

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЯН–ТЕЛЛЕРОВСКОГО ЦЕНТРА, СВЯЗАННОГО С УГЛЕРОДОМ, В ДИСУЛЬФИДЕ ОЛОВА

С. Н. Николаев¹, В. С. Кривобок¹, М. А. Чернопицкий¹,
Е. А. Екимов^{1,2}, М. В. Кондрин²

В широком диапазоне температур исследованы люминесцентные свойства C_{Sn} центра в 2H политипе SnS_2 . Показано, что в диапазоне температур 5–200 К спектр излучения можно описать в терминах взаимодействия электронного перехода в районе 1.4 эВ с локализованной фононной модой, частота которой составляет 270 см^{-1} . При температуре, превышающей 200 К, обнаружены признаки структурной перестройки центра, проявляющиеся в качественных изменениях спектра излучения и квантового выхода люминесценции.

Ключевые слова: дисульфид олова, фотолюминесценция, углерод, ян–теллеровский центр.

Введение. Последние несколько лет значительное внимание уделяется поиску ярких люминесцентных центров в пленках слоистых полупроводников, которые имеют потенциал для фотонных устройств, работающих при комнатной температуре [1–6]. Это связано с тем, что слоистая структура материала обеспечивает высокую механическую гибкость и возможность локализации излучающих объектов на поверхности или вблизи нее. Последнее открывает новые методы создания, локализации и управления свойствами люминесцентных систем, например, посредством механического напряжения, интеграции в ван-дер-ваальсовы гетероструктуры и/или планарные резонаторы. Например, в [1] сообщают об интеграции люминесцентных центров в монослой WSe_2 с чипом из нитрида кремния. Авторы демонстрируют связь люминесцентных центров с

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: nikolaev-s@yandex.ru.

² Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, 142190 Россия, Москва, Троицк, Калужское ш., 14.

направленной модой SiN-волновода и определяют пути максимального извлечения генерируемых фотонов за счет сопряжения излучателя со встроенным диэлектрическим резонатором. В работе [2] исследуются люминесцентные центры, формируемые в GaSe с помощью локальных напряжений. Демонстрируется потенциал данных центров для создания источников одиночных фотонов с управляемыми свойствами. В [3] наблюдали люминесцентные центры, которые можно активировать электронным лучом в выбранных местах, в гексагональном нитриде бора (hBN) высокой чистоты. Было показано, что данные центры также могут быть использованы для создания достаточно эффективных источников одиночных фотонов.

В данной работе в широком диапазоне температур исследована люминесцентная система в еще одном слоистом материале – дисульфиде олова (SnS_2), легированном углеродом. Показано, что замещающий олово углерод (C_{Sn}) формирует структурированную полосу люминесценции в ближнем ИК диапазоне, которая сохраняет высокую интенсивность вплоть до комнатных температур, что определяет потенциал C_{Sn} центра для фотоники на основе ван-дер-ваальсовых гетероструктур.

Описание эксперимента. Для получения легированных углеродом порошков микрокристаллического SnS_2 использовался синтез при высоких давлениях и температурах (НТНР метод). Для создания высоких давлений и температур применялся аппарат одноосного сжатия и камера высокого давления типа “тороид-15”. Синтез осуществлялся при давлениях 8–9 ГПа и температурах до 2000 °С. 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, который являлся источником легирующего углерода. В данной работе для детальных исследований был отобран образец, полученный при давлении 8 ГПа и температуре 1550 °С. Характерное время выдержки при постоянных давлении и температуре составляло 10 секунд. В этих условиях уверенно наблюдалось формирование микрокристаллов SnS_2 со средним размером ~ 10 мкм. Концентрация углерода, определенная с помощью масс-спектро스코пии в индуктивно связанной плазме составляла $\sim 0.2\%$. Рентгеноструктурный анализ полученных порошков позволил однозначно отождествить полученную фазу с 2H политипом SnS_2 . Из-за наличия в ростовой смеси графита побочным продуктом синтеза была алмазная фаза.

