

МЕХАНИЗМЫ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В ПЛЕНКАХ GaSe, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ МЕХАНИЧЕСКОГО СЛОЕНИЯ

С. Н. Николаев, Д. А. Литвинов, И. И. Минаев,
М. А. Чернопицкий, С. И. Ченцов

Исследована низкотемпературная (5 K) люминесценция пленок GaSe, полученных с помощью механического слоения объемного кристалла GaSe. Показано, что в отличие от исходного GaSe, в спектрах люминесценции таких пленок доминируют интенсивные полосы люминесценции, спектральное положение которых смещено на 60–80 мэВ по отношению к краю фундаментального поглощения GaSe. Увеличение плотности мощности возбуждения приводит к сверхлинейному росту интенсивности обнаруженных полос, который сопровождается появлением антистоксовой люминесценции с энергией квантов ~ 4 эВ. Обнаруженные полосы люминесценции отождествлены с излучением электронно-дырочной плазмы, локализованной вблизи планарных дефектов, которые вызваны нарушением взаимного положения монослоев GaSe при его механическом слоении.

Ключевые слова: халькогенид галлия, фотолюминесценция, структурные дефекты, слоистые материалы.

Введение. Селенид галлия (GaSe) относится к группе халькогенидов галлия, которые кристаллизуются в слоистой структуре с сильными ковалентными (частично ионными) внутрислойными связями и слабыми, преобладающими ван-дер-ваальсовыми межслойными связями. “Монослой” GaSe состоит из четырех атомных слоев с двумя слоями атомов Ga, окруженными двумя слоями атомов халькогена (Se-Ga-Ga-Se). Объемный селенид галлия – хорошо известный материал для нелинейной оптики, так как имеет

высокие коэффициент нелинейности и порог повреждения [1]. Для него продемонстрирована эффективная генерация второй гармоники [2, 3] и терагерцового излучения [4]. Малослойный или атомарно тонкий GaSe перспективен для создания электрооптических устройств, таких как транзисторы [5, 6] и фотоприемники [7, 8].

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 [9] и/или внедрения межслоевых дефектов различного типа [10]. 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 ван-дер-ваальсовых связей и заметными напряжениями решетки, которые могут создавать благоприятные условия для формирования протяженных дефектов.

Основная цель данной работы состояла в установлении роли структурных дефектов при формировании оптических свойств пленок GaSe, полученных с помощью механического слоения. Измерения низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) полученных пленок и исходного (объемного) GaSe позволили проследить изменения в спектрах собственного и примесно-дефектного излучения, вызванные процедурой отшелушивания пленок. Зарегистрированные изменения однозначно указывают на возникновение в пленках оптически-активных структурных дефектов, связанных с нарушением взаимного положения отдельных слоев. При низких температурах эти дефекты подавляют собственное (экситонное) излучение чешуек и определяют их люминесцентные свойства.

Образцы и эксперимент. Для измерений ФЛ объемного GaSe отобранный образец помещался в проточный гелиевый криостат. Поверхность образца возбуждалась непрерывным лазерным излучением ($\lambda = 472$ нм или $\lambda = 532$ нм, стабильность мощности $< 2\%$). Диаметр пятна возбуждения на образце составлял ~ 1 мм. С помощью собирающей линзы излучение люминесценции фокусировалось на входную щель решеточного монохроматора, оснащенного ПЗС матрицей.

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 атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме. Чтобы исключить влияние размерных эффектов, выделив таким образом имен-

но 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 [11]. Источником лазерного возбуждения служил непрерывный одночастотный лазер с длиной волны 472 нм или 532 нм. Лазерное излучение фокусировалось на поверхности образца в пятно размером ~ 2 мкм. Оптическое возбуждение и сбор излучения образцов осуществлялись по конфокальной схеме. Для перемещения пятна по поверхности образца и корректировки фокусировки лазерного пучка использовалась оптическая схема 4f-сканера. Люминесцентное излучение анализировалось в широком диапазоне плотностей мощности возбуждения ($1\text{--}1000$ Вт/см²) при помощи решеточного спектрометра и регистрировалось охлаждаемым ПЗС-приемником. Пространственное разрешение метода составляло 1 мкм при спектральном разрешении не хуже 0.1 мэВ.

