

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П. Н. Лебедева Российской академии наук

На правах рукописи

Чернопицкий Максим Александрович

**Оптические свойства примесно-дефектных центров
в ультратонких пленках слоистых моно-
и дихалькогенидов металлов**

Специальность 1.3.8 —

Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Кривобок Владимир Святославович

Москва — 2023

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	13
1.1 Зонная структура объемных кристаллов слоистых полупроводников	13
1.1.1 Зонная структура InSe, при переходе от объема к тонким пленкам.	13
1.1.2 Зонная структура GaSe, при переходе от объема к тонким пленкам.	18
1.1.3 Зонная структура SnS ₂ , при переходе от объема к тонким пленкам.	20
1.2 Получение тонких пленок слоистых полупроводников	22
1.2.1 «Top-down» технологии	23
1.2.2 «Bottom-up» технологии	26
1.3 Оптические свойства дефектов в слоистых полупроводниках	27
1.3.1 Примесно-дефектная люминесценция селенида индия	27
1.3.2 Особенности дефектной люминесценции селенида галлия	30
1.3.3 Особенности дефектной люминесценция дисульфида олова	37
Глава 2. Экспериментальные методы и подходы	43
2.1 Основные методы измерений	43
2.2 Получение тонких пленок слоистых полупроводников и манипуляции с ними	44
2.3 Получение латерально больших монослоев	48
Глава 3. Оптические свойства селенида индия (InSe)	55
3.1 Объемные кристаллы селенида индия	55
3.2 Роль планарных дефектов при формировании оптических свойств пленок InSe после механического слоения	57
3.3 Низкотемпературная фотолюминесценция ультратонких пленок InSe	61
3.4 Структурные дефекты ответственные за излучение вблизи дна экситонной зоны	63

3.5	Объемные кристаллы селенида индия. Антистоксова фотолюминесценция	67
3.6	Антистоксова фотолюминесценция тонких пленок селенида индия	71
3.7	Основные результаты третьей главы	73
Глава 4. Оптические свойства селенида галлия		75
4.1	Фотолюминесценция GaSe: от объемных кристаллов к тонким пленкам	75
4.2	Антистоксово излучение дефектов в объемных кристаллах и тонких пленках GaSe	78
4.3	Основные результаты четвертой главы	81
Глава 5. Дисульфид олова, полученный методом высоких давлений		82
5.1	Структурные свойства микрокристаллов и пленок SnS ₂	85
5.2	Низкотемпературная фотолюминесценция SnS ₂ и побочных продуктов синтеза	88
5.3	Роль температуры НТНР синтеза и воспроизводимость люминесцентных свойств полученного SnS ₂	94
5.4	Основные результаты пятой главы	96
Заключение		98
Публикации автора по теме диссертации		101
Список литературы		103
Список рисунков		117
Список таблиц		127

Введение

Основой некоторых новых направлений современной электроники и оптоэлектроники являются, так называемые, слоистые полупроводники (СПП). К одной из принципиальных особенностей данных материалов относится возможность получения ультратонких полупроводниковых пленок вплоть до субнанометровых толщин (монослоя). Для этого могут быть применены как распространенные для обычных полупроводников методы, например, моc-гидридная эпитаксия [1], так и нестандартные, например, микромеханическое слоение с использованием материалов-посредников [2].

В современной литературе СПП представлены, главным образом, тремя группами материалов: дихалькогениды переходных металлов (ДХПМ), дихалькогениды пост-переходных металлов (ДХППМ) и монокалькогениды металлов (ММ). Из этих трех групп к настоящему времени ДХПМ изучены наиболее полно. Для большинства сравнительно широкозонных материалов из группы ДХПМ в литературе существуют исчерпывающие данные об одноэлектронном спектре, экситонных эффектах, механизмах примесно-дефектного излучения, электрофизических свойствах и др. Яркими примерами являются, в частности, WSe_2 и MoS_2 [3; 4].

Материалам из двух других групп уделялось меньше внимания, и они остаются в значительной степени неисследованными. В то же время, для ДХППМ и ММ, известны нестандартные (в том числе, по сравнению с ДХПМ) тенденции, которые наблюдаются при переходе от объемных кристаллов к атомарно-тонким пленкам. Например, $GaSe$ имеет прямой край поглощения в случае объемной фазы, который сменяется непрямым краем при переходе к отдельному монослою [5]. $InSe$ претерпевает похожие изменения, но в форме монослоя демонстрирует нестандартную особенность зонной структуры, упоминаемую в литературе как “Сомбреро” [6]. SnS_2 — характеризуется непрямым краем собственного поглощения независимо от толщины, при этом ширина запрещенной зоны слабо зависит от количества слоев [7].

К настоящему моменту потенциал ДХППМ и ММ для различных приложений продемонстрирован в ряде работ. К наиболее ярким применениям следует отнести ультратонкие детекторные структуры [8], солнечные элементы [9], транзисторы [10], устройства для фотокатализа [11] и др. Несмотря

на это для ДХППМ и ММ остаются открытыми вопросы о точной зависимости ширины запрещенной зоны от количества слоев и влиянии экситонных эффектов на оптические свойства. Также, неисследованным остается роль примесей и структурных дефектов при формировании как оптических, так и электрофизических свойств тонких пленок, включая монослои. Следует отметить, что на существенное влияние дефектов указывает, в частности, плохая воспроизводимость транспортных/оптических свойств ван-дер-ваальсовых (ВДВ) гетероструктур полученных из ультратонких пленок ДХППМ и ММ.

Семейства ММ и ДХППМ достаточно большие, поэтому для качественных исследований, связанных как с экситонными эффектами, так и с физикой дефектов, целесообразно ограничиться несколькими модельными материалами. В данной работе упор сделан на три типа СПП — SnS_2 (широкозонный ДХППМ), GaSe (широкозонный ММ) и InSe (представитель ММ с краем фундаментального поглощения в ближнем ИК диапазоне). У SnS_2 самая большая ширина запрещенной зоны среди ДХППМ, поэтому он удобен как модельный материал для изучения роли примесей и дефектов при переходе от объема к тонким пленкам ДХППМ. У GaSe самая большая ширина запрещенной зоны среди ММ, имеющих высокую стабильность в атмосфере. Поэтому, как и SnS_2 в группе ДХППМ, данный материал хорош как модельный при исследовании экситонных эффектов и примесно-дефектных состояний в пленках ММ.

Выбор InSe определяется тем, что данный материал, обладает чрезвычайно малой разницей между положениями прямого и непрямого краев фундаментального поглощения, а также характеризуется необычной дисперсией валентной зоны. В частности, при переходе к атомарно тонким пленкам ожидается нехарактерная для других СПП сингулярность в плотности состояний валентной зоны [6]. Данные особенности InSe и его тонких пленок, представляют интерес для изучения фундаментальных явлений, в том числе, связанных с многочастичными взаимодействиями в системе экситонов и неравновесных носителей заряда.

В подавляющем большинстве работ для получения тонких пленок СПП используются методы микромеханического слоения. Это связано как с относительной простотой данных методов, так и с возможностью использования высококачественных объемных кристаллов, технологии роста которых хорошо отработаны. Тем не менее, сама процедура микромеханического слоения неизбежно вносит структурные дефекты, которые могут заметно влиять

на различные свойства пленок. Принципиальное существование таких дефектов обсуждалось для некоторых слоистых материалов, в том числе, графена [12–14]. Данные дефекты остаются неисследованными для подавляющего большинства СПП, включая ДХПМ, ДХППМ и ММ. Ввиду сказанного выше в настоящей работе отдельное внимание уделяется изучению дефектов, возникающих при механическом слоении СПП, в том числе, с использованием материала-посредника. Роль последнего играет золото, обладающее высоким сродством к халькогенам. В качестве модельного материала со стороны ДХПМ в работе используется WSe_2 .

Специфика исследуемых объектов, которые представляют собой фрагменты пленок толщиной вплоть до монослоя и латеральным размером $\sim 1-10$ мкм, накладывает определенные ограничения на доступные методы исследования электронной подсистемы. Это, в частности, осложняет использование контактных электрофизических измерений. Поэтому при выборе подхода для исследования пленок ДХППМ и ММ упор, главным образом, был сделан на бесконтактные оптические методы, допускающие высокое пространственное разрешение: спектроскопию микро-фотолюминесценции, микроотражения и неупругого рассеяния света. По аналогии с ДХПМ следует ожидать, что при исследовании тонких пленок наиболее информативным среди них является измерение спектров фотолюминесценции. Возможности данного метода весьма ограничены при комнатной температуре, так как при таких условиях велика роль электрон-фононного взаимодействия и связанного с ним уширения одноэлектронных/экситонных состояний. По этой причине в настоящей работе акцент делался на оптических измерениях при низких (гелиевых) температурах.

Благодаря своим исключительным свойствам двумерные материалы, такие как графен, слоистые полупроводники и диэлектрики, стали наиболее перспективными материалами для изготовления оптоэлектронных устройств. Фотоприемники (ФП) на основе различных слоистых материалов могут быть разработаны и изготовлены с учетом зонной структуры этих материалов, которая зависит от количества слоев. Также следует учитывать большой диапазон значений ширины запрещенной зоны, который обуславливается большим семейством двумерных СПП [15]. Явным преимуществом фотоприемников, изготовленных из двумерных материалов, является возможность сборки мультиспектральных ВДВ гетероструктур с целью эффективного детектирования

сверхшироких спектральных диапазонов от видимого света до ИК [16]. Кроме того, СПП можно комбинировать с различными существующими платформами, такими как кремний и кремниевые соединения, соединения AZB5 и гибкие материалы. Примечательной особенностью СПП является отсутствие оборванных связей на их поверхности, что приводит к минимизации темнового тока.

Различные ММ включая GaSe и InSe, все еще находится на ранней стадии изучения в качестве слоистых фотодетекторных материалов. Многослойный GaSe имеет хороший отклик на ультрафиолетовое излучение, низкий темновой ток и высокую квантовую эффективность. Это естественное следствие его широкой запрещенной зоны, которая увеличивается с 1.8 до 3.2 эВ по мере уменьшения количества слоев [5]. Многослойный InSe имеет меньшую ширину запрещенной зоны от 1.2 до 1.4 эВ и частично перекрывает ближний ИК диапазон [6].

Двумерная гетероструктура h-BN/p-MoTe₂/графен/n-SnS₂/h-BN, изготовленная методом сухого переноса, демонстрирует высокую чувствительность и широкий диапазон детектирования при комнатной температуре [17]. Сочетание MoTe₂ и SnS₂ с взаимно дополняющими запрещенными зонами и графеновой основы формирует уникальную ВДВ гетероструктуру с вертикальным встроенным электрическим полем для эффективного поглощения света в широком диапазоне, экситонной диссоциации и транспорта носителей заряда. Графеновая основа играет важную роль в повышении чувствительности и расширении спектрального диапазона. Оптимизированное устройство, содержащее 5-7 слоев графена, продемонстрировало необычайную чувствительность, превышающую 2600 А Вт⁻¹ с быстрым фотооткликом и удельной обнаружительной способностью до $\sim 10^{13}$ см Гц^{1/2} Вт⁻¹ в ультрафиолетовом, видимом и ближнем ИК диапазонах.

Это позволяет предположить, что гетероструктуры из СПП, содержащие несколько фотоактивных слоев, могут обеспечить перспективный способ создания высокочувствительных и широкополосных детекторов излучения. Тем не менее, важным шагом, необходимым для получения качественных гетероструктур является установление роли примесей и структурных дефектов при формировании оптических свойств атомарно тонких пленок слоистых материалов.

Исходя из вышеизложенного, в диссертационной работе были поставлены следующие цель и задачи:

Целью данной работы является исследование собственных и примесно-дефектных состояний в пленках ДХППМ и ММ методами оптической спектроскопии для расширения возможностей существующих оптоэлектронных технологий на основе двумерных полупроводниковых материалов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- изучение механизмов излучательной рекомбинации в неравновесной электрон-дырочной системе слоистых полупроводников SnS_2 (ДХППМ), InSe , GaSe (ММ) с непрямым краем фундаментального поглощения и ультратонких плёнок на их основе;
- получение ультратонких плёнок слоистых полупроводников из группы SnS_2 , InSe , GaSe оптического качества;
- анализ влияния структурных дефектов, в том числе вносимых технологическими методами получения тонких пленок СПП, на их оптические свойства.

Научная новизна:

1. Впервые проведено качественное сравнение оптических свойств монослоев WSe_2 , полученных микромеханическим слоением с использованием материала-посредника (золота), обладающим высоким сродством к халькогену, и без него. Показано, что в первом случае значительное влияние на оптические свойства оказывают вакансии халькогена.
2. Впервые продемонстрировано, что отжиг полученных с использованием золота монослоев WSe_2 приводит к частичному восстановлению свойств электронной подсистемы и образованию новых люминесцентных центров с нестандартными свойствами.
3. Впервые получены низкотемпературные (5 К) спектры излучения ультратонких пленок $\beta\text{-InSe}$ толщиной до двух монослоев.
4. Впервые продемонстрировано, что планарные дефекты, образующиеся в результате микромеханического расщепления кристаллов InSe и GaSe до тонких пленок (10-100 нм), приводят к формированию новой линии в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции, расположенной ниже дна экситонной зоны и демонстрирующей сверхлинейный рост с увеличением плотности мощности оптического возбуждения.
5. Впервые продемонстрировано наличие антистоксового излучения пленок InSe в видимом диапазоне, связанного с рекомбинацией через

межзонный экситонный переход E_1 . Обнаруженный механизм люминесценции является индикатором многочастичных взаимодействий в электрон-дырочной системе тонких пленок InSe.

- б. Обнаружен новый люминесцентный центр в дисульфиде олова, формирующий бесфононный переход в районе 885 нм.

Практическая значимость работы заключается в установлении механизмов излучательной рекомбинации, связанных как с собственными, так и с примесно-дефектными состояниями в пленках слоистых полупроводников InSe, GaSe, SnS₂ и WSe₂. Продемонстрированное в работе влияние материала-посредника (золота) на оптические свойства атомарно тонких пленок, полученных микромеханическим слоением, важно для технологий, оперирующих монослоями ДХППМ с большим латеральным размером.

Обнаруженная в работе антистоксовая люминесценция представляет интерес для исследования многочастичных эффектов, возникающих в неравновесной электронно-дырочной системе пленок InSe и GaSe.

Наконец, обнаруженная в работе новая люминесцентная система, связанная с примесью углерода на подрешетке олова в 2H-SnS₂, демонстрирует новые возможности методики синтеза при высоком давлении для получения ДХППМ с оптически активными центрами. Так как люминесцентная система возникает за счет внедрения углерода непосредственно в монослой, она также может быть использована при создании масштабируемых источников одиночных фотонов на основе ультратонких пленок ДХППМ.

В целом, результаты, изложенные в диссертации, представляют интерес для конструирования и разработки оптоэлектронных устройств, основу которых составляют ультратонкие пленки СПП.

Методология и методы исследования. Ультратонкие пленки слоистых полупроводников изготавливались методом микромеханического расщепления из объемных кристаллов, в том числе, с использованием материала-посредника (золото). Для манипуляций с пленками автором был разработан и создан стенд на основе металлографического микроскопа, оснащенного системами микропозиционирования, контроля температуры и in-situ анализа оптических свойств.

Для исследования полученных пленок использовалась современная методология, основу которой составляет объединение возможностей конфокальной микроскопии с различными методами низкотемпературной оптической спек-

троскопии – измерениями спектров фотолюминесценции, микроотражения, комбинационного рассеяния света. Для этого был создан экспериментальный стенд, сочетающий субмикронное пространственное разрешение, спектральное разрешение порядка 1 см^{-1} и возможность работы при гелиевых температурах.

Для структурной характеристики материалов использовались рентгеноструктурный анализ, атомно-силовая и электронная микроскопия. Химический анализ материалов оценивался по вторичному рентгеновскому излучению (EDX) или с использованием масс-спектропии в индуктивно-связанной плазме (ICP MS).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Использование золота для получения ультратонких пленок WSe_2 способствует образованию вакансий халькогена и неконтролируемому $n+$ легированию. Это сопровождается уширением экситонных резонансов и резким увеличением вклада отрицательно заряженных трионов. Частичное подавление данных эффектов достигается отжигом монослоев WSe_2 в вакууме при температурах до $300 \text{ }^\circ\text{C}$.
2. Низкотемпературный отжиг ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) монослоев WSe_2 , полученных при помощи золота, приводит к образованию одиночных излучателей, люминесцирующих в области 1.65 эВ , и имеющих высокую степень поляризации. Угол поляризации таких дефектов связан с кристаллографией монослоя и имеет выраженное направление вдоль края "зигзаг".
3. При температуре 5 К максимум экситонной люминесценции пленок $\beta\text{-InSe}$ толщиной 2, 4, 6 и 8 монослоев, размещенных на Si/SiO_2 подложке, соответствует энергии кванта $2.0 \pm 0.01 \text{ эВ}$, $1.65 \pm 0.01 \text{ эВ}$, $1.46 \pm 0.01 \text{ эВ}$ и $1.38 \pm 0.01 \text{ эВ}$.
4. Микромеханическое слоение кристаллов InSe и GaSe сопровождается формированием в них структурных дефектов, которые ответственны за интенсивные полосы люминесценции, расположенные вблизи края собственного поглощения. Данные полосы демонстрируют сверхлинейный рост с увеличением плотности мощности возбуждения, указывающий на их связь с многочастичными взаимодействиями в электронно-дырочной системе. В случае InSe сверхлинейный рост интенсивности сопровождается синим сдвигом максимума линии.
5. Возбуждение высокоэнергетичных экситонов при Оже-рекомбинации носителей в InSe и их последующая рекомбинация через межзонный

экситонный переход E_1 приводит к появлению интенсивной антистоксовой люминесценции InSe с длиной волны 488 нм (2.54 эВ). Интенсивность данного излучения резко возрастает в пленках InSe, полученных с помощью микромеханического слоения, за счет пространственной локализации электронно-дырочной системы.

6. Углерод на подрешетке олова формирует в SnS_2 люминесцентную систему с ярким бесфононным переходом в районе 885 нм. Данный переход сопровождается серией фононных повторений, для большинства из которых стоксовый сдвиг соответствует максимумам в фононной плотности состояний SnS_2 .

Достоверность полученных результатов обеспечивается тем, что для получения экспериментальных данных и их интерпретации был использован целый ряд как хорошо известных, так и развитых в ходе выполнения работы экспериментальных методик. Полученные автором экспериментальные данные надежно воспроизводились для разных серий образцов и находились в согласии с работами других авторов (в тех случаях, когда такие данные были доступны). Интерпретация полученных экспериментальных результатов, базировалась на обоснованных физических моделях, согласующихся с существующими теоретическими представлениями и литературными данными, подтверждёнными другими группами.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. XXIII Международный симпозиум «Наноп физика и наноэлектроника», 11-14.03.2019, Нижний Новгород.
2. Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» (БПИО-2019). 12–14.11.2019, Москва.
3. XXIV Международный симпозиум «Наноп физика и наноэлектроника», 10-13.03.2020, Нижний Новгород.
4. XXV Международный симпозиум «Наноп физика и наноэлектроника», 09-12.03.2021, Нижний Новгород.
5. International Conference Optics of Excitons in Confined Systems OECS 17, 30.08.2021 - 02.09.2021, Дортмунд, Германия.
6. XXVI Международный симпозиум «Наноп физика и наноэлектроника», 14-17.03.2022, Нижний Новгород.

7. XV Российская конференция по физике полупроводников, 03–07.10.2022, Нижний Новгород.

Личный вклад. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

При исследовании свойств СПП, полученных с помощью микромеханического слоения, (см. [A1–A8]) вклад диссертанта заключается в получении образцов, постановке задач, обработке, анализе и интерпретации полученных спектроскопических данных, а также в постановке и проведении низкотемпературных экспериментов.

В работе [A9] вклад диссертанта заключается в получении тонких пленок SnS_2 , а также в постановке и проведении низкотемпературных оптических экспериментов и интерпретации полученных данных.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 9 статьях, в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus). .

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 127 страниц, включая 59 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 113 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Зонная структура объемных кристаллов слоистых полупроводников

1.1.1 Зонная структура InSe, при переходе от объема к тонким пленкам.

В зависимости от структуры расположения атомов существуют три различных политипа (β , ϵ , γ) объемного InSe [18; 19]. Политип β (пространственная группа симметрии D_{6h}^4) и ϵ (пространственная группа симметрии D_{3h}^1) характеризуются гексагональной решеткой, состоящей из восьми атомов в элементарной ячейке и занимающей два слоя, тогда как ромбоэдрический γ -политип (симметрия пространственной группы C_{3v}^5) содержит два катиона и два аниона, распределенных по четырем соседним слоям [20].

В то время как объемный кристалл ϵ -InSe имеет непрямую запрещенную зону 1.4 эВ [19], как β -InSe, так и γ -InSe имеют прямую запрещенную зону [19] с почти одинаковой шириной (1.2829 и 1.2931 эВ соответственно [20]). Таким образом, только β - и γ -фазы InSe в принципе могут быть использованы для оптоэлектронных устройств, для которых весьма желательны прямые запрещенные зоны [20]. При этом γ -InSe считается самым термодинамически стабильным политипом в нормальных условиях, хотя и β -InSe часто наблюдается при исследовании слоев селенида индия [21].

На рисунке 1.1 показана структура электронной зоны в зоне Бриллюэна для кристаллов γ -InSe, содержащих 1, 5 и 10 слоев, полученная с помощью DFT-PBE [22]. Рисунок 1.1 показывает, что при уменьшении количества слоев (L) минимум зоны проводимости (CBM) остается в Γ -точке, а его энергия увеличивается; напротив, максимум валентной зоны (VBM) смещается от Γ в сторону К-точек, а VBM принимает форму перевернутой «мексиканской шляпы» [22]. С уменьшением L энергетический интервал ΔE между краем валентной зоны в точке Γ и VBM увеличивается от 0 до ~ 70 мэВ; соответственно, VBM смещается от Γ примерно до 30% волнового вектора Γ -К. Таким образом, переход

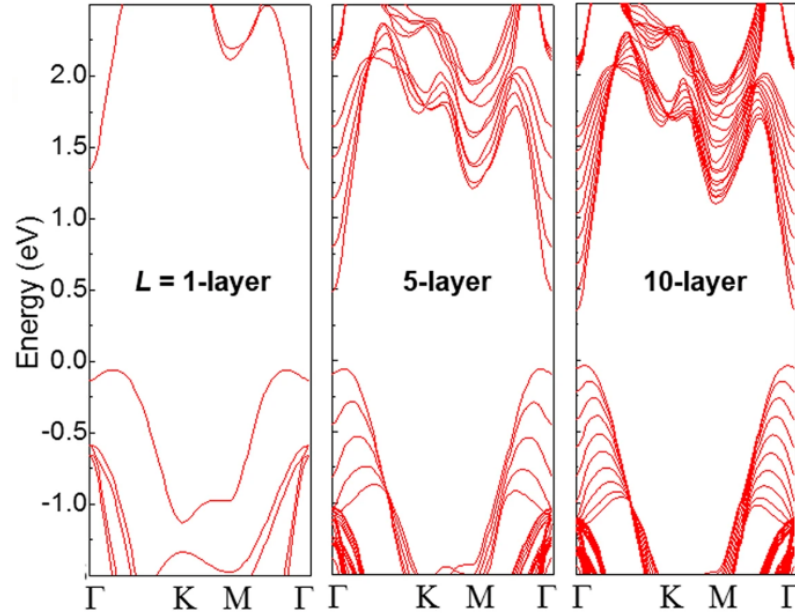


Рисунок 1.1 — Зонная структура γ -InSe одного, пяти и десяти слоев [22].

прямой запрещенной зоны в непрямой происходит постепенно с уменьшением количества слоев.

Так как DFT-PBE занижает количественное значение ширины запрещенной зоны на ~ 1 эВ, для более точных значений используются другие методы. В работе [23] для монослоя InSe с помощью функционала HSE06 было получено значение запрещенной зоны 2.30 эВ. В работе [24] используя DFT-параметризованную модель сильной связи были получены значения запрещенной зоны в зависимости от количества слоев γ -InSe, см. рис. 1.2.

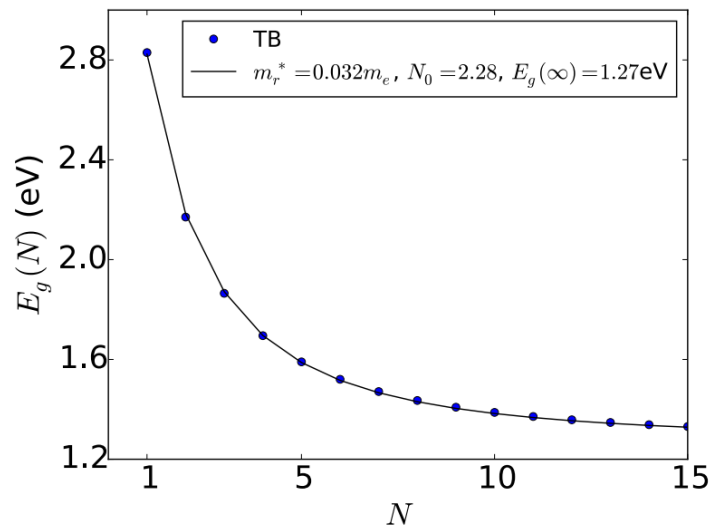


Рисунок 1.2 — Зависимость расчетной запрещенной зоны в Γ точке от количества слоев γ -InSe [24].

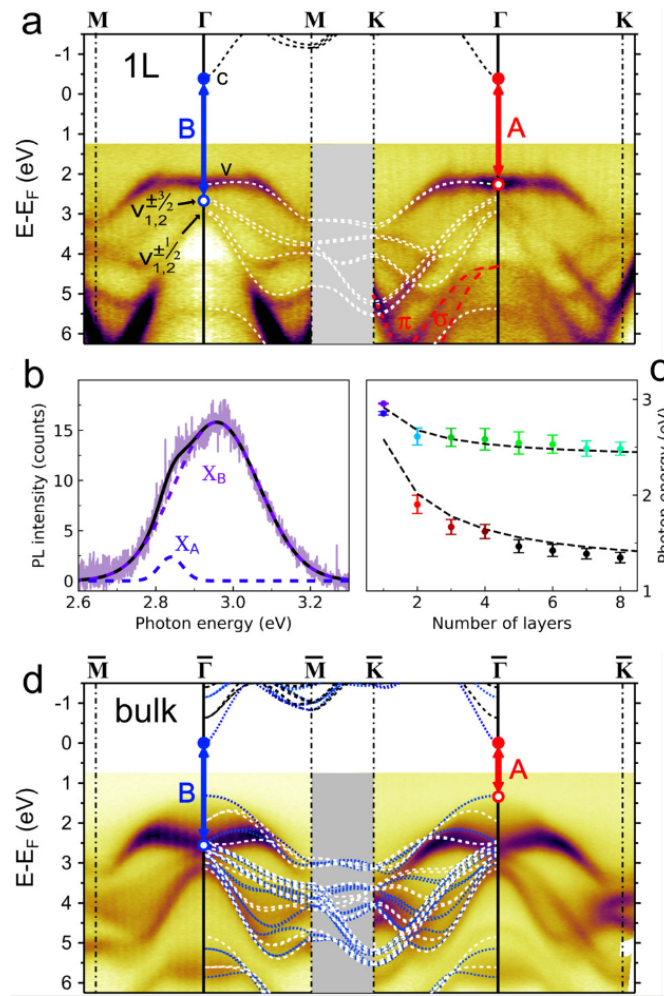


Рисунок 1.3 — Дисперсия валентной зоны γ -InSe [25]. Измерение μ ARPES структуры валентной зоны механически расслоенного однослойного (а) и объемного (г) InSe вдоль направлений высокой симметрии. Зонная структура DFT наложена белыми (черными) пунктирными линиями для валентной зоны (зоны проводимости). Оптические переходы, соответствующие экситону А (В), отмечены красным (синим). Также показан спектр фотолюминесценции монослоя (b) и зависимость энергий оптических переходов в ФЛ от количества слоев (d).

Используя фотоэмиссионную спектроскопию с угловым разрешением, работающую на субмикронных масштабах (μ ARPES), при помощи измерений фотолюминесценции и DFT расчетов, удалось экспериментально продемонстрировать переход от прямой к непрямой запрещенной зоне при уменьшении количества слоев γ -InSe [25]. Для монослоя InSe спектры ARPES показывают инверсию зоны вокруг Γ точки. Профили линий как по экспериментальным данным, так и по моделированию DFT позволяют определить положение VBM и глубину инверсии зоны как $0.3 \pm 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ и $50 \pm 20 \text{ мэВ}$, соответственно. Кроме

того, мы находим, что седловая точка расположена 20 ± 20 мэВ относительно VBM.

В отличие от монослоя объемный γ -InSe явно представляет собой материал с прямой запрещенной зоной, рис. 1.3d. Спектры ARPES объемного кристалла демонстрируют широкие особенности с множественными состояниями, рассеянными в направлении k_z , перпендикулярном слою, поскольку μ ARPES регистрирует фотоизлученные электроны с неопределенным диапазоном k_z [25]. Белые и синие пунктирные линии соответствуют расчетам зонной структуры DFT с $k_z = 0$ и $k_z = 0.5$, соответственно. В целом, подзоны в малослойных пленках InSe, определенные с помощью ARPES, хорошо согласуются с тенденцией быстрого уменьшения ширины запрещенной зоны по мере увеличения числа слоев в пленке (от ≈ 2.9 эВ в монослое и до 1.25 эВ в объемном InSe), которое наблюдается в измерениях фотолюминесценции [25].

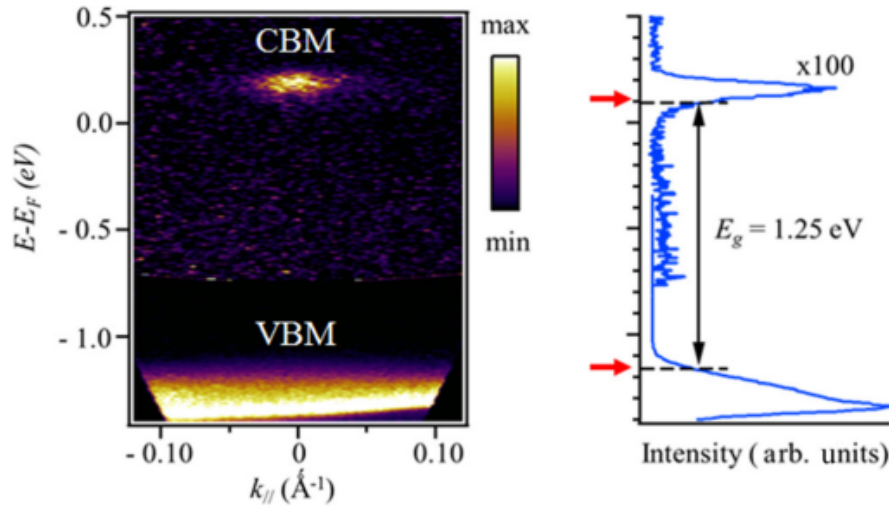


Рисунок 1.4 — Определение запрещенной зоны объемного γ -InSe с помощью двухфотонной фотоэмиссионной спектроскопии [26].

Самое точное значение прямой запрещенной зоны в объемном γ -InSe составляет 1.25 эВ и было получено комбинируя сканирующую туннельную спектроскопию (STS) и двухфотонную фотоэмиссионную спектроскопию (рис. 1.4) [26]. Измерения фотолюминесценции монослоев InSe усиленной наночастицами оксида кремния, указывают на ширину запрещенной зоны 2.11 эВ [27]. В [28] с помощью фотолюминесценции оценивали запрещенную зону в зависимости от толщины слоев ϵ -InSe. Были получены значения от 1.26 эВ для объемного материала и до 2.20 эВ для монослоя ϵ -InSe (рис. 1.5).

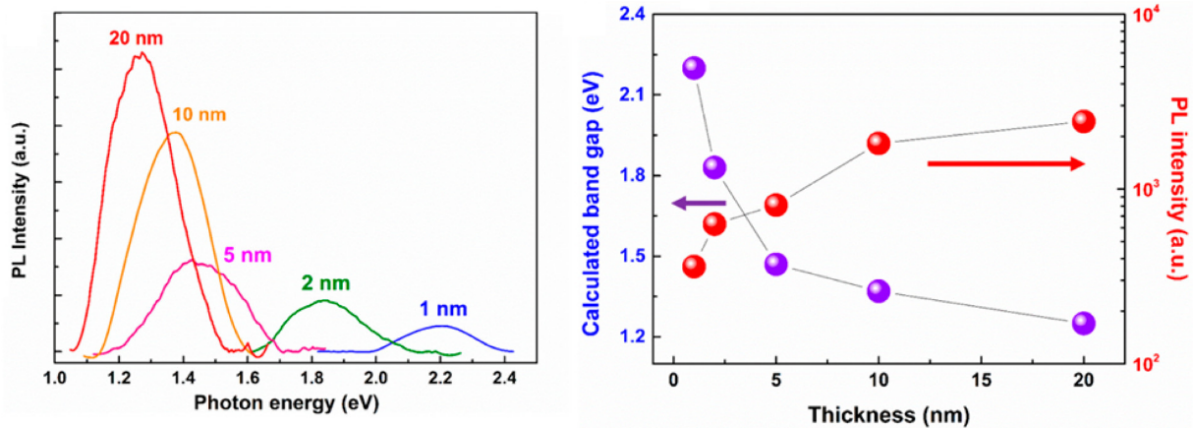


Рисунок 1.5 — Определение запрещенной зоны с помощью фотолюминесценции в ϵ -InSe в зависимости от толщины образца [28].

β -InSe остается менее исследованным, чем остальные политипы. На рисунке 1.6 приведена зонная структура β -InSe в зависимости от количества слоев, посчитанная при помощи функционала HSE06 [29]. Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны на основе псевдопотенциала HSE06 для монослоя, трислоя, пятислоя и объема составили 2.84 эВ, 1.98 эВ, 1.84 эВ и 1.39 эВ соответственно. Из рис. 1.6 следует, что объемный β -InSe обладает прямым разрешенным переходом, а его ширина запрещенной зоны сравнима с опубликованными экспериментальными результатами (1.2–1.30 эВ), а монослой β -InSe (1 L) и несколько слоев (3 L и 5 L) демонстрируют непрямую запрещенной зоны.

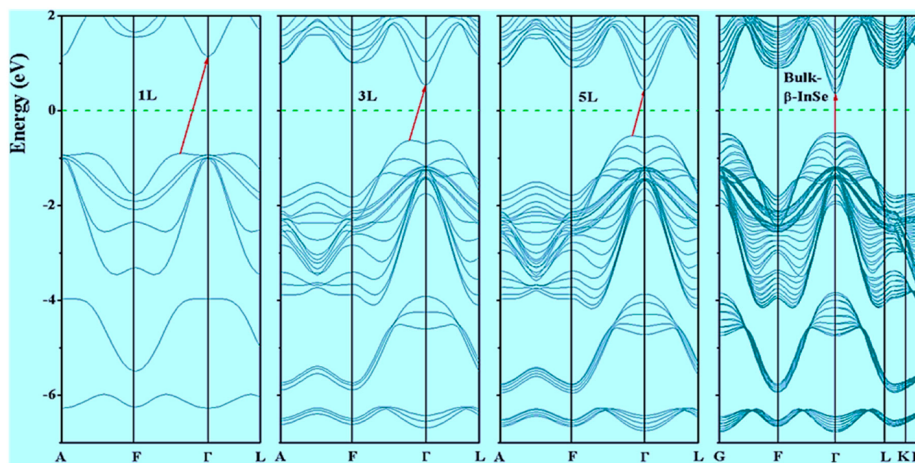


Рисунок 1.6 — Зонная структура β -InSe в зависимости от количества слоев, рассчитанная при помощи функционала HSE06 [29].

Таким образом, состояние исследования запрещенной зоны в InSe напрямую зависит от его политипа. Самым изученным является γ -InSe для которого проведено большинство расчетов, а также экспериментально показан переход от прямой к непрямой запрещенной зоне при уменьшении количества слоев.

Для ϵ -InSe экспериментально показано изменение запрещенной зоны при переходе к монослою при помощи фотолюминесценции, однако количество расчетов не велико по сравнению в двумя другими политипами. Наконец, для β -InSe существуют, в основном, расчетные данные, при недостаточном количестве экспериментальных.

1.1.2 Зонная структура GaSe, при переходе от объема к тонким пленкам.

GaSe существует в природе в виде четырех основных полиморфов: ϵ -GaSe, β -GaSe, γ -GaSe и δ -GaSe. Наиболее термодинамически стабильным политипом в условиях окружающей среды являются ϵ -GaSe, хотя и β -GaSe также часто наблюдались в малослойной форме [21]. Кроме того, более редкие политипы γ -GaSe и δ -GaSe так же были обнаружены при изучении би- и трислоев GaSe [30]. Запрещенная зона у различных политипов отличается ненамного. На рис. 1.7 приведены коэффициенты поглощения для ϵ - и δ -GaSe, а также обозначено положение экситонного максимума для β -политипа. Видно, что значения различаются в пределах 50 мэВ.

Влияние количества слоев на структуру запрещенной зоны GaSe рассчитывается с помощью DFT [32; 33] [15,1]. Стоит отметить, что в литературе существует определенная дискуссия, считать ли объемный ϵ -GaSe прямозонным материалом. Например, расчеты DFT-LDA (Local Density Approximation) проведенные в работе [32] указывают на непрямой переход Γ -М, а в более поздней [33] указывается на прямой переход в Γ точке. По-видимому, разница между прямым и непрямым переходом в данном материале довольно несущественна. На рисунке 1.8 показаны зонные структуры, рассчитанные с помощью GGA метода от объемного (а) до четырехслойного (b), двухслойного (c) и монослойного (d) материала. При уменьшении количества слоев, происходит переход от прямого перехода с энергией 0.995 эВ для объемного материала до непрямого перехода с энергией 2.352 эВ для монослоя GaSe. Однако эти значения, рассчитанные с помощью GGA дают только качественное, а не точное количественное представление о величине запрещенной зоны. Запрещенная зона объемного ϵ -GaSe, рассчитанная DFT-LDA методом в [32] составила 2.34 эВ, что более согласуется

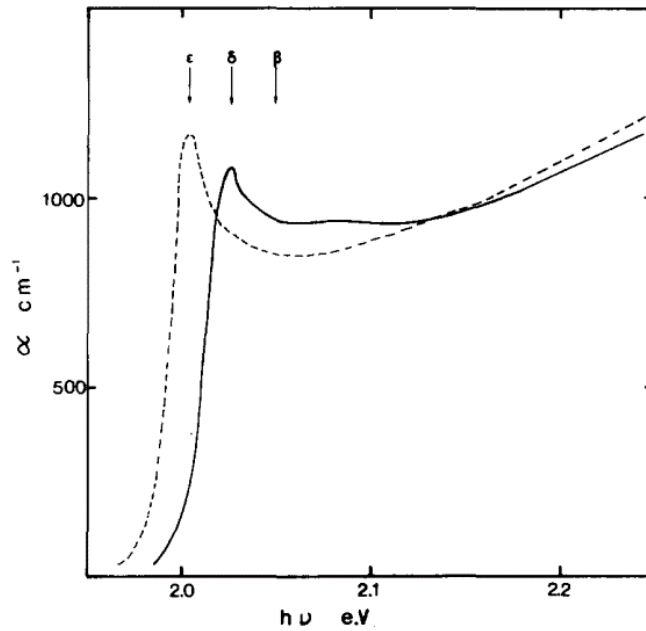


Рисунок 1.7 — Сплошная кривая – показатель поглощения δ -GaSe при 300 К, штриховая - ϵ -GaSe [31]. Стрелками указаны положения первого экситонного максимума для ϵ -, δ -, β - политипов.