Для исследования микрофотолюминесценции (МФЛ) и комбинационного рассеяния света (КРС) в диапазоне температур 5–75 К образец вместе с фокусирующей микролинзой помещался в проточный гелиевый криостат. Для работы при более высоких темпе-

ратурах (75–300 K) использовался азотный криостат с внешним объективом. Источником лазерного возбуждения служил непрерывный одночастотный лазер с длиной волны 532 нм, излучение которого фокусировалось 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. Излучение анализировалось решеточным спектрографом, оснащенный многоканальным ПЗС приемником. Пространственное разрешение метода составляло ~ 2 мкм при спектральном разрешении не хуже 0.1 мэВ.

Результаты и обсуждение. Рис. 1(а) иллюстрирует типичный спектр комбинационного рассеяния света в легированном углеродом микрокристалле SnS_2 , записанный при температуре 75 K. В спектре регистрируются два узких пика A_{1g} (310 см^{-1}) и E_g (201 см^{-1}), соответствующие рассеянию первого порядка в SnS_2 . Малая спектральная ширина данных пиков указывает на сравнительно высокое структурное совершенство микрокристалла. В более высокочастотной области также наблюдается ряд особенностей, относящихся к процессам рассеяния второго порядка. Для иллюстрации соответствующего спектрального диапазона и качественного отождествления пиков в нижней части рис. 1(а) приведена фононная плотность состояний (PDOS), соответствующая 2H SnS_2 [7]. Так как речь идет о двухфононных процессах, масштаб по оси абсцисс увеличен вдвое. Отдельный интерес представляет пик в районе 270 см^{-1} , который не может быть приписан центрозонным оптическим фононам SnS_2 [7]. Как следует из сопоставления с фононной плотностью состояний, связь данного пика с двухфононными процессами также является маловероятной. Таким образом, пик в районе 270 см^{-1} может быть предварительно отнесен к локализованной фононной моде, наличие которой определяется внедрением в SnS_2 высокой концентрации углерода.

Рис. 1(б) иллюстрирует типичный спектр МФЛ микрокристалла SnS_2 , записанный при температуре 5 K. В спектре доминирует широкая структурированная полоса, расположенная в ближнем ИК диапазоне. Согласно данным работы [8] данная полоса определяется ян-теллеровским центром, который возникает при замещении олова углеродом. Следует отметить, что интенсивность структурированной полосы более чем на три порядка превышает интенсивность линий, соответствующих процессам КРС первого и второго порядков. Таким образом, обсуждаемая люминесцентная система характеризуется сравнительно высоким квантовым выходом люминесценции. В более коротковолновом диапазоне регистрируется широкая полоса с красной границей в районе 2.1 эВ. Данная полоса расположена заметно ниже края фундаментального поглощения SnS_2

(~ 2.34 эВ) и поэтому ее следует приписать примесно-дефектному излучению. Ранее аналогичная полоса была предварительно приписана вакансиям серы или примеси кислорода [9]. Так как образование вакансий подавляется в НТНР процессах, а присутствие примеси кислорода вполне ожидаемо, именно эта примесь ответственна, по-видимому, за слабое излучение в коротковолновой области рис. 1(b).