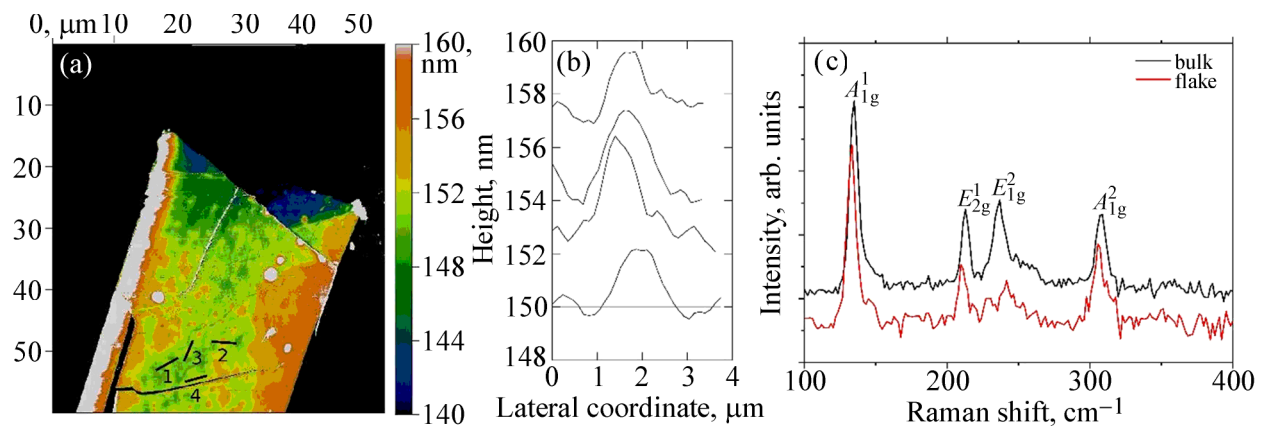


Рис. 1: (a) Изображение образца, полученное с помощью АСМ. (b) Профили высоты дефектов, соответствующие черным полоскам 1–4 на панели (a). (c) Спектры комбинационного рассеяния света для объёмного образца (верхняя чёрная кривая) и для чешуйки (нижняя красная кривая).

На рис. 1(a) представлено изображение одной из отобранных чешуек, полученное при помощи атомно-силового микроскопа (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. 1(b)). Измерения спектров комбинационного рассеяния света (рис. 1(c)) для чешуйки демонстрируют ти-

пичные для объёмного GaSe линии A_{1g}^1 (133 см^{-1}), E_{2g}^1 (210 см^{-1}), E_{1g}^2 (241 см^{-1}) и A_{2g}^1 (306 см^{-1}) [7]. Таким образом, после процесса слоения структура решетки GaSe в целом сохраняется.

Полученные результаты. На рис. 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 [12]. Связанные на примеси экситоны (BE) проявляются в виде набора сравнительно узких линий люминесценции в районе 2.0876–2.101 эВ и их фононных повторений [12]. Отметим, что в спектре отсутствует широкая полоса в районе 2.031 эВ, связанная с излучением структурных дефектов [12]. В целом, полученный спектр является типичным для объёмных кристаллов GaSe.