с экспериментальным значением (2.12 эВ). В работе [34] приведены некоторые результаты для непрямой запрещенной зоны монослоя ϵ -GaSe, рассчитанная различными методами. Эти значения составили 3–3.2 эВ для HSE06 метода, 3.68 эВ для $GGA + SO + GW$ и ~ 2 эВ для PBE метода.

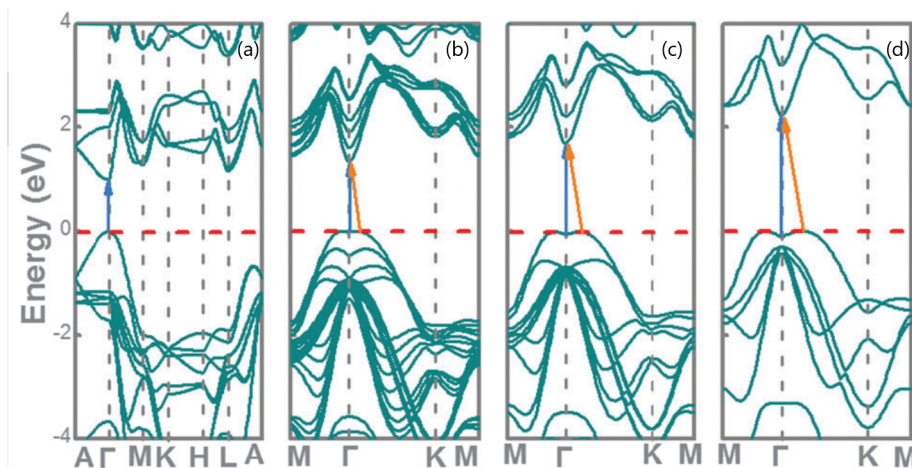


Рисунок 1.8 — Зонные структуры GaSe от объемного (a) до четырехслойного (b), двухслойного (c) и монослойного (d) [33]. Горизонтальные пунктирные красные линии обозначают уровень Ферми. Оранжевые сплошные стрелки указывают на переход с самой низкой энергией, а сплошные синие стрелки указывают на прямой переход с самой низкой энергией.

Экспериментальные значения запрещенной зоны GaSe получены вплоть до монослоя. Ранние исследования объемного ϵ -GaSe с использованием оптического поглощения указывают на непрямую запрещенную зону 2.12 эВ [35]. Более современные исследования показали для ϵ -GaSe толщиной несколько слоев с помощью фотоотклика было получено значение 2.0 эВ [36], а с помощью фотолюминесценции 2.27 эВ [37]. С помощью катодолюминесценции был также получено значение запрещенной зоны ϵ -GaSe монослоя 3.00 эВ [38], выращенного с помощью CVT(рис. 1.9).

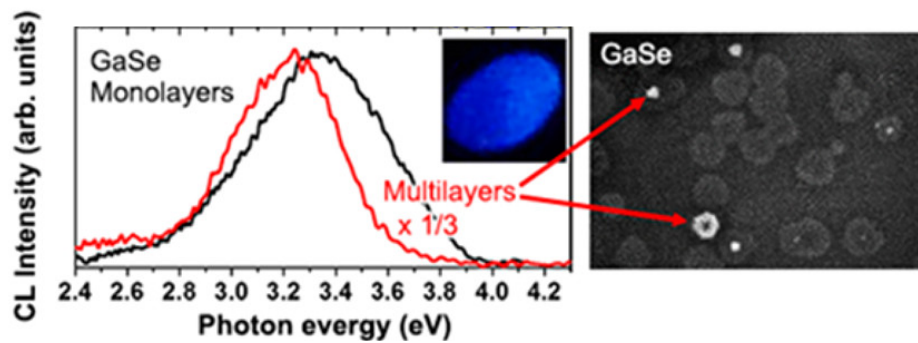


Рисунок 1.9 — Спектр катодолюминесценции монослойной и многослойной области GaSe с соответствующими изображениями катодолюминесценции [38]. На вставке фотография свечения монослоя в синем цвете.

Таким образом, по современным представлениям, с уменьшением количества слоев, в ϵ -GaSe происходит переход от прямой рекомбинации в точке Γ у объемного образца к непрямому переходу с большей шириной запрещенной зоны. Теоретические расчеты ширины запрещенной зоны ~ 2 эВ для объемного материала и ~ 3 эВ для монослоев подтверждаются современными экспериментальными результатами.

1.1.3 Зонная структура SnS₂, при переходе от объема к тонким пленкам.

Монослой SnS₂ могут существовать в двух политипных формах 2H и 1T. Поскольку 1T политип является более стабильным [39], большинство исследований посвящены ему. Зонная структура 1T-SnS₂, рассчитанная в рамках приближения функционала плотности [39], приведена на рис. 1.10. Рис. 1.10а,

рис. 1.10b и рис. 1.10c иллюстрируют, соответственно, зонную структуру монослоя, бислоя и объемного материала. В [39] обменное и корреляционное взаимодействия описывались в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) с параметризацией Perdew-Burke-Ernzerhof. Поскольку GGA обычно занижает ширину запрещенной зоны, авторы [39] также использовали гибридный функционал Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06).

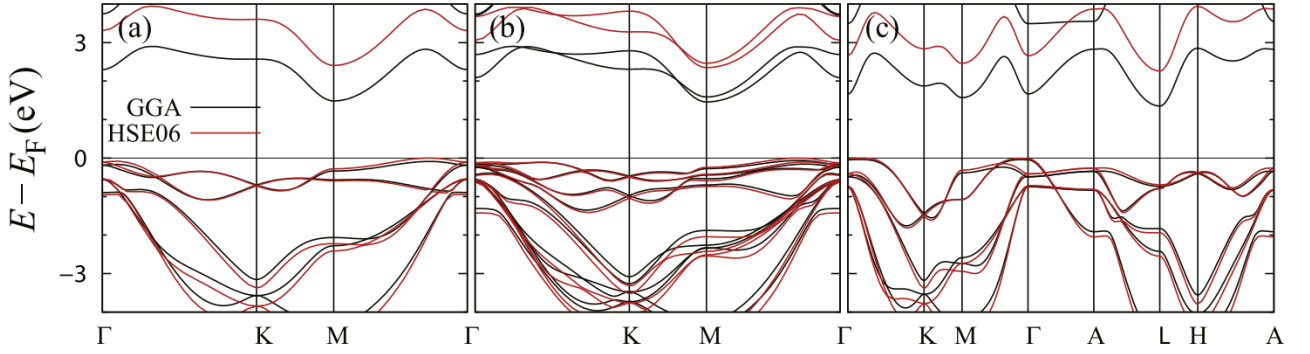


Рисунок 1.10 — Зонная структура для (a) монослоя, (b) бислоя и (c) объемного SnS₂ [39]. E_F — энергия Ферми.

Полученные методом HSE06 значения запрещенной зоны составили 2.40 эВ для монослоя, 2.35 эВ для бислоя и 2.26 эВ для объемного SnS₂. Расчет с помощью GGA дает меньшие значения для запрещенной зоны, например, 1.57 эВ для монослоя SnS₂.

В целом, теоретические расчеты запрещенной зоны SnS₂ вполне согласуются с экспериментальными результатами. Стоит отметить, что полученные значения непрямой запрещенной зоны SnS₂ лежат в диапазоне 2.0–2.6 эВ как для монослоев, так и для образцов толщиной несколько слоев. Для объемного 1T-SnS₂ в литературе приводятся следующие экспериментальные данные: 2.1–2.77 эВ [40], 2.23 эВ [41], 2.35 эВ [42], 2.21 эВ [43], 2.29 эВ [44].

Ближкие значения были получены и для монослоев SnS₂. В работе [45] при помощи измерений оптического поглощения и фотоэлектрических измерений было получено значение 2.23 эВ для запрещенной зоны монослоев SnS₂ (рис. 1.11a). В работе [46] для больших (десятки мкм²) монослоев 2H-SnS₂ запрещенная зона оценивалась с помощью измерений фотопроводимости и составила 2.6 эВ (рис. 1.11b). В работе [44] запрещенная зона как монослоев, так и объемного материала оценивалась с помощью измерений фотолюминесценции. Для монослоев 1T-SnS₂ было получено значение 2.34 эВ (рис. 1.11c).

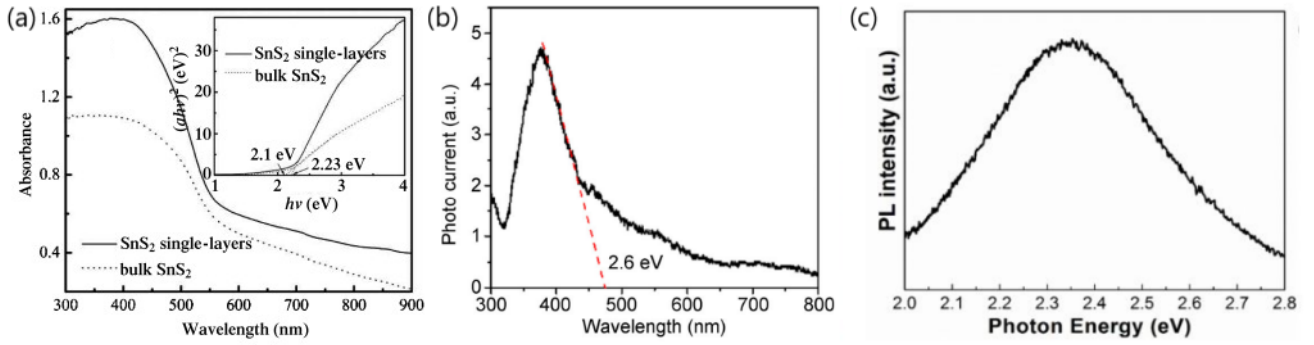


Рисунок 1.11 — Изменение запрещенной зоны монослоев SnS_2 с помощью (a) оптического поглощения [45], (b) фототока [46], (c) фотолюминесценции [44].

Таким образом, разные данные указывают на то, что значение запрещенной зоны как объемного, так и атомарно тонких пленок SnS_2 лежит в диапазоне 2.1–2.7 эВ. В то же время, из расчетов на рис. 1.10 следует, что для монослоя максимум валентной зоны (VBM) расположен между точками Γ и M зоны Бриллюэна, а минимум зоны проводимости (CBM) точно в точке M . Для объемного случая VBM расположен между точками Γ и K , а CBM в точке L . Расчеты также предсказывают, что ширина запрещенной зоны SnS_2 будет уменьшаться по мере увеличения количества слоев, однако существующий разброс доступных экспериментальных данных, не позволяет с достоверностью ни подтвердить, ни опровергнуть данное утверждение.

Одной из причин такого разброса экспериментальных значений запрещенной зоны является большое количество полиморфов SnS_2 [47]. Однако, в целом, значение запрещенной зоны SnS_2 довольно слабо зависит от полиморфа материала. В [48] проводились измерения края собственного поглощения с помощью измерений пропускания света для нескольких полиморфов SnS_2 и была показана слабая зависимость данного параметра от вида полиморфа SnS_2 .

1.2 Получение тонких пленок слоистых полупроводников

Объемные кристаллы СПП обычно выращивают с использованием химического осаждения из газовой фазы, где очищенный исходный материал в виде порошка смешивают с транспортным агентом, обычно бромом или йодом, и

запечатывают в кварцевую ампулу. Кварцевую ампулу вводят в зональную электропечь с градиентом температуры, сформированным вдоль трубки.

В свою очередь двумерные ДХПМ могут быть получены двумя методами. Первый способ «top-down», при котором объемные кристаллы расщепляются до монослоев, второй способ «bottom-up» – с использованием методов роста, таких как химическое осаждение из газовой фазы или молекулярно-лучевая эпитаксия. На текущий момент ведется работа по масштабированию этих методов для получения больших объемов атомарно тонких пленок.

1.2.1 «Top-down» технологии

«Top-down» методы включают микромеханическое расщепление при помощи скотча, жидкостное и химическое расслоение, интеркалирование ионными соединениями, разрушение ультразвуком и другие. После успешного применения для получения графена, метод механического расслоения был распространен на другие слоистые материалы.

Микромеханическое расщепление

На сегодняшний день механическое расщепление является наиболее эффективным способом получения самых чистых, высококристаллических и атомарно тонких пленок из слоистых материалов. В типичном механическом процессе отслаивания тонкие кристаллы сначала снимаются с объемного кристалла с помощью клейкого скотча (рис. 1.12, сверху). Эти, только что сколотые тонкие кристаллы на скотче приводят в контакт с целевой подложкой и растирают, чтобы расщепить еще больше. После удаления скотча на подложке остаются монослойные и многослойные пленки (рис. 1.12, снизу). Хотя этот метод позволяет получать монокристаллические чешуйки высокой чистоты с четкими границами, которые подходят для фундаментальных исследований и даже для изготовления отдельных устройств, он не может масштабироваться, так как не позволяет систематически контролировать толщину и размер чешуек. Таким

образом, эта технология неприменима в крупномасштабном производстве монослоев.

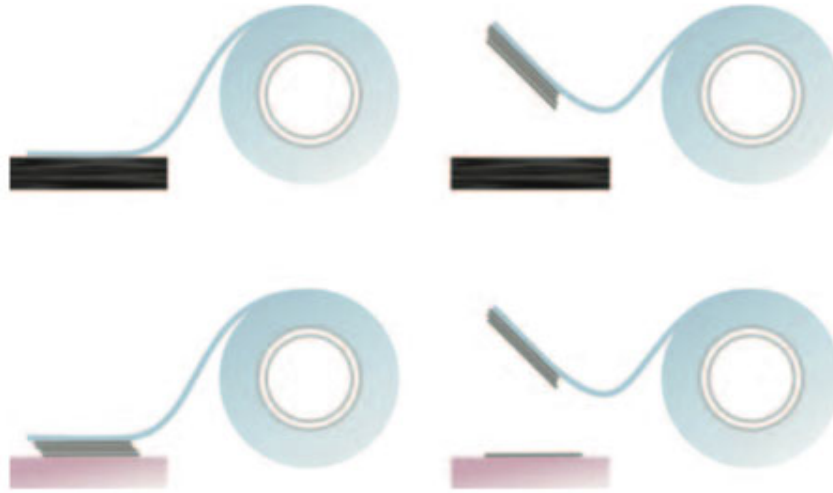


Рисунок 1.12 — Схема микромеханического метода расщепления (метод скотча) для получения структур с низким количеством слоев. Клейкая лента (сверху) используется для отделения нескольких верхних слоев от объемного кристалла. Внизу слева — лента со снятыми чешуйками затем прижимается к выбранной подложке. Справа внизу — некоторые чешуйки остаются на подложке после удаления ленты

В качестве способа отшелушивания монослоев большой площади было предложено использовать подложки с лучшей адгезией. Используя химическое средство атомов серы, которые могут связываться с поверхностью золота сильнее, чем с соседними слоями, были получены отдельные слои различных халькогенидов, связанных силами ван-дер-Ваальса, таких как MoS_2 , WSe_2 и Bi_2Te_3 с латеральными размерами порядка сотен микрометров [49].

Наномеханическое расщепление MoS_2 было изучено *in situ* с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Были получены слои с толщиной, варьирующейся от монослоя до 23 слоев [50]. Термический отжиг и возгонка с использованием сфокусированного лазерного пучка также использовались для послойного утонения MoS_2 до монослоя путем термической абляции с микрометровым разрешением [51].

Жидкостное расщепление

Жидкостное расслоение при помощи ультразвукового воздействия, которое ранее успешно использовалось для диспергирования графита, также применялось для получения монослойных и многослойных пленок ряда слоистых полупроводников [52]. Порошки обрабатывались ультразвуком в ряде растворителей с различными коэффициентами поверхностного натяжения. Полученные дисперсии центрифугировали. Одним из наиболее перспективных растворителей оказался N-метилпирролидон и изопропанол. Используя этот метод, отслоившиеся пленки должны быть стабилизированы от повторной агрегации либо путем сольватации, либо путем стерического или электростатического отталкивания за счет адсорбции молекул из раствора. Этот метод позволил получить пленки BN, MoS₂ и WS₂ при помощи вакуумной фильтрации с толщиной от нескольких нанометров до сотен микрометров.

Ряд слоистых кристаллов также расщепляется в воде. Пленки были диспергированы ультразвуком в водном растворе поверхностно-активного вещества холата натрия, которое покрывает чешуйки, предотвращая их повторную агрегацию. Поскольку результат таких методов прямого ультразвукового воздействия зависит от растворителя или поверхностно-активного вещества (для преодоления энергии когезионной связи между соседними слоями), необходимо выбирать растворители, которые имеют поверхностные энергии, сравнимые с энергией расщепляемого кристалла [53]. Основная задача заключается в повышении выхода монослоев и поддержании поперечных размеров отслоившихся пленок.

Ионная интеркаляция, как, например, интеркаляция лития или гидратация, стимулируемая ультразвуком, является еще одним методом, позволяющим получать монослойные пленки. Интеркаляция ионными компонентами [54] позволяет расщеплять слои в жидкости. Типичная процедура включает погружение сыпучего порошка в раствор литийсодержащего соединения, такого как n-бутиллитий, на относительно длительное время (дни), для того чтобы дать возможность ионам лития интеркалировать, после чего интеркалированный материал помещают в воду. Вода реагирует с литием между слоями и в результате образуется газ H₂, который расщепляет слои [54]. Такие методы химического расслоения позволяют получать значительные количества монослоев

субмикрометрового размера. Химическое расщепление при помощи лития было продемонстрировано для различных слоистых полупроводников [55].

Электрохимическое расщепление

Установка для электрохимического расщепления объемных кристаллов MoS₂ принципиально работает следующим образом. Постоянный ток прикладывается к MoS₂ и платиновой проволоке. Начиная с низкого положительного смещения для смачивания объемного MoS₂, подается последующее большее смещение для расслоения кристалла. В результате множество хлопьев MoS₂ диссоциируют от объемного кристалла и образуют суспензию. Механизм электрохимического расслоения объемных кристаллов MoS₂ описывается так [56]. Во-первых, путем приложения положительного смещения к рабочему электроду при окислении воды образуются радикалы -ОН и -О, собранные вокруг объемного кристалла MoS₂. Радикалы и/или анионы SO₄²⁻ внедряются между слоями MoS₂ и ослабляют силы ван-дер-Ваальса между слоями. Во-вторых, окисление радикалов и/или анионов приводит к выделению O₂ и/или SO₂, что вызывает значительное увеличение межслойного расстояния. Наконец, чешуйки MoS₂ отделяются от объемного кристалла вырывающимся газом и затем взвешиваются в растворе. Основная проблема здесь заключается в том, что объемный MoS₂ окисляется во время электрохимического расщепления, что может повлиять на расслоенные пленки, если условия не оптимизировать [56].

1.2.2 «Bottom-up» технологии

Разработка методов синтеза больших и однородных слоев является важным шагом для практических применений. Поскольку ранее химическое осаждение графена из газовой фазы (CVD) оказалось прорывом, позволившим получать пленки большой площади [57], CVD также рассматривается как предпочтительная техника для производства других слоистых материалов, таких как ДХПМ. Поскольку большая часть исследований изначально была сосре-

доточена на MoS₂, большая часть усилий по CVD также была сосредоточена на этом материале.

Синтез CVD монослоя MoS₂ до настоящего времени выполнялся одним из двух следующих способов. Одним из них является двухэтапный метод роста, при котором исходный материал на основе Mo первоначально осаждается, а затем разлагается до MoS₂. Другим методом является непосредственный рост, при котором исходные газообразные материалы Mo и S вводятся одновременно и реагируют с образованием MoS₂ на подложке.

Синтез с помощью халькогенизации металлов

В двухэтапном процессе нанометровый слой Mo сначала осаждается на подложке SiO₂/Si с использованием электронно-лучевого напыления, а затем в паровой фазе сульфидируется при 750 °C в системе CVD [57]. Механизм реакции можно воспринимать, как прямую химическую реакцию. Следовательно, размер и толщина предварительно нанесенной пленки Mo определяют толщину и размер получаемой тонкой пленки MoS₂. Таким образом можно синтезировать MoS₂ большой площади с толщиной всего в несколько слоев, причем размер образца ограничен только размером ростовой подложки. Однако из-за высокой температуры плавления Mo (2610 °C) миграция атомов Mo эффективно подавляется при температуре роста. Таким образом, исходные материалы на основе Mo с низкой температурой испарения являются предпочтительными с точки зрения улучшения размера доменов и однородности толщины слоев MoS₂.

1.3 Оптические свойства дефектов в слоистых полупроводниках

1.3.1 Примесно-дефектная люминесценция селенида индия

В работе [58] измерялись спектры микрофотолюминесценции объемного InSe и чешуек, толщиной несколько слоев в зависимости от температуры.

Показано, что вклад в спектры ФЛ объемного InSe дают две линии. После подгонки кривой Лоренцевскими пиками идентифицируются две линии при ~ 1.28 и ~ 1.31 эВ соответственно. Последний авторы относят к краевой рекомбинации экситона. С повышением температуры интенсивность обоих пиков уменьшается, а спектральное положение смещается в красную область. Однако интенсивность линии с более низкой энергией уменьшается более значительно и исчезает при ~ 54 К. Это согласуется с характеристиками люминесценции экситона, связанного на структурных дефектах. Авторы облучили InSe электронным пучком, чтобы преднамеренно ввести структурные дефекты в образец. На рис. 1.13 приведены спектры ФЛ (4 К) для объемного и 4-слойного InSe до и после модификации. Видно, что интенсивность пика при ~ 1.28 эВ объемного образца увеличивается после облучения электронным пучком. В спектрах ФЛ четырехслойного образца после модификации в дополнение к краевому излучению при ~ 1.53 эВ появляется новый пик (при ~ 1.45 эВ), при этом его интенсивность примерно вдвое больше, чем у исходного образца. Исследования зависимости спектров ФЛ от мощности возбуждения показали, что усиление ФЛ происходит за счет увеличения количества состояний активных дефектов посредством облучения электронным пучком.

В работе [59] анализировалась стабильность и электронные свойства монослоя InSe с точечными дефектами с целью демонстрации их применимости в качестве однофотонных источников. Расчеты были основаны на спин-поляризованном DFT. Авторы используют ультрамягкие псевдопотенциалы для описания электрон-ионного взаимодействия и функционал Пердю-Берка-Эрнзергофа (PBE) с поправкой на градиент для описания эффектов обмена-корреляции. Чтобы преодолеть ограничения DFT в оценке электронной запрещенной зоны и оптических свойств, авторы применяют теорию возмущений многих тел. Зонная структура корректируется в приближении G^0W^0 , а оптическое поглощение исследуется путем решения уравнения Бете-Солпитера (BSE). Результаты расчетов для нескольких точечных дефектов приведены в таблице 1. E^d соответствует положению дефектного состояния по отношению к энергии Ферми. В случае кислорода и серы, которые генерируют дефекты, гибридные с состояниями валентной зоны, E^d не рассчитывался. Для атомов группы IV приводятся два значения, определяемые расщеплением дефектных состояний из-за спиновой поляризации. В третьем столбце указаны самые низкоэнергетические электронные переходы: VBM-D (D-CBm) отмечает переход

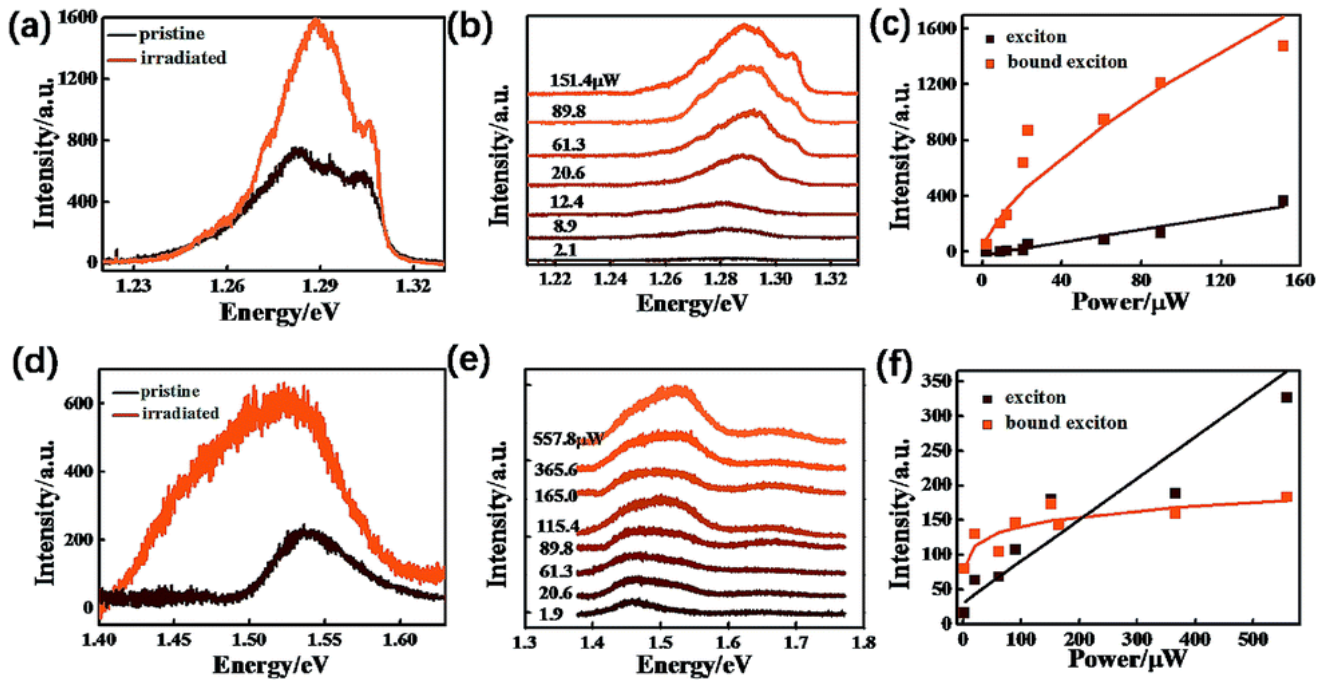


Рисунок 1.13 — Спектры ФЛ исходного и облученного электронным пучком объемного (a) и 4-слойного образца InSe (d) [58]. Спектры ФЛ (4 К) облученного электронным пучком объемного (b) и 4-слойного InSe (e) в зависимости от мощности возбуждения. Интенсивность ФЛ в зависимости от мощности возбуждающего экситона и связанного экситона объемного (c) и 4-слойного InSe (f), подогнанная по степенному закону: $I \propto P^\alpha$

от максимума валентной зоны к дефектному уровню (от дефектного уровня к минимуму зоны проводимости). Авторы уверены, что примеси замещения Se, в частности Ge_{Se} , могут быть привлекательными для использования в качестве однофотонных источников, поскольку они обладают сильной пространственной локализацией; их энергии активации не препятствуют их использованию и глубина полученных дефектных уровней гарантирует их термическую стабильность и делает возможными электронные переходы, спектрами излучения которых можно управлять.

В научной литературе довольно мало работ, посвященных фотолюминесценции малослойного InSe. При этом, дефектное излучение InSe исследуется в считанных случаях. Таким образом, несмотря на наличие криогенных измерений и многообещающих расчетов, исследование фотолюминесценции дефектов в малослойном InSe на данный момент находится на начальном уровне.

Таблица 1 — Результаты DFT расчетов для вакансий и примесей замещения в монослое InSe [59].

Тип дефекта	E^d , эВ	Вид перехода	Энергия перехода, эВ
Se вакансия	-0.64	D-CBm	1.00
Ge_{Se}	0.42	VBM-D	0.86
N_{Se}	-0.21/0.23	VBM-D/D-CBm	0.50/1.29
P_{Se}	-0.14/0.15	VBM-D/D-CBm	0.45/1.29
As_{Se}	-0.11/0.13	VBM-D/D-CBm	0.40/1.27
O_{Se}		VBM-CBm	1.31
S_{Se}		VBM-CBm	1.45

1.3.2 Особенности дефектной люминесценции селенида галлия

В работе [60] с помощью низкотемпературной (10 К) микрофотолюминесценции и измерений кинетики фотолюминесценции исследовались пленки GaSe, покрытых Si_3N_4 , различной толщины от 8 до 70 нм (рис. 1.14). При использовании непрерывного лазера с длиной волны 532 нм и мощностью 2 мВт сигнал ФЛ наблюдается в диапазоне 1.95–2.05 эВ, что ниже энергии излучения свободного экситона, которая составляет около 2.10 эВ для некоторых образцов GaSe высокой чистоты. Таким образом, обнаруженная ФЛ происходит от примесных/дефектных состояний. Наблюдаемые локализованные состояния могут быть связаны с нестехиометрическим составом объемного материала.

Спектры ФЛ тонких пленок <20 нм обычно состоят из нескольких четко выраженных линий, тогда как спектры ФЛ более толстых пленок, как правило, демонстрируют один ярко выраженный пик. Ширина линий ФЛ варьируется от 15 до 60 мэВ. В некоторых пленках GaSe (например, в пленке толщиной 8 нм на рис. 1.14) во всем диапазоне энергий наблюдаются узкие линии ФЛ с шириной линии менее 5 мэВ. Из данных, измеренных более чем на 50 пленках, видно, что энергии пиков ФЛ имеют очень широкое распределение в диапазоне 1.99–2.06 эВ. Отсутствуют доказательства зависимости эффектов размерного квантования от толщины пленки. С уменьшением толщины пленок GaSe с 200

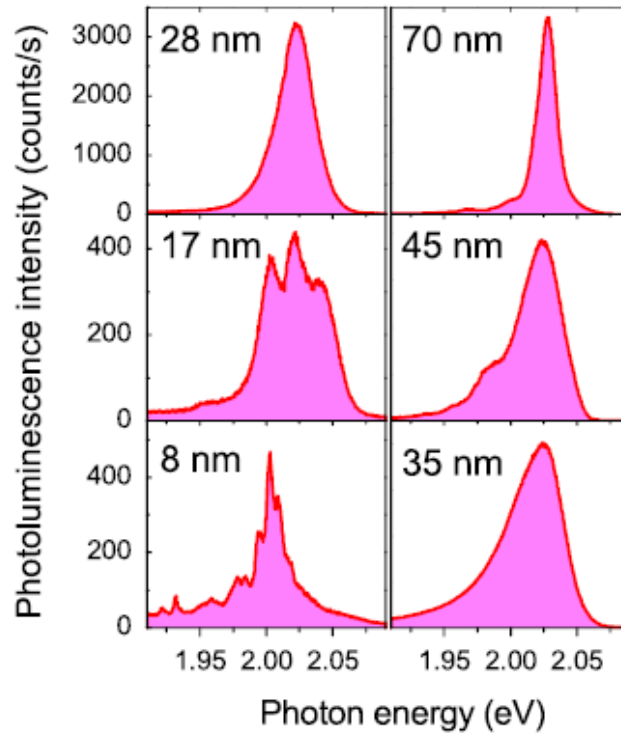


Рисунок 1.14 — Спектры низкотемпературной (10 К) ФЛ пленок GaSe различной толщины [60].

до 7 нм наблюдается значительное снижение интенсивности ФЛ примерно в на четыре порядка.

Дополнительным свидетельством локализации экситонов в тонких пленках является заметное стоксово синее смещение, наблюдаемое при увеличении плотности лазерного возбуждения. Пик ФЛ смещается, когда мощность лазера изменяется от 0.01 до 2 мВт. Во всех пленках GaSe, независимо от толщины, при большой мощности наблюдается насыщение некоторых особенностей ФЛ, сопровождающееся, в большинстве случаев, сдвигом ФЛ в голубую область на 10–20 мэВ. Это типичное поведение, наблюдаемое для локализованных экситонных состояний в полупроводниках, эффект также аналогичен явлению заполнения состояний в полупроводниковых квантовых точках [61].

В некоторых пленках GaSe, если дополнительно увеличить оптическую накачку, например, с помощью импульсного возбуждения, можно наблюдать относительно широкую линию излучения свободного экситона. Такое поведение связано с насыщением локализованных состояний с относительно медленными скоростями рекомбинации [62].

В спектрах кинетики тонких пленок наблюдается различие в динамике ФЛ высоко- и низкоэнергетической частей спектра. В них наблюдается поведе-

ние, напоминающее стоксов сдвиг: по мере уменьшения плотности носителей со временем после лазерного импульса максимум интенсивности ФЛ постепенно смещается в сторону более низких энергий. В центре полосы ФЛ при 2.035 эВ происходит неэкспоненциальный спад с характерным временем 400 пс, в котором также присутствует медленно спадающая составляющая. При энергии около 2.055 эВ начальная временная зависимость ФЛ хорошо соответствует экспоненциальному спаду со временем жизни ≈ 40 пс, в котором, скорее всего, преобладает релаксация носителей к более низкой энергии. Сложное поведение в пленках GaSe связано с частичным насыщением состояний на малых временах после импульса возбуждения и быстрой релаксацией в сторону меньших энергий. Аналогичное поведение наблюдается и для пленок другой толщины. Не наблюдается четкой зависимости от толщины пленки, а для локализованных состояний обнаруживаются времена нарастания ≈ 30 пс. Основываясь на данных непрерывной (непрерывной) и временной ФЛ, авторы предложили модель, объясняющую уменьшение ФЛ в результате безызлучательного ухода носителей через поверхностные состояния.

Более тщательный анализ узких линий, возникающих в спектрах ФЛ тонких пленок GaSe, был проведен в работе [63]. Спектры микрофотолюминесценции (ФЛ) измерялись с помощью самодельного конфокального лазерного сканирующего микроскопа при криогенной ($T = 10$ К) и комнатной температурах. Отдельные области на кристалле GaSe демонстрировали сильно повышенную ФЛ, в то время как окружающая область чешуи демонстрирует очень слабое излучение. Латеральный размер этих центров локализованного излучения определяется пространственным разрешением экспериментальной установки и составляет 490 нм по полной ширине на полувысоте (FWHM). Наблюдаемое световое излучение является стабильным и не показывает каких-либо мерцаний или спектральных скачков. В спектрах это излучение проявляется в диапазоне 1.7–2.0 эВ в виде либо одиночной отдельной линии, либо двойного пика. Типичные ширины линий на полувысоте составляли единицы мэВ. Энергетическое разделение двух линий варьируется от центра к центру ($\Delta E = 2,6\text{--}8$ мэВ), и для значительного числа излучателей видна только одна линия. Примечательно, что большинство ярких центров все еще можно наблюдать при комнатной температуре ($T = 295$ К). В спектрах также наблюдается экситонное излучение вблизи 2 эВ.

Чтобы получить более полное представление о свойствах дуплета одного излучательного центра, были проведены измерения фотолюминесценции в зависимости от мощности (рис. 1.15). При малых мощностях возбуждения в несколько десятков Вт/см² обычно видна только одна эмиссионная линия. Авторы считают, что излучение связано с локализованным экситоном (LX). С увеличением мощности возбуждения у некоторых излучателей появляется вторая линия (LXX) на низкоэнергетической стороне спектра. Новая линия растет быстрее с увеличением мощности возбуждения по сравнению с исходной. Интересно, что интенсивность I линии LX имеет сублинейную степенную зависимость согласно $I \sim P^{0.6}$. Это поведение похоже на связанный экситон (X) при 2.03 эВ, который имеет наклон 0.7. Об сублинейном росте ранее сообщалось для связанных экситонов в двумерных полупроводниках [64] и GaSe [65], а также для множественных квантовых ям [66], в то время как свободные экситоны демонстрируют линейный рост с увеличением мощности. Низкоэнергетическое излучение LXX при 1.957 эВ квадратично возрастает по сравнению с локализованным экситоном LX ($I \sim P^{1.3} \approx (P^{0.6})^2$), что характерно для биэкситонов [67]. Поэтому авторы полагают, что вторая линия LXX представляет собой биэкситонный переход локализованного эмиссионного центра.

Измерения корреляционной функции второго порядка $g_2(\tau)$ показали, что LX является однофотонным излучателем. Времена жизни излучателей варьировались от 5 до 22 нс. Кросскорреляционные измерения подтвердили, что две линии излучения (LX и LXX) происходят из одного источника и являются локализованными биэкситоном и экситоном.

Сравнивая излучение на картах фотолюминесценции с топографией образца, полученной с помощью измерения атомно-силового микроскопа (АСМ) чешуйки GaSe, авторы обнаружили, что локализованные источники излучения расположены в небольших приподнятых островках на кристалле GaSe. Островки имеют типичные латеральные размеры 200–400 нм и высоту 3–10 нм, а также гладкий профиль линии АСМ, что указывает на вздутие поверхности GaSe, вызванное нанобъектом, расположенным под ним. С помощью измерений EDX и SEM авторы показали существование включений Se размером 60–300 нм под слоем GaSe, что приводит к локально модифицированной и напряженной кристаллической решетке. Кластеры Se, скорее всего, образуются в процессе роста кристаллов [68]. Авторы нашли узкие линии излучения не только на маленьких островках, но и когда две разные чешуйки GaSe лежат друг над другом. На пе-

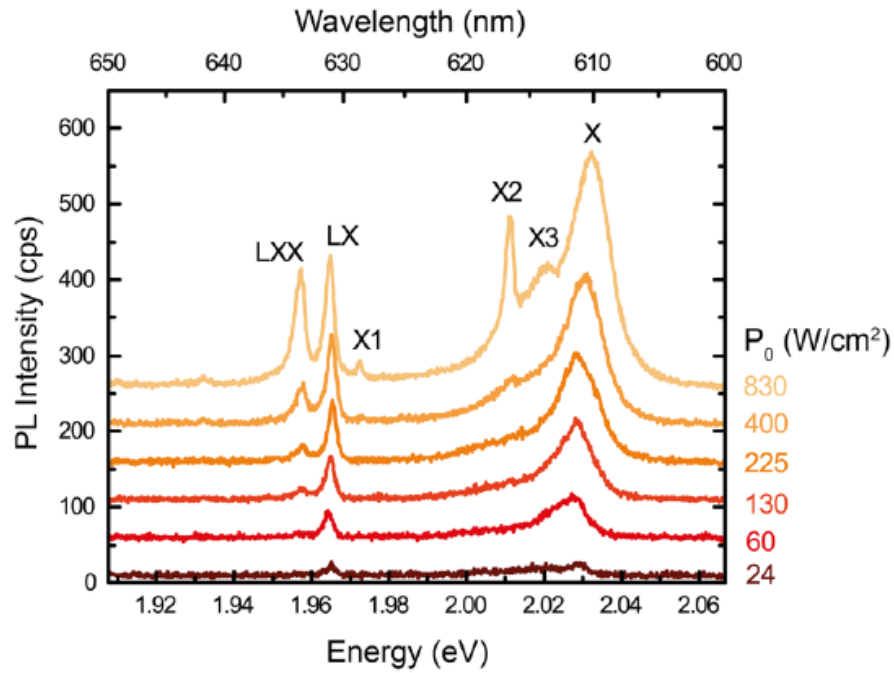


Рисунок 1.15 — Измерение фотолуминесценции (ФЛ) в зависимости от мощности [63]. Спектры ФЛ одиночного эмиттера с двумя эмиссионными линиями LX и LXX и связанного экситона GaSe (X) при разных мощностях возбуждения. Дополнительные линии X1, X2 и X3, появляющиеся при более высоких мощностях возбуждения, могут быть связаны с тем же или вторым излучателем.