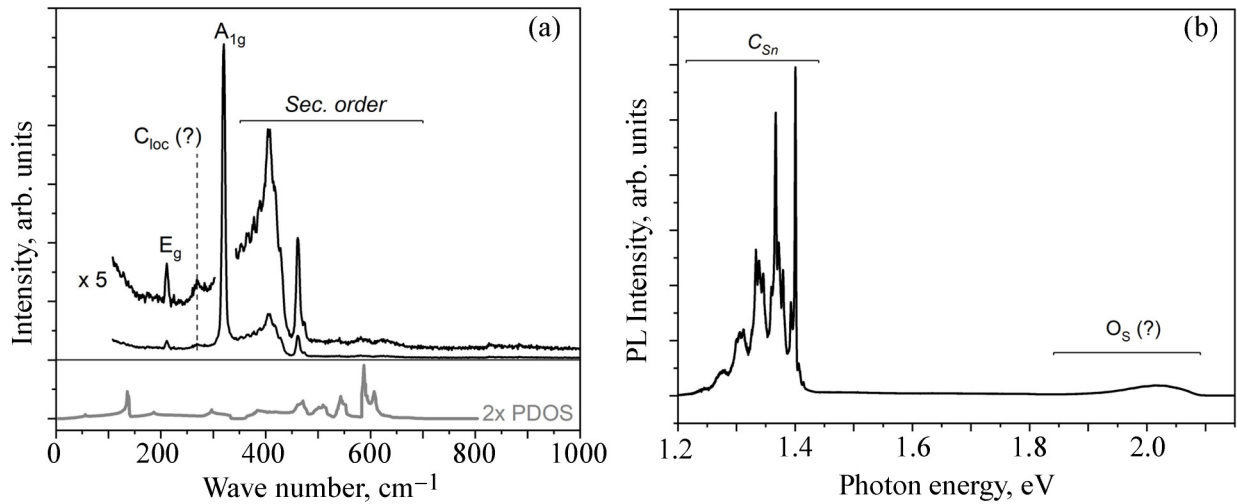


Рис. 1: (a) спектры КРС для кристалла SnS_2 , записанные при температуре 75 К. Для качественной иллюстрации процессов второго порядка внизу приведена вдвое растянутая фоновая плотность состояний 2H SnS_2 из работы [7]; (b) типичный спектр низкотемпературной фотолуминесценции (PL) кристалла 2H SnS_2 , полученного НТНР методом и легированного углеродом.

Рис. 2(a) иллюстрирует температурную перестройку спектра излучения в ближнем ИК диапазоне. Для иллюстрации спектральных изменений приведенные на рис. 2(a) спектры нормированы на интегральную интенсивность. Отметим, что заметное уменьшение интегральной интенсивности регистрируется лишь при температурах больших 200 К (интегральная интенсивность уменьшается приблизительно в 5 раз при увеличении температуры от 200 до 300 К). При этом спектр излучения претерпевает существенные изменения.

При температурах 5 и 75 К у полосы излучения C_{Sn} центра прослеживается регулярная структура с периодом 270 см^{-1} (33.6 мэВ). Подобная периодическая структура характерна для изоэлектронных дефектов в материалах с заметной долей полярной связи и определяется обычно сильным взаимодействием с длинноволновыми оптическими фононами через фрелиховский механизм [10]. Тем не менее, из анализа фоновой дис-

персии в SnS_2 следует, что в данном материале длинноволновые оптические фононы могут иметь частоты 201 см^{-1} , 310 см^{-1} и $\sim 350\text{ см}^{-1}$ [7]. Это означает, что регулярная структура обсуждаемой полосы не связана с длинноволновыми оптическими фононами. В то же время, как следует из рис. 1 в спектрах КРС SnS_2 , легированного углеродом, регистрируется пик с частотой 270 см^{-1} , который скорее всего, относится к рассеянию на локализованном колебании (обозначен C_{loc}). Таким образом, можно утверждать, что колебание с частотой 270 см^{-1} является локальным фононом C_{Sn} центра. По-видимому, сильное взаимодействие электронной подсистемы C_{Sn} центра с именно этим колебанием приводит к появлению определенного “периода” в структуре фононной полосы при температурах 5–75 К.

На рис. 2(b) представлен фрагмент спектра излучения C_{Sn} центра в области наиболее яркого бесфононного перехода ($\sim 1.4\text{ эВ}$). Для иллюстрации взаимодействия с фононной подсистемой SnS_2 в нижней части рисунка приведена соответствующая фононная плотность состояний. Как видно из рисунка, наиболее интенсивное фононное повторение соответствует моде с частотой 270 см^{-1} (33.4 мэВ). Подавляющее большинство других длинноволновых пиков соответствует локальным максимумам в фононной плотности состояний SnS_2 . Признаков взаимодействия с длинноволновыми оптическими фононами при этом не просматривается. Пик, обозначенный LM, соответствует провалу в фононной плотности состояний SnS_2 . Это означает, что его также следует приписать локализованному фонону, взаимодействие с которым является несколько более слабым, чем с модой 270 см^{-1} . Два слабых коротковолновых пика на рис. 2(b) (E_{x1} , E_{x2}) определяются наличием тонкой структуры в возбужденном состоянии излучающей системы. Данная интерпретация подтверждается заметным увеличением интенсивности данных пиков с ростом температуры (см. кривую на рис. 2(a), записанную при температуре 75 К). В свою очередь, сильное взаимодействие с фононами, подтверждающееся, в частности, высокой интенсивностью фононных повторений на рис. 2(b), объясняет быстрое уширение бесфононного перехода с увеличением температуры. Данное уширение отчетливо видно при увеличении температуры от 5 до 75 К.

