental line shape and the theoretical one, which confirms the universality of this method and makes it convenient for further research of van der Waals structures with other materials and parameters.