ресециии, где верхний отщеп изгибается за счет нижележащего, появляются узкие эмиссионные линии. Важно отметить, что однофотонные эмиттеры не возникают там, где частицы лежат поверх поверхности GaSe. Таким образом, эмиссионные центры возникают только при изгибе чешуек GaSe.

Были проведено намеренное создание изгиба наноллиста GaSe для изучения ФЛ, возникающей в результате напряжений [69]. Авторы готовят наноллисты GaSe путем механического расслоения на гибкую подложку из полидиметилсилоксана (PDMS). Затем создаются складка на поверхности GaSe путем изгиба подложки PDMS. Авторы проводят измерения ФЛ в зависимости от температуры на плоской (ненапряженной) и складчатой (напряженной) поверхности GaSe. На рис. 1.16(b) показаны спектры ФЛ, измеренные при 100 К от плоской (вверху) и морщинистой (внизу) поверхности. Для плоской поверхности в спектре доминирует пик ФЛ при 2.07 эВ. Для складки ($\epsilon \sim 0.5\%$) влияние эффекта воронки, вызванного деформацией, на электронную зонную структуру приводит к разделению основного пика ФЛ на два пика [70]. Один интенсивный пик расположен при 2.052 эВ (пик I, прямозонный переход). Дру-

гой (пик II, непрямой переход запрещенной зоны) расположен при 2.065 эВ, и значительно слабее пика I. Помимо расщепления основного пика ФЛ, в спектрах морщинистой области также можно наблюдать несколько новых пиков при более низких энергиях (пики III, IV и V на рис. 1.16b), расположенные при 2.024 эВ, 2.005 эВ и 1.930 эВ соответственно. Эти пики сильно зависят от повышения температуры и постепенно исчезают примерно при 163 К, поэтому авторы относят их к излучению связанных экситонов. Обнаружено, что основной пик ФЛ (пик I, прямой переход запрещенной зоны) в области складки GaSe смещается в красную сторону от 2.04 эВ до 1.98 эВ при повышении температуры от 163 К до 293 К, что больше, чем у плоского GaSe. Авторы объясняют это тем, что при повышении температуры в свободно стоящей складке GaSe может быть вызвана большая деформация.

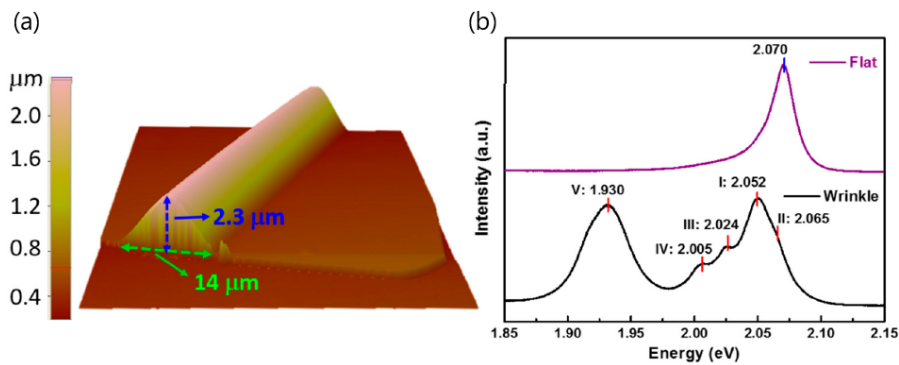


Рисунок 1.16 — (a) трехмерное АСМ-изображение GaSe структур складки GaSe. (b) Спектры ФЛ, измеренные при 100 К [69].

Более тщательный анализ глубоких состояний в чешуйках GaSe приведен в работе [71]. Результаты измерений микрофотолюминесценции в зависимости от температуры для 10 слойной чешуйки приведены на рисунке 1.17. Спектр демонстрирует одну широкую полосу X1 с максимумом при ~ 1.98 эВ, связанную с экситонным излучением. Однако ярко выраженная асимметрия показывает, что эта широкая полоса X1 не может быть описана одним лоренцевским пиком. Анализ указывает на существование двух сателлитных полос с пиками 1.956 и 2.01 эВ с гораздо меньшей интенсивностью. Авторы приписывают полосу X1 (1.98 эВ) прямому переходу запрещенной зоны, а слабое плечо X2 (2.01 эВ) непрямому переходу запрещенной зоны (с участием фотона и фонона). Пик при 1.956 эВ, который выступает как низкоэнергетическое плечо, авторы приписывают связанному экситону (ХВ). Известно, что в халькогенидах такие состояния возникают из-за локализации экситона в дефектном состоянии, образованном

дефицитом халькогена (т.е. вакансиях VSe и VS). По-видимому, в отслоившихся чешуйках GaSe полоса XB возникает из-за механических дефектов кристаллической структуры.

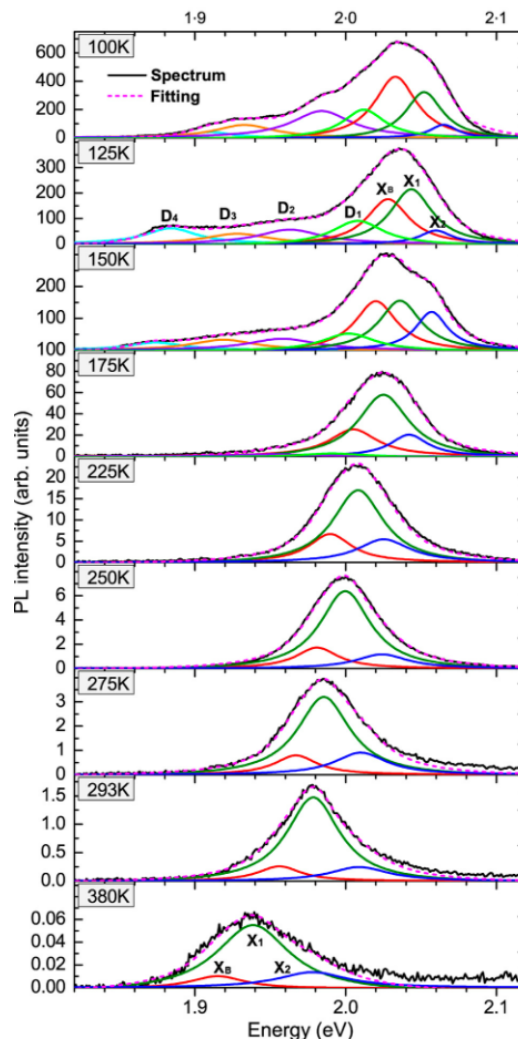


Рисунок 1.17 — Температурно-зависимые спектры МФЛ десятислойной чешуйки GaSe, возбужденные на длине волны 532 нм и аппроксимированные шестью функциями Лоренца, связанными с излучением экситонов X1, X2 и XB, и автолокализованных экситонов на дефектных уровнях в валентной зоне [71].

Помимо пиков X1, X2 и XB, в спектрах присутствует несколько дополнительных пиков при $T \leq 150$ К. ФЛ от этих дефектных состояний наблюдалась только в напряженных и отслоившихся состояниях. Примером могут служить D1, D2, D3 и D4, расположенные на 2.008, 1.966, 1.929 и 1.886 эВ при 125 К (рис. 1.17). Энергетическое расстояние ΔX между этими состояниями и FWHM намного выше, чем у экситонных состояний. Предполагается, что при механическом расслоении и осаждении на подложку возникают неконтролируемые механические дефекты кристаллической структуры, в основном потери халько-

гена. Известно, что из-за дефицита халькогена возникают глубокие дефектные состояния ниже края зоны проводимости (т.е. вакансии V_{Se} и V_S). Эти полосы быстро исчезают при увеличении T . Они имеют ту же скорость электрон-фононного взаимодействия, что и ХВ; однако энергия фонона, в основном намного ниже. Поскольку интенсивность излучения этих полос сильно зависит от T , их можно отнести к автолокализованным экситонам на глубоких уровнях деформационных дефектов, образующих связанные состояния. Расчетные энергии диссоциации этих автолокализованных экситонов находятся в пределах 30–62 мэВ.

Наблюдаемое изменение положение линий, связанных с механическими дефектами в зависимости от разных образцов, по-видимому, связано с различными типами механических дефектов (например, вакансиями и их парами с возможным разным зарядовым состоянием) и изменением их плотности в областях измерений. Реальная атрибуция происхождения полос требует визуализации ФЛ с низким пространственным разрешением и всесторонних расчетов.

Таким образом, дефектное излучение в чешуйках GaSe достаточно хорошо изучено. Существует достаточное количество низкотемпературных измерений, в том числе и гелиевых. Показана связь между напряжением в слоях GaSe и возникновением интенсивных линий в спектрах ФЛ, в том числе однофотонных излучателей. Основными претендентами на роль излучающего дефекта являются вакансии. Однако для более точной идентификации, следует провести дополнительные исследования.

1.3.3 Особенности дефектной люминесценция дисульфида олова

Существует не так много работ, посвященных дефектной люминесценции SnS_2 . В основном они связаны с созданием вакансий серы в слоях SnS_2 . Также ФЛ исследуется при создании легированных нанопорошков или ультратонких пленок SnS_2 , используемых в фотокатализе и других применениях.

В работе [72] для трансформации SnS в SnS_2 и индуцирования серных вакансий (V_S) используется облучение электронным пучком. С помощью катодолуминесцентной спектроскопии in-situ и ab-initio расчетов, исследуется роль

дефектов в люминесценции этих материалов. В дополнение к характерному краевому излучению структур полученные результаты показывают появление особенностей люминесценции, сопровождающих преобразование SnS_2 в SnS . Сравнение с расчетами показывает, что наиболее заметное излучение, связанное с вакансиями серы в SnS_2 , происходит не из-за люминесценции с дефектного уровня, а из-за рекомбинации экситонов, связанных с нейтральной VS в SnS_2 .

На рис. 1.18(a) и 1.18(b) показаны спектры катодолюминесценции толстых чешуек SnS_2 . Спектр с минимальным воздействием электронов [рис. 1.18(a)] демонстрирует характерное краевое излучение SnS_2 (2.26 эВ), слабый, более широкий пик, происходящий от небольших концентраций SnS (1.4 эВ), и еще не идентифицированная особенность с центром при 1.84 эВ. Спектр на более поздней стадии электронно-лучевого преобразования [рис. 1.18(b)] включает два набора признаков: интенсивный узкий (полная ширина на половине максимума, FWHM 0.1 эВ) пик с центром при 1.32 эВ, и широкополосное излучение (1.5–2.7 эВ), вклад в которое явно дают несколько источников люминесценции. Со стороны высоких энергий анализ формы линии идентифицирует две компоненты при 2.28 эВ и 2.45 эВ, которые по расчетам [рис. 1.18(c)] и данным по поглощению [73] приписываются переходам через непрямую и прямую запрещенную зону SnS_2 , соответственно. На низкоэнергетической стороне детектируется два слабых компонента, которые могут быть связаны с конечной фазой SnS или промежуточными неосновными фазами. Однако доминирующей особенностью толстого дефектного SnS_2 является несколько более широкий (FWHM 0.25 эВ) пик люминесценции с центром при 1.96 эВ [отмечен * на рис. 1.18(b)]. Интенсивность и энергия этого пика — около минимума зоны проводимости SnS_2 и намного выше, чем у любой из люминесцентных особенностей SnS — позволяют предположить, что он связан с дефектами решетки (т. е. V_S), индуцированными электронным облучением SnS_2 .

Для определения предполагаемой природы этих дефектов были проведены *ab-initio* расчеты. Результаты этих расчетов представлены на рис. 1.19. В расчетах предполагалось, что электроны/дырки на краях зон свободны и имеют энергию CBM/VBM вдали от дефекта. Выходя за рамки этой картины, можно приблизительно учесть возможное излучение связанных экситонов, переводя дополнительные электроны/дырки в состояния CBM/VBM. Наиболее важные оптические переходы представлены на рис. 1.19(a). Случай (i) описывает оптический переход с участием дефектного уровня VS (без экситонного перехода).

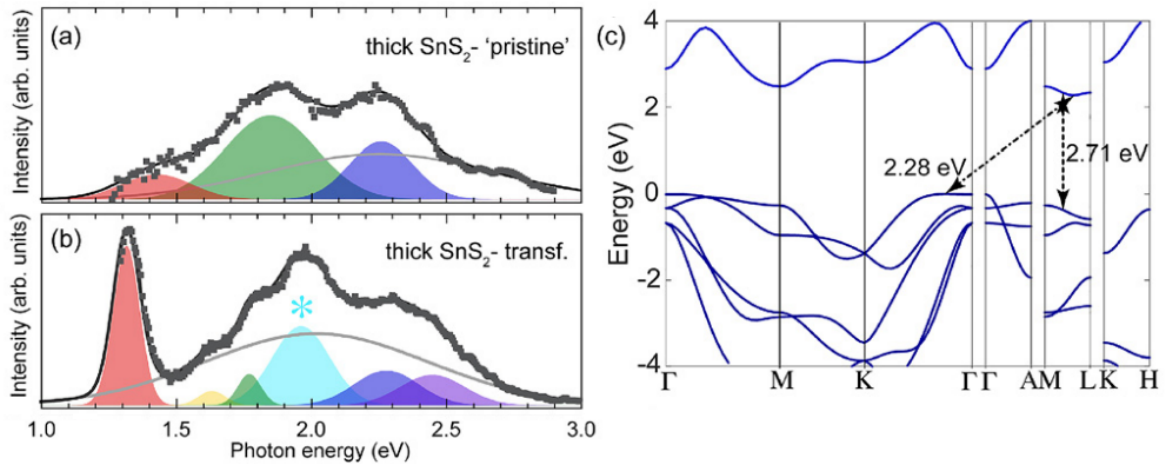


Рисунок 1.18 — (a) Спектр КЛ, измеренный на толстом SnS_2 после минимального воздействия электронов с энергией 200 кэВ. (b) Спектр КЛ толстого SnS_2 после более длительного воздействия высокоэнергетических электронов, вызывающих потерю серы. Спектры получены при 110 К (b) и комнатной температуре (a). (c) зонная структура SnS_2 рассчитанная с помощью HSE(0.22)-D2 при $T = 0$. Стрелки обозначают прямую и непрямую запрещенную зону. Нуль энергии устанавливается на максимуме валентной зоны (VB).

Случай (ii) включает нейтральную вакансию с электронами в CBM и дырками в VBM. Энергия связи экситона (величину которой можно оценить по энергии связи свободного экситона в объемном SnS_2 , равной 0.1 эВ [74]) и связи с дефектом весьма малы, а результирующее оптическое излучение за счет рекомбинации связанного экситона составляет около 2.0 эВ. Случай (iii) аналогичен, но для вакансии в зарядовом состоянии +1. При этом лишний электрон в зоне проводимости локализуется вблизи дефекта, практически давая нейтральный дефект с магнитным моментом $2 \mu_B$, а дырка не локализуется из-за отталкивания от дефекта. Энергия люминесценции для этого случая составляет 1.5 эВ. Авторы также рассмотрели возможные переходы с участием примесей Cl, замещающих позиции S, и обнаружили переход, при 2.12 эВ близкий к запрещенной зоне SnS_2 [рис. 1.19(a-iv)] как для дефект-опосредованного перехода, так и для состояния «связанного экситона».

Сравнивая рассчитанные оптические переходы с экспериментом, авторы нашли хорошее соответствие между рассчитанными переходами, связанными со «связанным экситоном» [рис. 1.19(a-ii) и 1.19(a-iii)] и пиками, обнаруженными в спектрах КЛ [рис. 1.18(b)]. Интенсивность КЛ вблизи 1.5 эВ (т. е. в области возможного излучения через (заряженный) связанный экситон V_S^{+1}) мала

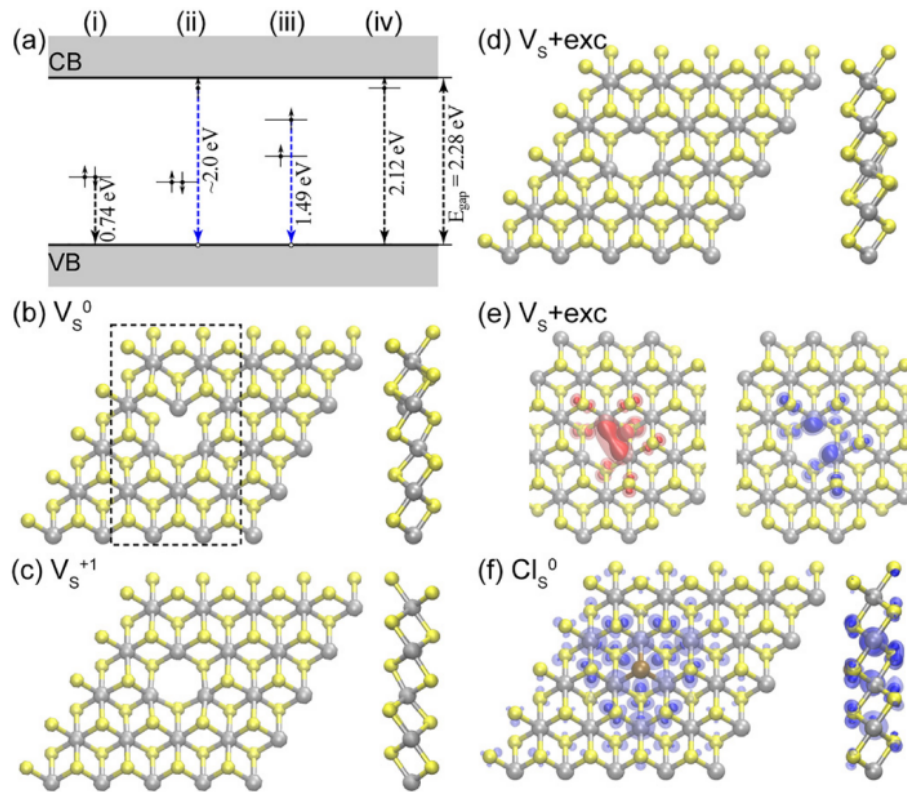


Рисунок 1.19 — Излучательные переходы в дефектном SnS_2 . (a) Расчетные энергии рекомбинации для различных переходов: (i) из уровня дефекта V_S в валентную зону (VB); (ii) экситон, связанный с нейтральным V_S^0 ; (iii) экситон, связанный с заряженным V_S^{+1} ; (iv) из уровня дефекта Cl_S в VB. Релаксированные структуры (b) V_S^0 ; (c) V_S^{+1} ; (d) $V_S + \text{exc}$. Парциальная плотность заряда дефектных состояний (e) экситона $V_S + \text{exc}$; (f) дефектное состояние Cl_S .

и также может быть отнесена к переходам в SnS . Однако интенсивный пик при 1.96 эВ уникален для дефектного SnS_2 с большой плотностью V_S . Энергия этого пика близка к расчетному значению 2.0 эВ, поэтому авторы приписывают его излучению связанного (нейтрального) V_S^{+1} экситона в SnS_2 с дефицитом серы. Ширина этого пика может отражать модификации дефектных состояний, когда вакансии взаимодействуют друг с другом и, наконец, агломерируются в линии при больших концентрациях, как это было предложено в [75]. Кроме того, переходы, связанные с примесями хлора, могут вносить вклад в высокоэнергетический хвост широкой линии КЛ.

В работе [76] измерялись спектры ФЛ при комнатной температуре нелегированных и легированных церием ультратонких пленок SnS_2 . ФЛ измеряется в диапазоне длин волн 350–600 нм при длине волны возбуждения 300 нм. Ни-

каких изменений в положении пиков при легировании церием не наблюдалось. Спектры показывают пять пиков излучения около 360, 420, 440, 480 и 540 нм (3.44, 2.95, 2.82, 2.58 и 2.30 эВ). Пик излучения около 360 нм можно отнести к краевому излучению. Пики, возникающие при 420, 440 и 480 нм, обусловлены междузельным дефектом решетки серы (S) [77]. Пик люминесценции при 540 нм соответствует излучательной рекомбинации связанных экситонов, энергия которых превышает ширину запрещенной зоны ультратонких пленок SnS₂ [78].

В работе [79] измерялись спектры ФЛ нелегированных и легированных Ho наноллистов SnS₂ при комнатной температуре с длиной волны возбуждения 400 нм. Все образцы демонстрировали пять пиков излучения около 448 нм, 460 нм, 486 нм, 529 нм и 544 нм (2.77 эВ, 2.69 эВ, 2.55 эВ, 2.34 эВ и 2.28 эВ) без явных изменений положений пика при легировании Ho. Пики излучения при 448 нм и 486 нм связаны с излучением на краю зоны и кристаллическими дефектами в процессе роста соответственно [80]. Пик, соответствующий переходам захваченных электронов с донорных уровней в валентную зону, наблюдается при 460 нм [81]. Пики излучения при 529 и 544 нм могут быть связаны с рекомбинацией связанных экситонов [82]. Повышенная интенсивность пиков наноллистов SnS₂, легированных Ho, может быть связана с повышенной концентрацией дефектов, вызванной легированием, что согласуется с результатами XRD.

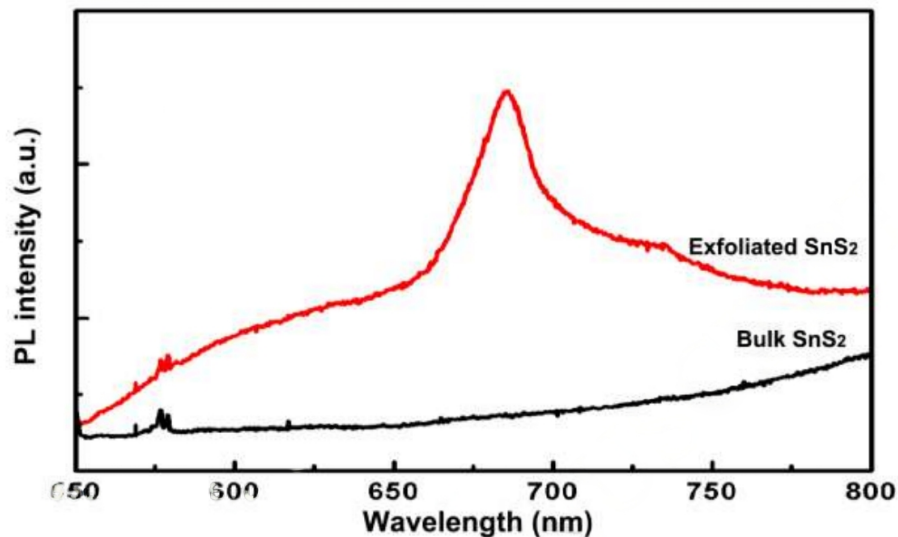


Рисунок 1.20 — Спектр ФЛ объемного кристалла и отщепленной пленки SnS₂ [83].

В работе [83] была измерена ФЛ расслоенного и объемного SnS₂ при длине волны возбуждения 532 нм. Соответствующий спектр фотолюминесценции приведен на рисунке 1.20. Наблюдается слабый пик при 580 нм (2.13 эВ), что

согласуется с положением непрямого экситонного пика 2H-SnS₂ [84]. Хорошо видно, что интенсивность широкого пика с центром при 680 нм (1.82 эВ) резко увеличилась после расслоения. Высокоэнергетическая фотоэмиссия может возникать из-за большого количества вакансий серы, существующих на отслоившемся SnS₂. Она происходит из-за фонон-электронного взаимодействия через безызлучательный распад и затем последующую рекомбинацию с дыркой в валентной зоне [85; 86].

Таким образом, исследования дефектной ФЛ SnS₂ носят разрозненный характер. Мало или практически отсутствуют современные низкотемпературные исследования. Не исследовано влияние политипов на спектр ФЛ. Не получено четкой интерпретации полос, получаемых при микромеханическом слоении до монослоев.

Глава 2. Экспериментальные методы и подходы

2.1 Основные методы измерений

Для исследования одиночных дефектов и влияния стехиометрии был использован метод картирования спектров микрофотолюминесценции (МКФЛ). Для этого собрана следующая измерительная установка с возможностью сканирования спектров вдоль дополнительной пространственной оси. Принципиальная схема установки изображена на рисунке 2.1. Образец, находящийся в гелиевом оптическом криостате, возбуждается непрерывным лазерным излучением с длиной волны 472 нм.

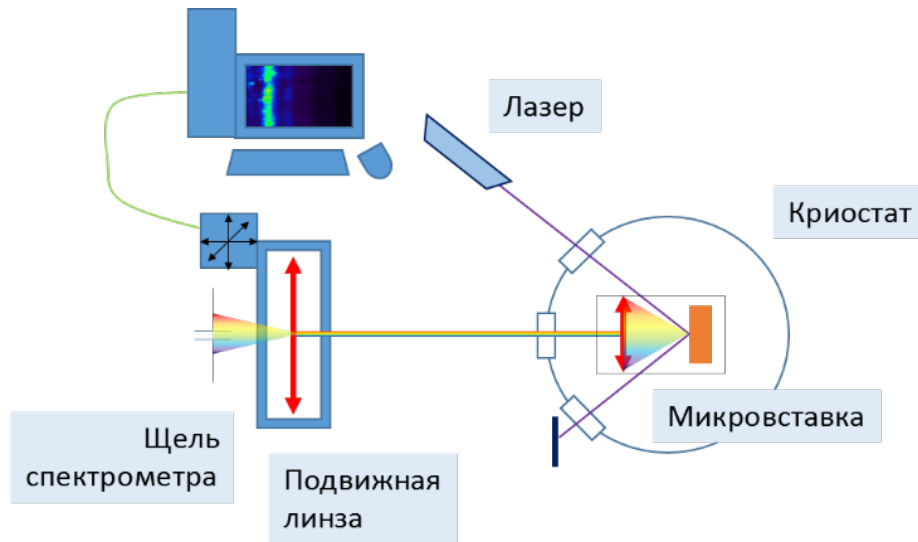


Рисунок 2.1 — Схематическое представление установки картирования МКФЛ

Для сбора рекомбинационного излучения используется микрообъектив также установленный в криостате. С помощью фокусирующей линзы пятно люминесценции фокусируется на входную щель спектрографа. Линза установлена на координатный стол для возможности сканирования по поверхности образца. Для регистрации излучения используется многоканальный ПЗС приемник, охлаждаемый жидким азотом. Управление установкой осуществляется при помощи ЭВМ.

При исследовании дефектов в полупроводниках стандартными методами часто возникают ограничения, связанные с необходимостью анализировать свойства макроскопического неоднородного ансамбля. Это в ряде случаев

принципиально осложняет детальный анализ тонкой структуры электронного спектра, локальных колебаний ширины запрещенной зоны и деталей электрон-фононного взаимодействия. Поэтому представляет интерес развитие экспериментальных методов, которые позволили бы выделять и исследовать локальные свойства одиночных дефектов, нивелируя, таким образом, роль эффектов, связанных с неоднородным уширением.

2.2 Получение тонких пленок слоистых полупроводников и манипуляции с ними

Все пленки слоистых полупроводников (InSe, GaSe, SnS₂), исследуемые в последующих главах, были получены микромеханическим расслоением от объемных кристаллов с помощью синей липкой ленты (Nitto SPV-224SRB). Поиск и предварительная характеристика полученных атомарно тонких пленок проводилась в оптическом микроскопе. После изготовления пленки переносятся на штамп с липкой лентой, либо на подложки Si/SiO₂ (с толщиной оксидного слоя 300 нм). Далее, при необходимости, пленка размещается на требуемой подложке (со структурированной поверхностью или с пленкой другого слоистого полупроводника) при помощи разработанной методики сухого переноса, описанной далее.

Топография полученных пленок характеризовалась с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для этого использовался прибор NT-MDT NTEGRA II PRIMA (со стандартными кантилеверами с силовой постоянной 40 Н/м и радиусом острия <10 нм), работающий в полуконтактном режиме. Также для характеристики изготовленных структур проводились анализы спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ).

Экспериментальная установка для переноса тонких пленок слоистых полупроводников была реализована на основе модифицированного металлографического микроскопа (ЛОМО БИОЛАМ М-1), дополненного цифровой камерой (TourCam UCМOS05100КРА), в сочетании с объективами с большим рабочим расстоянием. Микроскоп был доработан независимым от предметного стола моторизованным линейным транслятором на Z-оси для точного позиционирования подложки. Фотографии доработанного микроскопа показыва-

ны на рисунке 2.2. Штамп, служащий для подъема и переноса тонких пленок, представляет из себя коммерчески доступный тонкий слой полидиметилсилоксана (Gel-Film PF x4 6.0 mil), который наносится на предметное стекло. Существует также возможность самостоятельного изготовления штампа из химических реактивов. Штамп закрепляется на предметном столе микроскопа, что позволяет перемещать его в плоскости XY. Контроль за процессом переноса осуществляется в оптический микроскоп с позиционированием посредством блока управления с микроконтроллером. За счет прозрачности штампа, через него можно видеть и образец, и подложку. Таким образом возможно перенести желаемую пленку на поверхность подложки с точностью до микрометра. Для этого после позиционирования штамп прижимается к подложке и затем контролируемо поднимается с низкой скоростью. Исследуемые образцы поднимаются на штамп с липкой ленты, либо с подложки Si/SiO₂. Далее пленка опускается на целевую подложку и штамп удаляется.

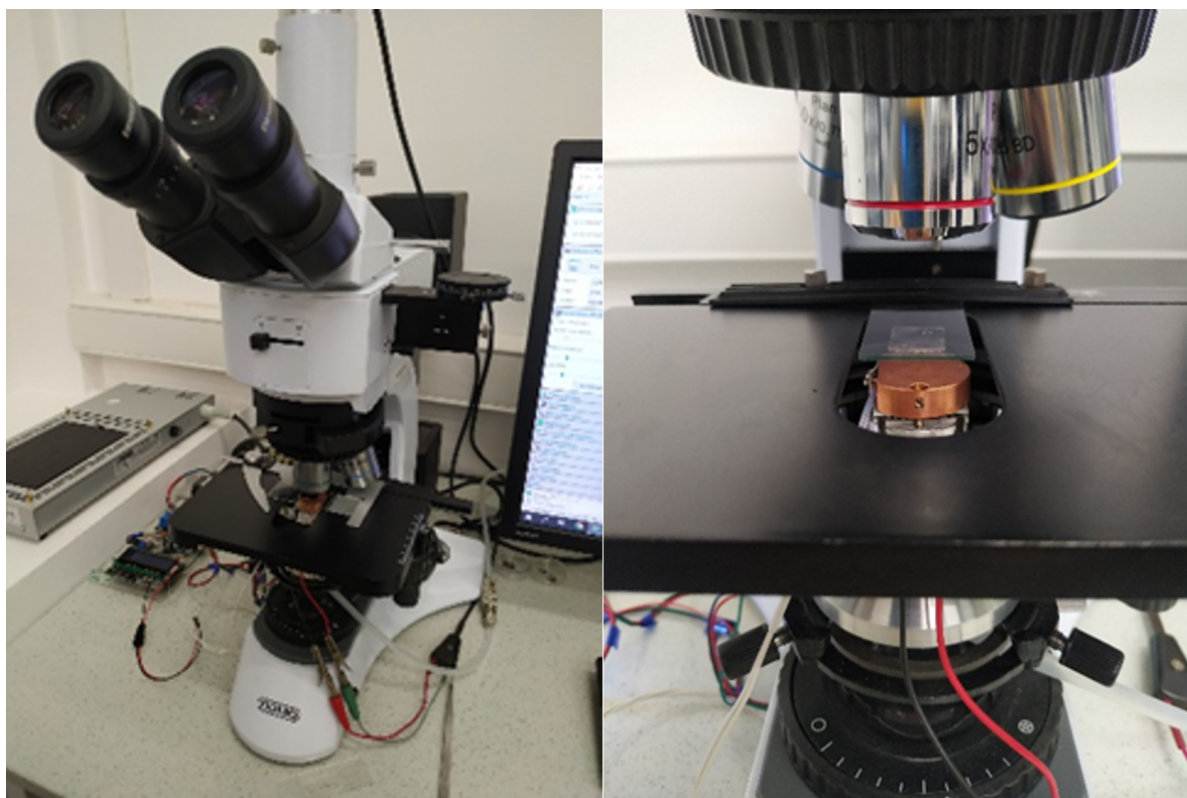


Рисунок 2.2 — Слева – модифицированный металлографический микроскоп ЛОМО БИОЛАМ М-1, справа – медный столик для образца и штамп полидиметилсилоксана, закрепленный на предметном стекле.

Перенос на наноразмерные структуры (SERS подложки)

Впоследствии установка для переноса тонких пленок была доработана подогревом и возможностью контроля температуры, что позволило осуществить перенос полупроводниковых пленок на наноструктурированные (SERS) подложки (см. рис. 2.3). Последующие эксперименты с SERS-подложками включали в себя анализ спектров и кинетики люминесценции пленок слоистых полупроводников, размещенных на таких подложках. Основное внимание уделялось экспериментальному подтверждению возможности усиления (подавления) поглощения/спонтанного излучения на определенных длинах волн за счет эффект Парселла и перестройки спектров экситонного поглощения/излучения за счет реализации режима сильной связи между разрешенными экситонными резонансами и локализованными плазмонами. Последний эффект ожидается в случае, при котором экситонный резонанс, сформированный состояниями прямого края фундаментального поглощения, перекрывается с локализованным плазмонным резонансом SERS-подложки. Для этого использованы коммерчески доступные SERS-подложки, с положением плазмонного резонанса в диапазоне 450–950 нм (с шагом 50 нм и полушириной 50–70 нм). Выбранный спектральный диапазон перекрывает положения экситонных резонансов в дихалькогенидах переходных металлов и монохалькогенидах 3-й группы участвующих в исследованиях.

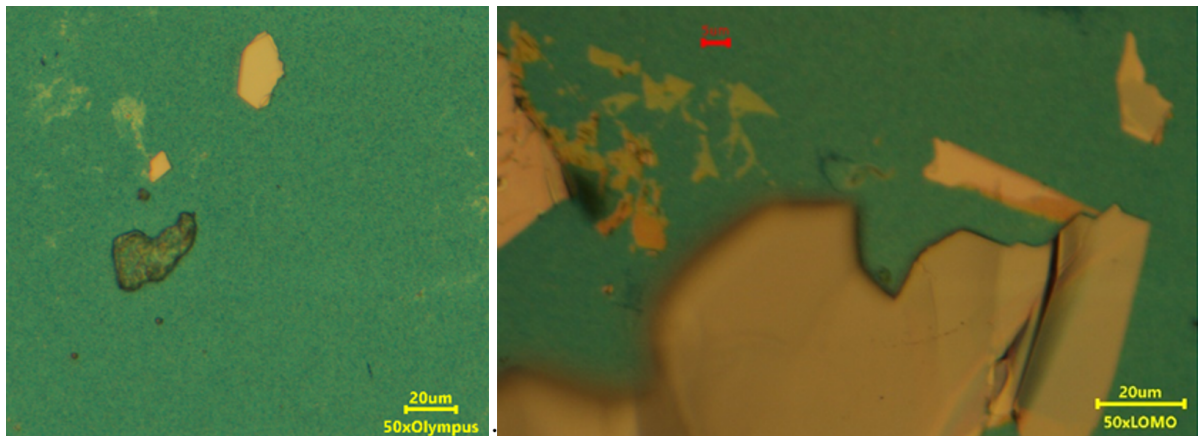


Рисунок 2.3 — Пленка MoS_2 толщиной 3 монослоя расположенная на наноструктурированной (SERS) подложке (слева). Группа атомарно тонких пленок MoS_2 расположенных на SERS подложке (справа).

Сборка гетероструктур

На экспериментальной установке для переноса в тестовом режиме были собраны гетероструктуры GaSe/InSe, InSe/MoS₂, WSe₂/MoS₂, InSe на слюде. Пример такой вертикальной гетероструктуры, состоящей из монослоя MoS₂ и тонкой пленки InSe показан на рисунке 2.4. В сборе гетероструктур использовались полупроводниковые пленки толщиной от единиц до сотен нанометров. Для всех изготовленных гетероструктур были сняты карты АСМ, проведен анализ низкотемпературной микрофотолюминесценции и комбинационного рассеяния света в областях с исходными пленками и области их взаимного перекрытия. Особое внимание отводилось парам полупроводниковых пленок, при контакте которых формируется гетеропереход II рода. На таких образцах был проведен поиск оптических переходов, связанных с интерфейсом.

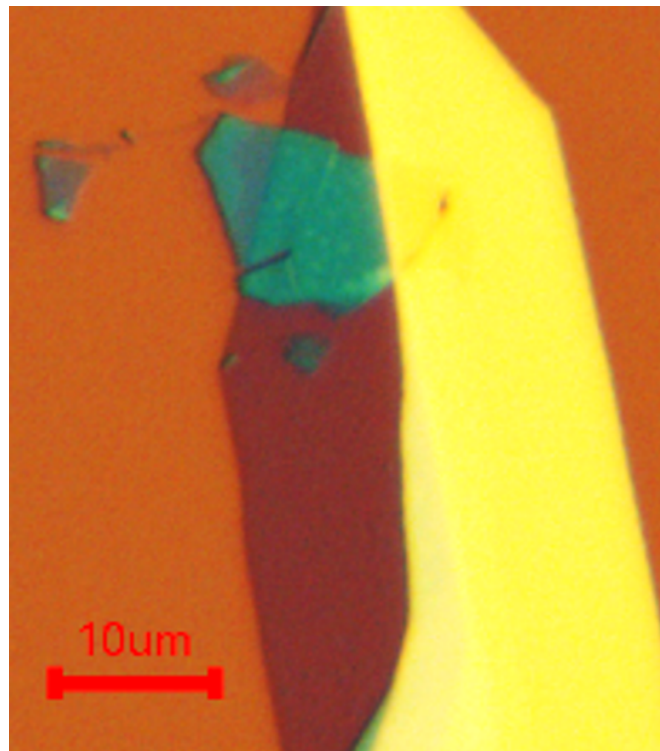


Рисунок 2.4 — Изображение ван-дер-ваальсовой гетероструктуры образованной тонкой пленкой InSe расположенной на монослое MoS₂ методом сухого переноса.

2.3 Получение латерально больших монослоев

Известно, что золото обладает сильным сродством к халькогенам, с которыми оно образует ковалентную связь. Схематически процесс получения тонких пленок слоистых полупроводников с большим латеральным размером показан на рис. 2.5. Терморезистивным методом золото напыляется на объемный кристалл WSe_2 , находящийся на скотче. Атомы золота связываются с атомами халькогена самого верхнего слоя объемного кристалла. Взаимодействие между верхним слоем и золотом сильнее, чем взаимодействие ван-дер-Ваальса с нижними слоями WSe_2 . Это позволяет избирательно отслаивать верхний слой с помощью терморазъемной ленты, которая затем переносится на подложку SiO_2/Si . После этого терморазъемную ленту убирают при помощи нагрева до $90\text{ }^\circ\text{C}$ на термостоле, а подложка обрабатывается в кислородной плазме для удаления остатков ленты с поверхности. На следующем шаге золотая пленка травится с использованием йодида калия (KI). На последнем этапе производится очистка ацетоном, изопропиловым спиртом и дистиллированной водой для удаления остатков клея и другой органики.