Наконец, как видно из рис. 2, к интересной особенности C_{Sn} центра относится нестандартная перестройка спектра излучения, наблюдаемая при увеличении температуры выше 200 К. Как видно из рис. 2(a), при температуре 200 К и ниже спектр излучения можно представить в виде бесфононного перехода с максимумом в районе 1.4 эВ, который за счет сильного взаимодействия с фононной модой 270 см^{-1} формирует широкую структурированную полосу. По мере увеличения температуры бесфононный переход

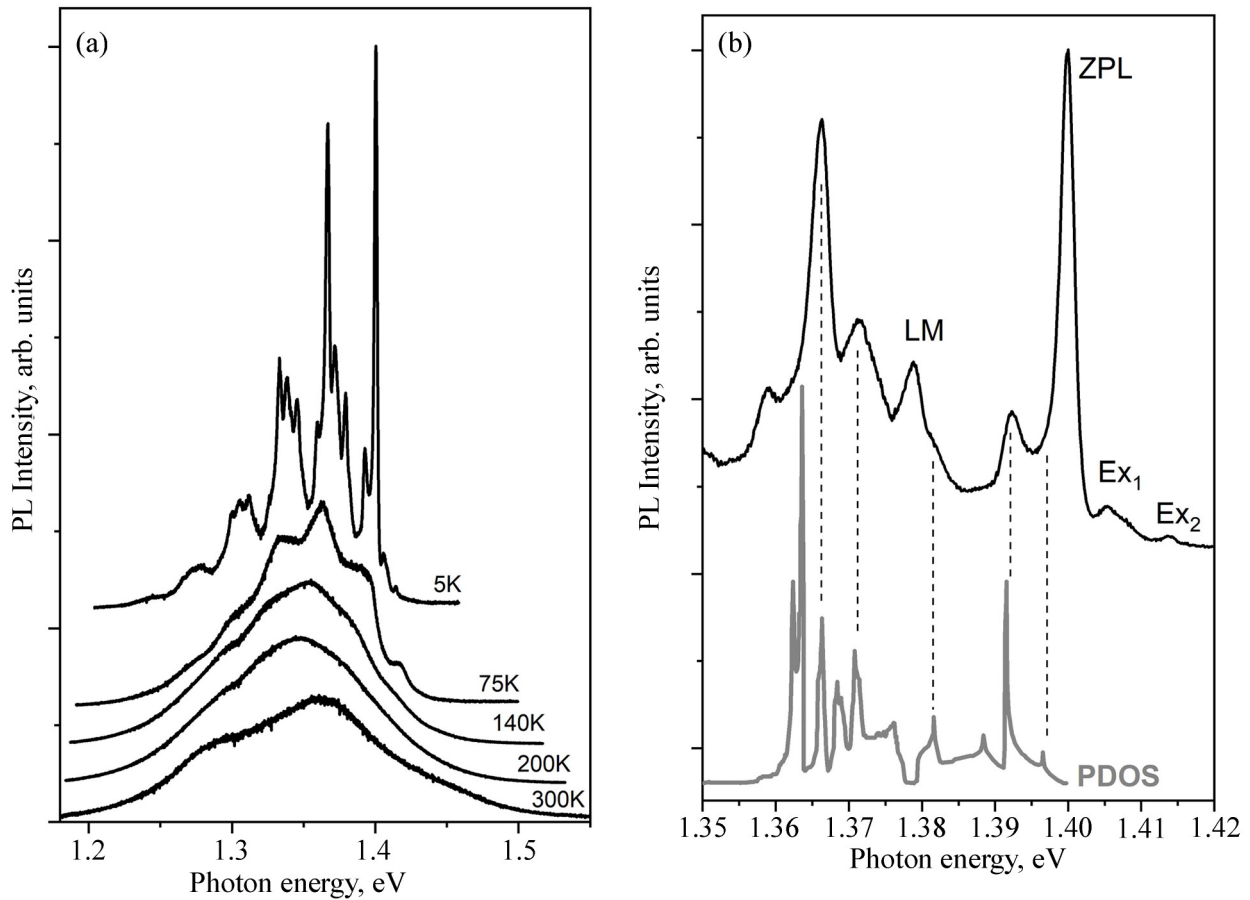


Рис. 2: (а) спектры излучения PL C_{Sn} , записанные при различных температурах и нормированные на интегральную интенсивность. На вставке представлена зависимость интегральной интенсивности этой полосы от температуры образца в логарифмическом масштабе; (b) тонкая структура излучения C_{Sn} в области бесфононного перехода при температуре 5 K (верхняя кривая) и фононная плотность состояний для $2H$ SnS_2 , отложенная в обратную сторону по энергии от наиболее яркого бесфононного перехода (нижняя кривая).