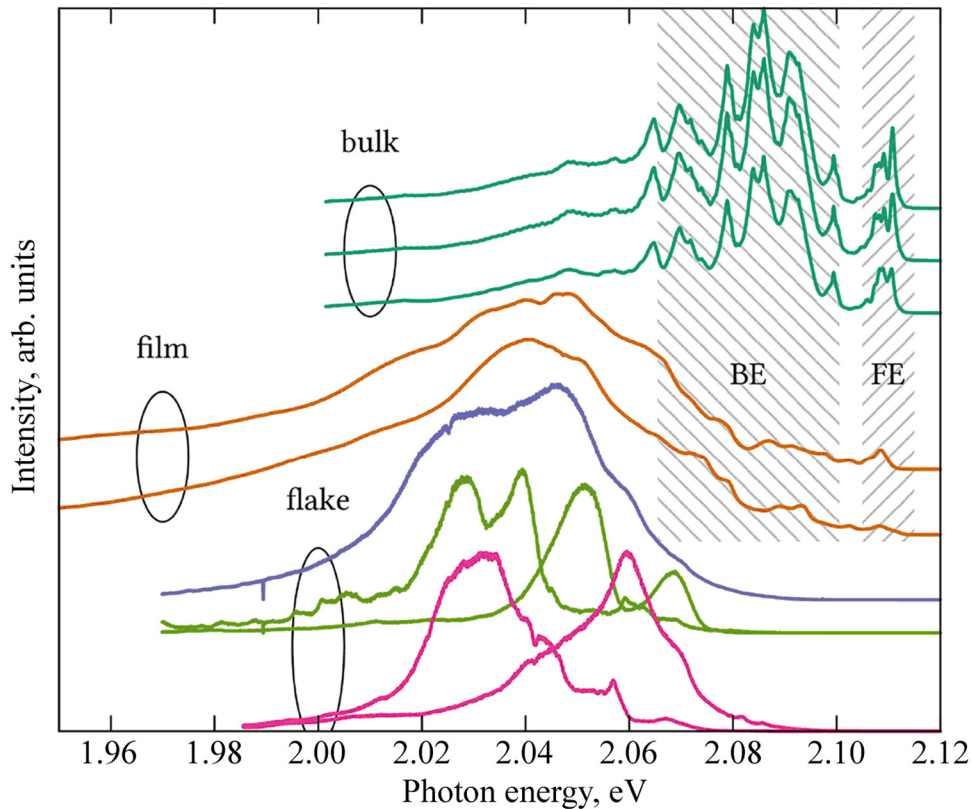


Рис. 2: Спектры низкотемпературной (5 К) ФЛ GaSe. Верхняя группа кривых (*bulk*) – излучение объёмного образца в разных точках, средняя группа (*film*) – плёнка толщиной 100 мкм, нижняя группа (*flake*) – спектры излучения различных точек чешуйки толщиной ~150 нм и усредненный спектр всей чешуйки (верхняя кривая).

При переходе к плёнке GaSe толщиной ~ 100 мкм (рис. 2, средняя группа) спектр ФЛ претерпевает ряд трансформаций. Во-первых, интенсивность 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. 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.

Дальнейшие исследования проводились в точке на поверхности чешуйки с наиболее интенсивным излучением в спектральной области 2.03 эВ. На рис. 3(а) 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/см², интенсивность полосы в районе 2.03 эВ сверхлинейно уменьшается. Интенсивность спутанной 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. 3(б) 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 $\alpha = 1.44$.

Сверхлинейный рост интенсивности излучения обычно наблюдается при наличии многочастичных взаимодействий. Для оценки возможности таких взаимодействий были проведены измерения так называемой 2Eg-ФЛ, которая возникает, если при одновременной рекомбинации двух электронно-дырочных пар энергия передается одному кванту света [13]. Результат, соответствующий плотности мощности возбуждения $W = 35$ кВт/см², представлен на рис. 3(с). После усреднения сигнала видно наличие следа антистоксовой ФЛ над уровнем шума. Следует отметить, что антистоксова ФЛ наблюдается в районе ~ 4.06 эВ, что приблизительно вдвое превышает энергию квантов для обсуждаемой линии в районе 2.03 эВ. Данное наблюдение подтверждает многочастичный характер состояний, ответственных за доминирующую полосу люминесценции