Относительно сильное связывание золота с самым верхним слоем WSe_2 увеличивает вероятность того, что кристалл расщепится именно в самом верхнем слое, и таким образом удастся получить монослой, размеры которого теоретически ограничиваются только исходным кристаллом. На рис. 2.6а представлено изображение полученного монослоя WSe_2 в оптическом микроскопе. Размер слоя составляет приблизительно 20×30 мкм. Толщина слоя ~ 0.8 нм была подтверждена атомно-силовой микроскопией (см. вставку рис. 2.6а).

На рис. 2.6b представлен спектр комбинационного рассеяния света исследуемого монослоя WSe_2 полученный при комнатной температуре. В спектре регистрируются пики с максимумами в районе 250 и 263 см^{-1} . Из литературных данных [87] известно, что линия 250 см^{-1} обусловлена вырожденными фононными модами A_{1g} и E_{2g}^1 , а пик при 263 см^{-1} соответствует $2LA(M)$ фононам в WSe_2 . Отсутствие сигнала в районе 310 см^{-1} , связанного с колебательной модой B_{2g}^1 , подтверждает то, что полученный образец является монослоем. На несколько более высоких частотах мы можем наблюдать группу из двух пиков в районе 375 и 395 см^{-1} . Предварительную интерпретацию этих полос можно

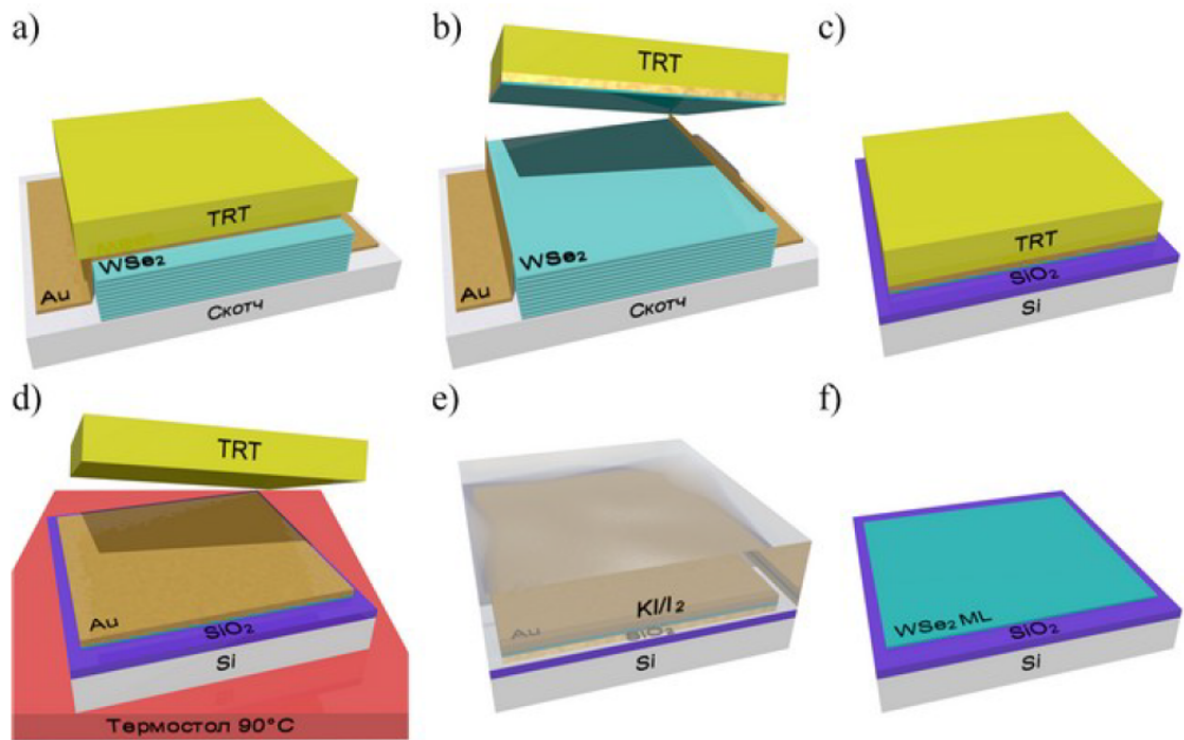


Рисунок 2.5 — Получение латерально больших монослоев слоистых полупроводников: а) объемный кристалл наносится на скотч, напыляется золото и приводится в контакт с терморазъемной лентой; б) терморазъемная лента удаляется вместе с золотой пленкой и верхним слоем объемного кристалла; в) терморазъемная лента с монослоем переносится на целевую подложку; д) терморазъемная лента удаляется при помощи нагрева до 90 °С на термостате; е) золотая пленка стравливается в растворе KI/I_2 ; ф) на последнем этапе происходит финальная очистка подложки с монослоем.

найти в работе [88], но точное происхождение этих особенностей второго порядка пока еще не установлено.

Комнатный спектр фотолюминесценции полученного монослоя WSe_2 показан на рис. 2.6с. Спектр характеризуется пиком с максимумом в районе 750 нм. Положение и полуширина пика однозначно позволяют связать его с А экситоном прямой зоны, являющегося основным состоянием в монослоях WSe_2 [89]. Следует отметить, что измерения при комнатной температуре не выявляют изменений оптических свойств монослоя до и после отжига. По этой причине в работе была проведена серия низкотемпературных измерений, основные результаты которых изложены далее.

Спектры низкотемпературной (5 К) фотолюминесценции (ФЛ) пленки, полученной при помощи золота, сопоставлялись с излучением чешуйки, по-

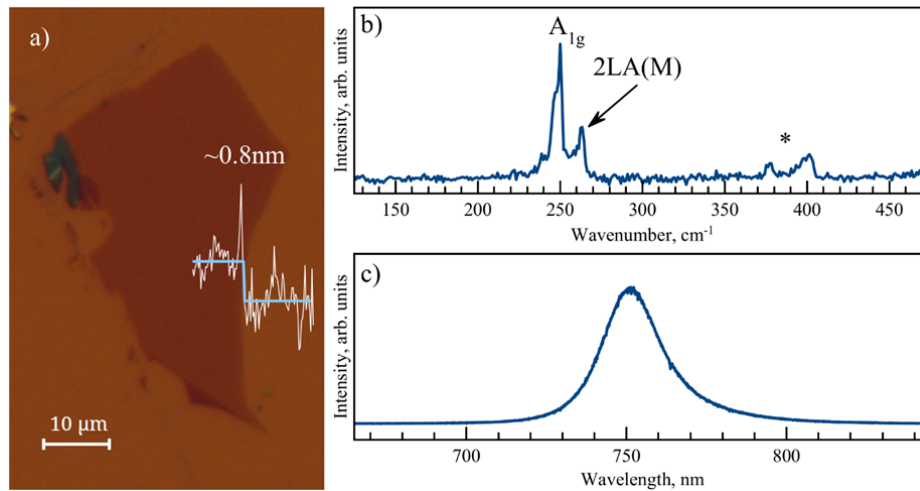


Рисунок 2.6 — а) Изображение монослоя WSe_2 в оптический микроскоп, на вставке АСМ профиль границы монослоя; б) спектр комбинационного рассеяния света при длине волны возбуждения 532 нм; в) спектр фотолюминесценции при комнатной температуре.

лученной расщеплением липкой лентой (см. рис. 2.7). В спектрах излучения основного образца также наблюдаются линии излучения экситонов и трионов, но их спектральная ширина была заметно выше (см. рис. 2.7, синяя кривая). Кроме того, в этих спектрах наблюдалась большая относительная интенсивность трионов. Неоднородное уширение энергетического спектра в сочетании с увеличением концентрации свободных дырок может указывать на увеличение плотности вакансий Se, приводящих к n-легированию WSe_2 .

После низкотемпературного (200 °C) отжига пленки WSe_2 в вакууме было проведено повторное исследование ее оптических свойств. Было обнаружено, что в спектре ФЛ кроме излучения экситонных состояний вблизи энергии 1,735 эВ, наблюдается выраженный пик при энергиях около 1,65 эВ, а иногда и узкие линии (красная кривая на рис. 2.7). При уменьшении плотности мощности с 10 кВт/см² до 2 Вт/см² это излучение начинает превалировать в спектре ФЛ (оранжевая кривая на рис. 2.7). Из спектров видно, что широкая полоса также содержит ряд узких линий, имеющих различное спектральное положение в разных точках образца. Карта люминесценции с энергией фотонов 1,688 эВ, представленная на рис. 2.8b), демонстрирует наличие одиночных излучающих центров в монослое WSe_2 . Приведенные выше данные указывают на дефектный характер регистрируемого излучения.

Из рис. 2.9 видно, что большая часть излучение дефектов слабо поляризована (степень поляризации < 0.5), а угол поляризации меняется во всем

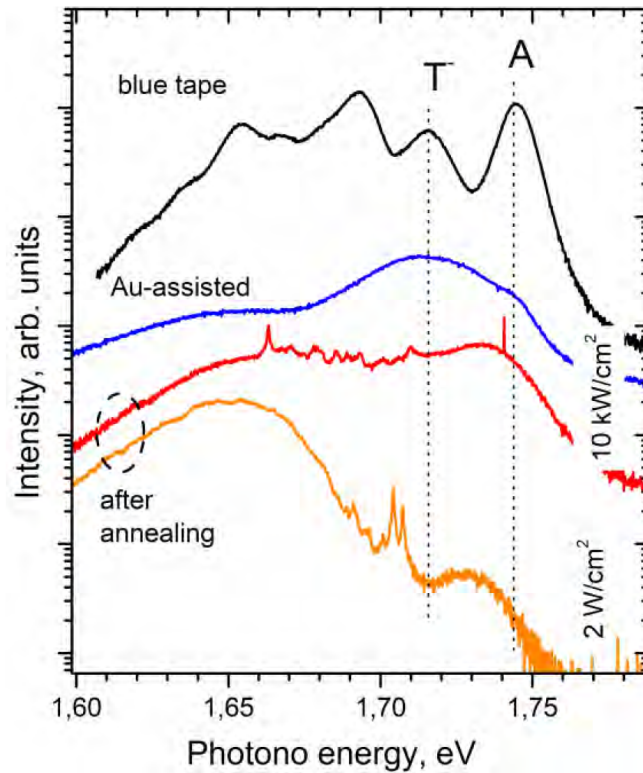


Рисунок 2.7 — Спектры низкотемпературной (5 К) фотолюминесценции монослоя WSe_2 , полученного при помощи липкой ленты (blue tape) и золота (Au-assisted). Красный и оранжевый графики соответствуют пленке после отжига.

диапазоне измерения (оранжевая область в центре). В то же время, излучатели с высокой степенью поляризации имеют предпочтительные углы поляризации с шагом около 60° . Мы связываем это излучение с протяженными дефектами в монослое WSe_2 , привязанными к кристаллографии пленки. Одним из кандидатов на эту роль может быть линия вакансий, распространяющаяся вдоль зиг-заг направления решетки.

На рис. 2.10а представлены отношения спектров микроотражения, записанных при температуре 5 К, из областей Si/SiO₂ подложки с монослоем WSe_2 и без него. Светло-красная кривая соответствует исходному образцу, после расщепления золотом, тёмно-синяя кривая – монослою, подвергнутому отжигу в вакууме. Представленные кривые, демонстрируют малые изменения спектров отражения, вызванные наличием монослоя и позволяют отследить спектральное положение резонансов, связанных с экситонными состояниями. Как видно из рисунка и до, и после отжига регистрируется только одна резонансная особенность, соответствующая дну зоны А-экситонов. В пределах погрешности эксперимента спектральное положение дна экситонной зоны («центр тяжести»

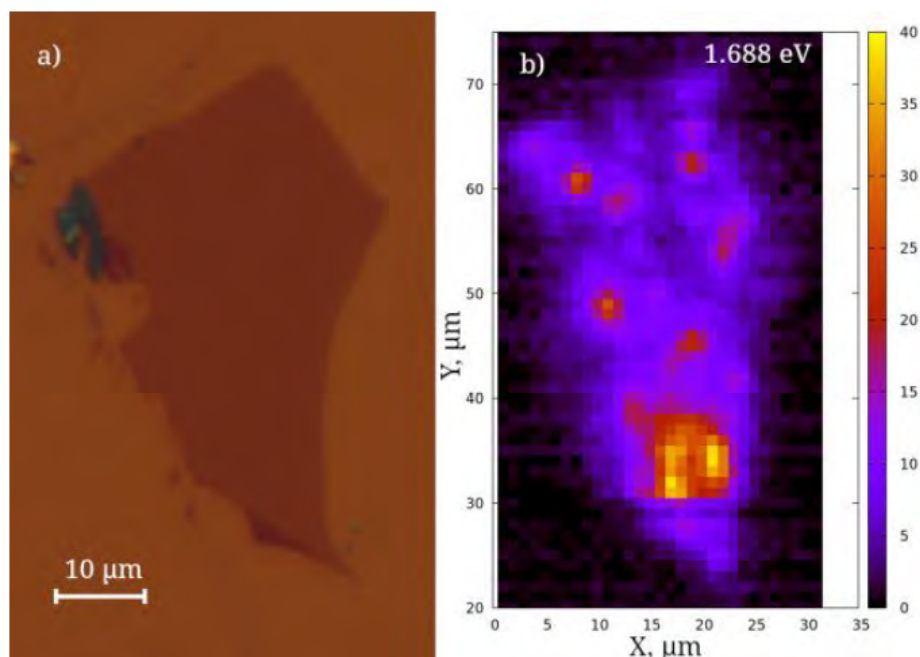


Рисунок 2.8 — а) изображение монослоя WSe_2 , полученного при помощи золота и б) пространственная карта фотолюминесценции с энергией фотонов 1,688 эВ.

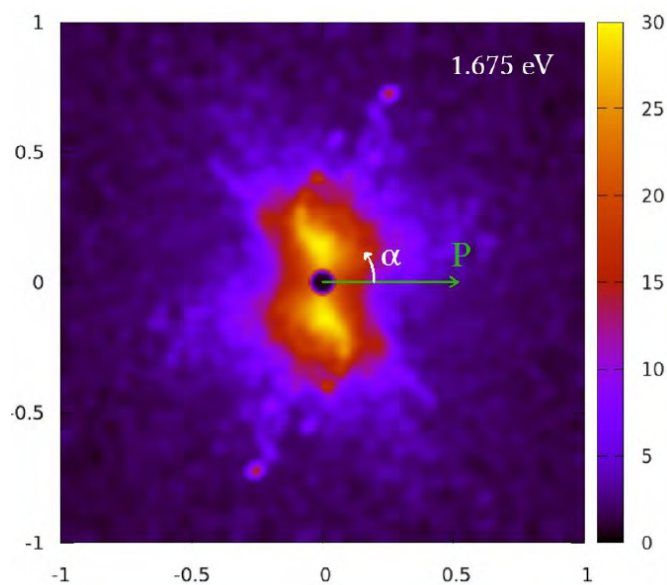


Рисунок 2.9 — Гистограмма распределения степени (P) и угла (α) поляризации ФЛ на энергии кванта света 1,675 эВ монослоя WSe_2 при плотности лазерного возбуждения 2 Вт/см^2 .

резонансной особенности) после отжига остается неизменным. Тем не менее, при переходе от исходного образца к отожженному наблюдается резкое уменьшение ширины резонанса. Данное наблюдение указывает на уменьшение роли рассеяния экситонных состояний в отожженном образце.

Рис. 2.10б иллюстрирует спектры низкотемпературной (5 К) люминесценции для исходного монослоя (красная кривая) и монослоя подвергнутого отжигу (синяя кривая). Из рисунка 2.10 видно, что до отжига в спектре излучения доминирует линия с максимумом в районе 1.713 эВ. Согласно литературным эта линия соответствует отрицательно заряженному триону [90]. При этом в районе дна экситонной зоны регистрируется лишь плечо со сравнительно низкой интенсивностью. Качественно иная картина наблюдается после отжига: трионная люминесценция полностью исчезает и в спектре излучения начинает доминировать люминесценция А-экситонов. Совокупность данных представленных на рис. 2.10а, б указывает на то, что отжиг монослоя стимулирует резкое уменьшение в нем концентрации несвязанных дырок. В результате подавляется и роль трионных состояний и рассеяние А-экситонов свободными носителями.

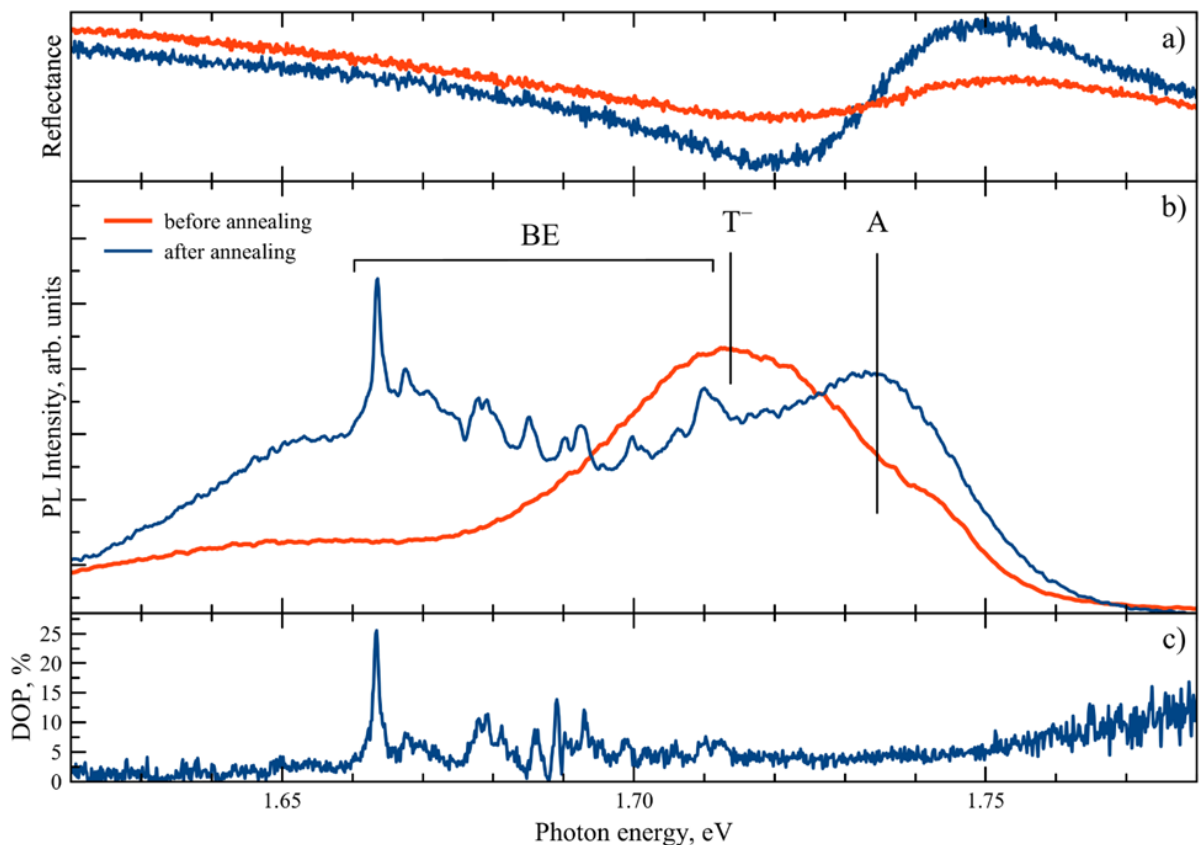


Рисунок 2.10 — а) Спектры низкотемпературной фотолюминесценции монослоя WSe₂ до (светло-красные) и после (тёмно-синие) отжига; б) спектры отражения до и после отжига; в) степень линейной поляризации излучения фотолюминесценции после отжига

Как видно из рисунка 2.10б восстановление экситонной люминесценции монослоя сопровождается появлением достаточно узких линий излучения в длинноволновой части спектра. Точное спектральное положение данных линий

меняется при сканировании пятном возбуждения по образцу, что указывает на связь каждой линии с индивидуальным (структурным) дефектом монослоя. Кроме того, связь данных линий именно со структурными дефектами подтверждается наличием у них заметной степени линейной поляризации. Данную особенность иллюстрирует рис. 2.10с. На нем приведена зависимость степени линейной поляризации от энергии кванта, соответствующая спектру излучения отожженного монослоя на рис. 2.10b. Из данного рисунка следует, что для каждой из узких линий на рис. 2.10с степень линейной поляризации заметно возрастает на фоне обычного примесно-дефектного излучения.

В целом, представленные на рис. 2.10 спектроскопические данные позволяют подтвердить, что оптические свойства монослоев WSe_2 , полученных механическим слоением с использованием золота, определяются вакансиями халькогенов. В исходных монослоях акцепторные уровни, формируемые данными вакансиями, приводят к появлению несвязанных дырок и, как следствие, перестройке экситонных состояний. Отжиг неизбежно стимулирует диффузию вакансий с последующей их агломерации и/или выходом на границы монослоя. В результате концентрация несвязанных дырок заметно уменьшается, свойства экситонной подсистемы восстанавливаются, но в локальных областях монослоя возникают структурные дефекты.

Таким образом, при помощи микромеханического слоения с использованием золотой пленки получен атомарно тонкий слой WSe_2 с латеральным размером $\sim 20 \times 30$ мкм. Для перестройки примесно-дефектной подсистемы монослой подвергнут отжигу при температуре 300°C в течение 10 минут. До и после отжига полученный образец охарактеризован с помощью оптической контрастной микроскопии, измерений спектров комбинационного рассеяния света, отражения и низкотемпературной фотолюминесценции. Показано, что при комнатной температуре заметных изменений оптических свойств не регистрируется. Тем не менее, при низких (5 К) температурах обнаружено стимулированное отжигом сужение резонанса сформированного А экситоном, подавление трионной люминесценции и появление поляризованного излучения, связанного со структурными дефектами.

Глава 3. Оптические свойства селенида индия (InSe)

3.1 Объемные кристаллы селенида индия

Образцы InSe, которые использовались для получения чешуек, были выращены вертикальным методом Бриджмана. Рентгено-дифракционный анализ и измерения спектров КРС показали, что все отобранные образцы слоистых кристаллов InSe имеют одинаковые параметры решетки: $a=4.005 \text{ \AA}$, $c=16.64 \text{ \AA}$ и относятся к гексагональному β -политипу InSe [91]. Для измерений фотолюминесценции (ФЛ) объемного InSe отобранный образец помещался в проточный гелиевый криостат. Поверхность образца возбуждалась непрерывным лазерным излучением ($\lambda=472 \text{ нм}$ или $\lambda=532 \text{ нм}$, стабильность мощности $<2 \%$). Диаметр пятна возбуждения на образце составлял $\sim 1 \text{ мм}$. С помощью собирающей линзы излучение люминесценции фокусировалось на входную щель решеточного монохроматора, оснащенного многоканальной ПЗС матрицей, см. главу 2.

Рис. 3.1, иллюстрирует спектры краевой люминесценции объемного InSe записанные в диапазоне температур 5–60 К. Увеличение температуры сопровождается сдвигом линий и изменением их интенсивности, вызванным сменой доминирующих механизмов излучательной рекомбинации. Чтобы нагляднее показать вклад различных каналов излучательной рекомбинации, спектры, записанные при температуре большей 5 К, сдвинуты в коротковолновую область на соответствующую величину температурного сдвига запрещенной зоны. Как видно из рис. 3.1а, в спектрах доминирует экситонное излучение прямого края фундаментального поглощения (1.3300-1.3517 эВ). Детали спектра излучения в этой области приведены отдельно на рис. 3.1b. Линии FEd (1.3375 эВ) и FEd* (1.3471 эВ) представляют собой излучение основного и первого возбужденного состояния свободных экситонов, соответственно. Данная интерпретация подтверждается измерениями спектров возбуждения люминесценции и согласуется с литературными данными доступными для различных политипов InSe [92; 93]. Пики в районе 1.3355 эВ и 1.3339 эВ возникают вследствие рекомбинации связанных экситонов (BE). Данная интерпретация подтверждается, в частности, заметным уменьшением относительной интенсивности полос в районе 1.3355 эВ и 1.3339 эВ с увеличением температуры. На длинноволновом крыле этих полос

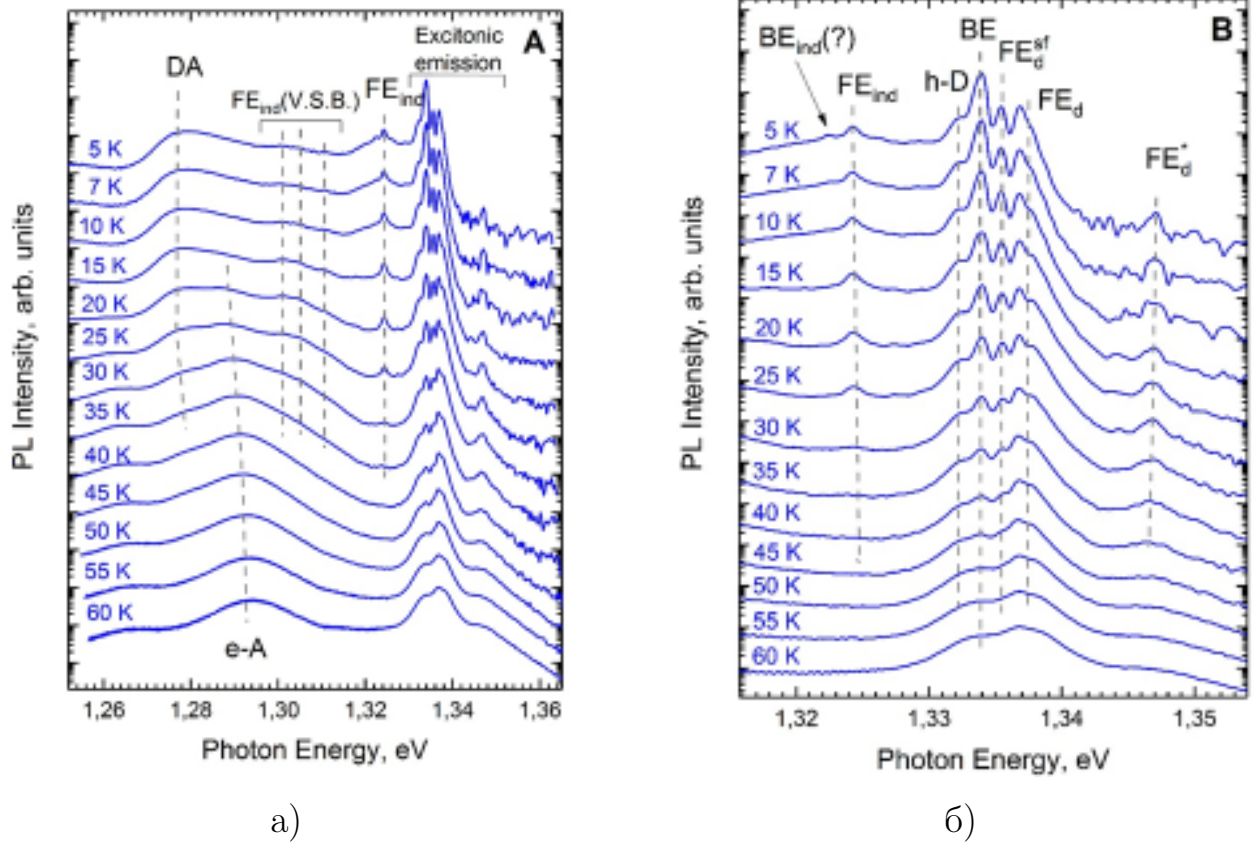


Рисунок 3.1 — (А) Типичный вид зависимости спектров фотолюминесценции объемного β -InSe вблизи края фундаментального поглощения от температуры. (В) Температурная зависимость для узкой области из (А), расположенной вблизи дна экситонной зоны. Спектры, записанные при температуре большей 5 К сдвинуты в коротковолновую область на соответствующую величину температурного сдвига запрещенной зоны. Плотность мощности возбуждения - 10 мВт/см^2 .

регистрируется особенность (h-D, 1.3322 эВ), которую мы приписали рекомбинации свободных дырок со связанными на донорах электронами. Оценка энергии активации донора ($\sim 19 \text{ мэВ}$), позволяет утверждать, что основным донором является Cl_{Se} [94], который является типичной фоновой примесью InSe. Данная интерпретация подтверждается измерениями спектров селективной люминесценции.

Полосу FE_{ind} (1.3242 эВ) следует приписать излучению свободных экситонов, сформированных непрямым краем фундаментального поглощения. В отличие от экситонов, сформированных состояниями прямого края собственного поглощения, для данной полосы регистрируются три фоновых повторения ($\text{FE}_{\text{ind}}(\text{rep.})$, 1.3104 эВ, 1.3052 эВ и 1.3007 эВ). Разность энергии между бесфононной линией и линией фононного повторения для первого и последнего

фонона совпадает в пределах погрешности с табличным значением для β -InSe (14.1 и 21.8 мэВ, соответственно).

Наиболее длинноволновая линия (DA, 1.2770 эВ), наблюдаемая при температуре 5 К, является излучением донорно-акцепторных пар. Данная интерпретация подтверждается измерениями спектров возбуждения люминесценции. При увеличении температуры линия DA гаснет, а на её коротковолновом крыле появляется другая полоса, возникающая в следствии рекомбинации электрона с дыркой, связанной на акцепторе (e-A, 1.2937 эВ). Положение и форма этой полосы позволяет определить энергию основного состояния акцепторного центра $E_A = 62 \pm 2$ мэВ по отношению к положению максимума валентной зоны в Γ -точке зоны Бриллюэна. Полученная энергия связи соответствует азоту на подрешетке селена (N_{Se}). Для e-A полосы регистрируется фоновое повторение сдвинутое на ~ 22 мэВ от бесфонного перехода.

Приведенные выше данные позволяют утверждать, что объемные кристаллы β -InSe, из которых были получены пленки InSe, обладают высоким структурным совершенством и низким содержанием фоновых примесей. Это, в частности, подтверждается сравнительно высокой интенсивностью краевой люминесценции вблизи дна экситонной зоны и малой шириной (~ 0.5 мэВ) экситонных пиков. Основными фоновыми примесями в исследуемых образцах являются водородоподобные доноры (Cl_{Se} , $E_D \sim 19$ мэВ) и акцепторы N_{Se} с энергией основного состояния 62 ± 2 мэВ.

3.2 Роль планарных дефектов при формировании оптических свойств пленок InSe после механического слоения

Образцы пленок InSe были получены путём расщепления объёмных кристаллов β -InSe липкой лентой с последующим переносом на подложки Si/SiO₂ с толщиной оксидного слоя 300 нм. Их толщина предварительно определялась по контрасту изображения в оптическом микроскопе и с помощью АСМ в полуконтактном режиме. Для исследования микрофотолюминесценции чешуйка вместе с микрообъективом, который фокусировал лазерное излучение, размещалась в проточном гелиевом криостате. Источником лазерного возбуждения также служил непрерывный одночастотный лазер с длиной волны 472 нм или

532 нм. Лазерное излучение фокусировалось на поверхности образца в пятно размером ~ 2 мкм.

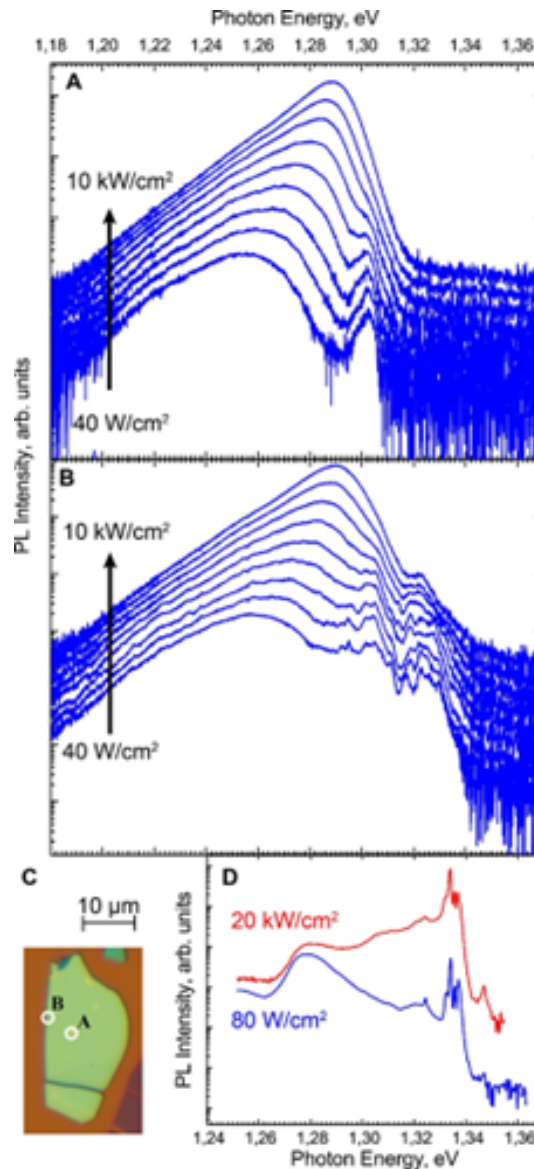


Рисунок 3.2 — (А) Спектры низкотемпературной (5 К) микрофотолюминесценции, записанные для пленки InSe толщиной 33 нм вдали от ее границ (А) и вблизи границы (В) при плотностях возбуждения 0.04–10 кВт/см² (снизу вверх, логарифмический шаг ~ 2). (С) Фотография пленки InSe на Si/SiO₂ подложке с обозначением области из которой были получены спектры на рис. 3.2В. (D) Спектры низкотемпературной (5 К) фотолюминесценции объемного InSe из которого была получена чешуйка. Шкалы на рис. 3.2(А, В) и (D) совмещены.

Рис. 3.2(А,В) иллюстрирует типичные спектры низкотемпературной люминесценции сравнительно толстых (~ 33 нм) пленок InSe полученных при помощи микромеханического расщепления. Фотография соответствующей пленки InSe на Si/SiO₂ подложке приведена на рис. 3.2С с обозначением областей из

которых были получены спектры на рис. 3.2(А,В). При низких (~ 40 Вт/см²) плотностях возбуждения в спектре отчетливо регистрируются две полосы с максимумами в районе 1.303 эВ (А) и 1.250 эВ (В). Каждая из этих полос не наблюдается в спектрах объемного InSe из которого была получена пленка, см. рис. 3.2D. Зонная структура пленки толщиной 33 нм не должна отличаться от зонной структуры объемного InSe, поэтому обнаруженные полосы не могут быть приписаны собственному излучению β -InSe. Из рассмотрения также следует исключить фоновые примеси, так как их концентрация в исходном InSe незначительна, а внедрение химического загрязнения в процессе отшелушивания крайне маловероятно. Таким образом, полосы с максимумами в районе 1.303 эВ и 1.250 эВ следует приписать структурным дефектам, возникающим в процессе слоения β -InSe.

Следует отметить, что в ряде работ, посвященных изучению оптических свойств InSe, в качестве спектра объемного материала приводят спектр, содержащий широкую линию в районе $\sim 1,28$ эВ. Эта линия излучения приписывается экситонам, несмотря на большую спектральную ширину и заметный сдвиг относительно ширины запрещенной зоны. Такое различие между экспериментальными данными может быть связано с тем, что вместо объемного материала исследовались пленки InSe большой толщины, в спектрах излучения которых доминируют линии аналогичные А- и В-полосам.

Как видно из рис. 3.2А, для низкочастотного края В-полосы наблюдается сублинейный рост интенсивности, а для высокочастотного края – сверхлинейный рост с увеличением интенсивности возбуждения. Эта особенность проявляется также в виде заметного сдвига максимума В-полосы при изменении плотности мощности возбуждения на порядок и более. Величина данного сдвига составляет 40 мэВ для диапазона 40 Вт/см²–10 кВт/см². Подобное поведение не регистрировалось нами ни для одной из полос в спектре излучения исходного InSe, см. рис. 3.2D. Описанная трансформация спектра излучения с увеличением плотности мощности возбуждения подтверждает сделанный выше вывод о том, что В полоса возникает при участии структурных дефектов не характерных для объемного β -InSe.

В отличие от В полосы, спектральное положение А полосы остается неизменным, а ее интенсивность меняется по закону близкому к линейному. Относительный вклад А полосы при плотностях возбуждения больших

~ 1 кВт/см² установить не удастся из-за наложения на нее высокоэнергетического края В-полосы.

Описанные выше А и В полосы регистрируются как в областях чешуйки, расположенных вдали от ее края (рис. 3.2А), так и на границах чешуйки (рис. 3.2В). Это наблюдение исключает их связь с какими-либо краевыми состояниями, возникающими за счет обрыва слоев InSe. Следует отметить, что в чешуйках, полученных нами, краевые эффекты проявлялись в виде возникновения дополнительных, сравнительно узких, линий на фоне А и В полос, см. рис. 3.2В. Также, на границах чешуек регистрировались полосы, которые по своему спектральному положению соответствовали непрямоуго краю фундаментального поглощения исходного InSe, см. рис. 3.2D. Данные полосы могут быть предварительно приписаны экситонной люминесценции непрямого края, усиливающейся за счет ослабления правил отбора по квазиимпульсу.

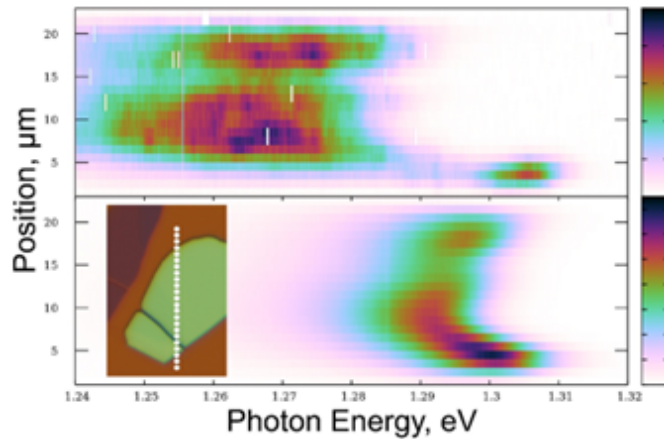


Рисунок 3.3 — Изменение спектров низкотемпературной (5 К) микрофотолюминесценции при сканировании вдоль чешуйки при плотности возбуждения 0.04 кВт/см² (сверху) и 10 кВт/см² (снизу). Пространственная область сканирования обозначена на вставке белыми кружками.

Структура спектров излучения представленных на рис. 3.2А,В воспроизводится при пространственном сканировании чешуйки, см. рис. 3.3. Тем не менее, спектральное положение В полосы меняется как при низкой (40 Вт/см²), так и при высокой плотности мощности возбуждения (10 кВт/см²). Масштаб изменений достигает 10–15 мэВ. Следует отметить, что изменения, наблюдаемые в пространственной структуре спектров, не могут быть приписаны дрейфу ширины запрещенной зоны за счет флуктуаций толщины чешуйки. Для выбранной чешуйки флуктуации толщины не превышают 3 нм при ее средней толщине

33 нм. Это означает что характерный масштаб флуктуаций ширины запрещенной зоны составляет ~ 1 мэВ. Таким образом пространственные изменения формы и спектрального положения В полосы, наблюдаемые на рис. 3.3, следует приписать изменениям свойств электронных состояний, которые формируют в запрещенной зоне InSe структурные дефекты.