уширяется, и поэтому периодическая структура полосы теряет четкость. Некоторые дополнительные изменения спектров в диапазоне температур 5–200 K вызваны также увеличением относительной заселенности состояний Ex_1 и Ex_2 с ростом температуры. В то же время при температурах выше 200 K (см. нижнюю кривую на рис. 2(а)) наблюдается изменение описанной тенденции: спектр перестраивается в суперпозицию широких полос с максимумами в районе 1.27, 1.36 эВ и, по-видимому, 1.45 эВ. Данную суперпозицию уже нельзя описать в терминах уширенного бесфононного перехода, взаимодей-

ствующего с фононной модой 270 см^{-1} . Кроме того, именно при увеличении температуры выше 200 К регистрируется заметное падение квантового выхода люминесценции с дальнейшим ростом температуры. Представленные экспериментальные данные указывают на структурную перестройку C_{Sn} центра при температуре $\sim 200\text{ К}$, вызванную его ян-теллеровской природой.

Заключение. Таким образом, в широком диапазоне температур исследованы люминесцентные свойства C_{Sn} центра в 2H политипе SnS_2 . При гелиевой температуре центр формирует бесфононный переход и серию фононных повторений, характерных для изоэлектронных дефектов в полярных полупроводниках. Тем не менее, в отличие от известных изоэлектронных дефектов, в случае C_{Sn} центра сильное взаимодействие определяется локализованной фононной модой, а не длинноволновым (продольным) оптическим фононом. В коротковолновой области по отношению к бесфононному переходу 1.4 эВ обнаружены сателлитные пики, возникающие за счет наличия тонкой структуры у возбужденного состояния C_{Sn} центра. Показано, что с увеличением температуры происходит уширение бесфононного перехода, вызванное взаимодействием с фононной подсистемой, но интегральная интенсивность излучения затухает сравнительно медленно. При температуре, превышающей 200 К, обнаружены признаки структурной перестройки центра, проявляющиеся в качественных изменениях спектра излучения и квантового выхода люминесценции. Тем не менее, полученные экспериментальные данные доказывают, что люминесцентная система остается эффективной вплоть до комнатной температуры и, таким образом, демонстрирует потенциал для направлений современной фотоники, оперирующих 2D материалами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 3-22-00444).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] F. Peyskens, C. Chakraborty, M. Muneeb, et al., Nat. Commun. **10**, 4435 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12421-0>.
- [2] W. Luo, B. J. Lawrie, A. A. Puretzky, et al., ACS Nano **17**(23), 23455 (2023). <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c05250>.
- [3] C. Fournier, A. Plaud, S. Roux, et al., Nat. Commun. **12**, 3779 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24019-6>.
- [4] P. Tonndorf, S. Schwarz, J. Kern, et al., 2D Mater. **4**, 021010 (2017). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa525b>.

- [5] М. А. Чернопицкий, С. Н. Николаев, В. С. Кривобок и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **49**(8), 27 (2022). <https://doi.org/10.3103/S1068335622080036>.
- [6] С. Н. Николаев, В. С. Кривобок, Е. Е. Онищенко и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **46**(7), 34 (2019). <https://doi.org/10.3103/S1068335619070066>.
- [7] J. M. Skelton, L. A. Burton, A. J. Jackson, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 12452 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7CP01680H>.
- [8] V. S. Krivobok, E. A. Ekimov, M. V. Kondrin, et al., Phys. Rev. Mater. **6**, 094605 (2022). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.094605>.
- [9] T. Kuzuba, K. Era, Y. Ishizawa, Phys. Lett. A **46**, 413 (1974). [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(74\)90941-4](https://doi.org/10.1016/0375-9601(74)90941-4).
- [10] M. J. Seong, H. Alawadhi, I. Miotkowski, et al., Phys. Rev. B **62**, 1866 (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.1866>.

Поступила в редакцию 12 декабря 2023 г.

После доработки 20 февраля 2024 г.

Принята к публикации 21 февраля 2024 г.