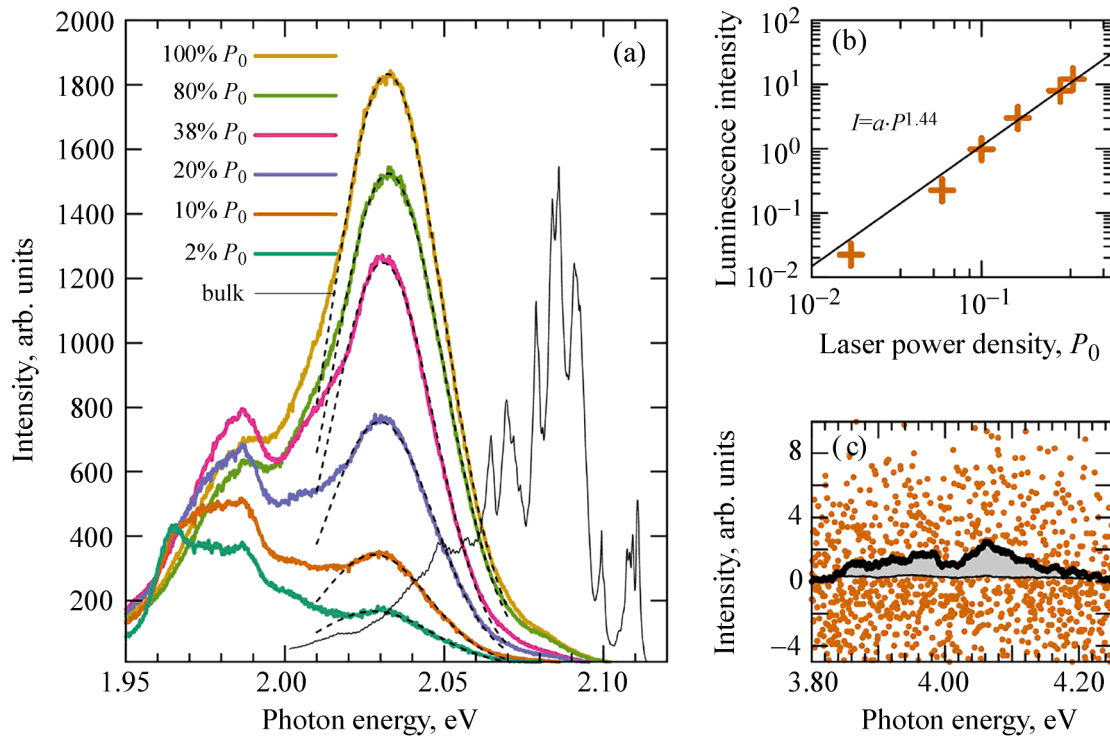


Рис. 3: (a) Спектры ФЛ чешуйки GaSe толщиной ~ 150 нм в зависимости от мощности возбуждающего лазерного излучения, приведенные к единице плотности мощности возбуждения при температуре 12 К. Максимальная плотность мощности возбуждения P_0 составляла 35 кВт/см 2 . Тонкая черная кривая показывает спектр излучения объемного GaSe. (b) Зависимость интегральной интенсивности основной полосы от плотности мощности возбуждающего излучения. (c) Фрагмент спектра $2E_g$ -ФЛ. Толстая чёрная кривая – усреднённый сигнал $2E_g$ -ФЛ, тонкая – аналогичный сигнал в точке без выраженного излучения в области 2.03 эВ.

в пленках GaSe. В области, соответствующей удвоенной энергии дна экситонной зоны GaSe, сигнал люминесценции практически отсутствует. Связь данного излучения с полосой 2.03 эВ подтверждается отсутствием $2E_g$ -излучения в областях пленки, где основной пик люминесценции смещен в коротковолновую область. $2E_g$ -спектр, полученный в этой области, представлен на рис. 3(c) тонкой черной полосой.

Чтобы объяснить возникновение в неравновесной электрон-дырочной системе многочастичных состояний, которые расположены заметно ниже края фундаментального поглощения, нами была предложена простая модель 2D структурного дефекта, локализирующего носителей заряда. Механизм образования дефекта в чешуйке GaSe представ-

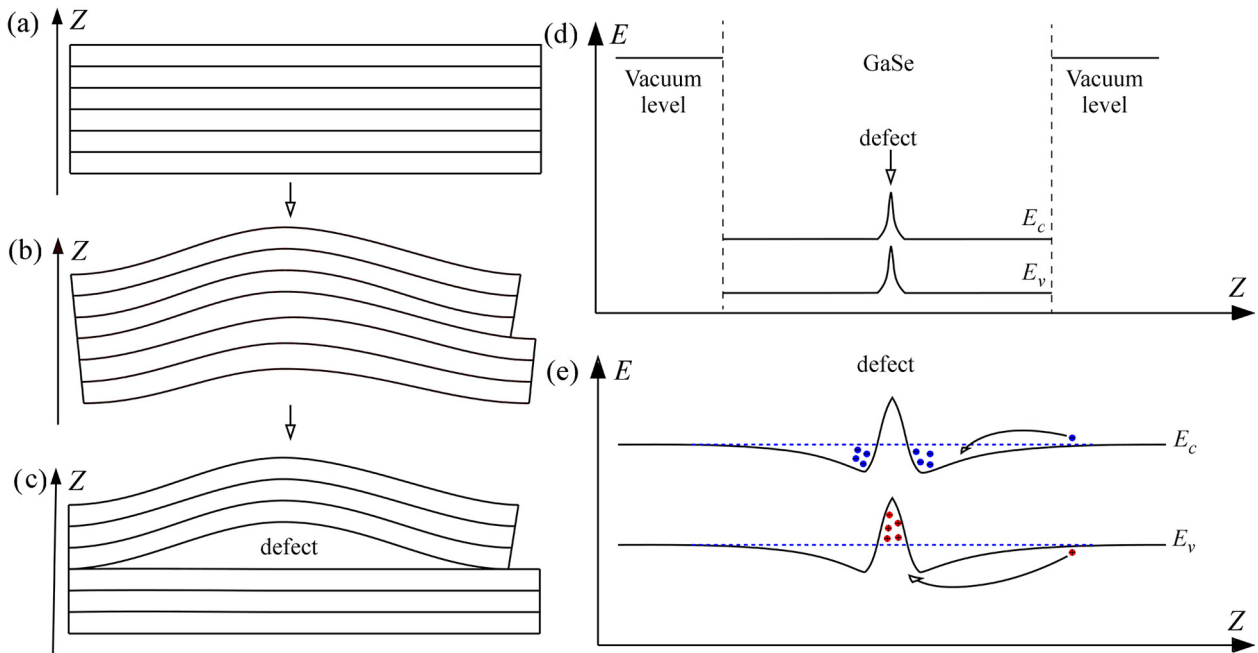


Рис. 4: (a)–(c) схема образования структурного дефекта в слоистом образце при изгибной деформации. (d) Зонная схема, соответствующая панели (c). (e) Схема изгиба зон вблизи дефекта в условиях фотовозбуждения. Синим пунктиром показаны квазиуровни Ферми.