3.3 Низкотемпературная фотолюминесценция ультратонких пленок InSe

При переходе к чешуйкам толщиной ~ 10 нм регистрируется широкая полоса, заметно сдвинутая в высокоэнергетическую область по отношению к В полосе в толстых (квази-объемных) чешуйках, см. рис. 3.4. Величина сдвига ~ 80 – 90 мэВ приблизительно соответствует увеличению ширины запрещенной зоны пленки InSe при уменьшении ее толщины до 10 нм. С увеличением плотности мощности возбуждения широкая полоса постепенно смещается в коротковолновую область. Характерная величина сдвига составляет 30 мэВ при увеличении плотности мощности возбуждения на два порядка, что приблизительно воспроизводит величину сдвига В полосы в спектрах излучения на рис. 3.2. На основе полученных данных можно утверждать, что спектр излучения чешуек толщиной 8–12 нм определяется В полосой, в то время как А полоса не регистрируется. Следует отметить, что при повышенных плотностях возбуждения в спектрах излучения тонких чешуек проявлялась дополнительная линия в районе ~ 1.24 эВ, см. рис. 3.4. Тем не менее, при плотностях возбуждения не превышающих 10 кВт/см² интенсивность данной линии была на порядок слабее интенсивности А-полосы.

На рис. 3.5 представлены спектры излучения, соответствующие самым тонким из исследованных чешуек. Сканирование соответствующей области образца в различных областях позволяет выделить ультратонкие фрагменты с латеральным размером 2–5 мкм. К сожалению, из-за образования оксидного слоя нам не удалось точно измерить толщину соответствующих фрагментов с помощью АСМ, поскольку погрешность измерения толщины была сравнима с толщиной чешуек. Тем не менее, исходя из спектрального положения линий люминесценции с максимумами, расположенными при 1,995, 1,650, 1,466 и 1,385 эВ,

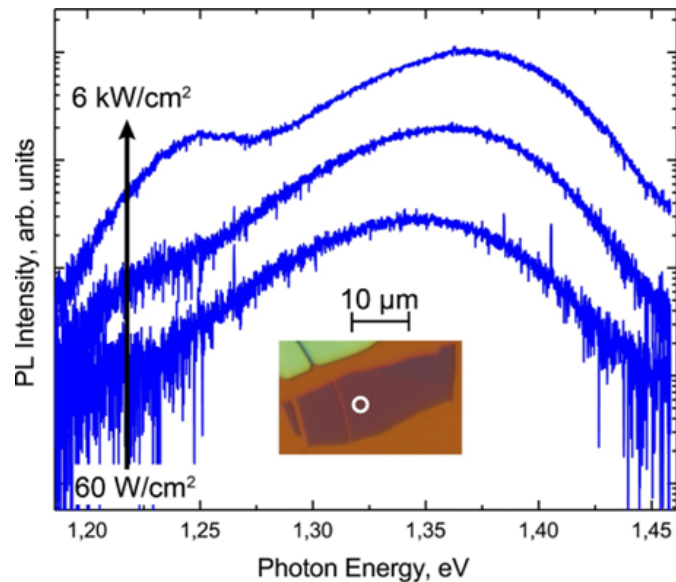


Рисунок 3.4 — Спектры низкотемпературной (5 K) микрофотолюминесценции, записанные для пленок InSe толщиной 10 нм при плотностях возбуждения 0.06 кВт/см^2 , 0.6 кВт/см^2 и 6.0 кВт/см^2 (снизу вверх). На вставке: фотография пленки InSe на Si/SiO₂ подложке.

можно утверждать, что чешуйка содержит фрагменты двух (1,6 нм), четырех (3,2 нм), шести (4,8 нм) и восьми (6,4 нм) монослоев соответственно. Следует отметить отсутствие заметных признаков люминесценции в спектральных диапазонах, соответствующих чешуйкам толщиной три и пять монослоев. Это может свидетельствовать о том, что в наших экспериментах β -политип получается преимущественно со ступенькой бислоя.

На рис. 3.6 представлены нормированные спектры низкотемпературной ФЛ, записанные для ультратонких чешуек при плотностях возбуждения 80 кВт/см^2 (красная кривая) и 8 кВт/см^2 (синяя кривая). Как видно из рисунка, для чешуек толщиной в шесть и восемь слоев при увеличении плотности мощности возбуждения на порядок отчетливо наблюдается синий сдвиг $\sim 15 \text{ мэВ}$. Этот сдвиг примерно соответствует значениям смещения, полученным для полосы В в тонких ($\sim 10 \text{ нм}$) и квазиобъемных ($\sim 37 \text{ нм}$) чешуйках, как видно на рис. 3.4 и 3.2 соответственно. Это наблюдение позволяет предположить, что соответствующий механизм излучательной рекомбинации определяет спектры излучения чешуек толщиной до шести монослоев ($\sim 4,8 \text{ нм}$). В то же время для чешуек с толщиной InSe в четыре монослоя ($\sim 3,2 \text{ нм}$) картина качественно меняется: линия излучения не смещается при накачке и ее форма асимметрична с крылом в коротковолновой области. Это означает, что механизм излучатель-

ной рекомбинации, ответственный за полосу В, в этом случае подавляется или модифицируется.

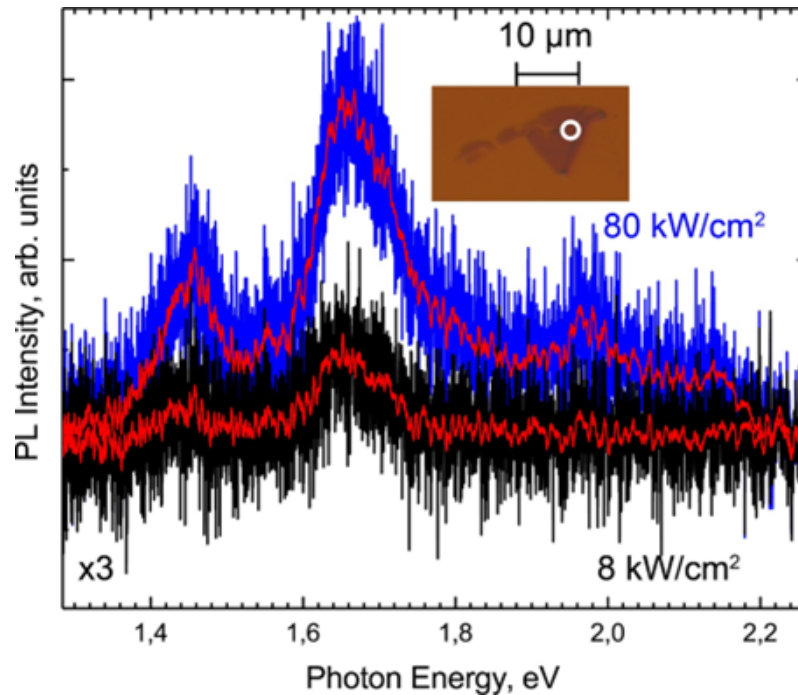


Рисунок 3.5 — Спектры низкотемпературной (5 К) микрофотолюминесценции, записанные на границе пленки InSe толщиной 2–5 нм (4ML) при плотностях возбуждения 8 кВт/см² (чёрная кривая) и 80 кВт/см² (синяя кривая). Чёрная кривая увеличена в три раза. Красные линии – результат сглаживания кривых. Фотография пленки InSe на Si/SiO₂ подложке приведена на вставке.

3.4 Структурные дефекты ответственные за излучение вблизи дна экситонной зоны

Описанные выше характерные спектры излучения, а также их модификация с изменением плотности возбуждения и/или анализируемой области на поверхности образцов, воспроизводились для подавляющего большинства чешуек InSe толщиной 10–200 нм. Это означает, что при использовании микромеханического расщепления для получения тонких пленок из β -InSe последние содержат структурный дефект/структурные дефекты формирующие мелкие электронные состояния в запрещенной зоне InSe. Свойства данных дефектов не характерны для люминесцентных центров известных для объемного InSe.

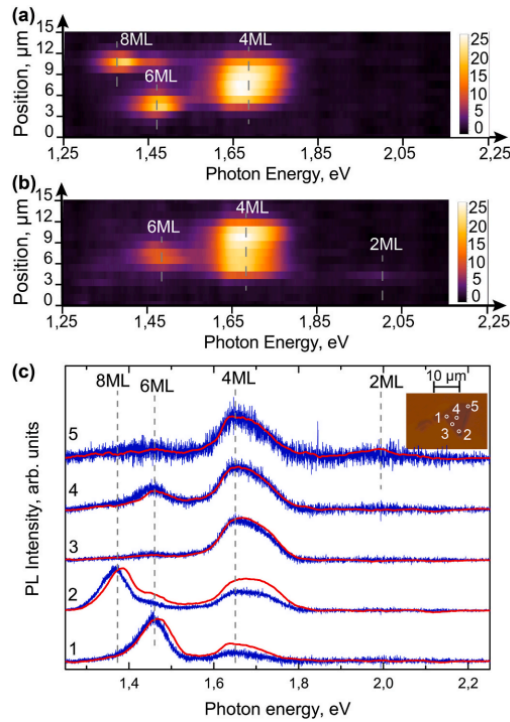


Рисунок 3.6 — Спектры низкотемпературной (5 К) микрофотолюминесценции, записанные для различных чешуек InSe толщиной несколько нанометров (4ML) при плотностях возбуждения 8 кВт/см^2 (чёрная кривая) и 80 кВт/см^2 (синяя кривая). Чёрная кривая увеличена в три раза. Красные линии – результат сглаживания кривых. Фотография чешуек InSe на Si/SiO₂ подложке с указанием областей из которых производилась запись спектров приведена на вставке.

Образование данного дефекта/дефектов заметно подавляется при переходе к ультратонким чешуйкам толщиной 2–5 нм.

Наиболее вероятной причиной появления структурных дефектов являются деформации неизбежно присутствующие в процессе расслаивания InSe. При этом из рассмотрения следует, по-видимому, исключить структурные дефекты, возникающие при разрывах монослоев, так как энергия образования таких дефектов достаточно велика из-за необходимости разрушения химических связей. Поэтому наиболее вероятным кандидатом на роль центров ответственных за А и В линии в спектрах излучения тонких чешуек являются дефекты, связанные с изменением порядка следования монослоев. Принципиальное существование таких дефектов в слоистых полупроводниках группы А₄В₆ подтверждено электронной микроскопией высокого разрешения. Также, следует отметить, что дефекты, возникающие при разрывах химических связей в пределах монослоя, согласно расчетам, образуют сравнительно глубокие электронные состояния. Поэтому формирование такими центрами интенсив-

ных полос люминесценции, расположенных вблизи края фундаментального поглощения InSe, маловероятно. Масштаб изменений электронного спектра при нарушении порядка следования монослоев можно оценить из изменений ширины запрещенной зоны $\Delta EG \sim 50$ мэВ в различных поли типах InSe. Поэтому подобные дефекты вполне могут формировать люминесцентные центры ответственные за А и В полосы в спектрах излучения чешуек.

Значительный коротковолновый сдвиг В полосы, наблюдаемый на рис. 3.2 с увеличением плотности мощности возбуждения, нехарактерен для примесно-дефектной люминесценции объемных полупроводников. В то же время, наличие подобных полос типично для гетероструктур II-го рода с пространственным разделением носителей. В этом случае заметный изгиб зон вблизи интерфейсов приводит к появлению интенсивных полос люминесценции, положение и форма которых чувствительны к плотности мощности оптического возбуждения. В этой связи объяснением нестандартного поведения В полосы на рис. 3.2–3.4 является ее связь с пространственно непрямой рекомбинацией носителей вблизи планарного дефекта или вблизи границы раздела между β -InSe и слоем другого поли типа (отличного от γ или ϵ), возникшего из-за деформаций. Так как изгиб зон не может играть существенную роль при формировании спектра излучения ультратонких слоев, для чешуек толщиной несколько монослоев не должно наблюдаться сдвигов линий излучения с увеличением плотности мощности возбуждения. Данный вывод полностью согласуется с экспериментальными данными, приведенными на рис. 3.6.

Отдельно следует отметить тот факт, что экситонная люминесценция с участием состояний прямого края либо сильно подавлена, либо не наблюдается вовсе даже в сравнительно толстых (квазиобъемных) чешуйках. Данное наблюдение независимо подтверждает появление в них структурных дефектов, которые эффективно захватывают неравновесные носители.

Рисунок 3.7 иллюстрирует простейший механизм образования протяженных дефектов за счет процедуры отшелушивания, который объясняет появление электронных состояний в запрещенной зоне, а также сдвиг линий с ростом возбуждения. В процессе отслаивания пленка изгибается, причем радиус кривизны неизбежно изменяется в зависимости от положения слоя. Это должно привести к напряжениям и сдвиговой деформации. В результате при переносе на подложку в структуре между верхним (изогнутым) и нижним слоями могут появиться пустоты. Зонная структура, соответствующая системе с

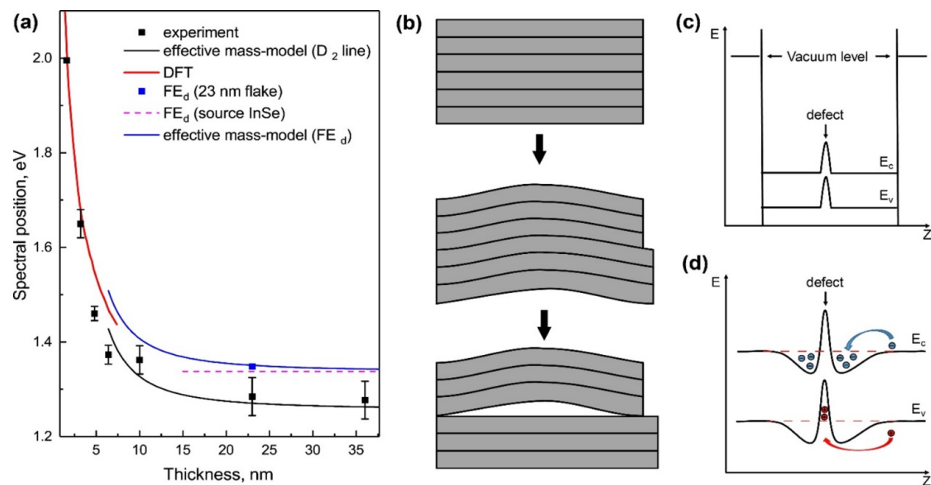


Рисунок 3.7 — (а) Спектральное положение доминирующей полосы ФЛ в зависимости от толщины слоя InSe (черный квадраты), оцененное спектральное положение линии В, полученное с использованием модели эффективной массы (черная кривая), и спектральное положение линии излучения свободного экситона, предсказанное моделью эффективной массы (синяя кривая) и измеренное в пленке InSe толщиной 23 нм (синий прямоугольник). Красная линия — результаты *ab-initio* расчетов. Размер полос погрешностей определяется сдвигом линии, который может быть вызван изменением плотности возбуждения, а также неоднородностью анализируемой области на поверхность образца. (b) Схема механизма образования дефектов. (c) Зонная диаграмма, соответствующая панели (b). (d) Схема изгиба зоны вблизи дефекта при фотовозбуждении.

таким дефектом, схематически показана на рис. 3.7 слева. Появление пустого пространства между слоями приведет к появлению короткодействующего потенциала отталкивания для электронов, находящихся в дефектной области. В результате в валентной зоне возникает потенциальная яма для дырок, которая в условиях фотовозбуждения должна заполняться свободными носителями.

Таким образом, вблизи дефекта, схематически изображенного на рис. 3.7, происходит локализация электронно-дырочной плазмы, что, по-видимому, приводит к появлению интенсивной люминесценции, расположенной несколько ниже запрещенной зоны. Для соответствующих линий излучения в результате формирования разрыва зон 2-го типа будет наблюдаться коротковолновый сдвиг с увеличением мощности возбуждения. Описанные дефекты не должны быть существенными в свертонких слоях, так как вероятность образования в них пустот резко снижается. Кроме того, даже при наличии пустот явления, связанные с изгибом зон, незначительны. Это находится в полном соответствии

с экспериментальными данными для ультратонких чешуек, представленными на рис. 3.6: никакого сдвига линии с увеличением плотности мощности возбуждения в этом случае не наблюдается. Более того, для ультратонких чешуек, состоящих из двух и четырех монослоев, спектральное положение полос ФЛ согласуется с результатами недавних *ab-initio* расчетов. Это означает, что в отличие от более толстых чешуек доминирующая полоса ФЛ хорошо укладывается в запрещенную зону и люминесценцию можно отнести к собственному излучению.

Отдельно следует отметить, что экситонная люминесценция, связанная с прямым краем поглощения, либо сильно подавлена, либо вообще не наблюдается даже в относительно толстых чешуйках. Это наблюдение независимо подтверждает появление в расслоенных чешуйках β -InSe структурных дефектов, эффективно захватывающих неравновесные носители.

Из предложенной модели следует, что межслоевые дефекты можно обнаружить методами, чувствительными к однородности слоев. К сожалению, для тонких (~ 10 нм) слоев трудно оценить внутреннюю однородность. Но в достаточно толстых (~ 100 нм) чешуйках мы действительно наблюдали признаки таких неоднородностей с помощью рентгеновской рефлектометрии. В то же время электронная микроскопия высокого разрешения не выявила признаков наличия оборванных связей, а энергодисперсионный рентгеноструктурный анализ подтвердил состав пленок, близкий к стехиометрическому, и отсутствие в них заметной концентрации фоновых примесей.

3.5 Объемные кристаллы селенида индия. Антистоксова фотолюминесценция

При исследовании спектров низкотемпературной фотолюминесценции β -InSe было обнаружено, что кроме излучения, связанного с оптическими переходами вблизи фундаментальной щели, также присутствует полоса с энергией фотона около 2.54 эВ. При ультрафиолетовом (УФ) возбуждении (штриховые линии на рис. 3.8) это излучение представляет собой широкую полосу и объясняется рекомбинацией горячих носителей заряда из дополнительных экстремумов зонной структуры. При переходе к инфракрасному (ИК)-возбуждению (790 нм,

~ 1.57 эВ) интенсивность видимого излучения объемного InSe падает более, чем на 3 порядка и становится существенно уже спектральной, а спектр и интенсивность ИК-излучения практически не меняется. Данные спектры (черные кривые на рис. 3.8) характерны для кристаллов InSe высокого качества и представлены линиями излучения свободного (FE, 1.3375 эВ) и связанных на мелких примесях (BE, 1.3355 и 1.3339 эВ) экситонов. Полоса с энергией 1.277 эВ связана с излучением донорно-акцепторных пар и наблюдается при низких температурах. В нарушенных областях спектр излучения β -InSe может существенно модифицироваться. В то же время спектральная форма линии в видимой области остается практически неизменной. Наибольшая интенсивность этой полосы была получена в точке bulk 2 (синие кривые на рис. 3.8). ИК-спектр в этой точке отличается пониженной интенсивностью экситонного излучения, а доминирует в спектре полоса с энергией 1.315 эВ. В ранних работах указывалось на возможную связь этой полосы (K) с излучением непрямой в k -пространстве электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ) [93].

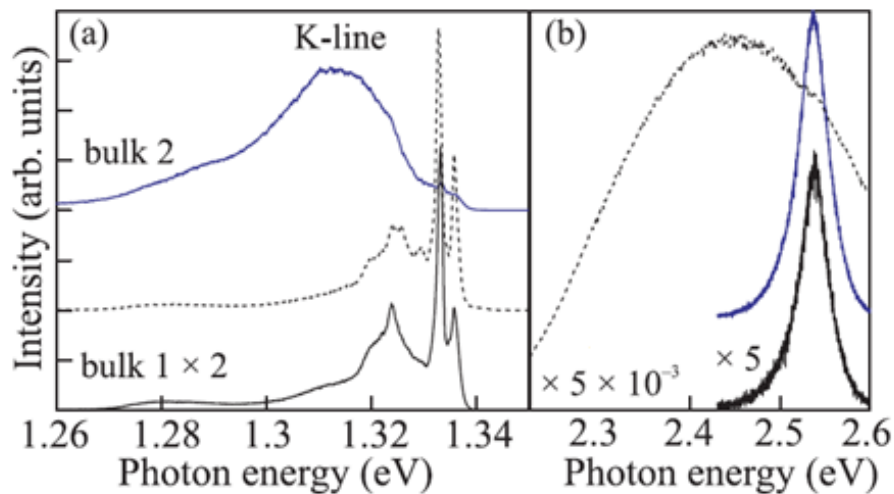


Рисунок 3.8 — Спектры ИК (а) и видимой (б) фотолюминесценции объемного InSe (bulk 1, bulk при непрерывном возбуждении лазером с длиной волны 790 нм (сплошные кривые) и 450 нм (штрих). Плотность мощности лазерного излучения составляла 2 Вт/см^2 .

Для прояснения механизма, ответственного за появление интенсивного видимого излучения InSe, была измерена зависимость спектров видимой и ИК ФЛ от плотности мощности оптического возбуждения и температуры. Для большинства линий ИК-спектра при плотностях мощности меньше 1 Вт/см^2 наблюдается сверхлинейный рост интенсивности с показателем степени 1.5–2

с постепенным переходом к линейной зависимости при плотностях накачки 10–50 Вт/см² (см. рис. 3.9а).

Было обнаружено, что спектральная форма E1-линии практически не меняется с изменением накачки. В точке bulk 1 интенсивность этой полосы растет сверхлинейно с показателем степени, близким к 1.5 (рис. 3.9b, +), а в точке bulk 2 – линейно (×). В обоих случаях по аналогичному закону растет и интенсивность ИК-люминесценции образца в области линии 1.315 эВ.

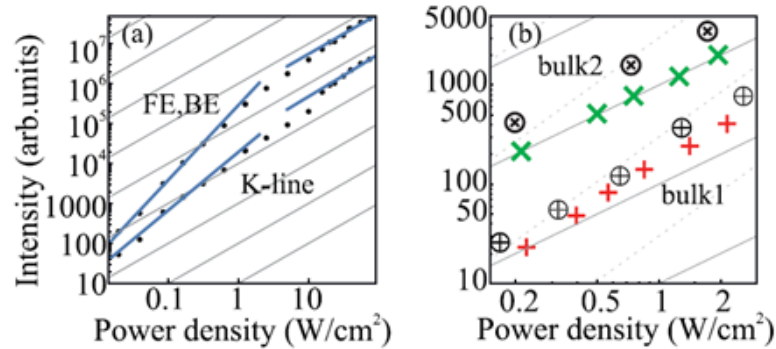


Рисунок 3.9 – (а) – Зависимость интенсивности ИК-люминесценции в области экситонного излучения и К-линии (1.32 эВ) от плотности мощности возбуждения. (b) – Зависимость интенсивности излучения InSe в видимой области спектра в точках bulk 1 (+) и bulk 2 (×) и вблизи К-полосы излучения в ИК-области (те же символы в кружках) от плотности мощности возбуждения. Сплошные наклонные линии соответствуют линейной зависимости $I \sim P$, а штриховые – степенной зависимости $I \sim P^{1.5}$

С ростом температуры E1-полоса приобретает существенную асимметрию формы линии, смещается в длинноволновую область спектра, ее интенсивность падает почти на порядок к 70 К (рис. 3.10). Можно оценить характерную энергию термической активации такого состояния, которая составляет 19 ± 2 мэВ.

Можно выделить несколько механизмов заселения высокоэнергетических состояний в полупроводниках: 1) двухфотонное поглощение; 2) вторичное фотовозбуждение дырки, локализованной на дефекте; 3) Оже-рекомбинация.

При двухфотонном поглощении должен наблюдаться квадратичный рост интенсивности E1-полосы. Кроме того, такой механизм не может объяснить различие спектров при возбуждении люминесценции УФ и ИК лазерами (рис. 3.8). Для двух других механизмов характерно заселение состояний вблизи Г-точки, а широкая полоса излучения при возбуждении УФ-лазером может быть связана с заселением локальных экстремумов вблизи других точек высокой симметрии.

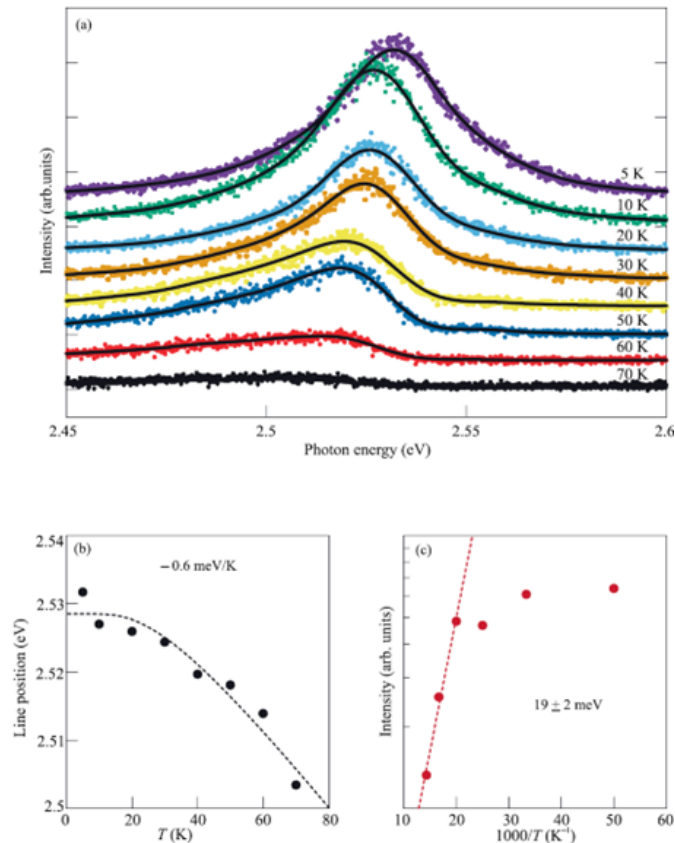


Рисунок 3.10 — (а) — Температурная зависимость видимого излучения β -InSe при плотности мощности 40 Вт/см^2 в диапазоне температур 5–70 К. Точками показаны экспериментальные данные, линии – результат интерполяции экспериментальных точек. Зависимость спектрального положения максимума этой полосы (b) и ее интегральной интенсивности (c) от температуры и обратной температуры соответственно. По спаду интенсивности с ростом температуры определена энергия связи, равная $19 \pm 2 \text{ мэВ}$

Для вторичного фотовозбуждения дырок также следовало бы ожидать квадратичного роста скорости протекания этого процесса, пока не наступит насыщения дефектных состояний, на которых локализована дырка. При плотности мощности 0.2 Вт/см^2 еще не происходит насыщения примесных состояний (интенсивность донорно-акцепторных пар, 1.28 эВ , растет линейно), а E_1 -линия уже растет медленнее, чем $I^{1.5}$.

Ранее линию излучения в γ -InSe в области 1.32 эВ связывали с излучением непрямой электронно-дырочной жидкости. В настоящее время считается, что зонная структура InSe трансформируется с уменьшением толщины пленки, приобретая непрямой в k -пространстве характер при толщине пленки в несколько монослоев. Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ARPES) γ -InSe на Si(111) указывает на то, что этот переход происходит

при толщине пленки 2 монослоя [25; 95]. Расчет зонной структуры β -InSe указывает на то, что такой переход может происходить при толщине в десятки монослоев [96]. Следует ожидать большой плотности состояний вблизи потолка валентной для пленок InSe, как до перехода к непрямоугольному характеру зонной структуры, так и после него. Известно, что большая плотность состояний носителей заряда создает благоприятные условия для образования многочастичных состояний, а также увеличивает перенормировку запрещенной зоны в ЭДЖ. В многочастичных состояниях, в частности ЭДЖ, должны эффективно проходить процессы Оже-рекомбинации, когда одна из e-h пар рекомбинирует и передает свою энергию оставшемуся носителю заряда. Так как плотность ЭДЖ постоянна, то скорость протекания различных столкновительных процессов в ней должна быть постоянной, а количество столкновений растет линейно с накачкой ввиду увеличения объема, занимаемого жидкостью. В точке bulk 2, где регистрируется высокая интенсивность К-полосы, наблюдается линейная зависимость как самой К-линии, так и видимого излучения кристалла (рис. 3.9b). В точке bulk 1 интенсивность обеих линий падает, а зависимость от накачки приобретает нелинейный характер, что может указывать на вклад других многочастичных состояний в заселение отщепленной дырочной подзоны.

Таким образом в объемных кристаллах InSe обнаружено антистоксово излучение, связанное с заселением отщепленной подзоны и с четырехчастичной рекомбинацией носителей. Показана связь этих явлений с дефектами, появляющимися при механическом расщеплении кристаллов липкой лентой, и многочастичными состояниями, локализованными на них.

3.6 Антистоксова фотолюминесценция тонких пленок селенида индия

Была исследована возможность наблюдения обнаруженной полосы также в пленках InSe, полученных top-down методом. На вставках рис. 3.11 представлены снимки таких чешуек толщиной 70 и 25 нм на поверхности Si/SiO₂ подложки и их спектры в ИК и видимой областях спектра. В пленках InSe с интенсивным излучением в области 1,29 эВ было обнаружено антистоксово излучение с энергией 2,53 эВ (рис. 3.11б). Спектральное положение этой полосы заметно

отличается от удвоенной ширины запрещенной зоны и близко к E'_1 -межзонному переходу. По сравнению с объемным материалом относительная интенсивность антистоксового излучения в тонких пленках возрастает более чем на два порядка.

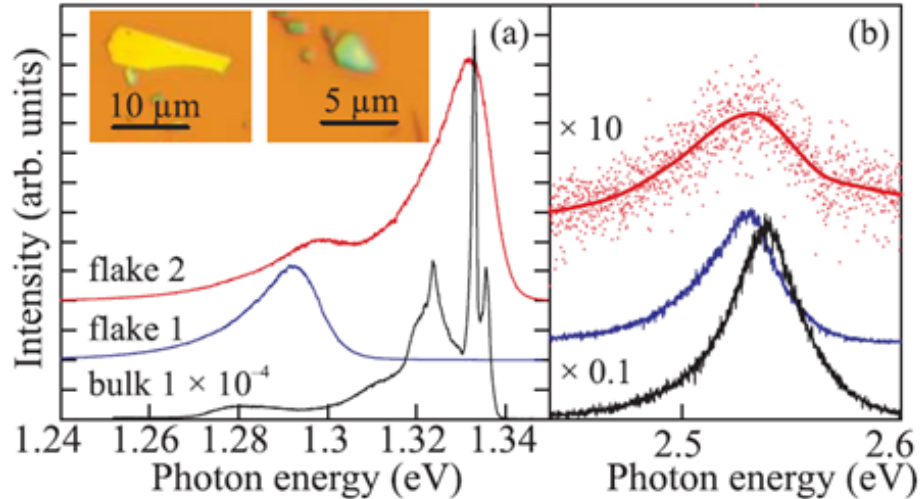


Рисунок 3.11 — Спектры ИК (а) и видимой (б) фотолюминесценции чешуек InSe толщиной 70 нм (flake 1) и 25 нм (flake 2) при непрерывном возбуждении лазером с длиной волны 790 нм с плотностью мощности 40 кВт/см². На вставках рис. (а) приведены оптические изображения чешуек (flake 1) и (flake 2), полученные в отраженном свете. Для сравнения приведены спектры объемного материала в тех же спектральных диапазонах при плотности возбуждения 2 Вт/см². Все спектры приведены к единице облученности образца и отражают эффективность преобразования падающего света в люминесценцию

Квантовый выход ИК-излучения полученных чешуек оказался существенно ниже (на 3–4 порядка), чем для объемного материала, а спектр претерпел существенные изменения. Оказалось, что для относительно толстых (>20 нм) пленок β -InSe характерно излучение в области 1.28–1.29 эВ, которое мы связываем с образованием структурных дефектов в β -InSe при их расщеплении липкой лентой. Эти дефекты подавляют экситонное излучение прямого края фундаментального поглощения, однако, оказывают лишь незначительное влияние на положение линии в видимой области спектра. Интенсивность же видимого излучения, напротив, оказывалась выше в тех чешуйках, где ИК-спектр был представлен дефектной полосой. Соотношение интенсивностей видимого и ИК-излучения в исследованных пленках InSe оказалось на 2–3 порядка выше, чем в объемном материале.

В качестве механизмов антистоксовой люминесценции можно рассматривать излучение горячих носителей из высоколежащих долин и $2E_g$ -люминесценцию. $2E_g$ -люминесценция — это излучение, наблюдающееся при совместной рекомбинации двух электронов и двух дырок с передачей энергии одному фотону [97]. Такое излучение характерно для многочастичных состояний в непрямозонных гетероструктурах на основе Si и Ge [98]. Однако для $2E_g$ -люминесценции следовало бы ожидать чувствительности спектра излучения к фазовому составу экситонной подсистемы. Энергия фотонов $2E_g$ -люминесценции должна практически вдвое превышать энергию фотонов, наблюдаемых при рекомбинации одной электронно-дырочной пары в тех же многочастичных состояниях. Неясно, как в этом случае объяснить сдвиг E_1 -полосы, по крайней мере, на 100 мэВ относительно удвоенной энергии фотонов в ИК-спектре.

Поэтому мы считаем, что природа E_1 -полосы связана с заселением отщепленных подзон с последующей рекомбинацией горячих носителей заряда. В качестве такой подзоны мы рассматриваем максимум в валентной зоне, соответствующий $Se_{p_{xy}}$ орбиталям [99].

3.7 Основные результаты третьей главы

Таким образом, совокупность представленных спектроскопических данных наглядно демонстрирует качественное отличие доминирующих механизмов излучательной рекомбинации в объемном β -InSe и получаемых из него с помощью микромеханического расщепления пленки InSe различной толщины.

Спектр излучения объемного β -InSe при температуре 5 К определяются люминесценцией свободных (~ 1.3375 эВ) и связанных на примесях (~ 1.333 – 1.335 эВ) экситонов прямого края, экситонной люминесценцией непрямого края (~ 1.324 эВ) и излучательной рекомбинацией с участием донорно-акцепторных пар (~ 1.277 эВ). Для экситонной люминесценции непрямого края и линии излучения донорно-акцепторных пар регистрируются фононные повторения, соответствующие типичным для InSe оптическим фононам.

В спектрах краевого излучения пленки InSe толщиной 10–100 нм доминирует интенсивная полоса, отсутствующая в исходном материале. Данная

полоса, регистрируемая как в центре, так и на краях чешуек, не связана с их собственным излучением, так как расположена на 70–30 мэВ ниже измеренного положения экситонного резонанса в исходном β -InSe. Увеличение плотности мощности возбуждения приводит к монотонному высокоэнергетическому сдвигу обнаруженной полосы, который обычно составляет ~ 40 мэВ при изменении интенсивности на 3 порядка. Обнаруженный механизм излучательной рекомбинации подавляется при переходе к ультратонким пленкам InSe (3–7 нм).

Совокупность полученных данных позволяет утверждать, что при получении пленок InSe с помощью микромеханического расщепления генерируются оптически активные структурные дефекты, предположительно связанные с нарушением взаимного положения отдельных слоев. Данные дефекты могут быть причиной занижения реального значения ширины запрещенной зоны, а также могут неконтролируемым образом влиять на подвижности носителей в тонких чешуйках.

При фотовозбуждении β -InSe и полученных из него тонких пленок лазерным излучением с длиной волны 790 нм обнаружена полоса интенсивной антистоксовой люминесценции с длиной волны 488 нм (2.54 эВ). Это излучение объясняется возбуждением высокоэнергетичных экситонов при Оже-рекомбинацией и последующей их рекомбинацией в области межзонного экситонного перехода E_1 . Для объемного InSe за Оже-рекомбинации ответственна, предположительно, электронно-дырочная жидкость, содержащая дырочные состояния с ненулевым квазиимпульсом. При переходе к тонким пленкам InSe, полученным с помощью механического слоения объемного материала, относительная интенсивность антистоксовой люминесценции возрастает более чем на два порядка. Данный эффект мы предварительно связываем с влиянием структурных дефектов на электронно-дырочную систему тонких пленок.

Глава 4. Оптические свойства селенида галлия

В работах по измерению люминесценции в зависимости от толщины пленок GaSe, сообщается о резком уменьшении квантового выхода при уменьшении толщины пленки из-за безызлучательного ухода носителей заряда через поверхностные состояния [100] и/или внедрения межслоевых дефектов различного типа [101]. В случае тонких пленок объемные дефекты, роль которых может быть ключевой для оптоэлектронных устройств, остаются сравнительно мало изученными. Это касается, в том числе, наиболее распространенных пленок GaSe, получаемых с помощью механического отшелушивания. Следует отметить, что механическое отшелушивание сопровождается разрывом вандер-ваальсовых связей и заметными напряжениями решетки, которые могут создавать благоприятные условия для формирования протяженных дефектов.

4.1 Фотолюминесценция GaSe: от объемных кристаллов к тонким пленкам

Пленки GaSe были получены путём расщепления объёмных кристаллов липкой лентой с последующим переносом на подложки Si/SiO₂ с толщиной оксидного слоя 300 нм. Их толщина предварительно определялась по контрасту изображения в оптическом микроскопе и с помощью АСМ в полуконтактном режиме.

Чтобы исключить влияние размерных эффектов, выделив таким образом, именно роль структурных дефектов возникающих в процессе слоения, основное внимание уделялось сравнительно толстым плёнкам толщиной ~ 100 нм и более. Тем не менее, эффекты описанные в данной работе регистрировались и для пленок толщиной ~ 10 нм.

Для исследования микрофотолюминесценции чешуйка вместе с микрообъективом, который фокусировал лазерное излучение, размещалась в проточном гелиевом криостате. Источником лазерного возбуждения служил непрерывный одночастотный лазер с длиной волны 472 нм или 532 нм. Более подробно экспе-

риментальная установка для исследования микрофотолюминесценции описана в разделе 2.1.

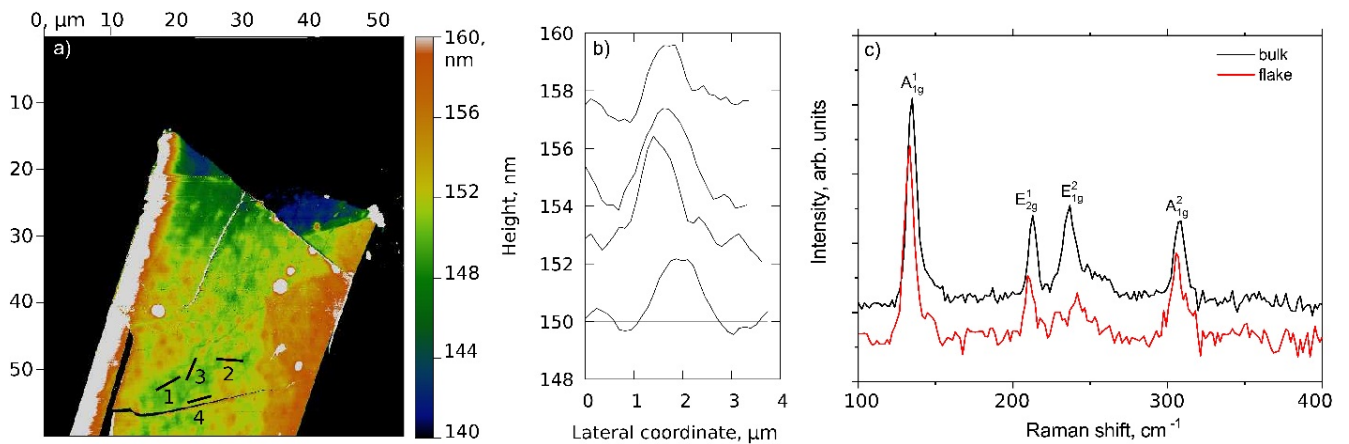


Рисунок 4.1 — а). Изображение образца, полученное с помощью АСМ. б). Профиль высоты дефектов, соответствующие черным полоскам 1-4 на панели а). с). Спектры комбинационного рассеяния света для объёмного образца (чёрная кривая) и для чешуйки (красная кривая).

На рис. 4.1 а) представлены изображения одной из отобранных чешуек, полученные при помощи АСМ. Из рисунка следует, что толщина чешуйки составляет ~ 150 нм. На АСМ изображении, полученном сразу после процедуры отшелушивания, явно регистрируются поверхностные дефекты с латеральным размером порядка нескольких мкм и высотой несколько нм (см. рис. 4.1 б). Измерения спектров комбинационного рассеяния света (рис. 4.1d) для чешуйки демонстрируют типичные для объёмного GaSe линии (133 см^{-1}), (210 см^{-1}), (241 см^{-1}) и (306 см^{-1}) [36]. Таким образом, после процесса слоения структура решетки GaSe, в целом сохраняется.

На рис. 4.2 представлены типичные спектры низкотемпературной (5 К) ФЛ для образцов различной толщины. Верхняя группа кривых соответствует излучению исходного (объёмного) GaSe. Пик FE в районе 2.1085 эВ представляет собой излучение свободных экситонов [102]. Связанные на примеси экситоны (BE) проявляются в виде набора сравнительно узких линий люминесценции в районе 2,0876–2,101 эВ и их фонных повторений [102]. Отметим, что в спектре отсутствует широкая полоса в районе 2.031 эВ связанная с излучением структурных дефектов [102]. В целом, полученный спектр является типичным для объёмных кристаллов GaSe.

При переходе к плёнке GaSe толщиной ~ 150 нм (рис. 4.2, средняя группа), спектр ФЛ претерпевает ряд трансформаций. Во-первых, интенсивность

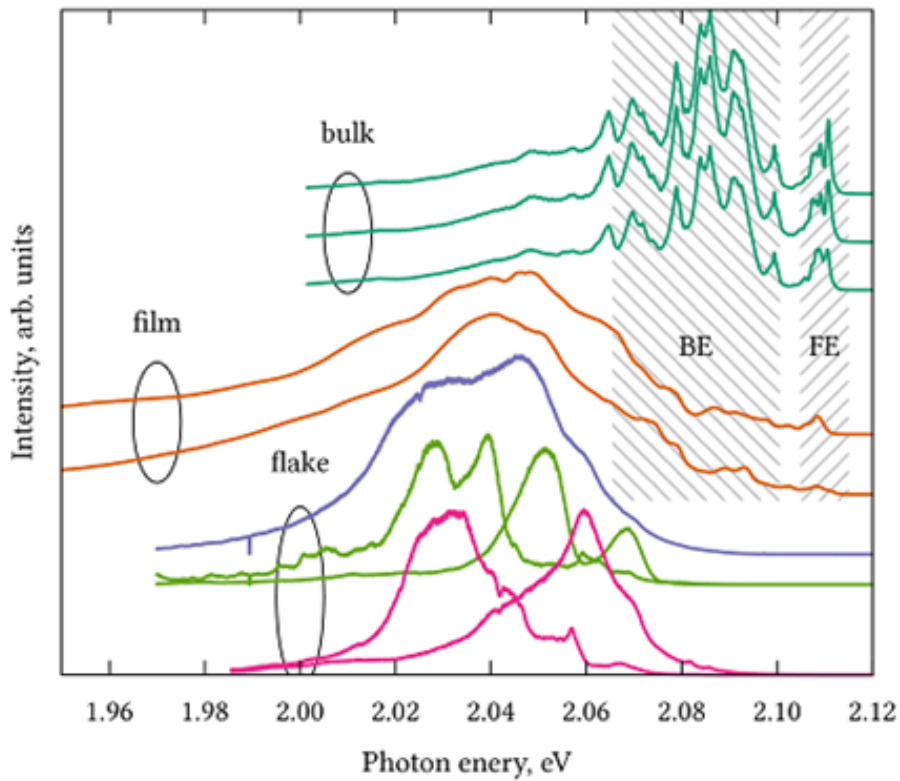


Рисунок 4.2 — Спектры низкотемпературной (5 К) ФЛ GaSe. Верхние кривые (bulk) — излучение объёмного образца в разных точках, средние (film) — плёнка толщиной 100 мкм, нижние (flake) — спектры излучения различных точек чешуйки толщиной ~ 150 нм и усредненный спектр всей чешуйки (верхняя кривая в группе)

краевой ФЛ подавляется, что приводит к практически полному исчезновению линий связанных экситонов и заметному падению интенсивности пика FE. Во-вторых, в районе 2,03 эВ появляется широкая полоса, смещенная на 60–80 мэВ относительно края фундаментального поглощения GaSe. При переходе к чешуйке толщиной ~ 150 нм (рис. 4.2, нижняя группа кривых), происходит окончательное исчезновение краевой люминесценции, в спектре доминирует излучение длинноволновой полосы. При этом широкая полоса распадается на набор более узких линий, наблюдающихся независимо в разных точках чешуйки. Сдвиг полосы излучения пленок в длинноволновую область и ее тонкая структура могут указывать на образование в образце набора структурных дефектов с отличающимся энергетическим спектром.

4.2 Антистоксово излучение дефектов в объемных кристаллах и тонких пленках GaSe

На рис. 4.3а представлены спектры ФЛ объемного GaSe (черная кривая) и пленки толщиной 150 нм при различных плотностях мощности возбуждения (спектры приведены к единице плотности мощности возбуждения, $P_0 = 35 \text{ кВт/см}^2$). Спектры ФЛ тонких пленок характеризуются новой дефектной полосой, расположенной ниже по энергии по сравнению с исходным кристаллом.

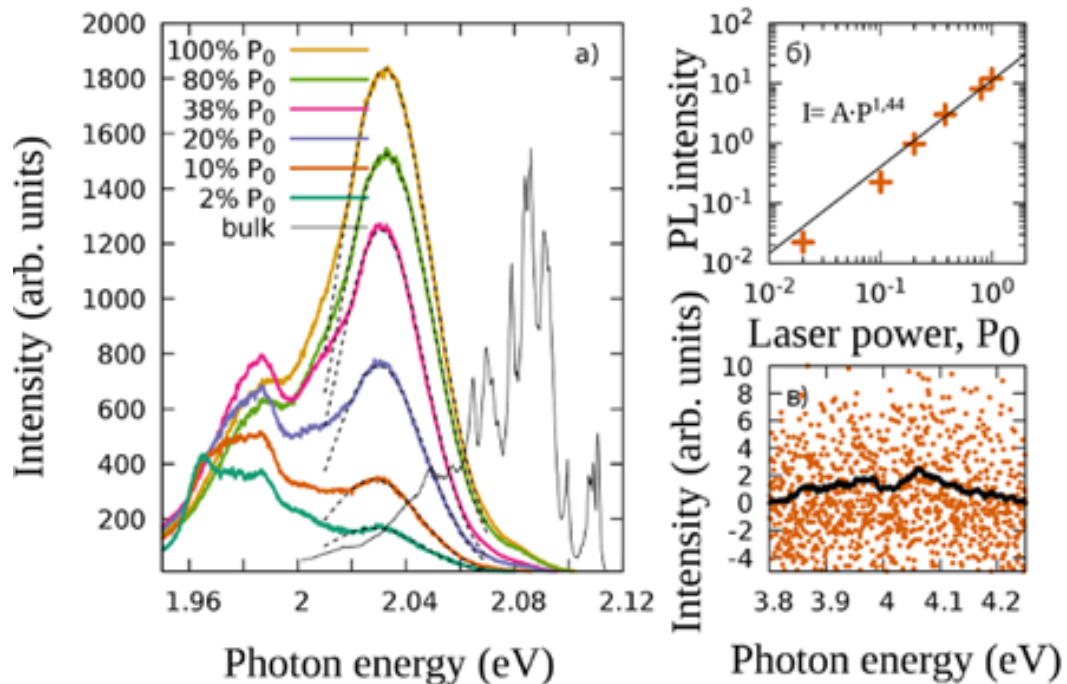


Рисунок 4.3 — Спектры ФЛ чешуйки GaSe толщиной $\sim 150 \text{ нм}$ в зависимости от мощности возбуждающего лазерного излучения, приведенные к единице плотности мощности возбуждения при температуре 12 К. Максимальная плотность мощности возбуждения $P_0 = 35 \text{ кВт/см}^2$. Тонкая черная кривая отображает спектр излучения объемного GaSe. б) Зависимость интегральной интенсивности основной полосы от плотности мощности возбуждающего излучения. в). Фрагмент спектра $2E_g$ -фотолюминесценции. Чёрная кривая – усреднённый сигнал $2E_g$ -фотолюминесценции.

Дальнейшие исследования проводились в точке на поверхности чешуйки с наиболее интенсивным излучением в спектральной области 2,03 эВ. На рисунке 3а представлена зависимость спектра ФЛ выбранной точки на чешуйке GaSe от плотности мощности возбуждающего лазерного излучения. Из рисунка видно, что с уменьшением мощности вплоть до 700 Вт/см^2 , интенсивность полосы в

районе 2,03 эВ сверхлинейно уменьшается. Интенсивность сателлитной полосы в районе 1,98 эВ не демонстрирует столь быстрого изменения при уменьшении плотности мощности возбуждения и при малых накачках распадается на набор отдельных линий в районе 1,96–2,0 эВ.

На рис. 4.3b показана зависимость полной интенсивности полосы 2,03 эВ от плотности мощности возбуждения. Для количественной оценки интенсивности форма спектральной полосы аппроксимировалась гауссианом. Из рисунка видно, что зависимость соответствует степенной зависимости P^α с показателем $\alpha = 1,44$.

Сверхлинейная зависимость интегральной интенсивности дефектной полосы от накачки указывает на ее связь с многочастичными состояниями (биэкситонами), см. рис. 4.3б. В непрямозонных полупроводниках и гетероструктурах на их основе при совместной рекомбинации двух электронов и двух дырок может наблюдаться излучение с энергией вдвое превышающей ширину запрещенной зоны (2Eg-ФЛ) [103]. Для оценки возможности многочастичных взаимодействий в GaSe были проведены измерения 2Eg-ФЛ при плотности мощности возбуждения $P_0 = 35$ кВт/см² (рис. 4.3в). После усреднения сигнала, видно наличие следа антистоксовой ФЛ, которая наблюдается в районе $\sim 4,05$ эВ, что приблизительно вдвое превышает энергию квантов для обсуждаемой ранее линии в районе 2,03 эВ.

Данное наблюдение подтверждает многочастичный характер состояний ответственных за доминирующую полосу люминесценции в пленках GaSe. В области, соответствующей удвоенному положению дна экситонной зоны GaSe, сигнал люминесценции практически отсутствует. Связь данного излучения с полосой 2,03 эВ подтверждается отсутствием 2Eg-излучения в областях пленки, где основной пик люминесценции смещен в коротковолновую область. 2Eg-спектр, полученные в этой области представлен на рис. 3с тонкой черно полосой.

Чтобы объяснить возникновение многочастичных состояний в неравновесной электрон-дырочной системе, которые расположены заметно ниже края фундаментального поглощения, нами была предложена простая модель 2D структурного дефекта, локализирующего носителей заряда. Механизм образования дефекта в чешуйке GaSe представлен на рис. 4. На рис. 4.4а схематично изображена структура слоев GaSe до процедуры механического слоения. В процессе отщепления пленка изгибается, (рис. 4.4b), причем радиус кривизны изгиба неизбежно меняется в зависимости от положения слоя. Это должно при-

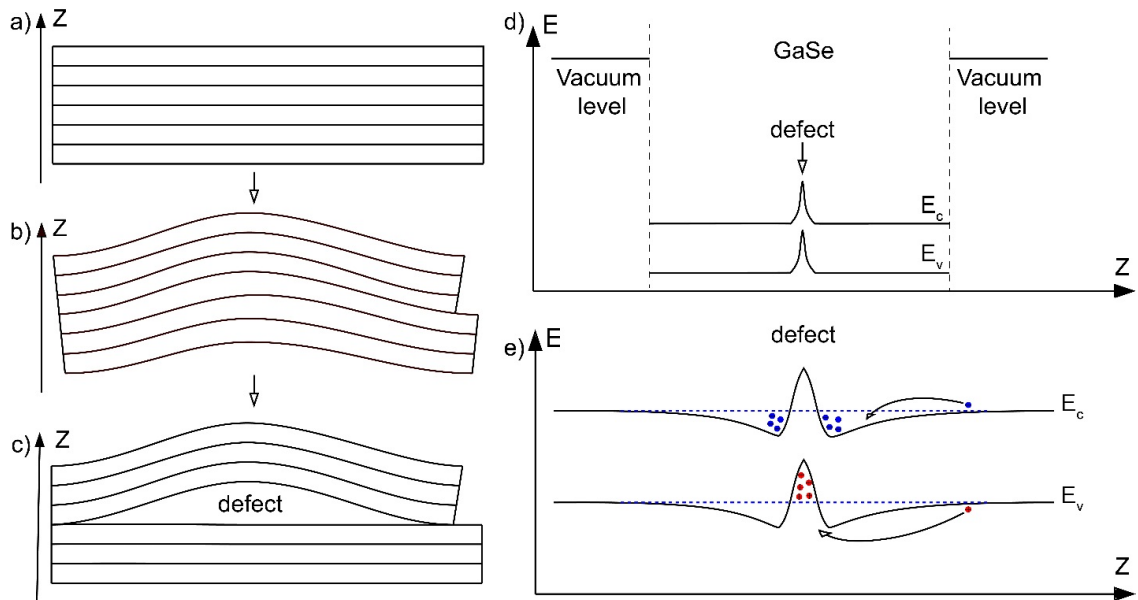


Рисунок 4.4 — а)-с) схема образования структурного дефекта в слоистом образце при изгибной деформации. d) Зонная схема, соответствующая панели с). e) Схема изгиба зон вблизи дефекта в условиях фотовозбуждения. Синим пунктиром показаны квазиуровни Ферми.

водить к напряжениям и сдвиговой деформации. В результате, при переносе на подложку, в структуре может возникнуть полость между верхними (изогнутыми) и нижними слоями (рис. 4.4с). Наличие подобных дефектов на поверхности пленок подтверждается данными АСМ, см рис. 4.1b. Зонная структура, соответствующая системе с описанным выше дефектом, схематически представлена на рисунке 4.4d. Возникновение пустот между слоями приведет к появлению короткодействующего выталкивающего потенциала для электронов в области дефекта, см. рис. 4.4d. В результате, в валентной зоне возникает потенциальная яма для дырок, которая в условиях фотовозбуждения должна заполняться свободными носителями. Это в свою очередь, приводит к искривлению валентной зоны, типичной для гетероструктур 2-го рода [104; 105], см. рис. 4.4e. Таким образом, вблизи дефекта, связанного с нарушением взаимного положения отдельных слоёв, происходит локализация электрон-дырочной плазмы, что, по-видимому, и приводит к появлению интенсивной люминесценции в районе 2,03 эВ, а также антистоксовой люминесценции в районе $\sim 4,06$ эВ.

4.3 Основные результаты четвертой главы

Таким образом, проведено исследование механизмов излучательной рекомбинации в объемном GaSe и пленках GaSe, полученных с помощью механического слоения.

Спектр излучения объемного GaSe при температуре 5 К, в основном, определяется люминесценцией свободных и связанных на примесях экситонов. В спектрах краевого излучения пленок GaSe полученных с помощью механического отшелушивания, доминируют интенсивные полосы, отсутствующие в исходном материале. Данные полосы не связаны с собственным излучением GaSe, так как расположены на 60–80 мэВ ниже положения экситонного резонанса. Увеличение плотности мощности возбуждения приводит к сверхлинейному росту интенсивности полосы 2,03 эВ, который сопровождается появлением антистоксовой люминесценции в районе 4,06 эВ.

Совокупность результатов указывает на то, что механическое расщепление кристаллов GaSe приводит к образованию структурных дефектов, проявляющихся в излучении как наже энергии экситонного резонанса, так и в антистоксовой области.

Глава 5. Дисульфид олова, полученный методом высоких давлений

В данной главе описываются результаты спектроскопических исследований кристаллического дисульфида олова (SnS_2) полученного с использованием техники высоких давлений (НТНР). Данная техника синтеза была выбрана в связи с тем, что в отличие от стандартных методов она позволяет подавить образование вакансий и связанных с ними структурных дефектов, а также избежать образования межслоевых планарных дефектов. Так как кристаллический SnS_2 является непрямозонным полупроводником, отсутствие таких дефектов играет решающее значение для получения сравнительно интенсивного сигнала люминесценции и интерпретации соответствующих спектров. Для синтеза нами была выбрана ростовая система сера-олово-углерод, реализованная за счет размещения реакционной смеси сера-олово в графитовой капсуле. Все работы по синтезу проводились научной группой под руководством к.т.н. Екимова Е.А. в институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук.

Для реализации НТНР синтеза мы использовали ячейку высокого давления, позволяющую осуществлять синтез при давлениях 8 – 9 ГПа и температурах до 2000 К. Для создания высоких давлений и температур использовались аппарат одноосного сжатия и камера высокого давления типа «тороид-15». Прессование таблеток, состоящих из серы и олова, находящихся в стехиометрическом для SnS_2 соотношении, и их снаряжение в капсулы осуществлялось на воздухе. Затем капсулы помещались в графитовый контейнер. В данной работе для детальных исследований был отобран образец, полученный при давлении 8 ГПа при охлаждении со скоростью около $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ с температуры гомогенизации реакционной смеси при $1550\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 10 с. В этих условиях уверенно наблюдалось формирование микрокристаллов SnS_2 со средним размером ~ 10 мкм (рис. 5.1). Рост SnS_2 сопровождался образованием алмазов, для выделения которых применялось травление в смеси азотной и соляной кислот с последующим кипячением в HClO_4 .

Наряду с объемными кристаллами, исследовались пленки SnS_2 , полученные механическим расслоением синтезированных кристаллов с помощью липкой ленты. После расслоения пленки переносились на коммерчески доступные подложки Si/SiO_2 с толщиной оксидного слоя 300 нм. Толщину чешуек

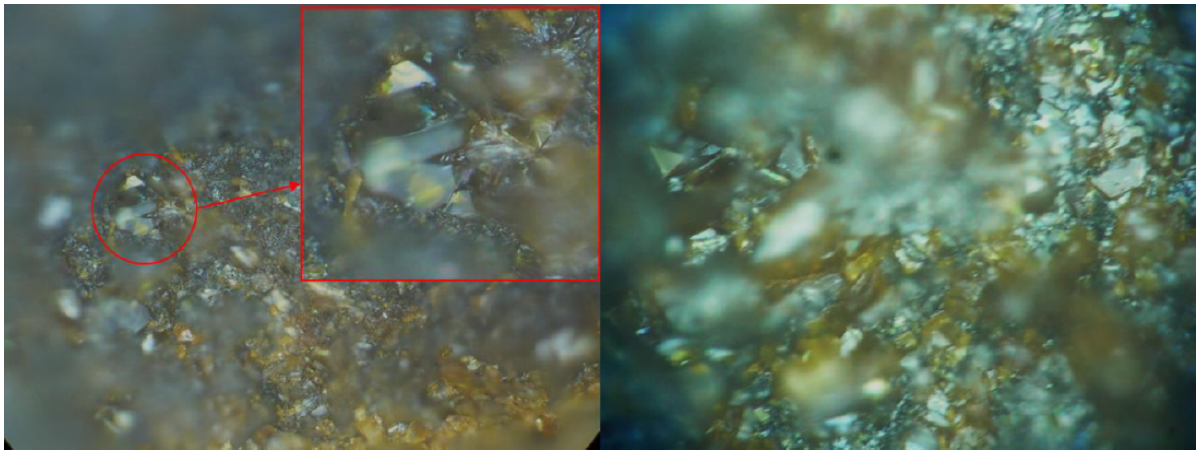


Рисунок 5.1 — Изображения образца, синтезированного после охлаждения от температуры $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ в оптическом микроскопе. Самый крупный кристалл, видимый на изображении, имеет размер около $150 \times 200\text{ }\mu\text{m}$. Размер анализируемой области на изображениях $\sim 1.5 \times 1\text{ mm}$.

определяли по контрасту изображения в оптическом микроскопе и с помощью атомно-силовой микроскопии.

Морфология поверхности и элементный анализ синтезированного образца были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDX) (см. рис. 5.2). Чувствительность EDX достаточна для регистрации следов углерода (см. рис. 5.2(б)), но не позволяет дать количественную оценку его концентрации. Поэтому дополнительно был проведен элементный анализ органических веществ (CNHS) для определения концентрации углерода, азота и серы в синтезированных кристаллах SnS_2 . Для более точного определения доли олова в образце и оценки побочных примесей была проведена масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Более точные данные элементного анализа приведены в табл. 2. Содержание побочных элементов получено ниже предела обнаружения установки ИСП-МС. Определение элементного состава образца и различных его участков, а также изучение морфологии продуктов синтеза, осуществлялось с помощью электронного микроскопа JEOL JSM-6390LV с EDX приставкой для микроанализа. Рентгенодифракционные исследования проводились с использованием монохроматического $\text{Cu K}\alpha 1$ излучения и Imaging Plate Guinier Camera G670 (Huber).

Для исследования микрофотолюминесценции (МФЛ) и комбинационного рассеяния света (КРС) образец вместе с фокусирующим микрообъективом помещали в проточный гелиевый криостат (см. главу 2.1). Источником лазерного

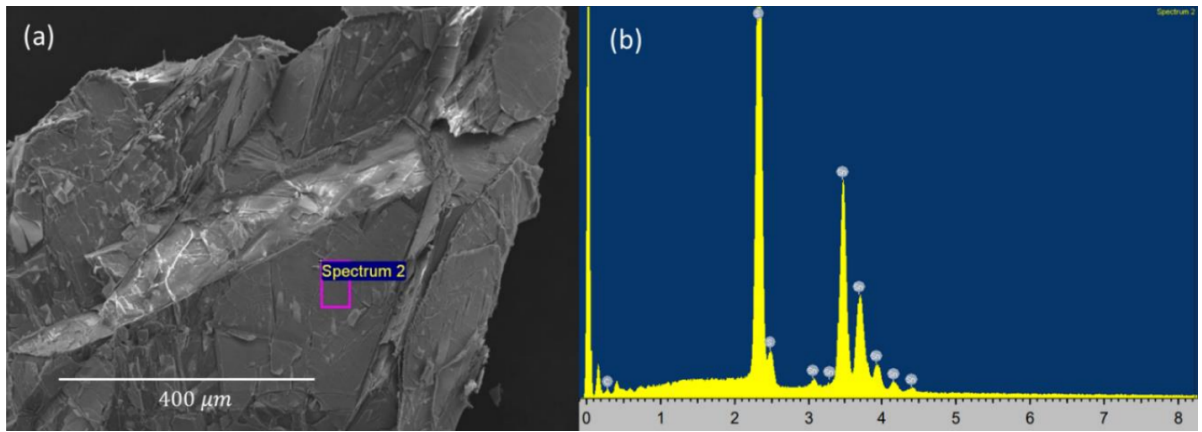


Рисунок 5.2 — Изображение фрагмента синтезированного образца полученное СЭМ (а) и характерный энергодисперсионный рентгеновский спектр из указанного участка (б).

Таблица 2 — ИСП-МС (Sn) и элементный анализ (C, N, S) синтезированного образца.

Элемент	Доля, %	Атомная доля, %
C	7.68	29.06
N	0.00	0.00
S	34.36	48.73
Sn	57.96	22.21

возбуждения также служил непрерывный одночастотный лазер с длиной волны 472 нм или 532 нм, который фокусировался на поверхности образца в пятно размером ~ 2 мкм. Оптическое возбуждение и сбор излучения производились по конфокальной схеме. Для перемещения пятна по поверхности образца и настройки фокуса лазерного луча использовался 4f сканер. Типичная плотность мощности оптического возбуждения составляла $100 - 1000$ Вт/см². В подавляющем большинстве экспериментов оптические измерения проводились при температуре 5 К. Спектры излучения и/или неупругого рассеяния света анализировались решеточным спектрографом, оснащенный охлаждаемым ПЗС детектором. Пространственное разрешение метода составляло ~ 1 мкм при спектральном разрешении не хуже 0.1 мэВ.

5.1 Структурные свойства микрокристаллов и пленок SnS₂

Рисунок 5.3 иллюстрирует рентгеновскую дифрактограмму для синтезированного микропорошка. На дифрактограмме видна серия сравнительно узких пиков соответствующих 2H политипу SnS₂ (пространственная группа P-3m1), кристаллическая структура которого схематически изображена на вставке рис. 5.3. Постоянные решетки $a = b = 3.64792 \text{ \AA}$ и $c = 5.89843 \text{ \AA}$, полученные на основе анализа дифракционных данных, согласуются с литературными данными [106]. Наряду с SnS₂ на дифрактограмме регистрируются следы алмазной фазы и графита.

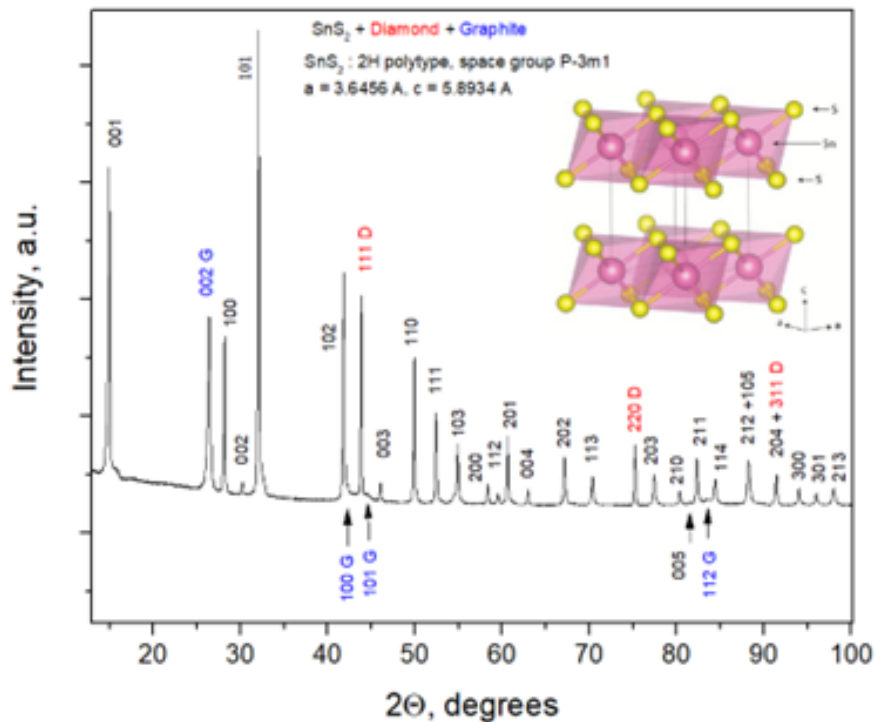


Рисунок 5.3 — Рентгеновская дифрактограмма синтезированного порошка SnS₂ с обозначением основных рефлексов. Синими и Красными стрелками помечены рефлексы алмаза и графита, соответственно. На вставке приведена кристаллическая структура 2H политипа SnS₂.

Спектр КРС синтезированного порошка, записанный при комнатной температуре и возбуждении образца излучением с длиной волны 532 нм показан на рис. 5.4. В низкочастотной части спектра регистрируются пики E_g (201 см⁻¹) и A_{1g} (310 см⁻¹), характерные для процессов КРС первого порядка с участием оптических фононов SnS₂ [107; 108]. Структура, состоящая из трех компонент с максимумами ~ 525 см⁻¹, ~ 575 см⁻¹ и ~ 615 см⁻¹ соответствует процессам

КРС второго порядка в SnS_2 [107]. Плечо в районе 515 см^{-1} является комбинацией $E_g + A_{1g}$ оптических фононов. Пики 580 см^{-1} и 623 см^{-1} возникают за счет комбинаций $E_u(\text{LO}) + A_{2u}(\text{LO})$ и $2E_u$, соответственно. В высокочастотной части спектра регистрируется пик 1333 см^{-1} , характерный для алмазной фазы. В целом, из представленных данных следует, что в исследуемом порошке не наблюдается следов серы или ее соединений с оловом, отличных от SnS_2 . Тем не менее, хорошо видно присутствие алмазной фазы. Данный вывод согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований.

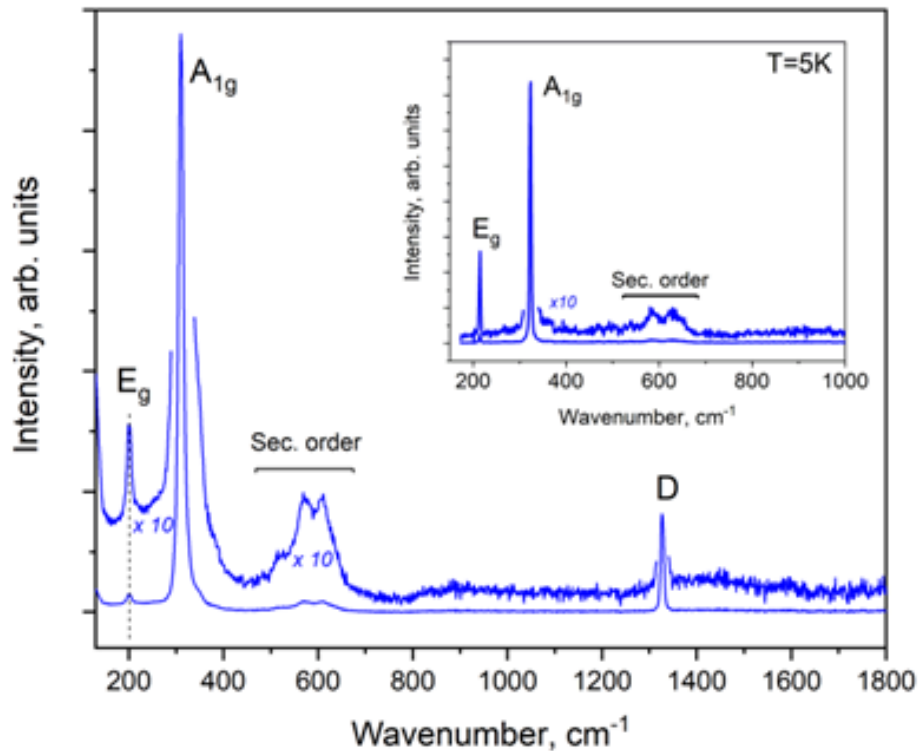


Рисунок 5.4 — Спектр КРС для синтезированного порошка. E_g , A_{1g} — пики, соответствующие процессам рассеяния 1-го порядка в SnS_2 , D — основной пик КРС алмазной фазы. На вставке приведен фрагмент спектра КРС записанный при температуре 5 К.

На вставке рис. 5.4 приведен фрагмент спектра КРС, записанный при температуре 5 К. При уменьшении температуры до 5 К структура спектра КРС сохраняется, но наблюдается заметное уменьшение полуширины пиков E_g и A_{1g} . Полуширина линии A_{1g} при температуре 5 К составляет приблизительно 4 см^{-1} , в то время как полуширина линии E_g оказывается меньше 1 см^{-1} . Малая спектральная ширина линий, соответствующих процессам рассеяния первого порядка, подтверждает высокое структурное совершенство синтезированного SnS_2 .

На отождествление пика при 310 см^{-1} с пленками SnS_2 указывают данные на рис. 5.5, где показано сравнение спектров комбинационного рассеяния двух тонких пленок SnS_2 , механически отслоенных от синтезированного материала на подложке Si/SiO_2 , со спектрами комбинационного рассеяния самой подложки Si/SiO_2 . Хорошо видно, что пик при 519 см^{-1} и широкий пик с центром около 950 см^{-1} является рассеянием от подложки, а узкий пик при 310 см^{-1} появляется только в присутствии пленок SnS_2 .

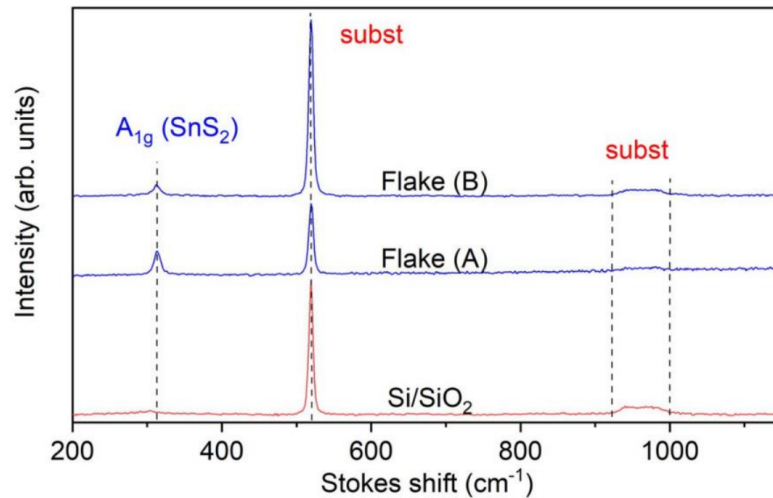


Рисунок 5.5 — Спектры КРС пленки В SnS_2 (вверху), пленки А (в центре) и самой подложки Si/SiO_2 (внизу).

Рис. 5.6 иллюстрирует примеры кристаллов, полученных из синтезированного SnS_2 с помощью механического слоения. Карты АСМ полученных кристаллов, как и возможность расслаивания исходного материала, (рис. 5.6А,В) подтверждают его слоистую структуру. В наших экспериментах относительно легко удавалось получать пленки толщиной ~ 10 монослоев и более, см. профили толщины на рис. 5.6С. Для таких пленок сохраняется характерная для SnS_2 кристаллическая структура, что, в частности, следует из спектров КРС представленных на рис. 5.6D.

На рисунке 5.7 показана еще одна тонкая ($\sim 10\text{ нм}$) чешуйка, полученная из синтезированного SnS_2 путем механического расслаивания на другую (стеклянную) подложку. Спектры комбинационного рассеяния света этой чешуйки и самого стекла (см. рис. 5.7(с)) подтверждают, что узкий пик при 310 см^{-1} характерен для чешуйки SnS_2 вне зависимости от подложки.

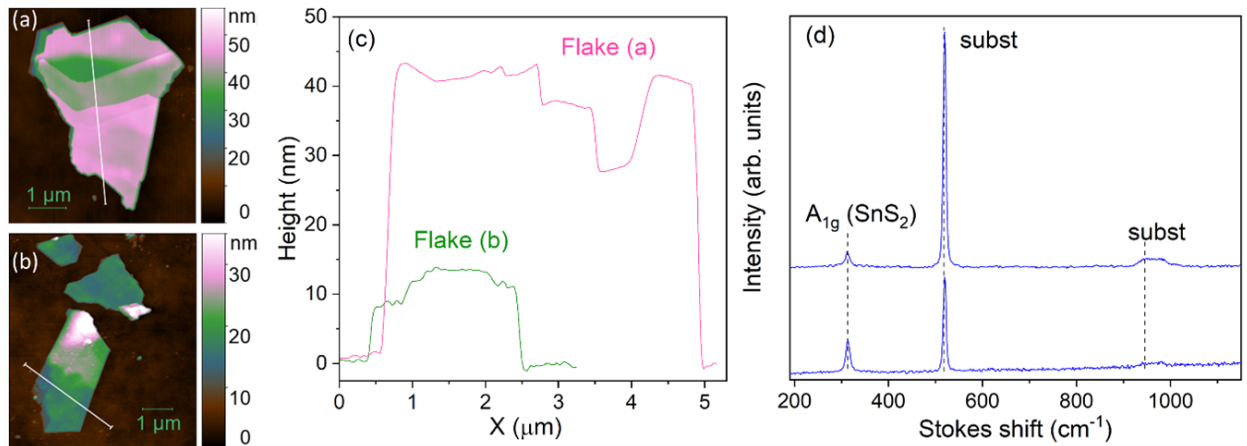


Рисунок 5.6 — Примеры пленок, полученных механическим слоением из синтезированных кристаллов SnS₂. А,В) морфология поверхности, полученная с помощью АСМ. С) Профили толщины для чешуйки на рис. 5.6А (flake А) и нижней чешуйки на рис. 5.6В (flake В). Направления вдоль которых был получен профиль помечены белыми линиями на рис. 5.6А,В. D) спектры КРС для flake А (снизу) и flake В (сверху). “subst” – обозначает пики КРС Si/SiO₂ подложки.

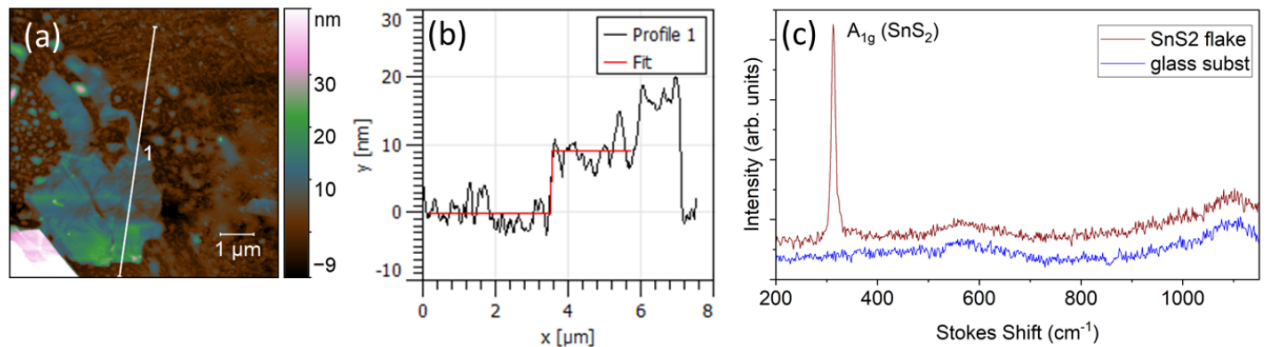


Рисунок 5.7 — Чешуйка, полученная механическим расслоением синтезированных кристаллов SnS₂ на стеклянную подложку. (а) Морфология поверхности АСМ. (b) Профиль толщины пленки (соответствующее направление отмечено белой линией на рисунке (а)). (с) Спектры КРС тонкой пленки SnS₂ (вверху) и подложки (внизу).

5.2 Низкотемпературная фотолюминесценция SnS₂ и побочных продуктов синтеза

Нижняя кривая на рис. 5.8 иллюстрирует типичный спектр фотолюминесценции синтезированного порошка, записанный при температуре 5 К. В спектре регистрируется два набора полос, имеющих сопоставимую интенсивность. Бо-

лее коротковолновый набор полос расположен в районе 600–800 нм, а более длинноволновый – в районе 870 – 1000 нм.