лен на рис. 4. На рис. 4(a) схематично изображена структура слоев GaSe до процедуры механического слоения. В процессе отщепления пленка изгибается (рис. 4(b)), причем радиус кривизны изгиба неизбежно меняется в зависимости от положения слоя. Это должно приводить к напряжениям и сдвиговой деформации. В результате, при переносе на подложку, в структуре может возникнуть полость между верхними (изогнутыми) и нижними слоями (рис. 4(c)). Наличие подобных дефектов на поверхности пленок подтверждается данными АСМ, см. рис. 1(b).

Зонная структура, соответствующая системе с описанным выше дефектом, схематически представлена на рис. 4(d). Возникновение пустот между слоями приведет к появлению короткодействующего выталкивающего потенциала для электронов в области дефекта, см. рис. 4(d). 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 [14, 15], см. рис. 4(e). 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 ~ 4.06 эВ.

Заключение. Таким образом, совокупность представленных спектроскопических данных демонстрирует качественное отличие доминирующих 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 полученных данных позволяет утверждать, что при получении пленок GaSe с помощью механического слоения генерируются оптически-активные структурные дефекты, предположительно связанные с нарушением взаимного положения отдельных слоев. Интенсивное излучение, наблюдаемое в пленках ниже экситонного резонанса, а также антистоксовая люминесценция, возникают за счет локализации плотной электронно-дырочной плазмы вблизи таких дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-32-70047 мол_а_мос).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] K. L. Vodopyanov, S. B. Mirov, V. G. Voevodin, and P. G. Schunemann, *Optics Communications* **155**, 47 (1998). DOI: 10.1016/S0030-4018(98)00364-2.
- [2] C. Hirlimann, J.-F. Morhange, and A. Chevy, *Solid State Commun.* **69**, 1019 (1989). DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(89\)90479-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(89)90479-1).
- [3] X. Zhou, J. Cheng, Y. Zhou, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7994 (2015). DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04305>.
- [4] M. Hohenleutner, F. Langer, O. Schubert, et al., *Nature* **523**, 572 (2015). DOI: <https://doi.org/10.1038/nature14652>.

- [5] D. J. Late, B. Liu, J. Luo, et al., *Adv. Mater.* **24**, 3549 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201201361>.
- [6] W. Kim, C. Li, F. A. Chaves, et al., *Adv. Mater.* **28**, 1845 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201504514>.
- [7] S. Lei, L. Ge, Z. Liu, et al., *Nano Lett.* **13**, 2777 (2013). DOI: [dx.doi.org/10.1021/nl4010089](https://doi.org/10.1021/nl4010089).
- [8] W. Wu and Z. L. Wang, *Nat. Rev. Mater.* **1**, 16031 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.31>.
- [9] J. Susoma, J. Lahtinen, M. Kim, et al., *AIP Advances* **7**, 015014 (2017). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4973918>.
- [10] D. G. Hopkinson, V. Zólyomi, A. P. Rooney, et al., *ACS Nano* **13**, 5112 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b08253>.
- [11] V. S. Krivobok, S. I. Chentsov, S. N. Nikolaev, et al., *Appl. Phys. Lett.* **115**, 232102 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5127259>.
- [12] Yu. P. Gnatenko, Z. D. Kovalyuk, P. A. Skubenko and Yu. I. Zhirko, *Phys. Stat. Sol. (b)* **117**, 283 (1983). DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2221170131>.
- [13] S. N. Nikolaev, V. S. Krivobok, V. S. Bagaev and E. E. Onishchenko, *Bulletin of the Lebedev Physics Institute* **44**, 371 (2017). DOI: <https://doi.org/10.3103/s1068335617120077>.
- [14] D. Mourad, J. P. Richters, L. Gérard, et al., *Phys. Rev. B* **86**(19), 195308 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.195308>.
- [15] S. Gies, M. J. Weseloh, C. Fuchs, et al., *J. Appl. Phys.* **120**, 204303 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4968541>.

Поступила в редакцию 24 ноября 2020 г.

После доработки 23 апреля 2021 г.

Принята к публикации 25 апреля 2021 г.