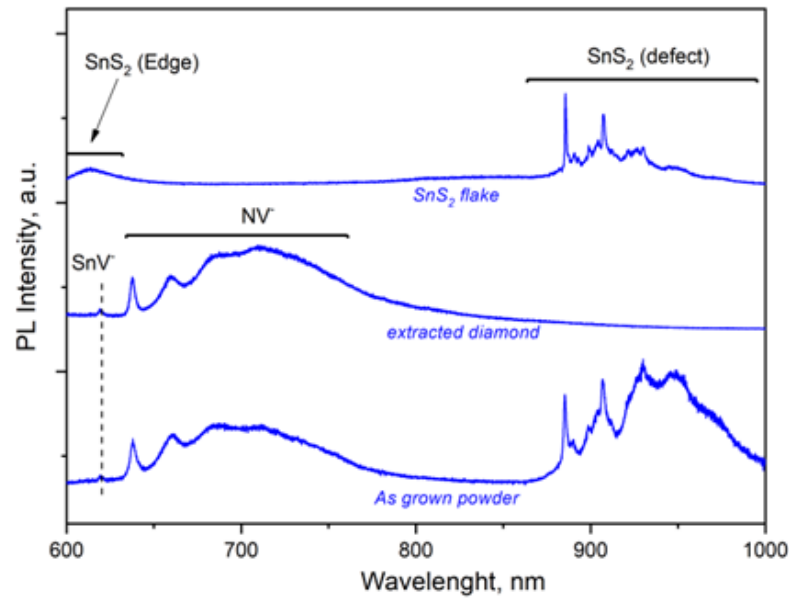


Рисунок 5.8 — Спектры люминесценции исходного порошка (нижняя кривая), экстрагированной из него алмазной фазы (средняя кривая) и чешуйки SnS_2 , полученной механическим слоением из крупного микрокристалла SnS_2 , выбранного из синтезированного порошка. Температура 5 К. Длина волны возбуждающего излучения – 532 нм.

Коротковолновый набор полос на рис. 5.8 соответствует излучению алмазной фазы. Данный вывод подтверждается измерениями спектров фотолюминесценции алмазов, экстрагированных из синтезированного порошка, см. среднюю кривую. Из рисунка видно, что коротковолновая часть спектра практически не претерпевает изменений при переходе от исходного порошка к полученной из него алмазной фазе. Спектральный состав данного излучения позволяет однозначно отождествить его с люминесценцией NV^- центров окраски [109]. Кроме люминесценции NV^- центров, в кристаллах алмаза наблюдается пик в районе 620 нм. Несмотря на сравнительно небольшую интенсивность, данный пик хорошо воспроизводится как в исходном порошке, так и в полученной из него алмазной фазе. Спектральное положение пика указывает на его связь с SnV^- центрами [110]. При увеличении спектрального разрешения для данного пика отчетливо регистрируется тонкая структура, включающая две линии сдвинутые друг относительно друга на ~ 1 нм (см. рис. 5.9). Данная тонкая структура, связанная с расщеплением основного состояния, является характерной чертой SnV^- центров и подтверждает связь пика в районе 620 нм

именно с этими вакансионным комплексом. Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что в используемой ростовой системе можно воспроизводимым образом получать алмазы, содержащие оптически активные SnV^- центры.

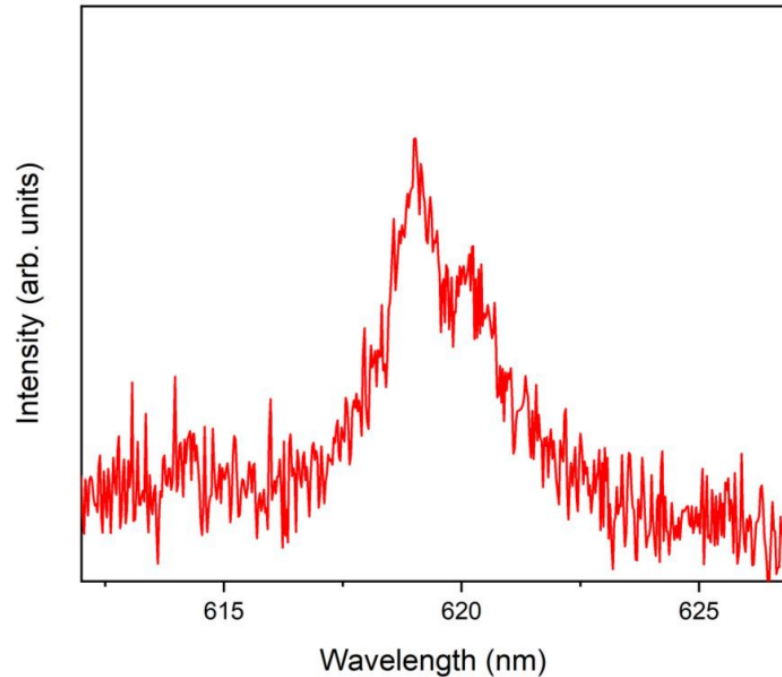


Рисунок 5.9 — Фрагмент низкотемпературных (5 К) спектров люминесценции алмазной фазы, выделенной из синтезированного порошка.

Длинноволновая часть спектра излучения радикально меняется при переходе от исходного порошка к экстрагированной из него алмазной фазе — полностью исчезает набор полос люминесценции в районе 770 — 1000 нм, см. рис. 5.8. Таким образом, соответствующая люминесцентная система формируется не в алмазной фазе. Так как в спектрах КРС рис. 5.4, наряду с алмазом, уверенно регистрируются только SnS_2 , следует ожидать, что именно в этом материале возникает структурированная ИК люминесценция.

Верхняя кривая на рис. 5.8 иллюстрирует типичный спектр низкотемпературной МФЛ для чешуйки SnS_2 субмикронной толщины и сравнительно большим (~ 20 мкм) латеральным размером. В спектре чешуйки хорошо воспроизводится набор длинноволновых полос, наблюдавшийся в исходном порошке. Данное наблюдение независимо подтверждает связь ИК люминесценции в районе 770 — 1000 нм именно с SnS_2 . Следует отметить, что край фундаментального поглощения SnS_2 расположен в районе 530 нм [48]. По этой причине наблюдаемые ИК полосы относятся к примесно-дефектному излучению.

В коротковолновой части спектра излучения регистрируется также пик с максимумом в районе 610 нм. Заметный сдвиг этого пика относительно края поглощения также указывает на его связь с дефектами, но соответствующие энергетические состояния являются, очевидно, более мелкими. Наличие данного пика регистрировалось для большинства исследованных чешуек полученных механическим слоением. В исходных кристаллах, как это в частности видно на нижней кривой рис. 5.8, данного пика, как правило, не наблюдалось. Это означает, что пик в районе 610 нм может возникать в результате механического слоения и по своей природе аналогичен связанной с планарными дефектами люминесценцией InSe и GaSe, обсуждавшейся в главах 3 и 4. Тем не менее, ввиду низкой воспроизводимости экспериментальных данных для подтверждения связи данного пика с межслоевыми дефектами SnS₂, необходимы дополнительные исследования.

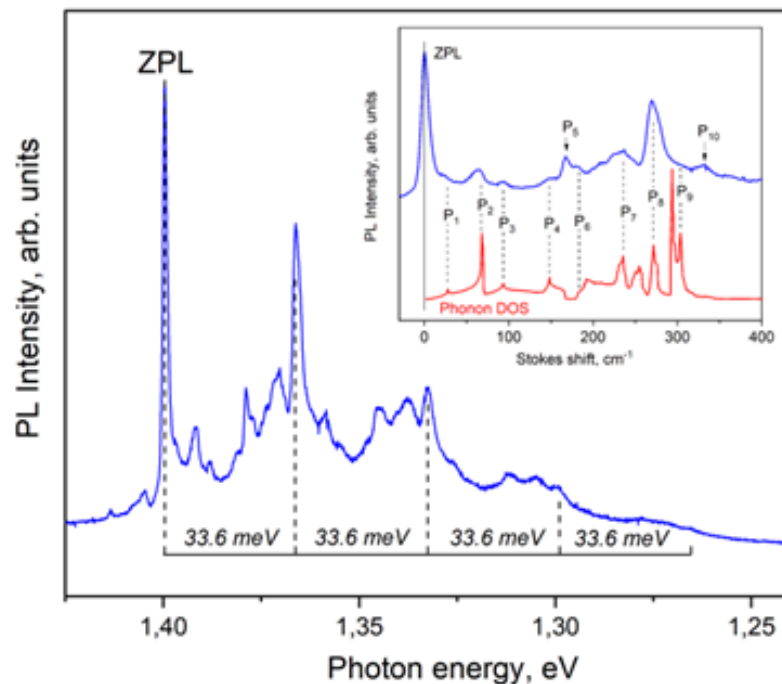


Рисунок 5.10 — Спектры низкотемпературной (5 К) МФЛ чешуйки SnS₂ в ближнем ИК диапазоне. На вставке приведен фрагмент спектра включающий бесфононный переход (ZPL) и фононные повторения (P_i), соответствующие процессам, при которых испускается один фонон. В нижней части вставки приведена плотность фононных состояний 2H-SnS₂. Энергия отсчитывается от максимума бесфононного перехода.

Рис. 5.10 иллюстрирует фрагмент спектра низкотемпературной МФЛ пленки, записанный при температуре 5 К. По оси абсцисс вместо длины вол-

ны отложена энергия кванта, чтобы проиллюстрировать регулярную структуру спектра, вызванную наличием многофононных повторений. В спектре доминирует линия, расположенная в районе 1.4 эВ (885 нм), с полушириной ~ 1.2 мэВ. Данная линия сопровождается серией длинноволновых сателлитов, сдвинутых друг относительно друга на 33.6 мэВ (271 см^{-1}). Сателлиты обозначены пунктирными линиями и скобками, расположенными в нижней части рис. 5.10. Так как стоксов сдвиг 33.6 мэВ соответствует выраженной особенности в плотности фононных состояний SnS_2 [111], линию в районе 1.4 эВ следует отождествить с бесфононным переходом, в то время как остальные (длинноволновые) пики - с фононными повторениям. Данный вывод согласуется с результатами сопоставления длинноволновых сателлитов с рассчитанной плотностью фононных состояний SnS_2 , см. вставку на рис. 5.10. Интерпретация различных пиков и соответствующие им стоксовы сдвиги систематизированы в табл. 3.

Таблица 3 — Спектральное положение и интерпретация пиков, представленных на вставке рис. 32

Пик	Стоксов сдвиг, см^{-1}	Интерпретация
P ₁	25±3	Акустические фононы вблизи H, K точек зоны Бриллюэна
P ₂	65±3	Акустические фононы вблизи H, K точек зоны Бриллюэна
P ₃	93±3	Акустические фононы вблизи H, K точек зоны Бриллюэна
P ₄	148±3	Акустические и оптически фононы
P ₅	168±2	Локальная фононная мода
P ₆	183±3	Оптические фононы
P ₇	236±5	Оптические фононы вблизи H точки зоны Бриллюэна
P ₈	270±2	Локальная фононная мода; Оптические фононы вблизи K, M точки зоны Бриллюэна
P ₉	304±5	Оптические фононы вблизи H, K точки зоны Бриллюэна
P ₁₀	333±3	Комбинация P ₂ и P ₈

Из доступных расчетов [111] известно, что в диапазоне $\sim 165 - 180 \text{ см}^{-1}$ наблюдается щель в фононном спектре SnS_2 . Данная щель ответственна за выраженный провал в фононной плотности состояний представленной на вставке

рис. 5.10. Тем не менее, как видно из данного рисунка в спектре излучения присутствует сателлитный пик сдвинутый на $\sim 167\text{ см}^{-1}$ относительно бесфононного перехода. Таким образом, данный пик следует отождествить с локальной фононной модой. Описанные выше люминесцентные свойства (спектральное положение бесфононного перехода, структура фононных повторений) были использованы для идентификации люминесцентной системы с использованием *ab-initio* расчетов. Детали данных расчетов не вошли в настоящую диссертацию, их подробное изложение можно найти в работе [A9]. Качественный анализ различных свойств обнаруженного центра в сочетании с *ab-initio* моделированием, позволили установить что структурированная полоса люминесценции на рис. 5.10 определяется ян-теллеровским центром сформированным углеродом на подрешетке олова. Данный вывод подтверждается спектроскопическими исследованиями SnS_2 полученного при различных температурах НТНР процессов, см. следующий раздел.

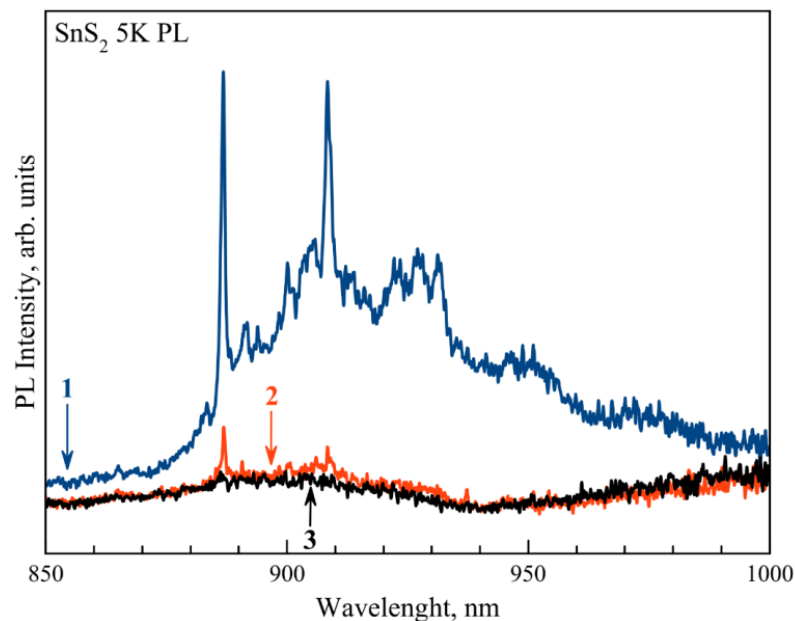


Рисунок 5.11 — Фрагменты спектров низкотемпературной (5 К) люминесценции пленок SnS_2 . Кривая 1 соответствует чешуйке, полученной из кристалла, выращенного после гомогенизации при $1550\text{ }^\circ\text{C}$. Кривые 2, 3 соответствуют чешуйкам, полученным из кристаллов, синтезированных после гомогенизации при $1250\text{ }^\circ\text{C}$. Спектры получены при одинаковых условиях в одном эксперименте.

5.3 Роль температуры НТНР синтеза и воспроизводимость люминесцентных свойств полученного SnS₂

Обсуждавшиеся в разделе 5.2 пленки были получены из SnS₂, кристаллизованного из жидкого раствора, гомогенизированного при температуре 1550 °С. Чтобы подтвердить возможность управлением свойствами пленок SnS₂ был проведен дополнительный синтез кристаллов после гомогенизации при более низкой температуре (1250 °С). Как следует из опубликованных экспериментов по НРНТ-синтезу алмаза в системах двойного роста Sn-, S-C, растворение углерода в сере и олове подавляется при температурах ниже 1500 °С [112; 113]. Поэтому в спектрах излучения SnS₂, синтезированного при температуре 1250 °С, следует ожидать уменьшения интенсивности линий, связанных с углеродными центрами. Этот вывод полностью согласуется с экспериментальными данными, представленными на рис. 5.11: при понижении температуры гомогенизации узкие линии, соответствующие обнаруженному центру, либо не наблюдаются вообще, либо имеют низкую относительную интенсивность.

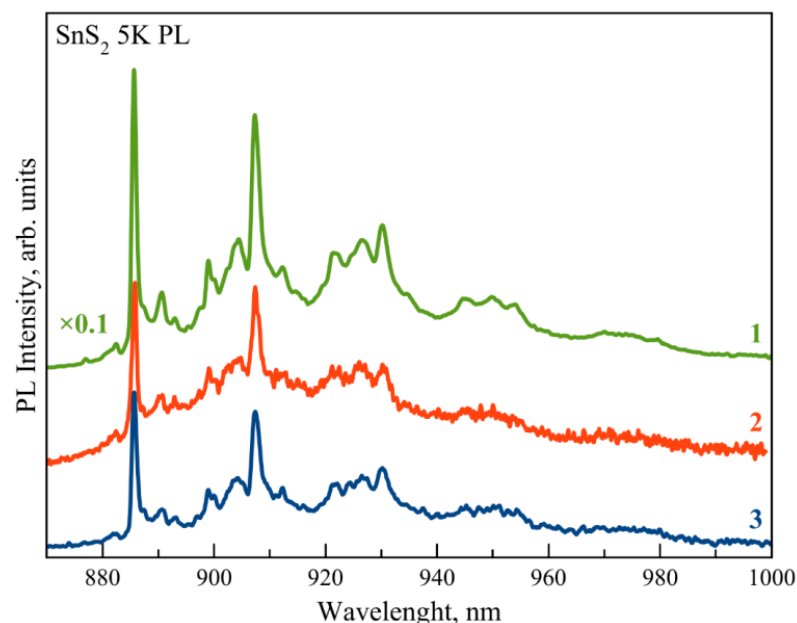


Рисунок 5.12 — Фрагменты спектров люминесценции при 5 К для пленок SnS₂, полученных из кристалла синтезированного после гомогенизации при 1550 °С. Кривая 1 соответствует лучшей чешуйке, описанной в главе 5.2. Кривые 2, 3 соответствуют случайным пленкам, взятым из того же процесса роста.

Характерный спектр ИК-люминесценции хорошо воспроизводился для относительно тонких чешуек (~ 100 нм), полученных из кристаллов, выращенных

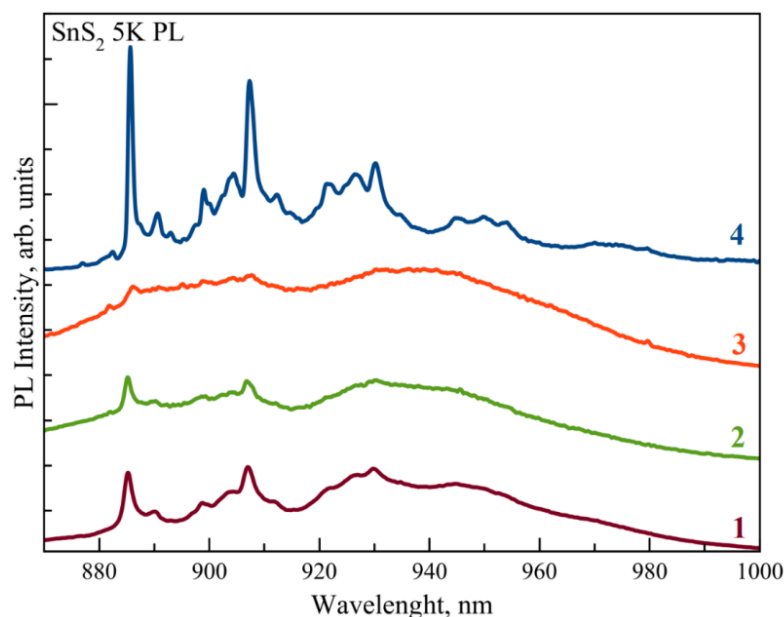


Рисунок 5.13 — Фрагменты спектров люминесценции при 5 К для исходного порошка (кривая 1), объемных кристаллов SnS_2 (кривые 2,3) и пленок SnS_2 (кривая 4). Материалы получены при температуре 1550 °С.

после гомогенизации при температуре 1550 °С, см. рис. 5.12. Тем не менее, наблюдались некоторые отклонения сигнала люминесценции по отношению к сигналу КРС (пик A_{1g}), предположительно из-за различной концентрации углерода в чешуйках.

Наряду с обнаруженной ИК-люминесценцией в объемных кристаллах SnS_2 , а также в толстых (> 1 мкм) пленках наблюдалась широкая полоса вблизи 940 нм, см. рис. 5.13. В выделенной алмазной фазе, см. рис. 5.8, следов этой полосы не обнаружено. Это подтверждает связь излучающих состояний с SnS_2 . В то же время относительная интенсивность широкой полосы при 940 нм по отношению к узкой линии при 890 нм резко возрастает при возбуждении длинноволновым излучением, см. рис. 5.14. Это означает, что узкая линия на 890 нм с фоннными репликами и широкая полоса на 940 нм формируются разными люминесцентными системами.

Интенсивность полосы с максимумом при 940 нм была сильно подавлена или вообще не наблюдалась в тонких (~ 100 нм) пленках. Предположительно полоса в районе 940 нм обусловлена структурными дефектами возникающими вследствие разрывов связей в пределах монослоя SnS_2 . Однако достоверное определение ее природы требует дальнейших исследований. Вклад широкой полосы при 940 нм в спектры люминесценции объясняет качественное отличие

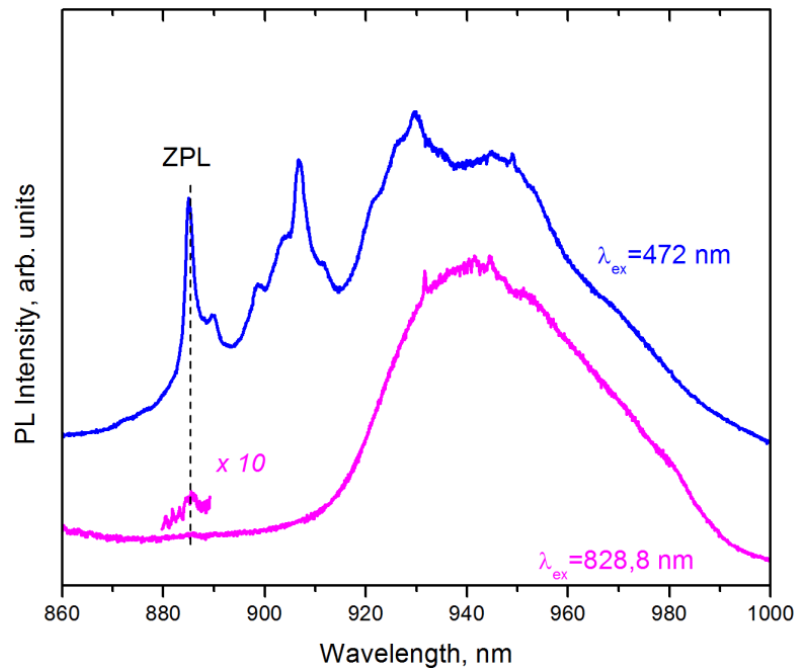


Рисунок 5.14 — Фрагменты спектров люминесценции при 5 К для порошка SnS_2 , синтезированного после гомогенизации при 1550°C . Верхняя кривая соответствует возбуждению с энергией кванта, значительно превышающей значение запрещенной зоны SnS_2 (2.63 эВ). Нижняя кривая соответствует той же области порошка, но возбужденной ИК-излучением (~ 1.5 эВ).

спектров фотолюминесценции исходного порошка и пленок, наблюдаемое на рис. 5.8.

5.4 Основные результаты пятой главы

Таким образом, в ростовой среде сера-олово-углерод реализован синтез дисульфида олова при высоких давлениях и исследованы оптические свойства полученных кристаллов. Рентгеноструктурные исследования указывают на то, что синтезированные кристаллы относятся к 2H политутипу, характеризуются высоким структурным совершенством и позволяют получать атомарно тонкие пленки дисульфида олова. Побочным продуктом синтеза является алмазная фазы и графит.

Показано, что спектры люминесценции побочной алмазной фазы, определяются излучением вакансионных комплексов с участием азота (NV^-) и олова (SnV^-).

В чешуйках, полученных механическим слоением из синтезированного дисульфида олова, обнаружен новый люминесцентный центр формирующий бесфононный переход в районе 885 нм. Данный переход сопровождается серией фононных повторений, для большинства из которых стоксов сдвиг соответствует максимумам в фононной плотности состояний SnS_2 . Резкое усиление электрон-фононного взаимодействия наблюдается для фононных мод с частотами $\sim 290 \text{ см}^{-1}$, соответствующих К и М точкам зоны Бриллюэна, и приводит к появлению интенсивных многофононных повторений. Центр также формирует локальную фононную моду с частотой 190 см^{-1} . Результаты расчетов из первых принципов позволяют отождествить обнаруженный люминесцентный центр с ян-теллеровским центром, который формирует примесь углерода на подрешетке олова.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. На базе металлографического микроскопа разработан и создан аппаратный комплекс для сухого переноса ультратонких плёнок при помощи полидиметилсилоксановых штампов. С использованием данного комплекса отработана технология микромеханического расщепления и позиционирования ультратонких пленок слоистых полупроводников, а также технология сборки простейших ван-дер-ваальсовых гетероструктур.
2. Апробировано применение золотой пленки, обладающей высоким сродством к халькогенам, в качестве посредника при микромеханическом слоении. С использованием данной технологии получены монослои WSe_2 с латеральным размером до нескольких десятков микрон.
3. Показано, что для монослоев WSe_2 полученных микромеханическим слоением с использованием золота, характерно уширение экситонных резонансов и резкое увеличение вклада отрицательно заряженных трионов. Данная тенденция связана с заметным увеличением уровня Ферми за счет генерации вакансий халькогена. Показано, что отжиг монослоев WSe_2 в вакууме приводит к сужению резонанса, связанного с А-экситоном, подавлению трионного излучения и появлению поляризованной примесно-дефектной люминесценции.
4. Установлено, что низкотемпературный отжиг ($200\text{ }^\circ\text{C}$) монослоев WSe_2 , полученных при помощи золота, приводит к образованию одиночных излучателей, люминесцирующих в области 1.65 эВ , и имеющих высокую степень поляризации. Угол поляризации таких дефектов связан с кристаллографией монослоя и имеет выраженное направление вдоль края "зигзаг".
5. Получены ультратонкие пленки $InSe$ толщиной 2–8 монослоев и исследованы их оптические свойства при низких (5 К) температурах. Установлено, что для пленок $InSe$ толщиной 4 монослоя размещенных на SiO_2/Si подложках экситонная люминесценция располагается в районе 1.65 эВ . При переходе к бислоям $InSe$ экситонная люминесценция

- смещается до 2.0 эВ. Для пленок InSe 6 и 8 монослоев экситонное излучение расположено в районе 1.46 эВ и 1.38 эВ, соответственно.
6. Установлено, что при получении пленок InSe и GaSe с помощью микро-механического слоения генерируются оптически активные структурные дефекты, связанные с нарушением взаимного положения отдельных слоев. Для каждого из материалов соответствующие полосы люминесценции расположены вблизи края собственного поглощения и в случае InSe демонстрируют синий сдвиг максимума с увеличением плотности мощности оптического возбуждения. Обнаруженный механизм излучательной рекомбинации подавляется при переходе к ультратонким пленкам толщиной 4 монослоя и меньше.
 7. При фотовозбуждении β -InSe и полученных из него тонких пленок лазерным излучением с длиной волны 790 нм обнаружена полоса интенсивной антистоксовой люминесценции с длиной волны 488 нм (2.54 эВ). Это излучение объясняется возбуждением высокоэнергетичных экситонов при Оже-рекомбинацией и последующей их рекомбинацией в области межзонного экситонного перехода E_1 . Для объемного InSe за Оже-рекомбинации ответственна, предположительно, электронно-дырочная жидкость, содержащая дырочные состояния с ненулевым квазиимпульсом. При переходе к тонким пленкам InSe, полученным с помощью микромеханического слоения объемного материала, относительная интенсивность антистоксовой люминесценции возрастает более чем на два порядка. Данный эффект мы связываем с влиянием структурных дефектов, вблизи которых формируется электронно-дырочная система с высокой плотностью.
 8. В дисульфиде олова и атомарно тонких пленках на его основе, обнаружена новая люминесцентная система с наиболее ярким бесфононным переходом в районе 885 нм. Данный переход сопровождается серией фононных повторений, для большинства из которых стоксовый сдвиг соответствует максимумам в фононной плотности состояний SnS₂. Резкое усиление электрон-фононного взаимодействия наблюдается для фононных мод с частотами ~ 290 см⁻¹, соответствующих К и М точкам зоны Бриллюэна, и приводит к появлению интенсивных многофононных повторений. Обнаруженная люминесцентная система отождествлена

с примесью углерода формирующей ян-теллеровский центр на подрешетке олова.

Публикации автора по теме диссертации

- A1. Exciton Luminescence of WS₂ Bilayers / V. S. Bagaev, S. N. Nikolaev, V. S. Krivobok, M. A. Chernopitsskii, A. A. Vasilchenko, G. F. Kopytov // Russian Physics Journal. — 2019. — Окт. — Т. 62, № 6. — С. 1017–1022. — URL: <https://doi.org/10.1007/s11182-019-01809-6>.
- A2. Radiative Recombination Mechanisms Involving Exciton States of the Direct Fundamental Absorption Edge in Bilayer WSe₂ / S. N. Nikolaev, V. S. Krivobok, E. E. Onishchenko, M. A. Chernopitsskii, V. S. Bagaev // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. — 2019. — Июль. — Т. 46, № 7. — С. 233–237. — URL: <https://doi.org/10.3103/s1068335619070066>.
- A3. Resonance Raman Scattering Spectroscopy of Four-Monolayer Thick MoS₂ Films / V. S. Bagaev, V. S. Krivobok, S. N. Nikolaev, M. A. Chernopitssky, K. A. Savin // Journal of Russian Laser Research. — 2019. — Май. — Т. 40, № 3. — С. 269–273. — URL: <https://doi.org/10.1007/s10946-019-09801-8>.
- A4. Anti-Stokes Luminescence of Bulk and Thin-Film β -InSe under Infrared Optical Excitation / S. N. Nikolaev, M. A. Chernopitsskii, V. S. Bagaev, V. S. Krivobok // JETP Letters. — 2020. — Август. — Т. 112, № 3. — С. 145–149. — URL: <https://doi.org/10.1134/s0021364020150084>.
- A5. Low temperature luminescence of mechanically exfoliated β -InSe nanoflakes near fundamental absorption edge / S. N. Nikolaev, M. A. Chernopitssky, V. S. Bagaev, V. S. Krivobok, E. E. Onishchenko, K. A. Savin, A. Y. Klovov, S. I. Chentsov, V. P. Martovitskiy // Journal of Luminescence. — 2021. — Март. — Т. 231. — С. 117812. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117812>.
- A6. Radiative Recombination Mechanisms in GaSe Films Prepared by Mechanical Exfoliation / S. N. Nikolaev, D. A. Litvinov, I. I. Minaev, M. A. Chernopitsskii, S. I. Chentsov // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. — 2021. — Июнь. — Т. 48, № 6. — С. 159–164. — URL: <https://doi.org/10.3103/s1068335621060051>.
- A7. Low-temperature photoluminescence of WSe₂ monolayer obtained by gold-assisted exfoliation / S. N. Nikolaev, V. S. Bagaev, M. A. Chernopitssky,

- I. I. Usmanov, E. E. Onishchenko, A. A. Deeva, V. S. Krivobok // Semiconductors. — 2022. — T. 56, № 3. — C. 236. — URL: <https://doi.org/10.21883/sc.2022.03.53066.9772>.
- A8. Effect of Annealing on the Optical Properties of WSe₂ Monolayer Obtained by Gold-Assisted Mechanical Exfoliation / M. A. Chernopitssky, S. N. Nikolaev, V. S. Krivobok, I. I. Usmanov, A. A. Deeva // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. — 2022. — АБГ. — Т. 49, № 8. — С. 252–256. — URL: <https://doi.org/10.3103/s1068335622080036>.
- A9. Tin disulfide with bright near-IR luminescence centers obtained at high pressures / V. S. Krivobok, E. A. Ekimov, M. V. Kondrin, S. N. Nikolaev, M. A. Chernopitssky, A. A. Deeva, D. A. Litvinov, I. I. Minaev // Physical Review Materials. — 2022. — СЕНТ. — Т. 6, № 9. — URL: <https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.6.094605>.

Список литературы

1. Epitaxial Growth of Two-Dimensional Layered Transition-Metal Dichalcogenides: Growth Mechanism, Controllability, and Scalability / H. Li [и др.] // *Chemical Reviews*. — 2017. — Июль. — Т. 118, № 13. — С. 6134—6150. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00212>.
2. Universal mechanical exfoliation of large-area 2D crystals / Y. Huang [и др.] // *Nature Communications*. — 2020. — Май. — Т. 11, № 1. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16266-w>.
3. *Eftekhari A.* Tungsten dichalcogenides (WS_2 , WSe_2 , and WTe_2): materials chemistry and applications // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2017. — Т. 5, № 35. — С. 18299—18325. — URL: <https://doi.org/10.1039/c7ta04268j>.
4. A synoptic review of MoS_2 : Synthesis to applications / U. Krishnan [и др.] // *Superlattices and Microstructures*. — 2019. — Апр. — Т. 128. — С. 274—297. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.02.005>.
5. Comparative study of structural and electronic properties of GaSe and InSe polytypes / J. Srour, M. Badawi, F. El Haj Hassan, A. Postnikov // *Journal of Chemical Physics*. — 2018. — Август. — Т. 149, № 5. — arXiv: [1803.08158](https://arxiv.org/abs/1803.08158). — URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.5030539>.
6. *Rybkovskiy D. V., Osadchy A. V., Obraztsova E. D.* Transition from parabolic to ring-shaped valence band maximum in few-layer GaS, GaSe, and InSe // *Physical Review B*. — 2014. — Дек. — Т. 90, № 23. — URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.90.235302>.
7. *Gonzalez J. M., Oleynik I. I.* Layer-dependent properties of SnS_2 and $SnSe_2$ two-dimensional materials // *Physical Review B*. — 2016. — Сент. — Т. 94, № 12. — URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.94.125443>.
8. 2D Materials for Efficient Photodetection: Overview, Mechanisms, Performance and UV-IR Range Applications / M. Malik, M. A. Iqbal, J. R. Choi, P. V. Pham // *Frontiers in Chemistry*. — 2022. — Май. — Т. 10. — URL: <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.905404>.

9. *Peng B., Ang P. K., Loh K. P.* Two-dimensional dichalcogenides for light-harvesting applications // *Nano Today*. — 2015. — Апр. — Т. 10, № 2. — С. 128–137. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1748013215000080>.
10. Two-dimensional transistors beyond graphene and TMDCs / Y. Liu, X. Duan, Y. Huang, X. Duan // *Chemical Society Reviews*. — 2018. — Т. 47, № 16. — С. 6388–6409. — URL: <https://doi.org/10.1039/c8cs00318a>.
11. Metal Chalcogenides on Silicon Photocathodes for Efficient Water Splitting: A Mini Overview / J. Joe, H. Yang, C. Bae, H. Shin // *Catalysts*. — 2019. — Февр. — Т. 9, № 2. — С. 149. — URL: <https://doi.org/10.3390/catal9020149>.
12. Formation and Healing of Defects in Atomically Thin GaSe and InSe / D. G. Hopkinson [и др.] // *ACS Nano*. — 2019. — Апр. — Т. 13, № 5. — С. 5112–5123. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b08253>.
13. *Wang S., Robertson A., Warner J. H.* Atomic structure of defects and dopants in 2D layered transition metal dichalcogenides // *Chemical Society Reviews*. — 2018. — Т. 47, № 17. — С. 6764–6794. — URL: <https://doi.org/10.1039/c8cs00236c>.
14. Defects in Graphene: Generation, Healing, and Their Effects on the Properties of Graphene: A Review / L. Liu, M. Qing, Y. Wang, S. Chen // *Journal of Materials Science & Technology*. — 2015. — Июнь. — Т. 31, № 6. — С. 599–606. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.11.019>.
15. Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials / A. Chaves [и др.] // *npj 2D Materials and Applications*. — 2020. — Авг. — Т. 4, № 1. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41699-020-00162-4>.
16. Recent Progress in Short- to Long-Wave Infrared Photodetection Using 2D Materials and Heterostructures / X. Guan [и др.] // *Advanced Optical Materials*. — 2020. — Дек. — Т. 9, № 4. — С. 2001708. — URL: <https://doi.org/10.1002/adom.202001708>.
17. Ultrahigh-Sensitive Broadband Photodetectors Based on Dielectric Shielded MoTe₂/Graphene/SnS₂ p-g-n Junctions / A. Li [и др.] // *Advanced Materials*. — 2018. — Дек. — Т. 31, № 6. — С. 1805656. — URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201805656>.

18. Indium Selenides: Structural Characteristics, Synthesis and Their Thermoelectric Performances / G. Han, Z.-G. Chen, J. Drennan, J. Zou // *Small*. — 2014. — July. — Vol. 10, no. 14. — P. 2747—2765. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.201400104>.
19. Evolution of the Electronic Band Structure and Efficient Photo-Detection in Atomic Layers of InSe / S. Lei [и др.] // *ACS Nano*. — 2014. — Т. 8, № 2. — С. 1263—1272.
20. Indium Selenide: An Insight into Electronic Band Structure and Surface Excitations / A. Politano [et al.] // *Scientific Reports*. — 2017. — June 13. — Vol. 7, no. 1. — P. 3445. — URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-017-03186-x>.
21. *Lu Y., Warner J. H.* Synthesis and Applications of Wide Bandgap 2D Layered Semiconductors Reaching the Green and Blue Wavelengths // *ACS Applied Electronic Materials*. — 2020. — July 28. — Vol. 2, no. 7. — P. 1777—1814. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaelm.0c00105>.
22. The Direct-to-Indirect Band Gap Crossover in Two-Dimensional van Der Waals Indium Selenide Crystals / G. W. Mudd [и др.] // *Scientific Reports*. — 2016. — Дек. — Т. 6, № 1. — С. 39619. — URL: <http://www.nature.com/articles/srep39619>.
23. First-Principles Investigation on Electronic Properties and Band Alignment of Group III Monochalcogenides / C. Ren [et al.] // *Scientific Reports*. — 2019. — Sept. 16. — Vol. 9, no. 1. — P. 13289. — URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-019-49890-8>.
24. *Magorrian S. J., Zólyomi V., Fal'Ko V. I.* Electronic and Optical Properties of Two-Dimensional InSe from a DFT-parametrized Tight-Binding Model // *Physical Review B*. — 2016. — Т. 94, № 24. — С. 1—20.
25. Indirect to Direct Gap Crossover in Two-Dimensional InSe Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy / M. J. Hamer [и др.] // *ACS Nano*. — 2019. — Т. 13, № 2. — С. 2136—2142. — pmid: [30676744](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30676744/).
26. Evidence of Direct Electronic Band Gap in Two-Dimensional van Der Waals Indium Selenide Crystals / H. Henck [et al.] // *Physical Review Materials*. — 2019. — Mar. 25. — Vol. 3, no. 3. — P. 034004. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.3.034004>.

27. Nanotexturing to Enhance Photoluminescent Response of Atomically Thin Indium Selenide with Highly Tunable Band Gap / M. Brotons-Gisbert [и др.] // Nano Letters. — 2016. — Т. 16, № 5. — С. 3221—3229.
28. Wafer-Scale Synthesis of High-Quality Semiconducting Two-Dimensional Layered InSe with Broadband Photoresponse / Z. Yang [и др.] // ACS Nano. — 2017. — Т. 11, № 4.
29. Two Dimensional β -InSe with Layer-Dependent Properties: Band Alignment, Work Function and Optical Properties / D. K. Sang [и др.] // Nanomaterials. — 2019. — Т. 9, № 1.
30. Van Der Waals Epitaxial Growth of Two-Dimensional Single-Crystalline GaSe Domains on Graphene / X. Li [et al.] // ACS Nano. — 2015. — Aug. 25. — Vol. 9, no. 8. — P. 8078—8088. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.5b01943>.
31. Optical Absorption Edge of a New GaSe Polytype / R. Le Toullec, M. Balkanski, J. Besson, A. Kuhn // Physics Letters A. — 1975. — Dec. — Vol. 55, no. 4. — P. 245—246. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037596017590729X>.
32. Size-Induced Effects in Gallium Selenide Electronic Structure: The Influence of Interlayer Interactions / D. V. Rybkovskiy [et al.] // Physical Review B. — 2011. — Aug. 25. — Vol. 84, no. 8. — P. 085314. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.085314>.
33. Tunable Electronic and Dielectric Behavior of GaS and GaSe Monolayers / Y. Ma [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2013. — Vol. 15, no. 19. — P. 7098. — URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cp50233c>.
34. Hybrid Functional Calculations of Electronic and Thermoelectric Properties of GaS, GaSe, and GaTe Monolayers / B. P. Bahuguna, L. K. Saini, R. O. Sharma, B. Tiwari // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2018. — Vol. 20, no. 45. — P. 28575—28582. — URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8CP04723E>.
35. *Aulich E., Brebner J. L., Mooser E.* Indirect Energy Gap in GaSe and GaS // *physica status solidi (b)*. — 1969. — Vol. 31, no. 1. — P. 129—131. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssb.19690310115>.

36. Synthesis and Photoresponse of Large GaSe Atomic Layers / S. Lei [et al.] // Nano Letters. — 2013. — June 12. — Vol. 13, no. 6. — P. 2777—2781. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl4010089>.
37. Infrared-to-Violet Tunable Optical Activity in Atomic Films of GaSe, InSe, and Their Heterostructures / D. J. Terry [и др.] // 2D Materials. — 2018. — Т. 5, № 4.
38. Red-to-Ultraviolet Emission Tuning of Two-Dimensional Gallium Sulfide/Selenide / C. S. Jung [et al.] // ACS Nano. — 2015. — Oct. 27. — Vol. 9, no. 10. — P. 9585—9593. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.5b04876>.
39. A Theoretical Study on Tuning Band Gaps of Monolayer and Bilayer SnS₂ and SnSe₂ under External Stimuli / A. Rahman, H. J. Kim, M. Noor-A-Alam, Y.-H. Shin // Current Applied Physics. — 2019. — June. — Vol. 19, no. 6. — P. 709—714. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1567173919300811>.
40. Deterministic Two-Dimensional Polymorphism Growth of Hexagonal *n*-Type SnS₂ and Orthorhombic *p*-Type SnS Crystals / J.-H. Ahn [et al.] // Nano Letters. — 2015. — June 10. — Vol. 15, no. 6. — P. 3703—3708. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.5b00079>.
41. Large-Size Growth of Ultrathin SnS₂ Nanosheets and High Performance for Phototransistors / X. Zhou [и др.] // Advanced Functional Materials. — 2016. — Т. 26, № 24. — С. 4405—4413.
42. Low-Temperature Wafer-Scale Deposition of Continuous 2D SnS₂ Films / M. Mattinen [et al.] // Small. — 2018. — May. — Vol. 14, no. 21. — P. 1800547. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.201800547>.
43. In Situ Fabrication of 2D SnS₂ Nanosheets as a New Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells / E. Zhao [et al.] // Nano Research. — 2018. — Nov. — Vol. 11, no. 11. — P. 5913—5923. — URL: <http://link.springer.com/10.1007/s12274-018-2103-z>.

44. Shape-Engineered Synthesis of Atomically Thin 1T-SnS₂ Catalyzed by Potassium Halides / G. Shao [et al.] // ACS Nano. — 2019. — July 23. — Vol. 13, no. 7. — P. 8265—8274. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.9b03648>.
45. Freestanding Tin Disulfide Single-Layers Realizing Efficient Visible-Light Water Splitting / Y. Sun [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. — 2012. — Aug. 27. — Vol. 51, no. 35. — P. 8727—8731. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201204675>.
46. Synthesis of Large-Scale Atomic-Layer SnS₂ through Chemical Vapor Deposition / G. Ye [и др.] // Nano Research. — 2017. — Т. 10, № 7. — С. 2386—2394.
47. Structural and Electrical Properties of SnS₂ Thin Films / A. Voznyi [et al.] // Materials Chemistry and Physics. — 2016. — Apr. — Vol. 173. — P. 52—61. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058416300360>.
48. Absorption Edge of SnS₂ Polytypes / R. Bacewicz, B. Pałosz, W. Pałosz, S. Gierlotka // Solid State Communications. — 1985. — Apr. — Vol. 54, no. 3. — P. 283—285. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0038109885910853>.
49. Exfoliation of Large-Area Transition Metal Chalcogenide Single Layers / G. Z. Magda [et al.] // Scientific Reports. — 2015. — Oct. 7. — Vol. 5, no. 1. — P. 14714. — URL: <https://www.nature.com/articles/srep14714>.
50. Nanomechanical Cleavage of Molybdenum Disulphide Atomic Layers / D.-M. Tang [et al.] // Nature Communications. — 2014. — Apr. 3. — Vol. 5, no. 1. — P. 3631. — URL: <https://www.nature.com/articles/ncomms4631>.
51. Evaporative Thinning: A Facile Synthesis Method for High Quality Ultrathin Layers of 2D Crystals / Y.-K. Huang [et al.] // ACS Nano. — 2014. — Oct. 28. — Vol. 8, no. 10. — P. 10851—10857. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn504664p>.
52. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials / J. N. Coleman [et al.] // Science. — 2011. — Feb. 4. — Vol. 331, no. 6017. — P. 568—571. — URL: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1194975>.

53. Large-Scale Exfoliation of Inorganic Layered Compounds in Aqueous Surfactant Solutions / R. J. Smith [et al.] // *Advanced Materials*. — 2011. — Sept. 8. — Vol. 23, no. 34. — P. 3944—3948. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201102584>.
54. Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS₂ / G. Eda [et al.] // *Nano Letters*. — 2011. — Dec. 14. — Vol. 11, no. 12. — P. 5111—5116. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl201874w>.
55. An Effective Method for the Fabrication of Few-Layer-Thick Inorganic Nanosheets / Z. Zeng [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2012. — Sept. 3. — Vol. 51, no. 36. — P. 9052—9056. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201204208>.
56. Large-Area Atomically Thin MoS₂ Nanosheets Prepared Using Electrochemical Exfoliation / N. Liu [et al.] // *ACS Nano*. — 2014. — July 22. — Vol. 8, no. 7. — P. 6902—6910. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn5016242>.
57. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils / X. Li [et al.] // *Science*. — 2009. — June 5. — Vol. 324, no. 5932. — P. 1312—1314. — URL: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1171245>.
58. Layer-Number Dependent and Structural Defect Related Optical Properties of InSe / T. Zheng [и др.] // *RSC Advances*. — 2017. — T. 7, № 87. — C. 54964—54968.
59. Point Defects in Two-Dimensional Indium Selenide as Tunable Single-Photon Sources / M. Salomone, M. Re Fiorentin, G. Cicero, F. Risplendi // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2021. — Nov. 18. — Vol. 12, no. 45. — P. 10947—10952. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcclett.1c02912>.
60. Photoluminescence of Two-Dimensional GaTe and GaSe Films / O. Del Pozo-Zamudio [и др.] // *2D Materials*. — 2015. — T. 2, № 3.

61. Excited-State Radiative Lifetimes in Self-Assembled Quantum Dots Obtained from State-Filling Spectroscopy / S. Raymond, X. Guo, J. L. Merz, S. Fafard // *Physical Review B*. — 1999. — Mar. 15. — Vol. 59, no. 11. — P. 7624—7631. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.7624>.
62. *Taylor R. A., Rayn J. F.* Time-Resolved Exciton Photoluminescence in GaSe and GaTe // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. — 1987. — 30 дек. — Т. 20, № 36. — С. 6175—6187. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/20/36/018>.
63. Single-Photon Emitters in GaSe / P. Tonndorf [и др.] // *2D Materials*. — 2017. — 2 февр. — Т. 4, № 2. — С. 021010. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/aa525b>.
64. Defects Activated Photoluminescence in Two-Dimensional Semiconductors: Interplay between Bound, Charged, and Free Excitons / S. Tongay [и др.] // *Scientific Reports*. — 2013. — Дек. — Т. 3, № 1. — С. 1—5. — URL: <http://www.nature.com/articles/srep02657>.
65. Two-Dimensional Metal-Chalcogenide Films in Tunable Optical Microcavities / S. Schwarz [et al.] // *Nano Letters*. — 2014. — Dec. 10. — Vol. 14, no. 12. — P. 7003—7008. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl503312x>.
66. Free and Bound Excitonic Effects in Al_{0.5}Ga_{0.5}N/Al_{0.35}Ga_{0.65}N MQWs with Different Si-doping Levels in the Well Layers / C. He [et al.] // *Scientific Reports*. — 2015. — Aug. 12. — Vol. 5, no. 1. — P. 13046. — URL: <https://www.nature.com/articles/srep13046>.
67. *Kim J. C., Wake D. R., Wolfe J. P.* Thermodynamics of Biexcitons in a GaAs Quantum Well // *Physical Review B*. — 1994. — Nov. 15. — Vol. 50, no. 20. — P. 15099—15107. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.15099>.
68. Selenium Precipitation in ZnSe Crystals Grown by Physical Vapor Transport / K.-T. Chen [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 1995. — Feb. — Vol. 147, no. 3/4. — P. 292—296. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022024894007330>.

69. Temperature-Dependent Photoluminescence Emission from Unstrained and Strained GaSe Nanosheets / D. Zhang, T. Jia, R. Dong, D. Chen // *Materials*. — 2017. — Nov. 8. — Vol. 10, no. 11. — P. 1282. — URL: <http://www.mdpi.com/1996-1944/10/11/1282>.
70. Simultaneous Large Continuous Band Gap Tunability and Photoluminescence Enhancement in GaSe Nanosheets via Elastic Strain Engineering / Y. Wu [et al.] // *Nano Energy*. — 2017. — Feb. — Vol. 32. — P. 157—164. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285516305973>.
71. Raman Scattering and Exciton Photoluminescence in Few-Layer GaSe: Thickness- and Temperature-Dependent Behaviors / M. Usman [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2022. — June 30. — Vol. 126, no. 25. — P. 10459—10468. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.2c02127>.
72. Luminescence of Defects in the Structural Transformation of Layered Tin Dichalcogenides / P. Sutter [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2017. — Dec. 25. — Vol. 111, no. 26. — P. 262102. — URL: <https://pubs.aip.org/apl/article/111/26/262102/34175/Luminescence-of-defects-in-the-structural>.
73. Electronic and Optical Properties of Single Crystal SnS₂: An Earth-Abundant Disulfide Photocatalyst / L. A. Burton [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2016. — Vol. 4, no. 4. — P. 1312—1318. — URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA08214E>.
74. *Gonzalez J. M., Oleynik I. I.* Layer-Dependent Properties of SnS₂ and SnSe₂ Two-Dimensional Materials // *Physical Review B*. — 2016. — Sept. 29. — Vol. 94, no. 12. — P. 125443. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.125443>.
75. Electron-Beam Induced Transformations of Layered Tin Dichalcogenides / E. Sutter [et al.] // *Nano Letters*. — 2016. — July 13. — Vol. 16, no. 7. — P. 4410—4416. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.6b01541>.
76. Structural, Optical and Photocatalytic Properties of Ce-doped SnS₂ Nanoflakes / G. Kiruthigaa [et al.] // *Solid State Sciences*. — 2015. — June. — Vol. 44. — P. 32—38. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1293255815000916>.

77. PHOTOLUMINESCENCE ANALYSIS OF CHEMICAL BATH DEPOSITED CADMIUM SULPHIDE THIN FILMS. / S. Prabakar [и др.] // Chalcogenide Letters. — 2009. — Т. 6, № 7.
78. Growth and Characterization of Tin Disulfide (SnS₂) Thin Film Deposited by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Technique / N. Deshpande [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2007. — June. — Vol. 436, no. 1/2. — P. 421—426. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838806022444>.
79. Magnetic and Optical Properties of Two-Dimensional SnS₂ Nanosheets Doped with Ho Ions / Q. Zhao [et al.] // Applied Surface Science. — 2019. — July. — Vol. 481. — P. 1370—1376. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433219308785>.
80. Synthesis and Spectroscopic Analysis of Undoped and Zn Doped SnS₂ Nanostructure by Solid State Reaction Method / G. Kiruthigaa [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. — 2014. — Oct. — Vol. 26. — P. 533—539. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800114003060>.
81. Visible Light Irradiated Photocatalytic and Magnetic Properties of Fe-doped SnS₂ Nanopowders / J. Srivind [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2018. — June. — Vol. 29, no. 11. — P. 9016—9024. — URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-018-8926-2>.
82. Spectroscopic, Magnetic and Antibacterial Properties of Sr-doped SnS₂ Nanopowders / D. Prabha [et al.] // Optik. — 2017. — Aug. — Vol. 142. — P. 301—310. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030402617306824>.
83. Enhanced Room-Temperature NH₃ Gas Sensing by 2D SnS₂ with Sulfur Vacancies Synthesized by Chemical Exfoliation / Z. Qin [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2018. — June. — Vol. 262. — P. 771—779. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400518303368>.
84. Physisorption-Based Charge Transfer in Two-Dimensional SnS₂ for Selective and Reversible NO₂ Gas Sensing / J. Z. Ou [et al.] // ACS Nano. — 2015. — Oct. 27. — Vol. 9, no. 10. — P. 10313—10323. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.5b04343>.

85. Luminescence Studies of CdS Spherical Particles via Hydrothermal Synthesis / G. Q. Xu [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2000. — June. — Vol. 61, no. 6. — P. 829—836. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369799004035>.
86. Fabrication and Photoluminescence Properties of Large-Scale Hierarchical CdS Dendrites / Q. Pan [et al.] // Materials Letters. — 2007. — Oct. — Vol. 61, no. 26. — P. 4773—4776. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X07002728>.
87. Effects of Lower Symmetry and Dimensionality on Raman Spectra in Two-Dimensional WSe₂ / X. Luo [и др.] // Physical Review B. — 2013. — Ноябрь. — Т. 88, № 19. — С. 195313. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.195313>.
88. Excited Excitonic States in 1L, 2L, 3L, and Bulk WSe₂ Observed by Resonant Raman Spectroscopy / E. del Corro [и др.] // ACS Nano. — 2014. — Сентябрь. — Т. 8, № 9. — С. 9629—9635. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nm504088g>.
89. Origin of Indirect Optical Transitions in Few-Layer MoS₂, WS₂, and WSe₂ / W. Zhao [и др.] // Nano Letters. — 2013. — Т. 13, № 11. — С. 5627—5634. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl403270k>.
90. Valley Dynamics Probed through Charged and Neutral Exciton Emission in Monolayer WSe₂ / G. Wang [и др.] // Physical Review B. — 2014. — Август. — Т. 90, № 7. — С. 075413. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.075413>.
91. Electron Diffraction Study of Melt-Grown InSe Crystals / C. De Blasi, D. Manno, S. Mongelli, A. Rizzo // Il Nuovo Cimento D. — 1986. — Т. 7, № 6. — С. 795—806.
92. *Imai K.* Excitonic Photoluminescence Properties of InSe // Journal of Luminescence. — 1989. — Т. 43, № 2. — С. 121—124.
93. *Godzaev M. O., Sernelius B. E.* Electron-Hole Liquid in Layered InSe: Comparison of Two- and Three-Dimensional Excitonic States // Physical Review B. — 1986. — Июнь. — Т. 33, № 12. — С. 8568—8581. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8568>.

94. Shallow-Donor Impurities in Indium Selenide Investigated by Means of Far-Infrared Spectroscopy / J. Martinez-Pastor, A. Segura, C. Julien, A. Chevy // Physical Review B. — 1992. — T. 46, № 8. — C. 4607—4616.
95. Thickness-Dependent Transition of the Valence Band Shape from Parabolic to Mexican-hat-like in the MBE Grown InSe Ultrathin Films / I. A. Kibirev, A. V. Matetskiy, A. V. Zotov, A. A. Saranin // Applied Physics Letters. — 2018. — May 7. — Vol. 112, no. 19. — P. 191602. — URL: <https://pubs.aip.org/apl/article/112/19/191602/35440/Thickness-dependent-transition-of-the-valence-band>.
96. *Rybkovskiy D. V., Osadchy A. V., Obraztsova E. D.* Transition from Parabolic to Ring-Shaped Valence Band Maximum in Few-Layer GaS, GaSe, and InSe // Physical Review B. — 2014. — Dec. 1. — Vol. 90, no. 23. — P. 235302. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.235302>.
97. Visible Photoluminescence from Biexcitons in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Quantum Wells / T. Steiner [et al.] // Solid State Communications. — 1994. — Feb. — Vol. 89, no. 5. — P. 429—432. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0038109894902062>.
98. Observation of the Electron-Hole Liquid in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ Quantum Wells by Steady-State and Time-Resolved Photoluminescence Measurements / V. S. Bagaev [et al.] // Physical Review B. — 2010. — Sept. 20. — Vol. 82, no. 11. — P. 115313. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.115313>.
99. *Kuroda N., Munakata I., Nishina Y.* Exciton Transitions from Spin-Orbit Split off Valence Bands in Layer Compound InSe // Solid State Communications. — 1980. — Feb. — Vol. 33, no. 6. — P. 687—691. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/003810988090753X>.
100. Crystal Quality of Two-Dimensional Gallium Telluride and Gallium Selenide Using Raman Fingerprint / J. Susoma [et al.] // AIP Advances. — 2017. — Jan. 1. — Vol. 7, no. 1. — P. 015014. — URL: <https://pubs.aip.org/adv/article/7/1/015014/240264/Crystal-quality-of-two-dimensional-gallium>.
101. Formation and Healing of Defects in Atomically Thin GaSe and InSe / D. G. Hopkinson [и др.] // ACS Nano. — 2019. — T. 13, № 5. — C. 5112—5123. — pmid: [30946569](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30946569/).

102. Emission of free and bound excitons in layered gase crystals / Yu. P. Gnatenko, Z. D. Kovalyuk, P. A. Skubenko, Yu. I. Zhirko // *physica status solidi (b)*. — 1983. — May 1. — Vol. 117, no. 1. — P. 283—287. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssb.2221170131>.
103. Visible Luminescence Enhancement Methods in SiGe/Si Heterostructures / S. N. Nikolaev, V. S. Krivobok, V. S. Bagaev, E. E. Onishchenko // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. — 2017. — Dec. — Vol. 44, no. 12. — P. 371—373. — URL: <http://link.springer.com/10.3103/S1068335617120077>.
104. Determination of Valence-Band Offset at Cubic CdSe/ZnTe Type-II Heterojunctions: A Combined Experimental and Theoretical Approach / D. Mourad [et al.] // *Physical Review B*. — 2012. — Nov. 8. — Vol. 86, no. 19. — P. 195308. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.195308>.
105. Band Offset in (Ga, In)As/Ga(As, Sb) Heterostructures / S. Gies [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2016. — Nov. 28. — Vol. 120, no. 20. — P. 204303. — URL: <https://pubs.aip.org/jap/article/120/20/204303/918157/Band-offset-in-Ga-In-As-Ga-As-Sb-heterostructures> (visited on 09/29/2023).
106. Atomic and Electronic Structure Transformations in SnS₂ at High Pressures: A Joint Single Crystal X-ray Diffraction and DFT Study / M. Ø. Filseth [et al.] // *Dalton Transactions*. — 2016. — Vol. 45, no. 9. — P. 3798—3805. — URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5DT04532K>.
107. Resonant Raman Scattering Studies of SnS₂ Crystals / C. Julien [et al.] // *Materials Science and Engineering: B*. — 1994. — Apr. — Vol. 23, no. 2. — P. 98—104. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0921510794903417>.
108. *Sriv T., Kim K., Cheong H.* Low-Frequency Raman Spectroscopy of Few-Layer 2H-SnS₂ // *Scientific Reports*. — 2018. — July 5. — Vol. 8, no. 1. — P. 10194. — URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-018-28569-6>.
109. First-Principles Theory of the Luminescence Lineshape for the Triplet Transition in Diamond NV Centres / A. Alkauskas, B. B. Buckley, D. D. Awschalom, C. G. Van De Walle // *New Journal of Physics*. —

2014. — 17 июля. — Т. 16, № 7. — С. 073026. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/16/7/073026>.
110. Low-Temperature Photoluminescence Study of SnV Centers in HPHT Diamond / A. A. Razgulov, S. G. Lyapin, A. P. Novikov, E. A. Ekimov // Diamond and Related Materials. — 2021. — Июнь. — Т. 116. — С. 108379.
111. Lattice Dynamics of the Tin Sulphides SnS₂, SnS and Sn₂S₃: Vibrational Spectra and Thermal Transport / J. M. Skelton [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2017. — Vol. 19, no. 19. — P. 12452—12465. — URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7CP01680H>.
112. Diamond Crystallization from a Sulfur - Carbon System at HPHT Conditions / Y. N. Palyanov [и др.] // Crystal Growth and Design. — 2009. — Июнь. — Т. 9, № 6. — С. 2922—2926. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cg900265c>.
113. Preparation of Diamond in the Graphite-M (M = Sn, Pb) Binary Systems: Synthesis and Structural Defects / E. A. Ekimov [и др.] // Inorganic Materials. — 2021. — Дек. — Т. 57, № 12. — С. 1234—1241. — URL: <https://link.springer.com/10.1134/S0020168521120062>.

Список рисунков

- 1.1 Зонная структура γ -InSe одного, пяти и десяти слоев [22]. 14
- 1.2 Зависимость расчетной запрещенной зоны в Γ точке от количества слоев γ -InSe [24]. 14
- 1.3 Дисперсия валентной зоны γ -InSe [25]. Измерение μ ARPES структуры валентной зоны механически расслоенного однослойного (а) и объемного (г) InSe вдоль направлений высокой симметрии. Зонная структура DFT наложена белыми (черными) пунктирными линиями для валентной зоны (зоны проводимости). Оптические переходы, соответствующие экситону А (В), отмечены красным (синим). Также показан спектр фотолюминесценции монослоя (b) и зависимость энергий оптических переходов в ФЛ от количества слоев (d). 15
- 1.4 Определение запрещенной зоны объемного γ -InSe с помощью двухфотонной фотоэмиссионной спектроскопии [26]. 16
- 1.5 Определение запрещенной зоны с помощью фотолюминесценции в ϵ -InSe в зависимости от толщины образца [28]. 17
- 1.6 Зонная структура β -InSe в зависимости от количества слоев, рассчитанная при помощи функционала HSE06 [29]. 17
- 1.7 Сплошная кривая – показатель поглощения δ -GaSe при 300 К, штриховая - ϵ -GaSe [31]. Стрелками указаны положения первого экситонного максимума для ϵ -, δ -, β - политипов. 19
- 1.8 Зонные структуры GaSe от объемного (а) до четырехслойного (b), двухслойного (с) и монослойного (d) [33]. Горизонтальные пунктирные красные линии обозначают уровень Ферми. Оранжевые сплошные стрелки указывают на переход с самой низкой энергией, а сплошные синие стрелки указывают на прямой переход с самой низкой энергией. 19
- 1.9 Спектр катодолюминесценции монослойной и многослойной области GaSe с соответствующими изображениями катодолюминесценции [38]. На вставке фотография свечения монослоя в синем цвете. 20
- 1.10 Зонная структура для (а) монослоя, (b) бислоя и (с) объемного SnS₂ [39]. E_F – энергия Ферми. 21

- 1.11 Изменение запрещенной зоны монослоев SnS_2 с помощью (a) оптического поглощения [45], (b) фототока [46], (c) фотолюминесценции [44]. 22
- 1.12 Схема микромеханического метода расщепления (метод скотча) для получения структур с низким количеством слоев. Клейкая лента (сверху) используется для отделения нескольких верхних слоев от объемного кристалла. Внизу слева – лента со снятыми чешуйками затем прижимается к выбранной подложке. Справа внизу – некоторые чешуйки остаются на подложке после удаления ленты . . . 24
- 1.13 Спектры ФЛ исходного и облученного электронным пучком объемного (a) и 4-слойного образца InSe (d) [58]. Спектры ФЛ (4 К) облученного электронным пучком объемного (b) и 4-слойного InSe (e) в зависимости от мощности возбуждения. Интенсивность ФЛ в зависимости от мощности возбуждающего экситона и связанного экситона объемного (c) и 4-слойного InSe (f), подогнанная по степенному закону: $I \propto P^\alpha$ 29
- 1.14 Спектры низкотемпературной (10 К) ФЛ пленок GaSe различной толщины [60]. 31
- 1.15 Измерение фотолюминесценции (ФЛ) в зависимости от мощности [63]. Спектры ФЛ одиночного эмиттера с двумя эмиссионными линиями LX и LXX и связанного экситона GaSe (X) при разных мощностях возбуждения. Дополнительные линии X1, X2 и X3, появляющиеся при более высоких мощностях возбуждения, могут быть связаны с тем же или вторым излучателем. 34
- 1.16 (a) трехмерное АСМ-изображение GaSe структур складки GaSe .
(b) Спектры ФЛ, измеренные при 100 К [69]. 35
- 1.17 Температурно-зависимые спектры МФЛ десятислойной чешуйки GaSe , возбужденные на длине волны 532 нм и аппроксимированные шестью функциями Лоренца, связанными с излучением экситонов X1, X2 и XB, и автолокализованных экситонов на дефектных уровнях в валентной зоне [71]. 36

- 1.18 (a) Спектр КЛ, измеренный на толстом SnS_2 после минимального воздействия электронов с энергией 200 кэВ. (b) Спектр КЛ толстого SnS_2 после более длительного воздействия высокоэнергетических электронов, вызывающих потерю серы. Спектры получены при 110 К (b) и комнатной температуре (a). (c) зонная структура SnS_2 рассчитанная с помощью HSE(0.22)-D2 при $T = 0$. Стрелки обозначают прямую и непрямую запрещенную зону. Нуль энергии устанавливается на максимуме валентной зоны (VB). 39
- 1.19 Излучательные переходы в дефектном SnS_2 . (a) Расчетные энергии рекомбинации для различных переходов: (i) из уровня дефекта V_S в валентную зону (VB); (ii) экситон, связанный с нейтральным V_S^0 ; (iii) экситон, связанный с заряженным V_S^{+1} ; (iv) из уровня дефекта Cl_S в VB. Релаксированные структуры (b) V_S^0 ; (c) V_S^{+1} ; (d) $V_S +$ экситон. Парциальная плотность заряда дефектных состояний (e) экситона $V_S + exc$; (f) дефектное состояние Cl_S 40
- 1.20 Спектр ФЛ объемного кристалла и отщепленной пленки SnS_2 [83]. 41
- 2.1 Схематическое представление установки картирования МКФЛ 43
- 2.2 Слева – модифицированный металлографический микроскоп ЛОМО БИОЛАМ М-1, справа – медный столик для образца и штамп полидиметилсилоксана, закрепленный на предметном стекле. 45
- 2.3 Пленка MoS_2 толщиной 3 монослоя расположенная на наноструктурированной (SERS) подложке (слева). Группа атомарно тонких пленок MoS_2 расположенных на SERS подложке (справа). 46
- 2.4 Изображение ван-дер-ваальсовой гетероструктуры образованной тонкой пленкой InSe расположенной на монослое MoS_2 методом сухого переноса. 47

- 2.5 Получение латерально больших монослоев слоистых полупроводников: а) объемный кристалл наносится на скотч, напыляется золото и приводится в контакт с терморазъемной лентой; б) терморазъемная лента удаляется вместе с золотой пленкой и верхним слоем объемного кристалла; в) терморазъемная лента с монослоем переносится на целевую подложку; г) терморазъемная лента удаляется при помощи нагрева до 90 °С на термостолу; д) золотая пленка травливается в растворе KI/I₂; е) на последнем этапе происходит финальная очистка подложки с монослоем. 49
- 2.6 а) Изображение монослоя WSe₂ в оптический микроскоп, на вставке АСМ профиль границы монослоя; б) спектр комбинационного рассеяния света при длине волны возбуждения 532 нм; в) спектр фотолюминесценции при комнатной температуре. 50
- 2.7 Спектры низкотемпературной (5 К) фотолюминесценции монослоя WSe₂, полученного при помощи липкой ленты (blue tape) и золота (Au-assisted). Красный и оранжевый графики соответствуют пленке после отжига. 51
- 2.8 а) изображение монослоя WSe₂, полученного при помощи золота и б) пространственная карта фотолюминесценции с энергией фотонов 1,688 эВ. 52
- 2.9 Гистограмма распределения степени (P) и угла (α) поляризации ФЛ на энергии кванта света 1,675 эВ монослоя WSe₂ при плотности лазерного возбуждения 2 Вт/см². 52
- 2.10 а) Спектры низкотемпературной фотолюминесценции монослоя WSe₂ до (светло-красные) и после (темно-синие) отжига; б) спектры отражения до и после отжига; в) степень линейной поляризации излучения фотолюминесценции после отжига 53

- 3.1 (А) Типичный вид зависимости спектров фотолюминесценции объемного β -InSe вблизи края фундаментального поглощения от температуры. (В) Температурная зависимость для узкой области из (А), расположенной вблизи дна экситонной зоны. Спектры, записанные при температуре большей 5 К сдвинуты в коротковолновую область на соответствующую величину температурного сдвига запрещенной зоны. Плотность мощности возбуждения - 10 мВт/см². 56
- 3.2 (А) Спектры низкотемпературной (5 К) микрофотолюминесценции, записанные для пленки InSe толщиной 33 нм вдали от ее границ (А) и вблизи границы (В) при плотностях возбуждения 0.04–10 кВт/см² (снизу вверх, логарифмический шаг ~ 2). (С) Фотография пленки InSe на Si/SiO₂ подложке с обозначением области из которой были получены спектры на рис. 3.2В. (D) Спектры низкотемпературной (5 К) фотолюминесценции объемного InSe из которого была получена чешуйка. Шкалы на рис. 3.2(А, В) и (D) совмещены. 58
- 3.3 Изменение спектров низкотемпературной (5 К) микрофотолюминесценции при сканировании вдоль чешуйки при плотности возбуждения 0.04 кВт/см² (сверху) и 10 кВт/см² (снизу). Пространственная область сканирования обозначена на вставке белыми кружками. 60
- 3.4 Спектры низкотемпературной (5 К) микрофотолюминесценции, записанные для пленок InSe толщиной 10 нм при плотностях возбуждения 0.06 кВт/см², 0.6 кВт/см² и 6.0 кВт/см² (снизу вверх). На вставке: фотография пленки InSe на Si/SiO₂ подложке. 62
- 3.5 Спектры низкотемпературной (5 К) микрофотолюминесценции, записанные на границе пленки InSe толщиной 2–5 нм (4ML) при плотностях возбуждения 8 кВт/см² (чёрная кривая) и 80 кВт/см² (синяя кривая). Чёрная кривая увеличена в три раза. Красные линии – результат сглаживания кривых. Фотография пленки InSe на Si/SiO₂ подложке приведена на вставке. 63

- 3.6 Спектры низкотемпературной (5 К) микрофотолюминесценции, записанные для различных чешуек InSe толщиной несколько нанометров (4ML) при плотностях возбуждения 8 кВт/см² (чёрная кривая) и 80 кВт/см² (синяя кривая). Чёрная кривая увеличена в три раза. Красные линии – результат сглаживания кривых. Фотография чешуек InSe на Si/SiO₂ подложке с указанием областей из которых производилась запись спектров приведена на вставке. 64
- 3.7 (а) Спектральное положение доминирующей полосы ФЛ в зависимости от толщины слоя InSe (черный квадраты), оцененное спектральное положение линии В, полученное с использованием модели эффективной массы (черная кривая), и спектральное положение линии излучения свободного экситона, предсказанное моделью эффективной массы (синяя кривая) и измеренное в пленке InSe толщиной 23 нм (синий прямоугольник). Красная линия — результаты ab-initio расчетов. Размер полос погрешностей определяется сдвигом линии, который может быть вызван изменением плотности возбуждения, а также неоднородностью анализируемой области на поверхность образца. (b) Схема механизма образования дефектов. (c) Зонная диаграмма, соответствующая панели (b). (d) Схема изгиба зоны вблизи дефекта при фотовозбуждении. 66
- 3.8 Спектры ИК (а) и видимой (b) фотолюминесценции объемного InSe (bulk 1, bulk при непрерывном возбуждении лазером с длиной волны 790 нм (сплошные кривые) и 450 нм (штрих). Плотность мощности лазерного излучения составляла 2 Вт/см². 68
- 3.9 (а) – Зависимость интенсивности ИК-люминесценции в области экситонного излучения и К-линии (1.32 эВ) от плотности мощности возбуждения. (b) – Зависимость интенсивности излучения InSe в видимой области спектра в точках bulk 1 (+) и bulk 2 (×) и вблизи К-полосы излучения в ИК-области (те же символы в кружках) от плотности мощности возбуждения. Сплошные наклонные линии соответствуют линейной зависимости $I \sim P$, а штриховые — степенной зависимости $I \sim P^{1.5}$ 69

- 3.10 (a) – Температурная зависимость видимого излучения β -InSe при плотности мощности 40 Вт/см^2 в диапазоне температур 5–70 К. Точками показаны экспериментальные данные, линии – результат интерполяции экспериментальных точек. Зависимость спектрального положения максимума этой полосы (b) и ее интегральной интенсивности (c) от температуры и обратной температуры соответственно. По спаду интенсивности с ростом температуры определена энергия связи, равная $19 \pm 2 \text{ мэВ}$ 70
- 3.11 Спектры ИК (a) и видимой (b) фотолюминесценции чешуек InSe толщиной 70 нм (flake 1) и 25 нм (flake 2) при непрерывном возбуждении лазером с длиной волны 790 нм с плотностью мощности 40 кВт/см^2 . На вставках рис. (a) приведены оптические изображения чешуек (flake 1) и (flake 2), полученные в отраженном свете. Для сравнения приведены спектры объемного материала в тех же спектральных диапазонах при плотности возбуждения 2 Вт/см^2 . Все спектры приведены к единице облученности образца и отражают эффективность преобразования падающего света в люминесценцию 72
- 4.1 а). Изображение образца, полученное с помощью АСМ. б). Профиль высоты дефектов, соответствующие черным полоскам 1-4 на панели а). с). Спектры комбинационного рассеяния света для объемного образца (чёрная кривая) и для чешуйки (красная кривая). 76
- 4.2 Спектры низкотемпературной (5 К) ФЛ GaSe. Верхние кривые (bulk) — излучение объемного образца в разных точках, средние (film) — плёнка толщиной 100 мкм, нижние (flake) — спектры излучения различных точек чешуйки толщиной $\sim 150 \text{ нм}$ и усредненный спектр всей чешуйки (верхняя кривая в группе) 77

- 4.3 Спектры ФЛ чешуйки GaSe толщиной ~ 150 нм в зависимости от мощности возбуждающего лазерного излучения, приведенные к единице плотности мощности возбуждения при температуре 12 К. Максимальная плотность мощности возбуждения $P_0 = 35$ кВт/см². Тонкая черная кривая отображает спектр излучения объемного GaSe. б) Зависимость интегральной интенсивности основной полосы от плотности мощности возбуждающего излучения. в). Фрагмент спектра 2Eg-фотолюминесценции. Чёрная кривая – усреднённый сигнал 2Eg-фотолюминесценции. 78
- 4.4 а)-с) схема образования структурного дефекта в слоистом образце при изгибной деформации. d) Зонная схема, соответствующая панели с). е) Схема изгиба зон вблизи дефекта в условиях фотовозбуждения. Синим пунктиром показаны квазиуровни Ферми. 80
- 5.1 Изображения образца, синтезированного после охлаждения от температуры 1550 °С в оптическом микроскопе. Самый крупный кристалл, видимый на изображении, имеет размер около 150 × 200 мкм. Размер анализируемой области на изображениях $\sim 1.5 \times 1$ мм. 83
- 5.2 Изображение фрагмента синтезированного образца полученное СЭМ (а) и характерный энергодисперсионный рентгеновский спектр из указанного участка (б). 84
- 5.3 Рентгеновская дифрактограмма синтезированного порошка SnS₂ с обозначением основных рефлексов. Синими и Красными стрелками помечены рефлексы алмаза и графита, соответственно. На вставке приведена кристаллическая структура 2H политипа SnS₂. 85
- 5.4 Спектр КРС для синтезированного порошка. E_g, A_{1g} – пики, соответствующие процессам рассеяния 1-го порядка в SnS₂, D – основной пик КРС алмазной фазы. На вставке приведен фрагмент спектра КРС записанный при температуре 5 К. 86
- 5.5 Спектры КРС пленки В SnS₂ (вверху), пленки А (в центре) и самой подложки Si/SiO₂ (внизу). 87

- 5.6 Примеры пленок, полученных механическим слоением из синтезированных кристаллов SnS_2 . А,В) морфология поверхности, полученная с помощью АСМ. С) Профили толщины для чешуйки на рис. 5.6А (flake А) и нижней чешуйки на рис. 5.6В (flake В). Направления вдоль которых был получен профиль помечены белыми линиями на рис. 5.6А,В. D) спектры КРС для flake А (снизу) и flake В (сверху). “subst” – обозначает пики КРС Si/SiO₂ подложки. 88
- 5.7 Чешуйка, полученная механическим расслоением синтезированных кристаллов SnS_2 на стеклянную подложку. (а) Морфология поверхности АСМ. (b) Профиль толщины пленки (соответствующее направление отмечено белой линией на рисунке (а)). (с) Спектры КРС тонкой пленки SnS_2 (вверху) и подложки (внизу). 88
- 5.8 Спектры люминесценции исходного порошка (нижняя кривая), экстрагированной из него алмазной фазы (средняя кривая) и чешуйки SnS_2 , полученной механическим слоением из крупного микрокристалла SnS_2 , выбранного из синтезированного порошка. Температура 5 К. Длина волны возбуждающего излучения – 532 нм. 89
- 5.9 Фрагмент низкотемпературных (5 К) спектров люминесценции алмазной фазы, выделенной из синтезированного порошка. 90
- 5.10 Спектры низкотемпературной (5 К) МФЛ чешуйки SnS_2 в ближнем ИК диапазоне. На вставке приведен фрагмент спектра включающий бесфонный переход (ZPL) и фонные повторения (P_i), соответствующие процессам, при которых испускается один фон. В нижней части вставки приведена плотность фонных состояний 2H- SnS_2 . Энергия отсчитывается от максимума бесфонного перехода. 91
- 5.11 Фрагменты спектров низкотемпературной (5 К) люминесценции пленок SnS_2 . Кривая 1 соответствует чешуйке, полученной из кристалла, выращенного после гомогенизации при 1550 °С. Кривые 2, 3 соответствуют чешуйкам, полученным из кристаллов, синтезированных после гомогенизации при 1250 °С. Спектры получены при одинаковых условиях в одном эксперименте. 93

- 5.12 Фрагменты спектров люминесценции при 5 К для пленок SnS₂, полученных из кристалла синтезированного после гомогенизации при 1550 °С. Кривая 1 соответствует лучшей чешуйке, описанной в главе 5.2. Кривые 2, 3 соответствуют случайным пленкам, взятым из того же процесса роста. 94
- 5.13 Фрагменты спектров люминесценции при 5 К для исходного порошка (кривая 1), объемных кристаллов SnS₂ (кривые 2,3) и пленок SnS₂ (кривая 4). Материалы получены при температуре 1550 °С. 95
- 5.14 Фрагменты спектров люминесценции при 5 К для порошка SnS₂, синтезированного после гомогенизации при 1550 °С. Верхняя кривая соответствует возбуждению с энергией кванта, значительно превышающей значение запрещенной зоны SnS₂ (2.63 эВ). Нижняя кривая соответствует той же области порошка, но возбужденной ИК-излучением (~ 1.5 эВ). 96

Список таблиц

1	Результаты DFT расчетов для вакансий и примесей замещения в монослое InSe [59].	30
2	ИСП-МС (Sn) и элементный анализ (C, N, S) синтезированного образца.	84
3	Спектральное положение и интерпретация пиков, представленных на вставке рис. 32	92